

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 2	AÑO 1973

01.73.07

PMM/A-123

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

NOVENO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA
Dentro del Programa Multinacional de Metalurgia
(Programa Regional de Ciencia y Tecnologia OEA)

TRANSFORMACIONES DE FASE
EN ESTADO SOLIDO

Dr A Cabo

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires Argentina

1973

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

NOVENO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA
Dentro del Programa Multinacional de Metalurgia
(Programa Regional de Ciencia y Tecnología - OEA)

TRANSFORMACIONES DE FASE
EN ESTADO SOLIDO

Dr A Cabo

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires Argentina

1973

INTRODUCCION

En estas notas, se presentan una serie de conceptos básicos, que es necesario considerar para entender algunas transformaciones de fase en estado sólido. Se comienza por una descripción de los elementos de termodinámica que sirven para fundamentar los diagramas de equilibrio, que son en general el punto de partida de cualquier estudio relativo a transformaciones de fase.

En el capítulo II, se describen las leyes de difusión y se destacan conceptos que es necesario tener en cuenta, principalmente, al considerar procesos a alta temperatura.

En el capítulo III, se describen cambios que se observan normalmente en metales y aleaciones, por la acción del trabajo mecánico y la energía térmica.

Por último, en el capítulo IV, se describen algunas transformaciones de fase típicas en aleaciones de Fe-C y en aleaciones no ferrosas.

La bibliografía que fué consultada para la preparación de estas notas, y la cual se considera una excelente fuente de referencias sobre el tema, es la siguiente :

Capítulo I : "Physical Chemistry of Metals", Darken L. and
(pp.1-11) Gurry R., Mc Graw-Hill, N.Y. 1953.

"Phase Diagrams in Metallurgy", Rhines F.N.,
Mc Graw-Hill 1956.

Capítulo II: "Diffusion in Solids", Shewmon P.G., Mc Graw-Hill
(pp.12-24) 1963 .

Capítulo III: "ASTM, Metals Handbook", p.259, American Society
(pp.25-46) for Metals, Metals Park, Ohio 1948 .

"Structure of Metals", Barrett C.S. and Massalski
T.B., Mc Graw-Hill 1966.

Capítulo IV: "Transformations in Metals", Shewman P.G. Mc Graw-
(pp.48-90) Hill 1969 .

"Introduction to Phase Transformations in Condensed
Systems", Fine M., The Macmillan Company, N.Y. 1964.

"The Kinetics of Phase Transformations in Metals"
Burke J., Pergamon Press 1965 .

"Principios de Metalurgia Física", Reed-Hill R.E.,
Compañía Editorial Continental S.A. 1968 .

I - TERMODINAMICA METALURGICA

En termodinámica se obtiene un conjunto de ecuaciones útiles mediante el uso de las metamáticas y unas pocas leyes empíricas respecto a calor, trabajo y flujo de calor. La principal característica de las ecuaciones de la termodinámica es que son independientes de los mecanismos atómicos o materiales que participan en el proceso.

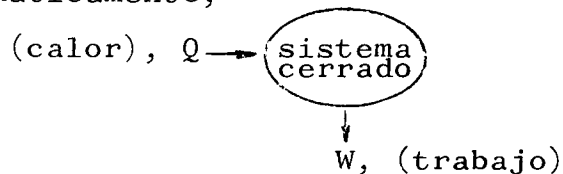
El uso de las ecuaciones termodinámicas permite establecer, si un dado sistema está en equilibrio o si alguna reacción tiene tendencia a producirse. No se puede saber a partir de las relaciones termodinámicas cómo se producirá la reacción ni con que velocidad.

Primer Principio:

Esencialmente equivale a decir que la energía se conserva. En un sistema cerrado el cambio de energía ΔE será:

$$\Delta E = Q - W$$

Esquemáticamente,



El principal hecho empírico que aparece al considerar un sistema cerrado es la equivalencia entre trabajo y calor; y el otro hecho fundamental que se presenta es que la energía es una función de "estado" del sistema considerado.

El mínimo número de parámetros necesario para definir el estado del sistema depende del sistema considerado.

En muchos casos puede despreciarse el efecto de la gravedad pero no los efectos de superficie.

Segundo Principio:

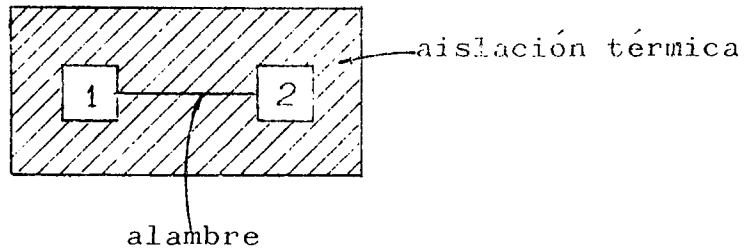
Es un hecho empírico que el calor siempre fluye de las zonas de mayor temperatura a las de menor temperatura.

Otra forma de expresar lo anterior es postulando la imposibilidad de realizar un proceso cuyo único efecto sea transferir calor de un cuerpo de menor temperatura a otro de mayor

temperatura (todas las heladeras gastan energía).

Combinación del Primer y Segundo Principios:

Sea un sistema constituido por dos masas metálicas 1 y 2, unidas por un alambre delgado, y aisladas termicamente del exterior, como se indica en el esquema siguiente,



si $T_1 > T_2$ y $Q_1 = Q_2$

$$\frac{Q_1 + Q_2}{T_1 T_2} = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_2}{T_1} = Q_2 \left(\frac{T_1 - T_2}{T_2 T_1} \right) > 0$$

El cambio de entropía ΔS de un sistema que gana una cantidad de calor Q_r en forma reversible, está dado por:

$$\Delta S = Q_r / T$$

Se denomina reversible al proceso en que la dirección del flujo de calor puede cambiarse modificando las temperaturas en un infenitésimo δT .

El cambio debe ser reversible para que S sea función de estado.

Si el alambre es fino como para evitar gradientes de temperatura dentro de cada masa, y siendo $T_1 > T_2$, resulta:

$$\Delta S = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} = Q \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right) > 0 \text{ en proceso espontáneo.}$$

y cuando se alcance el equilibrio $T_1 = T_2$ y

$$\Delta S \approx 0$$

por lo tanto la entropía del sistema crece al transferirse calor en forma natural y no cambia en un ciclo cerrado reversible.

Este aumento de S asociado a un flujo de calor espontáneo, se produce en cualquier sistema cerrado cuando el mismo evoluciona hacia el equilibrio. Lo más importante es que la entropía,

como fué definida, siempre crece en un sistema cerrado, en cualquier proceso natural, como ser:

- Difusión atómica
- Reacciones químicas
- Difusión de gases, etc.

Se concluye que S será máxima en el equilibrio

Condiciones para el estado de equilibrio

En lo dicho anteriormente se demostró que una condición para el estado de equilibrio era que el valor de entropía S , fuese máximo. Dado que la mayoría de los experimentos son isotérmicos, interesa conocer las condiciones de equilibrio a temperatura constante.

Puede suponerse un sistema en contacto con una fuente que le transfiere calor en forma tal de mantener la temperatura constante. Si la transferencia se hace en forma reversible, el cambio de entropía sistema-fuente será $\Delta S = \frac{Q}{T}$, y por el primer principio, el cambio de energía del sistema será:

$$\Delta E = Q - W$$

$$\Delta E = T \Delta S - W$$

Reversible

Si la transferencia se hace en forma irreversible, se tiene:

$$\Delta S > \frac{Q}{T} \Rightarrow T \Delta S > Q$$

o lo que sería equivalente a decir, que el sistema recibió menos calor para el mismo ΔS que en el caso de transferencia reversible, por lo tanto:

$$\Delta E \leq T \Delta S - W$$

de donde:

$$W \leq -\Delta E + T \Delta S$$

(1)

en donde W representa el límite máximo del trabajo que el sistema puede hacer a temperatura constante sobre el medio exterior.

Por conveniencia se define una función de estado denominada Energía Libre de HELMHOLTZ.

$$F = E - TS$$

energía libre
de HELMHOLTZ (2)

de (1) y (2) resulta:

$$\Delta W \leq (-\Delta F)_T$$

Por lo tanto, si el sistema no hace trabajo sobre el medio ambiente, resulta:

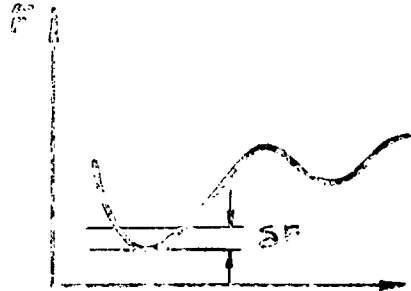
$$(-\Delta F)_T \geq 0$$

$$\begin{aligned} (\Delta F)_T &< 0 \\ (\Delta F)_T &= 0 \end{aligned}$$

Dado que $\Delta F < 0$ tiene lugar en cualquier cambio espontáneo, resulta que F tiene un mínimo en el equilibrio, o lo que equivale a decir:

$$(\delta F)_{TW} \geq 0$$

Condición de mínimo relativo



Usualmente, se considera el trabajo hecho por el sistema contra la presión externa, es decir

$$W = P \cdot \Delta V \quad \therefore \quad W = 0 \Rightarrow V = \text{cte}$$

$$(\delta F)_{TV} \geq 0 \quad (3)$$

En este caso

$$W \leq -\Delta E + T \Delta S$$

$$P \Delta V \leq -\Delta E + T \Delta S$$

$$0 \leq -\Delta E + T \Delta S - P \Delta V \quad (4)$$

Por conveniencia se define una función termodinámica, (G), llamada energía libre de Gibbs,

$$G = E + PV - TS$$

con lo cual se obtiene como condición de equilibrio, a presión y temperatura constantes

$$(\delta G)_{PT} \geq 0$$

Diagrama de Fases

Como ejemplo de la aplicación de las condiciones de equilibrio anteriormente enunciadas, consideremos el equilibrio que existe entre las fases sólido (S) y líquido (L) de una aleación binaria (A-B). Se conoce empíricamente, que líquido y sólido están en equilibrio dentro de cierto rango de temperaturas.

En una aleación binaria a temperatura constante, la energía libre molar se puede describir adecuadamente como función de la composición.

Lo dicho anteriormente se puede representar graficamente en la forma siguiente:

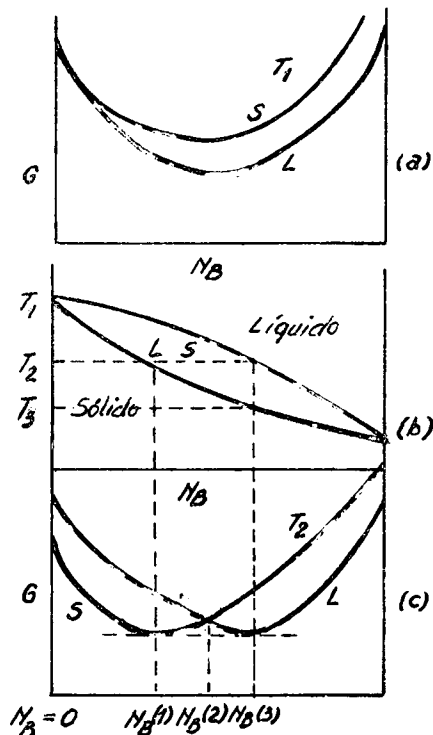


Fig. I - 1

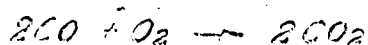
- muestra la energía libre molar del líquido L y del sólido S en función de la fracción atómica de B para una temperatura T_1 .
- muestra el diagrama de fases del sistema
- muestra las curvas de energía libre a la temperatura T_2

En metalurgia es esencial un conocimiento bien fundado de los diagramas de fase, pues los mismos son un método de representación, del que se puede extraer información fundamental respecto a las propiedades y comportamiento de las diferentes aleaciones. Normalmente, el diagrama de fases se obtiene en forma directa y no se deduce a partir de las curvas de energía libre, pero esta deducción "lógica" es valiosa, en particular, cuando se consideran fenómenos de precipitación.

Hasta este punto se han considerado equilibrio térmico y equilibrio mecánico, dado que se consideró el sistema a temperatura constante y a presión uniforme

Potencial químico

Cuando se quiere expresar el equilibrio entre diferentes moléculas en una dada fase, por ejemplo (gas)



o la distribución de un elemento (átomo) entre dos fases diferentes, se usa una nueva función termodinámica llamada potencial químico

Se vió que un cambio reversible infinitesimal sobre un sistema cerrado se podía expresar como

$$d'E = TdS - PdV$$

Sin embargo, E puede cambiar, aún manteniendo S y V ctes., si cambia la masa. El cambio será proporcional al número de átomos agregados, por lo tanto si,

$$\mu_i = \text{potencial químico}$$

$$dn_i = \text{número de átomos agregados o quitados}$$

y usando las definiciones de F y G, resulta:

$$F = E - TS \Rightarrow dF = dE - TdS - SdT$$

$$dF = -PdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$G = E + PV - TS \Rightarrow dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$H = E + PV \Rightarrow dH = dE + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{i \neq j, SV} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{i \neq j, TV} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{i \neq j, TP} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{i \neq j, SP}$$

Anteriormente se obtuvieron como condiciones de equilibrio de un sistema cerrado, las siguientes:

$$(\delta F)_{TV} \geq 0$$

$$(\delta G)_{TP} \geq 0$$

Estas condiciones pueden aplicarse también en el caso de que además de que el sistema sea cerrado, se produzcan en el mismo reacciones químicas, en este caso aparece como condición de equilibrio:

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0$$

En el caso particular de la reacción gaseosa



la condición de equilibrio impone

$$\mu_{CO_2} dn_{CO_2} + \mu_{CO} dn_{CO} + \mu_{O_2} dn_{O_2} = 0$$

pero también se debe cumplir



Por lo tanto: $dn_{CO_2} = -dn_{CO} = -\frac{1}{2} dn_{O_2}$

$$2\mu_{CO_2} = 2\mu_{CO} + \mu_{O_2}$$

En el caso en que no tenga lugar una reacción química, sino la transferencia de átomos de una fase a otra y si el sistema está en equilibrio a P y T constantes, se tiene:

$$(\delta G)_{PT} = 0 = (\delta G)_{liq.} + (\delta G)_{sol.}$$

lo que equivale a decir

$$\sum_i \mu_i^{liq} dn_i^{liq} + \sum_i \mu_i^{sol} dn_i^{sol} = 0$$

donde

$$\boxed{dn_i^{liq} = - dn_i^{sol}}$$

$$\mu_A^l dn_A^l + \mu_B^l dn_B^l + \mu_A^s dn_A^s + \mu_B^s dn_B^s = 0$$

$$(\mu_A^l - \mu_A^s) dn_A + (\mu_B^l - \mu_B^s) dn_B = 0$$

resulta:

$$\begin{aligned} \mu_A^l &= \mu_A^s \\ \mu_B^l &= \mu_B^s \\ \boxed{\mu_i^l &= \mu_i^s} \end{aligned}$$

Esto implica que cuando no hay reacciones químicas, como ocurre durante la formación de aleaciones metálicas, el potencial químico de cada elemento es el mismo en las diferentes fases en equilibrio.

Se concluye que para que el sistema se mantenga en equilibrio debe haber:

- equilibrio térmico que implica Temperatura uniforme
- equilibrio mecánico que implica Presión uniforme
- equilibrio químico que implica igual potencial químico en las diferentes fases

Regla de las Fases

Se denomina así a la ecuación fundamental que gobierna la construcción de las diagramas de fase

En el caso de un solo componente, por ejemplo H_2O , y de dos fases como ser hielo y vapor, se observa empíricamente que el estado queda definido fijando la presión y la temperatura. También se observa que si la temperatura se aumenta hasta tener presentes tres fases (hielo, líquido y vapor), los valores de P y T quedan unívocamente determinados o sea que el sistema cuando pasa de dos a tres fases pierde un grado de libertad.

En una aleación de una sola fase (F), y (C) componentes, para definir el estado es suficiente con indicar P, T y (C-1) componentes, es decir (2+C-1) variables. Si se trata de una aleación con varias fases presentes en equilibrio el número de variables será:

$$P + T + F(C-1) = 2 + F(C-1)$$

Todas estas variables no son independientes, pues se observó que existen ecuaciones determinadas por las relaciones entre los potenciales químicos, así, si existen las fases α , β , y γ se tiene que cumplir en el equilibrio

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma$$

Esto tiene lugar para cada uno de los componentes (C), lo cual implica C (F-1) ecuaciones.

Los grados de libertad o variancia (V) del sistema están dados por el número de variables independientes que es necesario fijar para determinar el sistema, o sea:

$$2 + F(C-1) - C(F-1) = V = 2 + C - F$$

$V + F = C + 2$

Regla de las Fases

Entropía de mezcla:

El Segundo Principio establece que la entropía de cualquier sistema cerrado crece durante cualquier cambio natural (espontáneo), o sea en cualquier proceso irreversible. Si se considera, como caso particular, un sistema constiuído por un vaso de agua y una gota de tinta, se sabe que la mezcla tiende a hacerse homogénea porque nadie ha observado lo contrario,

Aquí se hace la importante asociación siguiente: al estado más ordenado, gota de tinta no disuelta-vaso de agua, se asocia el menor valor de S y al estado macroscópico homogéneo, el mayor valor de S. Esto es simplemente porque el sistema tiende a ser homogéneo espontaneamente y se vió que este proceso aumenta la entropía del sistema.

Se puede asociar a cada estado macroscópico un número de estados microscópicos. Cuanto mayor sea ese número, mayor será la probabilidad de que el estado macroscópico exista.

La ley de BOLTZMANN establece esta relación

$$S = k \ln w$$

donde : $k = \text{cte de Boltzmann} = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg } ^\circ\text{K}^{-1}$
 $w = \text{número de microestados correspondientes a un dado estado macroscópico (}\propto \text{ a la probabilidad de que ese estado exista)}$

w , puede considerarse como el número de maneras distinguibles atómicamente que dan un mismo estado macroscópico. Si se considera una solución ideal (cristalina para visualizar el modelo) de átomos A y B, en que el cristal (la red) tiene N lugares disponibles, y si se tienen r átomos A y $(N-r)$ átomos B, el número de posibles estados diferentes w , es :

$$w = \frac{N!}{(N-r)! r!}$$

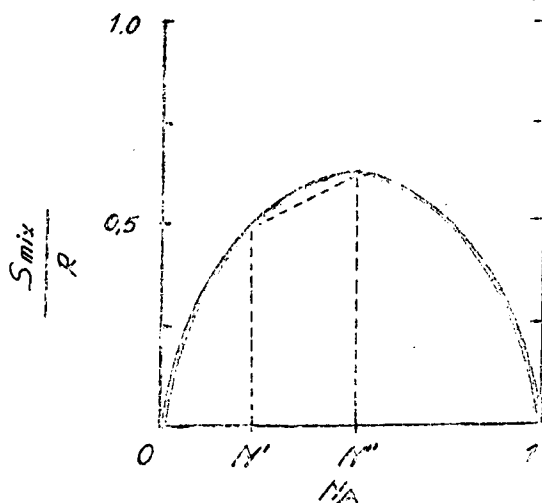
aplicando la fórmula de Stirling

$$\ln N! = N \ln N - N$$

Se llega a la expresión para la entropía de mezcla (S_m):

$$S_m = Nk [N_A \ln N_A + (1-N_A) \ln (1-N_A)]$$

$$Nk = R \approx 1,99 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol } ^\circ\text{K}} \right]$$



La entropía de mezcla del estado homogéneo siempre será $\geq$ que la del estado no homogéneo (N' , N'')

Otro aspecto físico importante está asociado a la variación de la entropía de mezcla con la composición, en mezclas muy diluídas,

$$\frac{dS_m}{dN_A} = -R \ln \left(\frac{N_A}{1-N_A} \right)$$

en el límite cuando $N_A \rightarrow 0$, $\frac{dS_m}{dN_A} \rightarrow \infty$

Esto implica que en un metal puro el cambio (la disminución) de energía libre (G) que tiene lugar cuando se agregan los primeros átomos es muy grande

$$\Delta G \approx -T \Delta S$$

lo que implica que el sistema se hace extremadamente estable o dicho de otra manera, la energía necesaria para lograr "pureza absoluta" es tanto mayor cuanto más puro se quiera obtener el material.

II - DIFUSION

Muchos de los cambios que se producen en estado sólido implican un movimiento de los átomos de un lugar a otro de las estructuras mediante procesos de difusión. En este capítulo se considerarán las leyes básicas que rigen los procesos de difusión y se destacarán algunas conclusiones útiles para el estudio de las transformaciones de fase en el estado sólido.

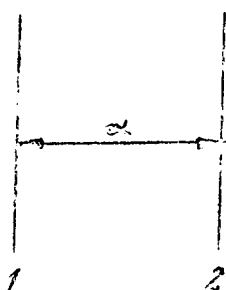
Ecuación de Flujo:

La posición de los átomos en la red no es fija, sino que los átomos oscilan alrededor de una posición de equilibrio, con una amplitud que es función de la temperatura. Las amplitudes de vibración para una pequeña proporción de átomos pueden llegar a ser tan grandes que estos átomos salten de la red a posiciones vecinas. Cuando el sistema no está en equilibrio, el conjunto de saltos tiene en general una orientación preferencial, la cual está dada por la dirección del gradiente de potencial químico que existe porque el sistema no está en equilibrio. Las ecuaciones de flujo pueden ser deducidas más gráficamente considerando como gradiente al de concentración.

Si

Γ : es la frecuencia de salto isotrópica en una red cúbica

n_1, n_2 : número de átomos (impureza) por cm^2 en los planos 1 y 2 separados una distancia x



La diferencia en el número de saltos en la dirección (x), en que hay una diferencia de concentración, será proporcional al flujo (J)

o sea :

$$J = \frac{1}{6} \Gamma x (C_1 - C_2)$$

porque
$$C_1 = \frac{n_1}{\alpha} \left[\frac{\text{átomo}}{\text{cm}} / \text{cm}^2 \right]$$

Si se supone que C varía con continuidad

$$C_2 = C_1 + \frac{\partial C}{\partial x})_t$$

de donde :

$$J = - \frac{\pi}{6} \alpha^2 \frac{\partial C}{\partial x})_t \left[\frac{\text{átomos}}{\text{cm}^2 \text{ seg}} \right] \quad \begin{array}{l} \text{Primera} \\ \text{Ley de Fick} \end{array}$$

Se define como coeficiente de difusión (D) a :

$$D = \frac{-J}{\frac{\partial C}{\partial x})_t}$$

En el modelo usado anteriormente resulta

$$D = \frac{\pi \alpha^2}{6}$$

Empíricamente se ha comprobado que D depende de la temperatura según una ley

$$D = D_0 e^{-Q/RT}$$

donde:

D_0 y Q son constantes

De los términos que intervienen en la definición de (D) se deduce que la dependencia exponencial de la temperatura tiene lugar fundamentalmente a través de π .

Hasta aquí se consideró a C independiente de la coordenada y del tiempo; esto sólo ocurre en casos límites como podría ser la difusión de H_2 (perdida) a través de las paredes delgadas de un recipiente de acero, o la pérdida de H_2O a través de una hoja de plástico como las usadas comercialmente para conservar productos vegetales frescos. En la mayoría de los casos, C es función de la coordenada (x) y del tiempo (t) y debe considerarse la situación de flujos no estacionarios.

Si se tiene un sólido en que la concentración varía, como se indica en Fig.II-1

Para un tiempo
fijo t.

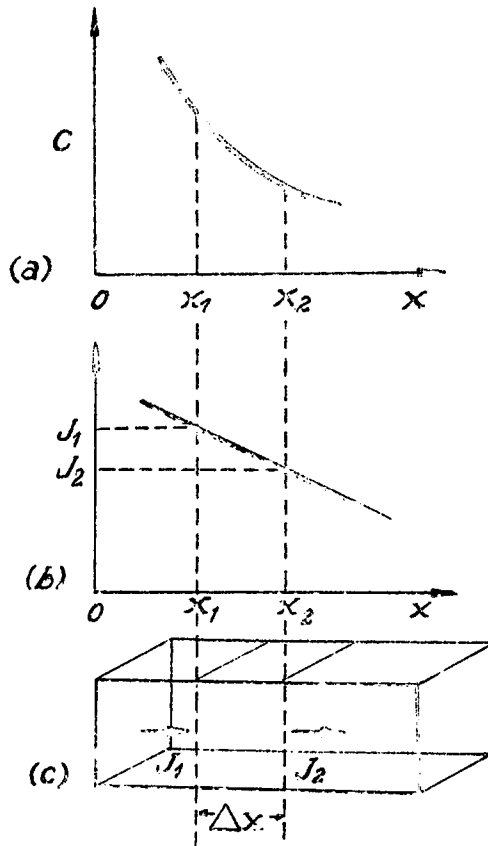


Fig II-1

donde :

- a) representa el perfil de concentraci3n
- b) la variaci3n de flujo
- c) elemento de v3lumen en que se produce la difusi3n

La divergencia en el elemento de v3lumen de 3rea transversal (A) durante un intervalo de tiempo δt , ser3 :

$$(J_1 - J_2) A \delta t = A \cdot \Delta x \cdot \Delta C \quad (\text{3tomos})$$

Si J es una funci3n cont3nua de x .

$$J_2 = J_1 + \left. \frac{\partial J}{\partial x} \right|_t \Delta x \Rightarrow - \left. \frac{\partial J}{\partial x} \right|_t A \cdot \Delta x \cdot \delta t = A \Delta x \Delta C$$

considerando la Primera Ley de Fick resulta:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} \Big|_t$$

Segunda Ley
de Fick

Si se considera al coeficiente de difusión (D) independiente de x y de C se puede escribir

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \Big|_t = \frac{\partial C}{\partial t} \Big|_x$$

Se deduce de esta ecuación, que el signo de la curvatura $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ indicará si $C(x)$ crece o decrece con t , en el punto considerado.

Soluciones del estado no estacionario

Estas soluciones pueden obtenerse eventualmente - en sistemas que alcanzan completa homogeneidad en un tiempo finito como ser: homogeneización de un lingote segregado.

Supongamos que la concentración del soluto varía como se indica en Fig. II-2

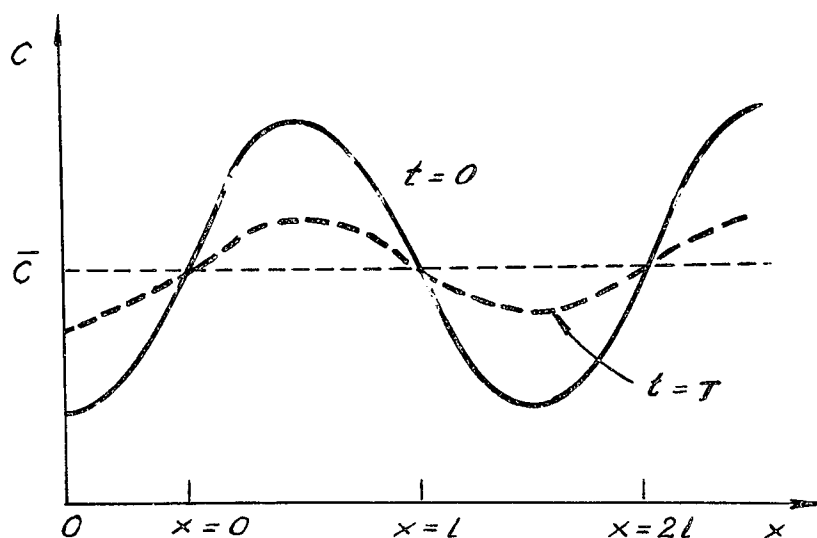


Fig. II-2

La condición inicial que resulta es:

$$C(x, t=0) = \bar{C} + \beta \sin\left(\frac{\pi x}{l}\right)$$

La solución de la Segunda Ley de Fick que satisface esta condición inicial es:

$$C(x, t) = \bar{C} + \beta \sin\left(\frac{\pi x}{l}\right) \cdot e^{-\frac{D t \pi^2}{l^2}}$$

La variación de la concentración respecto del valor medio $\bar{C}$ para $X = -\frac{l}{2}$ es:

$$C(x, t) - \bar{C} = e^{-\frac{D \pi^2}{l^2} t} = e^{-\frac{t}{\tau}}$$

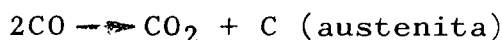
donde $\tau = \frac{l^2}{D \pi^2}$ es el tiempo de relajación

En Fig II-2 se indica con línea de trazos el perfil de concentración para $t = \tau$. En el caso general en que la concentración para $t=0$ no varía sinusoidalmente siempre se podrá obtener una solución con componentes del tipo anterior, correspondiéndole a cada una un tiempo de relajación $\tau_i = \frac{l_i^2}{D \pi^2}$ dado. Las soluciones con menor "longitud de onda l_i " se homogeneizarán primero (importancia del trabajado previo).

El aumento de temperatura hace descender τ por el incremento de D .

Sistemas infinitos :

Se puede considerar como infinito (con respecto a difusión) un sistema de dimensiones apreciablemente mayores que la distancia media de difusión. Un ejemplo de tal sistema aparece cuando se carburiza un acero de bajo carbono (por ejemplo $< 0.1\%$) a $\text{Temp} > 910^\circ\text{C}$ (en fase γ , fcc). Si se usa una atmósfera rica en CO esta puede ceder carbono cuando tiene lugar la reacción



Si la relación CO/CO_2 es convenientemente ajustada se puede mantener en la superficie una concentración constante C_s de carbono. Los perfiles de concentración después de recocidos isotérmicos a diferentes tiempos, se muestran esquemáticamente en la Fig. II-3.

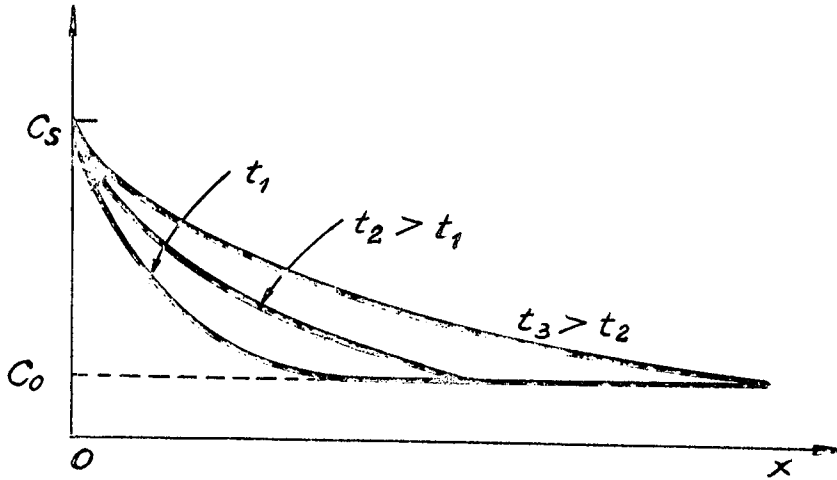


Fig. II-3

En Fig. II-3, $\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0}$ es proporcional a la velocidad de penetración del C.

Si se usa un valor medio de $D \neq D(C)$, la solución de la ecuación de difusión para las condiciones de contorno anteriores es

$$C(x,t) = C_s - (C_s - C_0) \operatorname{fe} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

función error

donde:

$$\operatorname{fe}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\eta^2} d\eta$$

z	fe	z	fe
0	0	1	0,843
00	1	1,2	0,910
-00	-1	1,5	0,966
0,2	0,223	2,0	0,995
0,4	0,428	2,5	0,9996
0,6	0,604		
0,8	0,742		

La profundidad de la zona afectada por la difusión se suele definir de forma tal que

$$\frac{C_s - C_{0.5}}{C_s - C_0} = 0.5 = f_c \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

Usando los valores de la tabla anterior, resulta:

$$x_{0.5} \approx \sqrt{Dt}$$

Un resultado similar se obtiene para cualquier concentración entre C_s y C_0 . En cada caso la profundidad correspondiente resulta proporcional a $\sqrt{Dt}$.

De este resultado surgen varias conclusiones importantes:

- 1) La velocidad de penetración resulta proporcional a $\sqrt{Dt}$.
- 2) Cualquier probeta de espesor igual a varias veces $\sqrt{Dt}$ puede ser considerada como infinita para este tipo de análisis.
- 3) Este resultado es análogo al obtenido en el tratamiento donde se consideró difusión en sistemas con "picos" de concentración a distancias (l) y que alcanzan homogeneidad en tiempo infinito

$$\tau = \frac{l^2}{\pi^2 D} \Rightarrow l = \pi \sqrt{D\tau}$$

En este último caso se consideraron tiempos fijos y se trató de determinar la penetración obteniéndose una relación completamente similar a la obtenida en sistemas que alcanzan completa homogeneidad en un tiempo finito.

Mecanismos de difusión atómica

Algunos de los modelos atómicos que se han propuesto para explicar la difusión en metales, son los siguientes :

a) Mecanismo de intercambio por anillo: en este modelo el átomo que difunde, intercambia posiciones en la red, mediante una rotación correlacionada de dos o más átomos. El flujo de átomos en una dirección es balanceada por un flujo en la dirección opuesta. En la Fig II-4a, se muestran ejemplos del mecanismo de anillo para el caso de dos y cuatro átomos.

b) Difusión por intersticiales: en este modelo la difusión se realiza por medio de defectos intersticiales. El átomo que difunde se mueve ocupando posiciones intersticiales o desplazando otros átomos vecinos a posiciones intersticiales, como se indica esquemáticamente en la Fig. II-4b

c) Difusión por vacancias: el átomo que difunde, intercambia posiciones con vacancias en la red. La velocidad de salto a la vacancia puede ser diferente para los diferentes átomos que componen el metal, Fig.II-4c.

d) Difusión por relajación: el átomo se mueve alrededor de uno o más defectos de la red, por arreglo (relajación) de una región localmente distorsionada.

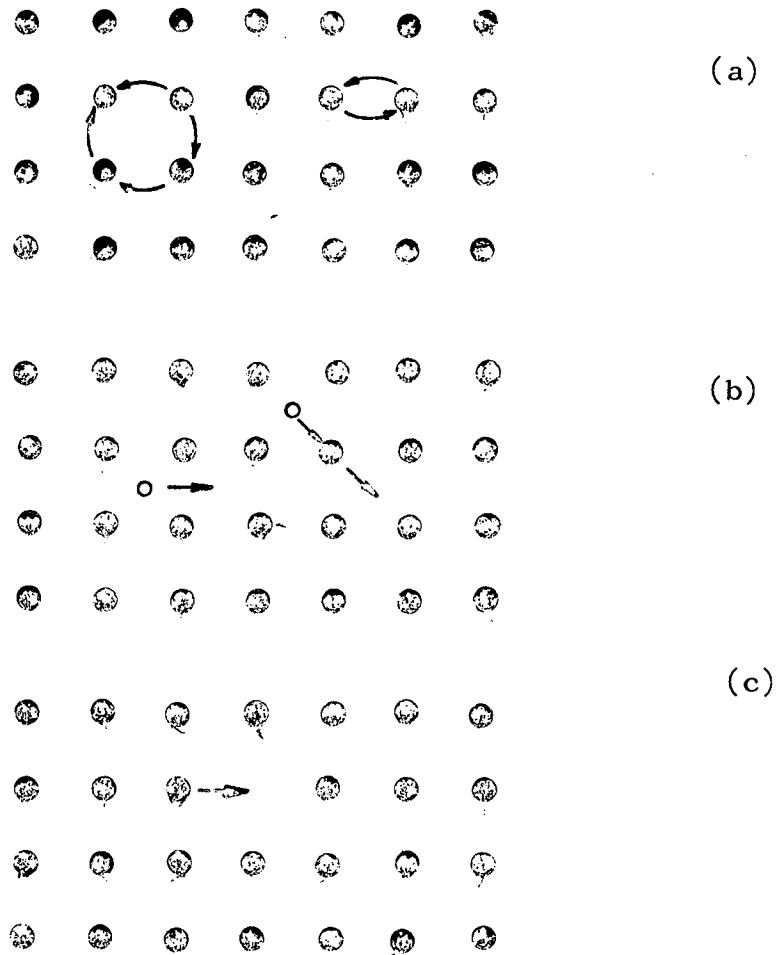


Fig.II-4

Concentración de defectos en equilibrio

La adición de defectos (vacancias por ejemplo) a un dado material (estructura) aumenta su energía y puede suponerse que este aumento depende linealmente de la concentración, cuando se trata de pequeñas concentraciones. Sin embargo, en el equilibrio, la concentración de defectos no es nula. Esto es explicable porque el sistema a T y P constantes está en equilibrio cuando la energía libre de Gibbs (G) es un mínimo, donde

$$G = E + PV - TS$$

El término (H) varía linealmente con la concentración y es (+), mientras que el segundo término es (-) y no varía linealmente. Si la concentración de vacancia varía en δN_v se tiene:

$$\delta G = \left. \frac{\partial H}{\partial N_v} \right|_{TP} \delta N_v - T \left. \frac{\partial S}{\partial N_v} \right|_{TP} \delta N_v$$

siempre que la concentración N_v sea baja

$$\left. \frac{\partial H}{\partial N_v} \right|_{TP} \equiv \Delta H_v \quad (\text{calor de formación/mol})$$

El término de entropía consiste de dos partes

- a) vibracional (ΔS_v)/mol
- b) de mezcla

$$S_m = -R [N_v \ln N_v - (1 - N_v) \ln (1 - N_v)]$$

$$\therefore \frac{\partial S_m}{\partial N_v} = -R \ln N_v \quad \text{si } N_v \ll 1$$

de donde

$$\delta G = [\Delta H_v - T \Delta S_v + TR \ln N_v] \delta N_v$$

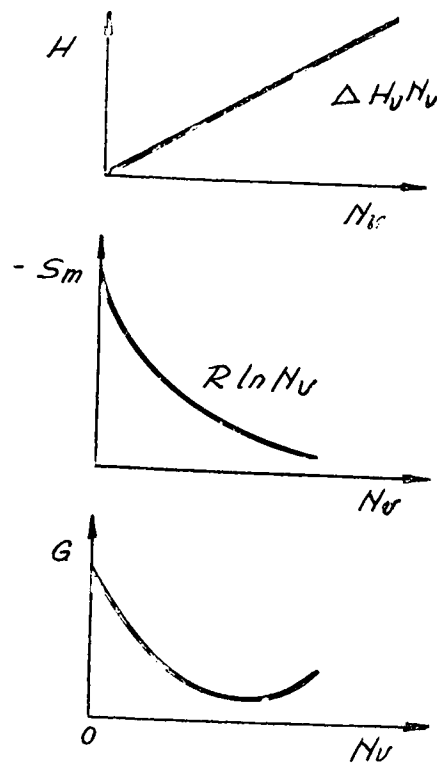


Fig. II-5

El mínimo relativo está determinado por la condición

$$\frac{\partial G_v}{\partial N_v} = 0 \Rightarrow N_v = e^{\left(\frac{\Delta H_v - T\Delta S_v}{RT} \right)} = e^{-\frac{\Delta G_v}{RT}}$$

ΔH_v puede ser del orden de 23 kcal/mol o lev/vacancia

Para el caso de defectos intersticiales $\Delta H_i \gg \Delta H_v$ y por lo tanto para el estado de equilibrio, resulta $N_i \ll N_v$. Las leyes de difusión descritas anteriormente, son aplicables a los gradientes de concentración de vacancias creadas por cambio de temperatura. Los bordes de grano y las dislocaciones actúan como fuentes de defectos y debe esperarse cierto tiempo (tiempo de relajación) para que la concentración se aproxime a los valores de equilibrio.

Ecuaciones para D:

En una estructura cúbica se obtuvo para el coeficiente de difusión

$$D = \frac{\alpha^2 \nu}{6}$$

Se trata aquí de establecer la relación entre ν y el mecanismo de difusión. Se considera que los átomos oscilan alrededor de su posición de equilibrio con una frecuencia ν

(aprox. independiente de T) y una amplitud tanto mayor cuanto mayor sea T . Cuando un átomo tiene como vecino a una vacancia, es muy probable, que una fluctuación local de la energía libre (ΔG_m) lo haga saltar a la posición ocupada por la vacancia. Siendo RT la energía térmica media de un mol, la frecuencia con que se produce una fluctuación ΔG_m deberá ser una función de $\frac{\Delta G_m}{RT}$; se deduce por mecánica estadística que esta frecuencia es proporcional a $e^{-\frac{\Delta G_m}{RT}}$

donde ΔG_m es la energía libre de activación

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

$\uparrow$ entalpia de activación $\uparrow$ entropía de activación

Esquemáticamente :

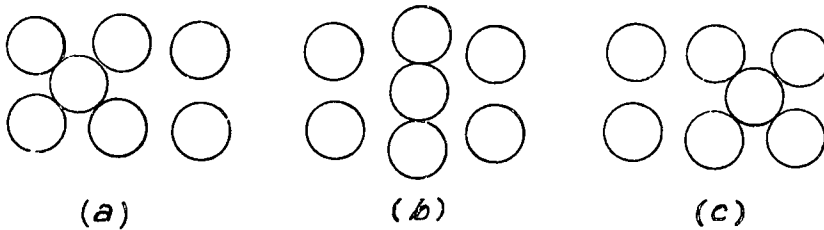
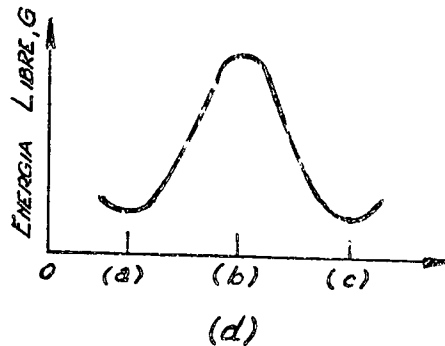


Fig II-6



resultó $D = \frac{\alpha^2 \Gamma}{6}$ y para una estructura cúbica de caras centradas $\alpha \equiv \text{parámetro de red} / \sqrt{2} = \frac{a_0}{\sqrt{2}}$

de donde :

$$D = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{número de} \\ \text{vecinos cercanos}}}{z} \gamma \frac{a_0^2}{12} e^{-\frac{\Delta G_m}{RT}}$$

Difusión en volúmen y difusión en borde de grano

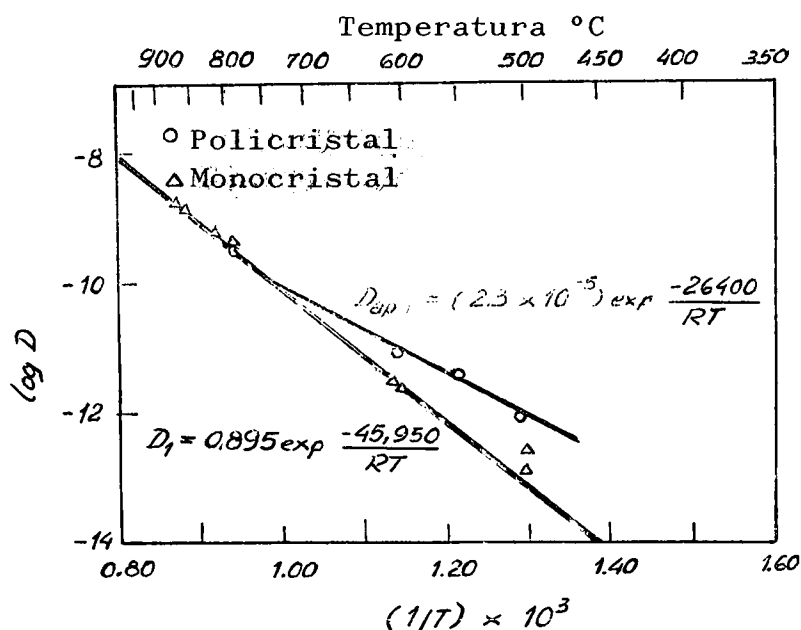


Fig. II-7

Valores del coeficiente de autodifusión de la plata en probetas monocristalinas y policristalinas (Tumbull D. en "Atom Movements" p 129, American Society for Metals, 1951)

Difusión en borde de grano:

Se ha establecido a través de la experiencia, que la frecuencia de salto de un átomo en un borde de grano u otra zona de alta concentración de defectos puede ser varios órdenes de magnitud superior a la frecuencia de salto en la red cristalina sin defectos. Un ejemplo de la contribución de los bordes de grano al coeficiente de autodifusión aparente en Ag se muestra la Fig. II-7. Considerando la ecuación empírica

$$D = D_0 e^{-Q/RT}$$

Resulta :

$$-\frac{Q}{R} = \frac{d(\ln D)}{d(1/T)}$$

Se puede observar que los datos experimentales se agrupan en dos rectas y que a temperaturas menores de $\sim 600^\circ\text{C}$ la importancia de los bordes de grano empieza a ser notable. Si el coeficiente de difusión en borde de grano (D_b) es mucho mayor que el coeficiente de difusión en volúmen (D_l) la diferencia

de penetración en las proximidades del borde de grano permite determinar la relación $\frac{D_b}{D_l}$.

Sin embargo, una forma de considerar la importancia de los bordes de grano respecto del volúmen en el rango de temperatura en que ambos mecanismos son importantes, es discutir el coeficiente de difusión medio (o frecuencia media de salto) promediado sobre un volúmen que contiene varios bordes de grano.

Según la Fig II-7, a 600°C el coeficiente de difusión aparente D_{ap} se duplica por la presencia de los bordes de grano. En plata policristalina el tamaño de grano puede ser $\sim 1/\text{mm}$, y si se considera el borde de grano de un espesor de $\sim 3\text{\AA}$, la fracción de átomos en borde de grano respecto al volúmen resulta $\sim 10^{-6}$, dado que esta pequeña fracción (f) de átomos duplica la frecuencia media efectiva ($\bar{f}$) se tiene que cumplir

$$\bar{f} = f_l + f f_b \approx 2 f_l$$

de donde

$$f_b \approx 10^6 f_l$$

Un análisis más riguroso indica que en la plata a 600°C se tiene $\frac{D_b}{D_l} \approx 10^5$

El hecho de que la pendiente observada, a baja temperatura, en la Fig II-7 sea menor que la correspondiente a los datos de alta temperatura, es debido a que la energía de activación para difusión en borde de grano es aproximadamente la mitad de la energía de activación para difusión en volúmen. Notar que a temperaturas altas $D_b \gg D_l$, aunque la contribución de los bordes de grano al valor (D_{ap}) es menor, porque la fracción de átomos en borde de grano (f) es muy pequeña. Para metales policristalinos los bordes de grano empiezan a contribuir en forma importante a la difusión, a temperaturas menores que 0,75 a 0,8 $T_{\text{Fusión}}$.

II - RECUPERACION Y RECRISTALIZACION

Todo cambio espontáneo que se produce en un sólido, tiende a reducir su energía libre. Estos cambios pueden producirse por eliminación o reducción de gradientes de concentración, dando lugar a procesos de difusión. Pueden también producirse por eliminación y/o reordenamiento de defectos. Tanto recuperación como recristalización, son procesos por los cuales el sólido tiende a recuperar su equilibrio termodinámico dejando al material en condiciones de admitir trabajado mecánico nuevamente.

Se denomina recuperación, a la etapa en que se produce una reducción de la concentración de defectos sin que se observe movimiento de bordes de grano. Se suele dividir el proceso de recuperación en dos etapas: una, en que se aniquilan y desplazan defectos puntuales y otra en que se aniquilan y reordenan dislocaciones. Naturalmente, todos los procesos están interrelacionados y ocurren simultáneamente en diferente grado, por lo cual es necesario realizar experiencias en las que un sólo proceso pueda detectarse.

Energía (Entalpía) de formación (ΔH_v) de vacancias y energía de migración (ΔH_{mv}) de vacancias

Experimentalmente se observa que la resistividad es una propiedad física sensible a la concentración de defectos puntuales, en particular a la concentración de vacancias. Para pequeñas concentraciones (N_v), se puede suponer que la resistividad es proporcional a la concentración de vacancias en equilibrio (N_v^e). La resistividad se puede suponer compuesta de las contribuciones siguientes:

$$\rho = \underbrace{\rho(T)}_{\text{difusión térmica}} + \underbrace{\rho(C)}_{\text{impurezas}} + \underbrace{\rho(v)}_{\text{vacancias}} + \underbrace{\rho(d)}_{\text{dislocaciones}}$$

En un experimento en que la probeta se temple desde alta temperatura, se puede obtener un exceso de vacancias a baja temperatura; partiendo de este principio y usando la expresión, derivada en termodinámica, $N_v = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$, se puede obtener la energía de formación ΔH_v del gráfico ($\ln \Delta \rho$ vs $1/T$)

$$\frac{d(\ln(\Delta\rho))}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_v}{R}$$

Determinando la forma en que ρ varía con la temperatura de recocido en que se produce la aniquilación de las vacancias, se puede calcular la energía de migración (ΔH_{mv}). Si las vacancias difunden individualmente a los sumideros fijos, el cambio de resistividad seguirá una ley del tipo siguiente :

$$\Delta\rho \propto N_v(x,t) = \bar{N}_v + \beta \sin\left(\frac{\pi x}{l}\right) \exp\left(-\frac{Dt\pi^2}{l^2}\right)$$

y por lo tanto si se representa gráficamente $\ln \Delta\rho$ vs. t debería obtenerse una recta de pendiente $\left(-\frac{1}{\tau}\right)$

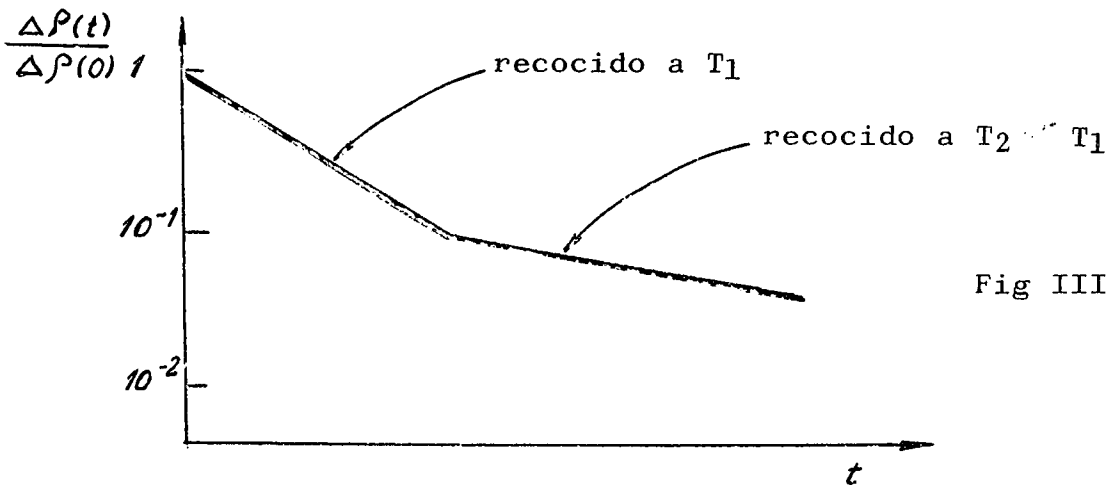


Fig III-1

La "longitud de onda" l no puede ser determinada, pero se puede hacer un "truco" experimental que consiste en hacer un cambio brusco en la temperatura de recocido y hacer el cociente de las velocidades de aniquilación, lo que permite calcular ΔH_{mv} independizándose de (l). De la Fig. III-1 se puede obtener:

$$\frac{(d \ln \rho / dt)_1}{(d \ln \rho / dt)_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{D_v(T_1)}{D_v(T_2)} = e^{-\frac{\Delta H_{mv}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

Se ha observado que las energías de activación medidas para autodifusión ΔH son aproximadamente iguales a $\Delta H_V + \Delta H_{mV}$, lo cual confirma la existencia del mecanismo de vacancias.

Durante el recocido de los defectos (aniquilación) es de interés distinguir qué tipo de defectos reduce su concentración primero. Un método utilizado para esto, es recocer durante intervalos constantes de tiempo a temperaturas crecientes y registrar la variación de la concentración de defectos. Si las energías de migración ΔH_m son diferentes para cada tipo de defecto se obtendrá un gráfico semejante al indicado en la Fig. III-2.

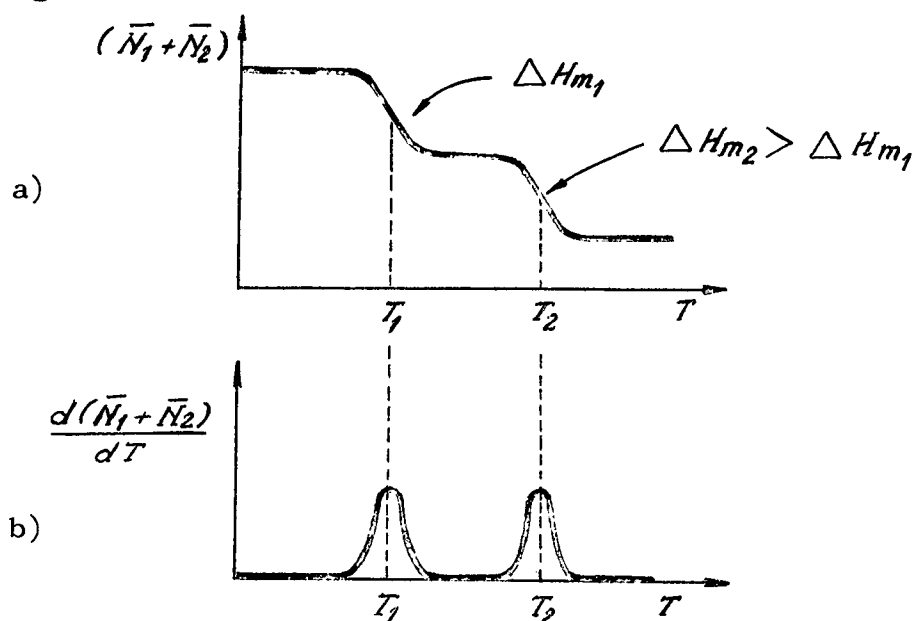


Fig. III-2

Curvas esquemáticas obtenidas, por calentamiento con velocidad constante, en una probeta que contiene dos tipos de defectos con diferente energía de activación.

- a) Variación de la concentración total de defectos
- b) Velocidad de cambio de concentración con la temperatura

Recocidos a baja temperatura:

En los metales o aleaciones trabajados en frío, la distribución y concentración de defectos es extremadamente compleja, pero su evolución durante el recocido de recuperación permite destacar algunas características generales. En las primeras etapas del recocido, son los defectos puntuales los que migran

y/o se aniquilan reduciendo la energía libre. La resistividad eléctrica es una magnitud sensible a estos cambios, pues la longitud de onda asociada a un electrón de conducción, es del orden del tamaño de los defectos puntuales, lográndose una interferencia eficaz. Las propiedades mecánicas, la tensión de fluencia por ejemplo, son afectadas fundamentalmente por el cambio en la estructura de dislocaciones. Otra propiedad sensible a los cambios durante la recuperación, es la evolución (disipación) de energía térmica que se produce en el sistema al pasar éste a un estado más estable. Un ejemplo de los cambios producidos en Cobre durante el calentamiento se muestra en la Fig. III-3.

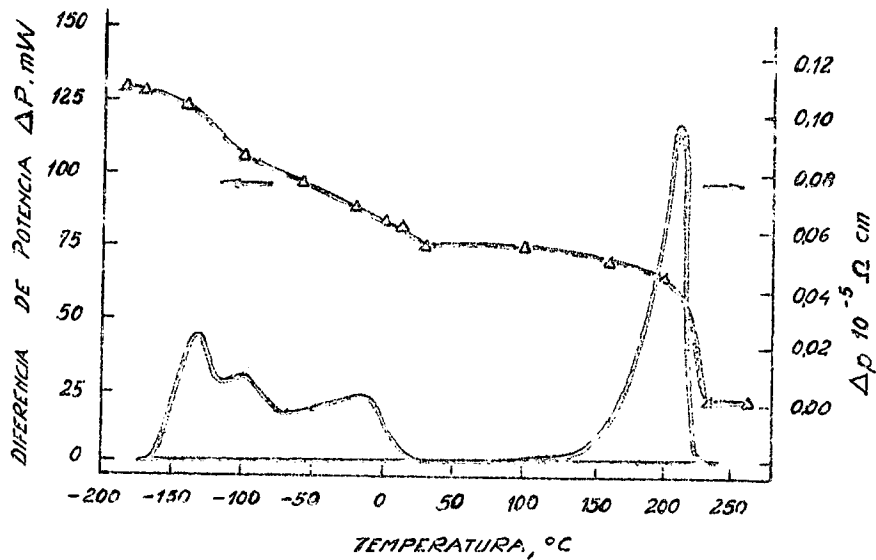


Fig III-3

Fig. III - 3

Potencia disipada y variación de la resistividad eléctrica en función de la temperatura de calentamiento. Probeta de alambre de cobre trafilado a -195°C hasta un alargamiento efectivo del 54%. Velocidad de calentamiento $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (Clarebrough L. Hargraves M. y Loretto M., en "Recovery and Recrystallization of Metals" Himmel L. (ed) p.84, AIME and Interscience Publishers, 1963)

Comparando los resultados de recuperación de diferentes metales puros, se han observado algunas relaciones empíricas importantes. Se ha observado que la energía de activación para autodifusión y la energía de activación para la migración de vacancias (ΔH_{mv}) crecen linealmente con la temperatura de fusión (T_f). Esto permite expresar la temperatura a que un dado proceso de difusión tiene lugar, en términos de la fracción (T/T_f). Si $(\frac{\Delta H_{mv}}{T_f})$ es aproximadamente igual para todos los metales, el valor de $e^{-\frac{\Delta H_{mv}}{RT}}$ también será aproximadamente igual para todos los metales para un dado valor de (T/T_f) . Según la Fig. II-3 el recocido a baja temperatura (aniquilación de defectos puntuales), se produce entre 0,09 y 0,2 T_f mientras que el recocido a alta temperatura (recuperación y recristalización), se produce alrededor de 0,33 T_f .

Movimiento de dislocaciones durante la recuperación

Durante la recuperación y recristalización, la densidad de dislocaciones tiende a reducirse y en algunos casos se produce el "ablandamiento" del material sin llegar a recristalizar.

La distribución y tipo de dislocaciones presentes en el material deformado depende, entre otras cosas, del modo de deformación, como ser laminado, estirado, doblado, etc. Se ha observado que la densidad de dislocaciones generadas por deformación previa tiende a disminuir durante el recocido, mediante procesos térmicamente activados, con energías de activación del orden de la requerida para la difusión de vacancias.

Otro proceso por el cual el material deformado puede reducir su energía libre, es mediante la reagrupación de las dislocaciones, de forma tal, de minimizar la energía elástica; el proceso de reagrupación de dislocaciones en "paredes" o bordes de subgrano ha sido observado y se denomina poligonización.

Un ejemplo de reordenamiento de dislocaciones se muestra esquemáticamente en la Fig. III-4; donde un monocristal ha sido deformado por doblado y luego recocido produciéndose el reagrupamiento de las dislocaciones en paredes normales a los planos de deslizamiento

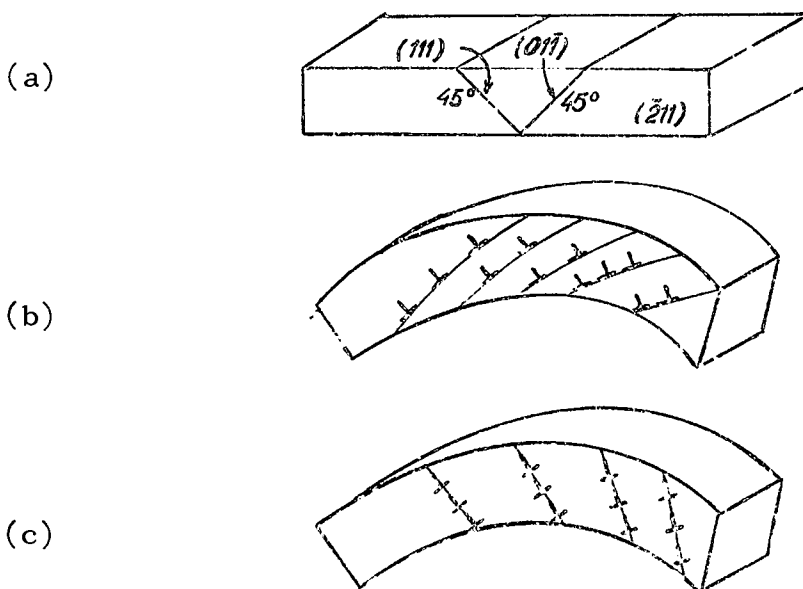


Fig. III-4

Fig. III-4

- a) Monocristal antes de la deformación por doblado mostrando los planos a 45° sobre los que se producen las máximas tensiones de corte durante el doblado.
- b) Exceso de dislocaciones de un signo generado por la deformación plástica.
- c) Paredes de dislocaciones (poligonización) después del recocido a alta temperatura.

(Hibbord W. and Dunn C., Acta Met. 4, 306 - 1965 -)

Transformaciones por nucleación y crecimiento

La recrystalización tiene lugar por la aparición de núcleos que crecen a expensas de la matriz deformada. Existe un límite entre ambas zonas, caracterizado por la intercara que avanza, diferencia esencial con la recuperación en que los cambios en cualquier región ocurren en forma continua.

Se observa experimentalmente que en el material deformado hay zonas preferenciales para la nucleación durante el proceso de recrystalización. Algunos lugares de nucleación preferencial se asocian con bordes de grano, bordes de precipitados, zonas altamente deformadas, etc. Cualitativamente se puede destacar que los lugares más favorables para la nucleación están asociados a zonas de alta energía.

Cinética de recrystalización

Se deducirán las ecuaciones que relacionan la fracción transformada en volumen para un dado tiempo $X(t)$, con el número de núcleos y la velocidad de avance (G) de la intercara. Cuando la intercara avanza en un material deformado, la fracción de material recrystalizado cambia en el tiempo de la forma siguiente :

$$\dot{X} = \frac{dX(t)}{dt} = A \cdot G$$

donde: A = área de intercara por unidad de volumen al tiempo t

En el caso particular en que todos los núcleos sean activos para $X(t) \ll 1$, lo que implica saturación, la variación de $\dot{X}$ con t , estará determinada por la variación de A con el tiempo y la representación gráfica de $X(t)$ vs. t tendrá la forma indicada en Fig. III-5.

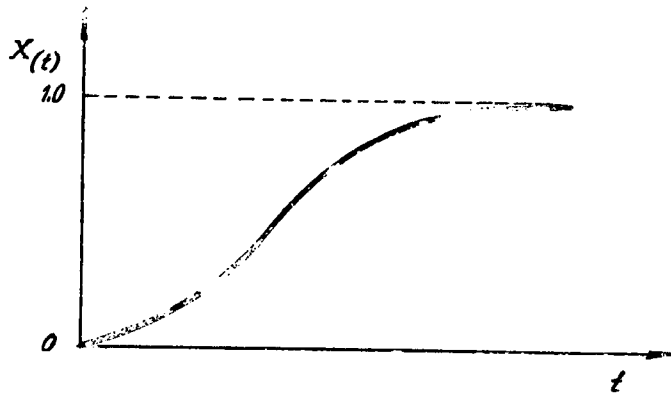


Fig III-5

Si n es el número de lugares de nucleación por unidad de volumen y la nucleación ocurre muy rápidamente, resulta:

$$X(t) \approx \frac{4}{3} \pi n (Gt)^3 \quad \text{para } X(t) \ll 1$$

Cuando los nuevos granos crecen, se alcanza un límite en que se empiezan a "tocar" uno con otro, lo que hace que $\frac{dX(t)}{dt}$ comience a disminuir por la disminución de A . La ecuación válida para todo tiempo, con n núcleos distribuidos al azar y G constante, resulta:

$$X(t) = 1 - \exp \left[-\frac{4}{3} \pi n (Gt)^3 \right]$$

En el proceso de recristalización es de interés conocer el tiempo en que $X(t)$ alcanza un dado valor; dado que es difícil determinar el tiempo en que $X(t) = 1$, normalmente se determina el tiempo en que se obtiene $X(t) = 0,5$; de la ecuación anterior resulta:

$$t_{0.5} = \frac{1}{G} \left(\frac{0.165}{n} \right)^{1/3}$$

Normalmente se observa que G depende de la temperatura con una ley del tipo $G = B e^{-Q/RT}$ y si el número de núcleos no es función de la temperatura, se puede medir la energía de activación Q , representado graficamente ($t_{0.5}$ vs $1/RT$), como se indica esquemáticamente en la Fig. III-6

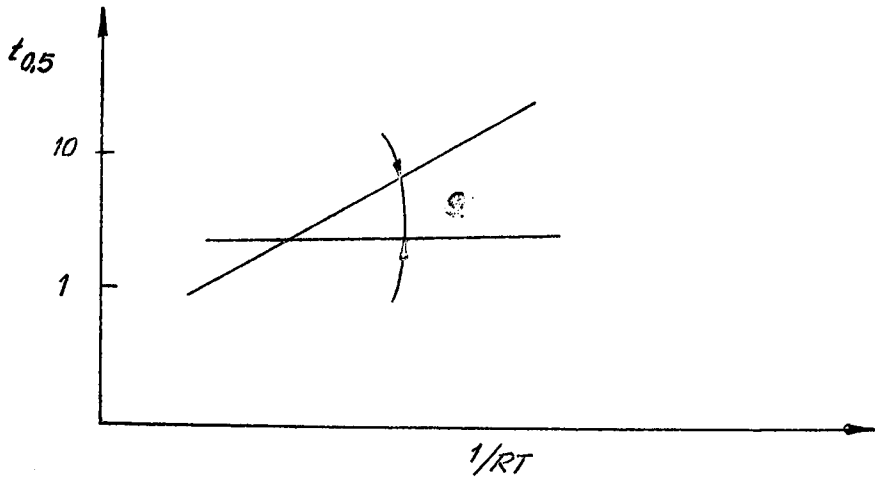
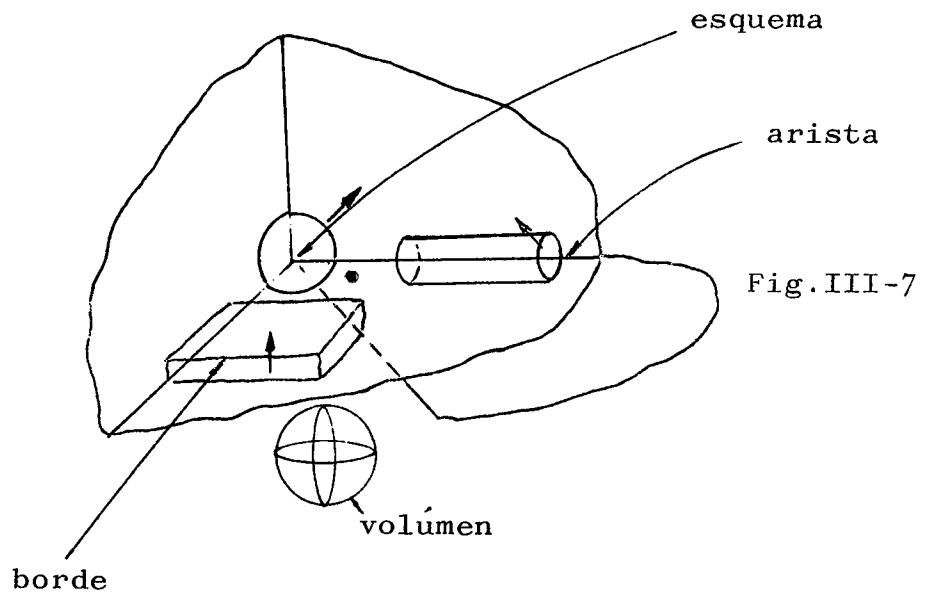


Fig. III-6

Como se mencionó anteriormente, en la mayoría de los casos, la nucleación es preferencial; en general se observa la secuencia de nucleación siguiente: esquinas donde se unen más de dos granos, aristas donde los bordes de grano se unen, superficies de borde de grano y finalmente nucleación en volúmen. En la Fig. III-7 se muestran esquemáticamente diferentes lugares posibles de nucleación.



Si n = número de esquinas activas, por unidad de volúmen

$$X(t) \approx \frac{4}{3} \pi (Gt)^3 n \quad \text{para } X(t) \ll 1$$

Si L = longitud de aristas activas, por unidad de volúmen

$$X(t) \approx \pi r^2 L = \pi L (Gt)^2 \quad \text{para } X(t) \ll 1$$

Si A = área de borde de grano activa, por unidad de volúmen

$$X(t) \approx A(Gt) \quad \text{para } X(t) \ll 1$$

Cuando la nucleación es dependiente del tiempo, la ecuación que relaciona $X(t)$ con las otras variables puede deducirse de la siguiente forma:

sea, N = número de núcleos por unidad de volúmen y por unidad de tiempo

El volúmen de un núcleo esférico al tiempo t será:

$$V = \frac{4}{3} \pi (Gt)^3$$

y si hay un tiempo de incubación τ , será:

$$V = \frac{4}{3} \pi [G(t-\tau)]^3$$

por lo tanto el volúmen transformado en un tiempo $d\tau$, será :

$$V N d\tau$$

y la fracción transformada al tiempo t , para $X(t) \ll 1$ resulta :

$$X(t) = N \frac{4}{3} \pi G^3 \int_0^t (t-\tau) d\tau = \frac{\pi G^3 N t^4}{3}$$

La ecuación válida para todo t , resulta:

$$X(t) = 1 - \exp \left[- \frac{\pi N G^3 t^4}{3} \right]$$

El tiempo para obtener $X(t) = 0,5$ resulta :

$$t_{0.5} \approx \frac{1}{G^{3/4}} \left(\frac{0.662}{N} \right)^{1/4}$$

Dado que se ha considerado la velocidad de nucleación N constante, el número aproximado de granos por unidad de volúmen para $X(t) = 0,5$ resulta $N \cdot t_{0.5}$ o sea :

$$N t_{0.5} \approx \left(\frac{N}{G} \right)^{3/4}$$

si se considera que d es el diámetro medio de grano recristalizado, el número de granos por unidad de volúmen será proporcional a :

$$\frac{1}{d^3} \approx N t_{0.5} \approx \left(\frac{N}{G} \right)^{3/4}$$

Leyes empíricas de la recrystalización

La información empírica obtenida sobre procesos de recristalización es muy grande, pero todavía no se tiene un conocimiento preciso de los mecanismos atómicos operantes, como para poder efectuar cálculos cuantitativos desde "primeros principios". Sin embargo de un estudio comparativo de los datos obtenidos sobre recristalización, se ha podido establecer un conjunto de leyes que resumen el conocimiento empírico sobre el tema y son aplicables en general a metales, aleaciones y cerámicas deformables.

Los objetivos buscados con la recristalización, son recuperar las propiedades que el material tenía antes de la deformación y a veces tratar de obtener una refinación del tamaño de grano. Se denomina temperatura de recristalización a aquella temperatura que permite recristalizar en un tiempo dado. Por conveniencia en las especificaciones técnicas de los materiales, se suelen indicar tiempos de una hora. En la Fig. III-8 se muestra el cambio de algunas propiedades, causado por la recristalización, en función del porcentaje de deformación y de la temperatura de recocido en alambre de cobre trefilado.

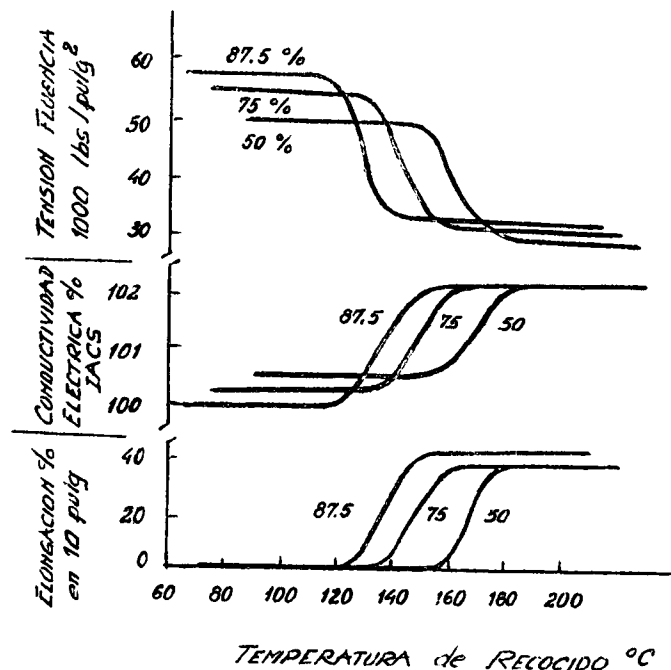


Fig. III - 8

Fig. III-8

Variación de algunas propiedades del alambre de cobre puro para diferentes porcentajes de reducción en frío en función de la temperatura de recocido. Tiempo de recocido 1 hora (Smart J., Smith A. and Phillips A., Trans AIME, 143, 272 - 1941)

La temperatura de recrystalización depende del tiempo de recocido, la cantidad de deformación en frío, etc., en la forma siguiente:

- 1 - La temperatura de recrystalización crece para tiempos de recocido menores. Es decir, para recrystalizar en menor tiempo es necesario aumentar la temperatura
- 2 - La temperatura de recrystalización decrece con el aumento de la deformación en frío.
- 3 - El tamaño de grano recrystalizado depende principalmente de la cantidad de deformación en frío; decrece con el aumento de la deformación.
- 4 - Para una deformación dada, la temperatura de recrystalización aumentará con :
 - el mayor tamaño de grano del metal deformado.
 - la temperatura de trabajado en frío.
 - una velocidad de calentamiento baja.

La dependencia de la temperatura de recrystalización de las diferentes variables, como se indicó anteriormente, ha sido establecida principalmente para materiales puros o aleaciones de una sola fase. En el caso de haber varias fases presentes, el "tamaño de grano" está limitado en forma natural, por competencia entre las diferentes fases. El cambio en la morfología afecta en forma preponderante a las propiedades mecánicas.

En la etapa de nucleación, durante el recocido de recrystalización, ciertas regiones con alto contenido de defectos (dislocaciones) se transforman en material con bajo contenido de defectos. Se ha observado que algunos bordes de grano del material deformado son lugares muy probables para la nucleación y crecimiento.

Es posible "racionalizar" el comportamiento de los bordes de grano usando un modelo bidimensional como el que se muestra en la Fig. III-9, en esta figura se observan ciertos "bordes

de grano incoherentes" en los que no se hace aparente la continuidad de la estructura a través de los mismos. Se ha considerado que los bordes de grano incoherentes son favorables para transformar el material durante su avance, reduciendo el contenido de defectos al correspondiente en estado de equilibrio.

Un mecanismo de nucleación identificado, es el denominado migración de borde de grano inducida por deformación; cuando este mecanismo opera, un borde de grano empieza a avanzar en la región deformada de un grano vecino, generando una zona de material recristalizado. Un ejemplo de este mecanismo de nucleación y crecimiento se muestra en la Fig. III-10.

Otro proceso de nucleación y crecimiento suele operar cuando el material presenta zonas en que ha sido fuertemente deformado. En estas zonas los núcleos que aparecen no guardan ninguna relación de orientación con la matriz deformada. En la Fig. III-11 se muestran esquemáticamente dos casos en que la deformación es altamente no homogénea y se han generado unos núcleos de material recristalizado.

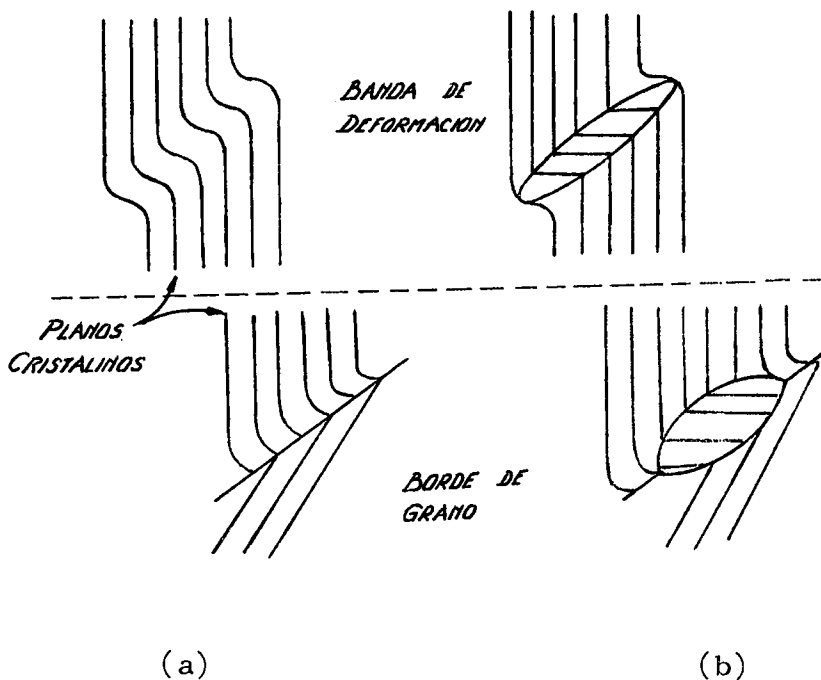


Fig. III-11

Fig. III -11

- a) Representación esquemática de la deformación de la red en una banda de deformación y en la proximidad de un borde de grano.
- b) Zonas de material recristalizado.

En la Fig. III-12 se muestran diferentes etapas en la evolución de un monocristal de hierro laminado 80%, donde se puede observar la alta concentración de dislocaciones después del primer recocido a baja temperatura (400°C), y también se puede observar el reordenamiento y la reducción de la densidad de dislocaciones después del recocido a 600°C . En la Fig. III-12(c) se puede observar una zona que correspondió a una banda de deformación y en la que han crecido pequeños subgranos que eventualmente pueden transformarse en núcleos de material recristalizado.

Velocidad de migración del borde de grano

En recristalización la fuerza impulsora del proceso es producida esencialmente por la diferencia de energía libre entre el material con alta deformación y el material recristalizado, y se puede considerar que la fuerza impulsora se deriva de la diferencia de potencial químico ($\Delta\mu$), entre los átomos situados a ambos lados del borde. Si δ es el espesor del borde de grano, la fuerza impulsora (el gradiente del potencial) puede aproximarse por $(-\frac{\Delta\mu}{\delta})$; si G es la velocidad de migración del borde, la movilidad (M) queda definida por la ecuación

$$G = M \left(-\frac{\Delta\mu}{\delta} \right)$$

Esta expresión puede ser puesta en forma más explícita considerando un modelo de borde de grano en que los átomos en la red vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio con una frecuencia ν y aquellos átomos ubicados "junto al borde de grano" pueden saltar a través del mismo cuando la amplitud de vibración excede cierto valor. Si se supone que los átomos saltan en forma individual cada vez que adquieren una energía Q , el modelo se puede representar esquemáticamente como se indica en la Fig. III-13.

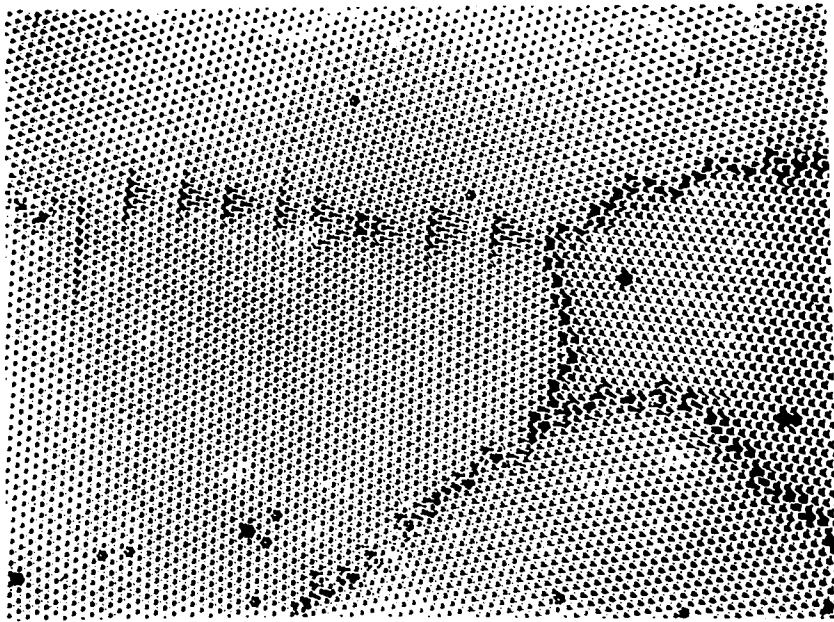


Fig.III - 9

Modelo bidimensional de esferas duras en que se observa un plano de empaquetamiento compacto. Se pueden ver bordes de grano de diferente ángulo (diferente grado de coherencia)



Fig. III - 10

Migración de borde de grano inducida por deformación en aluminio puro. Las zonas de aspecto uniforme entre granos corresponden a material libre de deformación (Beck P.A. and Sperry P.R., J.Appl.Phys.21,150 -1950)

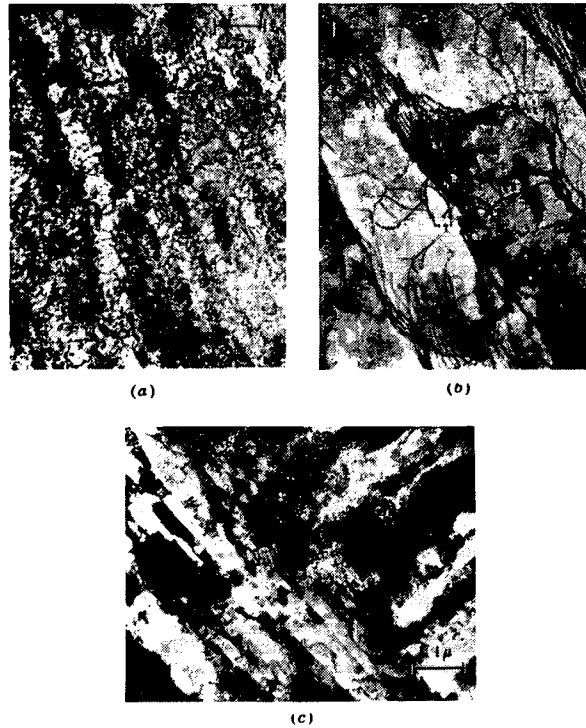


Fig. III - 12

- a) Micrografía electrónico de un cristal de hierro laminado 80% y recocido 20 min. a 400°C.
 - b) Similar, recocido 5 min. a 600°C.
 - c) Igual que en (b) pero mostrando una región que tenía una banda de deformación.
- (Hsun Hu, en "Recovery and Recrystallization of Metals" p,311 AIME and Interscience Inc., Publishers 1963)

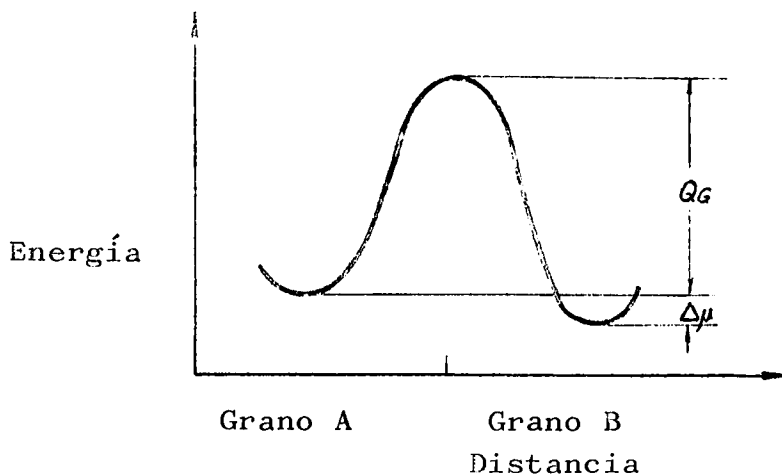


Fig. III-13

La frecuencia media de salto de un átomo del grano A al grano B está dada por:

$$\gamma \propto e^{-\frac{Q_G}{RT}}$$

La frecuencia de salto de un átomo del grano B al grano A está dada por:

$$\gamma \propto e^{-\left(\frac{Q_G + \Delta\mu}{RT}\right)}$$

Por lo tanto si se considera $\Delta\mu/RT \ll 1$, como es en el caso de recristalización, la velocidad de migración G puede expresarse:

$$G = \delta \gamma \frac{\Delta\mu}{RT} e^{-\frac{Q_G}{RT}}$$

y por lo tanto la movilidad (M) resulta:

$$M = \frac{\delta^2 \gamma}{RT} e^{-\frac{Q_G}{RT}}$$

El modelo expuesto, a pesar de lo elemental, da cuenta de la dependencia de G con T , observada experimentalmente y establece claramente que M puede considerarse como proporcional al coeficiente de difusión (ver pág. 22). Sin embargo el modelo no toma en cuenta la variación de la estructura del borde de grano para diferentes relaciones de orientación o el tipo de movimiento que cada átomo debe hacer en relación a sus vecinos al pasar de una red a otra. Los procesos atómicos que determinan M , actualmente no se entienden con claridad, pero se ha determinado experimentalmente que depende fundamentalmente de la temperatura, la concentración de impurezas, la orientación relativa de los granos y en un grado menor de la orientación del borde respecto de ambos granos.

En casi todos los metales existen bordes de grano con alta movilidad. Un ejemplo de este comportamiento se ha observado en la movilidad de bordes de grano en plomo muy puro aleado con pequeñas cantidades de estaño (Fig. III-14). Se puede observar que los granos de alta movilidad tienen una relación de orientación bien definida, respecto de la matriz, y que la diferencia de movilidad con respecto a los bordes desordenados crece con el contenido de impurezas (Sn)

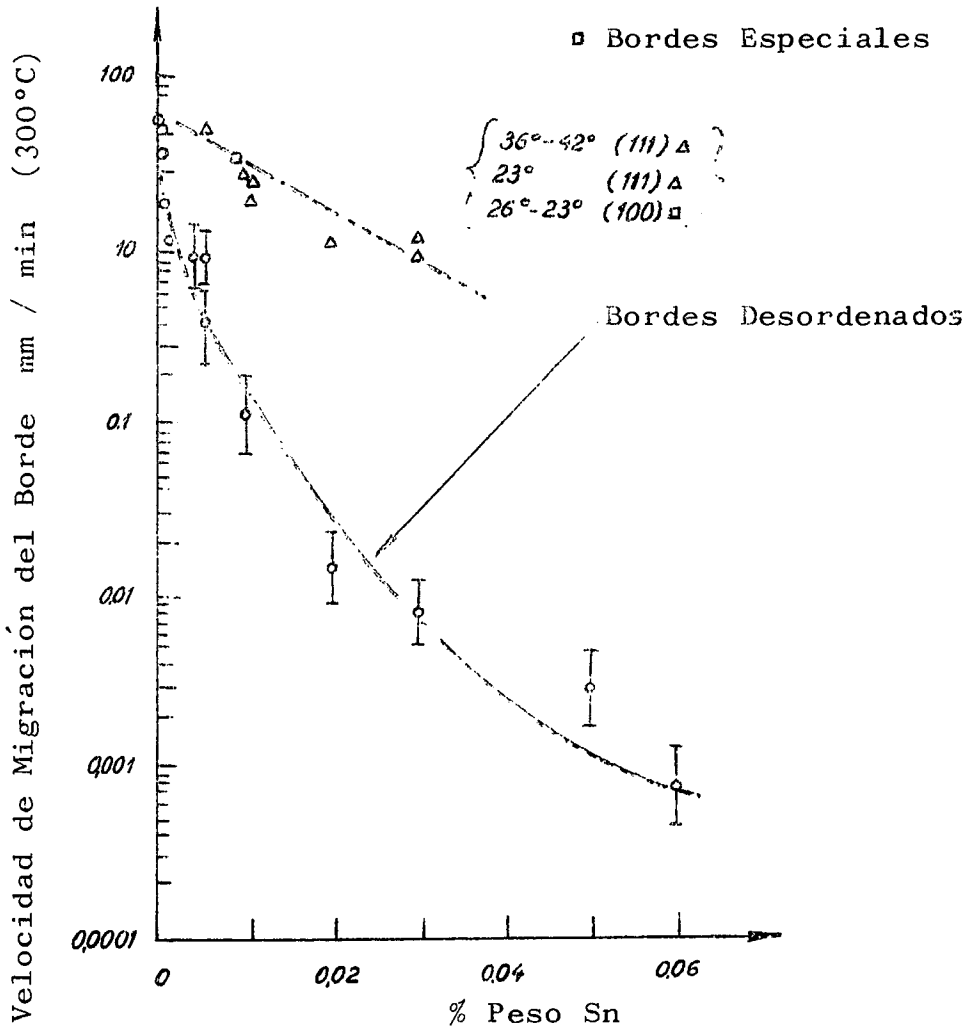


Fig. III-14

Fig. III-14

Velocidad de migración de bordes de grano, a 300°C, en plomo obtenido por fusión zonal, en función del contenido de Estaño. Las estructuras a ambos lados de estos bordes especiales tienen las direcciones $\langle 111 \rangle$ o $\langle 100 \rangle$ comunes.

(Aust K. and Rutler J. en "Recovery and Recrystallization of Metals" Himmel (ed.), p.13, AIME and Interscience Publishers, Inc., 1963)

No es claro en la actualidad, por qué las impurezas (en ppm) afectan la movilidad de ciertos bordes de grano. Se ha especulado, suponiendo que la segregación de impurezas es selectiva según la energía asociada al borde de grano, pero no hay suficientes pruebas experimentales. Un ejemplo de cómo es afectada la temperatura de recrystalización del Cu con adiciones de P o Ag se muestra en la Fig. III-15.

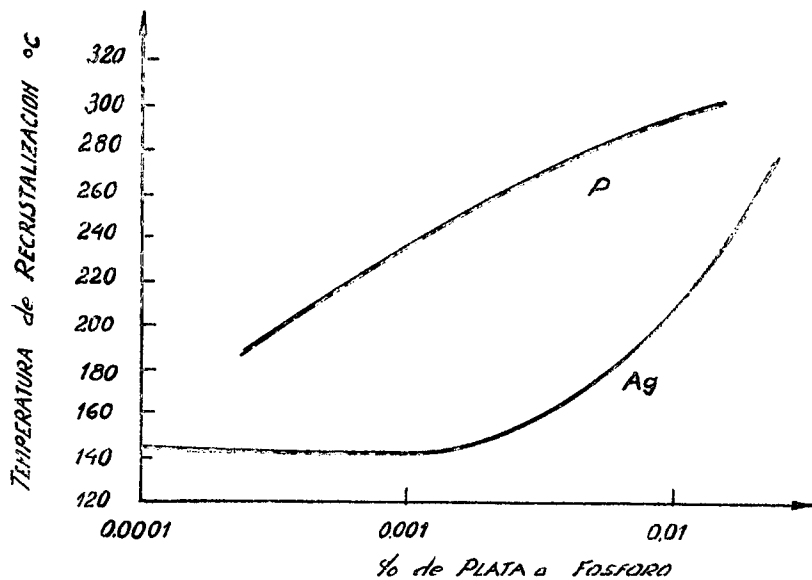


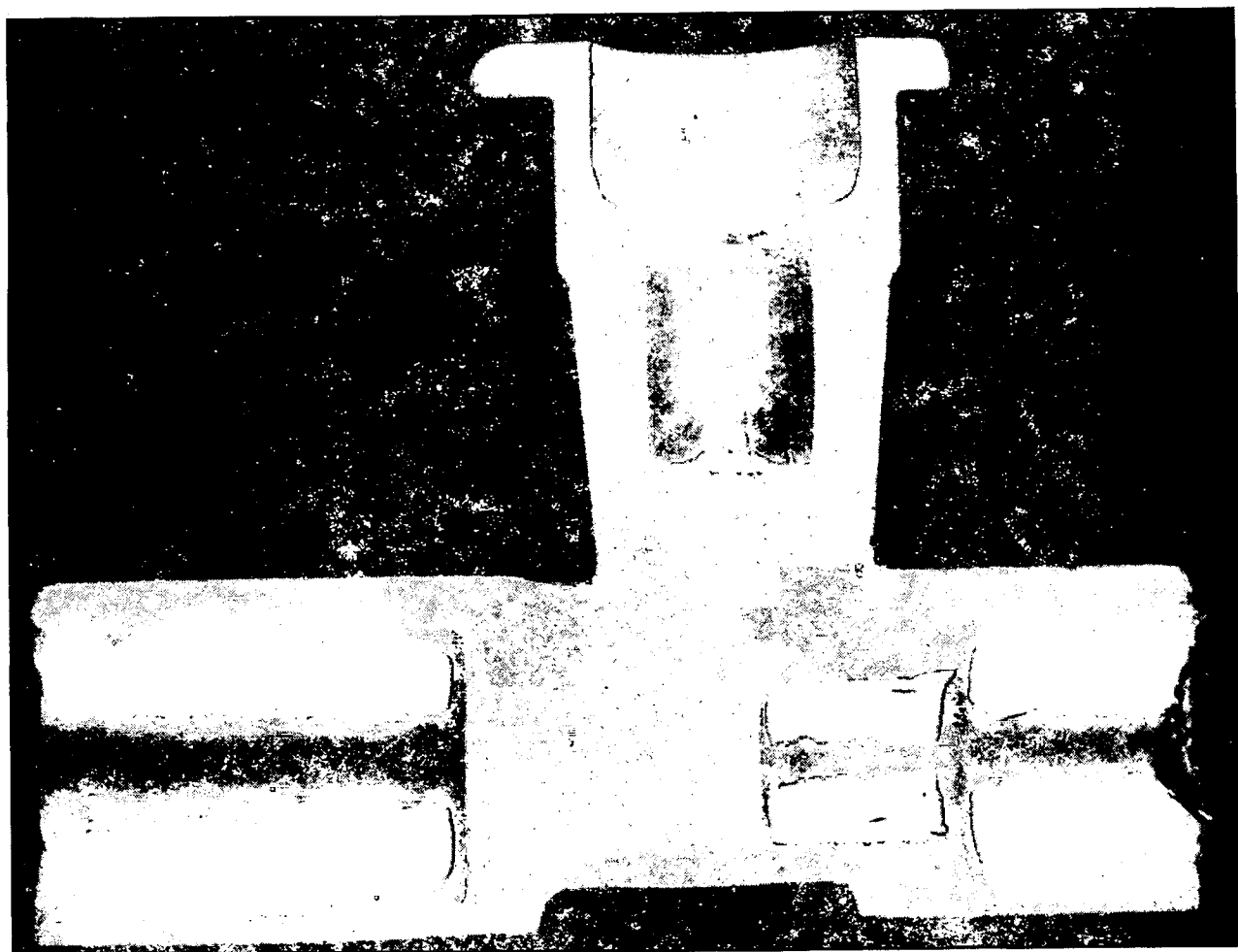
Fig. III-15

Temperatura de recrystalización del Cu en función del contenido de Ag o P. (Smart J., and Smith A., Trans.AIME, 166, 144 - 1945).

Los conceptos presentados en este capítulo sobre recuperación y recristalización, son parte importante de los conocimientos que es necesario aplicar durante la solución de importantes problemas tecnológicos. Por ejemplo, la optimización de los procesos de trabajado en caliente en un tren de laminación, donde deben ajustarse temperatura, reducción y velocidad de deformación para obtener un material con propiedades adecuadas a las especificaciones, considerando la explotación económica de las instalaciones. En la Fig. III-16 se muestran dos macrografías de cuerpos de válvulas, obtenidas por forjado en caliente en latón ($\text{Cu} + \text{Zn}$). En ambos casos el proceso industrial fué el mismo aunque las propiedades del producto final son bien diferentes. En este caso particular, se determinó que los factores principales responsables del excesivo crecimiento de "tamaño de grano" eran la diferencia en composición y el contenido de Fe, que al formar partículas de óxido retarda el crecimiento de grano por un mecanismo que se verá más adelante.

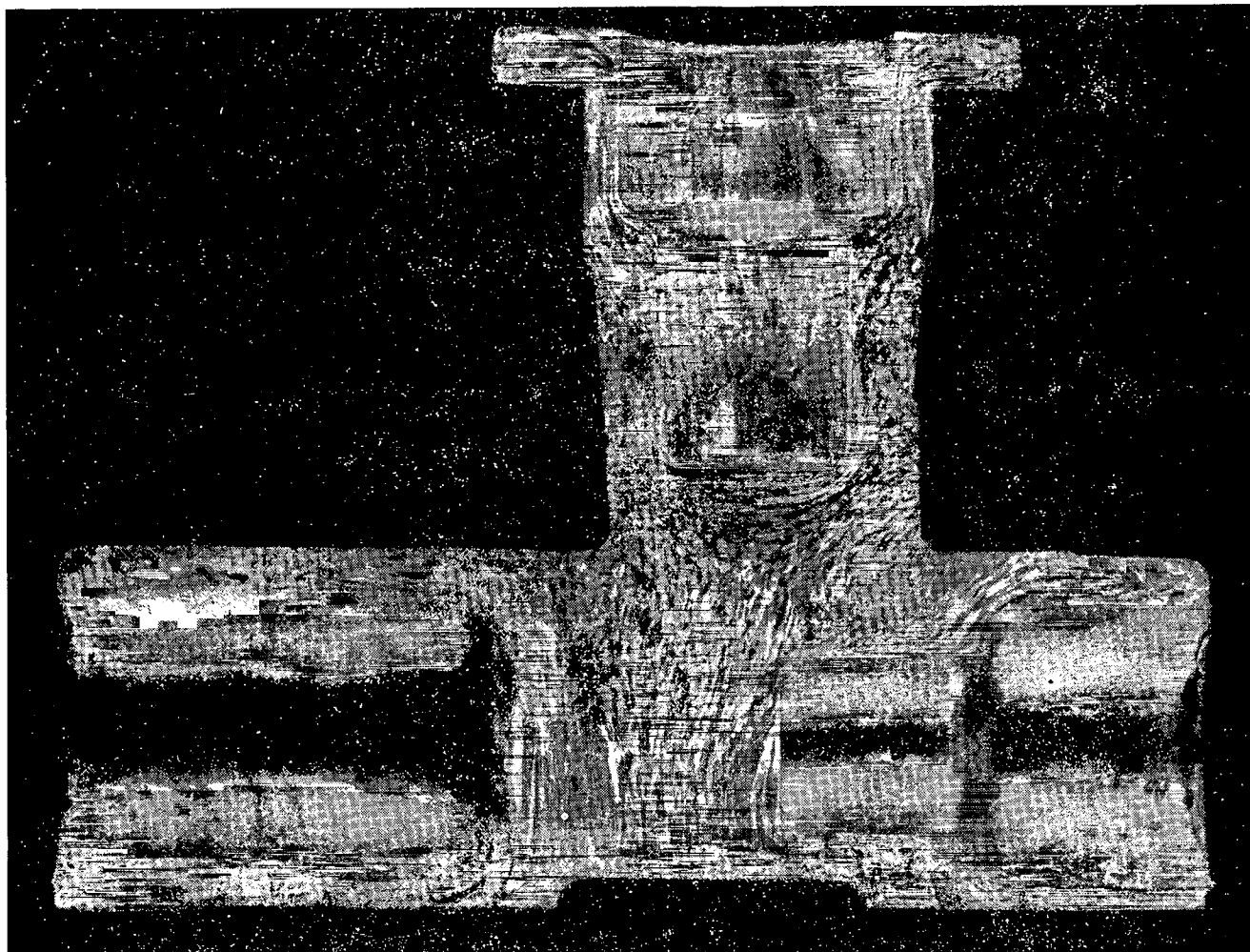
Crecimiento de grano

El crecimiento del tamaño de grano empieza a ser importante, en general, a temperaturas mayores de $0,5 T_{\text{fusión}}$. En esta etapa del recocido "los grandes se comen a los chicos", produciéndose un aumento del tamaño de grano ($\bar{D}$). En la Fig. III-17 se muestra esquemáticamente el crecimiento de $\bar{D}$, a diferentes temperaturas.



a)

Fig. III - 16



b)

Fig. III - 16

Efectos sobre la macroestructura del trabajado en caliente (forjado) y recristalización simultáneos

a) aleación 58,2% Cu, 2,25% Pb, 0,24% Fe, resto Zn.

b) aleación 56,4% Cu, 1,52 % Pb, 0,02 % Fe, resto Zn.

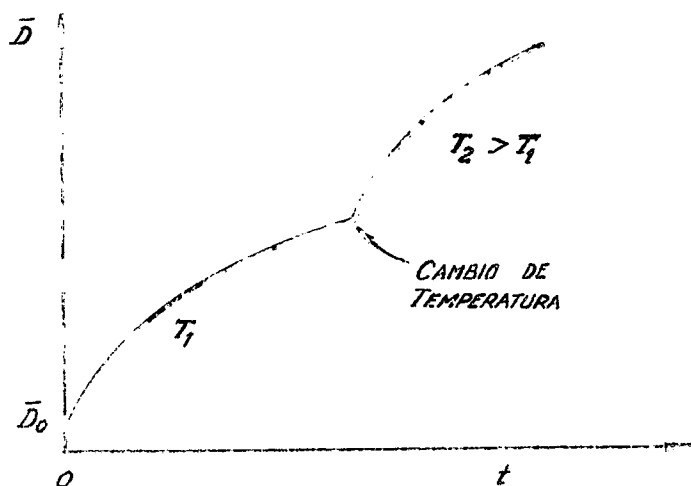


Fig. III-17

Cambio del tamaño medio de grano $\bar{D}$ en función del tiempo de recocido. Notar el incremento de la velocidad de crecimiento (pendiente) al aumentar la temperatura.

Durante el crecimiento de grano, el material reduce su energía libre mediante la reducción del área de borde de grano. La energía asociada al borde de grano es algunos órdenes de magnitud menor que la disponible para impulsar el proceso de recristalización, esto explica en principio por qué el crecimiento de grano tiene lugar a temperaturas más elevadas que las de recristalización. La energía por unidad de volumen asociada a bordes de grano puede expresarse como :

$$Gb = A_b \cdot \gamma_b \frac{\gamma_b}{D}$$

donde :

A_b = área de borde de grano por unidad de volumen

γ_b = energía de borde de grano por unidad de área (equivalente a tensión superficial)

Si la migración del borde de grano se describe con una ecuación análoga a la usada en recristalización, se tiene :

$$G = M \cdot \left(\frac{\Delta\mu}{\delta} \right) \left[\frac{\text{cm}}{\text{seg}} \right]$$

Dado que el potencial químico $\Delta\mu$ es función del área (geometría), se puede establecer la relación entre $\Delta\mu$ y el radio de curvatura (r), de la superficie, en la siguiente forma : sea un "grano esférico" de radio (r) que varía su tamaño en (dr), como se muestra en la Fig. III-18. En el estado de equilibrio se puede hacer el siguiente balance energético,

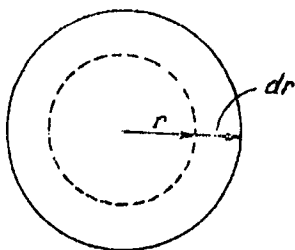


Fig III-18

$$\Delta\mu \, dn = \gamma_b^A \, dA$$

$$\Delta\mu = \gamma_b^A \frac{dA}{dn}$$

$$A = 4\pi r^2 \implies dA = 8\pi r \, dr$$

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \implies dV = 4\pi r^2 \, dr$$

siendo dn el número de átomos que intercambia el grano con la matriz y si Ω es el volumen atómico, se tiene :

$$dn = \frac{dV}{\Omega} = \frac{4\pi r^2}{\Omega} \, dr$$

reemplazando, resulta :

$$\Delta\mu = \frac{2 \gamma_b^A \Omega}{r}$$

Dada la dependencia entre $\Delta\mu$ y r , resulta que la diferencia de potencial químico, entre los átomos que están dentro del grano y los que están afuera, crece a medida que el radio de curvatura disminuye. En el caso particular de tratarse de burbujas de gas, lo anterior equivale a decir que la diferencia de presión, a través de la pared, crece cuando disminuyen de tamaño. Cuando se trata de una estructura cristalina, el efecto de la curvatura puede visualizarse como se muestra en la Fig III-19.

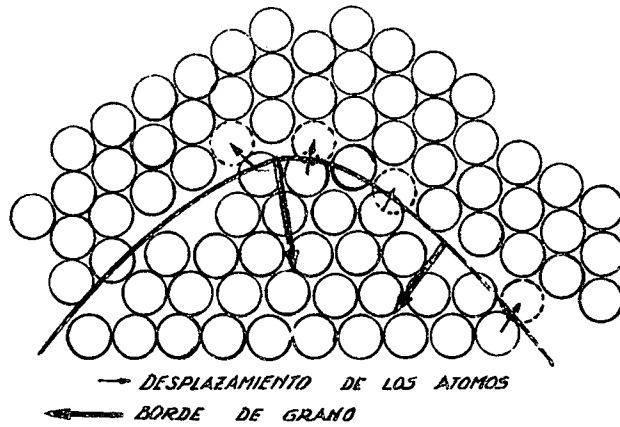


Fig.III-19

Movimiento de borde de grano. Los átomos se desplazan hacia la superficie cóncava donde son más estables. Como resultado de estos desplazamientos el borde de grano se mueve hacia su centro de curvatura.

Tratándose de materiales de una sola fase, puede suponerse en primera aproximación, que la tensión superficial es igual para los diferentes bordes; esto implica que cuando se encuentren tres bordes de grano, el ángulo de contacto será de 120° . Visto en un plano lo anterior, equivale a decir que durante el crecimiento en general, se presentaron tres situaciones límite como se muestra en la Fig.III-20.

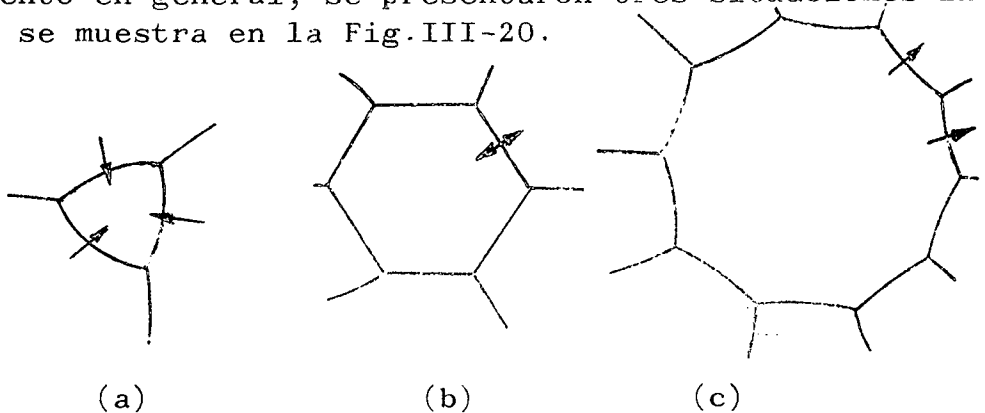


Fig.III-20

Esquema bidimensional en que los bordes de grano hacen contacto a 120° .

- a) granos con menos de seis lados tienen su centro de curvatura adentro y tienden a reducir su tamaño
- b) granos de seis lados están en una posición de equilibrio.
- c) granos con más de seis lados tienden a crecer, pues el centro de curvatura de cada lado está afuera del grano.

La cinética de crecimiento de los granos con más de seis lados puede describirse de la forma siguiente :

$$G \propto \frac{d\bar{D}}{dt} = M \frac{\Delta u}{S} = \frac{M}{S} \frac{2 \gamma_b \Omega}{\propto \bar{D}}$$

donde se ha supuesto que algunos granos (aquellos con más de seis lados) tienen un tamaño ($\bar{D}$) aproximadamente doble del valor medio ($\bar{D}$). Esta suposición está avalada por la experiencia en muchos casos.

La expresión deducida para la cinética de crecimiento depende de la temperatura a través de M y da cuenta del cambio de tamaño en función del tiempo, como se mostró esquemáticamente en la Fig. III-17.

Efecto de las partículas dispersas en el crecimiento de grano

La intersección de un borde de grano que avanza, con partículas disueltas en la matriz, se traduce en una reducción del área de intercara por unidad de volumen. A esta reducción de área está asociada una disminución de energía libre ΔG_b y por lo tanto aparece una tendencia a estabilizar el sistema (frenar el crecimiento). La fuerza de freno (F) será proporcional al gradiente de la energía y si se considera una partícula de radio r , en primera aproximación se tendrá :

$$F = \frac{\Delta G_b}{r} = \frac{\gamma_b \pi r^2}{r} = \gamma_b \pi r$$

si hay n_s partículas por unidad de área de borde de grano :

$$F \approx n_s \pi \gamma_b r$$

La fracción de área "sustraída" al borde de grano por n_s partículas es :

$$f_s = n_s \pi r^2$$

y se puede demostrar por argumentos geométricos que si la distribución es homogénea, f_s es igual a la fracción de partículas por unidad de volumen f_v . Por lo tanto la fuerza máxima de frenado, $F_{\max}$, resulta :

$$F_{\max} = n_s \gamma_b \pi r = \frac{f_v \cdot \gamma_b}{r}$$

recordando la expresión deducida para la cinética de crecimiento de grano,

$$\frac{d\bar{D}}{dt} = \frac{M 2 \gamma_b \Omega}{S \propto \bar{D}}$$

En el caso de haber partículas disueltas la "fuerza efectiva" se modifica y la ecuación que describe la cinética puede expresarse :

$$\frac{d\bar{D}}{dt} = \frac{2M\Omega}{\delta} \gamma_b \left(\frac{1}{\alpha\bar{D}} - \frac{f_v}{r} \right)$$

de donde se puede deducir :

- a) Para grano muy fino $(\alpha\bar{D})^{-1} \gg f_v/r$, y por lo tanto la velocidad de crecimiento no resultará afectada por las partículas.
- b) El crecimiento se detiene para $\bar{D} = \frac{r}{\alpha f_v}$
- c) El tamaño de grano final, $\bar{D}$, será tanto mayor cuanto mayor sea el radio de las partículas o cuanto menor sea la fracción en volúmen.

IV - TRANSFORMACIONES DE FASE EN ESTADO SOLIDO

Las transformaciones de fase en estado sólido tienen importancia tecnológica fundamental, pues en muchos casos son el único medio de ajustar las propiedades del material al uso requerido.

En el capítulo anterior, se describieron los procesos de recristalización y se destacó la necesidad del trabajado previo para obtener la energía que impulsará el proceso de recristalización, generando una nueva estructura con propiedades iguales a las anteriores a la deformación.

En los metales puros y aleaciones, las fases en estado de equilibrio son dependientes, entre otras cosas, de la temperatura y es suficiente que la temperatura cambie en forma adecuada para que se produzcan transformaciones de fase. Esto ocurre, porque la fuerza que impulsa la transformación se deriva de la diferencia de energía libre, entre la fase de alta temperatura y la fase de baja temperatura. Es de destacar que las transformaciones en estado sólido, pueden también ser alteradas por la deformación previa del material. Algunos cambios de fase que pueden producirse al bajar la temperatura desde un valor en que el material presenta una sola fase estable, son los siguientes:

- a) La fase estable transforma a otra fase estable. Caso de las transformaciones alotrópicas en metales puros.
- b) La fase estable transforma en dos fases, una de las cuales difiere sólo en composición y la otra difiere en composición y estructura. Caso de precipitación de una solución sobresaturada o de algunas transformaciones eutectoides en aleaciones no ferrosas (descomposición celular).
- c) La fase estable transforma en dos nuevas fases. Caso de la transformación perlítica en aleaciones de Fe-C, donde la austenita (γ) transforma en ferrita (α) + cementita (Fe_3C).

Inmediatamente después del cambio de temperatura y antes de empezar la transformación, los átomos están en la posición determinada por la matriz, y la formación de la nueva fase requiere que los átomos de un cierto volumen se reagrupen formando la nueva estructura. Sin embargo, no todas las fluctuaciones que producen la nueva estructura son estables, porque aquellas fluctuaciones que agrupan los átomos en un volumen menor que un

cierto tamaño crítico, tienden a producir un aumento de la energía libre. La razón de este proceso, es que durante la formación de la nueva fase debe crearse una superficie para lo cual se requiere energía, y es la relación superficie/volumen la que en parte determina el volumen crítico, es decir, aquel a partir del cual el crecimiento de la nueva fase hace disminuir la energía libre del sistema. Los volúmenes de la nueva fase que son capaces de crecer, se denominan núcleos y el proceso, nucleación. Aunque lo anterior son consideraciones muy generales sobre el proceso de nucleación, puede afirmarse que para que un núcleo se forme son necesarias fluctuaciones en las que se produzca cambio de estructura y/o composición en un volumen mayor que cierto valor crítico.

Los cambios de fase en estado sólido, se producen en general por el crecimiento de un número finito de núcleos y es usual clasificarlos más por la etapa (mecanismo) de crecimiento que por la de nucleación.

Transformaciones por difusión

Transformaciones por difusión son aquellas en que los átomos se mueven en forma aproximadamente independiente, y la energía para pasar de un estado a otro más estable, es provista por activación térmica. Cuando durante la transformación se produce un cambio de composición es necesario que los átomos se muevan distancias grandes en relación al espaciado atómico, desde o hacia la intercara que separa la matriz de la fase producto. La descomposición eutectoide y la precipitación de una solución sobresaturada son ejemplos de este tipo. También pueden considerarse transformaciones por difusión, las transformaciones polimórficas en metales puros, si se producen por movimientos de los átomos en forma independiente. En las transformaciones controladas por difusión, en aleaciones de varios componentes, es útil distinguir dos casos límites.

a) Transformaciones controladas por la intercara.

Los cambios estructurales y de composición, tienen lugar en las zonas inmediatamente cercanas a la intercara, es decir, que la matriz permanece inalterada hasta que la intercara en su avance atraviesa la zona considerada, generando la nueva fase. En estos casos, cuando la transformación alcanza estado estacionario, la velocidad de avance de la intercara, a una dada temperatura, es constante.

Un ejemplo de este tipo de transformación, es la descomposición de austenita en perlita.

b) Transformaciones controladas por difusión

En este caso, los átomos deben moverse en la matriz distancias relativamente mayores al espaciado atómico, de forma tal que la composición media de la matriz vaya tendiendo, durante la transformación, al valor de equilibrio. Los cambios estructurales, si se producen, tienen lugar en la intercara. La velocidad de avance de la intercara dependerá de la velocidad relativa de los procesos en la intercara, respecto a la velocidad con que se produce la difusión en la matriz. En el caso particular en que los procesos en la intercara sean lo suficientemente lentos como para que la matriz alcance la composición de equilibrio en todo momento, la velocidad de avance de la intercara podría ser constante; en el caso en que la composición de la matriz no alcance el valor de equilibrio, la velocidad de avance de la intercara será dependiente del tiempo. La precipitación de la ferrita a partir de la austenita, en algunos casos, es una transformación controlada por la difusión del C en la austenita.

En general, las transformaciones de fase por difusión, se producen a temperaturas altas y con una velocidad muy sensible a los cambios de temperatura. Dado que estas transformaciones requieren para producirse permanecer un cierto tiempo a alta temperatura, es posible suprimirlas total o parcialmente por enfriamiento brusco (templado).

Transformaciones de tipo martensítico

En algunos materiales es posible suprimir mediante templado rápido, las transformaciones de fase por difusión; en este caso se retiene a baja temperatura una estructura que resulta muy alejada de su estado de equilibrio termodinámico. La fuerza impulsora que se deriva de esta diferencia de energía libre, puede ser suficiente para producir una transformación esencialmente de tipo cristalográfico y sin difusión. En este tipo de transformación, la intercara se propaga en la matriz por medio del movimiento coordinado de varios átomos, generando una nueva estructura siendo menor que el parámetro de la red, la distancia que cada átomo debe moverse respecto a sus vecinos. Este tipo de transformaciones, se denominan frecuentemente martensíticas, porque así fueron denominadas en los aceros donde tienen una importancia tecnológica fundamental.

Durante las transformaciones martensíticas, se generan tensiones y por tanto se almacena energía elástica en la matriz y en el producto; esta energía elástica debe ser provista por la diferencia de energía libre entre ambas fases, y por lo tanto es necesario un dado valor de sobreenfriamiento antes de que pueda iniciarse la transformación. La temperatura a la que comienza en forma espontánea la transformación martensítica se denomina comunmente M_s .

Transformaciones de tipo intermedio

Anteriormente se mencionaron dos casos límites de transformaciones : uno por difusión a altas temperaturas donde la movilidad es elevada pero la fuerza impulsora baja, y otro a baja temperatura donde ocurre lo contrario. A temperaturas intermedias se han encontrado transformaciones en que participan ambos mecanismos.

Un ejemplo de estas transformaciones intermedias, es la transformación bainítica en los aceros. La bainita es esencialmente una estructura ferrítica con carburos dispersos, que se produce por la descomposición de la austenita, a temperaturas intermedias, entre la transformación perlítica y la transformación martensítica. El hecho de que aparezcan dos fases, implica que se produce difusión; pero también se observan experimentalmente deformaciones que pueden ser asociadas al movimiento de los átomos en forma colectiva, como ocurre en las transformaciones martensíticas.

Otro ejemplo de transformación intermedia, son las transformaciones masivas observadas en algunas aleaciones no ferrosas y también en algunas aleaciones de hierro; en estas transformaciones la matriz transforma, por procesos termicamente activados, a una nueva fase que tiene exactamente la misma composición. La denominación "masiva", fué asociada a la morfología observada metalograficamente, cuando se iniciaron estudios sobre estas transformaciones. Actualmente se acepta que el "crecimiento masivo" resulta de la transferencia térmicamente activada de los átomos, a través de la intercara, la cual tiene características similares a los bordes de grano de alto ángulo.

Las transformaciones de fase en estado sólido, en diferentes sistemas, presentan ciertos aspectos similares. Considerando ésto, se describirán a continuación las principales transformaciones en el sistema Fe-C, por ser éste el más estudiado, el que presenta varias estructuras y el que es base fundamental de los aceros.

Sistema Hierro-Carbono

Fig. IV-1

Las denominaciones comunes de las fases α , γ y Fe_3C son ferrita, austenita y cementita respectivamente. Las líneas de trazos representan el diagrama estable Hierro-Grafíto (diagrama de equilibrio); las líneas llenas representan el diagrama metaestable Hierro-Cementita (diagrama de fases). La solubilidad de C en α alcanza su máximo valor, $\sim 0,025\%$, a 723°C , disminuyendo a medida que baja la temperatura. Las estructuras cristalinas y los parámetros de red de las respectivas fases son los siguientes :

α (cúbica de cuerpo centrado), $a = 2,8610 \text{ KX}$ a 20°C

γ (cúbica de caras centradas), $a = 3,64$ a 910°C

δ (cúbica de cuerpo centrado), $a = 2,92$ a 1400°C

Fe_3C (ortorrombica), $a = 4,5155$; $b = 5,0773$; $c = 6,7265$ a 25°C

grafito (exagonal), $a = 2,46$; $c = 6,78$ a 20°C

El hierro puro a 910°C y a 1400°C aproximadamente, presenta dos transformaciones alotrópicas de fase, estas transformaciones son difíciles de estudiar por el rango de temperaturas en que se producen y además carecen de interés práctico.

En este capítulo se describirán las principales transformaciones de fase que se producen por enfriamiento en aleaciones de Fe-C

Transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ en un acero hipoeutectoide (por ejemplo $0,4\%\text{C}$)

Dado que el contenido de C en α es muy bajo ($\leq 0,02\%\text{C}$), durante la nucleación de α , el C debe difundir hacia la fase γ .

El proceso de nucleación en sólidos es difícil de estudiar y actualmente no está totalmente entendido, sin embargo es posible escribir una ecuación general, haciendo un balance de las diferentes contribuciones a la energía libre del sistema.

Si se considera un núcleo esférico de radio r , se puede escribir

$$\Delta G(r) = 4\pi r^2 \gamma_{\alpha\beta} + \frac{4}{3}\pi r^3 (\Delta G_V + \Delta G_E) \quad (1)$$

donde $\gamma_{\alpha\beta}$ = energía de intercara

ΔG_V = diferencia de energías libres entre α y β ; [erg/cm³].

ΔG_E = diferencia de energías libres entre el material deformado por el cambio de volumen, y el material sin deformar; [erg/cm³]

En la expresión (1), ambos términos contribuyen a $\Delta G(r)$ en forma opuesta y por lo tanto habrá un valor crítico de r en que la contribución de superficie y de volumen toman el mismo valor con signo opuesto. Para el tamaño crítico r^* , se debe cumplir

$$\left(\frac{\partial \Delta G(r)}{\partial r} \right)_{r=r^*} = 0$$

de la ecuación (1) resulta :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi \gamma_{\alpha\beta}^3}{3(\Delta G_V + \Delta G_E)^2} \quad (2)$$

$$r^* = - \frac{2 \gamma_{\alpha\beta}}{(\Delta G_V + \Delta G_E)} \quad (3)$$

Este modelo de nucleación no toma en cuenta aspectos fundamentales del proceso de nucleación, como ser la anisotropía en los valores de $\gamma_{\alpha\beta}$ debida a los posibles tipos de intercara. Esquemáticamente, se muestran en la Fig. IV-2 tres tipos de intercara a los cuales se asocian diferentes valores de γ .

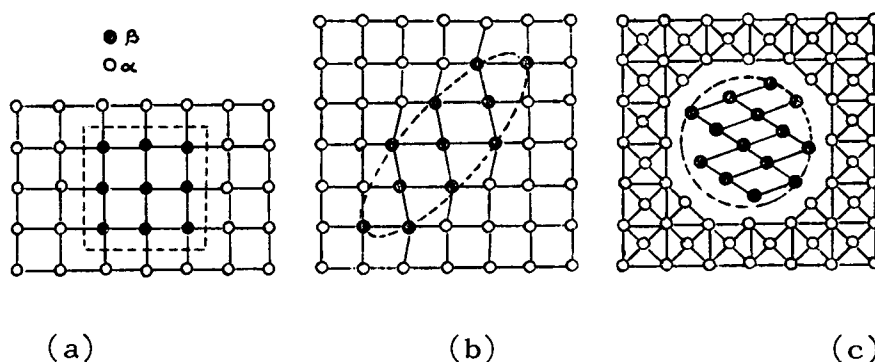


Fig. IV-2

Fig.IV-2

Representación esquemática de diferentes tipos de núcleo.

- (a) completamente coherente
- (b) núcleo formado por deformación de corte
- (c) núcleo incoherente

(Hornbogen E., Z.Metallk, 56, 133.-1965)

En el caso a) hay simplemente cambio localizado de composición, sin que se altere la estructura cristalográfica, lo cual hace que la energía de intercara, γ , tenga un valor muy bajo. Sin embargo, si el parámetro de red del núcleo difiere del de la matriz, aparece una barrera debido a la energía de deformación ΔG_ϵ que se opone a la nucleación. En b) ambas estructuras, matriz y núcleo difieren, pero la estructura del núcleo puede obtenerse deformando la matriz y generando una intercara coherente. Este tipo de intercara tiene un valor bajo de γ , pero el término ΔG_ϵ puede ser importante. Finalmente, en c) el núcleo es totalmente incoherente y resulta una intercara con un valor elevado de γ .

Es probable, que durante la nucleación en estado sólido, haya cierta coherencia entre el núcleo y la matriz. En el caso de la nucleación de la ferrita en austenita, se requiere una deformación importante para hacer coherente la intercara, sin embargo, normalmente $\propto$ crece en γ con relaciones de orientación definidas, lo que implicaría cierta coherencia en las etapas de nucleación. La importancia del valor de $\gamma_{\alpha\gamma}$ se destaca en la determinación de ΔG^* , (2), porque $\gamma_{\alpha\gamma}$ aparece elevada al cubo, y dado que la velocidad de nucleación varía exponencialmente con ΔG^* , resulta que una pequeña variación de $\gamma_{\alpha\gamma}$, puede cambiar en varios órdenes de magnitud la velocidad de nucleación. Dado que esta variación de $\gamma_{\alpha\gamma}$ con la orientación, es perfectamente posible, es razonable esperar que aparezcan orientaciones preferenciales para la nucleación.

Durante el enfriamiento, los bordes de grano de γ son lugares preferenciales para la nucleación de la ferrita, como se puede observar en la Fig.IV-4; en esta figura se pueden destacar las características siguientes :

- La ferrita ha nucleado sólo en los bordes de grano de γ .

- Cada grano de ferrita crece solamente dentro de un grano de γ .
- Los granos de ferrita en algunos bordes de grano de γ presentan forma de "agujas", mientras que en otros muestran una forma "masiva" o de bloques.

El efecto de los bordes de grano en la frecuencia de nucleación puede ser entendido cualitativamente, si se considera la magnitud de ΔG^* en los diferentes lugares de nucleación. En la Fig. IV-3, se muestra un esquema con núcleos formados en diferentes zonas de borde de grano.

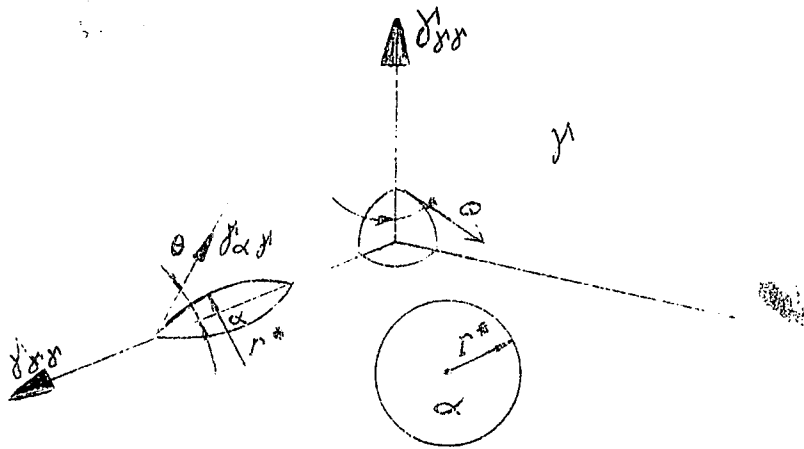


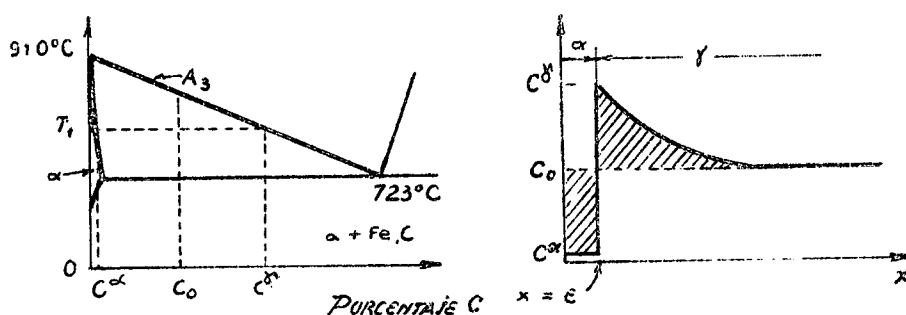
Fig. IV-5

En el esquema de la Fig. IV-5, se destaca la diferencia de volumen entre diferentes núcleos, todos con igual radio de curvatura. Debe notarse también, que a medida que $\frac{\gamma_{\alpha\gamma}}{\gamma_{\gamma\gamma}}$ decrece, también decrece el volumen del núcleo crítico. Si el valor de $\gamma_{\alpha\gamma}$ es lo suficientemente bajo, puede darse el caso en que la energía de superficie del núcleo sea menor que la energía de borde de grano que desaparece durante la nucleación, en cuyo caso no habría oposición a la nucleación por efectos de superficie. De lo anterior se deduce, que la nucleación es siempre más favorable en los bordes de grano que en volumen. Experimentalmente se observa, que para que el proceso de nucleación se inicie, es necesario un dado sobreenfriamiento ΔT , y que este sobreenfriamiento es menor para los núcleos que se forman en bordes de grano.

Morfología de la ferrita y cinética de crecimiento en acero hipoeutectoide

Cuando la ferrita nuclea en los bordes de grano de la austenita, se puede suponer que los núcleos van a estar orientados de forma tal de minimizar la energía de superficie $\gamma_{\alpha\gamma}$. Una posibilidad es que el núcleo de ferrita crezca con una orientación definida respecto a uno de los granos γ , tal que minimice $\gamma_{\alpha\gamma}$, y con otra orientación cualquiera respecto al otro grano. Esto podría reducir el valor promedio de $\gamma_{\alpha\gamma}$, con respecto al valor promedio de $\gamma_{\alpha\gamma}$ en un núcleo orientado arbitrariamente con respecto a ambos granos γ . Un núcleo con intercaras de diferente coherencia, sería consistente con la anisotropía observada en el crecimiento, como se muestra en la Fig. IV-4. El crecimiento de los granos en forma de "bloques", requiere la difusión de C en la austenita a distancias mucho mayores que el parámetro de red. Se suele suponer comunmente, que la velocidad de crecimiento de la ferrita está determinada por la difusión de C en la austenita y no por los procesos que tienen lugar en la intercara; lo cual equivale a decir que se puede suponer la región de la intercara en estado de equilibrio. Con estas suposiciones, se puede estimar el límite máximo de la velocidad de la intercara

$\alpha - \gamma$. Tomando del diagrama de equilibrio, las concentraciones de C en ferrita C^α , y en austenita C^γ , como se indica esquemáticamente en la Fig. IV-6 puede calcularse la cantidad de carbono que debe difundir hacia γ , cuando la intercara $\alpha - \gamma$ avanza una distancia dx .



(a)

(b)

Fig. IV-6

(a) Sección del diagrama Fe-C

(b) Perfil de concentración de C en fase γ alrededor de un precipitado de ferrita. El perfil de concentración se considera perpendicular a la interfase $\alpha - \gamma$.

La cantidad de carbono por unidad de área de intercara, que debe difundir hacia γ , será :

$$dx (C^{\gamma} - C^{\alpha})$$

la cual deberá ser igual a :

$$\int dt$$

donde J es el flujo de carbono a través de la intercara durante el tiempo dt , en que la intercara recorre la distancia dx . Por lo tanto :

$$\frac{dx}{dt} = Q = \frac{-J}{(C^{\gamma} - C^{\alpha})} = \frac{D_c^{\gamma}}{(C^{\gamma} - C^{\alpha})} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=\xi} \quad (4)$$

De este modelo se deduce que a medida que la intercara avanza, el contenido de carbono en γ vá creciendo, esto implica que el C debe difundir cada vez más lejos, o lo que es equivalente, el gradiente de concentración del C en γ va disminuyendo con el tiempo. En la Fig. IV-7 se muestran esquematicamente los perfiles de concentración de C para dos tiempos distintos.

Considerando el esquema de la Fig. IV-7, la ecuación (4) puede escribirse de la forma siguiente :

$$\frac{dx}{dt} \approx \frac{D}{C^{\gamma} - C^{\alpha}} \frac{(C^{\gamma} - C_0)}{L} \quad (5)$$

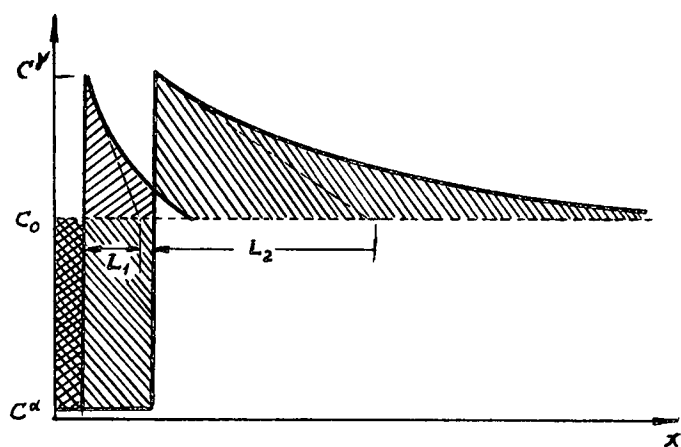


Fig. IV-7

Fig.IV-7

Perfil de concentración de C, delante de un precipitado de ferrita, para dos tiempos diferentes de recocido. El área rayada arriba y abajo de Co, para cada curva, debe ser igual. L_1 y L_2 se consideran distancias efectivas de difusión, que permiten hacer una evaluación aproximada del gradiente de concentración del C en γ .

La distancia efectiva de difusión L, puede aproximarse por $\sqrt{Dt}$, y reemplazando en (5) resulta :

$$\frac{dx}{dt} \propto (t)^{-1/2} \quad (6)$$

Estructura de Widmanstätten :

Se denomina así a una estructura en que la ferrita (la cementita en aleaciones hipereutectoides) precipita en forma de placas. Se ha observado que las placas, "agujas" en la superficie, pueden nuclear y crecer a partir de bordes de grano γ , o a partir de bloques de ferrita previamente nucleados. La nucleación y el crecimiento de estas placas puede visualizarse a través de un modelo como el siguiente :

Si se supone equilibrio a través de la intercara ferrita- γ , ciertas imperfecciones en la misma, pueden tener un efecto sobre las superficies de isoconcentración de C, como se muestra en la Fig.IV-9 :

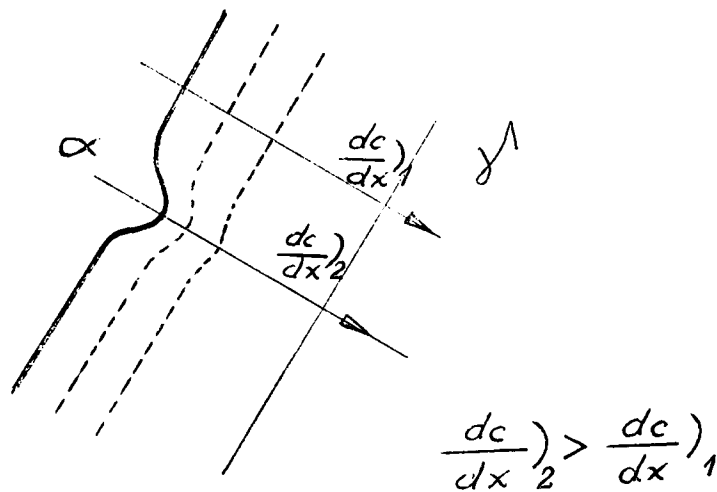


Fig.IV-9

El aumento local de $\frac{dC}{dx}$ hará que la intercara avance más rápido en esa zona, como se puede deducir de la ecuación (4).

Se ha observado experimentalmente, que cuando el borde de la placa (la punta de las agujas en Fig IV-4) se ha alejado lo suficiente del lugar de nucleación, la velocidad de avance es constante y está determinada por la velocidad con que el C puede difundir en γ . La distancia efectiva que el C debe difundir, es menor cuanto menor sea el "radio" de curvatura del borde. Si se estima la distancia efectiva L , como proporcional al radio de curvatura r del borde, la ecuación (5) indica que la velocidad $\frac{dx}{dt}$ crecerá al disminuir r .

Sin embargo, habrá un valor mínimo posible para r , que estará asociado al radio crítico de nucleación r^* , valores de r menores que r^* , harán que la placa deje de crecer. De esto se deduce que $G \rightarrow 0$ cuando $r \rightarrow r^*$.

Se observa experimentalmente, en una matriz con partículas dispersas de diferentes tamaños, que las partículas más pequeñas son menos estables; esto equivale a decir en el caso del Fe puro, que la temperatura de transformación $\gamma - \alpha$ será tanto menor cuanto menor sea el tamaño de las partículas de ferrita. En la Fig. IV-10 se muestra esquemáticamente el efecto del tamaño de partículas sobre la solubilidad para el Fe, donde se ha supuesto que el efecto estabilizante del C en la austenita puede extenderse a partículas de diferente tamaño, generando nuevos campos de dos fases ($\alpha + \gamma$).

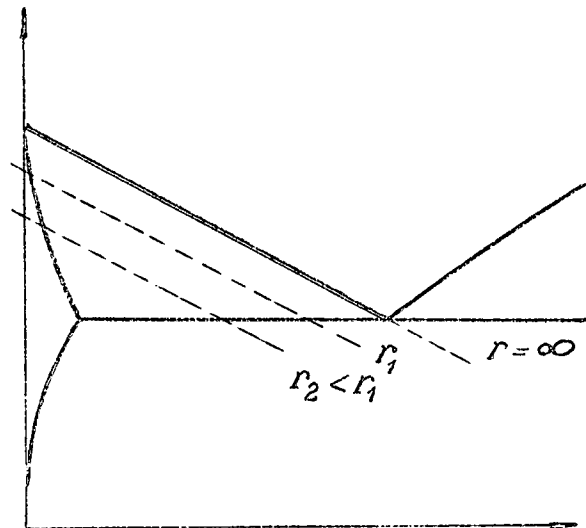


Fig. IV-10

Fig. IV-10

Representación esquemática del efecto de la energía superficial sobre la solubilidad de pequeñas partículas "esféricas" α en la fase γ . Las líneas de trazos representan el diagrama de fases para partículas de diferente tamaño, en equilibrio con γ .

Considerando la dependencia entre solubilidad y geometría, Zener propuso una expresión para el gradiente de concentración de carbono en el borde de la placa, de la forma siguiente :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) = \frac{(C^{\delta} - C_0) (1 - r^*/r)}{k r} \quad (7)$$

donde; k es una constante de proporcionalidad.

Reemplazando la ecuación (7) en (4) se obtiene una expresión para la velocidad de avance del borde de las placas,

$$G = \frac{D}{k} \frac{(C^{\delta} - C_0)}{(C^{\delta} - C^{\alpha})} \left(\frac{r - r^*}{r^2} \right) \quad (8)$$

Las placas de la estructura de Widmanstätten tienen una relación de orientación bien definida con respecto a la matriz γ , y se ha determinado que las intercaras entre ferrita y austenita corresponden a planos de empaquetamiento compacto en ambas estructuras. El hecho de que la velocidad de crecimiento en espesor sea mucho más lenta que en la dirección longitudinal, indicaría que la intercara tiene baja movilidad y que su avance no está controlado por la difusión del carbono.

Influencia del tamaño de grano de la austenita sobre la morfología de la ferrita proeutectoide :

Si el tamaño de grano de γ es pequeño, la ferrita nucleará en los bordes, liberando C que difundirá rápidamente al centro del grano reduciendo la sobresaturación.

Un ejemplo de la morfología obtenida en este caso, se muestra en la Fig. IV-11 a.

Sin embargo, si el tamaño de grano es grande en relación al tamaño de la ferrita que crece desde los bordes, el C no tendrá suficiente tiempo para difundir al centro de los granos, y aunque la velocidad de nucleación dentro de los granos es menor que en los bordes, se producirá nucleación dentro de los granos. La nucleación dentro de los granos, puede ser nuevamente con una morfología del tipo de bloques o del tipo de placas (Widmanstätten).

Aunque esta última es la más común, en la Fig.IV-11 b se muestra una estructura de placas típica de una estructura austenítica con gran tamaño de grano.

Debe destacarse que a medida que aumenta el sobreenfriamiento ΔT , aumenta la velocidad de nucleación, y la precipitación de ferrita dentro de γ se hace más importante porque el C no tiene tiempo a difundir dentro de los granos.

A medida que ΔT aumenta, la morfología más probable de la fase precipitada, tiende a ser la de placas o "agujas" pues la diferencia de energía libre es suficiente como para crear intercaras, y esta morfología requiere difusión a distancias menores permitiendo realizar la transformación en menor tiempo.

Transformación eutectoide (perlítica):

Una transformación eutectoide, es aquella en que una fase matriz sólida transforma en otras dos fases que difieren de la matriz en composición y estructura. El caso más estudiado por su importancia tecnológica es la perlita en los aceros. Un ejemplo de esta estructura se muestra en la Fig.IV-12. Este tipo de transformación, produce una morfología caracterizada por placas paralelas de las fases producto,

En algunas aleaciones no ferrosas, también se producen por precipitación, microestructuras "laminares", en que sólo una fase difiere en composición y estructura, mientras que la otra difiere de la matriz sólo en composición y orientación.

La transformación perlítica, exige tanto la nucleación "simultánea" de dos fases cristalográficamente diferentes, como su crecimiento cooperativo detrás de una intercara incoherente. Cuál fase nuclea primero y el mecanismo operante, es un tema de controversia, pero de todas maneras el crecimiento de la fase celular puede empezar cuando ambas fases producto están presentes. El crecimiento de la perlita puede esquematizarse como se muestra en la Fig.IV-13.

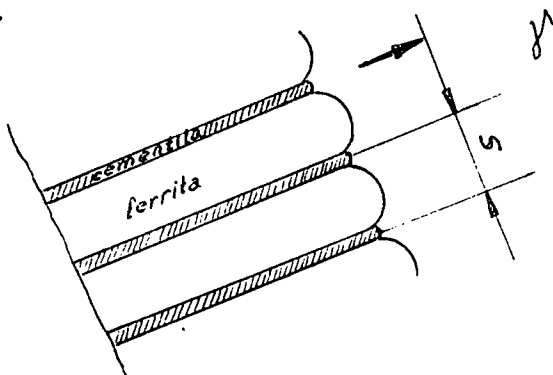
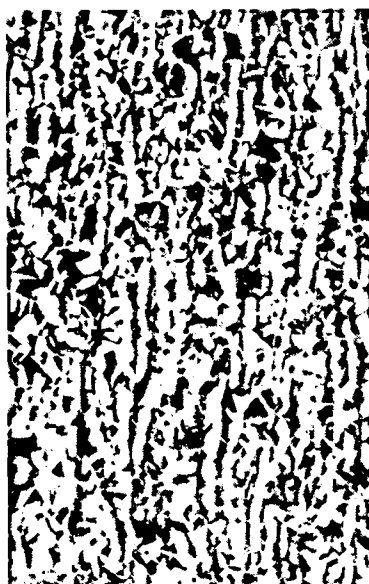


Fig.IV-13



Fig.IV - 4

Fe-0,4%C austenitizado a 900°C y transformado durante 10 segundos a 730°C, luego templado en agua (Shewmon P.G. en "Transformations in Metals" p.214)



a)



b)

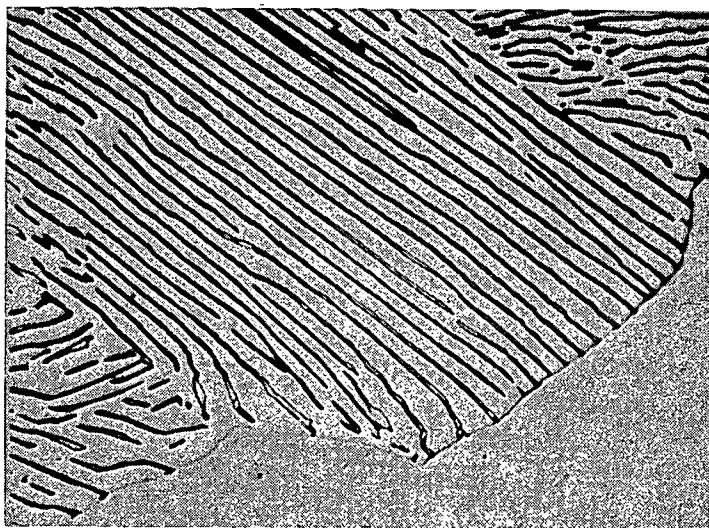
Fig.IV - 11

Acero comercial (0,23%C,1,2%Mn)

a) Enfriado al aire desde 900°C

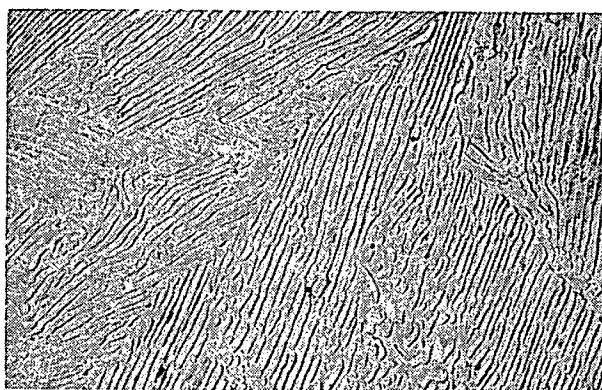
b) Enfriado al aire desde 1150°C

Notar el efecto del grano austenítico sobre la morfología de la ferrita pro-eutectoide (Shewmon P.G., en "Transformations in Metals" p.223)



10 μ

a)



b)

Fig.IV - 12

Morfología de las estructuras perlíticas

- a) Interfase Perlita-Austenita (Shewmon P.G.en "Transformation in Metals" p.227)
- b) Micrografía electrónica mostrando la microestructura de perlita fina en un acero al carbono, formada a 590°C (The Making Shaping and Treating of Steel, USS 1965)

El espaciado promedio S en dirección normal a las placas, se denomina espaciado interlaminar. Experimentalmente, se observa que S depende fundamentalmente de la temperatura a que tiene lugar la transformación, decreciendo a medida que la temperatura disminuye respecto de la temperatura de equilibrio. Se observa también experimentalmente, que hay una dependencia aproximadamente lineal entre S y $\frac{1}{(T_e - T)}$, donde T_e es la temperatura de equilibrio.

(En el caso de la aleación Fe-C, $T_e = 723^\circ\text{C}$).

Se observa que la velocidad de crecimiento es constante a una dada temperatura, lo que implica que para un dado valor de S , las condiciones de difusión del C en la zona de transformación son estacionarias. Se ha observado también que ciertos nódulos crecen mucho más asimétricos que el resto, lo cual indicaría que la velocidad de crecimiento es mayor en ciertas direcciones. En particular, se suele observar que un nódulo en un borde de grano γ , crece en ambos granos con velocidad diferente, lo que indicaría que la velocidad es dependiente de la relación de orientación entre la austenita y la ferrita. De esto se deduce, que la velocidad de crecimiento y S están interrelacionados, y por lo tanto, es necesaria alguna otra condición independiente que los relacione. Zener destacó que parte de la reducción de energía libre por la transformación, es empleada en generar las intercaras entre ferrita y cementita. Cuando S es pequeño, se debe emplear gran cantidad de energía en crear las intercaras, y queda un saldo pequeño para actuar como fuerza impulsora de la transformación. Por otro lado, cuando S es grande, a alta temperatura, la distancia que debe recorrer el carbón es grande y el crecimiento se hace lento. El sistema, en consecuencia adoptará un valor de S de compromiso. El criterio usado por Zener, es que el valor de S será aquel que haga máxima la velocidad de crecimiento.

La energía libre, por unidad de volumen de perlita, asociada a intercaras es :

$$\Delta G_S = \frac{2\gamma}{S}$$

donde γ = energía de intercara por unidad de área.

Por lo tanto, el cambio neto de energía libre durante la transformación será :

$$\Delta G = \Delta G_0 - \frac{2\gamma}{S}$$

donde : ΔG_0 es el cambio de energía libre en el supuesto de que no hubiese intercaras.

El valor mínimo de S será aquel que hace nula la velocidad de crecimiento, por lo tanto

$$\Delta G = 0 \implies \Delta G_0 = \frac{2\gamma}{S} \implies S_{\min} = \frac{2\gamma}{\Delta G_0}$$

$$\Delta G = \frac{2\gamma}{S_{\min}} - \frac{2\gamma}{S} = 2\gamma \left(\frac{1}{S_{\min}} - \frac{1}{S} \right)$$

Si se supone que la velocidad de crecimiento (G) es proporcional a ΔG y está determinada sólo por la velocidad con que difunde el carbono, G deberá ser proporcional al coeficiente de difusión D, e inversamente proporcional al espacio S

$$G = K \Delta G \frac{D}{S}$$

$$G = K \frac{D}{S^2} 2\gamma \frac{(S - S_{\min})}{S_{\min}}$$

aplicando el criterio de máximo $\frac{dG}{dS} = 0$

$$\frac{dG}{dS} = K D 2\gamma \left[\frac{S^2 S_{\min} - 2(S - S_{\min}) S S_{\min}}{S^4 S_{\min}^2} \right] = 0$$

$$\therefore S = 2 S_{\min} = \frac{4\gamma}{\Delta G_0}$$

Si se supone ΔG_0 proporcional al sobreenfriamiento

$$\Delta G_0 = C_{te} (T_E - T)$$

donde : $\Delta G_0 = \Delta H - T \Delta S$

ΔH : Calor latente de la transformación a P y T constantes.

ΔS : Cambio de entropía.

A la temperatura de equilibrio se tendrá :

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_E}$$

y si se supone que ΔH y ΔS no dependen de T, resulta :

$$\Delta G_0 = \Delta H \left(1 - \frac{T}{T_E} \right)$$

y por lo tanto :

$$S = \frac{4\gamma T_E}{\Delta H (T_E - T)} \quad (9)$$

Si se representa gráficamente $\ln S$ Vs. $\ln (T_E - T)$, debería de tenerse una recta de pendiente ~ -1 . En la Fig. IV-14 se muestran resultados experimentales de S en función de ΔT .

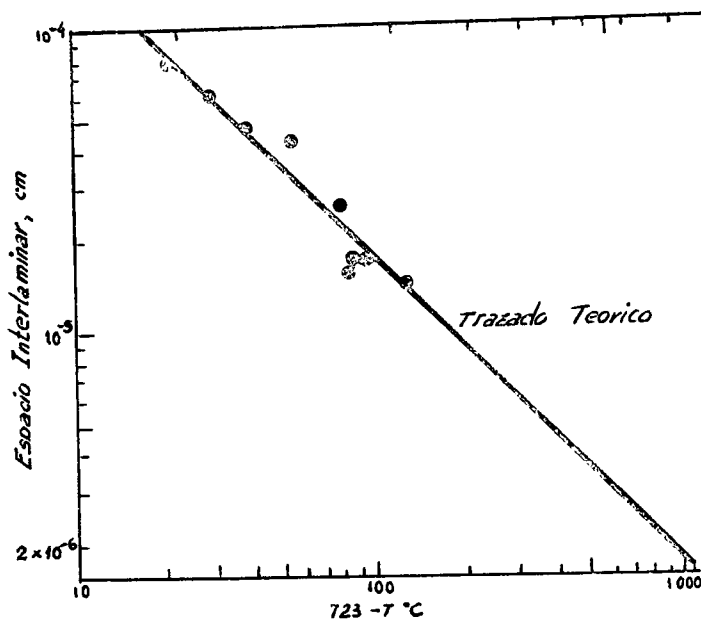


Fig. IV-14

Espaciado interlaminar S , en función del sobreenfriamiento ΔT , en un acero eutectoide (Hawkes, Johnson and Mehl, Trans. Am. Soc. Metals, 30, 1049 - 1942)

Velocidad de crecimiento de la perlita :

La velocidad de crecimiento G , puede obtenerse en forma aproximada sin resolver la ecuación de difusión, si se supone que la partición del Carbono tiene lugar por difusión en la austenita.

Las concentraciones de C en las diferentes fases en equilibrio metaestable pueden obtenerse en primera aproximación a partir de un diagrama como se muestra en la Fig. IV-15

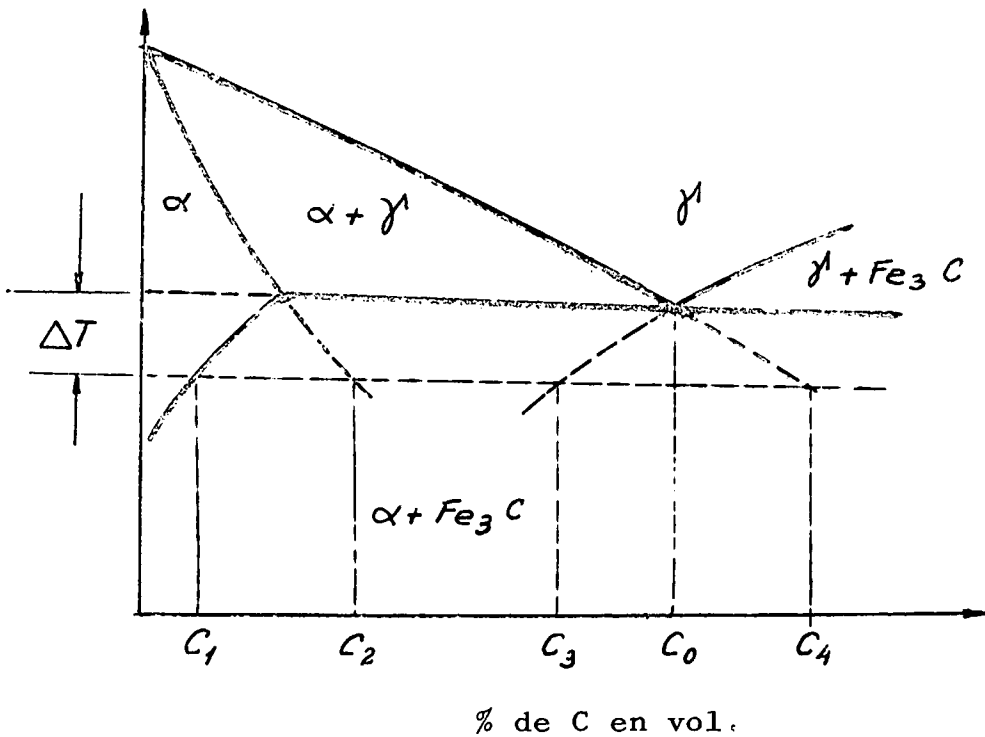
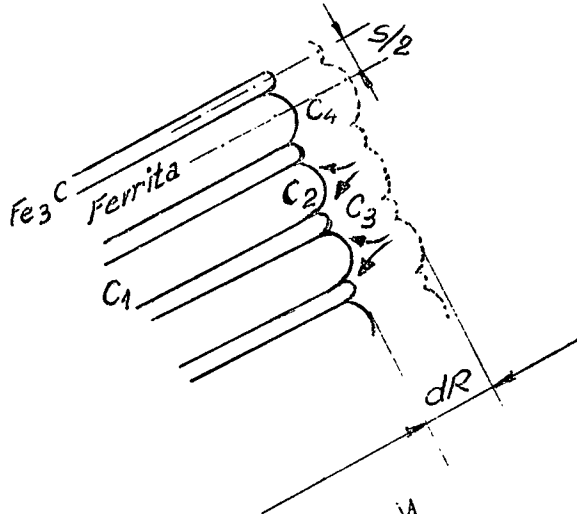


Fig. IV-15

donde :

- C_1 : porcentaje de C en α , en equilibrio con Fe_3C
- C_2 : porcentaje de C en α , en equilibrio metaestable con γ
- C_3 : porcentaje de C en γ , en equilibrio metaestable con Fe_3C
- C_4 : porcentaje de C en γ , en equilibrio metaestable con α .

Las diferentes concentraciones de C en la zona de transformación se pueden indicar esquemáticamente en la forma siguiente:



Cuando la intercara perlita- γ avanza una distancia dR , la cantidad de C que debe difundir para que se forme ferrita puede expresarse aproximadamente

$$dR (C_0 - C_1) \quad (10)$$

Si se supone que el C particiona en γ , la cantidad de carbono que deberá difundir en γ durante un dt , puede expresarse aproximadamente como

$$2D_C^\gamma \cdot \frac{(C_4 - C_1)}{S} dt \quad (11)$$

de (9) y (10) se obtiene :

$$G \approx \left(\frac{C_4 - C_1}{C_0 - C_1} \right) \frac{2D_C^\gamma}{S} \quad (12)$$

Este modelo de crecimiento para la perlita no es completamente satisfactorio porque se ha supuesto que la difusión de C en γ es el factor controlante de la reacción y esto no permitiría explicar la anisotropía observada en el crecimiento de la perlita, (si se supone que la difusión es isotrópica), lo cual indica que también puede tener importancia la movilidad de la intercara perlita- γ .

De las ecuaciones (9) y (12) se puede estimar que la dependencia de G con ΔT es del tipo siguiente

$$G \propto \frac{D_C^\gamma}{(\Delta T)^2} \quad (13)$$

Datos experimentales de G en función de ΔT , para diferentes aceros muestran un máximo de G , para valores de $\Delta T \approx 150^\circ\text{C}$. Este máximo en G es esperable con una dependencia de la temperatura como la indicada en la expresión (13), dado que a pequeños valores de ΔT , el coeficiente de difusión no varía mucho mientras que a valores grandes de ΔT aparece la dependencia exponencial de D con T .

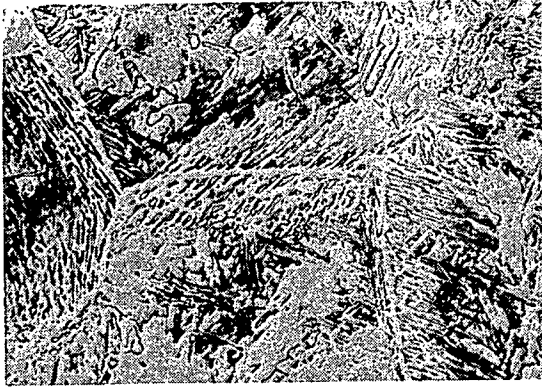
Bainita en aleaciones de Fe-C :

Se denomina bainita a la estructura o estructuras que se pueden obtener por transformación isotérmica o durante enfriamientos lentos a temperaturas inferiores a aquellas en que se produce perlitita. A las temperaturas inmediatamente inferiores a las que se produce la perlitita más fina, la bainita muestra un aspecto de láminas finas y paralelas, y se denomina "bainita superior". Un ejemplo de esta estructura se muestra en la Fig.IV-16 b .

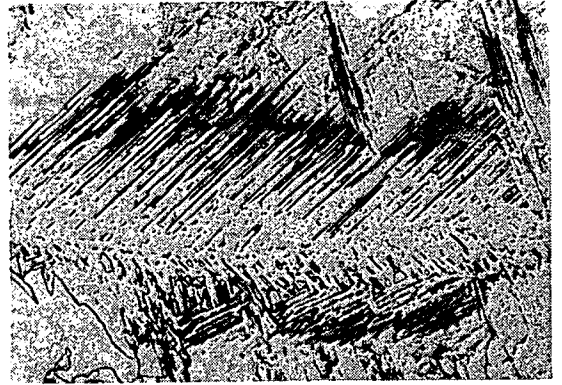
Las placas de ferrita, cuando crecen ceden carbono a la austenita, y el resultado es que la austenita entre placas queda sobresaturada en carbono precipitando carburos. A temperaturas de transformación más bajas la bainita aparece formada por placas de ferrita y pequeños carburos dispersos y se denomina "bainita inferior". La bainita inferior, a diferencia de la ferrita proeutectoide y de la perlitita, presenta relieve superficial cuando una superficie previamente pulida es observada después de la transformación, lo cual da cuenta de un mecanismo de transformación en que los átomos se mueven en forma colectiva.

La cinética de transformación depende esencialmente de la temperatura y puede ser estudiada con técnicas de microscopía a alta temperatura. Un ejemplo del crecimiento isotérmico de las "placas" de bainita inferior se muestra en la Fig.IV-16 c.

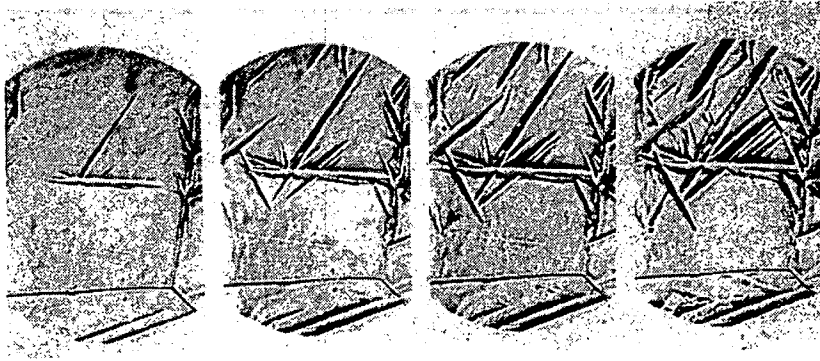
Es aceptado en general, que la transformación bainítica se produce por el avance de la interfase ferrita-austenita, que mediante un "proceso de corte" permite el cambio de estructura cristalográfica, generando una estructura ferrita sobresaturada en carbono. En la Fig.IV-17, se muestran esquemáticamente las concentraciones de carbono en equilibrio metaestable a temperaturas menores que la eutectoide.



a)



b)

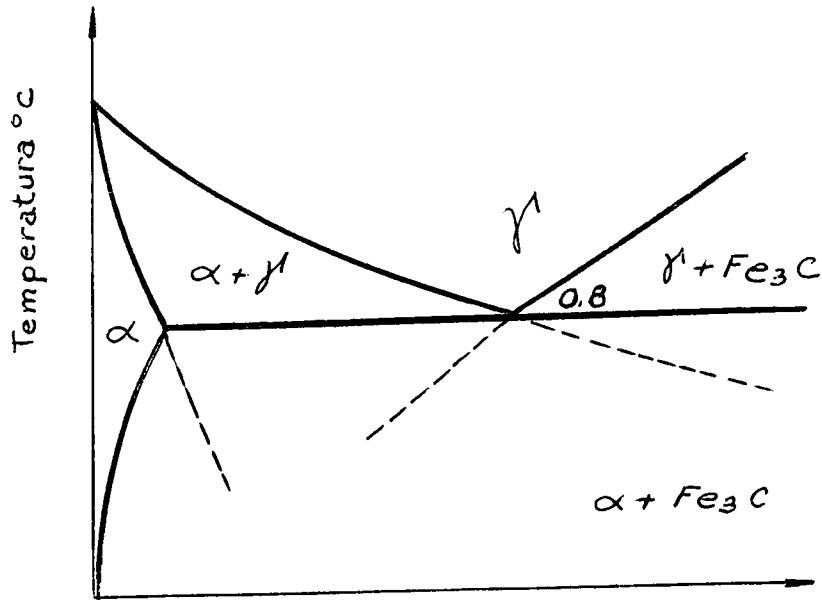


c)

Fig. IV - 16

Microestructura de una aleación de Fe-0.15%C.

- a) recocida en fase austenítica y mantenida a 650°C durante 9 segundos. Notar como las placas han crecido en direcciones paralelas a partir de algunos bordes de grano.
- b) recocida en fase austenítica y mantenida a 550°C durante 2 segundos. Esta estructura es denominada comunmente "bainita superior".
- c) observaciones del crecimiento de la boinita inferior en platina caliente a 350°C. Las fotos fueron tomadas a los siguientes tiempos (d) 14,75 min.; (e) 16,2 min.; (f) 17,25 min. y (g) 19,2 min. (Shewmon P.G. en Transformation in Metals)



% de Carbono en peso

Fig.IV-17

A las temperaturas en que se produce la transformación bainítica, la concentración de carbono en γ , "en equilibrio con γ " es muy superior a la concentración de carbono en α , en equilibrio con Fe₃C, y por lo tanto, la energía libre tenderá a reducirse en α mediante la precipitación de carburos. Los elementos sustitucionales que pudiera tener el acero (Mn, Mo, Cr, etc.), no tienen tiempo de difundir durante la transformación bainítica, y tienen la misma concentración tanto en la bainita como en la austenita. Esta distribución no es la de equilibrio, pero la energía libre es tal que permite el crecimiento de la ferrita sin la redistribución de los elementos sustitucionales.

También ha sido observado que la velocidad de crecimiento de las placas (agujas en la superficie), en dirección longitudinal, es diferente a la velocidad en dirección transversal. De acuerdo a un trabajo de Speich y Cohen, el crecimiento en la dirección transversal está controlado por la difusión de C en la placa de ferrita y a través de la intercara austenita-ferrita, mientras que el crecimiento longitudinal es controlado por la difusión de C en austenita cerca del borde.

Las placas de ferrita tienen relaciones de orientación bien definidas con respecto a la matriz donde crecen, lo que está de acuerdo con el carácter cristalográfico que tiene la transformación.

Bainita en aleaciones no ferrosas :

Transformaciones de tipo bainítico han sido observadas también en aleaciones no ferrosas sin elementos intersticiales, en particular, en algunos latones (aleaciones de Cu-Zn), en los que puede retenerse una fase metaestable por templado desde alta temperatura. En la Fig. IV-18 se muestra una micrografía de una fase β , cúbica centrada en el cuerpo, retenida por templado desde 850°C. La fase β , transforma por recocido isotérmico a una estructura de tipo bainítico, como se muestra en la Fig. IV-19. La velocidad con que se produce la transformación es muy dependiente de la temperatura, por tratarse de procesos térmicamente activados; en la Fig. IV-20, se muestra el diagrama (TTT), tiempo, temperatura, fracción transformada para el mismo latón.

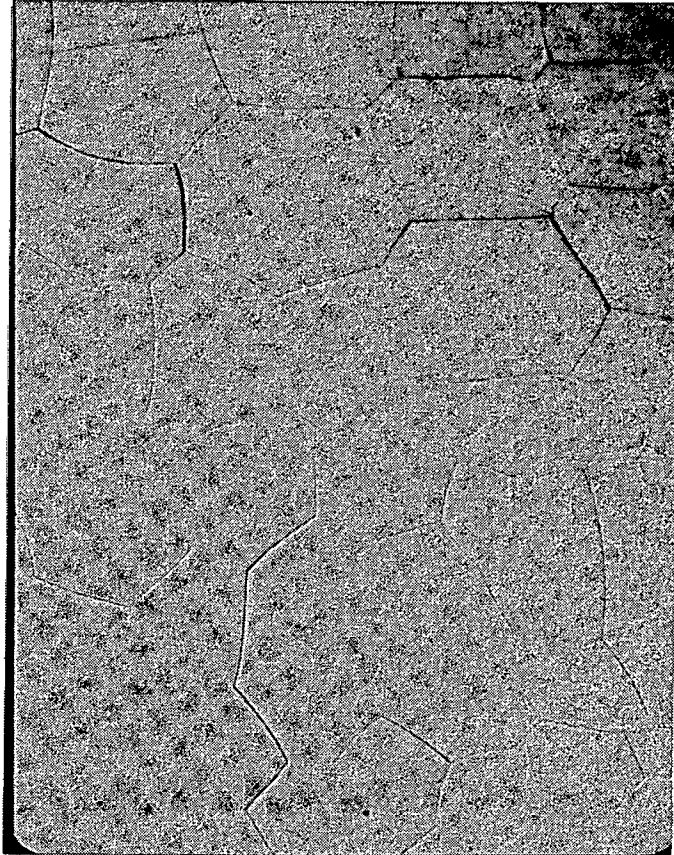


Fig.IV - 18

Fase β de una aleación 61,1%Cu, 0,40%Si, resto Zn, recocida 2 min. a 850°C y templada en agua, 40 X.

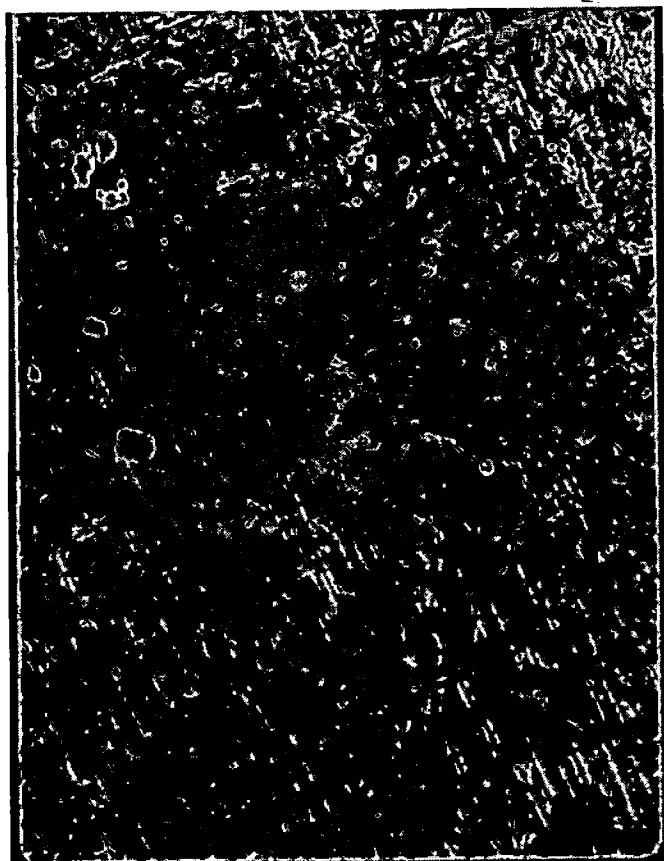


Fig. IV - 19

Probeta igual a la de (Fig.IV-18) recocida a 210°C durante 15 min. Pulida y atacada electro-líticamente.

Pueden observarse las "placas" de la estructura "bainítica" y su orientación preferencial dentro del grano β .1000 X.

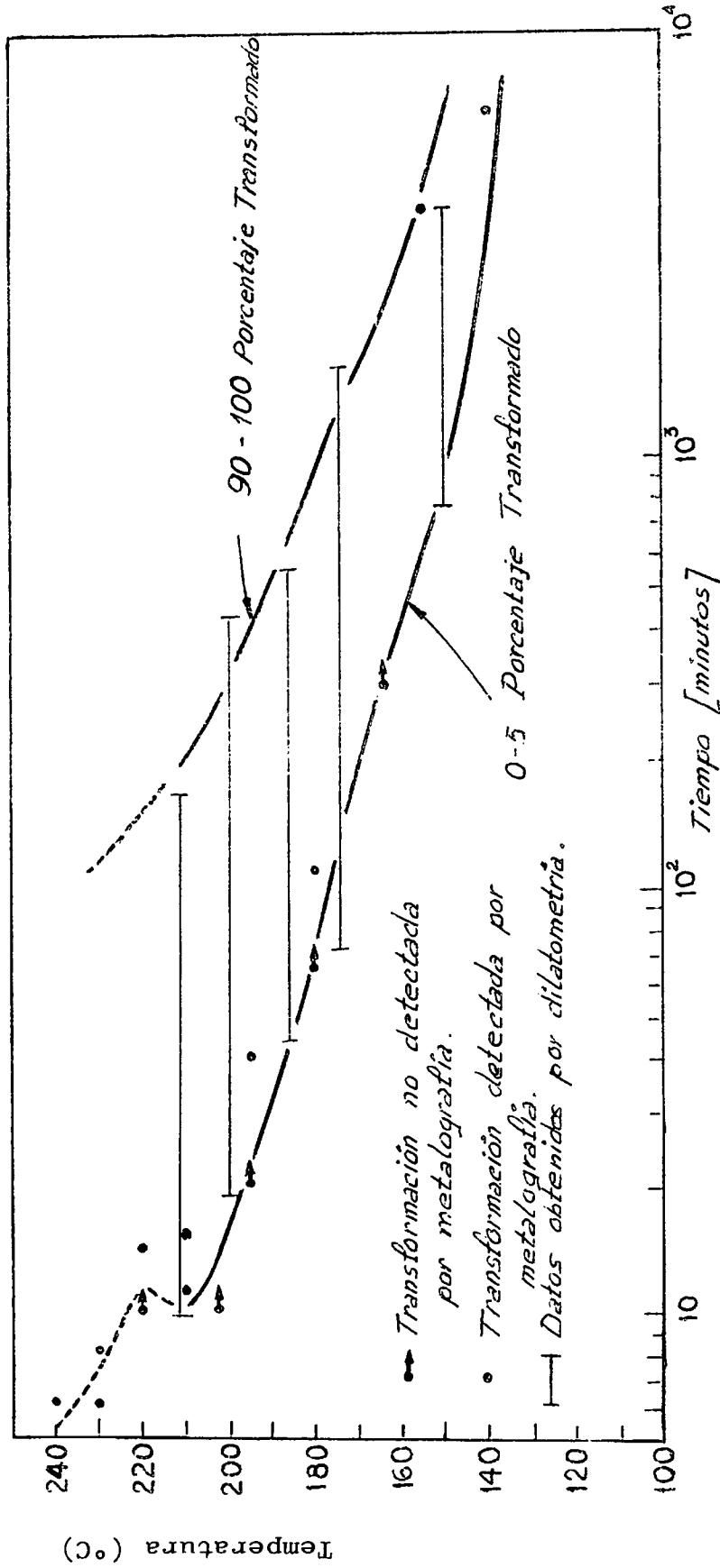


Fig. IV-20 - Descomposición Isotérmica de la Fase β en una aleación 61,1 % Cu, 38,5 % Zn, 0,4 % Si en peso.

Martensita

Cuando una aleación es enfriada desde alta temperatura, la eventual sobresaturación puede ser eliminada por transformación a una nueva fase, por ejemplo como se vió en la descomposición por difusión de la austenita. Sin embargo, a medida que la temperatura de transformación se reduce, los procesos termicamente activados son menos probables y la difusión se hace más lenta, aunque la fuerza impulsora de la transformación crece, ya que esta fuerza se puede suponer proporcional al sobreenfriamiento. En algunas aleaciones, si el sobreenfriamiento es lo suficientemente grande, puede tener lugar una transformación de tipo esencialmente cristalográfica, en la que los átomos sólo necesitan desplazarse para generar la nueva fase, distancias menores que el parámetro de red. Las transformaciones denominadas martensíticas son de este tipo, y han sido muy estudiadas en aceros, los cuales pueden tener características físicas y mecánicas dependientes de las estructuras martensíticas.

Experimentalmente se observa que las transformaciones de tipo martensítico comienzan durante el enfriamiento, cuando la temperatura alcanza un valor (M_s), y progresan a medida que la temperatura desciende. Por esta característica, se dependen principalmente de la temperatura y no del tiempo a esa temperatura, se suelen denominar también transformaciones atómicas. La temperatura a la que se detiene la transformación, se denomina (M_f). Si después de haber enfriado por debajo de M_f se inicia el calentamiento, se obtiene en algunas aleaciones, la reversión a la fase metaestable de alta temperatura. Las temperaturas a las que comienza y termina la reversión, se denominan comúnmente (A_s) y (A_f) respectivamente.

La resistividad eléctrica, entre otras, es una propiedad física sensible a los cambios producidos por las transformaciones martensíticas. En la Fig. IV-23 se muestra el cambio de resistencia eléctrica producido por la transformación, en una probeta de Fe-20% Ni.

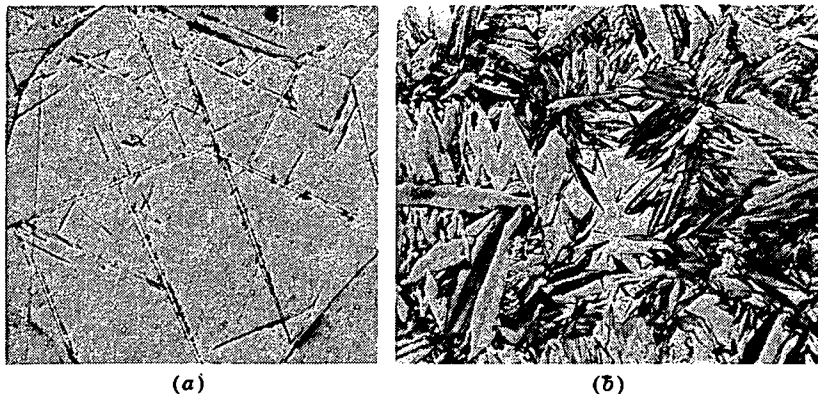


Fig.IV - 21

Micrografías de martensita en aceros :

- a) primeras placas (agujas) en un acero 7,97%Cr,1,17%C.
200 X.
- b) probeta altamente transformada a martensita. Notar como se han ido formando placas cada vez menores entre las placas que crecieron inicialmente . Aleación Fe-Ni.
500 X.

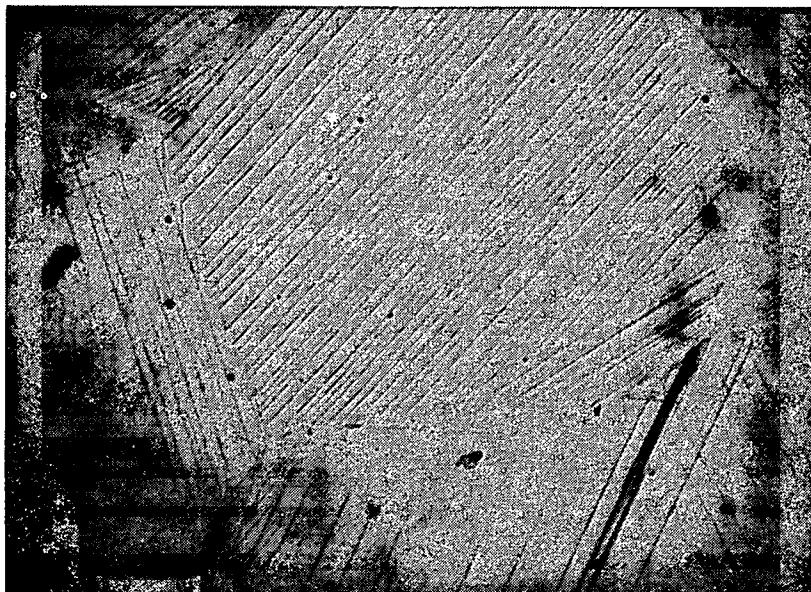


Fig.IV - 22

Micrografía de martensita termoelástica en una aleación 36,5% at Zn, 1% at Sn, resto Zn, a una temperatura $T = -88^{\circ}\text{C}$; $M_s = -41^{\circ}\text{C}$; 88X.

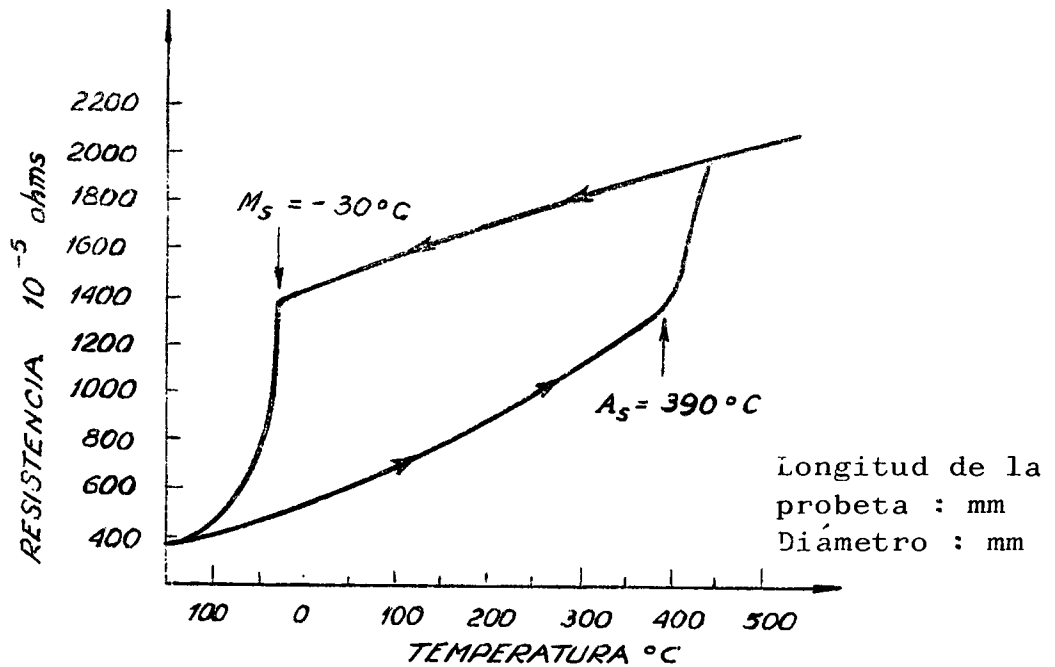


Fig.IV-23

Cambio de resistencia eléctrica en función de la temperatura, en una probeta de Fe-29 % Ni. Durante el ciclo de enfriamiento-calentamiento, la temperatura se varió a una velocidad de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. (Kaufman L. and Cohen M., Trans.AIME 206, p. 1393 - 1956)

La "amplitud" en temperatura del ciclo, es muy diferente del tipo de aleación; para destacar esta característica, se muestra en la Fig.IV-24, el cambio de resistividad producido por una transformación de tipo martensítico en una aleación de Cu-Zn-Si.

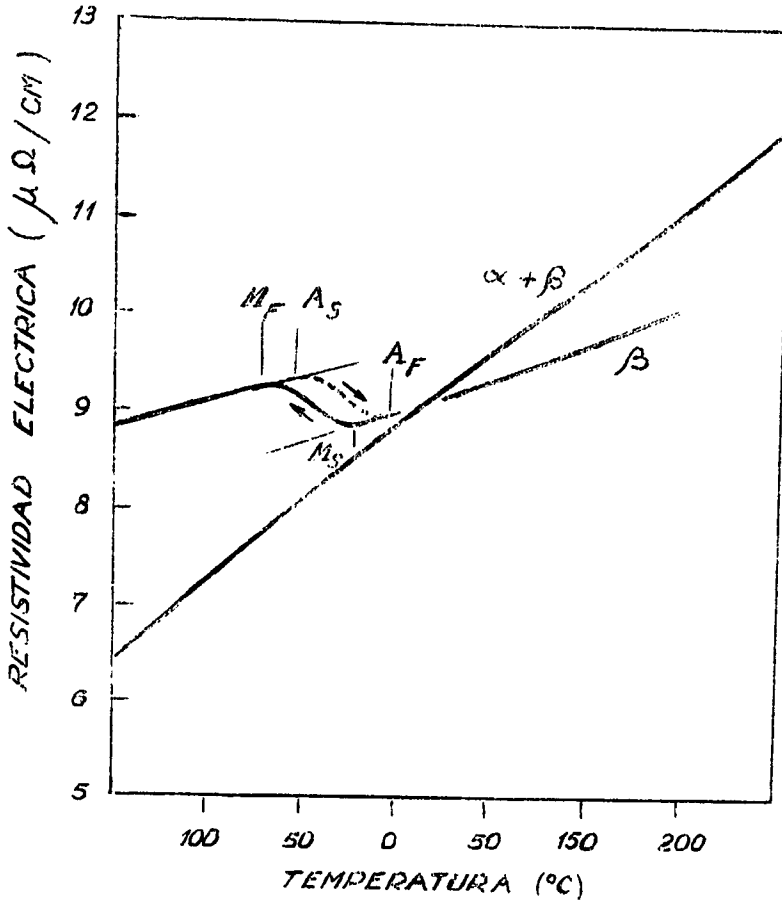


Fig. IV-24

Cambio de resistividad eléctrica en función de la temperatura, en una aleación de composición 61,1 % Cu, 38,5 % Zn y 0,4 % Si, en peso. ($\alpha + \beta$): estructuras de equilibrio. β : estructura metaestable retenida por templado en agua desde 850 $^{\circ}\text{C}$.

Las transformaciones martensíticas tienen características particulares según la aleación de que se trate, aunque algunas características pueden considerarse generales, y son las siguientes:

1) La transformación se produce dentro de un cierto volumen de la matriz por la deformación del material, obteniéndose una nueva estructura con relaciones de orientación bien definidas entre la matriz, la estructura martensítica y la intercara que separa ambas (plano de hábito). La transformación produce relieve superficial en una superficie inicialmente plana.

En la Fig. IV-25 se muestra esquemáticamente, la deformación producida en la superficie. El hecho de que la marca superficial

ABCD permanezca continúa a través del plano de hábito, indica buena correlación entre ambas estructuras, mientras que el man tenerse el segmento BC recto, indica que la deformación dentro de la placa de martensita es macroscópicamente homogénea.

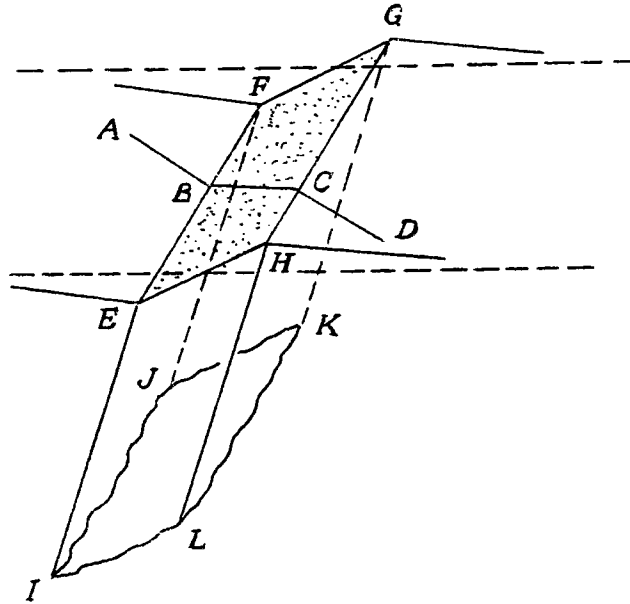


Fig.IV-25

Deformación superficial producida por la formación de una placa de martensita, indicada por el cambio de dirección de la marca ABCD, inicialmente recta. (Bilby B. and Christian J. en "The Mechanism of Phase Transformations in Metals", p.121, Inst.Met. Monograph No.18 - 1956).

2) La transformación se produce sin difusión.

3) La intercara matriz-martensita puede moverse con gran velo cidad a diferentes temperaturas, y su movimiento puede ser afecta do por la acción de deformación elástica y/o plástica.

4) La deformación plástica a temperaturas menores que M_S , pue de aumentar la fracción transformada en martensita. La deforma- ción de la fase metaestable, a temperaturas levemente superiores a M_S , inducirá la transformación de fase. La máxima temperatura a la cual se puede inducir martensita por deformación, se denomi na M_d . La transformación martensítica por sus características, aparece como un fenómeno esencialmente cristalográfico y puede ser descripta mediante un formalismo geométrico. Una teoría que fué desarrollada para interpretar las transformaciones martensíticas

es la teoría fenomenológica, que sólo considera el estado inicial y el final del sistema matriz- martensita, sin tener en cuenta las posiciones ocupadas por los átomos durante la transformación.

Con el objeto de hacer una descripción de la teoría fenomenológica, se considerará a continuación el proceso de deformación por maclado y luego la transformación martensítica en la aleación In-Tl.

El maclado y las transformaciones martensíticas son dos fenómenos cristalográficos que tienen mucho en común, siendo sin embargo, una macla, el producto de un mecanismo de deformación plástica, y la martensita, el producto de una transformación de fase.

El maclado puede producirse cuando se aplica tensión sobre la estructura, y la analogía principal entre el maclado y la martensita reside en la manera similar en que ambos productos se forman. En ambos casos, los átomos dentro de volúmenes finitos de la estructura inicial, son reagrupados en una nueva estructura. Las maclas sólo difieren de la matriz original por su orientación, mientras que la martensita difiere de la matriz original, además de por su orientación, por su estructura cristalina.

Tanto en el proceso de maclado como en el de transformaciones martensíticas, se transmite a la matriz cierto grado de deformación elástica y/o plástica.

En cualquiera de las estructuras, bcc, fcc, ó hcp, es posible en principio, transformar un gran volumen por maclado o martensíticamente, y comúnmente se observan al microscopio óptico las nuevas estructuras en forma de pequeñas "agujas".

Deformación por maclado:

La formación de una macla de deformación puede visualizarse en la superficie de la probeta por sus efectos de corte, como se muestra esquemáticamente en la Fig. IV-26. El corte producido por maclado, se diferencia del producido por deslizamiento (slip) por su apariencia diferente en la superficie. En la Fig. IV-27 se representa esquemáticamente el aspecto que presenta la superficie de la probeta (monocristal) después del deslizamiento producido por "slip".

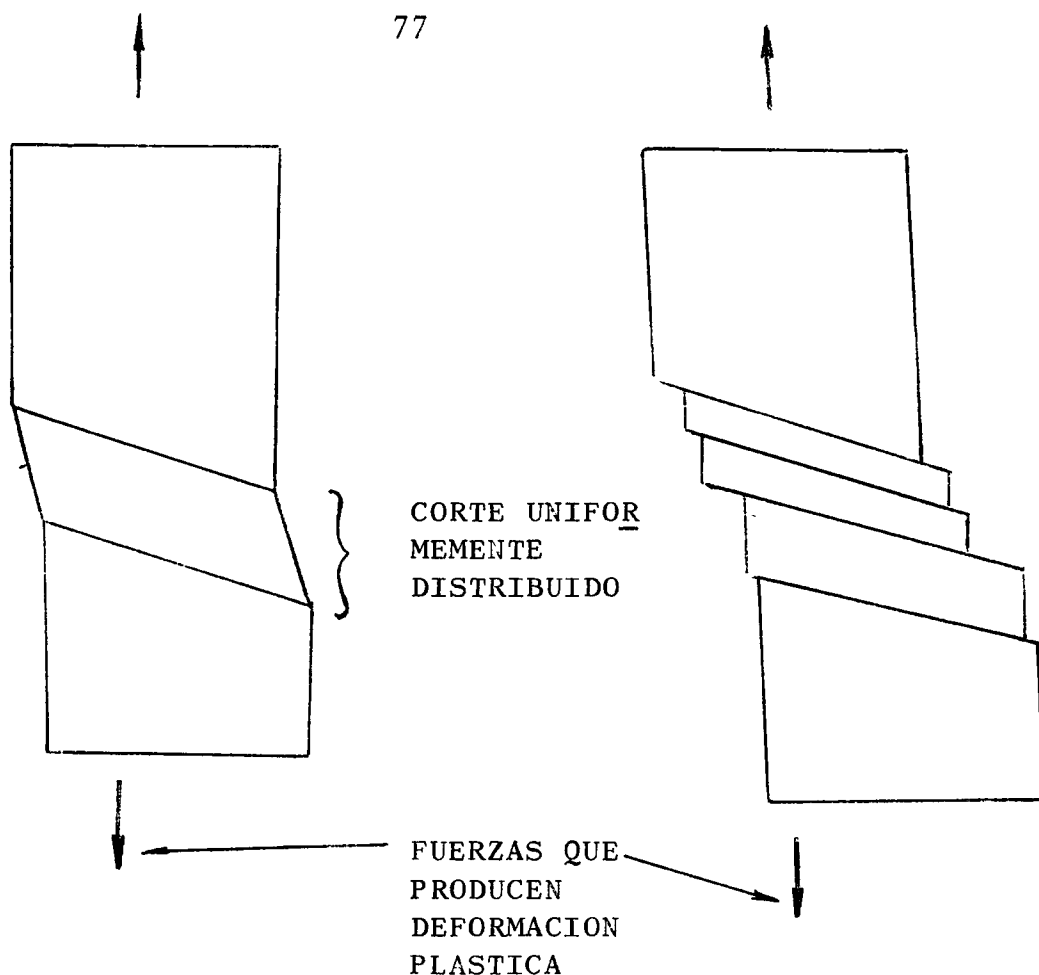


Fig. IV-26

Fig. IV-27

En general es difícil producir maclas en cristales de alta simetría (fcc); hay casos en que las maclas tienen orientación favorable para el deslizamiento y pueden inducir la fractura por deslizamiento localizado. En recristalización, la intersección de maclas puede ser lugar favorable para la nucleación de nuevos granos durante el recocido.

Un esquema en dos dimensiones de lo que puede ser el maclado, se muestra en la Fig. IV-28. De las relaciones geométricas que pueden observarse en la Fig. IV-28, se deduce que es muy pequeño el desplazamiento de cada átomo con respecto a sus vecinos, y que la estructura de la macla y de la matriz están orientadas simétricamente respecto a un plano llamado plano de maclado.

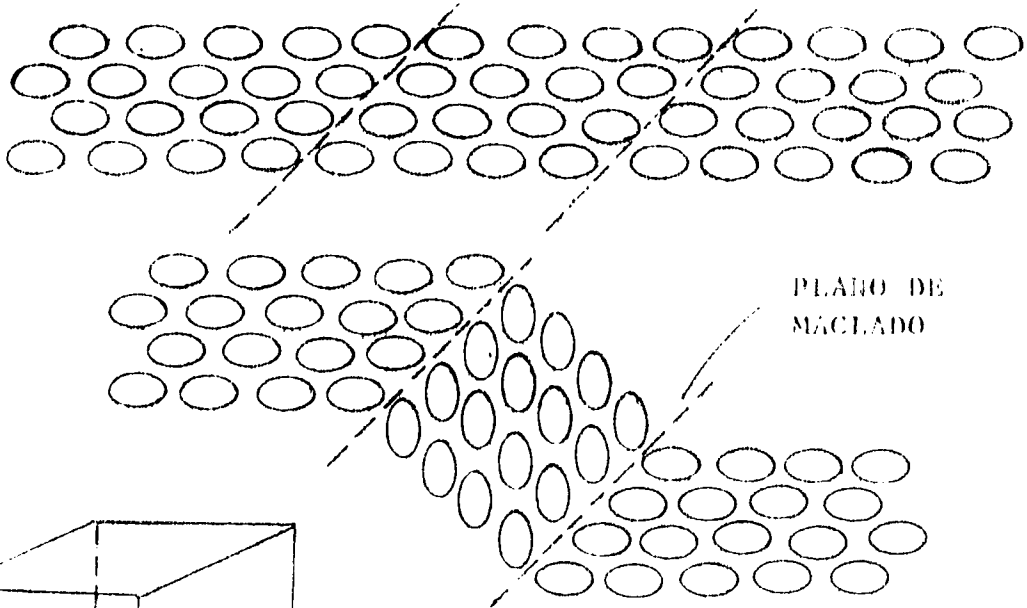


Fig. IV-28

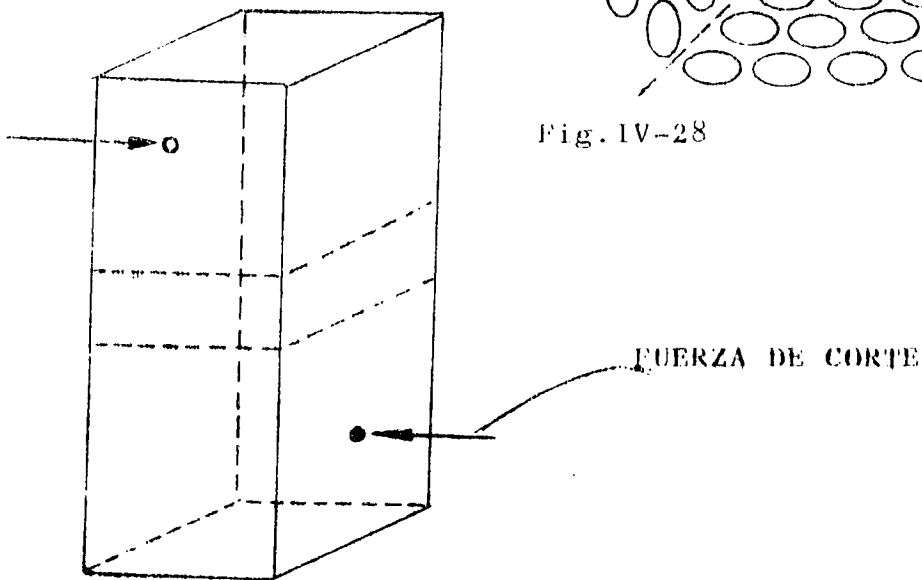


Fig. IV-29

Cristalografía del Maclado:

En la teoría cristalográfica se supone que aplicando fuerzas de corte sobre un monocristal, como se muestra esquemáticamente en la Fig. IV-29, el monocristal se deforma por corte, como se muestra en la Fig. IV-30. También se supone que las zonas (a) y (b) tienen la misma estructura. De acuerdo a la teoría cristalográfica, el tamaño y la forma de la celda unitaria no cambiará si es posible encontrar tres vectores racionales, no

coplanares de la red original, que después del maclado (corte), tienen las mismas longitudes y ángulos relativos.

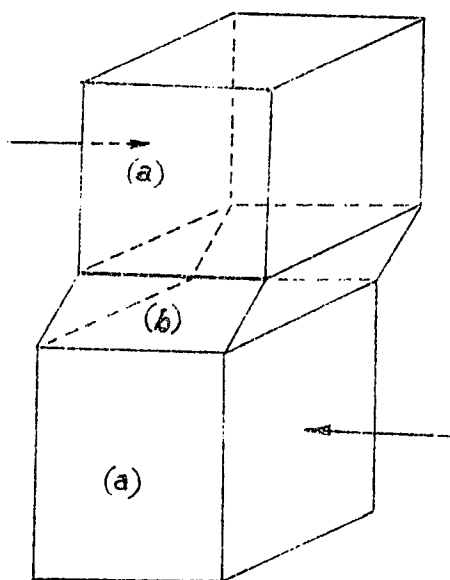


Fig.IV-30

Esquemáticamente la región que ha maclado se puede representar como se muestra en la Fig.IV-31, donde $\underline{e}$ es la distancia que el plano superior se ha desplazado con respecto al inferior. En la Fig.IV-31 se han mostrado tres planos : B,C y D, antes y después de ser rotados. Facilmente se ve que sólo el plano C no ha cambiado dimensiones por causa del corte, la razón es que θ permanece igual antes y después del maclado. El plano que separa la matriz de la zona maclada se llama plano de maclado y contiene la dirección de corte. Este plano también se suele llamar primer plano no distorsionado (K_1). El otro plano no distorsionado llamado segundo plano no distorsionado (K_2), es el que esquemáticamente se mostró en la Fig.IV-31 como plano C. K_1 y K_2 se interceptan perpendicularmente a la dirección de corte (η_1), que a su vez es la dirección formada por la intersección del plano de corte y K_1 , como se muestra esquemáticamente en la Fig.IV-32.

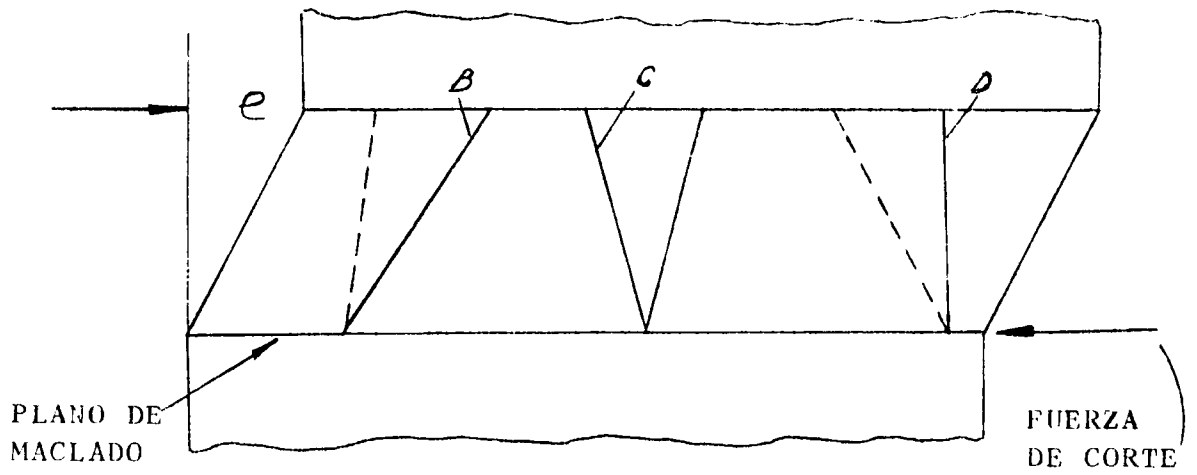


Fig. IV-31

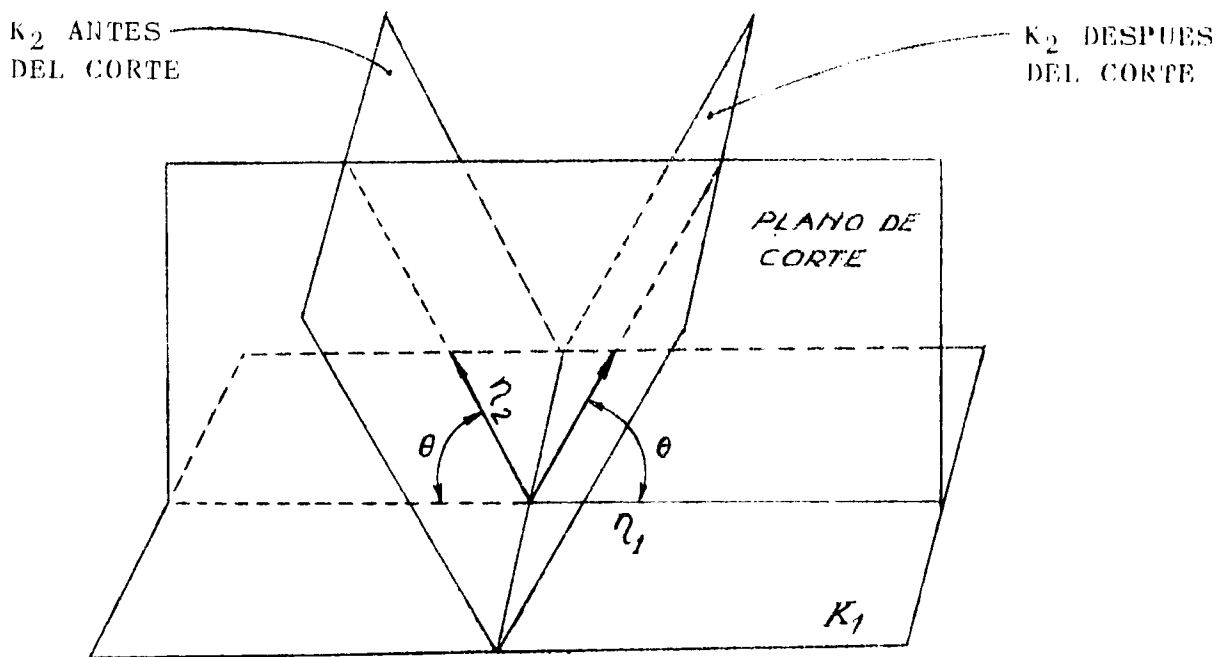


Fig. IV-32

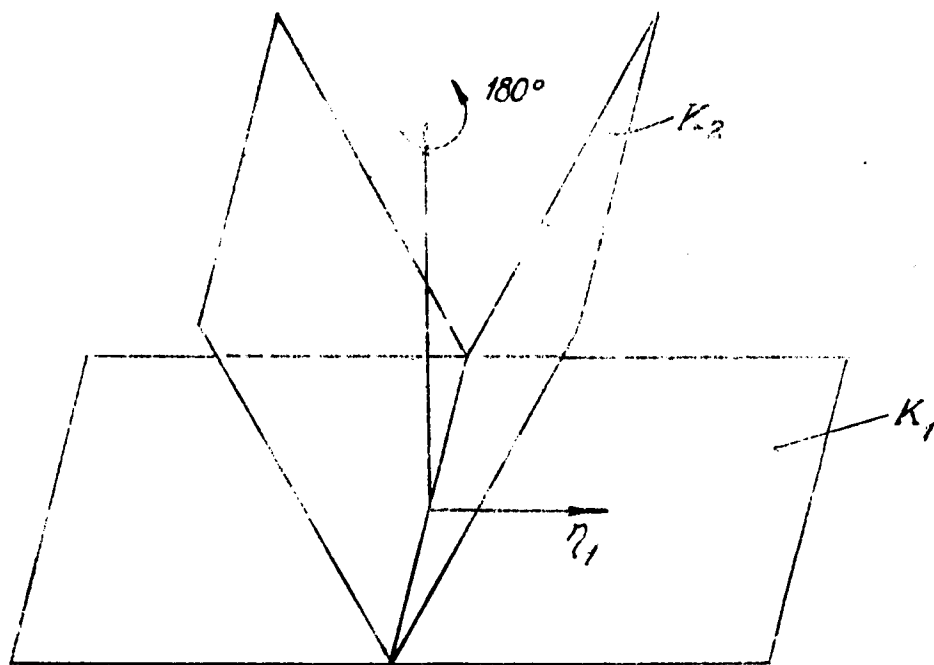


Fig. IV-33

Solamente en los planos K_1 y K_2 los vectores retendrán su módulo y ángulos relativos después del maclado.

Suponiendo que $\vec{E}$ es un vector de K_1 , hay sólo un vector en K_2 que hace el mismo ángulo con $\vec{E}$ después del maclado. Este vector es η_2 , el cual es perpendicular a la intersección de K_1 y K_2 . Dado que $\vec{E}$ puede ser cualquier vector de K_1 , η_2 hace en consecuencia el mismo ángulo con todos los vectores de K_1 después del maclado. Finalmente si se supone K_1 racional (y por lo tanto contiene direcciones racionales) y η_2 es una dirección racional, las condiciones para que la celda unitaria mantenga su tamaño y forma después del maclado, según la teoría cristalográfica, están dadas.

En forma inmediata se puede demostrar, que otra condición para el mantenimiento del tamaño y forma de la celda unitaria es que η_1 y K_2 sean racionales.

De lo dicho anteriormente se deduce que hay tres formas en que la estructura puede maclar :

- a) Cuando K_1 es un plano racional y η_2 es una dirección racional, se obtiene una macla de primera clase.
- b) Cuando K_2 es un plano racional y η_1 es una dirección racional, se obtiene una macla de segunda clase.
- c) Cuando los cuatro elementos son racionales, se obtiene una macla compuesta.

Después del maclado se produce en la matriz un cambio de dirección equivalente al producido por determinada rotación, según se trate de maclas de primera o segunda clase. La rotación equivalente en el caso de una macla de primera clase se muestra esquemáticamente en la Fig. IV-33. En el caso de una macla de segunda clase, se tiene una rotación equivalente de la red de 180° alrededor de η_1 .

El corte en el maclado, a diferencia de lo que ocurre en el desplazamiento por slip, se produce en una sola dirección.

Identificación de maclas de Deformación:

El modo de maclado queda totalmente definido sólo si se conocen los cuatro elementos (K_1, K_2, η_1 y η_2).

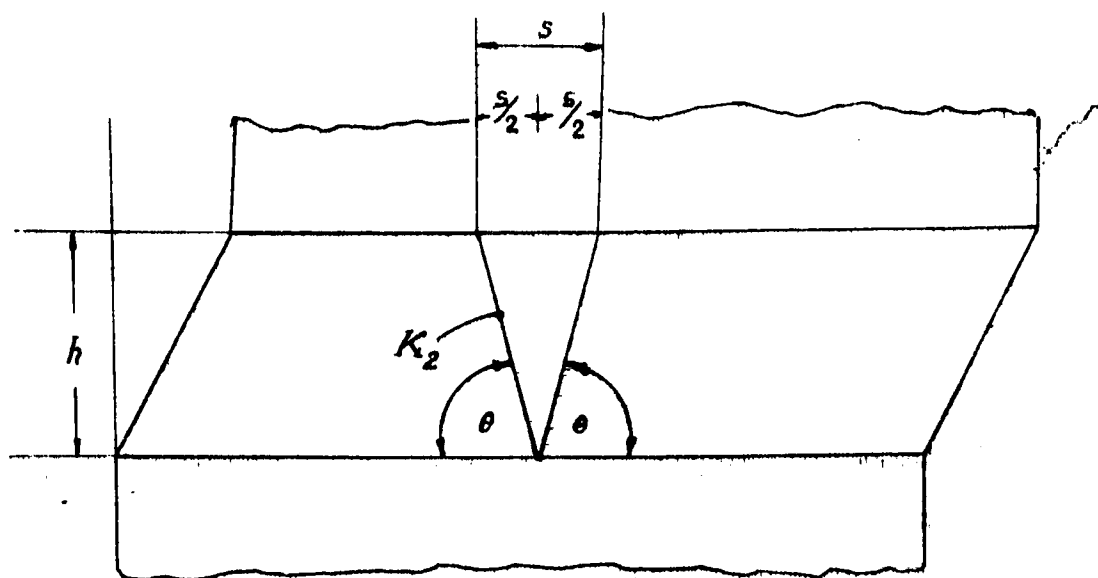
a) Determinación de K_1 (método de las dos superficies): En maclas de muy poco espesor, el plano visible que separa la matriz de la zona maclada, llamado plano de composición, en general tiende a coincidir con K_1 , porque la energía de la macla es mínima cuando el plano de composición tiende a coincidir con K_1 . Esta característica hace que K_1 pueda determinarse a partir de medidas de orientación sobre el plano de composición. Esto último requiere conocer las trazas del plano de composición en dos superficies pulidas del cristal, y la orientación del cristal respecto a estas superficies. Si estas condiciones son satisfechas, se miden los ángulos que las trazas de la macla forman en las superficies del cristal, y estos datos se representan sobre una proyección estereográfica donde se representa la orientación del cristal. De esta forma se puede llegar a conocer la orientación del plano de maclado K_1 .

Otro método para determinar K_1 , consiste en hacer un análisis por medio de rayos X (Laue-back reflection) de un área, en la cual parte de las reflexiones corresponden a la red matriz, y parte a la macla. De este modo, ambas estructuras dan la información superpuesta y puede obtenerse con precisión K_1 . La dificultad de este método, es de tipo experimental especialmente cuando las maclas son muy pequeñas y/o hay deformación plástica asociada a las mismas.

b) Determinación de η_1 : Si K_1 se conoce, es posible determinar η_1 a partir de la regla cristalográfica que dice: Si es posible encontrar un plano de simetría perpendicular a K_1 , éste debe ser el plano de corte, y por lo tanto su intersección con K_1 será η_1 .

El plano K_1 es común a la macra y a la matriz, y sólo el plano de corte permanece perpendicular a K_1 después del maclado. Por lo tanto, con el objeto de que después del maclado la estructura mantenga su simetría, un plano de simetría perpendicular a K_1 en la matriz tiene que serlo también en la macra. Empíricamente puede medirse midiendo la dirección de corte a lo largo de la cual se forma la macra.

c) Determinación de K_2 y η_2 : La determinación de K_2 permite también obtener η_2 , dado que esta dirección es la intersección de K_2 con el plano de corte. La magnitud del corte ϵ está determinada por la rotación de K_2 , como se muestra esquemáticamente en la Fig. IV-34. La magnitud del corte se puede expresar por la ecuación (1), donde θ es el ángulo formado por K_1 y K_2 .



$$\frac{s}{2h} = \tan (90 - \theta)$$

$$\epsilon_s = \frac{s}{h} = 2 \tan (90 - \theta) = 2 \cotg \theta$$

$$\epsilon = 2 \cotg \theta \quad (1)$$

Fig. IV-34

Cuando una delgada macla "placa" intercepta la superficie de un cristal, se produce una distorsión asociada a la acción de corte que produjo la macla. Si es posible medir con precisión esta distorsión, se puede con la ayuda de trigonometría llegar a determinar K_2 y γ_2 . Debe tenerse en cuenta que si se ha producido deformación plástica durante el maclado, dicha deformación será una componente de la distorsión superficial observada. Debe recordarse también que la deformación superficial dependerá de la orientación de la macla respecto de la superficie.

Respecto de la nucleación de maclas puede decirse que tienden a formarse en puntos de la red donde la distorsión es importante, especialmente después que la red ha sufrido deformación plástica.

Si la probeta está orientada en forma tal que se produce deslizamiento (slip), sólo a muy altas tensiones, las maclas aparecerán también en general a altas tensiones. Finalmente si se produce deslizamiento muy fácilmente, es probable que no llegue a producirse maclado durante la deformación plástica.

Transformación Martensítica:

Anteriormente vimos que en el maclado, el plano de maclado K_1 es un plano no distorsionado, es decir, que todo vector en K_1 conserva su dirección y módulo después del maclado.

En el caso de la martensita, el plano que separa la matriz de la martensita, denominado plano de hábito, se supone que es un plano no distorsionado. La deformación macroscópica que acompaña a la transformación martensítica, se suele suponer compuesta de dos deformaciones: una deformación de corte paralela al plano de hábito, y otra deformación uniaxial de tensión o compresión perpendicular al plano de hábito. Esta deformación compuesta es conocida como una deformación plana invariante por dejar el plano de hábito invariante.

Datos sobre la magnitud del corte y de las componentes axiales de la deformación invariante no son muy conocidos por la dificultad de ser medidos.

Dado que la deformación mayor es de corte, las placas de martensita tienden a deformar la matriz en forma análoga a las maclas. Es decir, que en el interior de la matriz, las placas son de forma lenticular, y cuando aparecen en la superficie del cristal sus bordes tienden a ser paralelos al plano de hábito.

El desplazamiento de los átomos en las transformaciones martensíticas, es pequeño comparado con el desplazamiento producido por slip, y depende del metal. Las transformaciones martensíticas en los sistemas In-Tl y Au-Cd se producen con muy poco desplazamiento de los átomos, comparadas con las transformaciones en aceros.

Distorsión de Bain:

Una estructura fcc puede ser considerada también como una estructura bct; en forma similar, una estructura bcc puede considerarse como una estructura bct con $c/a=1$, como se muestra esquemáticamente en la Fig.IV-35,

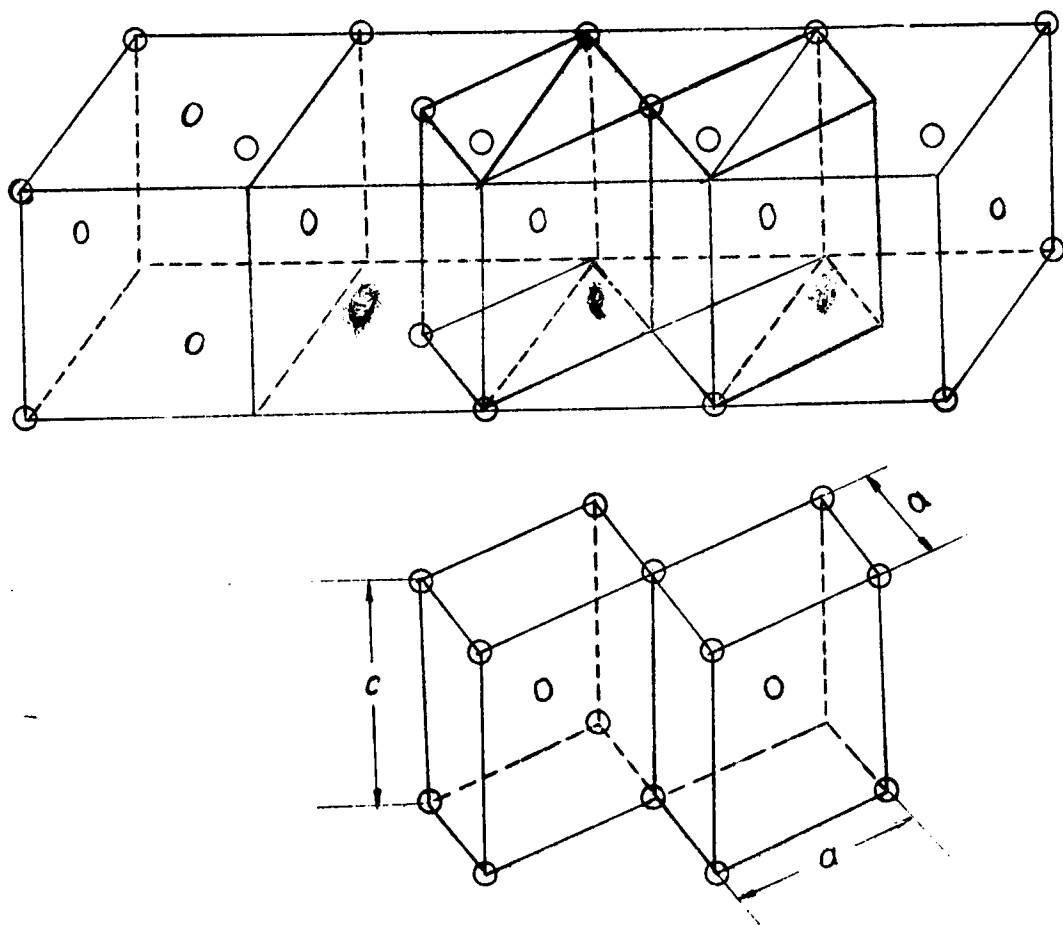


Fig.IV-35

En 1924, E.C.Bain, sugirió que se podría obtener la red bcc deformando la red bct. La deformación propuesta es una compresión según el eje c y una expansión según los otros dos ejes a . Esta transformación homogénea se denomina distorsión de Bain.

La distorsión de Bain convierte la estructura fcc en la bcc con un mínimo de desplazamientos atómicos. Pero dado que no existe plano invariante asociado a la distorsión de Bain, no es posible explicar el plano invariante de las transformaciones martensíticas únicamente por una distorsión de este tipo. La distorsión de Bain, sin embargo, da lugar a movimientos atómicos del orden de los que tienen lugar en la transformación martensítica.

En el caso del acero Fe-30% Ni que transforma martensíticamente de fcc a bcc, el eje $\underline{c}$ se acorta a un valor de aproximadamente $0,8 a_0$, y los ejes $\underline{a}$ se alargan aproximadamente a un valor de $1,14 a_0$.

En el caso del sistema In-Tl donde la transformación es de fcc a fct, el eje $\underline{c}$ resulta $1,0238 a_0$, mientras que los ejes $\underline{a}$ resultan $0,9881 a_0$.

Los dos ejemplos anteriores muestran que el desplazamiento de los átomos en una transformación martensítica, es dependiente del metal que se considere.

Teoría Fenomenológica de la Martensita:

Wechsler, Lieberman y Read, han formulado una teoría que explica las características cristalográficas de la martensita en términos de las tres deformaciones básicas siguientes:

a) Una distorsión de Bain, que transforma la red matriz en la red producto, sin producir un plano no distorsionado que pueda asociarse al plano de hábito.

b) Una deformación de corte, que mantiene las simetrías de la red, sin cambiar la estructura, y que en combinación con la distorsión de Bain produce el plano no distorsionado que puede asociarse al plano de hábito. En la mayoría de los casos, el plano no distorsionado posee una orientación diferente en el espacio, con respecto a la matriz y con respecto a la martensita.

c) Una rotación de la red transformada, de tal manera que el plano no distorsionado tenga la misma orientación en el espacio tanto con respecto a la matriz como con respecto a la martensita.

Aplicación de los postulados de la teoría de Wechsler, Lieberman y Read, a la transformación martensítica en el sistema In-Tl:

La distorsión de Bain asociada a esta transformación se muestra esquemáticamente en la Fig.IV-36.

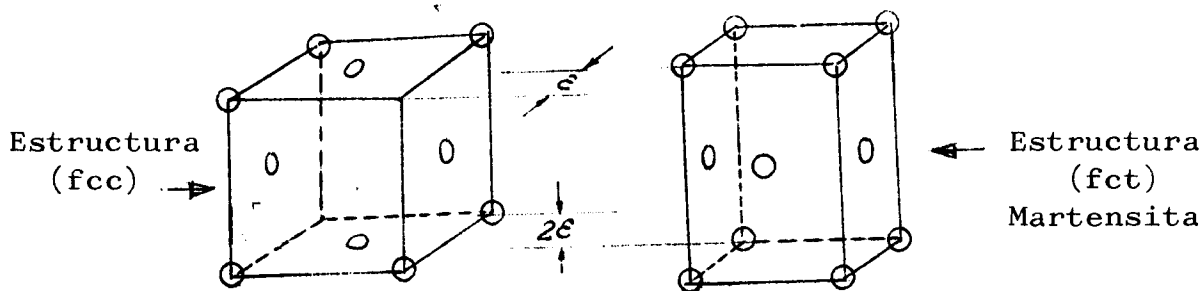


Fig.IV-36

Un razonamiento geométrico mostrará que esta distorsión de Bain no tiene un plano invariante.

En la Fig.IV-37, se considera que las líneas ab y cd no cambian su longitud en la transformación, o sea que en ambas figuras su longitud es la misma, por lo tanto todas las demás direcciones en la superficie cambiarán su longitud como consecuencia de la transformación. Se supone ahora que la distorsión posee un plano invariante que pasa por el frente en ambas figuras, y que por ser invariante contiene una de las dos líneas que no cambia en su longitud, por ejemplo ab . La traza en el costado es bm , donde ésta es una dirección que tampoco cambia con la distorsión, ab y bm no cambian, sin embargo el ángulo α obviamente cambia por causa de la distorsión. Como consecuencia el plano abm no puede ser un plano invariante.

Las direcciones que no son distorsionadas cuando se produce una distorsión de Bain, forman un cono cuya posición en la estructura cúbica y tetragonal se muestra esquemáticamente en la Fig.IV-38. Las líneas op y oq están sobre el cono de Bain y por lo tanto no cambian su longitud con la distorsión, sin embargo cambian su posición angular relativa.

El plano $\infty(011)$ mostrada en la Fig.IV-38, representa el plano de hábito o plano de intercara. Dado que el ángulo opq cambia durante la distorsión de Bain, éste no es un plano in variante. En la Fig.IV-39, que representa esquemáticamente la estructura tetragonal, (101) es el primer plano no distorsionado K_1 de corte, en la misma forma que cuando se produce maclado. Un segundo plano que pertenece a la misma zona que (101) es indicado como plano K_2 ($\bar{1}01$) el cual contiene la línea op . En la Fig.IV-39 también se ha mostrado la posición que K_2 pasa a ocupar por la acción de corte, la cual lleva a su vez a p la posición p' , sin cambiar la longitud de op . El corte se elige de tal forma que el ángulo opq del cono y $op'q$ sean iguales, de esta forma el nuevo plano es un plano no distorsionado. En realidad op' no pertenece estrictamente al plano opq , pero el nuevo plano $op'q$ es tan próximo al opq que puede considerarse a este último como el plano no distorsionado, después de la distorsión de Bain y del corte. Si se examina cuidadosamente $op'q$, todavía no satisface los requerimientos para ser un plano de hábito, ya que para serlo, además de ser no distorsionado debe ser no rotado. Por lo tanto, es necesario rotar la estructura de la martensita de forma tal que $op'q$ vaya a coincidir con opq , más aún, op' tendrá que pasar a estar contenida en el plano opq .

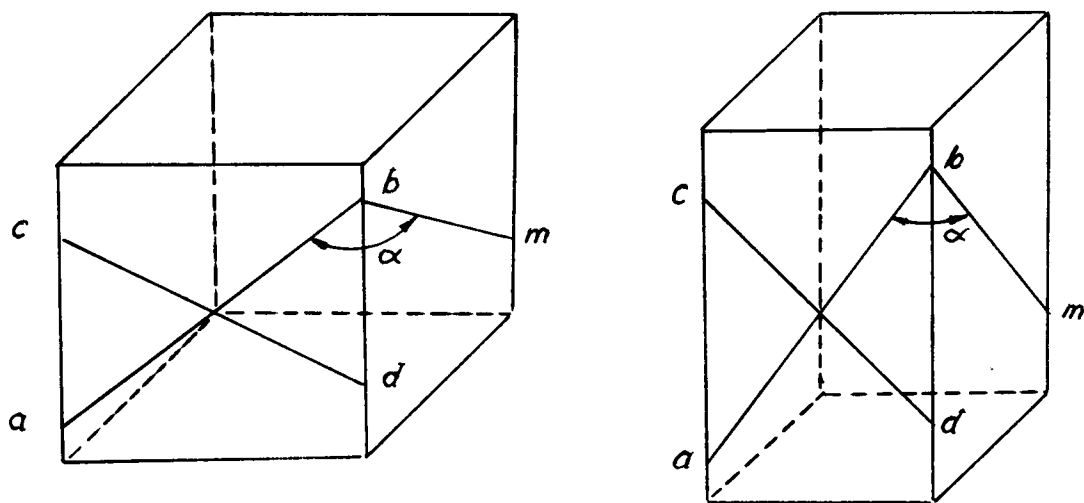


Fig.IV-37

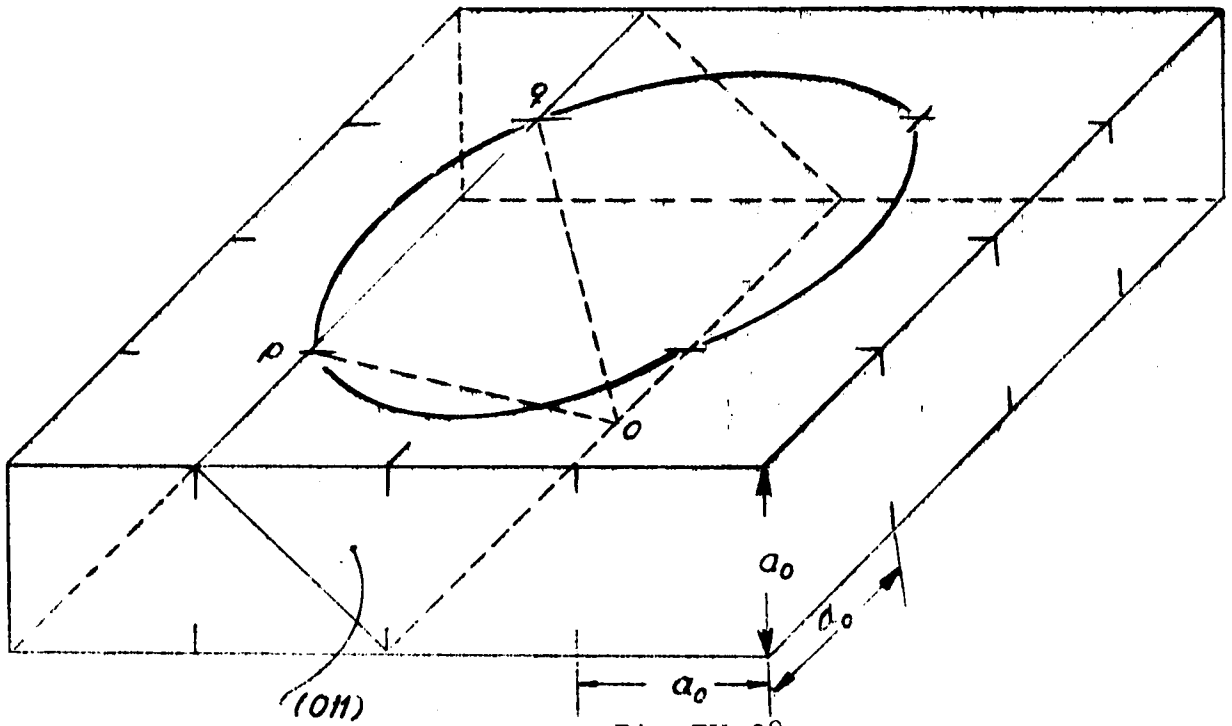


Fig. IV-38

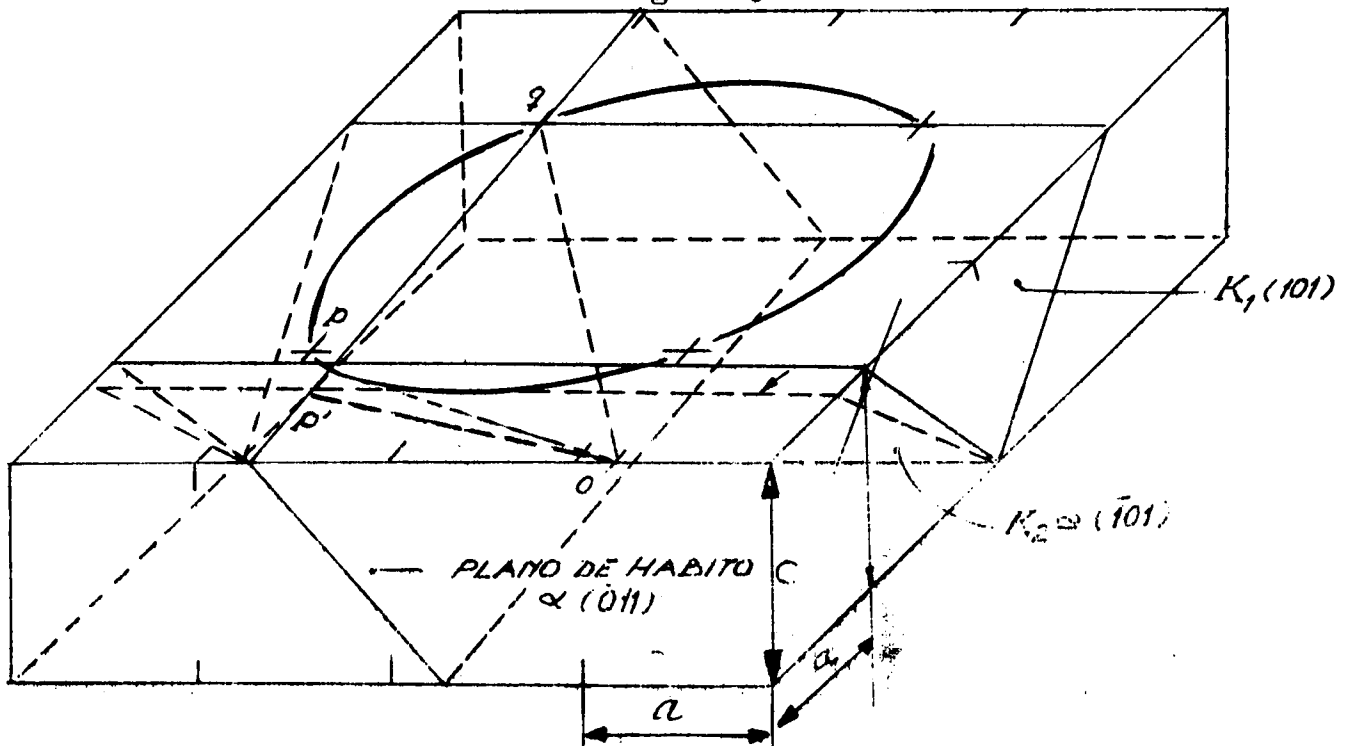


Fig. IV-39

El corte necesario en la segunda etapa de la deformación martensítica puede ocurrir de dos formas diferentes, por slip o por maclado. En las Figs. IV-40 y 41 se muestra esquemáticamente el resultado del deslizamiento por slip en la estructura martensítica.

En el caso del maclado, lo que usualmente sucede, es que la deformación requerida para producir el plano de hábito, no es igual a la deformación de corte que ocurre en la red cuando se produce maclado en la martensita.

El maclado en In-Tl, se produce en la fase fct en planos (110) con un corte alrededor de 0,06; se debe notar que K_1 (101) es un plano de maclado. El corte que se necesita en este plano para hacer el ángulo poq igual a $p'oq$, es un tercio del corte necesario para maclar. Se puede ver que si toda la red es maclada después de la distorsión de Bain, no podrá producirse el plano no distorsionado; esta dificultad es superada si sólo parte de la estructura en la red fct es maclada. En consecuencia, la distorsión macroscópica necesaria se obtendrá, si el ancho de las áreas macladas es un tercio de las áreas no macladas, como se muestra esquemáticamente en la Fig. IV-42.

El corte ha sido considerado paralelo a K_1 , Fig. IV-42, en la red tetragonal. El otro corte es el macroscópico de la transformación total, que se observa cuando se considera la resultante de las tres deformaciones, y representa un movimiento paralelo al plano de hábito. Este corte macroscópico, más una distorsión normal al plano de hábito, es lo que se observa cuando se considera el metal como un todo. El corte asociado con el maclado, se produce en una escala más fina que el corte macroscópico, y es visible sobre la superficie en la estructura fct, sólo cuando aparece como una serie de finas distorsiones paralelas. Este maclado interno va a tratar de reducir la energía de deformación asociada a la intercara. Debe considerarse que el maclado de la martensita introduce nuevas tensiones, y es del balance energético total, que deben resultar maclas de un espesor tal que la reducción de la energía libre sea máxima.

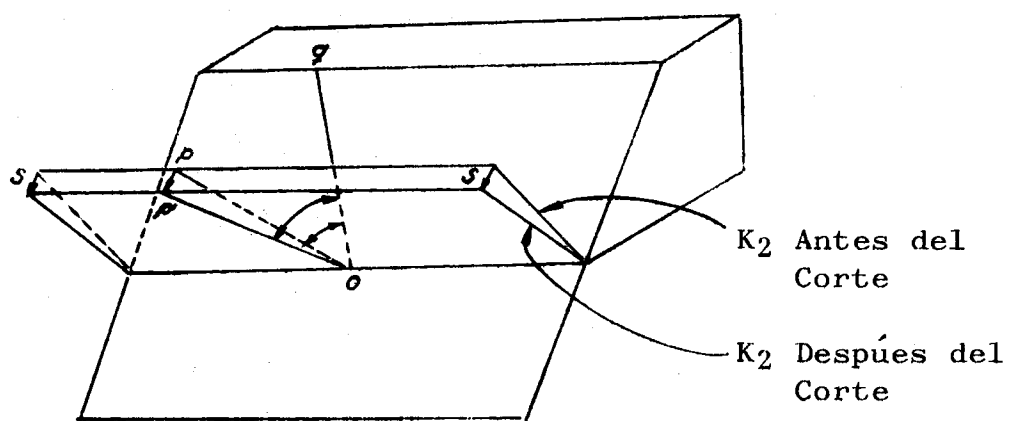


Fig. IV-40

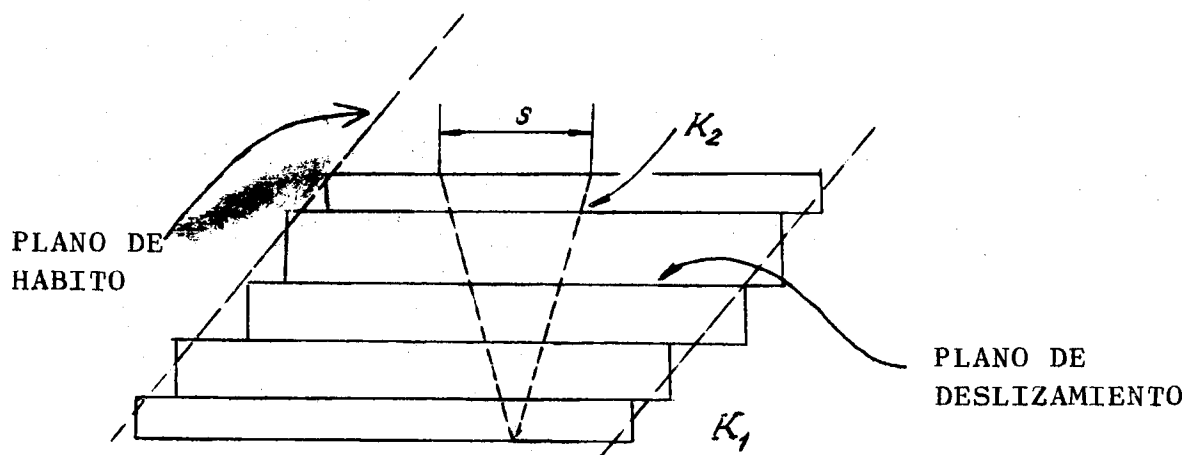


Fig. IV-41

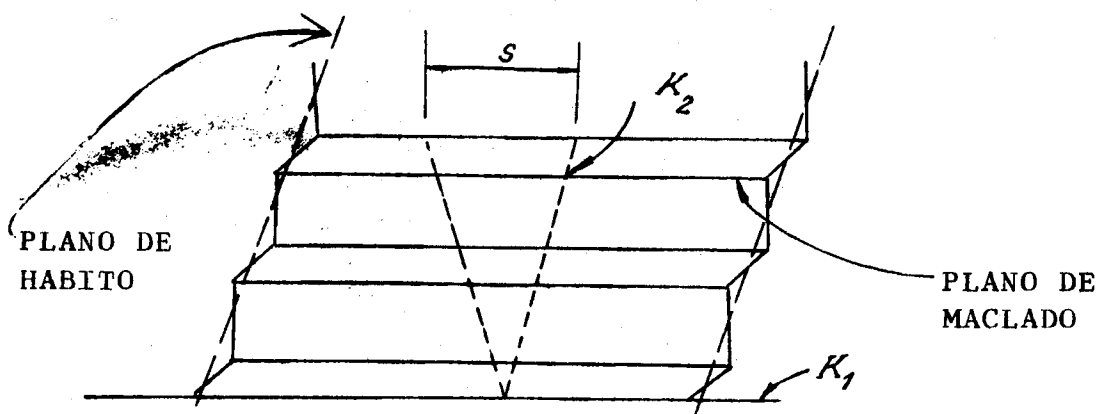


Fig. IV-42

