

RECRISTALIZAÇÃO DE METAIS ⁽¹⁾

JORGE A. SABATO ⁽²⁾

1. INTRODUÇÃO

Ao aceitar o honroso convite que me formulara a Associação Brasileira de Metais para proferir esta conferência em seu XVII Congresso Anual, três razões principais levaram-me a escolher como tema o da recristalização:

- a) porque constitui meu próprio campo de investigação;
- b) porque se trata de um problema que interessa igualmente a todos os metalurgistas, sejam cientistas ou tecnologistas, sejam ferrosos ou não-ferrosos; e principalmente,
- c) porque até agora tem sido impossível explicar o conjunto de fenômenos que constituem a recristalização, apesar — ou talvez por isso mesmo — de que se trata de um dos problemas básicos mais importantes da metalurgia.

Desejaria dizer alguma coisa mais sôbre êste último parágrafo. A recristalização é, sem dúvida, um dos fenômenos metalúrgicos que o homem conhece desde tempos imemoriais. Contemporaneamente à fusão e à solidificação, o homem primitivo descobriu, talvez por um ato racional, êste fenômeno: amolecer pelo fogo parece a seqüência lógica de endurecer pelo golpe. Apesar disso, depois de tantos séculos e de tantos milhões de toneladas de metal elaboradas graças à recristalização, fazem apenas 10 anos que P. A. Beck publicou seu célebre trabalho ¹, cujo título é muito revelador: “*Do metals recrystallize?*”.

Há outros antecedentes de natureza similar. Como relata Curil S. Smith, em sua belíssima “*A History of Metallography*” ², apesar de Sorby ter descoberto (em 1887) o alongamento dos grãos no ferro trabalhado a frio, e sua transformação por ação

(1) Conferência Científica do XVII Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais; Rio de Janeiro, GB, julho de 1962.

(2) Membro da ABM; Chefe do Departamento de Metalurgia da “Comisión Nacional de Energia Atômica”; Buenos Aires, Argentina.

do recozimento, e de Sauveur ter relacionado (em 1893) o tamanho de grão com as propriedades do metal e, em 1895, com a temperatura de recozimento, — foi somente em 1897 que Charpy vinculou explicitamente a recristalização e o crescimento de grão em cobre e latões com as alterações das propriedades produzidas pelo trabalho a frio e pelo recozimento.

Qual a situação em 1962? Nos últimos anos desenvolveram-se novas técnicas experimentais, descobriram-se novos fatos fundamentais³ e realizaram-se pesquisas mais arrojadas. Não tentarei fazer uma revisão completa do vasto campo da recristalização — tarefa impossível no tempo disponível para uma conferência — senão uma análise de alguns desses avanços mais recentes. Ver-se-á então que, mesmo ficando ainda muito por explicar, hoje não só sabemos *mais* do que há poucos anos — o que somente seria um avanço quantitativo — senão que sabemos *melhor*, pelo que estamos em condições de traçar uma estratégia de pesquisas com maior êxito.

2. DEFINIÇÕES PRÉVIAS

Existe certa anarquia semântica no tratamento da recristalização⁴, sendo que diferentes autores designam com o mesmo nome fenômenos diferentes. Convém então precisar de início a nomenclatura que se vai empregar. Isto é o que faremos em seguida.

Do ponto de vista da termodinâmica, a deformação a frio de um metal produz um *aumento* de sua energia livre. Por meio de um tratamento térmico adequado — ao que chamaremos recozimento — é possível *reduzir* a energia livre do metal deformado até retornar ao valor original.

Esta diferença termodinâmica entre um metal no estado *recozido* e no estado *encruado*, se traduz em um conjunto de diferenças em suas propriedades mecânicas, elétricas, químicas, estruturais, etc. Assim, um metal recozido é mais mole do que o mesmo metal deformado a frio; o espectro Debye-Scherrer dos dois é completamente diferente: o mesmo ocorre com suas estruturas observadas ao microscópio ótico ou eletrônico, etc. Durante o recozimento, as propriedades que experimentaram mudança durante o encruamento voltam aos valores iniciais. Porém este retorno não se produz simultaneamente para todas, e algumas propriedades recuperam-se antes que outras. Por isso, o recozimento é um processo complexo que se realiza em diversas etapas, em certos casos sucessivas, em outros ocorrendo simultaneamente; inclusive pode acontecer que uma delas iniba parcial ou completamente o desenvolvimento de outra ou outras.

Durante estas etapas a mudança de propriedades é acompanhada por uma mudança na densidade e distribuição de defeitos cristalinos pontuais, lineares, bi-dimensionais e tri-dimensionais.

É conveniente ordenar o complexo de fenômenos que constituem o recozimento de um metal deformado a frio em três grandes grupos:

a) *Fenômenos de recuperação* (ou simplesmente *recuperação*) — As propriedades recuperam-se sem que ocorram mudanças apreciáveis na microestrutura; sua cinética isotérmica⁵ é tal que é máxima no começo do processo, não havendo período de incubação ou nucleação⁴.

Não é correto falar-se *da recuperação*, já que não se trata de um processo único: não só convém destacar as diferentes recuperações que ocorrem (recuperação da resistividade elétrica, recuperação do alargamento dos anéis Debye-Scherrer, recuperação da densidade, etc.) senão que ainda a recuperação de uma só propriedade pode ocorrer em várias etapas (a recuperação da resistividade elétrica, por exemplo, ocorre em quatro ou cinco etapas).

Alguns tipos de recuperação realizam-se por *poligonização*, fenômeno descoberto por Cahn, em 1949⁶, e que consiste essencialmente em uma redistribuição de deslocções do mesmo sinal que se dispõem em paredes normais aos planos de escorregamento e que dão configurações de menor energia. Como é bem sabido⁷, a poligonização pode ser detectada não só por métodos de raios X como também por observações metalográficas.

b) *Fenômenos de recristalização* (ou simplesmente *recristalização*) — As propriedades recuperam-se com mudanças drásticas na micro-estrutura, em particular a aparição de novos grãos que terminam por transformar completamente a matriz deformada original em um conjunto novo de grãos, para os quais a energia livre é apreciavelmente menor. Considerando o recozimento como um todo, a maior queda da energia interna se produz, na maioria dos casos, durante a recristalização.

Os núcleos dos novos grãos, cuja densidade de defeitos é menor que a dos antigos, crescem de maneira que seus limites se *afastam* dos centros de curvatura.

Com respeito à cinética da recristalização, observa-se que não é sempre a mesma e depende particularmente do que haja ocorrido durante a recuperação. Se esta precedeu à recristalização e eliminou a maior parte do excesso de defeitos sobre o equilíbrio — como vazios — então a cinética da recristalização é clássica: a velocidade é pequena no princípio, logo aumenta até um máximo, para voltar a decrescer (fig. 1)⁵.

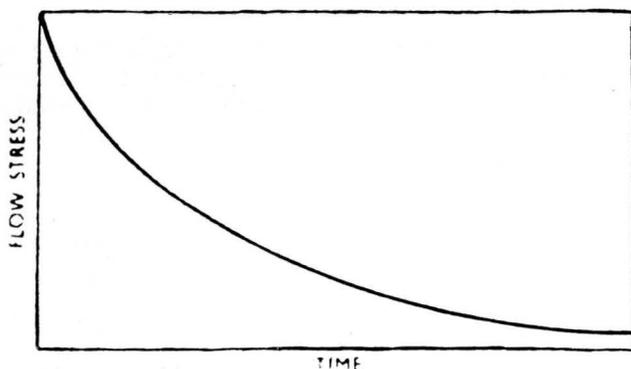


Fig. 1a — Cinética da recuperação.

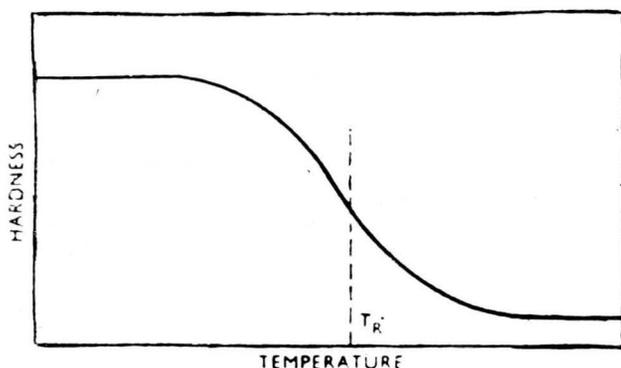


Fig. 1b — Cinética da recristalização. Burke e Turnbull — «Recrystallization and grain growth»; Progress in Metal Physics», vol. 3).

É típico da cinética de um processo de nucleação e crescimento. Porém, se a recuperação não terminou⁴, ou também se a recristalização se produz sem recuperação prévia alguma, então a cinética é mais complexa e pode não haver etapa de nucleação. Apesar de que mais adiante iremos nos ocupar com maiores detalhes desta dependência entre recristalização e recuperação, convém advertir que em numerosos casos a fronteira que separa ambos os grupos de fenômenos não é clara.

O critério aqui empregado — mudanças drásticas na microestrutura, no caso da recristalização — é suficientemente preciso, sempre que se tome em conta que, se bem que na recuperação podem apresentar-se algumas modificações na microestrutura, elas não afetarão o número, distribuição e relações mútuas dos grãos.

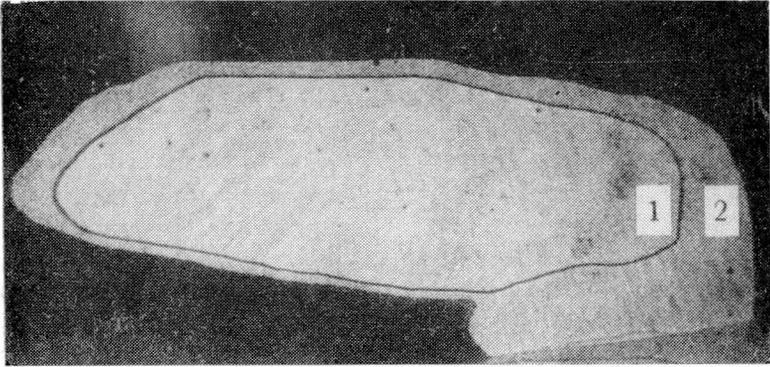


Fig. 2a — Movimento do limite de grão na recristalização.

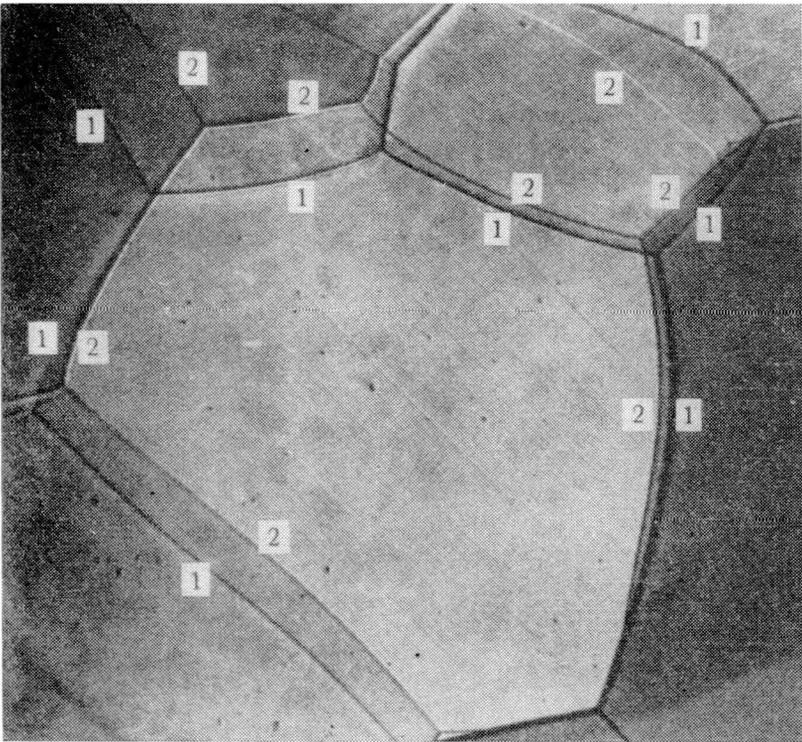


Fig. 2b — Movimento de limites de grão no crescimento. (P. A. Beck — «Annealing of cold worked metals»; *Advances in Physics*, vol. 3, n.º 11, julho de 1954.

c) *Fenômenos de crescimento de grão* — A energia interna alcança finalmente seu valor mínimo através de uma etapa em que se produz a redução da energia livre interfacial. Para isso os novos grãos produzidos durante a recristalização crescem competitivamente até chegar a uma forma final de equilíbrio. O crescimento se produz pela migração dos limites de grão em direção aos centros de curvatura (fig. 2) e suas leis formais são análogas às que regem o crescimento de bolhas⁸. Neste processo conserva-se a textura de recristalização.

Os fenômenos de recuperação, recristalização e crescimento de grão são os mais importantes que se produzem durante o recozimento, porém, não são os únicos. Com o único objetivo de esclarecer a nomenclatura que empregamos, citemos os dois mais importantes:

Recristalização secundária: é um fenômeno que reúne simultaneamente características da recristalização (produz-se com mudança de textura) e do crescimento de grão (os grãos crescem de maneira que os limites migram em direção ao centro de curvatura). É, como se os dois processos se fundissem num só, conservando algumas das suas características e perdendo outras.

Recristalização "in situ": é um tipo especial de recristalização que se produz sem mudança de textura⁹. É como se cada grão se recristalizasse independentemente, e houvesse "memória" da textura primitiva.

Nesta Conferência nossa atenção concentrar-se-á fundamentalmente em alguns dos fenômenos de recristalização. Problemas como os de recuperação, mudança de textura, crescimento de grão, etc., não serão considerados em particular, mas simplesmente na medida em que interessarem ao nosso objetivo principal.

3. REGRAS CLASSICAS DA RECRISTALIZAÇÃO

Grande parte do conhecimento empírico da recristalização, e que hoje chamamos clássico, está sintetizado nas seguintes regras⁵:

- a) Para que se produza recristalização, o metal deve sofrer uma certa deformação mínima, chamada *deformação crítica*.
- b) Quanto menor a deformação prévia do metal, maior a temperatura necessária para a recristalização.

- c) Quanto maior o tempo de recozimento, menor a temperatura necessária para a recristalização.
- d) O tamanho de grão final depende da deformação prévia e da temperatura de recozimento.
- e) Para um tamanho de grão inicial maior necessita-se maior deformação prévia para produzir a recristalização em tempo igual e à mesma temperatura.
- f) Quanto maior fôr a pureza do metal, menor será a temperatura de recristalização necessária para a mesma deformação prévia.
- g) A recristalização é sempre acompanhada pelo aparecimento de textura marcada.

Se bem que estas regras não são sempre estritamente válidas, e por isso as chamamos regras e não leis, constituem a síntese de um conhecimento de muito valor que toda teoria da recristalização deverá tratar de explicar com coerência e consistentemente.

4. NOVAS FERRAMENTAS EXPERIMENTAIS

Boa parte dos conhecimentos adquiridos nos últimos 10 anos se deve ao uso de novas e melhores técnicas experimentais, que permitiram o descobrimento de novos feitos e a realização de medidas mais precisas e consistentes. Faremos uma breve revisão das mais importantes dessas técnicas:

a) *Microscopia eletrônica por transparência* — Como é sabido, a microscopia eletrônica de filmes delgados tem permitido obter abundante informação direta sobre a distribuição, densidade e ação combinada de discordâncias e outros defeitos. Um artigo muito extenso da A. Howie¹⁰ e duas recentes conferências internacionais^{11, 12} constituem uma completíssima atualização dessas técnicas e seus resultados.

O que nos interessa agora ressaltar é a existência de subestruturas nos metais deformados a frio. Novas técnicas experimentais têm proporcionado provas definitivas de que tais subestruturas são criadas pela própria deformação.

b) *Calorimetria de precisão* — A medida da energia interna armazenada em um metal deformado a frio e a determinação do espectro de liberação dessa mesma energia durante o recozimento, são sem dúvida duas das mais importantes no estudo da recristalização. Durante muito tempo os resultados dessas medidas foram imprecisos e contraditórios.

Nos últimos anos, e especialmente pelos trabalhos da escola australiana de Melbourne, começou-se a dispôr de dados criticamente corretos, graças ao desenho e construção de melhores calorímetros e ao estudo sistemático das numerosas variáveis em jôgo¹³. As medidas realizaram-se em um *calorímetro diferencial*, no qual se aquecem simultâneamente uma amostra recozida e uma encruada do mesmo metal, de forma tal que as duas estejam a todo momento, à mesma temperatura (a $\pm 1/20^{\circ}\text{C}$).

Quando a amostra encruada começa a recoser-se, desprende energia e aumenta sua temperatura. Para compensar a diferença assim criada entre ambas as amostras deve-se proporcionar à amostra recozida uma certa quantidade de energia ΔP (o que se consegue aumentando a corrente elétrica de calefação) que será de igual valor e sinal contrário à quantidade de energia desprendida pela amostra encruada¹⁴.

c) *Produção de metais ultra-puros* — O método de refino por zonas (zone refining) permite obter metais de alta pureza (99,9999%). O estudo da recristalização desses metais constituiu um dos progressos mais importantes no último decênio; resultados certamente espetaculares, como o de que o Al ultra-puro pode recristalizar-se a 79°C , levam muitos pesquisadores, como F. Bolling³, por exemplo, a crêr que se deverá revisar tôda informação obtida, trabalhando com metais de pureza comercial, os quais até poucos anos eram considerados “puros” (99,99% — 99,999%). À escola francêsa de Vitry, deve-se boa parte dos estudos realizados neste campo¹⁵.

d) *Raios X* — A técnica de raios X é uma das mais empregadas no estudo dos fenômenos de recristalização. Tantos têm sido os métodos desenvolvidos, que se torna impossível sequer enumerá-los e muito menos descrevê-los¹⁶. Concentrar-me-ei num só dêles, pela sua importância no estudo das sub-estruturas de encruados. É o que desenvolveram Gay, Hirsch e Kelly, e baseia-se na análise de anéis Debye-Scherrer obtidos com um micro-feixe de raios X^{17, 18, 19}.

É sabido que o espectro Debye-Scherrer de um policristal deformado consiste de anéis alargados radialmente. Se se realiza o espectro com um micro-feixe, os anéis deixam de ser contínuos para constituir um conjunto de manchas mais ou menos bem definidas, unidas por um fundo contínuo (fig. 3).

Analisa-se êstes espectros, em particular o número de manchas em cada anel, a geometria do sistema, a continuidade da intensidade da radiação ao longo de cada arco. Desta análise resulta, como veremos adiante, que se deve considerar que a deformação produz uma sub-estrutura no metal.

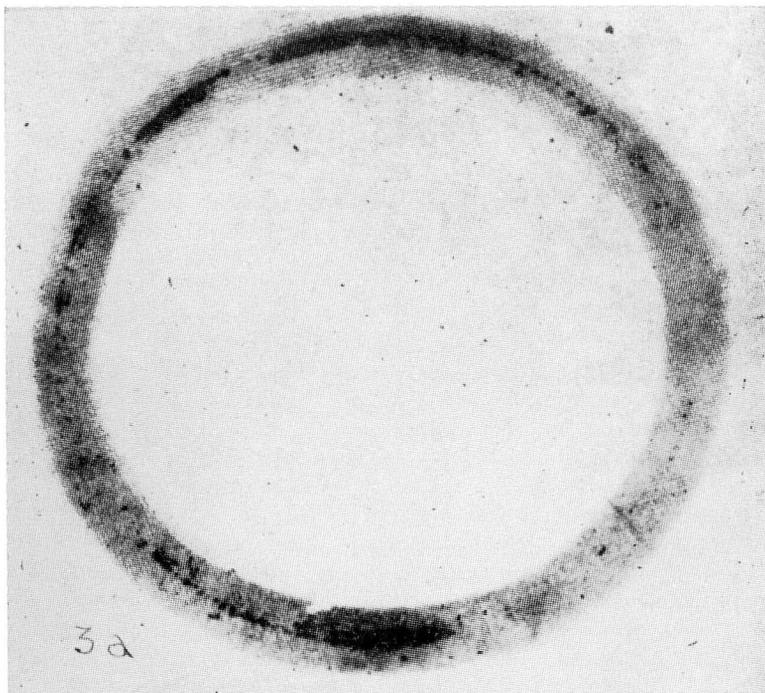


Fig. 3a — Anéis de Debye-Scherrer de um metal deformado a frio, obtido com micro-feixe. (Hirsch & Keller — Acta Cryst., vol. 5, pág. 162; 1962).



Fig. 3b — Anéis de Debye-Scherrer de um metal deformado a frio, obtido com micro-feixe. (Hirsch & Keller — Acta Cryst., vol. 5, pág. 162; 1962).

e) *Microscopia ótica* — Também o emprêgo cuidadoso dos métodos modernos da microscopia ótica (polimento eletrolítico, luz polarizada, contraste de fase, interferometria, micro-figuras de corrosão, micro-dureza) permitiram obter valiosas informações, em particular sôbre a sub-estrutura dos encruados^{20, 21, 22}.

6. SUB-ESTRUTURAS DE METAIS ENCRUADOS

Uma das dificuldades principais no entendimento dos fenômenos de recristalização tem sido a falta de um conhecimento preciso da estrutura dos metais encruados. Em particular, discutiu-se durante muito tempo se a deformação a frio produz ou não sub-grãos no metal. Em repetidas oportunidades¹⁶, apresentaram-se provas de existência dêsses sub-grãos, porém também repetidas vêzes se demonstrou que essas provas não eram concludentes e que, embora se pudesse aceitar a existência de sub-grãos, êstes não eram produzidos *durante* a deformação a frio, por ação do encruamento, mas sim por um processo posterior, tèrmicamente ativado.

Ainda em época bem recente, qual seja o período 1950-55, e ante os resultados de Heidenreich (microscopia eletrônica)²³, Gay, Hirsch e Kelly (difração com micro-feixe de raios X)^{17, 18, 19}, Perryman (microscopia ótica)^{20, 21}, formulou-se a hipótese de que os sub-grãos descobertos por êstes pesquisadores eram produto de uma certa poligonização *posterior* ao encruamento, apesar de que, como provou Beck⁴, haviam numerosas provas favoráveis à formação atômica dos sub-grãos.

Porém os trabalhos experimentais dos últimos anos constituem forte evidência a favor da formação de sub-grãos *durante* a deformação.

A maioria dos pesquisadores aceita hoje que a deformação produz em cada grão uma verdadeira rêde de células, de tamanho médio entre 1 — 2 μ e cujas paredes são constituídas por um conjunto de discordâncias.

Não posso fazer aqui uma revisão completa do problema; ademais, existem trabalhos muito recentes e completos que permitirão aos Senhores dispôr de tôda a informação existente¹¹.

Descreverei sômente alguns exemplos singulares:

a) *Estudos com microscopia eletrônica por transparência* — A. S. Keh e S. Weissmann²⁴, empregaram êste método para estudar a formação de sub-estruturas produzidas ao deformar o ferro. A seqüência de figuras é suficientemente explícita²⁵:

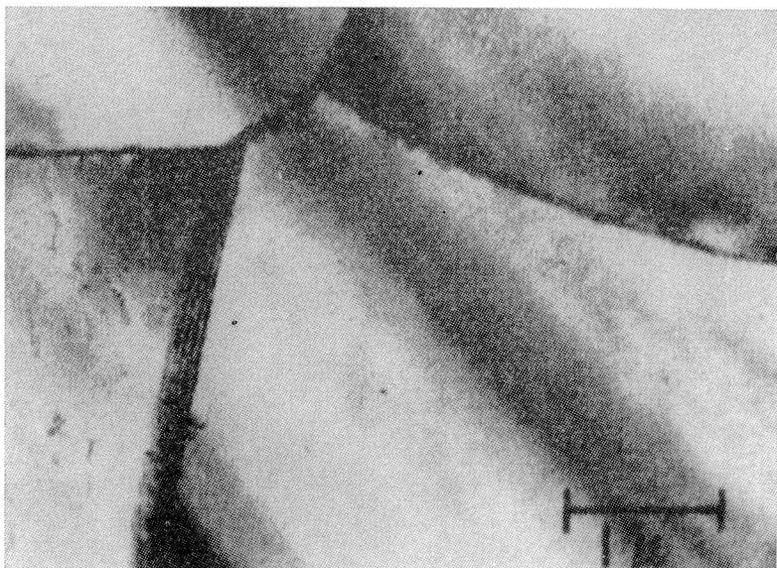


Fig. 4 — Grãos de material inicial, recozido, mostrando muito poucas discordâncias. (Lawrence S. Darken — Campbell Memorial Lecture; Trans. Quarterly; dezembro, 1961; AIME).

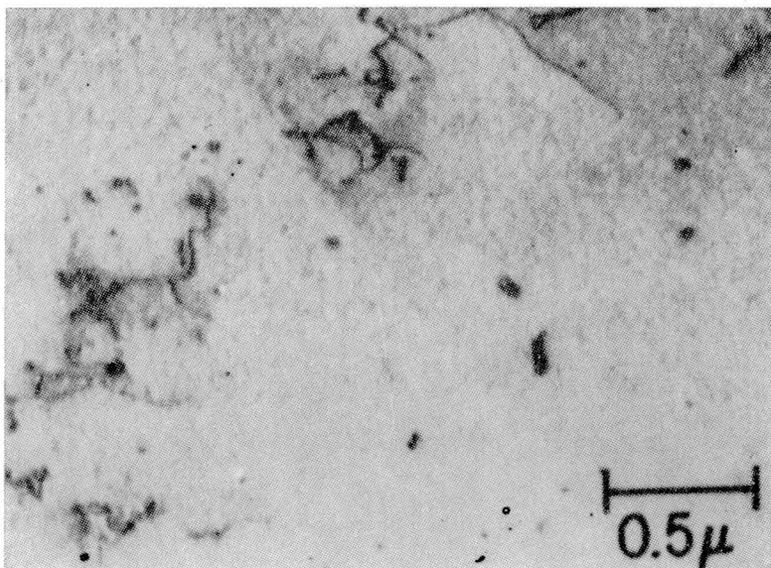


Fig. 5 — A mesma amostra da figura 4, deformada a 1%; começam a aparecer novas discordâncias. (Autor citado).

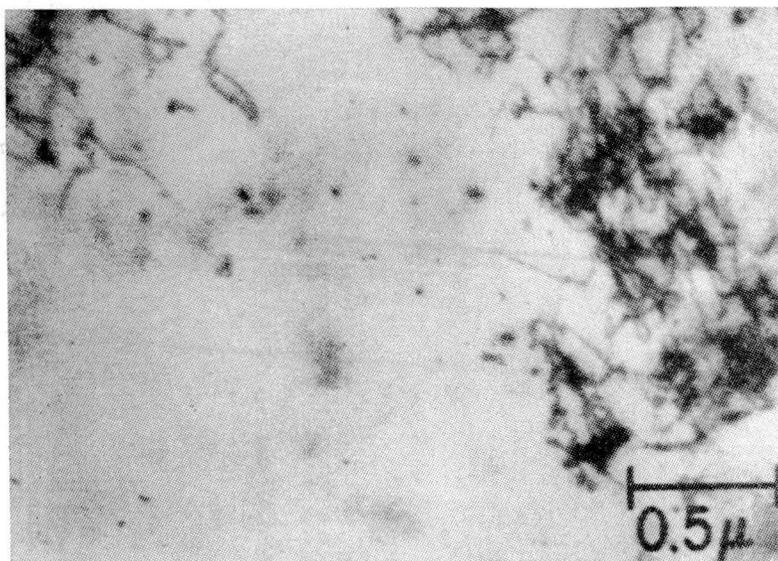


Fig. 6 — A mesma amostra de figura 4, deformada 3,5%; as discordâncias começam a localizar-se nas paredes. (Autores citados).

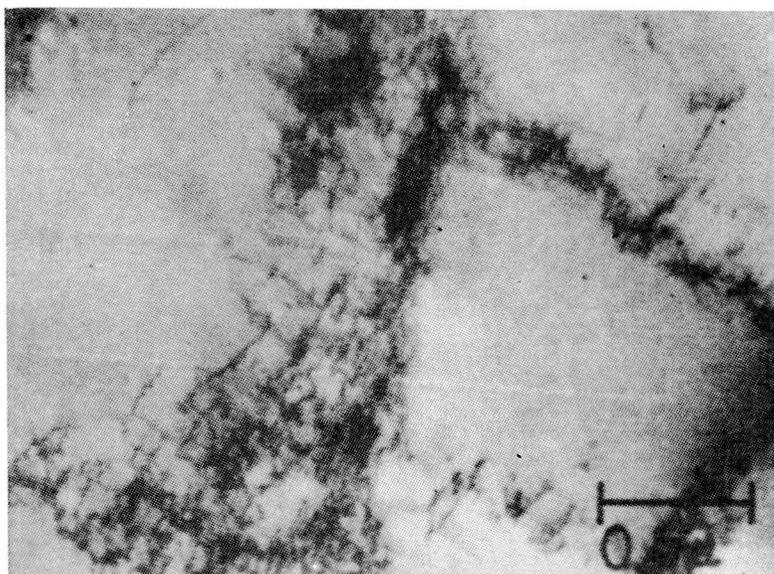


Fig. 7 — A mesma amostra da figura 4, deformada 9%; a subestrutura celular é agora clara. (Autor citado).

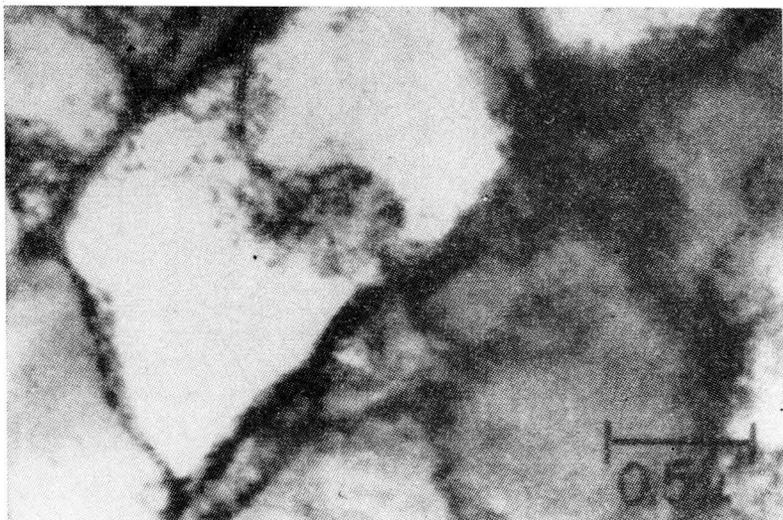


Fig. 8 — A mesma amostra da figura 4, deformada a 20%; os subgrãos estão agora nitidamente definidos e seu diâmetro médio é de aproximadamente 1μ .

Estudou-se ainda esta sub-estrutura em relação com a pureza do metal, percentagem e temperatura da deformação, evolução posterior para diversos tratamentos térmicos, etc.²⁶.

b) *Estudo com raios X* — Os trabalhos de Gay, Hirsch e Kelly têm demonstrado que depois da deformação, a estrutura do metal é formada por partículas em cujo interior a densidade de discordâncias é baixa, separadas entre si por faixas largas, onde essa densidade é maior (fig. 9).

A desorientação entre partículas é de poucos graus e o tamanho das mesmas, da ordem de 1μ . Quanto às zonas entre partículas, supõe-se que provêm da acumulação de discordâncias sobre as faixas de escorregamento, pelo que elas devem conter discordâncias *empilhadas*.

Êstes resultados têm sido confirmados por um método desenvolvido por S. Weissmann²⁷, e que consiste em uma engenhosa combinação de microscopia ótica, microscopia de raios X e análise de espectro de difração. Também há boa correspondência com os resultados obtidos por microscopia eletrônica, exceto no fato de que com esta não foi possível observar *empilhamentos* em certos metais. Êste desvio experimental tem gran-

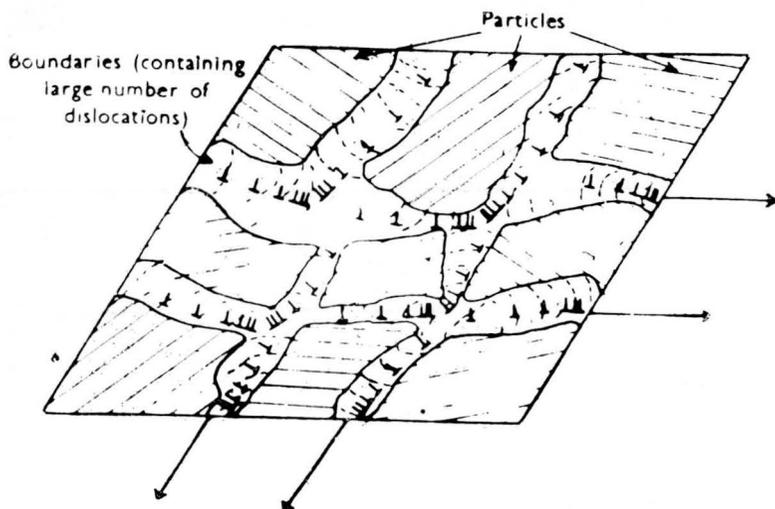


Fig. 9 — Distribuição não homogênea de discordâncias e relação com as faixas de escorregamento. (Gay & Kelly — *Acta Cryst.*, vol. 6, pág. 165; 1953).

de importância teórica, e seguramente desenvolver-se-á algum método independente que permita resolvê-lo, especialmente desde que R. Ham²⁸, de Melbourne, afirma haver provado que no método de preparação das amostras para o seu exame por transparência no microscópio eletrônico, se perde aproximadamente 75% das discordâncias criadas por encruamento.

c) *Estudos com microscopia ótica* — Analisando amostras de Al deformadas por impacto e por laminação, P. Kittl, N. A. de Libanati e J. A. Sabato²⁹, confirmaram os resultados obtidos por Perryman^{20, 21} (figs. 10 e 11).

Um resultado destas experiências que ainda não foi possível ser explicado é o seguinte: na figura 10 o grão I não mostra sub-estrutura alguma. A figura 12 corresponde a uma réplica da mesma, tomada *antes* da deformação, e o grão I é o mesmo grão I da figura 10. Por conseqüência, o grão I não apenas mostra sub-estrutura alguma em seu interior, mas ainda nem sequer parece haver sofrido deformação alguma. A observação do grão I por microscopia eletrônica da réplica (fig. 13), confirma os resultados da microscopia ótica porque sua aparência é similar à de um grão perfeitamente recozido e muito diferente da de um grão deformado (comparar com a figura 11).

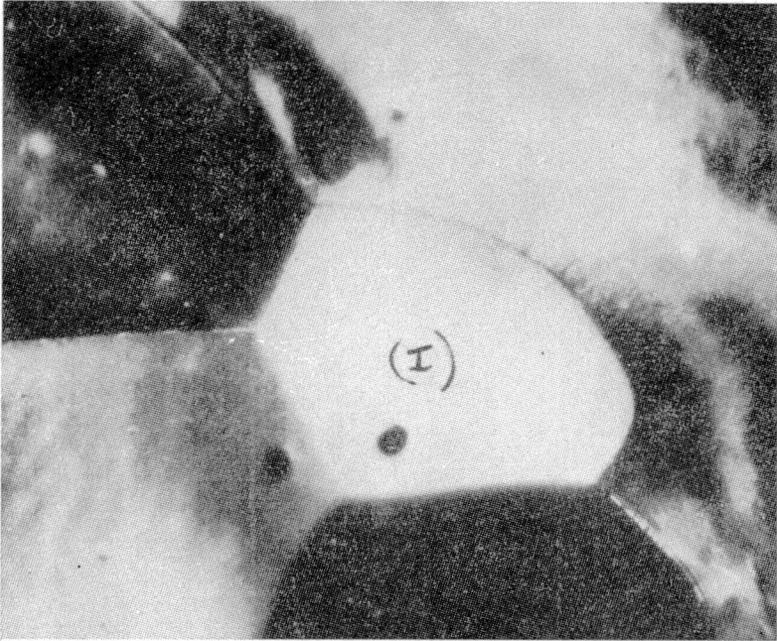


Fig. 10 — Alumínio deformado por impacto examinado a luz polarizada; 300 ×.



Fig. 11 — Sub-estrutura de alumínio deformado por impacto, por microscopia eletrônica de réplica.

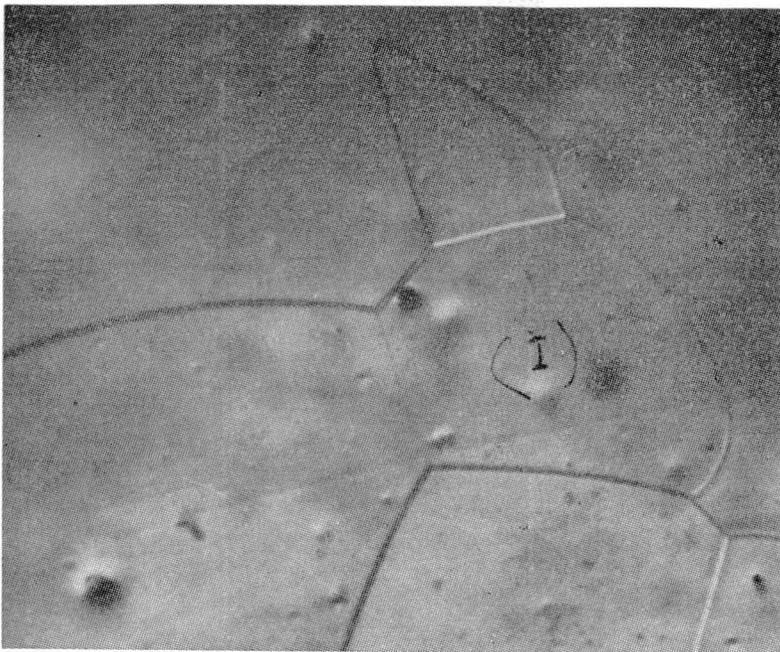


Fig. 12 — Fotomicrografia de uma réplica em araldite da amostra da figura 10, antes da deformação por impacto; 300 \times .

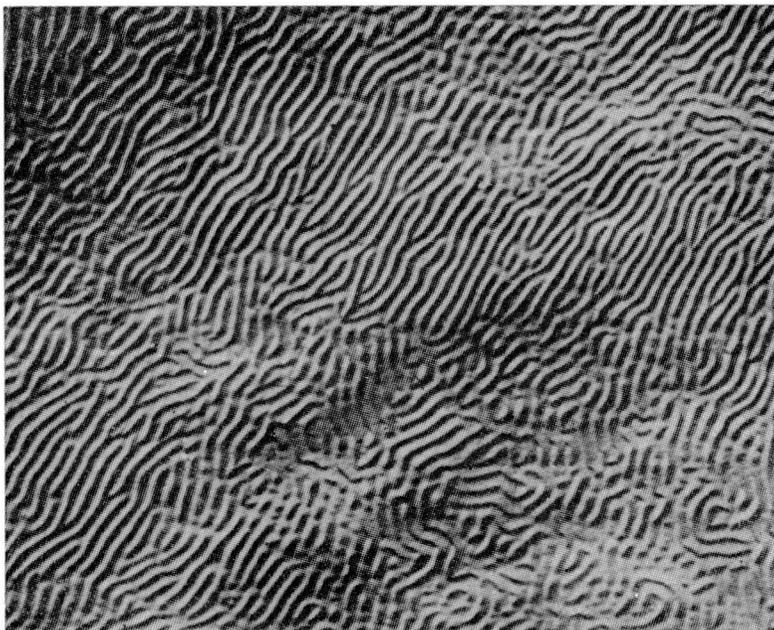


Fig. 13 — Grão (I) da figura 10, observado por microscopia eletrônica de réplica.

7. MEDIÇÕES DE ENERGIA INTERNA

Outro problema que tem sido árduamente debatido é o da “fôrça motriz” (driving force) da recristalização, sua origem, magnitude, localização e cinética. Como êste problema está inteiramente vinculado ao do aumento da energia interna produzida pela deformação a frio e sua posterior diminuição durante o recozimento, não foi possível realizar firmes avanços enquanto não se contava com medidas corretas e reproduzíveis das variações de energia interna. Além disso, sendo estas medidas por sua vez, uma medida da energia total dos defeitos introduzidos durante a deformação, qualquer descrição da distribuição de defeitos de um metal encruado deve estar de acôrdo com os valores desta quantidade.

Recentemente, dispôs-se de dados corretos, porém as medições foram realizadas sôbre um número ainda reduzido de metais, donde não ser possível deduzir conclusões gerais.

Sabemos que há três mecanismos de armazenamento de energia durante o encruamento ³⁰:

- a) Energia de deformação elástica, que nunca é superior a uma pequena fração da energia armazenada total;
- b) Energia associada com a geração e redistribuição de discordâncias. Crê-se agora que a maior parte está associada às discordâncias que formam os limites dos sub-grãos; e
- c) Energia devida à criação de vazios.

Porém, os pormenores de como se armazena a energia são sem dúvida diferentes para cada metal e cada processo de deformação. Por isso descreveremos alguns casos que permitirão apreciar o tipo de resultados obtidos:

a) *Energia armazenada em Cu e Ni e sua relação com a pureza* — A figura 14 representa o espectro da liberação de energia do cobre em função da temperatura de recozimento e também a variação de dureza e resistividade elétrica em função da temperatura. Observa-se que o máximo desprendimento de energia se produz coincidentemente com a máxima queda de dureza e de resistividade a uma temperatura (290°C), que é a de recristalização (segundo observações feitas com raios X e microscopia) dessa particular amostra de cobre.

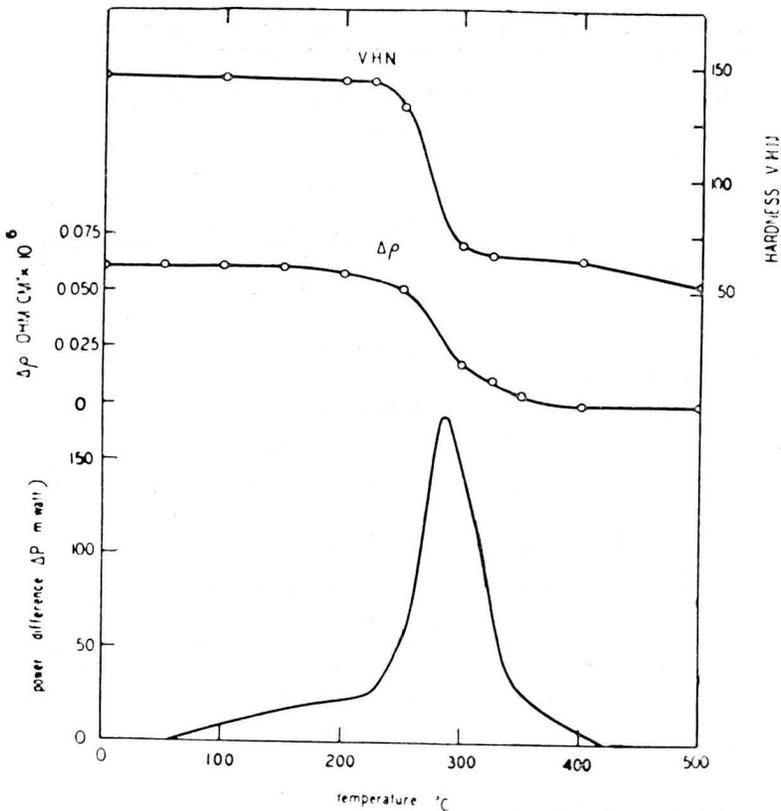


Fig. 14 — Espectro de liberação de energia do cobre em função da temperatura; variação da dureza e da resistividade elétrica em função da temperatura. (Clarebrough, Hargreaves & Loretto — «Energy releases asso. with recovery and recryst.»; trabalho a ser publicado).

A figura 15 representa 3 espectros de desprendimento de energia para 3 amostras de cobre de pureza diferente. A curva 1 corresponde a um cobre de 99,98% de pureza; observa-se que toda a energia armazenada libera-se em um só pico bastante agudo a 170°C, que é a temperatura de recristalização dessa amostra.

A curva 2 corresponde a cobre de 99,96% de pureza; a maior parte da energia libera-se a 290°C, porém há também um pequeno desprendimento antes do início da recristalização.

A curva 3 corresponde a um cobre que contém 0,35% As e observa-se que a maior parte da energia desprende-se *antes* da recristalização e que a temperatura desta aumenta até 330°C.

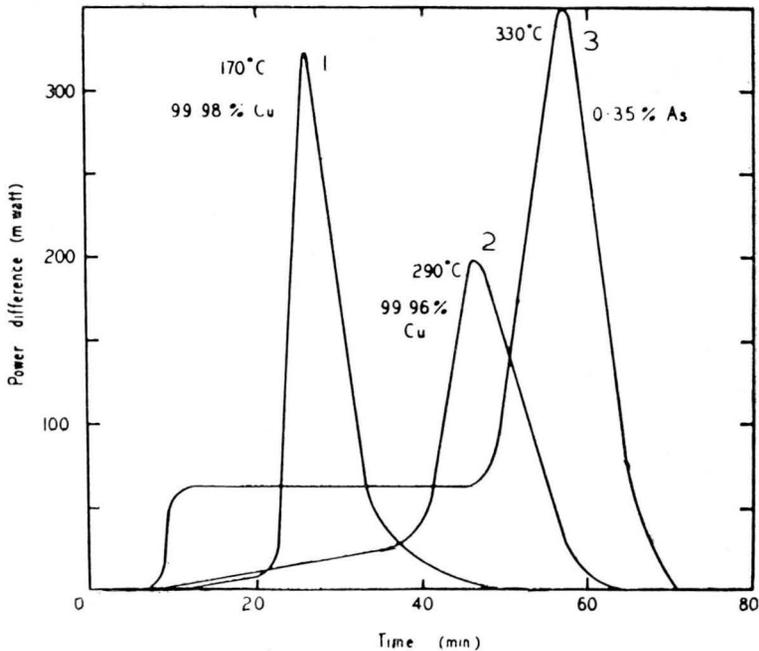


Fig. 15 — Espectros de liberação de energia para três cobres de diferentes purezas. (Dos Autores citados).

Esta importantíssima dependência do espectro de liberação de energia com a pureza do cobre, permite obter conclusões muito interessantes no que se refere ao movimento de defeitos. A ausência de átomos estranhos permite que a redistribuição de discordâncias que deve acompanhar a recuperação, se efetue à temperatura ambiente. Na curva 2 a presença de átomos estranhos bloqueia o movimento livre das discordâncias à temperatura ambiente e, em consequência, necessita-se aquecer à maior temperatura para que a recuperação se realize. No caso do cobre arsenical, este efeito aumenta ainda mais e chega a produzir verdadeiras atmosferas de Cottrell, que obrigam a elevar a

temperatura para que ocorra a recuperação. Se são comparados êstes resultados com os obtidos em Ni, resultam valiosas conclusões.

A figura 16 mostra o espectro de liberação de Ni em função da temperatura assim como as variações em dureza e resistividade também em função da temperatura.

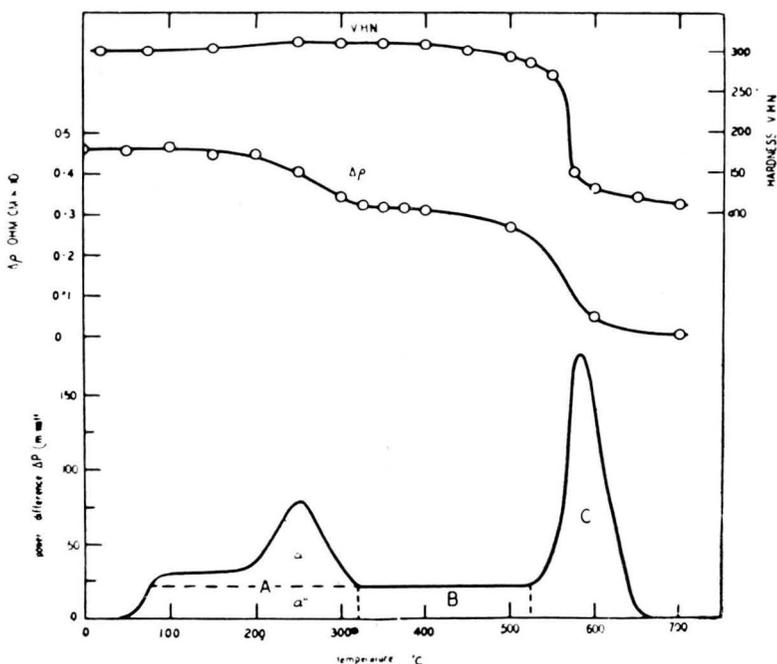


Fig. 16 — Espectro de liberação de energia do níquel. (Dos Autores citados).

Além do pico C, que corresponde à recristalização, e do patamar B, similar ao que apresenta o cobre arsenical, apresenta-se outro pico menor — região α' — ao qual corresponde uma queda da resistividade, porém nenhuma mudança na dureza. Êste pico corresponde a uma eliminação do excesso de vazios produzidos pela deformação a frio.

No caso do Cu este excesso de vazios elimina-se automaticamente à temperatura ambiente, devido à alta mobilidade dos mesmos. Daí não se apresentar nenhum pico semelhante ao da região a' .

b) *Energia interna em função da deformação prévia* — Pode-se prever que a quantidade de energia interna armazenada durante a deformação deve aumentar com o aumento da deformação realizada. Isto foi experimentalmente comprovado em medidas efetuadas em Cu e Ni. Porém, um resultado menos previsível obteve-se em outros casos, como o da liga Au — Ag. Nesta solução sólida (fig. 17), a energia armazenada cresce com a deformação, até alcançar um valor de saturação, a partir do qual, ainda que se aumente a deformação, a energia interna não mais se altera ³¹.

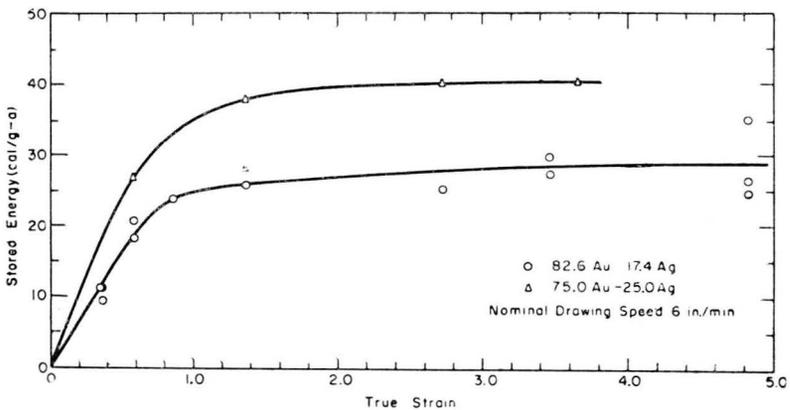


Fig. 17 — Energia interna em função da deformação. (Tichener & Bever — «An investigation of the effects of variables on the stored energy of cold work»; Trans. AIME, vol. 215, pág. 326; abril de 1953).

Uma explicação possível ³⁰, é que se alcança uma etapa da deformação na qual há um equilíbrio dinâmico entre a geração e a imediata aniquilação de defeitos.

Outro resultado de interesse neste mesmo trabalho é que a maior parte (63%) da energia armazenada localiza-se nos limites dos sub-grãos de metal encruado, o que permite especular sobre a natureza da força motriz da recristalização, na direção que susteve Crussard ⁹.

Finalmente, convém chamar a atenção sobre outro fato imprevisto: as medidas de energia armazenada provaram que, em todos os casos, esta é no máximo 10% da energia total despendida na deformação.

Em outras palavras: quando se deforma um metal, 90% da energia total empregada na deformação se *dissipa*. As modernas teorias sobre o endurecimento por encruamento não lograram explicar ainda satisfatoriamente este fenômeno fundamental²⁵.

8. ETAPAS DO RECOZIMENTO

O descobrimento dos fenômenos de recuperação e poligonização levou em determinada época alguns pesquisadores a considerar que o recozimento de um metal se realiza em uma série de etapas sucessivas e independentes. Isso ocorre em realidade na maioria dos recozimentos industriais, como no caso de um latão 70/30, onde à eliminação de tensões residuais *segue* a poligonização, *depois* a recristalização e *por fim* o crescimento do grão. Casos similares a este levaram a pensar que a poligonização é uma condição necessária para a recristalização.

Experiências posteriores mostraram que esta era uma imagem demasiadamente simples e mecânica do processo. Existem provas de que a poligonização pode competir, retardar e ainda impedir a recristalização.

Assim, os trabalhos de Perryman em Al^{20, 21}, mostram que em um policristal que apresenta zonas poligonizadas e não poligonizadas, a recristalização começa primeiramente nestas últimas. Montuelle³², realizou uma experiência muito interessante em Al refinado por zona: efetuando um recozimento *estático* (forno sem gradiente de temperatura; corpo de prova fixo) obtinha-se recristalização e posteriormente a estrutura transformava-se em um monocristal; efetuando-se um recozimento *dinâmico* (forno com gradiente de temperatura; corpo de prova em movimento ao longo do forno) de um corpo de prova completamente igual ao anterior, obtinha-se clara poligonização, não havia recristalização, e não se obtinha um monocristal.

Aparentemente, as tensões produzidas pelo gradiente provavam a rápida poligonização.

Estes resultados e outros similares, levaram os autores a expressar que "poligonização e recristalização são processos com-

petitivos”³³. Não há, não obstante, uma definição clara. De acôrdo com o resumo feito por F. Bolling³, as situações extremas que se apresentam são as seguintes:

- 1) Se se deforma um monocristal levemente, de modo que opere um só sistema de escorregamento e não haja interação de discordâncias, tôdas as propriedades podem recobrar seu valor inicial sem que ocorra recristalização, quer dizer, exclusivamente por recuperação.
- 2) Se se deforma um policristal severamente e em seguida se o recoze, os fenômenos de recuperação e recristalização apresentam-se como etapas sucessivas.
- 3) No caso anterior, se o recozimento se faz a grande velocidade e elevada temperatura, a recristalização se efetua antes que se haja produzido qualquer recuperação.

Em conseqüência, nem a poligonização é sempre condição necessária para a recristalização, nem tampouco é sempre competitiva com ela.

9. O PROBLEMA DA NUCLEAÇÃO

A cinética da recristalização demonstra que se trata de um processo termicamente ativado, que apresenta uma etapa de nucleação. Sôbre a origem destes núcleos existem diferentes teorias (analisadas com todo detalhe no trabalho de Burke e Turnbull⁵), que podem ser classificadas em dois grandes grupos:

- a) *Nucleação convencional* — Nas regiões mais deformadas da matriz, e por efeitos de *flutuações térmicas*, formam-se núcleos de um tamanho crítico estável que logo consomem a matriz.
- b) *Nucleação a partir de blocos* — Considera que os núcleos se desenvolvem a partir de blocos preexistentes na matriz. De acôrdo com a energia que se atribui aos blocos, tem-se dois tipos de teoria:
 - b1) *Blocos de alta energia* — Os blocos pertencem às regiões mais deformadas da matriz e se transformam em núcleos por um processo possivelmente de poligonização que paulatinamente libera a energia nelas armazenada.
 - b2) *Blocos de baixa energia* — Os blocos são as áreas menos deformadas; seu lento crescimento durante o período de incubação, realiza-se por absorção de discordâncias.

Durante anos apresentaram-se provas geralmente indiretas e a partir de estudos de cinética, a favor de uma ou outra das teorias. Porém, só recentemente e graças aos estudos sobre sub-estruturas de encruamento, lograram-se provas diretas que demonstram que a formação de núcleos não se produz por flutuações térmicas, mas pelo crescimento de certos sub-grãos até que alcançam o tamanho e desorientação suficiente para que possam logo seguir uma etapa de crescimento uniforme. Em outras palavras, demonstrou-se que a teoria dos blocos de alta energia é essencialmente correta.

Os sub-grãos podem crescer em três lugares diferentes ²⁵

- a) em inclusões ou partículas de uma segunda fase;
- b) no interior de um grão ou
- c) nos limites de grão de grande ângulo.

Também se tem informação sobre os mecanismos de crescimento de sub-grãos:

- a) no caso do crescimento no interior de um grão parecem operar dois mecanismos: migração dos limites e coalescimento dos sub-grãos;
- b) no caso de limites de grande ângulo, por migração de limite em direção ao grão que possui a sub-estrutura menor;
- c) no caso de inclusões, porque estas parecem promover a formação de sub-grãos durante o encruamento.

10. NOVAS PERSPECTIVAS

A recristalização tem sido estudada também a partir de perspectivas diferentes das tradicionais. Entre as que considero mais interessantes figuram as seguintes:

a) *Recristalização sob tensão* — Certos resultados nos estudos de creep conduziram alguns pesquisadores — especialmente R. W. Cahn e col. — a perguntar-se qual poderia ser o efeito de aplicação a um metal, enquanto este recristaliza. Esperava-se que as modificações que poderiam relacionar-se à recristalização realizada na forma tradicional, forneceriam valiosa informação a respeito dos mecanismos desta última. Em-

bora não tenham sido obtidos ainda resultados conclusivos, alguns dêles merecem ser destacados:

Em alumínio pré-deformado, a tensão aplicada acelera e aumenta a recuperação. A recristalização subsequente se retarda³⁴, e no caso do alumínio ligeiramente pré-deformado, pode ainda ser completamente inibida³⁵.

Em cobre de alta pureza, porém, o efeito da tensão sobre a recuperação é muito pequeno; há alguma influência sobre a recristalização, devida porém, à deformação adicional que resulta do creep.

A diferença entre o Al e o Cu no que se refere a recuperação, pode ser relacionada à diferença existente entre os dois metais com respeito à facilidade com que as discordâncias se dissociam em discordâncias parciais. Se estas não estão muito separadas, o "climbing" — e em consequência a poligonização — facilitar-se-á pela geração de vazios produzidos pela deformação por creep. Se as discordâncias parciais estão muito separadas, este tipo de recuperação não pode ocorrer facilmente. É o que se passa no Cu.

b) *Recristalização e topologia* — Há quase 15 anos³⁶, C. S. Smith, pela primeira vez, chamou a atenção sobre um fato muito simples e quase evidente: a micro-estrutura de um pedaço de metal constituída de vários grãos deve satisfazer as relações que regem o enchimento de um certo volume por um conjunto de poliedros. Portanto, há três aspectos que se devem tomar em consideração: métrico, geométrico e topológico. A aplicação de conhecidos teoremas de topologia geométrica — no primitivo sentido de "análise situs" — permitiu a C. S. Smith realizar o estudo mais completo e profundo do crescimento do grão em uma estrutura metálica, demonstrando que o mecanismo deste processo é absolutamente similar ao de crescimento de bolhas^{37, 38}.

A aplicação dos mesmos conceitos à recristalização³⁹, levou-o à conclusão de que esta pode ser considerada como a migração de uma interface de alta energia em uma rede de numerosas interfaces de baixa energia, seguindo simples regras de tensão superficial, muito similares às que determinam o crescimento do grão anormal. Se assim fôsse, a força motriz da recristalização estaria radicada essencialmente na energia inter-facial dos sub-grãos. Segundo parece, ninguém prosseguiu este tipo de estudos, o que é lamentável, porquanto se se tratasse a recristalização como uma transformação topológica, descobrir-se-iam relações que são imprevisíveis quando o estudo se faz somente desde o ponto de vista métrico.

11. CONCLUSÕES

Para terminar, façamos um balanço do estado atual de alguns problemas que se apresentam ao estudar o complexo conjunto de fenômenos que constitui a recristalização:

- 1 — Há provas experimentais conclusivas da existência de sub-estruturas produzidas pelo encruamento.
- 2 — Aceita-se como correta a teoria da nucleação a partir de blocos (sub-grãos) de alta energia.
- 3 — Poligonização e recristalização não são sempre processos competitivos nem também processos cooperativos. Apresentam-se de uma ou de outra maneira segundo às condições de formação, de pureza, de tratamento térmico.
- 4 — Dispõe-se agora de métodos corretos para avaliação da energia armazenada durante a deformação. Não há ainda dados suficientes para definir completamente o problema da força motriz de recristalização; as medidas realizadas parecem provar que a maior parte dela provém da energia inter-facial dos sub-grãos de deformação.
- 5 — A disponibilidade de metais de elevada pureza (refinados por zona) permitiu obter resultados reprodutíveis, alguns imprevistos. Julga-se conveniente repetir certos estudos tradicionais, empregando metais refinados por zona.

BIBLIOGRAFIA

1. P. PECK — “*Do metals recrystallize?*” J. of Metals, sept. 1952.
2. CYRIL S. SMITH — “*A History of Metallography*”. The University of Chicago Press, 1961.
3. G. F. BOLLING — “*Recovery and Recrystallization of Metals*”. Curso Panamericano de Metalurgia Nuclear — CNEA — Bs. As., 1962.
4. P. A. BECK — “*Annealing of cold worked metals*”. Advances in Physics, vol. 3, n.º 11, Jul. 1954.
5. J. BURKE y D. TURNBULL — “*Recrystallization and grain growth*”. Progress in Metals Physics, vol. 3.
6. R. W. CAHN — “*Recrystallization of single crystals after plastic bending*”. J. Inst. of Metals, vol. 76, pág. 121, 1949.
7. A. GUINIER y J. TENNEVIN — “*Researches on the polygonization of metals*”. Progress in Metal Physics, vol. 2, 1951.
8. P. A. BECK — “*Interface migration in recrystallization*”. Metal interfaces, American Soc. for Metals, 1952.

9. C. CRUSSARD — *"Généralités et considérations théoriques sur la recristallization"*. Métaux, Corrosion, Industries, n.º 300, Février 1953.
10. A. HOWIE — *"Quantitative Experimental Study of Dislocations and Stacking Faults by Transmission Electron Microscopy"*. Metallurgical Reviews, vol. 6, n.º 24, 1961.
11. *"Symposium on the Direct Observation of Lattice Defects in Crystals"*. AIME, 1961.
12. *"Conference on the impact of transmission electron microscopy on theories of the strenght of crystals"*. Berkeley, California, July 1961.
13. L. M. CLAREBROUGH, M. E. HARGREAVES, D. MICHELL y G. W. WEST — *Proceedings Roy. Soc.*, 1952, A-215, 507.
14. L. M. CLAREBROUGH y M. E. HARGREAVES — *"The energy stored in deformed metals"*. The Journal of the Australian Inst. of Met., vol. 3, n.º 1, may 1958.
15. D. DIMITROV — *"Evolution structurale, au cours de traitements thermiques après écrouissage, de l'aluminium à haut titre et de zone fondue"*. Mem. Scient. Revu. Met. LVII, n.º 10, pág. 787, 1960.
16. P. B. HIRSCH — *"Mosaic structure"*. Progress in Metal Physics, vol. 6, pág. 236, 1956.
17. P. HIRSCH y J. KELLER — *"A Study of Cold-Worked Al by an X-ray Micro-beam Technique"*. Acta Cryst., vol. 5, pág. 162, 1952.
18. P. GAY y A. KELLY — *"X-Ray Studies of Polycrystalline Metals Deformed by Rolling"* (I) (II). Acta Cryst. vol. 6, pág. 165, 1953.
19. P. GAY, P. HIRSCH y A. KELLY — *"X-Ray Studies of Polycrystalline Metals Deformed by Rolling"*. (III): *"The Physical Interpretation of the experimental results"*. Acta Cryst., vol. 7, pág. 554, 1954.
20. E. C. W. PERRYMAN — *"Relationship between Recovery and Recrystallization in Superpurity Aluminium"*. Trans. AIME, vol. 203, pág. 1052, 1955.
21. E. C. W. PERRYMAN — *"Recovery of Mechanical Properties"*. Creep and Recovery, ASM, pág. 111, 1957.
22. P. KITTL y J. A. SABATO — A ser publicado.
23. R. D. HEIDENREICH — *"Electron transmission through thin metal sections"*. Bell System Techni. J., October 1951.
24. A. S. KEN y S. WEISSMAN — *"Deformation sub-structure in body centered cubic metals Conference on the impact of transmission electron microscopy on theories of the Strength of Crystals"*. Berkeley, California, July 1961.
25. LAWRENCE S. DARKEN — *"Some Observations on Atoms and Imperfections"*. Campbell Memorial Lecture, Transactions Quaterly. Dic. 1961, AIME.
26. W. C. LESLIE, J. T. MICHALAK y F. W. AUL — *"The annealing of cold-worked iron"*. Report Edgar Bain Laboratory, US Steel Corporation, Oct. 1961.
27. S. WEISSMAN — *"On the mechanism of recrystallization of Aluminum"*. Proc. of the II Internat. Symposium on X-ray Microscopy and X-ray microanalysis, Estocolmo, 1960.

28. L. M. CLAREBROUGH, M. E. HARGREAVES y M. H. LORETTO — “Energy releases associated with recovery and recrystallization”. Report to be published, 1962.
28. P. KITTL, N. A. DE LIBANATI y J. A. SABATO — A ser publicado.
30. A. E. TICHENER y M. BEVER — “An investigation of the effects of variables on the stored energy of cold work”. Trans. AIME, vol. 215, pág. 326, Abril 1953.
32. J. MONTUELLE — “Compétition entre recristalisation et polygonisation dans le Al pur et la solution solide Al-Zn. Mise en évidence micrographique de la polygonisation”. Simposium de Métallurgie Spéciale, Saclay, 1957.
33. R. W. CAHN — “Relation entre Polygonization et recristalisation et quelques problèmes posés para les théories de la recristalisation”. Simposium de Métallurgie Spéciale, Saclay, 1957.
34. P. H. THORNTON y R. W. CAHN — “The recovery and recrystallization of copper and aluminium under stress”. J. of Inst. of Metals, vol. 89, pág. 455.
35. J. H. AULD, R. GARROD y T. THOMSON — “Recrystallization during creep of prestrained aluminium”. Acta Met., vol. 5, pág. 741, 1957.
35. C. S. SMITH — “Grain, phases and interfaces. An interpretation of Microstructure”. Trans. AIME, vol. 175, pág. 15, 1948.
37. CYRIL S. SMITH — “The microstructure of polycrystalline materials”. Chalmers Tekniska Högskolas Handlingar-Gothenburg, Suecia, 1954.
38. C. S. SMITH — “Grain shapes and other metallurgical applications of Topology Metal Interfaces”. ASM, Cleveland, pág. 65, 1952.
39. C. S. SMITH — “Interphase interface”. Imperfections in nearly perfect Crystals, J. Wiley & Sons.