

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física del Estado Sólido



TESIS DOCTORAL

**Estudio de los mecanismos de nucleación en cobres
industriales**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Asunción García Escorial

Madrid, 2015

Asunción García Escorial

TP
1982
139



* 5 3 0 9 8 5 8 8 2 9 *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

X-58-791024-X

**ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE NUCLEACION EN COBRES
INDUSTRIALES**

Departamento de Física del Estado Sólido
Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Complutense de Madrid
1982



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 139/82

© Asunción García Escorial
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1981
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-18179-1982

MEMORIA QUE PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
EN CIENCIAS FISICAS PRESENTA :

ASUNCION GARCIA ESCORIAL

ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE NUCLEACION EN
COBRES INDUSTRIALES

DIRECTOR : MARCELINO TORRALBA DIAZ
Dr. EN CIENCIAS FISICAS, INVESTIGADOR CIENTIFICO DEL C. S. I. C.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS
DEPARTAMENTO DE FISICA DEL ESTADO SOLIDO

1981

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Metalurgia Física del CENIM, bajo la dirección del Dr. D. Marcelino Torralba, a quien agradezco, sobre todo, la gran paciencia demostrada conmigo hasta llevar este trabajo a término. ¡Gracias, Jefe!.

También quiero demostrar mi agradecimiento al Profesor Don Luis Brú, que con tanto cariño ha actuado como Ponente de este trabajo y al Profesor Hernáez por sus sugerencias.

A los componentes del Departamento de Sólido de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense, donde se realizó parte de este trabajo, que tanto me enseñaron. Así como al de Microscopía Electrónica del Instituto "Daza de Valdes".

Y, sobre todo a mis compañeros del CENIM que tanto me ayudaron, especialmente a: Paco, Antonio, Nacho, Conchita, Fernando, Paloma, Guillermo, Miguel, Alberto, Simón, y a todos los demás.

II

<u>INDICE</u>	<u>Pag.</u>
Resumen	1
1. INTRODUCCION.	
1.1 Introducci3n	2
1.2 Objetivo del trabajo y Justificaci3n del m3todo experimental	13
2. TECNICAS EXPERIMENTALES.	
2.1 Materiales.	17
2.2 Tratamiento de los materiales.	19
2.3 Preparaci3n de probetas.	20
2.4 Ensayos y medidas: Aparatos empleados.	24
2.5 Precisi3n en las medidas y c3lculo de errores.	27
3. RESULTADOS.	
3.1 Resultados de las medidas de resistencia el3ctrica.	30
3.2 C3lculo de las energías de activaci3n.	32
3.3 Ajuste a una ecuaci3n tipo Johnson-Mehl-Avrami.	47
3.5 Resultados de la observaci3n microsc3pica.	53
3.5.1 Microscopía 3ptica.	54
3.5.2 Microscopía electr3nica de transmisi3n.	64
4. DISCUSION.	

III

	<u>Pag.</u>
4.1 Deformaciones comprendidas entre el 80 y el 40 por ciento.	85
4.2 Deformaciones del 30 por ciento.	91
4.3 Discusión general.	94
5. CONCLUSIONES.	100
<u>BIBLIOGRAFIA.</u>	102

RESUMEN

En este trabajo se estudia, en el proceso de recuperación, las relaciones existentes entre grado de deformación, mecanismos de nucleación y energía de activación, en tres calidades de cobre industrial: un ETP; un OF y un FRHC, mediante técnicas de resistencia eléctrica, microscopía óptica y microscopía electrónica de transmisión. Las deformaciones se obtuvieron por laminación en frío.

Se observa que para deformaciones superiores al 40% la restauración tiene lugar durante la deformación - Restauración Dinámica - apareciendo una estructura de subgranos, que de manera espontánea, se transforman en núcleos por un mecanismo de coalescencia. A continuación, se produce la recristalización que requiere energía suficiente para la migración de bordes de gran ángulo. El valor de ésta coincide con el de autodifusión a través de borde de grano en el cobre ETP, ya que las impurezas no afectan a la recristalización. Mientras que los otros dos cobres la influencia de las impurezas produce una elevación de la energía de activación.

Para deformaciones menores del 40%, la restauración se produce con el recocido y va seguida de un proceso de recristalización por migración de bordes inducida por tensiones, no observándose proceso alguno de nucleación. En este caso se necesita una energía de activación próxima a la de autodifusión en la red, suma de la necesaria para la migración de vacantes - Restauración - más la correspondiente a la migración de bordes de gran ángulo - Recristalización.

I INTRODUCCION Y PLANTEAMIENTO.

1.1 INTRODUCCION.

Una característica de los metales, conocida desde la prehistoria, es su capacidad para endurecerse como consecuencia de una deformación en frío. Un calentamiento posterior, denominado recocido, conduce a un ablandamiento. Tal propiedad parece ser que se observó precisamente en el cobre. Así, el Profesor Calvo, en su libro "La España de los Metales" (1) dice: "Acaso batiendo el cobre se hiciera por primera vez una de las observaciones más importantes en Metalurgia: el endurecimiento por deformación en frío, o acritud. Descuidando al fuego del hogar el objeto así formado y agrio, en el que acaso se calentase un alimento, se encontró la solución de la acritud: el ablandamiento por recocido. El ciclo quedó establecido: golpear para formar; calentar para ablandar, y ello justifica lo que algunos arqueólogos han llamado la edad del cobre batido".

El proceso de ablandamiento, o más exactamente, de recuperación de las propiedades que el metal tenía antes de ser deformado en frío, se denomina recristalización. Pese a la antigüedad del descubrimiento y al enorme esfuerzo investigador realizado en torno a la recristalización, aún no se conocen con seguridad todos los aspectos de este proceso.

Cuando se inició el estudio científico de éste fenómeno se observó metalográficamente que iba acompañado de la formación de nuevos cristales o granos, por lo que se le dió el nombre de recristalización. Pero más tarde se comprobó que el metal sufría modificaciones de sus propiedades antes de que se detectaran cambios estructurales con el microscópio óptico. A esta primera etapa se la denominó restauración.

Posteriormente se ha visto que los fenómenos que intervienen en la recuperación de propiedades son mucho más complejos, pese a lo cual se ha respetado, al menos en lo posible, la terminología primitiva, lo que no ha dejado de crear cierta confusión. En efecto, en ocasiones se denomina recristalización al conjunto del fenómeno, mientras que otras veces se habla de recuperación. En este trabajo se llamará recuperación al conjunto, reservando el nombre de recristalización a los fenómenos en que se produce un desplazamiento de bordes de gran ángulo.

El estudio y análisis de estos fenómenos ha tenido dos enfoques principales distintos, uno de carácter termodinámico y el otro estructural. En el primer caso se considera que el trabajo empleado en la deformación se transforma en gran parte en calor, que se pierde, y el resto permanece en el material como energía almacenada. Esta energía almacenada da lugar a una situación inestable que en circunstancias adecuadas de temperatura, tiende a eliminarse dando lugar a la recuperación. Con un enfoque de este tipo se pueden establecer las ecuaciones cinéticas de los procesos que, al ser del tipo propuesto por Arrhenius (2) para las reacciones químicas, permiten calcular la energía de ac-

tivación de la recuperación; esto es de gran interés, por considerarse que es una característica del material independiente de factores tales como la temperatura de recocido.

Tal ecuación es del tipo:

$$k = A \exp \left(- \frac{E_a}{R T} \right) \quad /1/$$

donde k es la velocidad del proceso; A es un factor de frecuencia relacionado con la frecuencia de los choques entre átomos o moléculas necesario para salvar la barrera de potencial; E_a es la energía de activación del proceso; R la constante de los gases; y T la temperatura absoluta del proceso. La determinación de k se realiza por métodos experimentales; por lo general se toma un valor medio, que suele ser la inversa del tiempo necesario para alcanzar la mitad de la recuperación. Con solo disponer de dos valores de k a dos temperaturas y llevarlos a /1/, se tiene un sistema de ecuaciones que permite conocer E_a . En realidad, será más exacto calcular las energías de activación de los distintos procesos que forman parte de la recuperación por separado pero, es difícil y aventurado, a causa de que aquellos se solapan, con lo que el valor experimental de k puede no ser el correcto. Esto se ve claramente en la Figura 1, tomada de Vandermeer y Gordon (3). Por ello, en general, la energía de activación se calcula solo para el conjunto de la recuperación, al que globalmente se suele llamar recristalización.

Diversos autores, entre los que pueden destacarse a Avrami, Johnson y Mehl (4) (5), han establecido las ecuaciones cinéticas que rigen el pro-

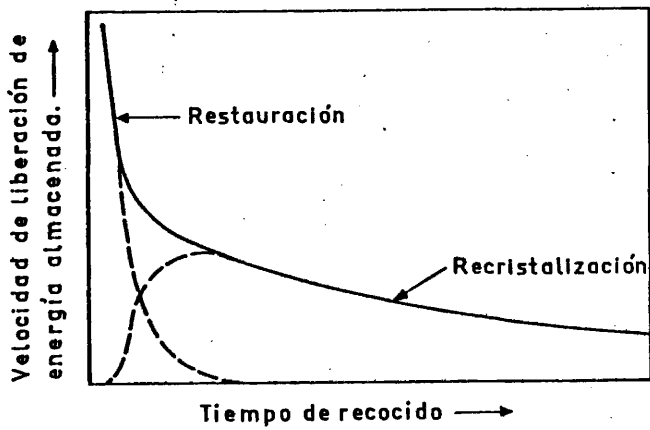


Fig. 1

ceso de recuperación. No parece oportuno describir en detalle las distintas hipótesis pero, en principio, pueden resumirse en lo siguiente: la restauración es un proceso de primer orden, es decir, su velocidad es proporcional a la cantidad de material que aún no ha restaurado. Lo mismo se admite para la recristalización, aunque imponiendo la condición de que solo pueden recristalizar aquellas partes del material que ya han restaurado. En las ecuaciones correspondientes, se han introducido modificaciones para tener en cuenta fenómenos tales como la nucleación de nuevos granos. Con tales supuestos, se llega a ecuaciones del tipo:

$$X = 1 - \exp(-B t^n) \quad /2/$$

donde X es la fracción de material recuperado y B y n constantes. La

constante n proporciona información sobre la dinámica del proceso que tiene lugar. Los datos experimentales necesarios para resolver esta ecuación pueden obtenerse por dos procedimientos. Uno es ir midiendo metalográficamente la fracción de material ocupada por nuevos granos y el otro calcular X de los datos de recuperación de alguna de las propiedades afectadas por la recristalización, tales como dureza, resistencia a la tracción, resistividad eléctrica, etc.

La otra forma de abordar el problema consiste en seguir de forma directa los fenómenos que ocurren durante el proceso de recuperación de propiedades, estudiando los cambios estructurales que tienen lugar durante el recocido. La técnica que primero se utilizó fué la metalografía clásica, en la que está basada la terminología actual. Posteriormente se ha recurrido a otras técnicas que suministran más información, tales como la microscopía electrónica de transmisión, de bajo y alto voltaje, la difracción de electrones en pequeñas áreas, etc. En general, la interpretación de los datos suministrados por estas técnicas se hace considerando la teoría de defectos reticulares. Así, se ha comprobado que durante la deformación en frío se forman gran número de defectos de red tales como vacantes, intersticiales, dislocaciones, etc., los cuales poseen cierta energía, cuya suma es, en definitiva, la energía almacenada de que antes se hablaba. La eliminación de estos defectos y de la energía ligada a ellos, o la reordenación de los mismos y la pérdida de energía correspondiente, es lo que da lugar a la recuperación de las propiedades primitivas. Sin embargo, debe hacerse notar que es difícil llegar a recuperar de forma absoluta la estructura previa a la deformación, a causa de fenómenos tales como

las texturas de deformación y de recristalización.

A continuación se tratará de ennumerar y definir las diversas situaciones que pueden ir apareciendo durante el recocido de un metal deformado en frío, así como los procesos que las originan.

Como se ha establecido metalográficamente, la recuperación consta de dos etapas: Restauración y Recristalización.

En la RESTAURACION tiene lugar una reordenación de defectos puntuales y de dislocaciones en posiciones de menor energía, y también eliminación de los mismos, pero sin cambios de estructura apreciables en el material. Así pues, la restauración abarca todos los cambios que no impliquen el barrido del material deformado por bordes de gran ángulo; el material mantiene su identidad mientras varían la densidad y distribución de los defectos de red.

Durante esta etapa se observa frecuentemente un reagrupamiento de dislocaciones en disposiciones energéticas más favorables, formando subbordes de pequeño ángulo que separan zonas relativamente limpias de dislocaciones. Un caso especial es la formación de subgranos poligonizados, cuyas paredes están formadas por dislocaciones en arista de signo y vector de Burgers iguales. Esta estructura es muy estable, ya que el movimiento de subbordes requiere que las dislocaciones se desplacen por un mecanismo de "escalada" que tiene una energía de activación alta. En el caso más general, los subgranos están separados por subbordes difusos constituidos por marañas de dislocaciones. Este tipo de reagrupamiento de dislocaciones es más probable en metales con alta energía de falta de apilamiento, donde las dislocaciones se mueven con mayor facilidad.

La restauración carece de periodo de incubación. Por otra parte, se ha observado con bastante frecuencia la presencia de subgranos en materiales deformados y no recocidos, lo que indica que la restauración ha tenido lugar durante el proceso de deformación, fenómeno que se denomina "restauración dinámica".

En lo que respecta a la recuperación de propiedades, la restauración compite con la recristalización. Así, la proporción de energía almacenada que se libera en cada uno de estos procesos es función de la pureza del material y de su grado de deformación. La importancia de la restauración disminuye al aumentar tanto la pureza como el grado de deformación, en beneficio de la recristalización. Durante la restauración ya comienza la recuperación de propiedades del material, tales como dureza, densidad, resistividad eléctrica, etc. La recuperación de propiedades mecánicas durante la restauración solo es importante en el caso de materiales de alta energía de falta de apilamiento, puesto que en ellos es mayor la movilidad de las dislocaciones. En el caso del cobre, la resistividad puede recuperar hasta un 50 por ciento de su valor inicial (6) durante la restauración.

La RECRISTALIZACION propiamente dicha, o recristalización primaria, se caracteriza por el desplazamiento de bordes de gran ángulo a través del material, con absorción de defectos puntuales reticulares y de dislocaciones y concluye cuando la matriz deformada ha sido totalmente consumida. A partir de este momento pueden producirse otros fenómenos que también forman parte de la recristalización, como el crecimiento de unos granos a expensas de otros, fenómeno

caracterizado porque la energía se pierde por reducción del área total de los bordes de grano.

Como ya se ha indicado, la recrystalización tiene un cierto periodo de incubación.

Es evidente que para que pueda producirse la recrystalización es necesario que existan bordes de grano. Estos pueden formarse de muchas maneras. Es posible que los bordes de grano ya estén presentes en el material como consecuencia de que la deformación no ha sido suficiente para destrozar los que había en la estructura primitiva. Por el contrario, si los bordes de grano se forman por eliminación de defectos en algunas regiones de la matriz deformada, hay que hablar de un proceso de nucleación que, en cierta medida, puede considerarse que forma parte de la recrystalización.

Existen muchos estudios sobre la nucleación, pero el mecanismo por el cual una región de la estructura deformada es capaz de eliminar tensiones y situarse en condiciones de crecer a costa de la matriz deformada aún no está bien explicado.

Los núcleos se forman, sobre todo, en las zonas de mayor densidad de deformación, tales como restos de bordes de grano; la frecuencia de aparición aumenta con el grado de deformación, a partir de una deformación crítica, y sus orientaciones mantienen una relación estadística con las de las regiones deformadas donde se originan, al menos en muchos casos.

Se han desarrollado diversas teorías sobre los posibles mecanismos de formación de núcleos, de los cuales las más importantes son los siguientes:

Teoría clásica.- Esta teoría ha sido desarrollada por Burke y Turnbull (7) y en ella se admite que ciertas zonas de la matriz deformada se reordenan a causa de las fluctuaciones de origen térmico que sufren los grupos de átomos, de forma similar a como se produce la nucleación en líquidos subenfriados. Así, el número de átomos que da lugar a un núcleo ha de ser suficiente para que la eliminación de energía almacenada sea superior a la energía necesaria para crear la intercara núcleo-matriz. Cuanto mayores sean las tensiones acumuladas en un punto, más fácil será que en él se forme un núcleo. Pero esto supondría que estas tensiones correspondieran a unas densidades de dislocaciones de entre 10^{14} y 10^{15} cm^{-2} (8) que nunca han sido observadas, e incluso aunque existieran el núcleo no podría crecer en ellas. Haessner (9) y Cahn (10) han demostrado que la nucleación por este mecanismo, que solo obedece a razones estadísticas, denominado nucleación "homogénea", es imposible en el caso de la recristalización, a causa de la pequeña fuerza impulsora de la misma y de la gran energía libre requerida para la creación de un borde de grano; en el caso del cobre sería de unos 500 ergios/cm^2 (6). Por el contrario, la nucleación en lugares preferentes, tales como restos de borde de grano o nucleación "heterogénea", sería posible en el caso de una región que tuviera forma de lente. Aún siendo posible, tal nucleación es muy improbable. Es muy difícil que al deformar se llegue a una estructura amorfa. Así, incluso en cobre deformado un 99 por ciento, se han observado texturas cúbicas (11) (12). Por tanto, es casi seguro que la nucleación no se puede explicar mediante este modelo.

Modelo Martensítico.- Ha sido propuesto por Burgers y Verbraak (13) (14) (15) se caracteriza porque en él no hay procesos de difusión. Según esta teoría, regiones de la matriz deformada, con orientaciones determinadas, mediante una transición de texturas darían lugar a una región cúbica que constituiría un núcleo capaz de crecer a costa de la matriz. No se han encontrado evidencias que justifiquen la formación de núcleos por este mecanismo, a la vez que son numerosos los estudios que prueban su inviabilidad (11).

Nucleación por un mecanismo de crecimiento de subgranos.- Esta teoría ha sido desarrollada por diversos autores (6) (16) quienes proponen que en materiales en los que por restauración se origina una estructura de subgranos de pequeño ángulo, algunos de estos subgranos podría crecer durante el recocido, adquiriendo sus subbordes la movilidad necesaria para desplazarse barriendo la matriz deformada, formando núcleos de recristalización.

Algunos autores (17) (18) (19) (20) consideran que la formación de núcleos tiene lugar por migración de los subbordes a causa de que, al acumularse en ellos suficiente número de dislocaciones, pierden su carácter de subbordes de pequeño ángulo.

Otros autores (21) (22) suponen que el crecimiento ocurre por rotaciones y coalescencias de subgranos, anulando su desorientación y desintegrándose su subborde común, lo que explicaría la falta de relación de la orientación de los núcleos con la de los subgranos iniciales, al menos hasta cierto punto.

Así, el periodo de incubación tendría el sentido del tiempo nece-

sario para que el tamaño de los subgranos se hiciera suficientemente grande para crecer de forma continua dentro de la matriz deformada y desarrolla un borde de gran ángulo con alta velocidad de migración.

Nucleación por migración de bordes inducida por tensiones.- Debido a Beck y Sperry (23) y a Bailey y Hirsch (24) (25), en esta teoría no se contempla la clásica formación de un núcleo sino que, admitiendo que quedan restos de borde de grano entre regiones con distinto grado de deformación, este borde avance hacia la región más deformada barriéndola.

Parece, por tanto, que la nucleación puede tener lugar según tres mecanismos: Crecimiento de subgranos por migración de subbordes, crecimiento de subgranos por coalescencia, y recristalización por migración de bordes inducida por tensiones. En este último proceso no se puede hablar de nucleación propiamente dicha.

Desde hace tiempo es conocida la influencia que ejercen las IMPUREZAS sobre los fenómenos de recuperación. Sin embargo, hasta los últimos años, no se ha logrado avanzar de forma apreciable en su estudio al poderse trabajar con materiales de alta pureza con pequeñas cantidades de impurezas, manteniendo constantes otros parámetros como estructura inicial, orientación, etc. (6) (26). Su influencia esta afectada por su valencia química y su tamaño atómico. Aumentan la densidad de dislocaciones producidas por la deformación y su efecto más notable se ejerce sobre la recristalización, en la cual actúan como retardantes, debido a que existe una afinidad entre ellas y el borde de grano que crece a costa de la matriz deformada, formándose una atmosfera de impure-

zas que es arrastrada por el borde en su movimiento, rebajando su velocidad.

Se sabe, por experiencia (8), que este efecto depende de la forma como se encuentren las impurezas, siendo más efectivas cuando están disueltas que cuando forman precipitados. También influyen otros factores tales como concentración y naturaleza de las impurezas, velocidad y orientación del borde, fracción recristalizada, etc., que dificultan su estudio.

1.2 OBJETIVO DEL TRABAJO Y JUSTIFICACION DEL METODO EXPERIMENTAL.

El objetivo principal de este trabajo ha sido el estudio de la posible relación entre mecanismo de nucleación, energía de activación y grado de deformación dado al material.

El solapamiento que tiene lugar entre las etapas que constituyen el proceso de recuperación hace difícil calcular aisladamente la energía de activación de la recristalización, por lo que hay que limitarse a calcular la energía del proceso total de recuperación. Por ello, se han seguido los cambios estructurales que tiene lugar durante el proceso de recuperación, relacionando las observaciones con los valores experimentales de las energías de activación.

Las energías de activación se calculan suponiendo que el proceso tiene una cinética del tipo de la propuesta por Arrhenius /1/ y, en general, se admite que dicha energía depende solo de la pureza del material. Sin embargo, es posible que la energía de activación de determinadas reacciones en estado sólido, tales como la recristalización, esté afectada por la cantidad de

defectos introducidos durante la deformación, es decir, por la energía almacenada. Con la intención de comprobar esta influencia se han realizado diversos trabajos en este Laboratorio. En el caso concreto del cobre se encontró (27) (28) que tal influencia existe, por lo que se consideró la conveniencia de abordar el problema de manera más amplia y profunda.

Por otra parte, Channon y Walker (12), trabajando con dos calidades de cobre, encontraron también una dependencia entre la energía de activación de la recristalización y el grado de deformación, dependencia que se ha representado en la Figura 2, tomada de estos autores. Puede observarse que la energía de activación disminuye al aumentar el grado de deformación, tendiendo hacia un valor constante.

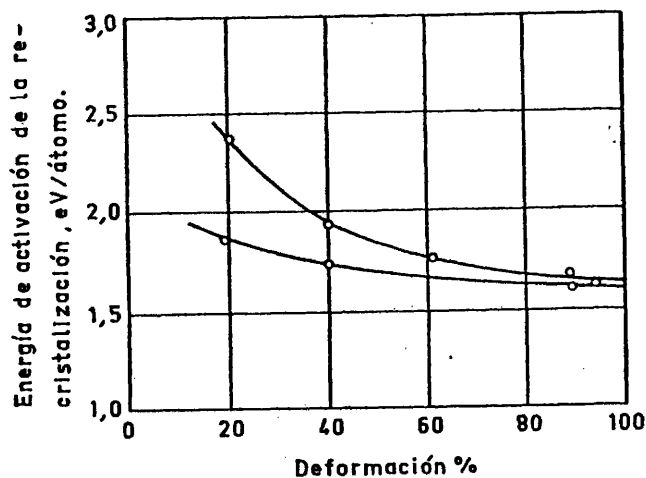


Fig.2

Mientras Okada (29) observó que la energía de activación es cons-

tante para cualquier deformación, de acuerdo con Arrhenius.

Estas variaciones de la energía de activación pueden ser debidas a que tengan lugar diferentes mecanismos de nucleación dependiendo del grado de deformación, y es aquí donde radica el objetivo de nuestro trabajo.

En este estudio se han calculado las energías de activación del proceso de recuperación y las ecuaciones cinéticas que rigen el proceso y se siguen, por metalografía, los procesos que tienen lugar. Para diversos grados de deformación en tres tipos de cobres de interés industrial, lo que introdujo un efecto de impurezas. El tipo de deformación elegido fué la laminación en frío, con diversos grados de reducción.

Las curvas de recristalización se obtuvieron mediante medidas de resistencia eléctrica, técnica seleccionada por su gran reproducibilidad, por la posibilidad de realizar gran cantidad de medidas sobre una misma probeta y porque da una idea de conjunto de lo que sucede en toda la muestra y no de los fenómenos localizados en zonas parciales de la misma.

Para poder dilucidar cual es el mecanismo de nucleación en cada caso y poder seguir los cambios estructurales que tienen lugar se recurrió a la microscopía clásica y a la electrónica de transmisión. Hace unos años la microscopía electrónica despertó grandes esperanzas como medio para conocer los mecanismos de recristalización, con posibilidad incluso de deformar y recocer la probeta en el mismo microscopio. Más tarde se ha visto que esta técnica tiene graves inconvenientes, sobre todo a causa de las dimensiones críticas de las muestras, cuyo tamaño puede ser del orden de un grano. Las superficies sir-

ven de sumideros de defectos reticulares, por lo que el movimiento de estos se aleja mucho de la forma en que lo hacen en el material masivo. En la actualidad, se piensa que lo más adecuado es la microscopía electrónica de alto voltaje, porque permite actuar sobre muestras de mayor espesor, pero esta técnica está fuera de las posibilidades del presente trabajo. Por otra parte, Cahn (6) hace notar la escasez de estudios que intenten combinar la microscopía clásica con la electrónica, combinación de la que según él podrían obtenerse importantes resultados. En este trabajo se sigue el consejo de Cahn; las muestras se obtienen a partir del material masivo que primero ha sufrido los tratamientos mecánicos y térmicos precisos y luego se adelgaza. Este método también puede alterar algo la distribución de defectos, pero se estima que es un inconveniente menor.

2. TECNICAS EXPERIMENTALES.

2.1. MATERIALES

Los materiales empleados en este trabajo fueron tres tipos de cobre de alta conductividad. Uno era un cobre exento de oxígeno (OF), obtenido por el procedimiento Outokumpu y de una pureza de 99,994%, en el que cabe destacar su contenido en azufre relativamente alto. Otro era un cobre electrolítico tenaz (ETP), SECEM -2-238, de una pureza de 99,97%. Y el otro un cobre de afinamiento térmico de alta conductividad (FRHC) de pureza 99,93%. Los tres materiales habían sido sometidos a diversas operaciones de laminación en caliente, trefilado, recocido y laminado, hasta obtener un alambre plano de 1 x 7 mm, en estado duro, que fué la forma en que se recibió.

La composición química de estos cobres, determinada por espectroscopía y expresada en partes por millón, era la siguiente:

	O	S	Pb	Sn	Sb	As	Bi	Te	Ag	Se
OF	27	25	1,4	0,7	0,5	0,9	0,3	0,9	5	
ETP	263	3	2,6	1,8	3,3	0,8	0,3	1,3	13,2	1,1
FR	302	12	274	62	9	6	1,4	0,8	32	

Antes de proceder a ningún ensayo, con el fin de partir siempre

de un material en las mismas condiciones, estos cobres se sometieron a un recocido en vacío dinámico de 10^{-3} Torr durante dos horas, a una temperatura de 500° C. A continuación se realizaron una serie de ensayos para establecer las condiciones iniciales de los materiales.

Los resultados de los ensayos mecánicos fueron los siguientes:

	Cu - OF	Cu - ETP	FRHC
Dureza Vickers (500 g)	55	55	55
Resistencia a la tracción (N/mm^2)	226	215	219
Límite elástico convencional al 0.2% de alargamiento remanente (N/mm^2)	58	49	53
Alargamiento (%)	40	48	44

Los ensayos de tracción se realizaron con un espesor de probeta de un milímetro.

También se determinó la resistividad eléctrica a 20° C, con los siguientes resultados:

Cu - OF	$1,72 \mu\Omega cm$
Cu - ETP	$1,71 \mu\Omega cm$
Cu - FRHC	$1,73 \mu\Omega cm$

Así mismo, los materiales fueron examinados metalográficamente, encontrándose en los tres una estructura de grano fino y homogéneo sin orientaciones preferentes.

2.2. TRATAMIENTO DE LOS MATERIALES.

Para los ensayos de resistividad se decidió emplear siempre probetas con el mismo espesor, cualquiera que fuese su grado de deformación. Para ello, se siguió el procedimiento que más abajo se indica. Las deformaciones más frecuentes fueron del 30, 50 y 80 por ciento.

Después del recocido inicial mencionado en el Apartado 2.1, se dividió el alambre plano en tres lotes, a los que se dió las designaciones A, B y C. El lote B se laminó en frío hasta un espesor de 0,4 mm y el C hasta 0,285 mm. A continuación, los tres lotes se recocieron 2 horas a 500° C, en vacío. Se comprobó metalográficamente que no había diferencias sensibles de tamaño de grano entre los materiales procedentes de los tres lotes, tal como era de esperar a la vista del diagrama tamaño de grano - deformación - temperatura del cobre (30). De esta forma se disponía de material recocido y con tamaño de grano prácticamente igual, con espesor de 1, 0,4 y 0,285 mm. Todo el material se laminó hasta un espesor de 0,2 mm, con lo que se tenían probetas de igual espesor pero con los siguientes grados de deformación: el lote A un 80%, el B un 50% y el C un 30%. Al laminar se produjo un ensanchamiento de la probeta, que pasaba de los 7 mm que tenía en estado de recepción a un ancho aproximado de 7,80 mm, en todos los grupos de probetas, resultando así probetas de sección $7,8 \text{ mm} \times 0,2 \text{ mm} = 1,56 \text{ mm}^2$.

La laminación se llevó a cabo en todos los casos a temperatura ambiente, en pasadas sucesivas con poca reducción, e invirtiendo el sentido de laminación en cada pasada, para evitar en lo posible la formación de texturas. La velocidad de laminación fué siempre la misma para eliminar su posible influencia sobre la recristalización.

Para asegurarse de que las probetas no tenían grietas internas u otros tipos de defectos no visibles, se hicieron radiografías de las mismas sin que en ningún caso se detectaran defectos de este tipo.

Como ya se ha indicado, todos los recocidos se hicieron en vacío dinámico de 10^{-3} Torr, a 500° C y durante dos horas, para conseguir una completa recristalización, pero sin dar lugar a un tamaño de grano excesivo o heterogéneo

2.3. PREPARACION DE PROBETAS.

PROBETAS PARA RESISTENCIA ELECTRICA.- Se emplearon las procedentes de laminación, de sección 7,8 mm x 0,2 mm, y de longitud aproximada de 170 mm, sin otra preparación que una limpieza con ácido nítrico diluido.

PROBETAS PARA METALOGRAFIA OPTICA.- Dado que las probetas solo tienen un espesor de 0,2 mm, pareció más adecuado, con el fin de no introducir deformaciones suplementarias, recurrir a un método de pu-

lido electrolítico en lugar de uno mecánico.

Se utilizó para ello un baño electrolítico de $\text{P O}_4 \text{ H}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (1:1), de densidad $1,35 \text{ g/cm}^3$, con cátodo de acero inoxidable y distancia entre cátodo y ánodo de 2,2 cm. La diferencia de potencial aplicada fué de 2,2 V, trabajando con una densidad de corriente de 70 A/m^2 . El tiempo aproximado de pulido era de unos cinco minutos. Previamente se desengrasó el material con benceno o tricloroetileno.

Tras lo cual se atacó la probeta químicamente, por inmersión en un baño de $\text{Fe Cl}_3 - \text{Cl H} - \text{H}_2\text{O}$ (1:25:100) con agitación, durante unos cinco segundos.

PROBETAS PARA MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION.- Las probetas utilizadas en esta técnica tienen unas dimensiones muy críticas, impuestas por el tamaño del portamuestras y por la potencia del equipo. En el presente caso debían obtenerse discos de 3 mm de diámetro y de un espesor máximo, en la zona observable, de unos 1000 \AA .

Al trabajar con una lámina, en lugar de hacerlo con una varilla, fué preciso idear un procedimiento distinto de los habituales para la obtención de los discos.

La preparación de las probetas constó de tres etapas:

a.- Obtención del disco a partir de la lámina de 0,2 mm.

Después de muchas pruebas, se recurrió al siguiente procedimiento químico, que no introduce deformaciones en las probetas. Una de las superficies

de la lámina se recubrió con cinta adhesiva anticorrosiva. Otra cinta igual se fijó sobre una lámina de celuloide y se la hicieron, con un sacabocados, numerosos taladros de unos 6mm de diámetro. Con otro sacabocados se cortaron una serie de discos de la cinta anticorrosiva, pero de 3mm de diámetro. La cinta perforada se despegó del celuloide y se volvió a pegar sobre la superficie aún desnuda de la probeta de cobre, quedando de esta forma recubierto todo el cobre, excepto una serie de regiones circulares de 6mm de diámetro. A continuación se pegaban cuidadosamente los discos de cinta anticorrosiva, de 3mm de diámetro, en el centro de las regiones donde el cobre estaba desnudo. Esta probeta así protegida se sumergía en un baño de $\text{Cl}_2\text{H} - \text{H}_2\text{O}$ con Cl_3Fe a saturación, baño que atacaba y disolvía las regiones de cobre desnudo en forma de coronas circulares, dejando intactas las partes recubiertas de cinta. Esta se despegaba con tricloroetileno, quedando por una parte la lámina de cobre perforada y por otra los discos de 3mm de diámetro.

b.- Primer adelgazamiento.

Para adelgazar la parte central de los discos de 0,2mm de espesor, hasta darle una forma de lente bicóncava muy bien pulida, se procedía de la siguiente forma: Se dejaba caer sobre el disco, fijado en un pequeño soporte de rejilla de acero inoxidable, un chorro de $\text{P O}_4\text{H} - \text{H}_2\text{O}$ (1:2) de una sección de 0,8mm. El extremo del tubo por donde caía el electrolito era también de acero inoxidable y constituía el cátodo, mientras que el disco de cobre hacía de ánodo. La distancia entre cátodo y ánodo era de 10mm. La diferencia de potencial empleada fué de 95 V y la intensidad de 250 A. La densidad de co-

riente resultaba ser de $318 \cdot 10^4 \text{ A/m}^2$. El pulido se hacía por una y otra cara y la limpieza con alcohol etílico.

El tiempo de pulido era muy crítico para que el adelgazamiento fuera máximo sin llegar a perforar la probeta, y se fijaba aproximadamente en unos 40 segundos por cada cara.

c.- Segundo adelgazamiento.

En esta etapa se perforaba la parte central de la probeta, quedando alrededor de la perforación una región, o playa, de espesor inferior a 1000 \AA , que es lo que podía ser observado con el microscopio electrónico.

El procedimiento consistió en utilizar otro baño electrolítico de $\text{NO}_3\text{H} - \text{CH}_3\text{OH}$ (1:2) con agitación, con cátodo de acero inoxidable y empleándose como ánodo el disco sujeto con unas pinzas planas metálicas que no le dañaban. La diferencia de potencial aplicada era de 15 V y la intensidad se mantenía por debajo de 140 mA. El baño estaba contenido en un recipiente aislado térmicamente y que contenía metanol, al que se iba añadiendo nitrógeno líquido para mantener el baño a una temperatura inferior a -40°C . En este proceso había que conseguir que el disco se adelgazase, de forma muy lenta y uniforme, para lo que se trabajaba, entre -60°C y -40°C , que es el intervalo de temperaturas que proporciona una velocidad de reacción óptima.

Para que el disco tenga la mayor superficie delgada posible se debe detener el adelgazamiento en el momento en que aquél se perfora, pues a partir de este momento las áreas más delgadas se disuelven rápidamente y por tanto desaparece la zona observable. Para su óptima visualización se uti-

lizaba un tubo de luz cuyo extremo se situaba justo debajo del disco, de modo que el momento de la perforación se puede detectar en cuanto llega la luz al observador situado al otro lado. Inmediatamente se retiraba el disco.

El lavado ha de realizarse sucesiva y cuidadosamente con agua, metanol enfriado con nitrógeno líquido y alcohol etílico (32).

El tiempo requerido para este adelgazamiento era del orden de una o dos horas.

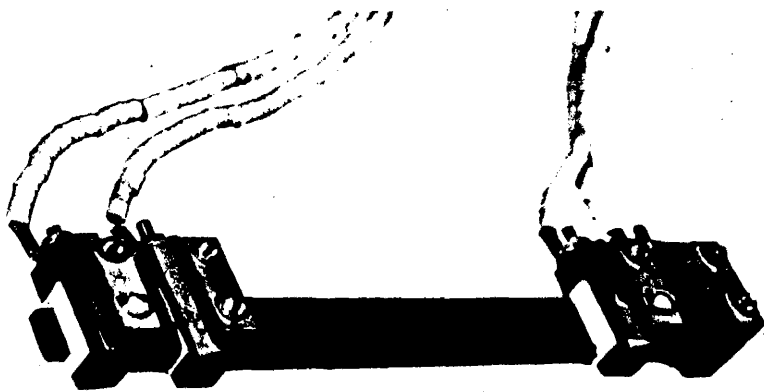
2.4 ENSAYOS Y MEDIDAS : APARATOS EMPLEADOS .

MEDIDAS DE RESISTENCIA ELECTRICA .- Estas medidas se llevaron a cabo en un doble puente Kelvin- Thomson que permite la compensación de las resistencias debidas a los contactos y a los cables de medida.

Las probetas se montaban en un bastidor diseñado exprfesamente, construido en cobre y teflón, formado por una placa base fabricada de cobre de calidad semejante a la del material a medir, que le da la rigidez necesaria para su manejo y que, por tener el mismo coeficiente de dilatación térmica que la probeta, evita que ésta sufra distorsiones ajenas al experimento. Los aislantes de teflón tienen por objeto evitar derivaciones de corriente por el bastidor, al que se ha representado en la Lámina I.

Las medidas se realizaron montando y desmontando la probeta del bastidor de medida, para poder limpiar los contactos, evitando así la acumulación de suciedad en ellos, que falsearía las medidas. Esta operación se rea-

LAMINA I



Bastidor para medidas de resistencia eléctrica.

lizaba con gran cuidado, para evitar deformar la probeta.

Las medidas se realizaron a 77° K para minimizar la componente debida a agitación térmica de la resistividad, pues según la regla de Mathiessen (32):

$$\rho = \rho_i + \rho_r \quad \left\{ \begin{array}{l} \rho_i = f(\text{temperatura}) \\ \rho_r = f(\text{acritud, impurezas, tamaño de grano, ...}) \end{array} \right.$$

Así se puede medir la componente residual, ya que la temperatura de Debye en cobre es de 353° K.

MICROSCOPIA OPTICA .- La observación de probetas y la obtención de micrografías se ha realizado en un banco metalográfico.

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION .- Para el estudio por esta técnica se utilizaron tres microscopios diferentes: un Philips EM-200 y un Jeol 100-B del Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Facultad de Físicas de la Universidad Complutense, y un Siemens Elmiskop-1A del Laboratorio de Microscopía Electrónica del Instituto "Daza de Valdes" del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

En este trabajo se utilizaron las técnicas de campo claro y difracción de electrones.

TRATAMIENTOS TERMICOS.- Los tratamientos térmicos de recocido, para los distintos grupos de probetas, se llevaron a cabo en un intervalo de temperaturas de 150 a 300° C; dependiendo de la temperatura se utilizaron

dos artificios: un baño termostatzado de aceite que alcanza hasta 180°C para las deformaciones mayores; y un horno de sales, nitritos, que funden a 150°C , para las demas deformaciones. La elecci3n del aceite y de las sales se hizo despu3s de muchos ensayos para ver cuales de los productos disponibles no daban lugar a corrosi3n.

El ba1o termostatzado de aceite daba una gran constancia de la temperatura, tanto por la sensibilidad del equipo de control como por la gran masa de aceite y por disponer de agitaci3n. Las diversas temperaturas, una vez conseguida la estabilizaci3n, no variaban arriba o abajo en m3s de $0,1^{\circ}\text{C}$, lo que se comprob3 con un term3metro de mercurio adecuado.

El horno para el ba1o de sales era de tipo tubular vertical, equipado con tres resistencias calefactoras y tres termopares independientes, lo que elimina pr3cticamente el gradiente de temperatura. El crisol era un tubo de acero inoxidable, cerrado por su parte inferior. Este tubo se llena de sales. La temperatura de las sales se controlaba con un termopar de Cromel-Alumel que se fu3 situando a diversas profundidades para estudiar un posible gradiente. Nunca se encontraron variaciones superiores a $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ como funci3n del tiempo y de la posici3n.

2.5 PRECISION EN LAS MEDIDAS Y CALCULO DE ERRORES.

ERROR EN LA DETERMINACION DE LAS TEMPERATURAS.- Las temperaturas de los ba1os de recocido, como ya se coment3 en el Apartado 2.4, oscilaban como mucho $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ con respecto a la temperatura nominal.

ERROR EN LA MEDIDA DE LA RESISTENCIA ELECTRICA.- Las medidas de resistencia eléctrica se realizaron a 77°K . Para ello se emplearon dos baños de nitrógeno líquido, uno para enfriar y el otro únicamente para medir, con lo que este último se mantenía siempre limpio, de manera que el error debido a variaciones térmicas del baño era nimio.

Las medidas se realizaron con dos probetas idénticas, de las que se hallaba su media aritmética. Además, puesto que las lecturas realizadas en el puente proceden de la indicación que hace la aguja del galvanómetro de que las resistencias están equilibradas, se ha considerado un error en las lecturas de cinco unidades, con lo cual el error total en la resistencia es del orden de 0,1%. Como se trabajaba con un valor relativo, se puede considerar despreciable este error en la resistencia eléctrica.

ERROR EN LA DETERMINACION DE $\tau_{0,50}$.- El error cometido en la determinación $\tau_{0,50}$, tiempo necesario para que una determinada propiedad se recupere en un 50 por ciento, calculado a partir de las curvas de recuperación de propiedades eléctricas, se realizó ajustando las curvas a una ecuación de segundo grado y viendo que fracción recuperada correspondería el $\tau_{0,50}$ determinado. Calculando el promedio de varios tiempos se obtuvo un error relativo del 10 por ciento.

ERROR EN LA DETERMINACION DE LAS ENERGIAS DE ACTIVACION.- Como se indica en el Apartado 2.3 las energías de activación del proceso de recu-

peración se calculan mediante una ecuación en la que intervienen la temperatura absoluta del proceso T y el tiempo necesario para recuperar, a esa temperatura, la mitad de la resistividad residual $\tau_{0,50}$. Por tanto el error de E_a será la suma de los errores con que se determinan T y $\tau_{0,50}$.

La precisión con que se determina T es grande, del orden de $\pm 0,5^\circ\text{C}$ como ya se ha indicado. Por el contrario, $\tau_{0,50}$ contiene errores más importantes, del orden del 10 por ciento.

Por tanto puede considerarse que el error es del mismo orden que el cometido al determinar $\tau_{0,50}$ que es alto, pero habitual en este tipo de medidas.

3. RESULTADOS.

3.1 RESULTADOS DE LAS MEDIDAS DE RESISTENCIA ELECTRICA.

El proceso de recuperación de propiedades en cada una de las muestras de cobre empleadas en este trabajo se siguió por medio de medidas de resistencia eléctrica, para cada grado de deformación y para cada temperatura de recocido. Como temperaturas de recocido se eligieron aquellas en las que el proceso de recuperación tenía una duración intermedia, ya que en sí es largo la experimentación es tediosa y si es corto las curvas son imprecisas por falta de puntos experimentales, a no ser que los tiempos de recocido sean muy cortos, lo que introduce un gran error relativo en la medida de los mismos. Para poder estimar cuales son estas temperaturas se recurrió a recocidos isocronos, de cinco minutos, a temperaturas crecientes de diez en diez grados. Estos recocidos también se siguieron mediante medidas de resistencia eléctrica. Los resultados aparecen en las Figuras 3, 4 y 11 donde se representa la fracción $X = (R_0 - R)/(R_0 - R_f)$ frente a las temperaturas de recocido. La fracción X es independiente de las dimensiones de la probeta. R es el valor de la resistencia medida en el puente tras un determinado tiempo de recocido, R_0 la resistencia del material laminado antes de comenzar el recocido y R_f cuando ya se ha alcanzado la recristalización total.

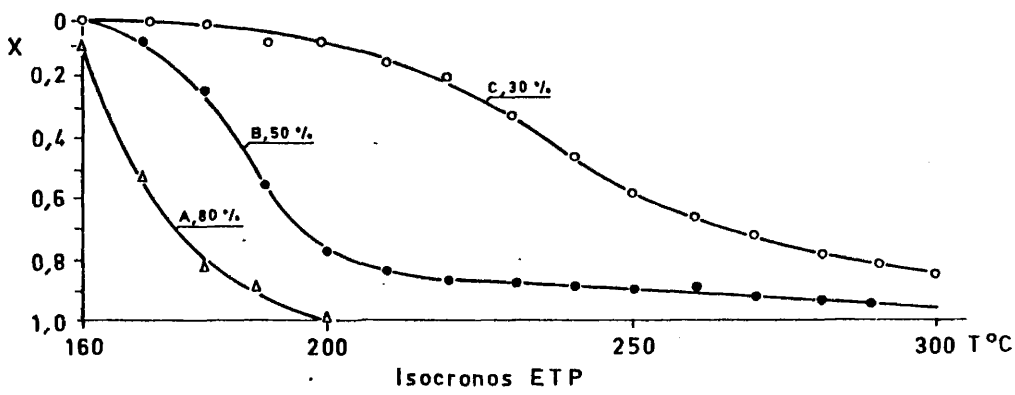


Fig. 3

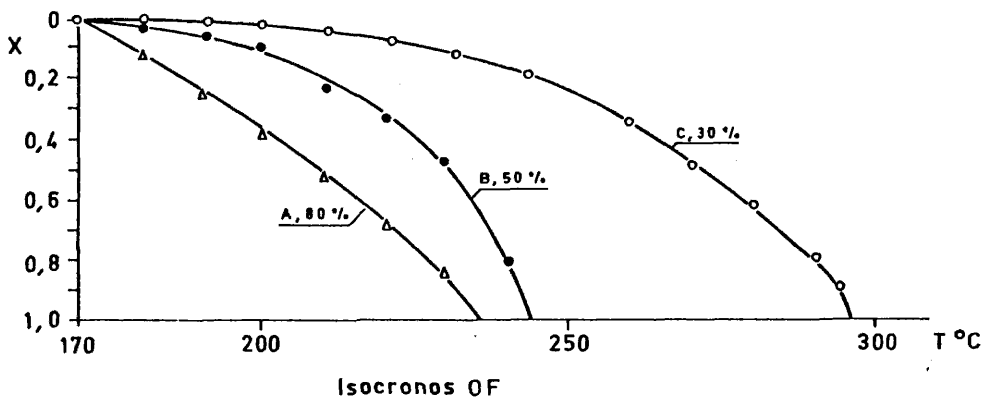


Fig. 4

En las Figuras 5 a 14 (menos la 11) se ha representado la variación de la resistencia eléctrica frente al tiempo de recocido, para las distintas temperaturas y grados de deformación. La representación empleada ha sido X frente a ln t. Los porcentajes recuperados de resistencia, después del recocido final, fueron los que a continuación se indican:

TABLA I

Material	Deformación, %		
	80	50	30
Cu-ETP	15	13	11
Cu-OF	19	15	13
Cu-FRHC	18	13	11

En la Tabla I puede verse que la recuperación es mayor cuanto mayor es la deformación, al haberse introducido más defectos.

En las curvas representadas en las Figuras 5 a 14 (salvo la 11) se observa que para la recuperación de propiedades del material en un tiempo determinado, se requieren temperaturas tanto más elevadas cuanto menor sea el grado de deformación, de acuerdo con la 2ª Ley de la Recristalización, de Burke y Turnbull (6). Además, puede observarse que las temperaturas necesarias para recristalizar el cobre OF, son mayores que las exigidas por las otras dos calidades de cobre.

3.2. CALCULO DE LAS ENERGIAS DE ACTIVACION.

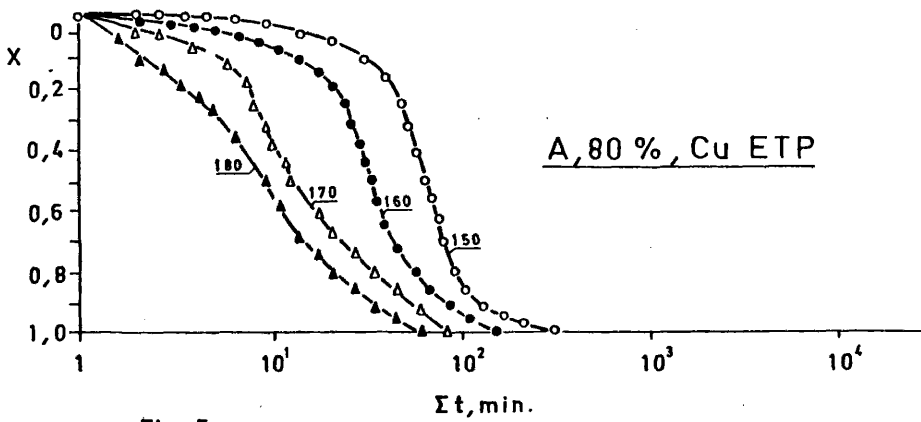


Fig. 5

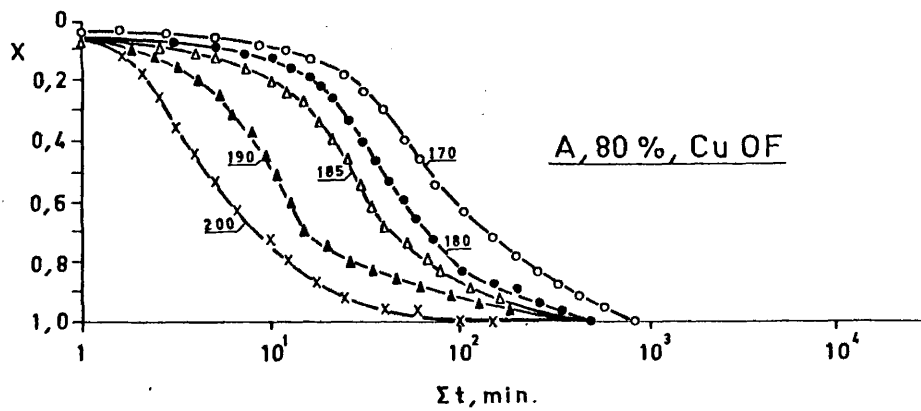


Fig. 6

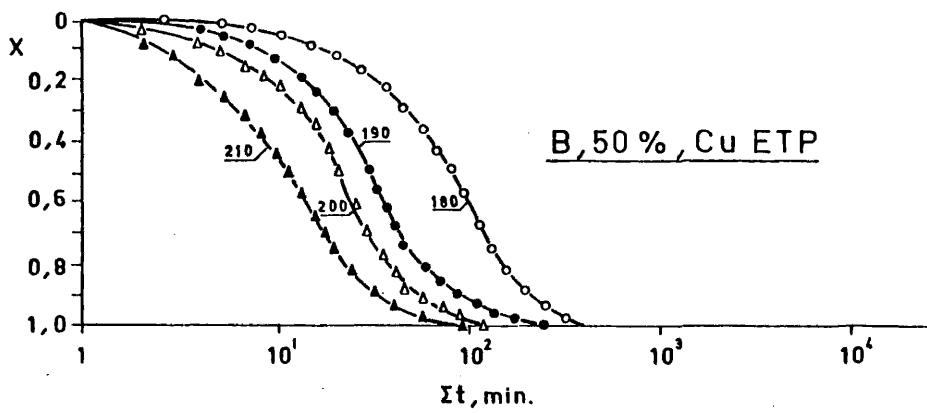


Fig.7

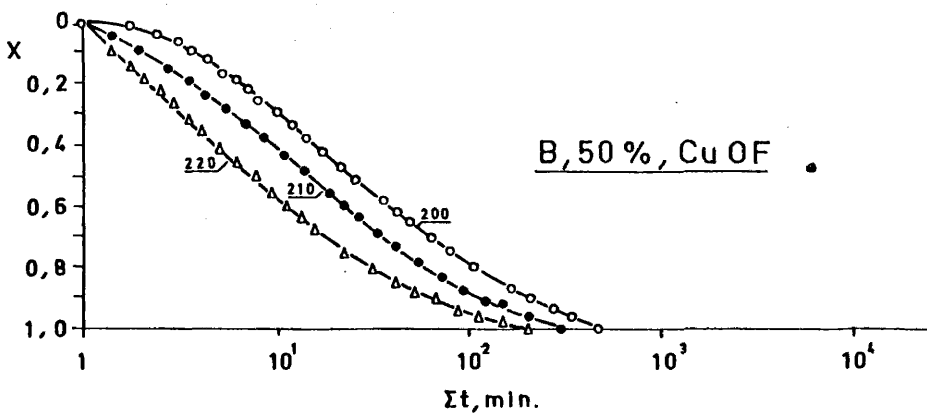


Fig.8

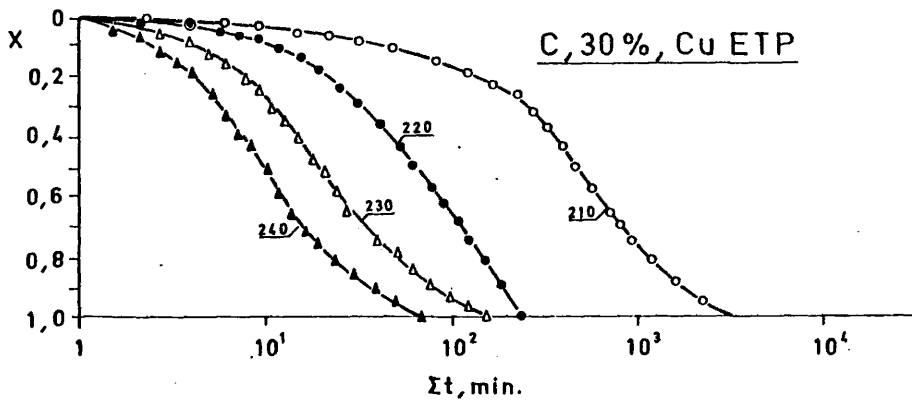


Fig. 9

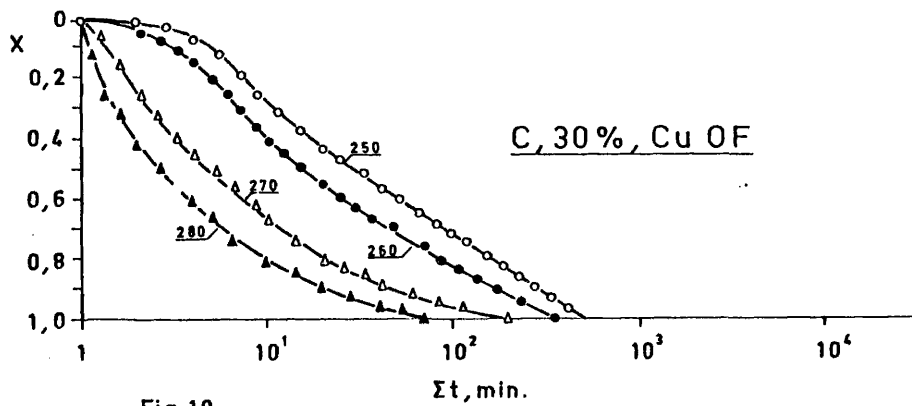


Fig. 10

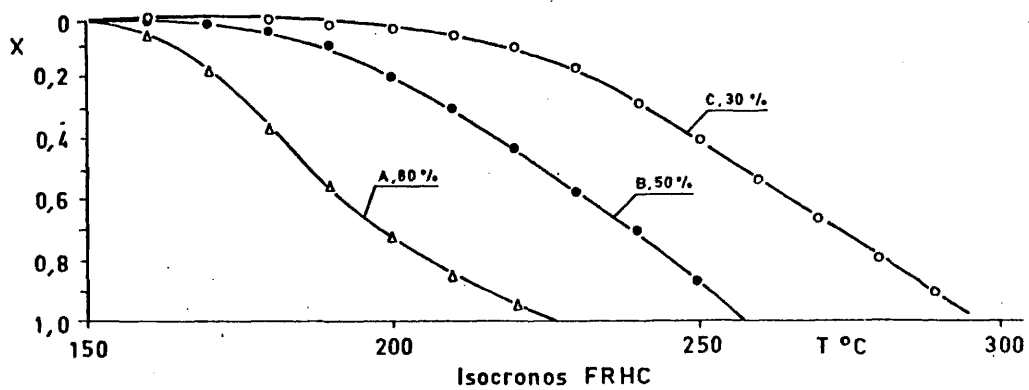


Fig. 11

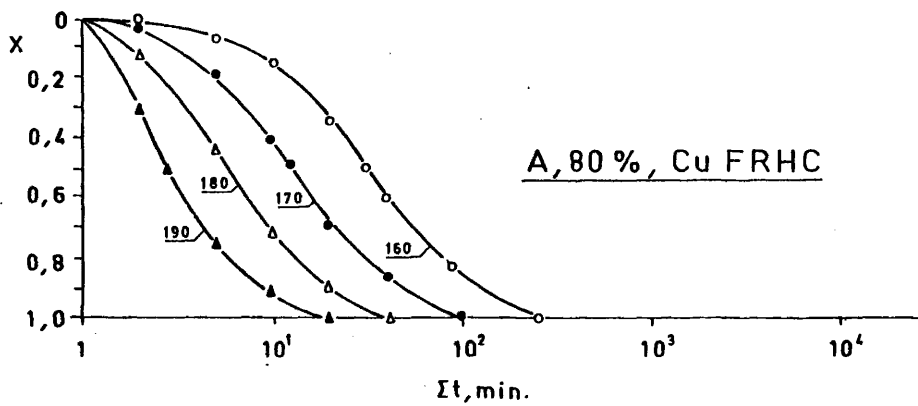


Fig. 12

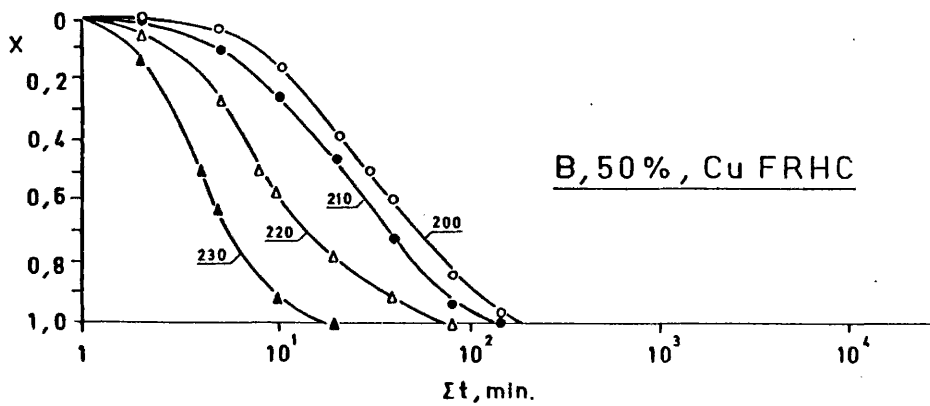


Fig. 13

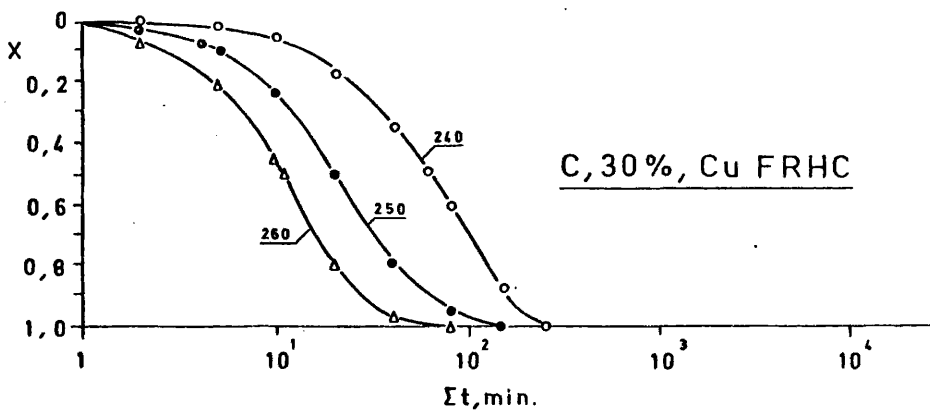


Fig. 14

La energía de activación del proceso se calcula en cada caso valiéndose de la fórmula de Arrhenius /1/, a partir de las velocidades del proceso k y de las temperaturas absolutas T a que tiene lugar. Los valores de k se obtienen suponiendo que dicha velocidad es la inversa del tiempo $\tau_{0,50}$ necesario para que una determinada propiedad, que en nuestro caso es la resistencia eléctrica, se recupere en un 50 por ciento; este tiempo se toma de las Figuras 5 a 14 (menos la 11).

Si en /1/ se toman logaritmos se tiene que $\ln k = E_a/R \cdot 1/T + \ln A$ que, en definitiva, es la ecuación de una recta cuyas ordenadas es $\ln k$ y cuyas abscisas es $1/T$. Teniendo en cuenta que E_a es independiente de la temperatura, es posible calcular E_a y A conociendo la pendiente y la ordenada en el origen de esta recta. Para conocer la recta a partir de valores experimentales de k y de T se ha recurrido a un procedimiento de cálculo, en que se han tomado los valores de k y de T correspondientes a las curvas de recuperación seguidas a distintas temperaturas, se ajusta la recta por el método de mínimos cuadrados, y luego se obtienen los valores de E_a/R , con lo que se puede hallar E_a , que es el dato que interesa. También se ha calculado el coeficiente de correlación, índice de la bondad del ajuste.

En las Figuras 15, 16 y 17 se ha representado $\tau_{0,50}$ frente a $1/T^{\circ}K$ para cada grupo de probetas. Las pendientes de estas rectas son las energías de activación, aunque como ya se ha dicho se han determinado por un método de cálculo matemático y no por un método gráfico. En las Figuras se aprecia que los puntos experimentales se ajustan bien a las rectas, lo que

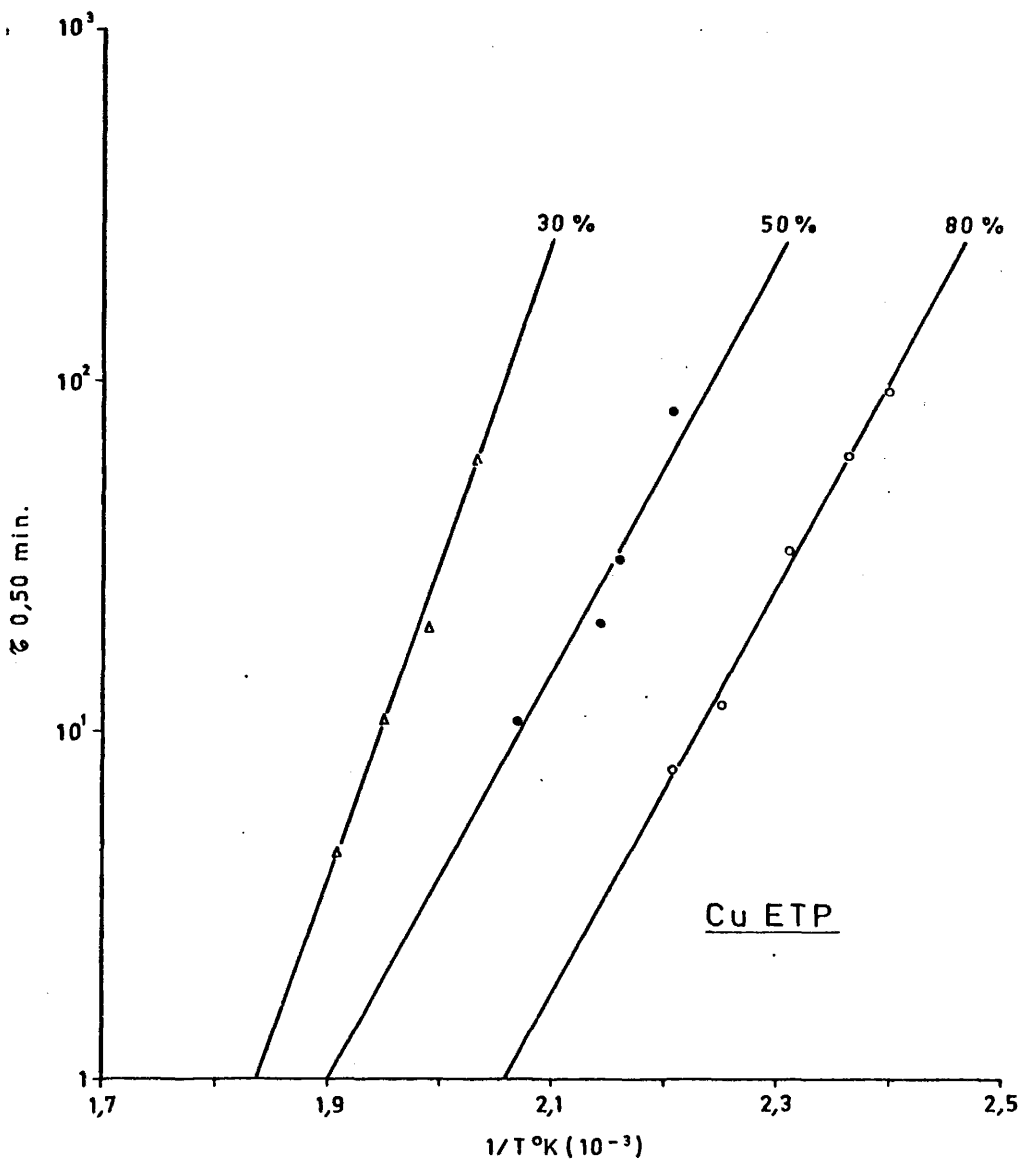


Fig. 15

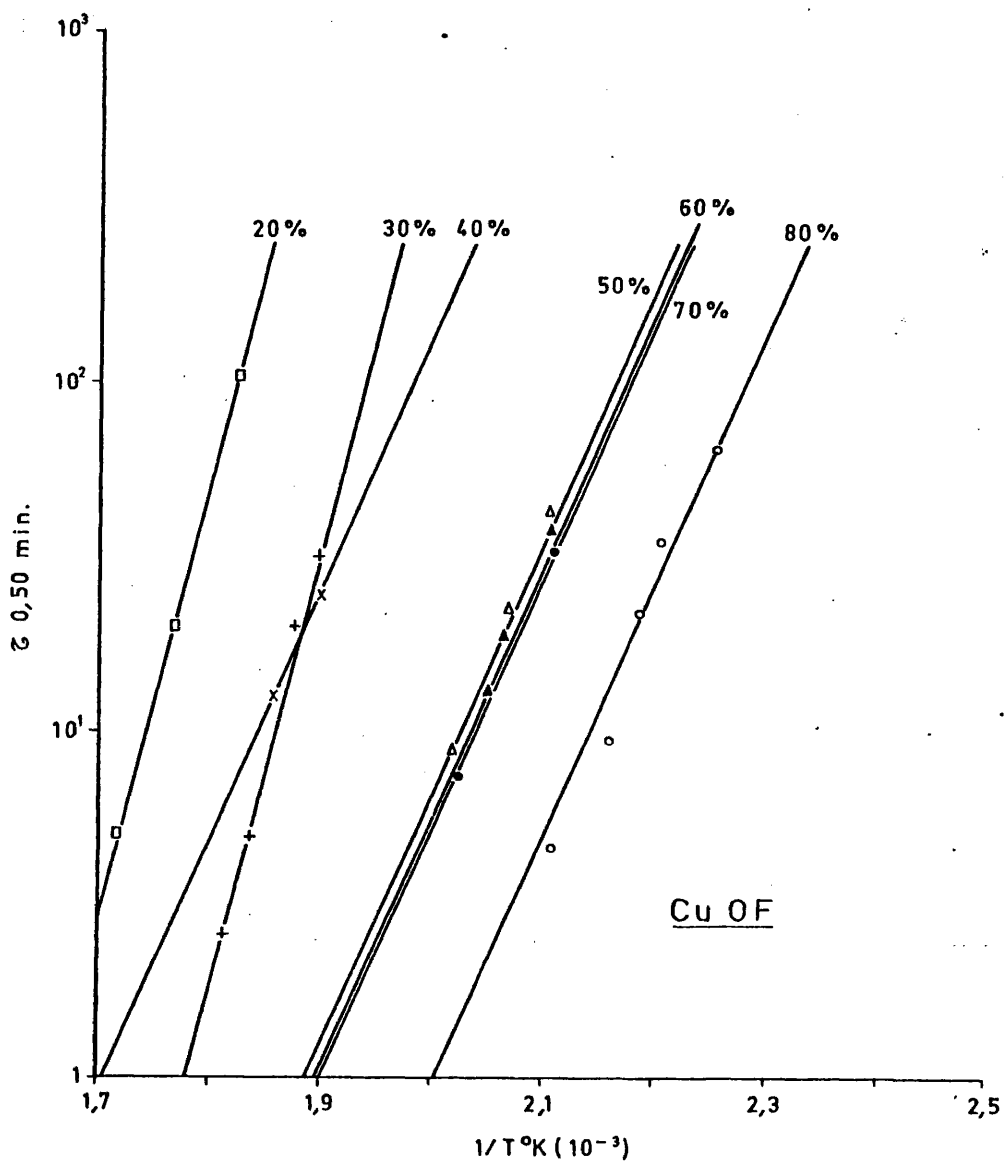


Fig.16

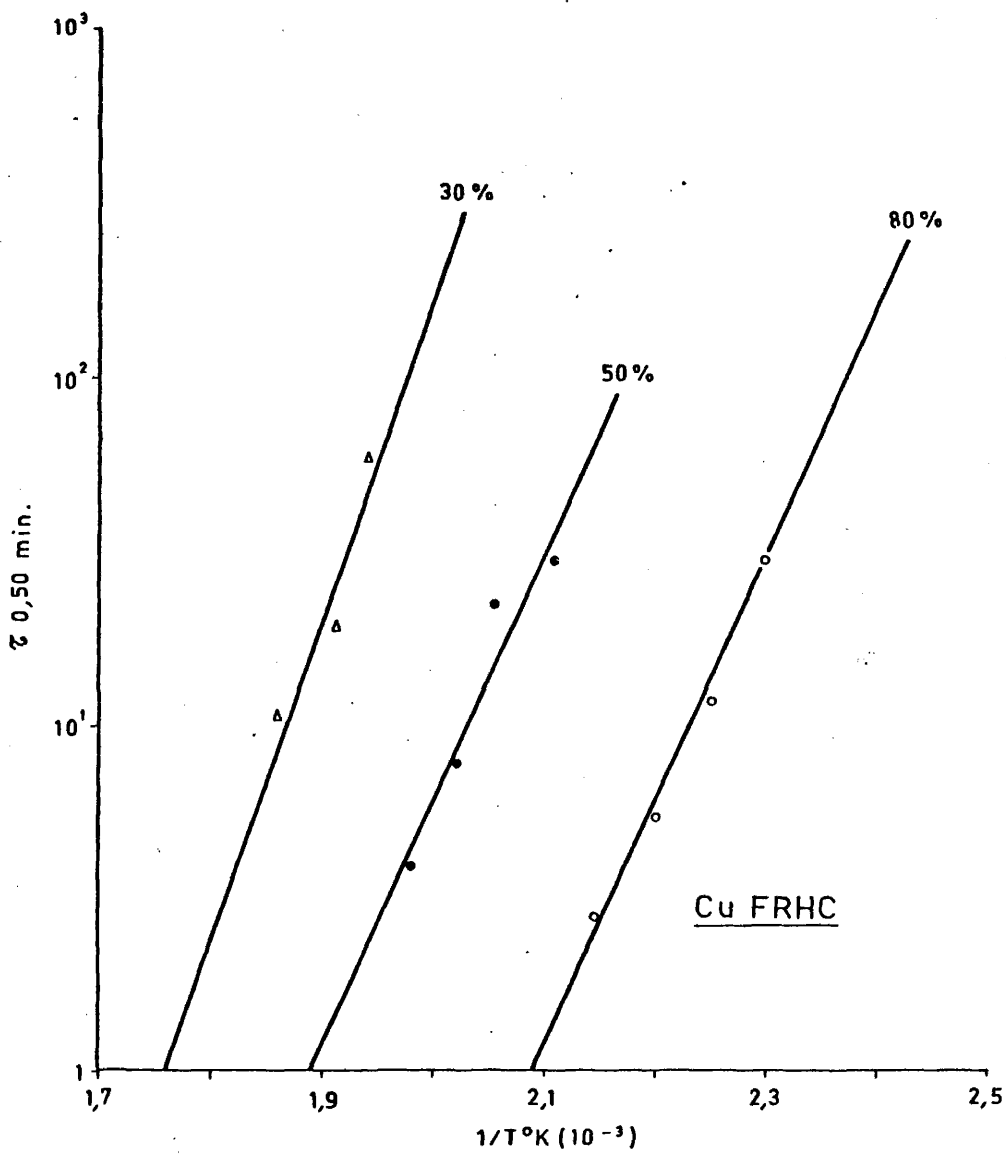


Fig.17

confirman los elevados valores del coeficiente de correlación dados en la Tablas II, III, IV. También en las Figuras puede verse que las rectas son paralelas para deformaciones superiores al 40 por ciento, lo que confirma la constancia de sus energías de activación.

Respecto del factor de frecuencia A, tomado por algunos autores como constante, se ha observado su dependencia respecto a la pureza del material y del grado de deformación. Como en este cálculo de la energía de activación no influyen sus posibles variaciones, por lo cual no ha sido estudiado detenidamente.

En las Tablas II, III y IV se observa que dentro de cada material las energías de activación son prácticamente constantes a partir del 40 por ciento de deformación. En la Figura 18 se ha representado la dependencia de la energía de activación del proceso de recuperación de resistencia eléctrica, con el grado de deformación. Se obtiene una curva similar a la representada en la Figura 2, debida a Chanon y Walker, pero más brusca en su caída hacia el valor asintótico.

Para comprobar los resultados se ampliaron los grados de deformación de estudio - 80, 50 y 30% - en el cobre OF con los del 70, 60, 40 y 20%.

Los valores obtenidos para las energías de activación de la recuperación de probetas deformadas un 40% o más son de $1,2 \pm 0,2$ eV para el cobre ETP de $1,6 \pm 0,2$ eV para el cobre OF y de $1,4 \pm 0,2$ eV para el cobre FRHC.

Estos resultados están de acuerdo con Okada (29) quien obtuvo una

TABLA II

ENERGIAS DE ACTIVACION PARA LA RECUPERACION DEL COBRE ETP

Deformación, ϵ , %	T, °C	τ 0,50', min.	E_a , eV	coeficiente de correlación
80 %	150	62,5	1,2	0,99
	160	33		
	170	12		
	180	8		
50 %	180	81	1,2	0,98
	190	31		
	200	21,5		
	210	11		
30 %	220	60	1,8	0,99
	230	20		
	240	11		

TABLA III

ENERGIAS DE ACTIVACION PARA LA RECUPERACION DEL COBRE OF.

Deformación, ϵ , %	T, °C	τ 0,50', min.	E_a , eV	coeficiente de correlación
80 %	170	67	1,6	0,97
	180	36		
	185	24		
	190	9,5		
	200	4,5		
70 %	200	37	1,6	0,98
	210	23		
	220	9		
60 %	200	44	1,7	0,99
	210	17		
50 %	205	34	1,6	0,99
	215	18,5		
	225	7,5		
40 %	255	25	1,6	0,98
	265	13		
30 %	250	32	2,2	0,97
	260	20		
	270	5		
	280	2,7		
20 %	295	20	2,3	0,99
	310	5		

TABLA IV

ENERGIAS DE ACTIVACION PARA LA RECUPERACION DEL COBRE FRHC

Deformación ϵ , %	T, °C	$\tau_{0,50}$, min.	E_a , eV	Coefficiente de correlacion
80	160	30	1,4	1,00
	170	12		
	180	5,5		
	190	2,8		
50	200	30	1,4	0,98
	210	23		
	220	8		
	230	4		
30	240	60	2,0	0,99
	250	20		
	260	11		

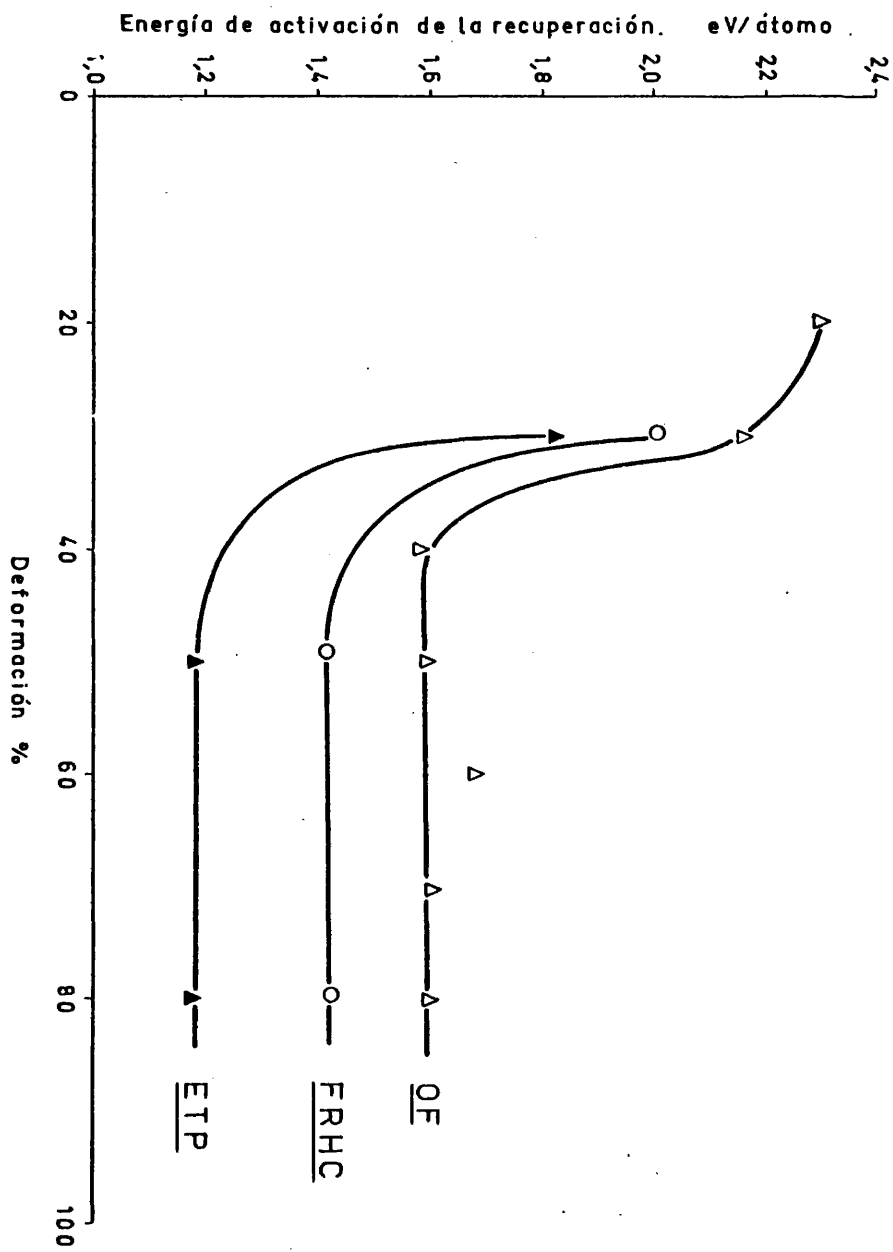


Fig. 18

constancia de la energía de activación para distintos grados de deformación en cobre muy laminado. Y son muy semejantes al valor asintótico al que se tiende en la curva de la Figura 2 para grandes deformaciones.

Para las deformaciones menores estos valores se elevan a 1,8 eV para el ETP, a 2,2 eV para el OF y a 2,0 eV para el FRHC, es decir, en 0,6 eV para cada calidad de cobre.

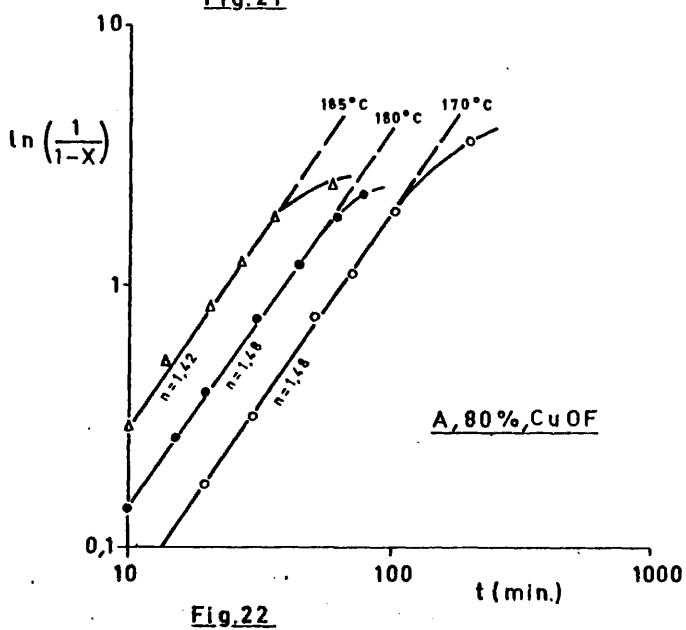
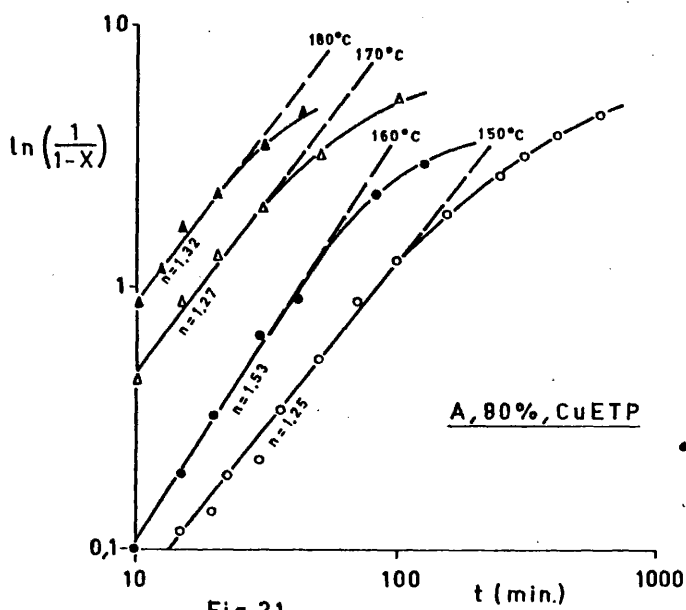
3.3. AJUSTE DE UNA ECUACION TIPO JOHNSON-MEHL-AVRAMI.

A partir de las curvas de recuperación de la resistividad eléctrica puede intentarse ajustar la cinética del proceso a una ecuación como la propuesta por Johnson, Mehl y Avrami /2/, donde B y n son constantes que dependen de las condiciones particulares de cada caso y pueden suministrar información acerca del tipo de transformación que tiene lugar. Operando en la ecuación /2/ se tiene:

$$\ln \left(\ln \frac{1}{1-X} \right) = n \ln t - \ln B$$

que corresponde a la ecuación de una recta de pendiente n.

Si se representan los valores experimentales de $\ln (\ln (1/1-X))$ frente a $\ln t$, Figuras 19 a 27, se observa que efectivamente ajustan a una ecuación de este tipo, con líneas rectas casi paralelas. Calculando los coeficientes n para cada grupo de probetas y promediando se obtiene:



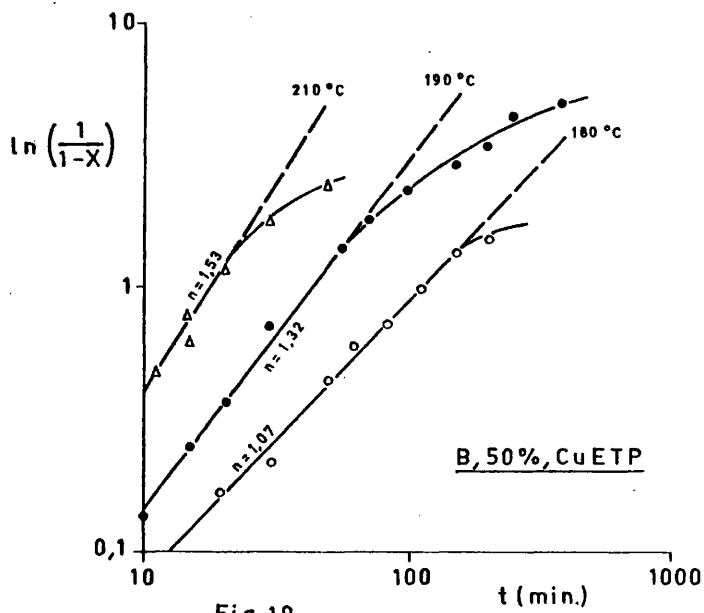


Fig. 19

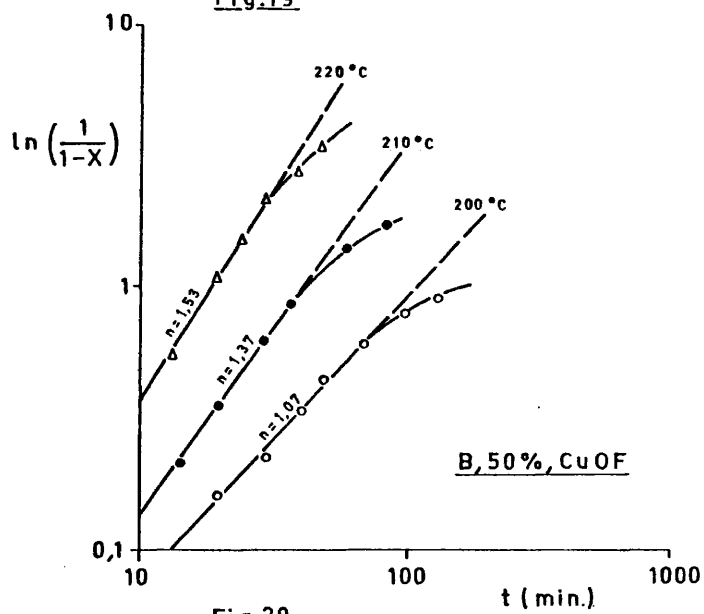


Fig. 20

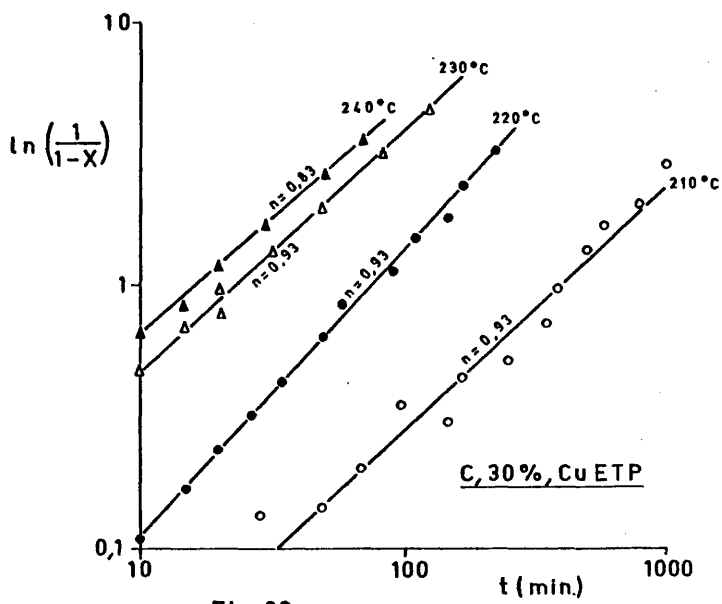


Fig.23

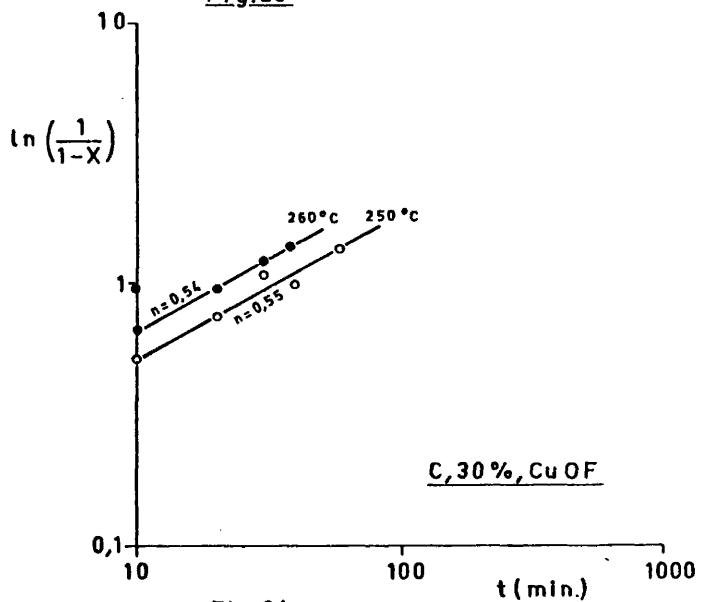


Fig.24

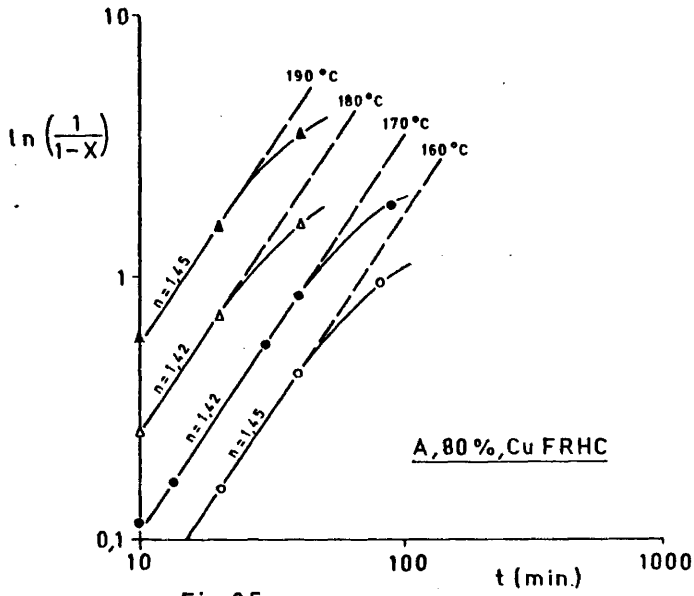


Fig. 25

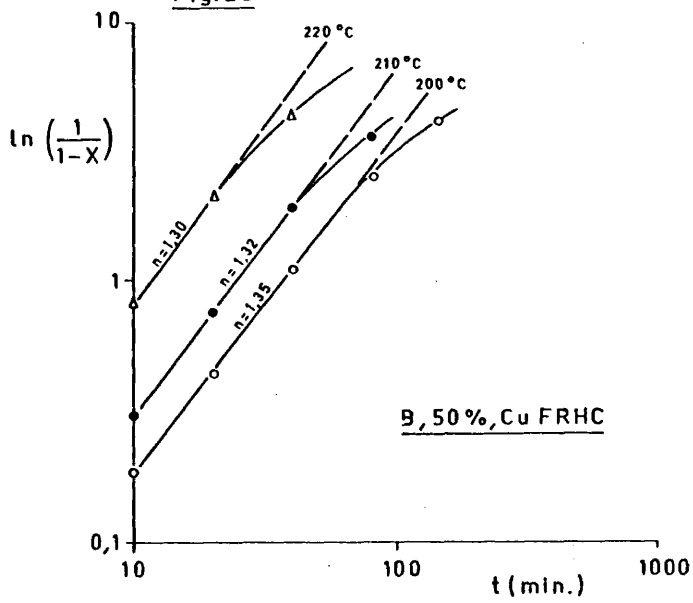


Fig. 26

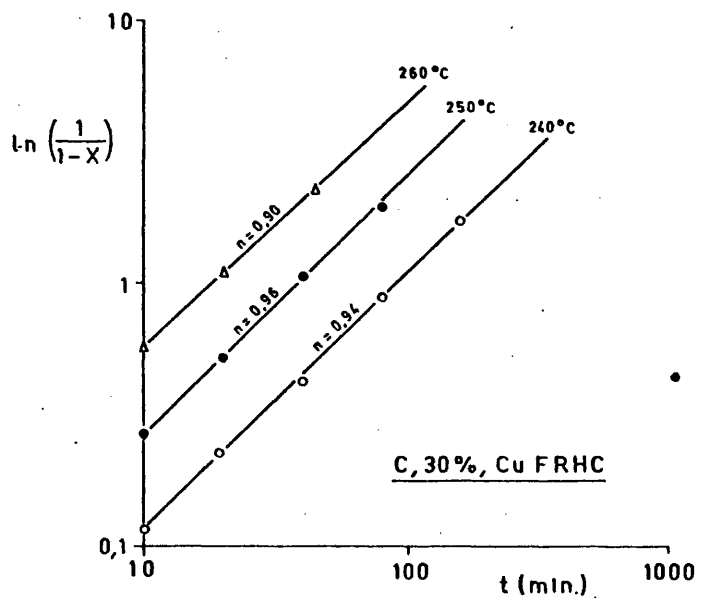


Fig. 27

TABLA V

Def. %	80						50					30					
Temp °C	150	160	170	180	185	190	180	190	200	210	220	210	220	230	240	250	260
ETP	1,3	1,5	1,3	1,3	-	-	1,1	1,3	-	1,5	-	0,9	0,9	0,9	0,8	-	-
OF	-	-	1,5	1,5	1,4	-	-	-	1,1	1,4	1,5	-	-	-	-	0,5	0,5
FRHC	-	1,4	1,4	1,4	-	1,4	-	-	1,3	1,3	1,3	-	-	-	0,9	0,9	0,9

En las Figuras 19 a 22 y 25 y 26, para deformaciones del 80 y 50 por ciento, se observa que, cuando X se acerca a la unidad, los valores experimentales se alejan de la linealidad, lo que indica que el proceso se hace más lento, en contra de lo que sucede para deformaciones de 30 por ciento. Como se ve, el exponente n está afectado por el grado de deformación, variando entre aproximadamente 1,5 y 1,3 para las deformaciones más grandes y entre 0,9 y 0,5 para las más pequeñas. Así mismo, este valor depende del material, pero no de la temperatura, siendo prácticamente constante para cada deformación.

3.5. RESULTADOS DE LA OBSERVACION MICROSCOPICA.

Diversos autores, tales como Haessner (8) y Cahn (6), han indicado que no se han hecho intentos serios de relacionar las microestructuras ópticas con las observadas por microscopía electrónica de transmisión, en el estudio de los mecanismos de nucleación.

En este estudio los resultados de microscopía óptica y microscopía electrónica de transmisión se consideran por separado, intentando luego combinar las dos en una interpretación única.

Para estos materiales y deformaciones se hizo un estudio paralelo por ambas técnicas. Las temperaturas de recocido fueron elegidas de tipo medio, siguiéndose el proceso de recuperación, sobre todo las primeras etapas.

3.5.1. MICROSCOPIA OPTICA.

Para seguir los cambios estructurales que acompañan a los procesos de recuperación, se intentó realizar las observaciones siempre en un mismo punto de la probeta. Desgraciadamente, esto no es posible, ya que al hacer reiterados pulidos y ataques químicos en una misma región la superficie de la probeta se corroe. Por ello, las preparaciones se realizaron en diversas regiones de la muestra, lo que obligó a multiplicar el número de observaciones, pudiendo así relacionar unas estructuras con otras, sin correr el riesgo de sacar conclusiones basadas en el estudio de muestras atípicas.

En el caso de las probetas deformadas un 80% puede observarse, Lámina IIa, que los granos están muy deformados y se han alargado mucho en la dirección de laminación, si bien conservan su individualidad. En algunas ocasiones, Lámina IIb, se han podido ver en este material acre pequeños granos recristalizados o núcleos de recristalización e, incluso, colonias de ellos, situados en antiguos bordes de grano o en regiones muy deformadas. Como es lógico

cuando estas probetas sufren algún tipo de recocido, los núcleos crecen y se multiplican. Así, en la Lámina IIIa, correspondiente a un cobre exento de oxígeno, deformado un 80% y recocido durante 3 minutos a 190°C, puede observarse una colonia de núcleos relativamente grandes. En la Lámina IIIb se presente el aspecto de una probeta de cobre ETP deformada un 80% y recocida 5 minutos a 190°C, en la que destaca, en medio del material acre, un grano ya de buen tamaño. A partir de estos tiempos de recocido la recristalización sigue el curso normal, es decir, los núcleos crecen a expensas de la matriz deformada hasta su completa ocupación. A simple vista no se observan direcciones preferentes de crecimiento de estos núcleos, que son prácticamente equiaxiales, lo cual no quiere decir que sus orientaciones no den lugar a una textura, tema que ha sido estudiado por numerosos autores pero que no es el objeto de este trabajo.

En el caso de deformaciones del 50% los antiguos granos están menos deformados, aunque presentan un cierto alargamiento en la dirección de laminación, Láminas IVa y IVb, sin detectarse la presencia de núcleos espontáneos.

Con los tratamientos térmicos aparecen núcleos que, Lámina Va, proliferan y crecen, sin que tampoco se observe que lo hagan en direcciones preferentes. En la Lámina Vb se muestra una probeta de cobre OF, deformada un 50% y recocida 10 minutos a 210°C, en la que se pueden apreciar numerosos núcleos de recristalización. En esta deformación las velocidades de nucleación y de crecimiento son menores que en el grupo del 80%.

LAMINA III



a.- Cobre OF, deformado 80% con 3 min. a 190°C, x400.



b.- Cobre ETP, deformado 80%, con 5 min. a 190°C, x400.

LAMINA IV



a.- Cobre ETP, deformado 50%, x 200.



b.- Cobre OF, deformado 50%, x 200.

LAMINA V



a.- Cobre OF, deformado 50% con 5 min a 210° C, x400.



b.- Cobre ETP, deformado 50% con 10 min. a 210° C, x 400.

En probetas deformadas 30 por ciento se observa una estructura poco distorsionada, Lámina VIa; que recuerda más una estructura recristalizada que una deformada, en la que el alargamiento en la dirección de laminación es casi inapreciable. Parece, por tanto, que en este caso la deformación no ha sido suficiente para alterar de forma notoria la estructura anterior del material.

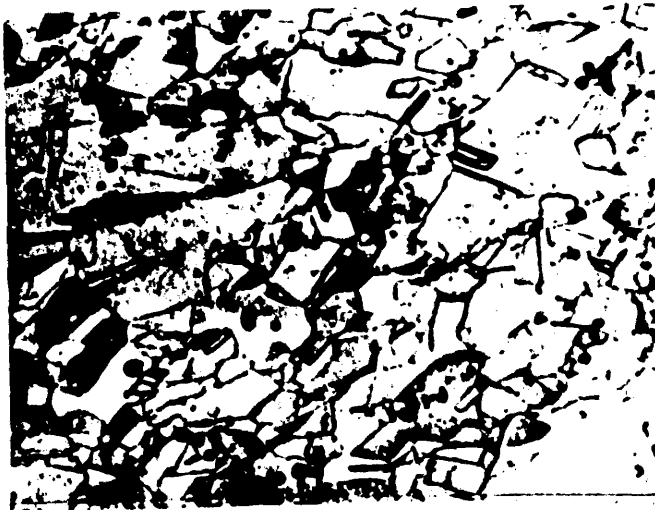
Para eliminar toda posible duda sobre si el material laminado estaba acre o no, se realizó un ensayo de difracción de Rayos-X en cámara de retroceso, observándose, Lámina VIIa, anillos difusos, lo que corresponde a material acre. Esta probeta, después de recocida 200 min. a 280°C , muestra anillos formados por manchas perfectamente definidas, cada una de las cuales corresponde a un grano libre de tensiones, Lámina VIIb, lo que demuestra que hay un auténtico proceso de recristalización.

En este grado de deformación, a diferencia de los anteriores, apenas se observan cambios estructurales para los tiempos de recocido en que normalmente se busca la evidencia de la nucleación. Tampoco se observan en ningún momento regiones con aspecto de núcleos de recristalización.

Pero en las Láminas VIb y VIIIa, a 800°C aumentos, se observan bordes curvos que podrían estar separando granos con distinta deformación, y avansasen a costa del más deformado, por un mecanismo de migración de bordes inducida por tensiones.

En la Lámina VIIIb se presenta un cobre ETP deformado 30 por ciento con 200 min. a 280°C , que es el correspondiente al diagrama VIIb, es decir ya recristalizado.

LAMINA VI

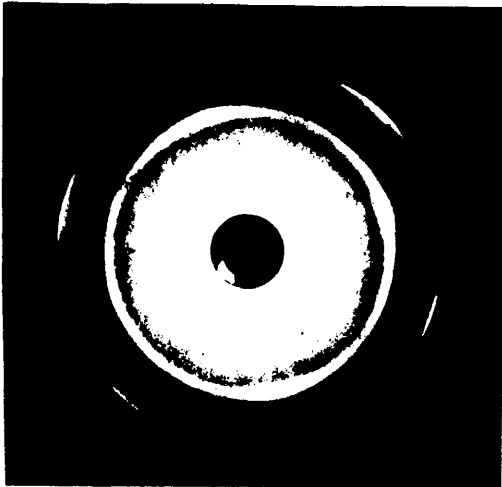


a.- Cobre OF, deformado 30%, x 400.

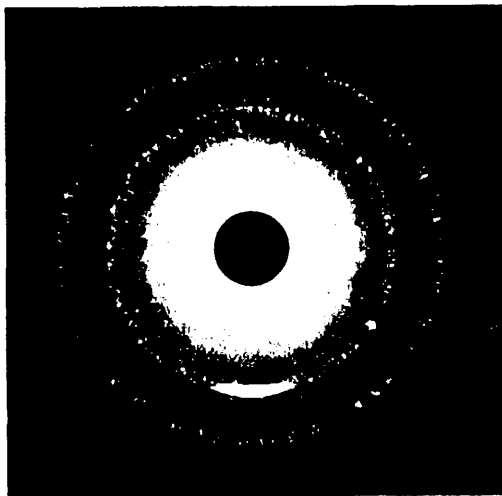


b.- Cobre ETP, deformado 30% con 13 min. a 280°C, x 800.

LAMINA VII



a.- Cobre ETP deformado 30%



b.- Cobre ETP, deformado 30% y recocido 200 min. a 280°C

LAMINA VIII



a.- Cobre OF, deformado 30% con 15 min. a 280°C, x 800.



b.- Cobre ETP, deformado 30% con 200 min. a 280°C, x 200.

En el cobre de afino térmico de alta conductividad, FRHC, se observa el mismo aspecto, para las deformaciones del 80,50 y 30 por ciento, que en los otros dos tipos de cobre, Láminas IXa, IXb y X.

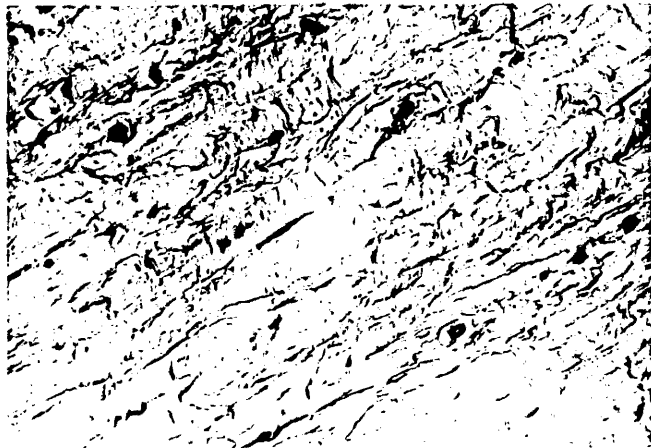
Las tres calidades de cobre se comportan de manera semejante y no se pueden distinguir diferencias entre ellas mediante la microscopía óptica.

De unas regiones de las probetas a otras se observan grandes diferencias. Cuando en unas áreas comienzan a detectarse núcleos, en otras ya se ha producido un notable crecimiento de los nuevos granos, lo cual se debe a que la laminación es un método de deformación bastante heterogéneo.

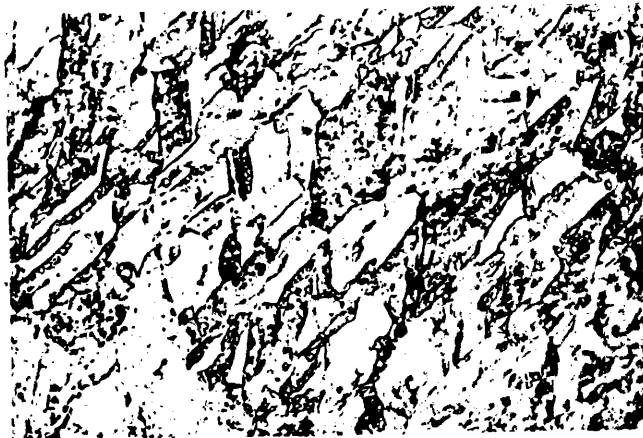
3.5.2. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION.

En el Apartado 1.2 se han comentado los inconvenientes de recocer en el propio microscopio. Los principales son los que a continuación se indican: El espesor de la probeta hace que las superficies libres afecten a la movilidad de los bordes de grano dando lugar a una notable elevación aparente de la temperatura de recristalización (33). Además, tales superficies constituyen sumideros de defectos reticulares, cuya influencia sobre una muestra masiva sería despreciable. En este trabajo se ha recurrido a recocer material masivo y luego cortar y adelgazar la muestra. No puede ocultarse que esta forma de proceder también tiene sus desventajas. Así, es posible que al adelgazar se produzcan relajaciones de las tensiones internas del material, lo que afectaría a la distribución de las dislocaciones. Además, se trabajó de tal manera que

LAMINA IX



a.- Cobre FRHC, deformado 80%, x 400.



b.- Cobre FRHC, deformado 50%, x 400.

-66-

LAMINA X



Cobre FRHC, deformado 30%, x 400.

la observación se hace siempre en el plano de laminación.

En el caso de las probetas con mayor deformación, es decir, 80 por ciento de reducción por laminación, la microscopía electrónica de transmisión revela una estructura constituida por pequeños subgranos, relativamente limpios de dislocaciones, separados entre si por subbordes difusos constituidos por marañas de dislocaciones. En la Lámina XIa, correspondiente a un cobre ETP deformado un 80 por ciento y sin ningún tipo de recocido, se aprecia una estructura de este tipo. En especial, la parte central de color claro está fraccionada en varios subgranos, cuyas fronteras de separación son difusas. Al estudiar este tipo de probetas por difracción de electrones los diagramas obtenidos han sido del tipo presentado en la Lámina XIb, constituidos por anillos en los que se sitúan algunas manchas brillantes, lo que es característico de materiales con un elevado grado de desordenación de la red cristalina.

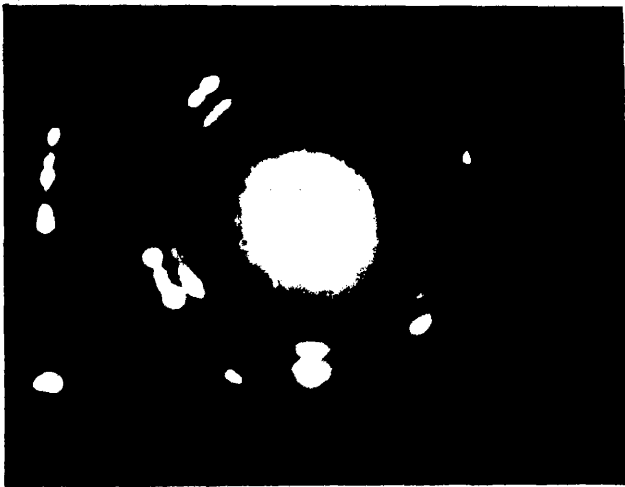
Excepcionalmente se encuentran al examinar probetas en las condiciones mencionadas, porciones de material cuya geometría recuerda mucho a la de los núcleos observados por microscopía óptica en estos mismos materiales. Así, en la Lámina XIIa, correspondiente a un cobre OF deformado un 80%, hay porciones de material delimitadas por bordes rectilíneos y nítidos semejantes, haciendo salvedad de la gran diferencia de tamaño, a los núcleos de recristalización visibles en la Lámina IIb.

Cuando se inician los recocidos, el aspecto del material se va modificando. Los subgranos adquieren un tono más claro, lo que es indicio de que hay un drenaje de dislocaciones en su interior, al mismo tiempo, los sub-

LAMINA XI



a.- Cobre ETP, deformado 80%, x 100000.

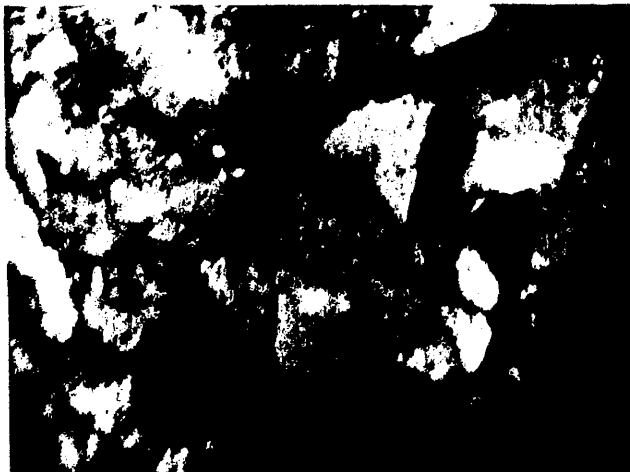


b.- Cobre OF, deformado 80%.

LAMINA XII



a.- Cobre OF, deformado 80%, x 40000.



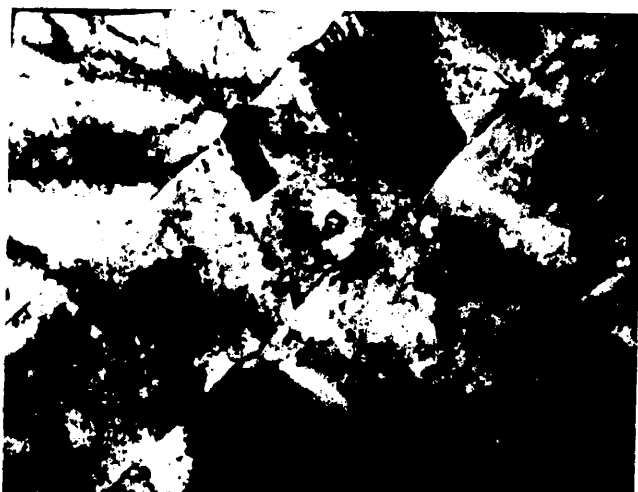
b.- Cobre OF, deformado 80% con 1 min. a 180°C, x 20000.

bordes se van haciendo más nítidos. Así, en la Lámina XIIb, correspondiente a un cobre OF deformado un 80 por ciento y recocido 1 minuto a 180°C , se observa un núcleo de recristalización bien definido, pero con tres tonalidades distintas en su interior, lo que indica que se ha formado por unión de tres subgranos entre los que han desaparecido los subbordes y en los que se han producido pequeñas rotaciones de la red cristalina hasta que todos tienen una orientación idéntica. El borde que delimita el núcleo de recristalización tiene ya el aspecto bien definido de un borde de grano de gran ángulo y parece capaz de desplazarse barriendo la matriz deformada y dando lugar a la recristalización propiamente dicha. Así, los núcleos se forman por coalescencia de subgranos. En la Lámina XIIIb, correspondiente a un cobre ETP deformado un 80% y recocido 3 minutos a 170°C , puede observarse en la parte superior izquierda varios subbordes en periodo de desintegración, lo que dará lugar a la coalescencia de subgranos y a la formación de un núcleo de recristalización. En resumen, al aumentar el tiempo de recocido del cobre deformado 80% los subbordes comienzan por hacerse más nítidos y terminan por desintegrarse.

Otra particularidad que se ha podido observar es que estos materiales, incluso para tiempos de recocido muy breves, presentan maclas de tamaño considerable. Así, en la Lámina XIIIa, correspondiente a un cobre OF recocido 2 minutos a 190°C , puede verse una macla de tamaño considerable rodeada de subgranos delimitados por subbordes todavía bastante difusos y en la Lámina XIVa se observa una macla ya creciendo.

La Lámina XIVb corresponde a un cobre OF deformado un 80% y reco-

LAMINA XIII



a.- Cobre OF, deformado 80% con 2 min. a 190°C, x 17000.



b.- Cobre ETP, deformado 80% con 3*min. a 170°C, x 40000.

LAMINA XIV



a.- Cobre ETP, deformado 80% con 7 min. a 170°C, x 21000.



b.- Cobre OF, deformado 80% con 7 min. a 180°C, x 36000.

cido 7 minutos a 180^o C. En ella se observan bordes de grano de gran ángulo y maclas bien definidas, lo que indica que en esta región del material se ha producido recristalización. Sin embargo, para tiempos y temperaturas iguales o superiores también se ha observado la estructura de subgranos, lo que hace pensar que de unos puntos a otros del material hay grandes diferencias de comportamiento, lo que debe atribuirse a la gran heterogeneidad introducida por la deformación.

Las probetas con deformación del 50 por ciento mostraron un comportamiento similar al comentado para las del 80%, siendo las diferencias más cuantitativas que cualitativas.

Así, en el estado deformado, presentan una estructura con abundantes dislocaciones acumuladas en subbordes. En la Lámina XVa se muestra el aspecto de un cobre ETP deformado 50 por ciento, donde se ve una matriz deformada con subgranos delimitados por subbordes difusos.

Los diagramas de difracción de electrones son similares a los de la Lámina XIb, no habiéndose detectado diagramas ordenados.

A diferencia de las probetas deformadas 80 por ciento, en estas muestras no se ha observado aparición espontánea de regiones con apariencia de núcleos, sino que éstos fueron apareciendo con los recocidos.

Ya al cabo de dos minutos de recocido a 210°C, Lámina XVb, enco-

LAMINA XV



a.- Cobre ETP, deformado 50%, x 28000.



b.- Cobre OF, deformado 50% con 2 min. a 210°C, x 14000.

bre OF, hay evidencia de formación de núcleos por coalescencia de subgranos.

Durante los primeros minutos de recocido, como se observa en la Lámina XVIIa, correspondiente a un cobre OF con 5 minutos de recocido a 210°C , la matriz presenta un aspecto más limpio, es decir, con menor densidad de dislocaciones, al mismo tiempo que los subbordes se han hecho más nítidos. En la Lámina XVIIb, correspondiente a la misma muestra, pero a mayor aumento, pueden apreciarse con claridad las agrupaciones discretas de dislocaciones que forman el subborde. La migración individual de estas dislocaciones dará lugar a la unión de los subgranos para formar núcleos de recristalización.

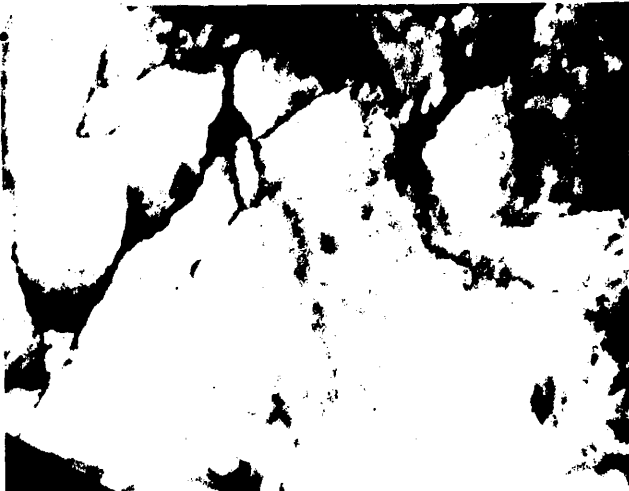
Al aumentar el tiempo de recocido, aumenta el número y tamaño de los núcleos como puede verse en la Lámina XVIIa correspondiente a un cobre ETP con 7 minutos a 200°C , y en la Lámina XVIIb, correspondiente a un cobre OF con 6 minutos a 210°C , al menos en lo que al tamaño se refiere.

En esta misma Lámina se observa que los núcleos de recristalización presentan maclas muy claras, así como en la Lámina XVIII.

En resumen, puede decirse que para deformaciones del 50 por ciento los fenómenos observados son cualitativamente los mismos que para deformaciones del 80 por ciento, si bien los procesos son más lentos.

El estudio mediante microscopía electrónica de transmisión de los materiales deformados un 30% indica que estas probetas se comportan de forma claramente diferente a las que tienen mayor grado de deformación. Esto no puede sor-

LAMINA XVI



a.- Cobre OF, deformado 50% con 5 min. a 210°C, x 24000.

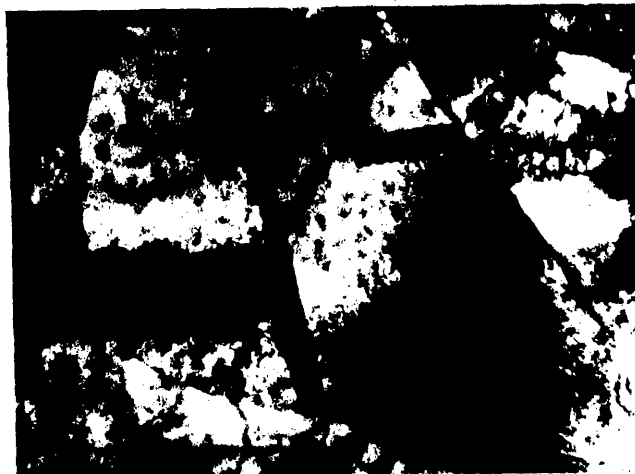


b.- Cobre OF, deformado 50% con 5 min. a 210°C, x 40000.

LAMINA XVII



a.- Cobre ETP, deformado 50% con 7 min. a 200°C, x 14000.



b.- Cobre OF, deformado 50% con 6 min. a 210°C, x 24000.



-78-

LAMINA XVIII



Cobre OF, deformado 50% con 15 min. a 210°C, x 14000.

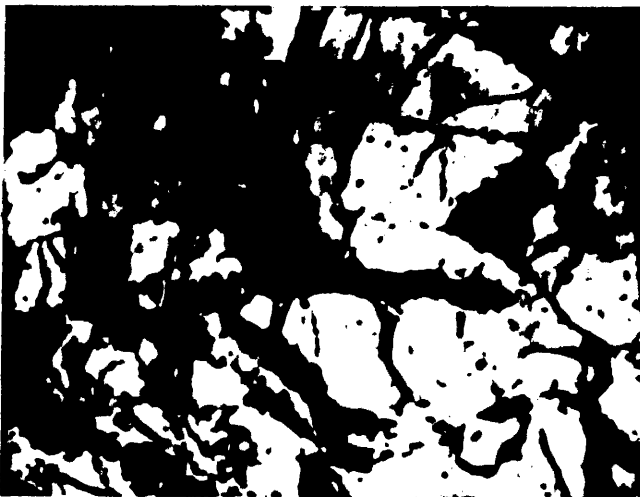
prender, puesto que ya se ha visto en lo que antecede que su comportamiento es anómalo. Recuérdese, por ejemplo, que sus energías de activación son muy altas, que su exponente n en la ecuación de Avrami es muy bajo y que su aspecto al estudiarlas por microscopía óptica es diferente.

Las muestras, que mediante microscopía óptica presentaban un aspecto solo ligeramente distorsionado, muestran por microscopía electrónica, Lámina XIXa, diferencias de tonalidad de unas regiones a otras, lo que parece indicar que existen diferencias en la densidad de defectos. Así en la Lámina XIXb correspondiente a cobre OF deformado un 30% y sin ningún tipo de recocido, puede observarse una macla procedente de la estructura previa a la deformación, bien conservada pero con diferencias de tonalidad que parecen indicar una mayor densidad de defectos a la derecha de frontera de macla. Los diagramas de difracción de electrones obtenidos sobre estas probetas indican un bajo nivel de deformación, ya que son diagramas de manchas ordenadas y no de anillos o con asterismo. Un ejemplo se muestra en la Lámina XXa, en que la difracción de electrones realizada sobre cobre ETP laminado un 30% y sin recocer, corresponde a una orientación (211).

En esta deformación no tiene lugar ningún proceso de nucleación, pero en el periodo en que no se observan cambios estructurales puede tener lugar un proceso de restauración que no se detecta pero es previo siempre a la recristalización.

El aspecto tras 5 minutos de recocido a 255°C, Lámina XXb, es de granos bien constituidos. Se detectan diversas evidencias de migración de bor-

LAMINA XIX

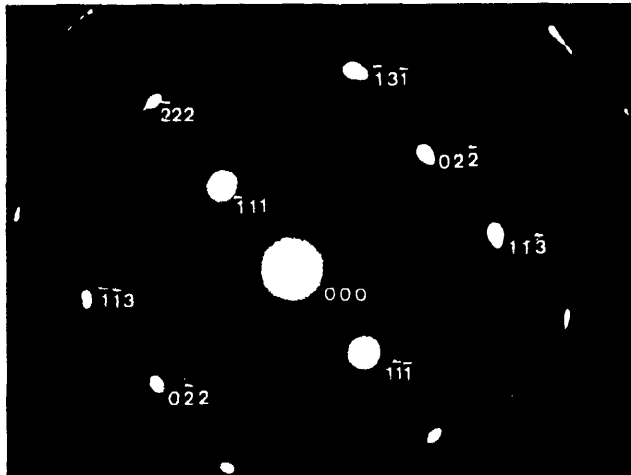


a.- Cobre 0F, deformado 30%, x 30000.



b.- Cobre 0F, deformado 30%, x 13000.

LAMINA XX



a.- Cobre ETP, deformado 30%.



b.- Cobre OF, deformado 30% con 5 min. a 255°C, x 40000

des inducida por tensiones, Lámina XXIIa, XXIIb y XXIIc, al observarse bordes de grano curvos que separan zonas de distinta tonalidad. Es decir, regiones con distinta densidad de defectos. Debido a este gradiente de deformación el borde avanzará a costa del grano más deformado.

En la Lámina XXIIb se observa ya una estructura perfecta tras 15 minutos a 270°C.

LAMINA XXI

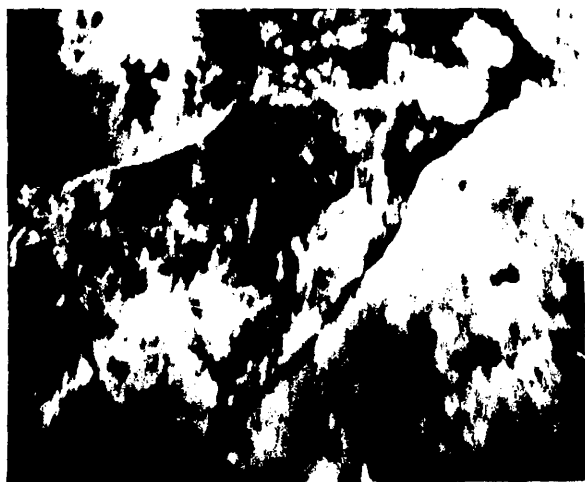


a.- Cobre OF, deformado 30% con 10 min. a 260°C, x 13000.



b.- Cobre OF, deformado 30% con 10 min. a 255°C, x 40000.

LAMINA XXII



a.- Cobre ETP, deformado 30% con 10 min. a 260°C, x 14000.



b.- Cobre OF, deformado 30% con 15 min. a 270°C, x 18000.

4. DISCUSION.

Los resultados obtenidos indican que la recuperación del cobre tiene lugar según distintos mecanismos, dependiendo de que su deformación sobrepase o no un cierto valor. Para las deformaciones comprendidas entre el 80 y el 40 por ciento, el comportamiento es diferente al de las deformaciones menores, por lo que las estudiaremos por separado.

Por el contrario, la calidad del cobre, dentro de los tres tipos estudiados, tiene solo influencia cuantitativa.

4.1. DEFORMACIONES COMPRENDIDAS ENTRE EL 80 Y EL 40 POR CIENTO.

Dentro de este grupo se observa una similitud de comportamiento, tanto por la constancia de sus energías de activación y de su coeficiente de Avrami, como por las observaciones metalográficas.

Las energías de activación calculadas a partir de los datos experimentales de variación de la resistencia eléctrica, para estas deformaciones, son constantes dentro de cada calidad de cobre.

Su valor es de 1,2 eV para el cobre electrolítico tenaz, valor que coincide con el de la energía para la autodifusión a través de borde de grano en cobre (34). Este mecanismo es el responsable de la migración de bordes de gran ángulo en materiales puros, o en aquellos donde la recristalización

no está afectada por las impurezas, por el cual los átomos que están a un lado del borde pasan a la configuración propia del otro lado (35), dando lugar al desplazamiento de dicho borde.

Es llamativo que este cobre, que tiene 263 ppm de oxígeno, solo requiera una energía de activación igual a la de un material puro. Pero en los trabajos más recientes (36) se estima que la solubilidad del oxígeno en cobre es del orden de $3 \cdot 10^{-4}$ % en masa, por lo que prácticamente, todo el oxígeno estará formando Cu_2O . Y por experiencia se sabe que los precipitados de Cu_2O no tienen efecto sobre la recristalización del cobre, tal como señalan Haessner (8) y Stüwe y Lücke (26).

Para el cobre exento de oxígeno el valor de la energía de activación se eleva en unas décimas de eV, a 1,6 eV, lo cual puede sorprender en principio, dado que este material es mucho más puro que el ETP. Sin embargo, su contenido en azufre es alto para un cobre de ésta calidad, y ya MacLean (37) señala la gran afinidad de este elemento con el borde de grano en cobre, al que rebaja su energía libre. El azufre situado en el borde de grano se desplaza solidariamente con él, pero a costa de reducir su velocidad.

En este caso, no sería la autodifusión a través de borde de grano el mecanismo de recristalización, sino que ahora las impurezas serían las responsables del cambio de mecanismo de recristalización.

La impureza actúa sobre el borde de grano con una energía de interacción que depende de su valencia química y su radio atómico, rebajando la energía libre del borde de grano y siendo arrastradas por éste en su movimien-

to, dando lugar a una fuerza que reduce su velocidad. Esta fuerza es función de numerosas variables, tales como orientación y velocidad del borde de grano, fracción recristalizada, temperatura, etc.

El azufre es señalado como un inhibidor de la recristalización del cobre por diversos autores (37) (38).

Para el cobre de afino térmico de alta conductividad el valor de la energía de activación es 1,4 eV, más elevado también que para el ETP que se comportaba como puro. En este cobre las impurezas principales son: óxigeno, plomo, estaño y plata, tal como se observa en el Apartado 2.1.

El óxigeno, como ya hemos comentado para el cobre ETP, no ejerce acción alguna sobre la recristalización.

El plomo, debido a su gran radio atómico, es repelido por el borde de grano del cobre según indican diversos autores (37)(38) (40), por lo que no afecta a la recristalización.

El estaño y la plata si ejercen acción sobre el movimiento del borde de grano, por tanto debe pensarse que son estas las impurezas responsables del aumento de las energías de activación, al actuar sobre el borde de grano en movimiento (41)(42)(43).

El ajuste de Avrami, correspondiente a estas deformaciones grandes, da unos coeficientes n entre 1,1 y 1,5 para los tres tipos de cobre, presentando rectas paralelas que pierden su linealidad al ir acercándose X a la unidad; es decir, al irse completando la recristalización primaria, lo que indica un

cambio de cinética, que bien podría ser debido a crecimiento de grano. Estos valores de n , según Avrami (4) corresponden a procesos de recristalización solapados con restauración, lo que es muy probable en este caso por ser la laminación un proceso de deformación muy heterogéneo. Según Rosen (44) estos valores de n corresponden a procesos con restauración dinámica, lo que no contradice que haya solapamiento.

Tampoco por las técnicas metalográficas se detectó diferencia alguna entre los tres tipos de cobre para estas deformaciones.

Así, para las deformaciones del 80 por ciento, por microscopía óptica, se observa una estructura muy distorsionada en la dirección de laminación, y se detectan núcleos espontáneos, Lámina IIa. Al recocer los núcleos proliferan y aumentan de tamaño, Lámina III.

Por microscopía electrónica de transmisión se observa una estructura de subgranos separados por marañas de dislocaciones, Lámina XIa. También por este método se detectaron regiones con aspecto de núcleos de recristalización, Lámina XIIa.

Por tanto, puede concluirse que el material sufre una cierta recuperación de propiedades durante la deformación, recuperación debida a la reordenación de dislocaciones formando marañas, lo que implica un fenómeno de escalada. Normalmente, la escalada requiere una alta energía de activación pero, como se verá un poco más adelante, esto no es así cuando hay exceso de vacantes. Dado que durante la deformación se produce un gran número de vacantes, se explica que exista restauración dinámica. Este fenómeno ha sido observado fre-

cuentemente en materiales muy deformados a temperaturas inferiores a 0,6 veces la de fusión, en especial en aquellos cuya energía de falta de apilamiento es alta (8). A este respecto debe hacerse notar que el cobre ha sido considerado durante mucho tiempo como un metal de baja energía de falta de apilamiento, pero los estudios más recientes (45) indican que pudiera ser elevada.

Además, como las impurezas dan lugar a que la deformación produzca mayor número de dislocaciones, éstas están más próximas entre sí, lo que facilita la formación de subgranos (6). Así, en cobre puro no se han observado subgranos (45) al contrario de lo que sucede cuando este material ha sido impurificado. Por tanto, la presencia de impurezas facilita la restauración dinámica. El hecho de que en este trabajo se encuentre un coeficiente de Avrami próximo a 1,5 confirma la afirmación de Rosen (44) de que para estos valores de n hay restauración dinámica.

Una vez alcanzada la energía de activación necesaria para la migración de vacantes y debido al exceso de éstas que hay en el material deformado (17) (47) se activa la escalada de dislocaciones dando lugar, espontáneamente, a la formación de núcleos. Según Novikov (48) se trata de un proceso de relajación, siendo su fuerza impulsora la diferencia entre la alta energía de una dislocación en un borde de pequeño ángulo respecto de otra en uno de gran ángulo, Cottrell (49).

La formación de núcleos puede tener lugar por un mecanismo como el propuesto por Cahn (6), actualmente defendido por Dillamore (8), o por el de Hu (21). Según el primero, la formación de un núcleo ocurriría por migra-

ción de subbordes al acumularse en ellos suficiente número de defectos como para perder su carácter de pequeño ángulo y poder emigrar. El de Hu propone que la formación de un núcleo tiene lugar por coalescencia de un grupo de átomos que rotarían eliminando su desorientación común y desintegrando sus subbordes comunes por migración individual de las dislocaciones que los constituyen.

En este trabajo se vió claramente este mecanismo, como muestran diversas micrografías, Láminas XIIb y XIIIb. Además, este mecanismo justifica la existencia del periodo de incubación necesario para que tenga lugar la coalescencia de suficiente número de subgranos para formar un núcleo.

Tras la formación del núcleos se inicia la recristalización o desplazamiento de bordes de gran ángulo barriendo la estructura deformada.

En el material deformado 50 por ciento tiene lugar el mismo proceso que en el deformado 80%, pero con un cierto retraso debido a que su energía almacenada, que es la fuerza impulsora de la recristalización, es menor. Láminas XVb y XVI.

Así, el proceso que tiene lugar es: Restauración dinámica durante la deformación, con formación de subgranos facilitada por la presencia de impurezas. Estos subgranos, de manera espontánea, forman núcleos de recristalización por un mecanismo de coalescencia. Tras esto tiene lugar el proceso de recristalización, para el cual el ETP se comporta como puro, mostrando una energía de activación correspondiente a autodifusión a través de borde de grano. El OF y el FRHC presentan mayores energías a causa de la interacción de

las impurezas con el borde de grano en movimiento. De ellas, el azufre parece la más activa, lo que explica que la energía del OF sea superior a la del FRHC.

4.2. DEFORMACIONES DEL 30 POR CIENTO.

En este grupo también se observa una constancia de comportamiento en los tres cobres.

Las energías de activación son más altas que las de los mismos cobres con deformaciones más grandes, Tablas III, IV y V. Así, este valor en el cobre ETP es de 1,8 eV que es el mismo que Friedel (34) da para la autodifusión en la red de cobre. En el cobre OF este valor es de 2,2 eV para una deformación del 30%, mientras que para el deformado el 20%, que excepcionalmente fué estudiado, la energía de activación es de 2,3 eV, lo que se aproxima al valor de la difusión del azufre en cobre que según Philibert (50) es de 2,4 eV. En el caso del cobre FRHC la energía determinada es de 2,0 eV, igual a la dada por el autor antes citado para la difusión de plata en cobre.

Las energías de activación para la deformación del 30 %, son superiores en 0,6 eV a las calculadas para las deformaciones mayores. Este valor es el encontrado en la bibliografía para la migración de vacantes en cobre (47) (50), que es la última fase de la restauración.

Por su parte el ajuste de la cinética de recuperación a una ecuación del tipo propuesto por Avrami es bueno, y no se observa que al acercarse X a la unidad se produzca ninguna desviación de la linealidad, Figuras 23, 24 y 27, lo que parece indicar que toda la recuperación se debe a procesos de

restauración y recristalización primaria, ya que estos son los supuestos introducidos en la ecuación citada. El exponente n calculado de las curvas tiene valores comprendidos entre 1 y 0,5. Christian (5) hizo un estudio del significado de este exponente del que se puede deducir que valores de n tan bajos como los indicados solo pueden atribuirse a fenómenos controlados por difusión, en los que no tiene lugar la nucleación. Parece, por tanto que el proceso estudiado corresponde a restauración y recristalización controladas por difusión, sin aparición de núcleos.

La microscopía óptica muestra en estas deformaciones una estructura de granos poco distorsionados, Lámina VIa, con aspecto de recristalizados. La microscopía electrónica de transmisión da imágenes con el mismo aspecto, Lámina XIXb, sin el menor indicio de subgranos. Por ello se pensó que para estas deformaciones quizás no se alcanzase la deformación crítica necesaria para que tenga lugar la recristalización. Pero el material recuperaba bastante resistencia eléctrica, un 11%, por lo que se comprobó su estado por difracción de rayos X, Láminas VIIa y VIIb, donde se presentan los resultados obtenidos sobre una probeta deformada antes y después de sufrir los tratamientos térmicos precisos para recuperar toda la resistencia eléctrica. Lo que demuestra que ha habido un proceso de recristalización.

En ningún momento se detectaron áreas con aspecto de núcleos de recristalización o indicio alguno de nucleación. Parece por ello, que se alcanzó la deformación crítica necesaria para que el material pueda recristalizar, pero ésta era insuficiente para producir la elevada densidad de dislocaciones,

del orden de 10^{10} cm^{-2} (8), requerida para la creación de núcleos.

Entonces tiene lugar un proceso de recristalización por migración de bordes inducida por tensiones, pues es probable que tras la deformación queden dos granos adyacentes deformados en distinta proporción. Este mecanismo de recristalización fué propuesto por Beck y Sperry (23) sobre bases experimentales obtenidas por microscopía óptica, y por Bailey y Hirsch (24)(25) valiéndose de la microscopía electrónica de transmisión. Las Láminas VIb y XXIa muestran, por ambas técnicas, evidencias de movimiento de bordes de gran ángulo inducido por tensiones.

Pero antes de la recristalización ha de tener lugar un proceso de restauración que, para deformaciones del 30%, no hay razón para suponer que sea dinámico. Esta restauración consistirá principalmente en eliminación de vacantes, lo que explica que las energías de activación de la recuperación sean superiores en 0,6 eV a las de materiales con mayor deformación y restauración dinámica. En efecto, la energía de activación de la migración de vacantes, último escalón de la restauración, es de 0,6 eV en el caso del cobre (47) (50).

Las impurezas tienen el mismo efecto que en las deformaciones mayores: aumentan la componente de restauración y retardan el movimiento del borde de grano en la recristalización.

Así, parece que para ésta deformación el material queda poco distorsionado y con los tratamientos térmicos tiene lugar, primero, la restauración, con una energía de activación próxima a 0,6 eV, y luego la recristali-

zación, que está afectada por las impurezas, en la misma forma que en las deformaciones mayores. No tiene lugar ningún tipo de nucleación por no alcanzarse el umbral mínimo de densidad de dislocaciones necesario para ello. La migración de bordes inducida por tensiones es debida a la diferencia de densidad de dislocaciones a un lado y otro de los bordes de grano que permanecen de la estructura previa a la deformación.

Respecto de la deformación del 20 por ciento no se pueden hacer muchas conjeturas sobre sus efectos, pues solo se ha estudiado en el cobre OF. Para ella se observa, respecto a la del 30% del mismo material, que la energía de activación es 0,1 eV mayor. Este valor es el dado por la bibliografía para la migración de intersticiales en cobre (6) (34) (47), mecanismo previo a la migración de vacantes en el proceso de restauración. Por lo que podría ser que este proceso tuviese lugar durante la deformación en el cobre laminado 30%, y no así en el laminado 20%, sumándose en este último caso su energía de activación a la energía total. Sin embargo, estas variaciones de la energía de activación están dentro del error experimental, Apartado 2.5, por lo que las conclusiones basadas en ellos son poco fiables.

4.3. DISCUSION GENERAL.

El análisis de la recuperación de propiedades de un metal deformado en frío plantea problemas difíciles de resolver. Por una parte, puede considerarse la recuperación desde un punto de vista termodinámico, en el que lo importante son las etapas en que se va eliminando la energía almacenada en el

material, etapas que en el caso más complicado pueden ser: Eliminación de intersticiales, trivacantes, divacantes, monovacantes, dislocaciones y bordes de grano. Todas estas etapas no siempre pueden estudiarse por separado, ya que algunas solapan. Además, también hay pérdidas de energía debidas a reordenación de los defectos. Otra forma de estudiar el problema es de tipo fenomenológico, en cuyo caso la recuperación se divide en restauración, nucleación, recristalización, crecimiento de grano, etc. Observese que en el primer caso no se menciona para nada la nucleación, a causa de que este proceso consiste únicamente en que el material se disponga de tal manera que existan bordes de gran ángulo capaces de moverse barriendo la matriz deformada, por lo que la nucleación no siempre implica eliminación de energía almacenada.

Desde un punto de vista energético, la restauración abarca todos los procesos previos al movimiento de bordes de gran ángulo. Por tanto, su energía de activación es la suma de numerosos terminos:

$$Q = E_{mi} + \dots + E_{mmv}$$

donde E_{mi} es la energía de activación necesaria para la migración de intersticiales, del orden de 0,1 eV en cobre (6) (34) y E_{mmv} la de monovacantes, etc.

En ocasiones, algunos de estos procesos parciales ya suceden durante la deformación del material, dando cierta componente de restauración dinámica, tal como se ha visto en lo anteriormente expuesto. Así, en las deformaciones mayores la restauración dinámica es total y en el caso del 30 y 20 por ciento, la deformación no ha sido suficiente para ello, pero si para que tenga lugar una parte de la misma. En las del 30 por ciento es muy posible que se produzca

migración de intersticiales, ya que su energía de activación es muy baja, del orden de 0,1 eV. Cottrell (49) ha propuesto que la energía de activación de la restauración es una función decreciente de la deformación, que viene dada por una ecuación del tipo:

$$Q_r = Q (1 - F (\epsilon)) \quad /3/$$

donde Q_r es la energía de activación de la restauración medida para una deformación dada; $F(\epsilon)$ una función de la deformación, creciente con ésta, y Q una constante, que sería la energía de activación de los procesos implicados en ella. Como ésta energía de activación es suministrada, en ocasiones, de forma total o parcial, por la deformación resulta imposible su determinación por los métodos usuales de medida.

En este trabajo se ha encontrado que los materiales con deformaciones mayores tienen energías de activación de la recuperación menores que los deformados 30 por ciento, siendo la diferencia de aproximadamente 0,6 eV, que es la energía de activación para la migración de vacantes. Esto se debe a que en el primer caso no se ha medido la energía de activación de la restauración producida por migración de vacantes por haber tenido ésta lugar durante la deformación y por tanto fuera de control.

Según Li (22) la energía de activación de la restauración se incrementa al incrementarse su proporción respecto de la recristalización, acercándose su valor al de la energía de activación para la autodifusión en la red. Por su parte Channon y Walker (12) observan en su trabajo, cuyos resultados

se han representado en la Figura 2, una tendencia de la energía de activación de la recristalización hacia el valor de la energía de autodifusión en la red al disminuir el grado de deformación, lo que implica un aumento de la propagación de la restauración. Los resultados experimentales del presente trabajo, conducen a ideas concordantes con Li y Channon y Walker, siempre que se considere que no se trata únicamente de la energía de activación de la restauración o de la recristalización, sino de la de todo el proceso de recuperación, la cual tiende al valor de la energía de activación del proceso de autodifusión en la red al aumentar la magnitud medible. Energía, ésta, que según Viswanathan (35) corresponde con la necesaria para el movimiento de bordes de pequeño ángulo constituidos por dislocaciones que conservan su individualidad.

Por todo lo anterior puede deducirse que la energía de activación para el proceso de recuperación de propiedades responde de una ecuación del tipo:

$$E_a = U + Q (1 - F(\epsilon)) \quad /4/$$

de acuerdo con la ecuación de Cottell /3/. En la ecuación /4/:

E_a es la energía de activación total del proceso de recuperación, varía desde el valor de la energía de activación de la difusión a través del borde de grano, cuando hay restauración dinámica, hasta el de la energía para la difusión en la red, cuando la deformación es pequeña y no origina restauración dinámica. U es la energía de activación de la recristalización, que depende únicamente de la pureza del material, pero no de su grado de deformación. Su valor corresponde al de la energía de activación de la migración de bordes de gran ángulo.

Q es la energía de activación del proceso completo de restauración.

$F(\epsilon)$ es una función de la deformación que varía desde 0, cuando no existe restauración dinámica, hasta 1, cuando toda la restauración sucede durante la deformación.

Las energías de activación de la recuperación se pueden representar esquemáticamente en la forma de la Figura 28, donde:

AB es la energía de activación para la migración de intersticiales y

CD es la energía de activación para la migración de vacantes,

constituyendo ambos procesos, más otros intermedios, tales como eliminación de trivacantes, etc, la fase de restauración.

En EF, una vez superada la energía de activación de la migración de vacantes, tiene lugar la nucleación, la cual requiere tiempo - el periodo de incubación -.

FG es la energía de activación para la migración de bordes de gran ángulo,

tras lo cual el material queda en una posición H de mínima energía. Posteriormente puede haber otros fenómenos que también rebajan la energía, tales como crecimiento, recristalización anómala, etc.

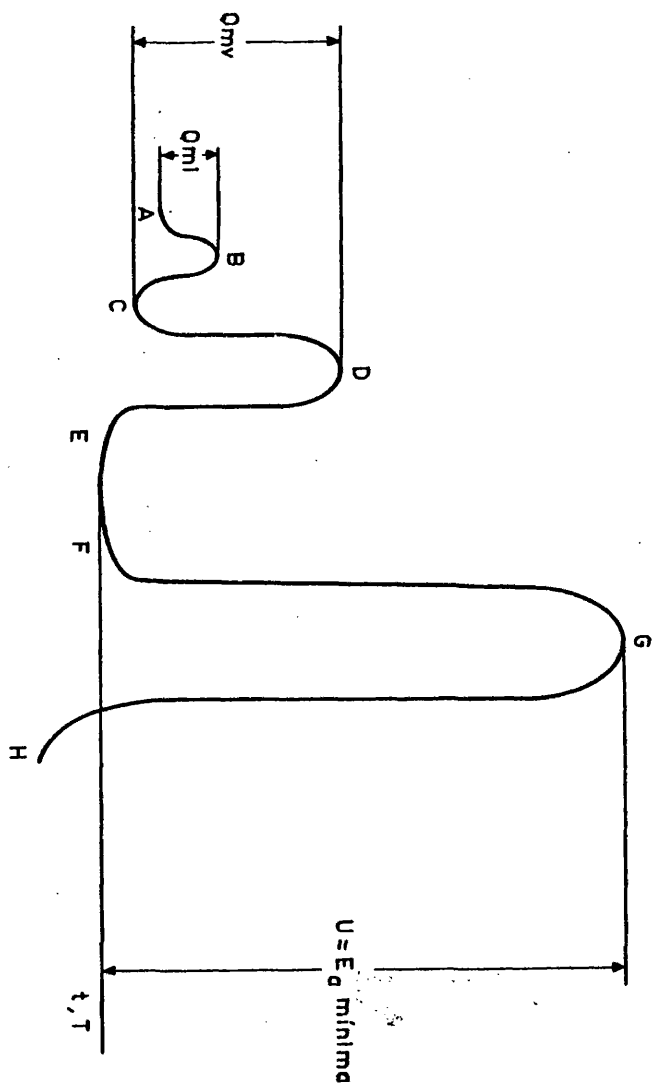


Fig. 28

5. CONCLUSIONES.

A la vista de los resultados obtenidos y de las observaciones realizadas, así como de estudios comparativos con los datos e ideas hallados en la bibliografía, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1.- Los mecanismos de nucleación de los cobres estudiados dependen del grado de deformación. Existe una deformación crítica, del orden del 40 % de reducción por laminación, por encima de la cual la nucleación tiene lugar por un mecanismo de coalescencia de subgranos. Para deformaciones menores no hay nucleación.

Para deformaciones entre el 40 y el 80 por ciento:

- 2.- Hay restauración dinámica con formación de subgranos.
- 3.- La formación de núcleos de recristalización, a partir de estos subgranos, no requiere energía de activación.
- 4.- La recristalización, para el cobre ETP, tiene una energía de activación de $1,2 \pm 0,2$ eV que es igual a la energía de activación de autodifusión a través de borde de grano.
- 5.- La recristalización, para los cobres OF y FRHC, tiene una energía de activación superior a la del ETP a causa de que el borde de grano arrastra ciertas impurezas al moverse.

Para deformaciones del 30 por ciento:

- 6.- No hay restauración dinámica. La eliminación de vacantes en exceso requiere una energía de activación de $0,6 \pm 0,2$ eV.
- 7.- La recristalización tiene lugar por un mecanismo de desplazamiento, inducido por tensiones, de los bordes de grano primitivos.
- 8.- La energía de activación de la recuperación para el cobre ETP es de $1,8 \pm 0,2$ eV, equivalente a la de autodifusión en la red. Para el cobre OF es de $2,2 \pm 0,2$ eV, que corresponde a la de la difusión de azufre en cobre. Y para el cobre FRHC es de $2,0 \pm 0,2$ eV, del mismo orden que la de la difusión de plata en cobre.
- 9.- Las energías antes mencionadas son suma de la energía de activación de la restauración más la energía de activación de la recristalización.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- F.A. Calvo, La España de los Metales. Ed. CSIC, Madrid 1964.
- 2.- I.I. Betcherman, Progress in Metal Physics, Vol. 2. Ed. B. Chalmers.
Butterworths. Londres, 1950.
- 3.- R.A. Vandermeer y P. Gordon, en Recovery and Recrystallization. L. Himmel,
Interscience, Nueva York 1963.
- 4.- Progress in Metal Physics, Vol. 3. B. Chalmers. Butterworths. Londres 1950.
- 5.- J.W. Christian, Transformations in Metals and Alloys. Pergamon Press.
Oxford 1965.
- 6.- R.W. Cahn, Physical Metallurgy. North-Holland. Amsterdam 1965.
- 7.- J.E. Burke y D. Turnbull. Progress en Metal Physics, Vol. 3.B. Chalmers.
Butterworths. Londres 1950.
- 8.- F. Haessner, Recrystallization of Metallic Materials. Riederer-Verlag.
Stuttgart 1978.
- 9.- F. Haessner, U. Jakubowski y M. Wilkens, Trans. Metal. Soc., AIME, 236
(1966) 228.
- 10.- R.W. Chan en Recrystallization, Grain Growth and textures. H. Margolin.
American Society for Metals, Seminar 1965. Ohio 1966.
- 11.- J.E. Bailey, Phil. Mag. 5 (1960) 883.

- 12.- P. Cotterill y P.R. Mould, Recrystallization and Grain Growth in Metals.
Surrey University Press. Glasgow 1976.
- 13.- C.A. Veerbrak y W.G. Burgers, Act. Met., 5 (1957) 765.
- 14.- J.W.H.G. Slakhorst, Act. Met., 23 (1975) 301.
- 15.- C.A. Veerbrak, Act. Met., 6 (1958) 561.
- 16.- R. Gotthardt, G. Hoschek, O. Reimold y F. Haessner. Texture, 1 (1972) 99.
- 17.- R.K. Ray, W.B. Hutchinson y B.J. Duggan, Act. Met., 23 (1975) 831.
- 18.- J.L. Walker y E.F. Koch, Act. Met., 11 (1963) 923.
- 19.- A.H. King y D.A. Smith, Metal Sc., 2 (1979) 113.
- 20.- M. Schweizer y W. Form, Journal Inst. Met., 11 (1973) 24.
- 21.- H. Hu en Recovery and Recrystallization, L. Himmel. Ed. Interscience,
Nueva York, 1963.
- 22.- J.C.M.Li. en Recrystallization, Grain Growth and textures. H. Margolin.
American Society for Metals, Seminar 1965. Ohio 1966.
- 23.- P.A. Beck y P.R. Sperry, J. Appl. Phys. 21 (1950) 420.
- 24.- J.E. Bailey, Electron Microscopy and Strength of Crystals. Ed. Interscience
Londres 1963.
- 25.- P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley y M.J. Whelan, Electron
Microscopy of thin Crystals. Ed. Elviesier. Amsterdam 1968.
- 26.- H.P. Stüwe y K. Lücke en Recovery and Recrystallization. L. Himmel, Inters-
cience, Nueva York 1963.
- 27.- J. Hernáez, J.J. Regidor y M. Torralba. Rev. Met., 1 (1965) 5.
- 28.- M. Torralba y J.J. Regidor, Rev. Met., 3 (1971) 201.

- 29.- A. Okada, H. Mitsuji y H. Nakaé, Trans. Japan Inst. Metals, 6 (1974) 417.
- 30.- W. Homminger y F. Haessner. Proceedings of the 5 conference on Thermal Analysis (1977) 108.
- 31.- J. Piqueras y R. González Amado, comunicación privada.
- 32.- J. Hernández, J.J. Regidor y M. Torralba, Rev. Met., 1 (1964) 5.
- 33.- J.A. Belk y A.L. Davies. Electron Microscopy and Microanalysis of Metals. Ed. Elviesier, Amsterdam 1968.
- 34.- J. Friedel, Dislocations, Ed. Pergamon Press, Oxford 1974.
- 35.- R. Viswanathan y C.L. Bauer, Act. Met., 21 (1973) 1099.
- 36.- A. Rabinovitch, J.Phys. F. Metal Phys, 7 (1977) 1853.
- 37.- D. Maclean, Grain Boundaries in Metals. Clarendon Press. Oxford 1957.
- 38.- G. Armstrong, Journal Inst. Metals, 99 (1971) 325.
- 39.- M.I. Tsypin. Fiz. Khim. Obrad. Mater, 2 (1978) 99.
- 40.- V.A. Gorbachev, S.M. Klotsman y Ya. A. Rabovskii. Fiz. Met. Metalloved 44 (1977) 214.
- 41.- C.H. Pitt, P.L. Tayler y D.L. VanWayower Met. Trans. A, 10 (1979) 809.
- 42.- G. Häuszler. Trans. JIM 9 (1968) 790.
- 43.- P. Messiem. Metallurgie XVI (1976) 84.
- 44.- A. Rosen, M.S. Burton y G.V. Smith, Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964) 205
- 45.- E. Votova. Acta Met., 9 (1961) 870.
- 46.- F.W. Young y N. Cabrera J. Appl. Phys, 28 (1957) 777.
- 47.- D. Hull, Introduction to Dislocations. Pergamon Press. Oxford 1969.
- 48.- I. Novikov, Theory of the heat treatment of Metals. Mir. Moscú 1978.

49.- A.H. Cottrell. Dislocations and Plastic Flow in Crystals. Clarendon Press
Oxford 1956.

50.- J. Philibert y Y. Adda, La Diffusion dans les Solides. Sciences et Tech-
niques Nucléaires. Paris 1966.

Asunción García Escorial

