

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 2	AÑO 1970

04.70.17

PMM/A-22

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

SEXTO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

Dentro del Programa Multinacional de Metalurgia
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico - OEA)

INTRODUCCION A LA METALURGIA

Puntos 1 - 3 - 4- 5 y 6

Ing. Daniel I. Vassallo

Departamento de Metalurgia

Buenos Aires - Argentina

1970

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

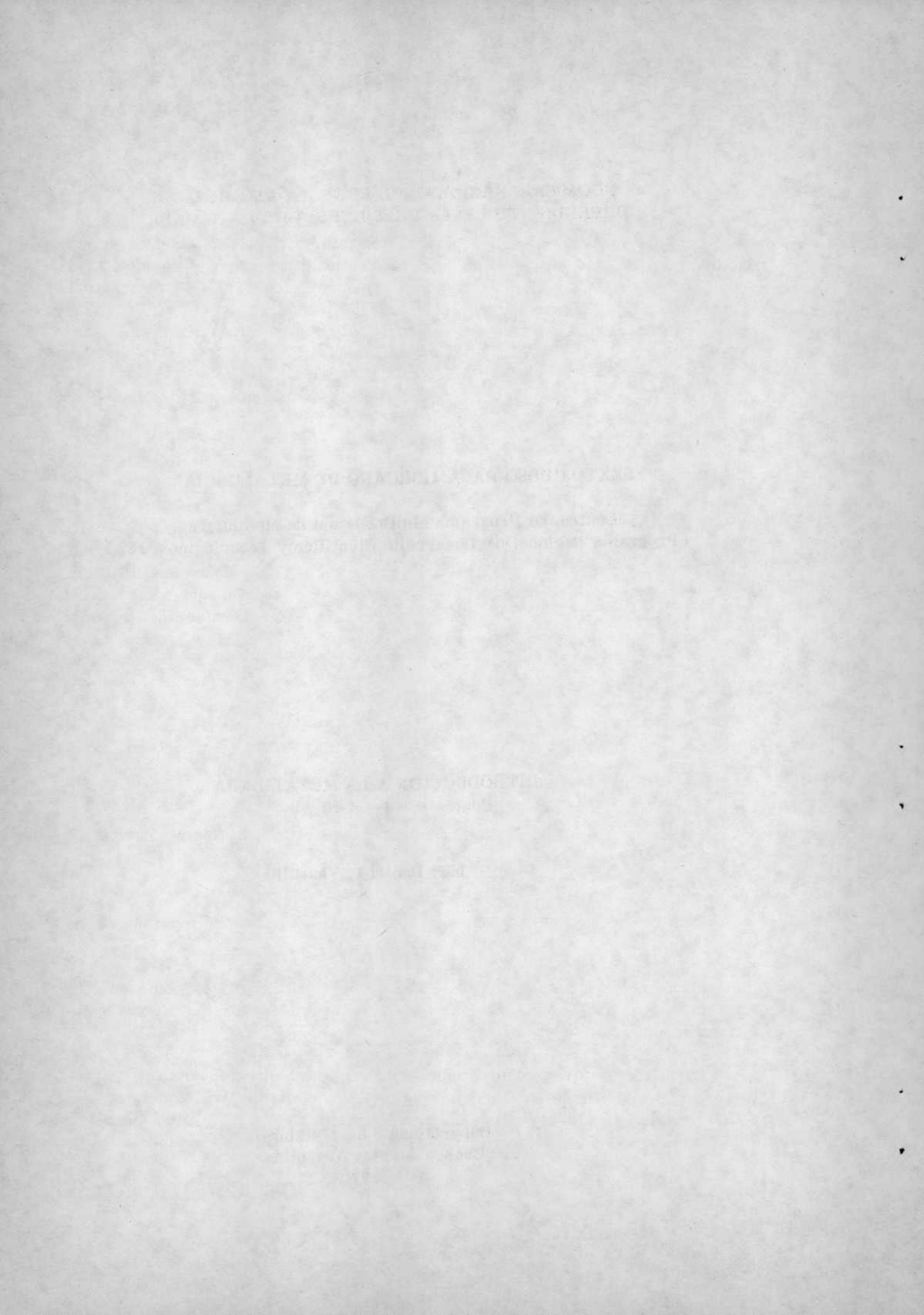
SEXTO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

Dentro del Programa Multinacional de Metalurgia
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico - OEA)

INTRODUCCION A LA METALURGIA
Puntos 1 - 3 - 4- 5 y 6

Ing. Daniel I. Vassallo

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina
1970



TEMA I

QUE ES UN METAL

Los metales se describen generalmente como cuerpos sólidos, no transparentes, de lustre característico, reflectores de la luz, buenos conductores del calor y la electricidad. En realidad hay cuerpos no metálicos que tienen algunas de estas propiedades y una definición más rigurosa debería incluir una propiedad menos evidente pero más característica a saber que el coeficiente de conductividad eléctrica disminuye al aumentar la temperatura.

Esta definición es una consecuencia del tipo de unión entre átomos que existe en los metales.

Veremos en que consiste esta unión y los otros tipos de uniones posibles.

Los átomos están formados por un núcleo y electrones que se desplazan alrededor del núcleo. Los electrones se distribuyen siguiendo ciertas reglas cuánticas en diferentes niveles, figura I.1. Los electrones de la capa exterior o electrones de valencia son los responsables del comportamiento químico del elemento. Los gases raros, de gran estabilidad química, tienen 8 electrones en su capa externa (2 en el He). Los átomos que no tienen 8 electrones tienden a adquirirlos mediante los diferentes tipos de uniones para adoptar configuraciones de menor energía.

Unión iónica Es el caso del ClNa figura I.2. Un átomo de Na cede su electrón de valencia a un átomo de Cl. El átomo de Na se transforma en un ion Na^+ y el Cl en Cl^- . Las fuerzas electrónicas originadas por esta cesión de electrones son responsables de la unión.

Pero por otra parte los iones positivos se rodean de iones negativos y viceversa dando origen a cristales que pueden considerarse como macro moléculas, figuras I.3.b. y I.4.

Estos cristales presentan débil conducción eléctrica por movimiento de los iones dentro de la red.

Unión covalente u homopolar: Los átomos no ceden electrones como en el caso anterior, sino que los electrones son compartidos por los átomos que forman la molécula.

En el H por ejemplo los átomos comparten su electrón, figura I.4 y su configuración electrónica se asemeja a la del He. Otros ejemplos son O_2 , N_2 , F_2 , FH que aparecen también en la figura I.4. En el caso del FH se ve que los átomos no necesitan ser de la misma especie.

El Si tiene 4 electrones de valencia. Un átomo se puede considerar

en el centro de un tetraedro compartiendo electrones con sus 4 vecinos, figura I.5f. Las uniones covalentes pueden formar cristales en el caso del diamante o el Si y eso se esquematiza en la figura I.3.c, pero en otros casos (oxígeno por ejemplo) se produce una saturación que impide la unión de más de dos átomos para formar un cristal.

Unión metálica: Todos los electrones de valencia son compartidos por todos los átomos. Los electrones de valencia forman una especie de gas electrónico que mantiene unidos a los iones metálicos, figura I.3.a y I.6. Este "gas electrónico" es además la causa de la alta conductividad eléctrica de los metales. Otro hecho de gran importancia es que todos los iones metálicos son equivalentes y pueden intercambiarse sin gran dificultad. No ocurre lo mismo con los cristales iónicos ni con los cristales homopolares en que las uniones son polarizadas. Esto explica el comportamiento plástico de los metales. Por otra parte la alta simetría de unión hace que los metales pertenezcan a sistemas cristalinos relativamente simples, siendo un gran número de ellos del tipo de empaquetadura compacta.

Unión de Van der Waals: En este tipo de unión no hay intercambio de electrones y las sustancias que no tienen electrones libres para compartir, como por ejemplo el metano y los gases raros cristalizan por efecto de fuerzas electrostáticas surgidas como consecuencia de la polaridad de las moléculas. Las cargas positivas y negativas se polarizan y existe atracción entre el polo positivo de una molécula con el negativo de la vecina, figura I.3.d.

Combinación de uniones primarias: Las uniones iónicas, covalente y metálica son llamadas uniones primarias para diferenciarlas de las de Van der Waals. En realidad las uniones entre átomos no tienen un carácter único sino que presentan características de uno u otro tipo de unión primaria. En el Cl H los electrones pueden formar unión covalente o iónica, figura I.7, existiendo en estado gaseoso una configuración preferentemente covalente. En solución acuosa, por el contrario, predomina la unión iónica.

En los compuestos químicos pueden existir combinaciones de dos o más tipos de unión. Así por ejemplo en el SO_4Ca la unión del S con el O es covalente y la unión del SO_4^- con el Ca^{++} es iónica, figura I.8.

Distancias interatómicas: Hasta ahora se han considerado las fuerzas que atraen los átomos entre sí. Existen sin embargo fuerzas que impiden que los núcleos se pongan en contacto. En los sólidos existe una distancia de equilibrio que corresponde a aquella en que ambas se igualan.

Si consideramos dos iones la atracción entre ellos estará dada por las fuerzas coulombianas según la fórmula $F_c = - \frac{(Z_1e)(Z_2e)}{a_{1-2}^2}$ siendo a_{1-2}

la distancia entre las dos cargas puntuales y Z_1e y Z_2e las cargas eléctricas de cada punto.

I.3.

La fuerza repulsiva es producto del rechazo que se produce cuando las capas electrónicas de los átomos comienzan a coincidir. Esta fuerza es función inversa de la distancia pero de potencia superior al cuadrado.

$$F_R = - \frac{n \cdot b}{a^{n+1}} \quad n \text{ y } b \text{ son constantes}$$

Esto aparece gráficoado en la figura I.9.a donde en líneas de puntos se indica la suma de ambas fuerzas. Se ve que para una distancia a' existe equilibrio. En ese punto la energía de unión de ambos átomos es mínima, figura I.9.b. Por diversos medios es posible modificar la distancia de equilibrio. Si se suministra energía térmica aumenta la vibración de los átomos alrededor de su posición de equilibrio y esto puede llegar a destruir la unión (pasaje a fase gaseosa). Por compresión o tracción se puede también modificar la separación entre átomos.

Radio atómico y radio iónico: Las distancias entre átomos pueden considerarse como la suma de los radios atómicos de cada átomo, figura I.10. Se considera radio atómico la mitad de la distancia que separa los átomos más próximos del elemento puro. Así por ejemplo en el Fe los átomos están separados 2,482Å, en consecuencia el radio atómico será 1,241Å.

Los iones poseen un defecto o exceso de electrones y ocuparán un volumen menor o mayor que el átomo neutro y en consecuencia su radio será menor o mayor que el radio atómico. En la figura I.11 se dan los radios atómicos y iónicos del Fe.

Número de coordinación: Es el número de átomos en contacto con un átomo considerado. En la figura I.12 se ve que el número de coordinación del Mg en el OMg es 6 y que el número de coordinación del Si en el SiO₂ es 4.

Se considera útil transcribir el punto 2-16 del libro "Elements of Materials Science" de L. Van Vlack que resume las relaciones entre las propiedades microscópicas y los tipos de unión atómica.

- 1) La densidad está controlada cualitativamente por el peso atómico, el radio atómico y el número de coordinación. Este último es un factor significativo ya que controla la densidad de empaquetamiento.
- 2) Las temperaturas de fusión y volatilización o ebullición pueden relacionarse con la profundidad del mínimo de la curva de Energía vs. distancia entre átomos, figura I.9.b.
- 3) La resistencia está correlacionada con la altura de la fuerza total o curva suma de la figura I.9.a. Esta fuerza, cuando se relaciona con el área de la sección transversal de la tensión necesaria para separar los átomos, (como se verá más adelante, los metales pueden deformar por un proceso diferente al de separación

I.4.

directa de los átomos; sin embargo la tensión requerida para deformarlos está aún gobernada por las fuerzas interatómicas).

Por otra parte debido a que fuerzas interatómicas muy grandes implican un mínimo de energía más profundo, (figura I.9.a), los materiales con alto punto de fusión son generalmente muy resistentes (p.ej. diamante, Al_2O_3 ; TiC, etc.

Estructura cristalina

Generalmente se asocia el concepto cristal al de cuerpo con caras planas y de forma geométrica más o menos simple. Sin embargo la característica fundamental de un cristal es la de tener sus átomos emplazados según un cierto orden.

Los metales son cuerpos cristalinos aunque no poseen generalmente formas facetadas. Sin embargo bajo ciertas condiciones de crecimiento (condensación de sublimados) es posible obtenerlos de este modo, figura I.13.

Se darán algunos conceptos fundamentales de cristalografía necesarios para el desarrollo de los temas siguientes. Este punto será visto en detalle en otra asignatura. Para simplificar los dibujos se hará uso frecuente de ordenamientos bidimensionales que permiten por una simple generalización comprender los conceptos para cristales tridimensionales.

Consideremos un cristal bidimensional caracterizado por la regularidad con que se hallan dispuestos los átomos representados por puntos, figura I.14.

En esa figura la existencia de orden se puede comprobar por el hecho que si entre dos átomos hay una distancia d , en la misma dirección y a la distancia $n \cdot d$, siendo n un número entero cualquiera se encontrará otro átomo.

En realidad en lugar de átomos deberá hablarse de "motivos" que se repiten ya que a veces van dos o más átomos de la misma o diferente especie, ordenados de cierta manera los que presentan periodicidad, figura I.14.b.

Ciertas direcciones son por conveniencia consideradas ejes del cristal. En la figura I.14.a, según un eje la distancia entre átomos es a , y según el otro eje es b . La regularidad del cristal está dada por el hecho que dado un átomo cualquiera del cristal, como origen de coordenadas en el extremo del vector $\vec{v} = n \vec{a} + m \vec{b}$ (siendo n y m números enteros) se encontrará otro átomo de la misma especie.

Si se dan a y b a m y n todos los valores posibles los extremos de los

I.5.

vectores \vec{v} serán un conjunto infinito de puntos que recibe el nombre de "red cristalina". Cada punto de la red se llama "nodo"

Para un cristal de tres dimensiones los vectores \vec{a} , \vec{b} , y \vec{c} determinan un paralelepípedo que se denomina "celda" En la figura I.15 se han indicado tres celdas posibles. El cristal puede considerarse como formado por la yuxtaposición de un gran número de celdas. Si se conocen las dimensiones y ángulos que forman los vectores \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} , el cristal queda caracterizado.

Hay que hacer notar que las direcciones de los vectores \vec{a} y \vec{b} en la figura I.16 es arbitrario ya que podrían haberse adoptado los de la figura I.17. La elección de los ejes es una simple cuestión de comodidad. Esto se ejemplifica en la figura I.18. Se podrá considerar como celda el rombo formado por los vectores \vec{a}' y \vec{b}' ; sin embargo puede ser más conveniente considerar el rectángulo formado por \vec{a}'' y \vec{b}'' con un punto en el centro. El primer tipo de celda en el que hay un solo motivo en cada vértice se llama "celda primitiva".

Hay que hacer notar también que los vectores de la celda deben unir nodos y que no todos los átomos son nodos. Por ejemplo en el cristal de la figura I.19 los vectores \vec{a} y \vec{b} deben unir "átomos iguales". En este caso el motivo es un átomo circular y uno triangular se ve que si los átomos circulares son considerados nodos de la red, los átomos triangulares no lo son.

En cristales tridimensionales solo pueden existir 14 tipos de celdas, figura I-20, agrupadas en 7 sistemas cristalinos; Tabla I. Un conjunto ordenado de motivos debe pertenecer necesariamente a uno de estos tipos de celdas.

La mayoría de los metales pertenecen a sistemas cristalinos simples, generalmente cúbico o hexagonal -Tabla II- Así el Cu, Ag, Au, Pb son metales cúbicos de caras centradas (ccc ó fec); Fe, W, Mo son metales cúbicos de cuerpo centrado (cc ó bcc) Zn, Cd, Zr α , Ti α , Hf son metales hexagonales compactos (hcp)

Los metales del sistema cúbico están definidos por la longitud de la arista de la celda elemental. Para el Si, p.ej. este valor es $a = 4,08 \text{ \AA}$. Mediante geometría simple se puede conocer la distancia entre los diferentes átomos de la celda.

La celda de un metal bcc tiene 1 átomo en cada vértice y un átomo en el centro, es decir, 9 átomos. Sin embargo cada átomo del vértice está compartido por 8 celdas y en consecuencia corresponde a la celda $1/8$; el átomo del centro le pertenece totalmente. En consecuencia, en realidad una celda bcc tiene $\frac{1}{8} \times 8(\text{vértices}) + 1 = 2$ átomos solamente.

Otra característica de esta celda es que cada átomo tiene 8 vecinos próximos. Esto es de fácil comprobación si consideramos el átomo del centro de la celda elemental.

I.6.

En el sistema fcc cada celda tiene 4 átomos; de los cuales uno corresponde a los vértices, como para el bcc y 3 a las caras ya que hay 6 átomos en las caras, que son compartidos cada uno por dos celdas. El número de vecinos próximos para estos metales es 12.

En el sistema hexagonal se necesitan dos datos a y c para poder dibujar la celda elemental, figura I-21.b. Por ejemplo para el Zn $a=2,66\text{Å}$ y $c=4,95\text{Å}$. Cada átomo tiene 12 vecinos.

Los sistemas cúbico de caras centradas y hexagonal compacto, son sistemas compactos. En efecto, si se apilan esferas de igual diámetro éstas toman posiciones que corresponden a algunas de las dos redes citadas. Esto es debido a que, en el plano sobre el cual se apoyan, las esferas se agruparán como se ve en la figura I-21.a o círculos **A** en figura I-21.c. La segunda capa se ubicará según un esquema similar en las posiciones marcadas B, o C. No es posible que se ubiquen unas encima de otras porque ocuparán posiciones inestables. Supongamos que ocupan la posición B. Si la tercera capa ocupa posiciones semejantes a la primera tenemos el sistema hexagonal compacto; si ocupa la posición C tendremos el sistema cúbico de caras centradas. En efecto en la figura I-22 los átomos marcados tienen la misma posición que los de la figura I-21. Esto se puede comprobar con los modelos de esferas.

En el sistema hexagonal compacto la sucesión de planos se puede esquematizar AB AB AB ... AB. En el sistema cúbico fcc por ABC ABC ABC ... ABC.

PLANOS CRISTALINOS. INDICES DE MILLER

Por los nodos de la red cristalina podemos hacer pasar planos. El concepto de plano cristalino es muy útil. Así la difracción de rayos X se puede considerar como una reflexión de ciertos planos (ley de Bragg) (se demostrará en el curso de rayos X).

El clivaje se produce según ciertos planos cristalográficos. En los procesos de deformación es muy importante el deslizamiento (slip) según ciertos planos cristalinos.

En la figura I-23 se han dibujado los átomos que pasan por los mismos. Los planos $1, 1'$ y $1''$ son paralelos, de la misma manera que $2, 2'$ y $2''$; 3 y $3'$; etc. Pero el plano 1 es diferente del plano 2. La cantidad de átomos por unidad lineal de traza no es la misma (el plano 1 es más denso que el plano 2). Es necesario poder identificar los diferentes planos de un sistema cristalino. Para esto se emplean los índices de Miller.

Dado un sistema de planos paralelos igualmente distanciados uno de otro en una red cristalina dada, si se quiere determinar sus índices de Miller se considera el plano que sin pasar por el origen de coordenadas está más próximo al mismo. Supongamos el plano de la figura I-24. Se miden en unidades de vectores de la red las distancias en que el plano corta a cada uno de los ejes. En nuestro caso el plano corta al eje a a una

I.7.

distancia 4 a, al eje b a 3 b y al eje c a una distancia 5c. Se toman las inversas de estos números $1/4$; $1/3$; $1/5$ y se hallan las fracciones con mínimo común denominador $15/60$; $20/60$; $12/60$. Los índices de Miller son los numeradores de esas fracciones: 15, 20, 12. Al primer índice se lo llama h, al segundo k y al tercero l es decir que $h=15$, $k=20$, $l=12$ y para indicar que se trata de un plano se los coloca entre paréntesis (15,20,12).

En general los planos más importantes tienen como índices de Miller números pequeños, 0, 1, 2, o 3.

En la figura I-25 se muestran algunos planos importantes del sistema cúbico. Se han dibujado los planos en el cuadrante positivo. Si se consideraran también los otros cuadrantes tendremos por ejemplo tales como el de la figura I-26 que es un plano ($\bar{1}\bar{1}0$). (el signo menos va colocado sobre el índice)

Esto significa que para los planos de este tipo existirán los siguientes posibles

(110)	(101)	(011)
($\bar{1}\bar{1}0$)	($\bar{1}0\bar{1}$)	($0\bar{1}\bar{1}$)
($1\bar{1}0$)	($10\bar{1}$)	($01\bar{1}$)
($\bar{1}\bar{1}0$)	($\bar{1}0\bar{1}$)	($0\bar{1}\bar{1}$)

Se puede ver, sin embargo, que el plano ($\bar{1}\bar{1}0$) es paralelo al (110) y en consecuencia ambos no son más que un único plano. Lo mismo ocurre con el ($1\bar{1}0$) y el ($\bar{1}10$). Si consideramos los planos no paralelos veremos que sólo hay 6 del tipo (110) que forman la familia de planos $\{110\}$ (índices de Miller entre llaves). Todos los planos de la misma familia tienen la misma densidad atómica y están separados por distancias iguales.

Otro plano importante del sistema cúbico es el (111) llamado octahédrico. Este es el plano más denso en el sistema cúbico de caras centradas, figura I,21

Sistema hexagonal: En todos los sistemas cristalinos se usan los 3 índices de Miller. En el sistema hexagonal es, sin embargo, más cómodo el uso de 4 índices (de Miller-Bravais) (h,k,i,l) considerando la existencia de 4 ejes, figura I-27 a_1 , a_2 , a_3 y c. Teniendo en cuenta que con los ejes a_1 , a_2 y c bastaría para determinar un plano el 4º índice que corresponde al eje C_3 no debe ser independiente. En efecto se cumple que $i = -(h+k)$.

En la figura I-28 se señalan planos importantes del sistema hexagonal. Los planos $\{0001\}$ son llamados planos basales, los planos $\{10\bar{1}0\}$ planos paralelepípedicos y los planos $\{10\bar{1}1\}$ planos prismáticos.

Direcciones

Las direcciones en el cristal están determinadas por las coordenadas del extremo del vector medidas en longitudes de celda unitaria reducidas a sus menores números enteros y denominados en forma general $h k l$ (índices entre corchetes)

Para el sistema hexagonal se pueden usar 3 ejes a_1 , a_2 , y a_3 ó los 4 ejes.

Defectos

Si bien la característica de una red cristalina es la repetitividad del motivo, lo que permite prever las posiciones de los átomos en cualquier punto del cristal, en la realidad los cristales tienen imperfecciones, es decir ausencia de un ordenamiento perfecto. Así por ejemplo en un punto del cristal A donde debería haber un átomo de A puede hallarse un átomo de la especie B. "Esta impureza" es un defecto, figura I-30.

En un punto donde debiera encontrarse un átomo, éste puede estar ausente. figura I-31. Este defecto se llama vacancia

Por otra parte un trozo de metal ordinario no está formado por un cristal único, sino por una multitud de pequeños cristales los cuales tienen orientaciones diferentes entre sí.

Las superficies que limitan los cristales, o límites de grano son también defectos ya que los átomos en esa zona no se encuentran en posiciones de equilibrio. Los límites de grano son defectos de dos dimensiones ya que son superficies. Vimos antes defectos puntuales o de dimensión 0. Hay también defectos lineales o de 1 dimensión llamados dislocaciones, de gran interés pero que se verán en el tema de deformación plástica.

Aleaciones

Hasta ahora hemos considerado la estructura de un metal puro. Qué sucede cuando un metal con otro u otros elementos químicos los dejamos solidificar? Los productos que obtendremos tendrán características metálicas?

Si se preparan aleaciones de Cu y Ni con diferentes tenores de Ni se puede comprobar que la estructura cristalina de esas aleaciones es la misma que para el Ni y el Cu, es decir fcc. Solamente hay una variación del parámetro de la red que decrece desde el valor del Cu puro ($a=3,62 \text{ \AA}$) hasta el del Ni puro ($a=3,52 \text{ \AA}$). Se puede decir que los átomos de cobre que ocupaban puestos de la red son reemplazados por átomos de Ni sin que el cobre "se de cuenta" de la sustitución. Estas aleaciones son llamadas soluciones sólidas terminales o primarias (el nombre proviene de su ubicación en los diagramas de equilibrio, como se verá luego).

I.9.

Si se prepara una aleación de Cu con 50% en peso de Zn. se obtiene al solidificar, un cuerpo cristalino que no tiene ni la estructura del cobre (fcc) ni la del Zn (hcp) sino que es bcc. Estas fases que no poseen la misma estructura que los metales que la componen son llamadas fases intermedias.

La mayoría de las aleaciones industriales están formadas por una solución sólida terminal que puede o no estar acompañada de una o varias fases intermedias en proporción variable (generalmente pequeña). Las fases intermedias como tales no tienen prácticamente empleo. De allí porque existe mayor interés en el estudio de las soluciones sólidas terminales que en el de las fases intermedias.

Hume Rothery y su escuela han estudiado las condiciones bajo las cuales se producen estas fases terminales. El hecho que exista esta indistinguibilidad entre átomos, tal como ocurre en el Cu - Ni se debe al tipo de unión metálica. "La naturaleza no saturada de la unión metálica hace que cuando se unen estos dos metales cada átomo reacciona en forma casi no específica con respecto al otro ya que ambos están unidos por la nube común de electrones a la cual ambas especies de átomos han contribuido" (Cottrell).

Sin embargo el caso del Cu Ni es algo especial ya que son pocos los sistemas que presentan solubilidad sólida total. Hume Rothery ha dado las reglas que determinan la posibilidad de obtener solución sólida en un rango extendido de composición. Estas son:

a) Factor tamaño atómico: Si la diferencia de tamaño atómico es mayor de 14% entre solvente y soluto la solubilidad será pequeña. (Los radios atómicos se miden en el metal puro como ya se indicó)

b) Factor electroquímico: Si uno de los componentes de la aleación es muy electropositivo y el otro muy electronegativo hay escasa tendencia a formar solución sólida y por el contrario se forman fases intermedias. Así, por ejemplo, metales como Mg y Sb formarán fases intermedias y no solución sólida.

c) Factor de valencia relativa: A demás condiciones iguales un elemento de mayor valencia es más soluble en uno de menor valencia que la inversa (esta regla es válida principalmente para aleaciones de Cu, Ag, y Au) Así por ejemplo el Cu puede disolver Si ya que estos aportarán electrones a la nube del solvente pero el Cu es poco soluble en Si ya que no aporta los 4 electrones necesarios para la unión covalente.

Cuando dos átomos son de diferente tamaño la introducción de uno de ellos en la red del otro produce distorsiones que aumentan la energía del cristal. Este aumento de energía limita la solubilidad.

En algunos casos la regla presenta contradicciones debido a que el tamaño atómico se altera cuando los átomos entran en solución.

Fases intermedias:

Desde un punto de vista termodinámico en una aleación formada por dos metales A y B puede ocurrir que a) Los átomos de A y B sean atraídos más intensamente por átomos de la misma especie que por átomos de la especie diferente. b) Los átomos se sientan más atraídos por los de especie diferente. c) La atracción sea la misma para átomos de igual o diferente especie.

El caso c) corresponde a una solución sólida desordenada. El caso a) puede originar en una solución sólida un cierto agrupamiento de átomos de la misma especie (fenómeno llamado "clustering". Puede también provocar la formación de dos fases diferentes, una rica en el metal A y otra rica en metal B. El caso b) puede originar en una solución sólida el fenómeno de "ordenamiento", o llevar a la formación de fases intermedias.

Las fases intermedias pueden clasificarse en electroquímicas, de factor tamaño o electrónicas.

En el caso de compuestos electroquímicos la proporción en que se encuentran los elementos que los forman siguen las reglas de valencia de la química Mg_3Sb_2 ; Mg_2Si . Presentan un rango de solubilidad limitado, estructura cristalina simple, como los cristales iónicos y punto de fusión relativamente elevado y pueden ser considerados como compuestos químicos y recibir el nombre de compuestos intermetálicos. Este nombre de compuesto intermetálico es usado, sin embargo, (en forma inapropiada) muy comunmente para designar las fases intermedias. Sin embargo las fases intermedias pueden ser consideradas más bien como soluciones sólidas secundarias o intermedias.

Metalografía

Un metal ordinario está formado por un gran número de cristales de orientaciones diferentes. El examen al microscopio permite el reconocimiento de la estructura policristalina de los metales atacados convenientemente con reactivos adecuados. figura I-33

Es de notar que lo que en realidad se observa es la traza de los límites de grano, que son superficies, con la superficie preparada de la muestra. Los puntos de unión de 3 límites de grano corresponde a la línea donde se encuentran las tres superficies. Estos son llamados puntos triples.

Mediante técnicas de metalografía óptica o electrónica solo pueden revelarse los defectos lineales y superficiales. No son detectados los defectos puntuales. Mediante el microscopio de ionización de campo si es posible ver las vacancias y átomos individuales.

I.11.

Los límites de grano tienen átomos ubicados en posiciones de no equilibrio de la red y en consecuencia con mayor energía que en el interior de los granos. Para disminuir la energía superficial asociada a límites de grano existe una tendencia a disminuir esta superficie por aumento del tamaño del grano. A temperatura ambiente, sin embargo, la movilidad de los átomos necesaria para producir este crecimiento no es suficiente para que esto sea detectable, pero si el metal es llevado a temperaturas suficientemente elevadas se produce el fenómeno de crecimiento de grano.

La existencia de límites de grano tiene gran influencia en el comportamiento de los metales y aleaciones. El magnesio es frágil si el tamaño del grano no es suficientemente pequeño y en general todos los metales presentan mayor ductilidad y resistencia mecánica cuando su tamaño de grano es menor. Sin embargo para metales sometidos a esfuerzos a alta temperatura es más conveniente un tamaño de grano grande porque la rotura del material se produce en los límites de grano. Se han llegado a fabricar alabes de turbinas de gas que son monocristalinas.

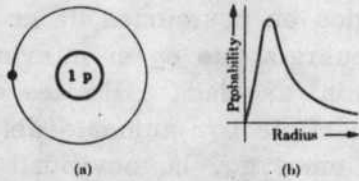


FIG. 2-2. Hydrogen. (a) Simplified sketch showing one proton in the nucleus and an electron in the first quantum group. (b) Radial probability of electron location. Although the electron-to-proton distance is not fixed, there is a certain distance which has a higher probability of occurrence. Except for their opposite magnetic moments, the two electrons of helium have energies and probable locations similar to those of the one electron of hydrogen.

Fig. I-1. a

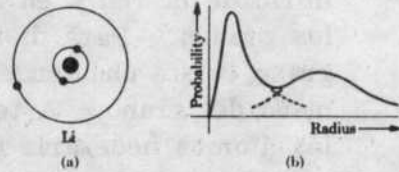


FIG. 2-3. Lithium. (a) This simplified sketch shows how a second quantum group is started because the first one has its maximum of two electrons. (b) The radial probability for electron location.

Fig. I-1. b

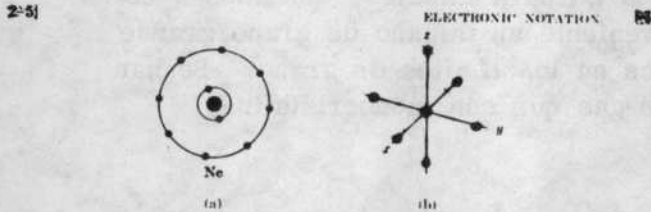


FIG. 2-4. Neon. Only the valence electrons are indicated. (a) In this simplified sketch, the second quantum shell is filled. (b) The distribution probability is spherical for only two of the eight valence electrons. The remaining three pairs of electrons are in quantum subshells which have a high probability of being located along the three axes. This is a very stable electron arrangement.

Fig. I-1. c

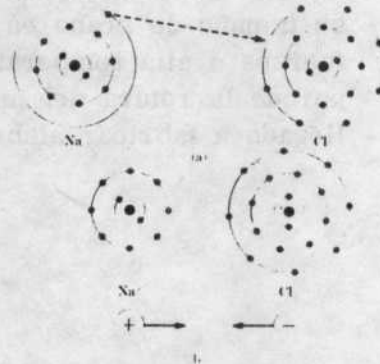


FIG. 2-5. Ionization. Electron transfer in NaCl formation produces stable outer shells. The resulting positive and negative ions are mutually attracted, by coulombic forces, to form an ionic bond.

Fig. I-2

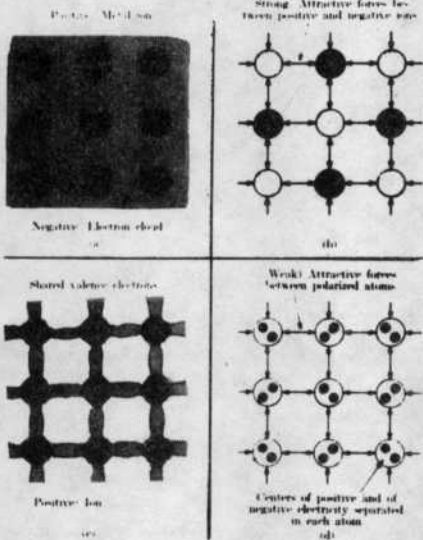


FIG. 4-3. The nature of the four types of binding in solids. (a) Metallic bonding. (b) Ionic bonding. (c) Covalent bonding. (d) Van der Waals' bonding.

Fig. I-3

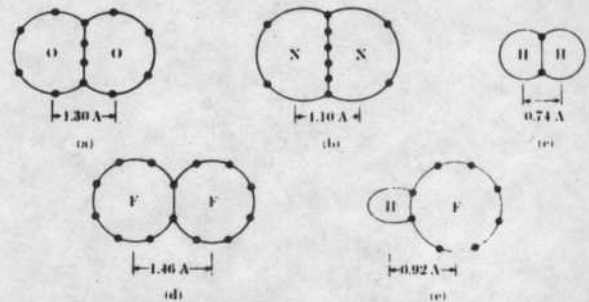


FIG. 2-8. Diatomic molecules. The schematic arrangement of the electrons in the outer shell is shown: (a) O_2 , (b) N_2 , (c) H_2 , (d) F_2 , (e) HF . Note (1) that a closer bond is produced as more electrons are shared, and (2) the imbalance in the HF .

Fig. I-5

2-15]

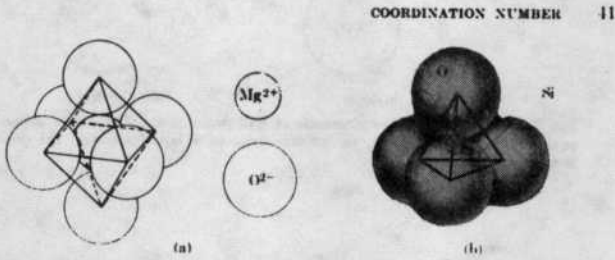


FIG. 2-22. Coordination numbers. (a) A maximum of six oxygen ions (O^{2-}) can surround each magnesium ion (Mg^{2+}). (b) The coordination number of Ni^{4+} among O^{2-} is only four because the ion-size ratio is less than 0.414 (Table 2-5).

Fig. I-12



(Document • Magnesium Metal Corporation Ltd •)

FIG. 23. — Cristaux de magnésium obtenus par sublimation et montrant des faces planes bien développées (grandeur naturelle).

Fig. I-13

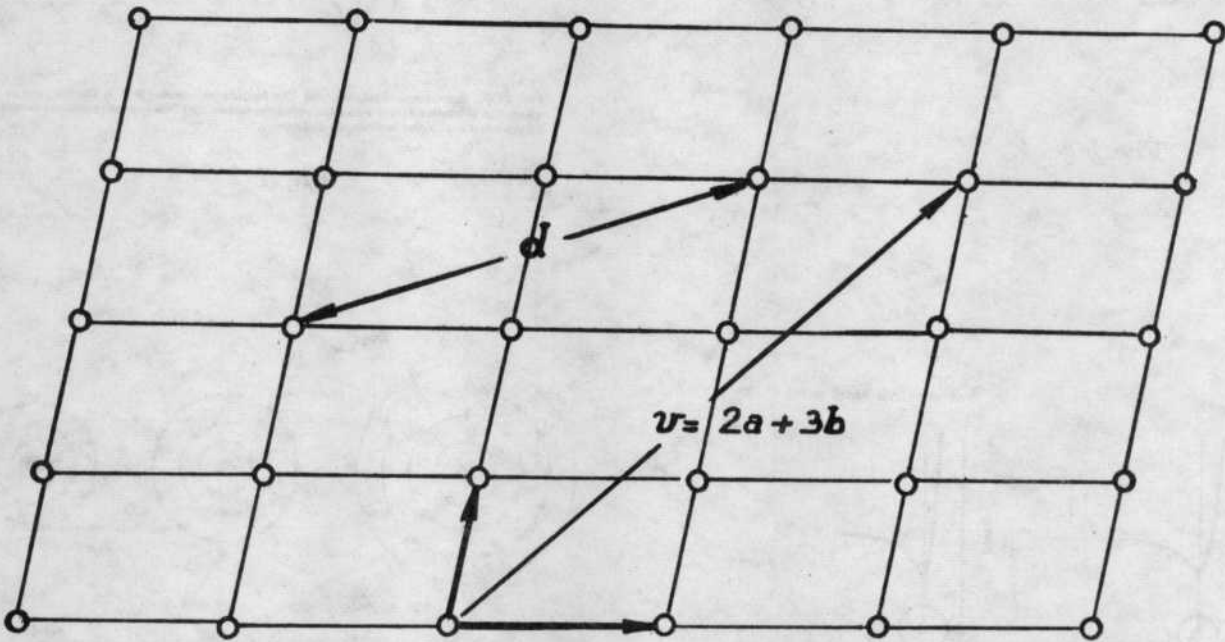


Fig. I-14. a

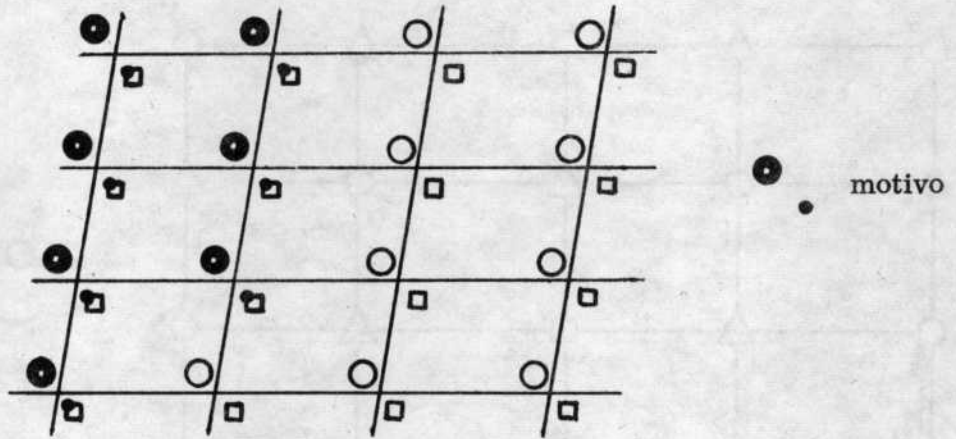


Fig. I-14.b

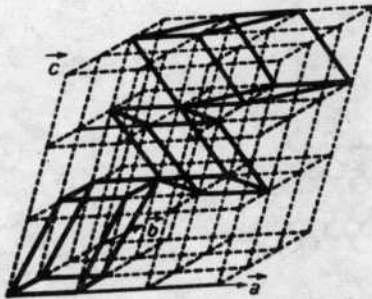


FIG. III-2. — Réseau cristallin. Plusieurs mailles élémentaires sont indiquées en traits pleins (d'après W. L. Bragg. *The Crystalline State*).

Fig. I-15

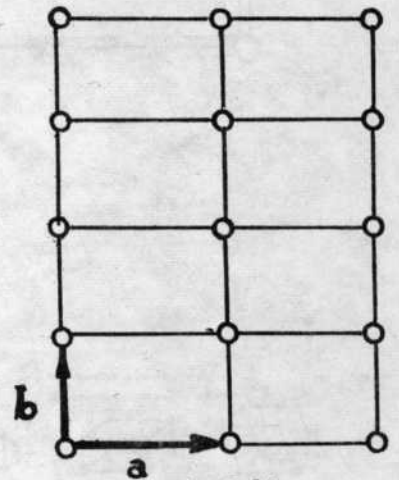


Fig. I-16

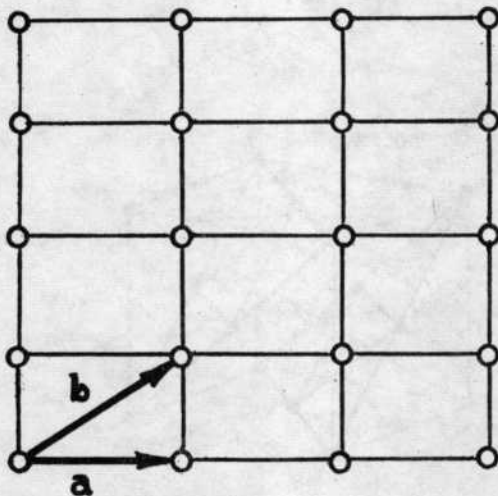


Fig. I-17

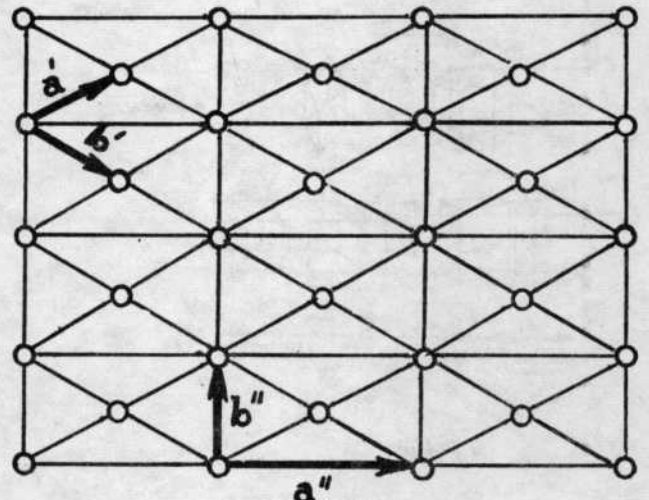


Fig. I.18

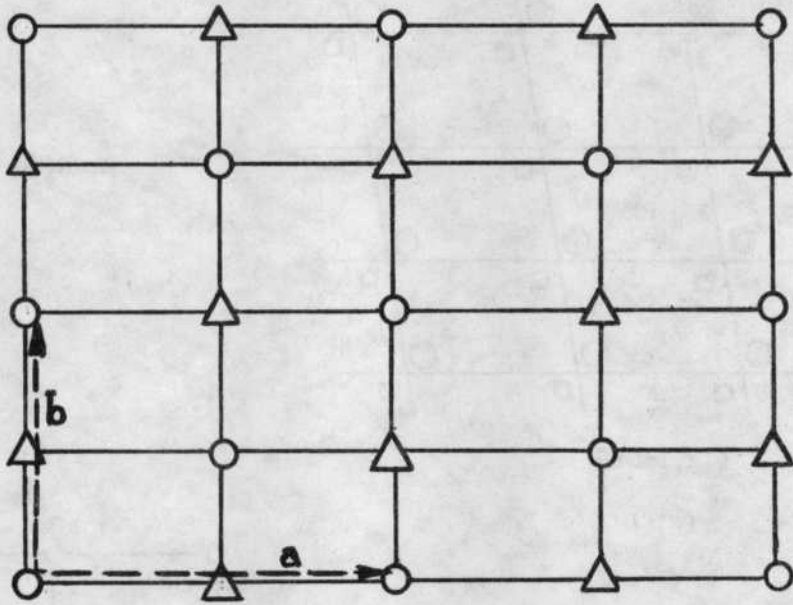
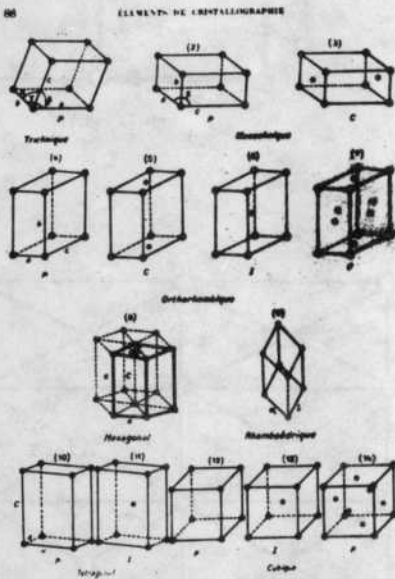
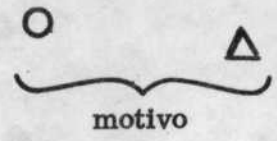


Fig. I-19



(1) Triclinique. Monoclinique (2) simple, (3) à faces centrées, Orthorhombique (4) simple, (5) à faces centrées, (6) centré, (7) à faces centrées, Hexagonale (8), Rhomboédrique (9) Trigonaux (10) simple, (11) centré, Cubique (12) simple, (13) centré, (14) à faces centrées.

Fig. I-20

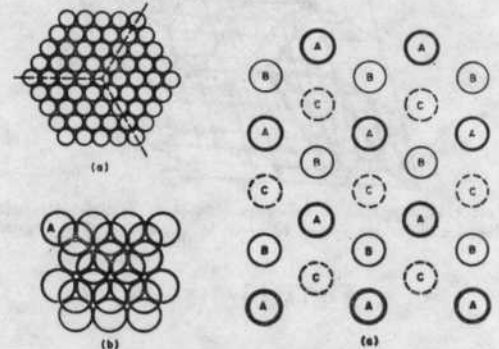


Fig. 13.1 Arrangement of atoms in (a) a close-packed plane, and (b) and (c) in successive planes

Fig. I-21

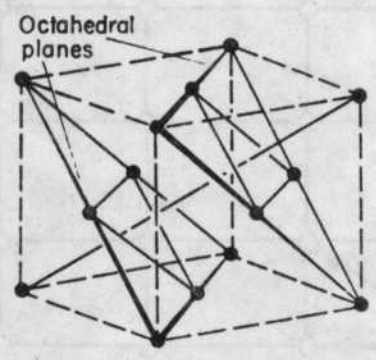


Fig. I-22

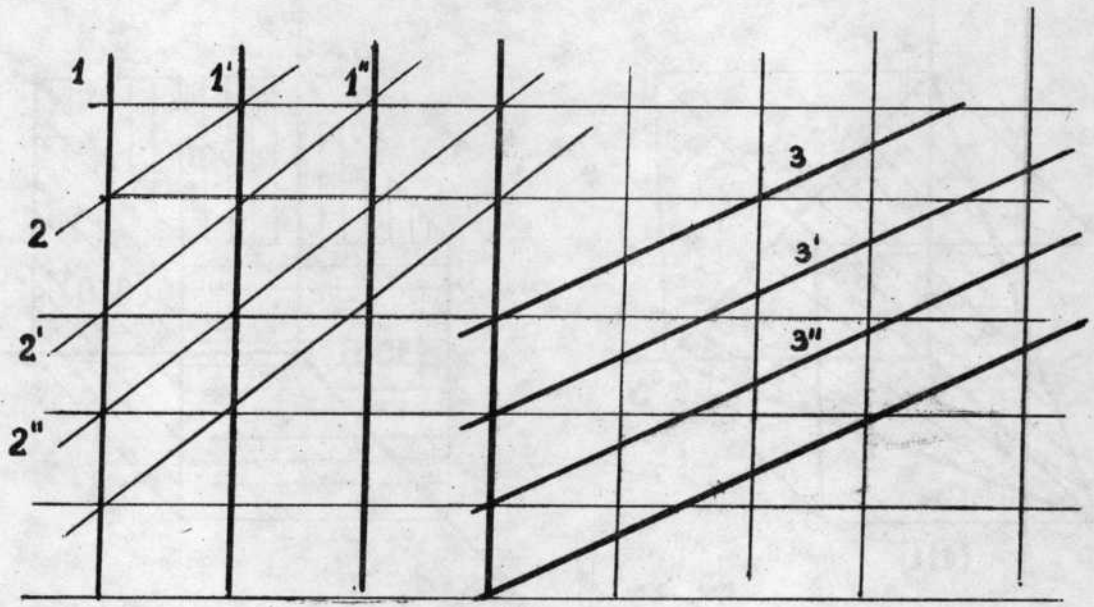


Fig. I-23

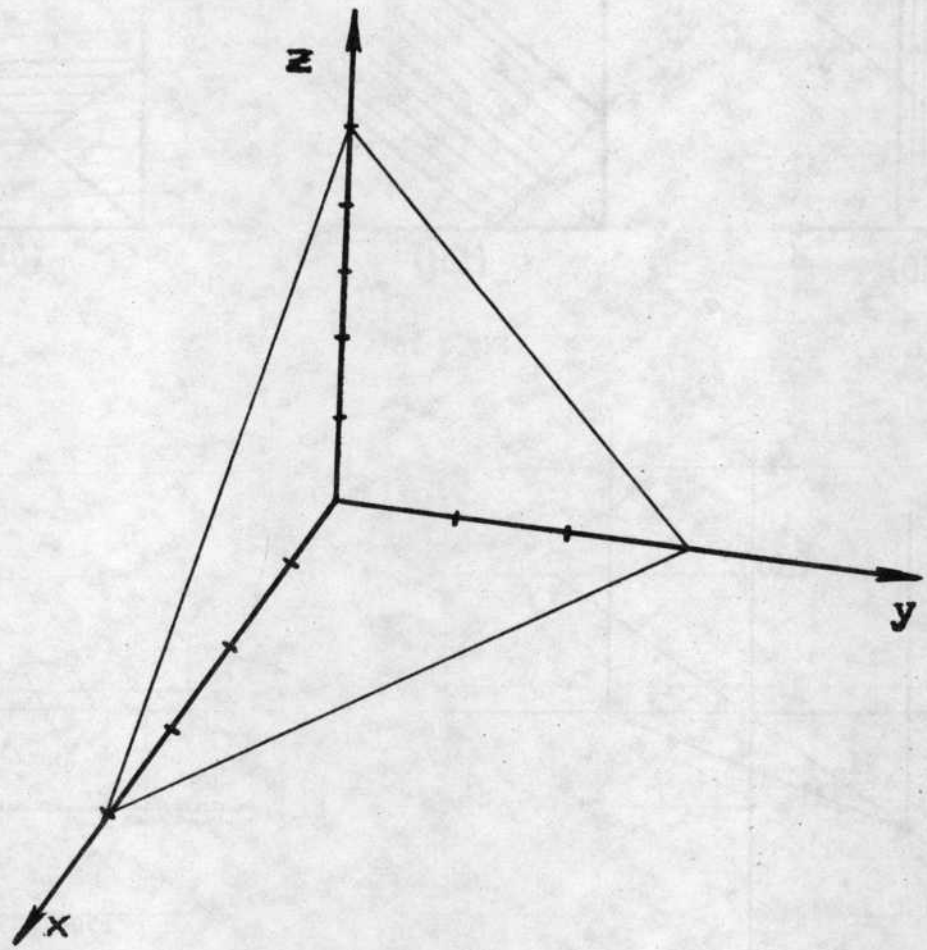


Fig. I-24

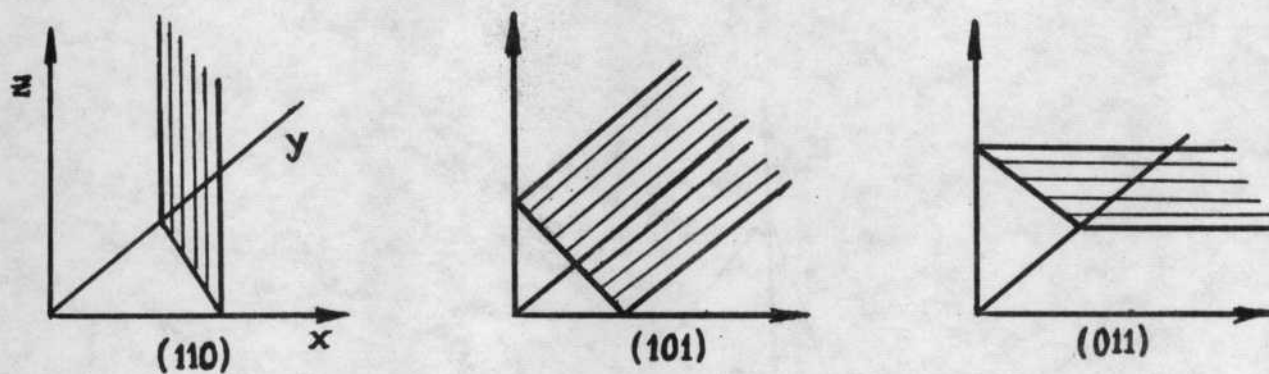
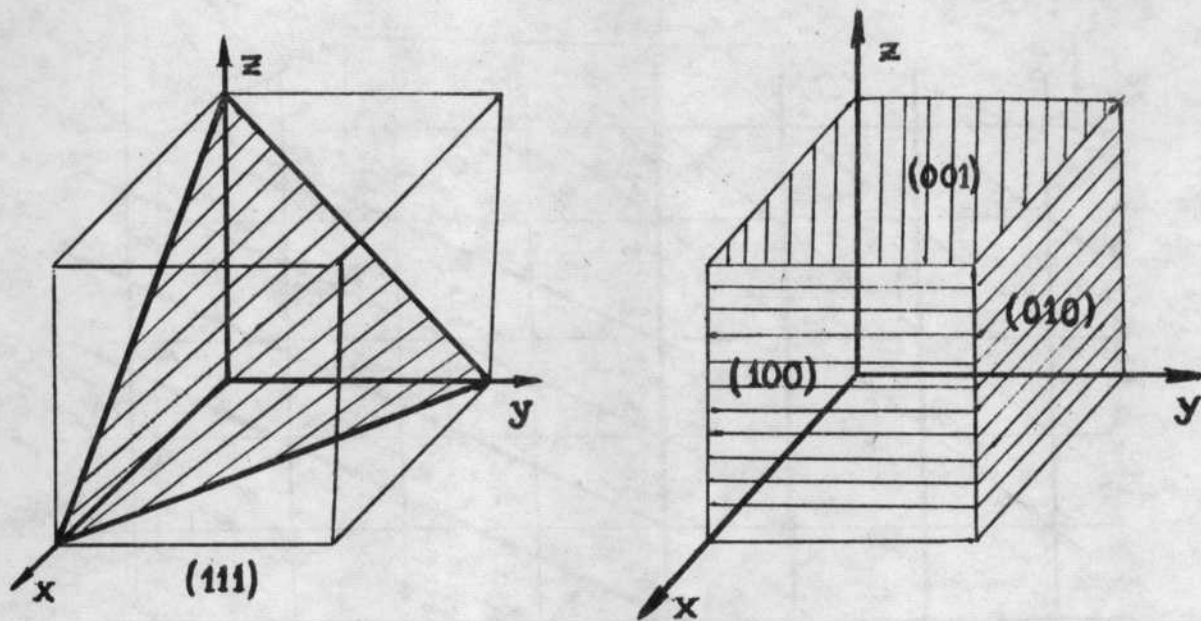


Fig. I-25

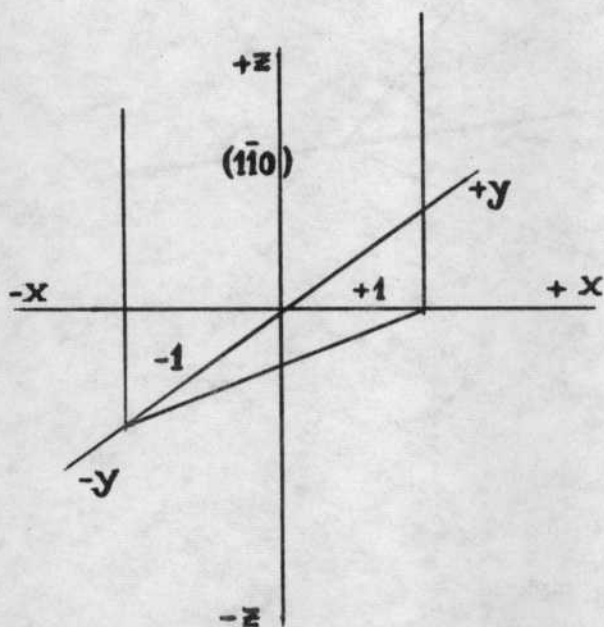


Fig. I-26

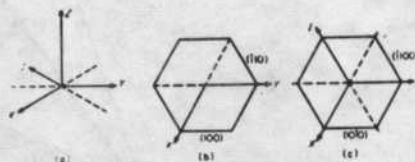


Fig. 17.19 (a) Miller-Bravais axes, (b) and (c) prismatic planes in Miller and Miller-Bravais notation

Fig. I-27

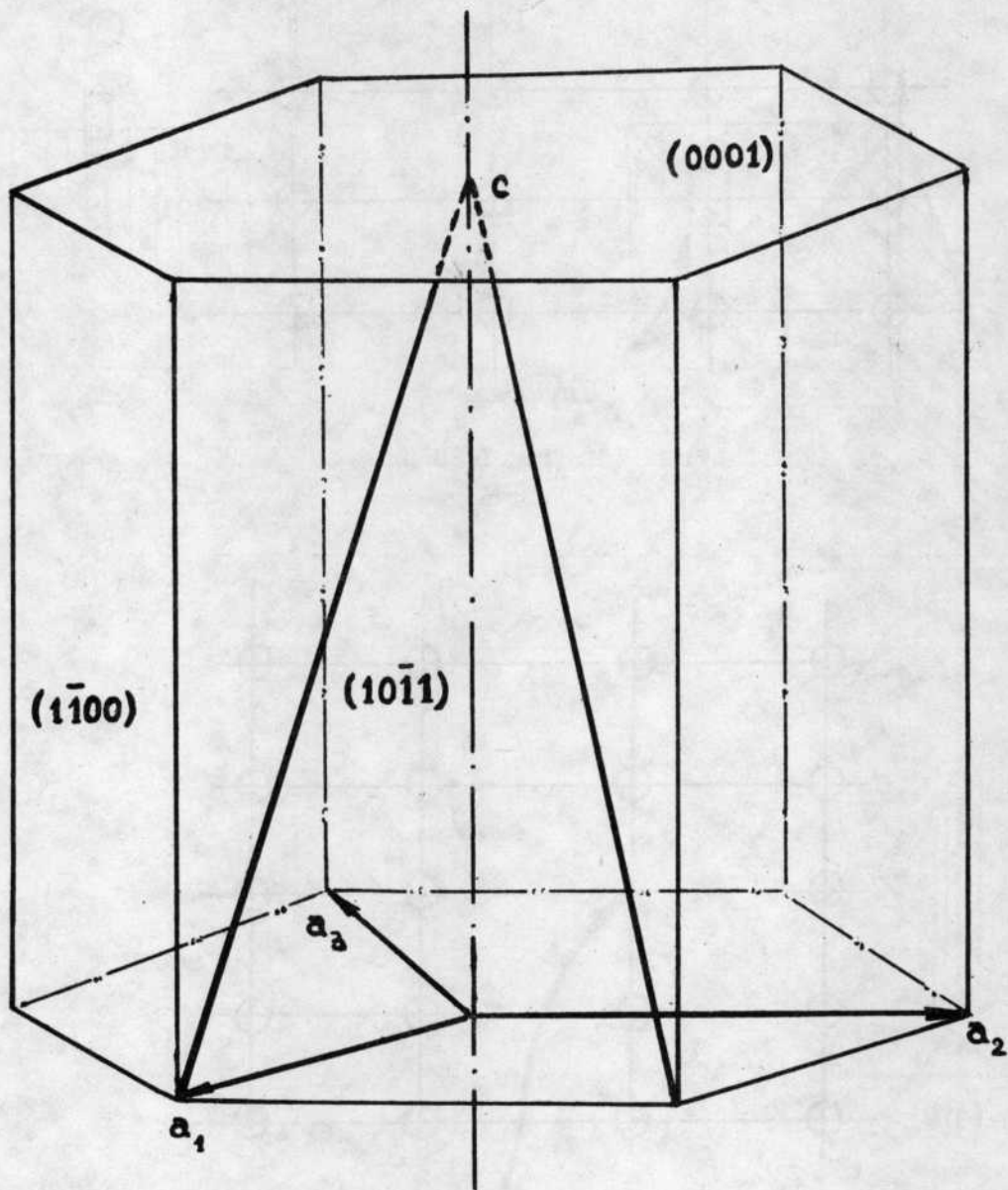


Fig. I-28

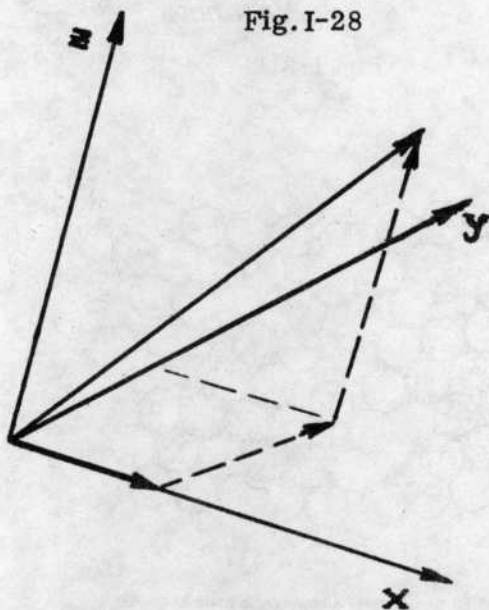


Fig. I-29

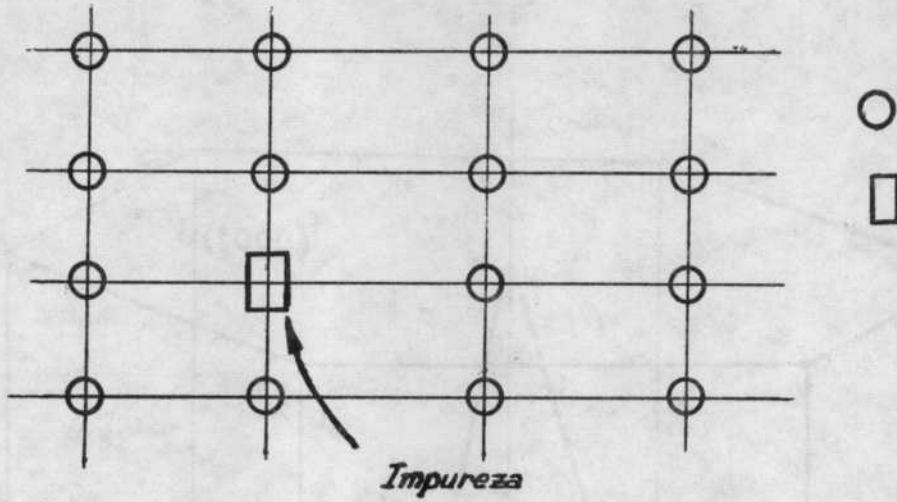


Fig. I-30

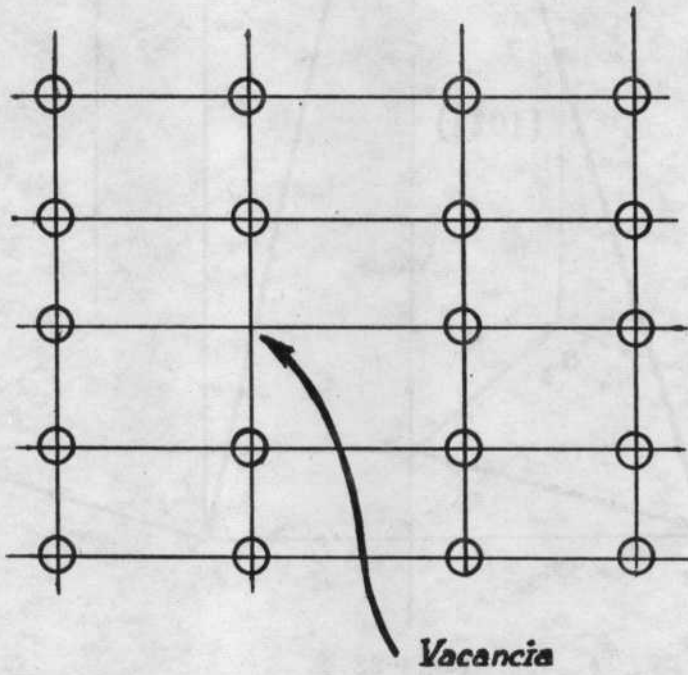


Fig. I-31

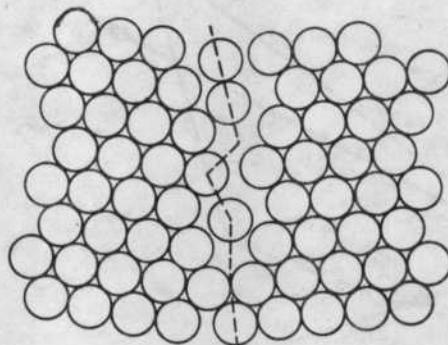


Fig. 13.10 Structure of a large-angle grain boundary

Fig. I-32

TABLA I

CLASIFICACION DE LAS REDES SEGUN EL SISTEMA CRISTALINO

SISTEMA CRISTALINO	LONGITUD DE LOS EJES Y ANGULOS ENTRE EJES	RED
Cúbico	Tres ejes iguales a ángulos rectos. $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cúbico simple Cúbico de cuerpo centrado Cúbico de caras centradas
Tetragonal	Tres ejes en ángulo recto y dos ejes iguales $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetragonal simple Tetragonal de cuerpo centrado
Ortorrómico	Tres ejes desiguales a ángulo recto $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$	Ortorrómico simple Ortorrómico de cuerpo centrado Ortorrómico de bases centradas Ortorrómico de caras centradas
Rombohédrico	Tres ejes iguales, igualmente inclinados $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90$	Rombohédrico simple
Hexagonal	Dos ejes iguales a 120° , el tercer eje a ángulo recto $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	Hexagonal simple
Monoclínico	Tres ejes desiguales. Un par no en ángulo recto $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Monoclínico simple Monoclínico de base centrada
Triclínico	Tres ejes desiguales, desigualmente inclinados. Ninguno a 90° $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Triclínico simple

TABLA II

METAL	ESTRUCTURA CRISTALINA	CONSTANTES DE RED (\AA)
Aluminio	FCC	4.05
Cromo	BCC	2.88
Cobalto	CPH	$\begin{cases} c = 4.07 \\ a = 2.51 \end{cases}$
Cobre	FCC	3.62
Estaño	BCT	$\begin{cases} c = 3.18 \\ a = 5.83 \end{cases}$
Hierro	BCC	2.87
Magnesio	CPH	$\begin{cases} c = 5.21 \\ a = 3.21 \end{cases}$
Molibdeno	BCC	3.15
Niquel	FCC	3.52
Oro	FCC	4.08
Plata	FCC	4.09
Platino	FCC	3.92
Titanio	CHP	$\begin{cases} c = 4.68 \\ a = 2.95 \end{cases}$
Tungsteno	BCC	3.16
Zinc	CPH	$\begin{cases} c = 4.95 \\ a = 2.66 \end{cases}$

TEMA III

DIAGRAMA DE EQUILIBRIO

A INTRODUCCION

1. Si se prepara una aleación con dos metales puede ocurrir que exista completa solubilidad entre ellos, en cuyo caso se obtiene una solución sólida, o que exista solubilidad parcial o insolubilidad total en cuyo caso podrán coexistir dos fases en la aleación.

Las fases determinan en gran medida las propiedades de las aleaciones. En consecuencia es importante saber qué fases se pueden hallar presentes en una aleación a determinada temperatura o después de cierto tratamiento térmico. La respuesta a esa importante pregunta la puede dar el diagrama de fases o de equilibrio.

2. Un diagrama de equilibrio de un sistema es una representación gráfica que indica qué fases coexisten en equilibrio a una determinada presión, temperatura y composición.

B LA REGLA DE LAS FASES

Un sistema queda termodinámicamente definido cuando se conocen la presión, la temperatura y la composición de cada una de las fases, es decir la concentración de cada uno de los componentes en cada fase.

La regla de las fases expresa que: "el número de fases F que se encuentran en equilibrio en un sistema, sumado al número de grados de libertad o vacancia V del sistema es igual al número de componentes C más dos"

$$F + V = C + 2$$

o expresado de otro modo: "el número mínimo de variables independientes de un sistema V , con el que puedo definir termodinámicamente el mismo es igual al número de componentes C menos el número de fases más dos"

$$V = F - C + 2$$

La regla de las fases surge como una consecuencia de la condición de equilibrio. En efecto, si en un sistema C es el número de componentes y F el número de fases el número de variables que determinan el sistema

III.2.

$$\text{será } \underbrace{(C \cdot F)} + \frac{2}{P \text{ y } T}$$

No. de las concentraciones de los C componentes en las F fases

Pero cada ecuación que liga las variables disminuye en 1 (uno) las variables independientes necesarias para definir el sistema.

El hecho que las fases se hallen en equilibrio impone restricciones. Se trata en efecto de un equilibrio dinámico en el que a través de las interfases se produce un intercambio de átomos. Así tal como se ve en la figura III-1 a través de la interfase, i moléculas del componente A se desplazan de α a β e i moléculas de A se desplazan de β a α en el mismo tiempo aunque las concentraciones de A en α y β no sean las mismas.

Para que ésto ocurra los potenciales termodinámicos μ para el elemento A en ambas fases deben ser iguales.

Es decir que hay una función μ de la concentración que debe ser la misma para cada elemento en todas las fases. Cada igualdad de esta función equivale a una ecuación que liga las concentraciones en de un mismo componente en 2 fases. Así, por ejemplo, para un sistema de F fases: para el componente A tendremos:

$$\mu(C_{A\alpha}) = \mu(C_{A\beta}) = \mu(C_{A\gamma}) = \mu(C_{AF})$$

o sea (F - 1) ecuaciones.

Y como esto se repite para los C componentes tendremos C (F-1) ecuaciones restrictivas.

Por otra parte la suma de las concentraciones de los diversos elementos de cada fase debe sumar 1.

$$C_{A\alpha} + C_{B\alpha} + C_{C\alpha} + \dots = 1$$

y como para cada fase tenemos una ecuación como la anterior, tendremos otras F ecuaciones que restringen el número de variables independientes.

Es decir que por una parte tenemos CF + 2 variables independientes y por otra parte F + C (F - 1) = F + CF - C ecuaciones que restringen el número de variables independientes. Ves entonces :

III.3.

$$\begin{array}{ccc} \text{variables} & & \text{ecuaciones} \\ \underbrace{\hspace{2cm}} & & \underbrace{\hspace{2cm}} \\ V = CF + 2 & - & (F + CF - C) = C - F + 2 \end{array}$$

lo que da la regla de las fases expresada de otra manera.

2. Existen algunas reglas nemotécnicas para la regla de las fases. Sin embargo esto no es necesario si se piensa en la deducción.

Cada componente que se agrega al sistema aumenta el número de variables independientes ya que es necesario conocer su concentración en cada fase para definir el sistema (V aumenta un número F). Por el contrario cada fase disminuye el número de variables ya que impone condiciones de equilibrio (V disminuye en C). De allí se deduce que el número de componentes debe estar precedido del signo más y el número de fases del signo menos, o tal como lo postula Lewis y Randall (*Thermodynamics*) "El número de grados de libertad de un sistema es igual al número de variables necesario para determinar el estado de cada fase individual, menos el número de fases en el sistema más allá de la primera".

3. Para definir un sistema binario (de dos componentes) cuando existe una sola fase necesito 3 variables

$$\begin{array}{l} V = C - F + 2 \\ V = 3 \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} C = 2 \\ F = 1 \end{array} \right.$$

Una de estas variables es la presión. Para los sistemas metálicos en la gran mayoría de los casos se sobreentiende que la presión del sistema es la presión atmosférica y en consecuencia al quedar definida una de las variables el número de variables independientes se reduce en una unidad y tenemos :

$$V = C - F + 1$$

que se usa en los sistemas metálicos salvo que se aclare lo contrario.

4. Bajo esta forma para un sistema binario bifásico el número de variables independientes es 1

$$\boxed{V = 1} \quad \left\{ \begin{array}{l} C = 2 \\ F = 2 \end{array} \right.$$

III.4.

Si tenemos los componentes A, B y las fases α y β las variables serán 5

$$T$$

$$C_{A\alpha} \quad C_{A\beta}$$

$$C_{B\alpha} \quad C_{B\beta}$$

y tendremos las siguientes 4 ecuaciones restrictivas :

$$C_{A\alpha} + C_{B\alpha} = 1$$

$$C_{A\beta} + C_{B\beta} = 1$$

$$\mu^{(C_{A\alpha})} = \mu^{(C_{A\beta})}$$

$$\mu^{(C_{B\alpha})} = \mu^{(C_{B\beta})}$$

En consecuencia el número de variables independientes es 1. Es decir que si fijo la temperatura del sistema las concentraciones de los 2 componentes en las 2 fases no pueden ser cualquiera sino que quedan perfectamente definidas. Si fijo la concentración de una fase quedan determinadas la temperatura y la composición de la otra fase.

Si tengo 3 fases el número de grados de libertad es 0 es decir que quedan definidas la temperatura y la composición de las fases presentes.

Por otra parte en un sistema binario la regla de la fase me indica que no puedo tener presentes más de 3 fases en equilibrio. En general el número máximo de fases posibles es $C + 1$. Sin embargo esas $C + 1$ fases coexisten a una única temperatura. Cualquier variación hace desaparecer una de ellas. Los sistemas en equilibrio con los que se está en contacto diario están afectados por las fluctuaciones de la temperatura circundante y en consecuencia existen muy pocas posibilidades que una aleación real presente esa $C + 1$ fase.

En los casos corrientes el máximo número de fases posibles iguala al número de componentes. Para un sistema binario el máximo número de fase habitualmente presentes será 2 y para un sistema ternario (de 3 componentes) será 3.

5. La regla de las fases es el fundamento teórico de los diagramas de fase y la regla de las fases y otras relaciones termodinámicas permiten dar reglas para la construcción de diagramas (algunas se ven al final del capítulo).

III.5.

6. Realizaremos el estudio de los diagramas de equilibrio considerándolos fundamentalmente como una representación gráfica empírica que da indicación de las fases en equilibrio en un sistema.

Hay que remarcar que prácticamente todas las consideraciones que se hacen en el presente capítulo se refieren a sistemas en equilibrio. Si bien esto ocurre raramente en los sistemas metalúrgicos ese punto de vista es un buen punto de partida para entender los fenómenos que ocurren en condiciones de no equilibrio como los que serán tratados en solidificación y transformaciones en estado sólido.

C SOLUCIONES SOLIDAS BINARIAS O SISTEMAS ISOMORFOS

1. Comenzaremos por el diagrama más simple que es el de dos metales que poseen solubilidad total en el estado sólido. Figura III.3.

Esto significa que para todo el rango de composición por debajo de una cierta temperatura (temperatura de solidus) el sistema estará compuesto por una sola fase que será una solución sólida. Vista al microscopio en estado de equilibrio se observará una fase homogénea en la que los únicos detalles que se podrán encontrar serán interfaces (límites de grano y/o maclas de recristalización).

Los casos de solubilidad total se presentan cuando las dos especies químicas que la forman tienen estructura cristalina y comportamiento químico semejante. Es decir, igual estructura cristalina además de las reglas de Hume-Rothery. Dos ejemplos son el sistema Cu-Ni y el Cu-Au.

2. Si en un sistema dado tenemos posibilidad de aislar cada una de las fases presentes a diferentes temperaturas y podemos de alguna manera analizar su composición química podremos determinar los puntos y trazar el diagrama de equilibrio de ese sistema. Generalmente para determinar diagramas de equilibrio se emplean otros métodos pero por razones didácticas supondremos que el que se ha explicado es factible.

Si a la temperatura T_1 encontramos 1 sola fase, de composición C_1 , con esas 2 coordenadas tendremos el punto L_1 en la figura III.2. Si a la temperatura T_3 observaremos que el sistema está compuesto por dos fases, una líquida de composición C_{L3} y otra sólida de composición C_{S3} los puntos L_3 y S_3 indican cuales son las fases que coexisten a temperatura T_3 y en consecuencia son dos puntos del diagrama de equilibrio.

III.6.

El segmento de isoterma que une a puntos tales como L3 y S3 se llama "línea de unión" ('tie line') o "conodal".

Un campo bifásico está formado por infinito número de conodales ya que un punto aislado dentro del mismo solo tiene como significado el valor de la ordenada que corresponde a la concentración bruta del sistema. Dentro de un campo bifásico lo que tiene existencia física son los extremos de las líneas conodales.

Si a temperatura T_4 la composición de las fases que coexisten son C_{S_4} y C_{L_4} , los puntos L_4 y S_4 también son puntos del diagrama. Se determina lo mismo para otras composiciones y se tendrá un diagrama como el de la figura III.3. La línea $L_2 L_3 L_4$ - es la llamada línea de liquidus. En la zona que se halla por encima de ella solo se encuentra 1 única fase líquida. La línea $S_3 S_4 S_5$ es la línea de solidus. Por debajo de ella el sistema está compuesto por una única fase sólida. La zona comprendida entre la línea de liquidus y de solidus es la única parte del diagrama en que coexisten dos fases, una líquida y una sólida, en equilibrio.

3. Hay que notar que en condiciones de equilibrio en la zona bifásica $\alpha + L$ las variaciones de temperatura deben ir acompañadas de cambios de composición tanto de la fase líquida como de la fase sólida. Así al pasar de T_3 a T_4 , el líquido y el sólido se enriquecen en el componente A.

Las composiciones de la fase sólida y de la fase líquida a medida que progresa la solidificación variarán como indica la figura III.4. Es decir que el proceso de solidificación no es tan simple como para un sólido puro. Este cambio de composición se hace mediante mecanismos de difusión en el sólido y el líquido y en la interfase sólido-líquido. Una solidificación rápida que no permita actuar estos mecanismos de difusión trae aparejado los problemas de segregación que se discutirán en el capítulo siguiente.

4. Análisis térmico. Si se coloca una termocupla dentro de un recipiente que tiene un metal puro fundido y se lo deja enfriar, midiendo periódicamente la temperatura (o registrando el fenómeno con un registrador adecuado) el gráfico que se obtiene será semejante al de la figura III.5.

Entre A y B se produce una pérdida de temperatura del sistema por radiación o convección lo que se traduce en una curva de decrecimiento logarítmico.

Al llegar a la temperatura de fusión T_F comienza a aparecer la

III.7.

fase sólida. La solidificación transcurre a temperatura constante. Aplicando la regla de las fases para este sistema se tiene que $F = 2$, $C = 1$ y siendo la presión la atmosférica, $V = 0$. La temperatura debe ser invariable. Cuando todo el sistema ha solidificado la temperatura decae con una ley semejante a la del enfriamiento del líquido.

Si pudiéramos reconocer las fases sólidas y líquidas mientras el sistema se enfría, veríamos: entre A y B un líquido homogéneo, figura III.6.a., entre los puntos B y C (a temperatura T_F) un sistema bifásico (sólido + líquido); y a temperaturas menores que T_F un sistema homogéneo sólido, figura III.6.c en el que se han dibujado los límites de grano.

Si durante la solidificación de una aleación de un sistema isomorfo de composición C' en la figura 2 medimos las temperaturas, veremos que se obtiene una curva como la de la figura III.7. Los tramos entre T_1 y T_2 y entre T_5 y T_6 son semejantes a los vistos para un metal puro, pero entre T_2 y T_5 el sistema se comporta en forma diferente.

Al llegar la temperatura a T_2 comienza a aparecer cristales sólidos y como la solidificación va acompañada de desprendimiento de calor se produce una disminución de la pendiente de la curva temperatura-tiempo. Al llegar a la temperatura T_5 en que todo el metal ha solidificado el sistema vuelve a enfriarse según la misma ley que cuando era líquido.

Entre las temperaturas T_2 y T_5 , tal como se ve en el diagrama de equilibrio coexisten dos fases y la solidificación no ocurre a una temperatura única, como para un metal puro, sino que existe en rango de solidificación.

El aspecto del sistema en los puntos A, C y E de la figura III.7. serán las figuras 6 a, b y c respectivamente, es decir, el mismo que para un metal puro, teniendo en cuenta solamente que en lugar de metal puro tenemos solución sólida y que la composición de los cristales α en la figura III.6.b no será la misma que la composición del líquido.

El punto B es un punto del diagrama de equilibrio ya que es un punto de la línea de liquidus (si la composición de la aleación fuera C' (ver figura 2) el punto B de la figura III.7. sería el punto L2 de la figura 2. De hecho se emplea la técnica de análisis térmico para determinar la línea de liquidus.

El punto D sería otro punto de la línea de solidus. Debido a la segregación que se produce durante la solidificación en sistemas reales esto no es así.

5. La regla de la palanca: (Válida para la zona bifásica). El diagrama de fase no sólo permite conocer la composición de las fases sino también la proporción en que se encuentran ambas. Esto se puede hallar aplicando la llamada "regla de la palanca".

Si en el diagrama de la figura III.8 a una temperatura T1 tenemos en equilibrio la fase líquida de composición Ca y la fase sólida de composición Cb se puede establecer las siguientes proporciones:

$$\frac{\text{cantidad de líquido}}{\text{cantidad total de aleación}} = \frac{CB}{AB}$$

$$\frac{\text{cantidad de sólido}}{\text{cantidad total de aleación}} = \frac{AC}{AB}$$

$$\frac{\text{cantidad de líquido}}{\text{cantidad de sólido}} = \frac{CB}{AC}$$

REGLA GENERAL : Esta regla es general para cualquier campo de dos fases tal como el de la figura III.9.

$$\text{cantidad de } \alpha = \frac{\overline{CB}}{\overline{AB}} = \frac{C_B - C_C}{C_B - C_A}$$

$$\text{cantidad de } \beta = \frac{\overline{CA}}{\overline{AB}} = \frac{C_C - C_A}{C_B - C_A}$$

Si tengo un campo de dos fases, las composiciones de las fases en equilibrio a una temperatura T1 son las composiciones de los puntos de intersección de la isotérmica T1 con las líneas de solubilidad que limitan las fases y las cantidades relativas de cada fase están dadas por la relación entre la diferencia de las composiciones entre la otra fase y la composición del sistema dividido por la diferencia de las composiciones de las fases en equilibrio.

Algunos sistemas binarios presentan diagramas como los de las figuras III.10 y III.11. En ellos las tangentes de la curva de liquidus y de solidus son comunes en un punto del diagrama que es un mínimo o un máximo de la curva. En la figura III.12 se ve que si esta condición no se cumple nos encontramos con una incongruencia ya que para una temperatura T1 existen en equilibrio dos fases sólidas de composición C1 y C2 en una zona de sólido más líquido ($\alpha + L$).

III.9.

Para la composición del mínimo, la aleación funde como un metal puro, a una temperatura única. La composición del líquido del sólido es la misma, cuando esto ocurre se dice que la aleación tiene un punto de fusión congruente en esa composición.

Estos sistemas pueden dividirse en dos sistemas en los cuales la aleación AB se comporta como un metal puro.

Así en la figura III.10 el sistema AB puede descomponerse en el A-AB y el AB-B.

C SISTEMAS EUTECTICOS BINARIOS

1. Los sistemas eutécticos binarios, uno de cuyos ejemplos es el Al-Si, tienen diagramas de equilibrio como el que aparece en la figura III.13.

Una solución líquida de composición C1 que solidifica, se comporta como una aleación de las vistas en el caso precedente. Este comportamiento se verificará para composiciones que van desde el metal puro A, hasta la composición C2 y de C4 a B.

2. Una aleación de composición C_E se comporta como un metal puro en el hecho que solidifica a una temperatura única, llamada "temperatura eutéctica."

Para una aleación de composición C_E a temperaturas superiores a la temperatura eutéctica solo hay líquido. A temperatura eutéctica hay 3 fases en equilibrio, una fase líquida de composición C_E y dos fases sólidas (que en este caso son dos soluciones sólidas), una α de composición C2 y otra β de composición C4.

Como las fases solidifican a la misma temperatura, lo hacen conjuntamente y presentan generalmente un aspecto como el de la figura III.14.

Las nuevas fases presentes serán α y β tal como podrían tener el aspecto de la figura III.14.b.

3. El punto E es un punto invariante del sistema ya que la regla de las fases para $F = 3$ y $C = 2$ da $V = 0$. Esto significa que si se modifica una de las variables entra en un campo de menos fases, es decir que desaparece una o dos fases. Ejemplo, si la temperatura disminuye desaparecerá la fase líquida, si aumenta desaparecen las 2 fases sólidas y solo existirá líquido.

III.10.

A temperaturas inferiores a T_E estamos dentro de un campo de 2 fases (figura III.13) en el cual la regla de la palanca es válida

$$\frac{\text{cantidad de fase } \alpha}{\text{cantidad de fase } \beta} = \frac{\overline{ER}}{\overline{ME}}$$

4. La curva de análisis térmico, de esta aleación se ve en la figura III.15. Desde A a B el líquido enfriará y al llegar a T_E comenzará a solidificar. En el punto C tendremos una estructura como la de la figura III.14.a. Todo el proceso de solidificación transcurre a temperatura T_E . Al llegar a D toda la aleación ha solidificado (estructura que se ve en la figura III.14.b) y de nuevo se reinicia la caída de temperatura.

Para una aleación de composición intermedia entre C_2 y C_4 , por ejemplo C_3 la curva de solidificación presenta el aspecto de la figura III.16. Analizaremos el enfriamiento mediante esta figura y la del diagrama de equilibrio que se ve en la figura III.17.

Partimos de una temperatura T_0 . Desde T_0 hasta T_1 tenemos enfriamiento de un líquido. Al llegar a la temperatura T_1 comienzan a separarse cristales de composición S_1 . Desde B a E la curva de análisis térmico es en todo semejante al de los sistemas isomorfos.

El diagrama de fases indica que a temperatura T_2 coexisten en equilibrio cristales de composición S_2 y líquido de composición L_2 . Si de alguna manera se pudiera observar la aleación se podrían diferenciar la fase sólida de la líquida como se ve en la figura III.18.a.

A medida que disminuye la temperatura aumenta la cantidad de fase sólida a expensas de la fase líquida como para el caso de solubilidad total visto anteriormente. A una temperatura muy cercana a T_E , p.ej. T_3 el equilibrio se establece entre líquido L_3 y sólido S_3 . Punto D en la figura III.16.

En la figura III.18.b. se observa una mayor proporción de fase α con respecto a la figura III.18.a. A la temperatura eutéctica hay 3 fases en equilibrio: líquido, α y β , es decir aparece una fase nueva que antes no existía.

En la figura III.18.c. se ven los cristales de α que ya solidificaron, "islotes" de eutéctico y líquido que corresponde al punto F de la figura III.16. Cuando toda la aleación ha solidificado la estructura es la de la figura III.18.d.

5. La regla de la palanca se puede aplicar a temperatura eutéctica en el campo de $\alpha + L$ para hallar la cantidad relativa de α y líquido; en el

campo $\alpha + \beta$ para hallar las cantidades relativas de α y β en el eutéctico y en el total de la aleación. Figura III.19.

6. Hasta ahora hemos analizado el comportamiento de una aleación de contenido de soluto menor que el eutéctico o aleación hipoeutéctica. Para una aleación de mayor contenido de soluto que el eutéctico, o hipereutéctico se razona de la misma manera. La solución que solidifica antes que el eutéctico se llama fase proeutéctica.

7. Solubilidad parcial. El diagrama eutéctico visto presenta el fenómeno de la "solubilidad parcial", es decir que el metal A puede disolver cierta cantidad de metal B pero si se supera una determinada concentración se forma una nueva fase. Para la figura III.13 la nueva fase es una solución sólida de B en A. En esa figura las líneas MN y RP son las curvas de solubilidad es decir las curvas que dan las cantidades máximas que A puede devolver a B y B a A a diferentes temperaturas. Esas líneas se llaman también líneas de solvus.

El caso que se ha ejemplificado, en el cual las líneas de solvus son verticales es un caso muy particular que se ha elegido por su sencillez. Una vez que se ha entrado en el campo bifásico $\alpha + \beta$ la aleación no sufre más modificaciones aunque la temperatura varíe. Otra cosa sucede en un diagrama como el de la figura III.20 que tiene un carácter más general.

Supongamos una aleación de composición C_1 , en el punto M a temperatura T_1 . En ese punto es monofásica, figura III.21-a. Si se enfría seguirá siendo monofásica hasta llegar a la temperatura T_3 . Por debajo de ella aparece la fase β no ya en un proceso de solidificación como en el caso eutéctico sino en un proceso que transcurre totalmente en estado sólido (esta es una de las llamadas transformaciones en estado sólido) Figura III.21.b. A temperatura T_5 tendremos una cantidad de fase β que se podrá hallar aplicando la regla de la palanca. A su vez la solución sólida α cambia de composición y como consecuencia de esa precipitación sufre un empobrecimiento de soluto.

Lo mismo ocurriría para una aleación de composición C_3 .

8. El concepto de reacción en los diagramas de equilibrio. Cuando un diagrama binario presenta un punto invariante es frecuente llamar reacción a la transformación que se produce cuando se calienta o se enfría una aleación que pasa por el punto invariante. Se habla así de reacción eutéctica, reacción peritectoide, etc. El significado del término no está bien definido aunque está asociado fundamentalmente a la descomposición o recomposición de unas fases a partir de otras (1). Así en la solidificación de un eutéctico se puede decir que el líquido

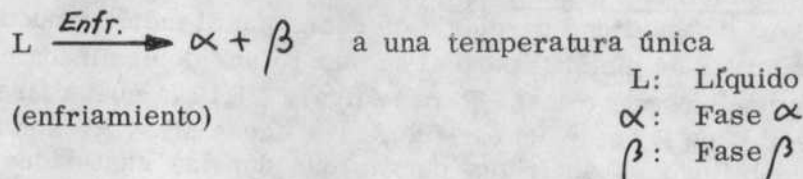
(1) Se habla así de reacciones de precipitación, por ejemplo, que no están asociadas a la existencia un punto muy

se descompone en dos fases sólidas de diferente composición (ya que solidifica en forma incongruente) de la misma manera que en una reacción química $A_{m+n} B_r + s$ se puede descomponer en $A_m B_r + A_n B_s$.

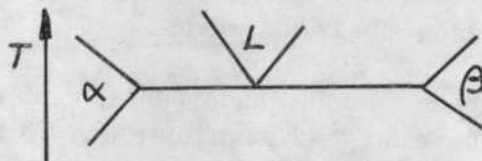


El considerar estos fenómenos como "reacciones" entre fases tienen sin embargo la ventaja de asociarlos a una expresión de forma simbólica como para las reacciones químicas.

Así la reacción eutéctica se expresa:



o gráficamente:



La existencia de un eutéctico o de otra reacción en un diagrama de equilibrio está generalmente asociada a una estructura resultante de morfología característica. Así se hable de estructura eutéctica y se verá luego la morfología de peritéticos sin embargo, por metalurgia de polvos, puedo preparar una aleación de composición eutéctica sin realizar una transformación eutéctica. Puedo seguir llamando a esa aleación un eutéctico? En realidad no sería esta vez correcto sin embargo hay que tener en cuenta que sigue teniendo sentido el término eutéctico llamándole "de composición eutéctica" pues a esta composición la aleación fundirá a una temperatura única, como un metal puro. Es importante remarcar que el diagrama de equilibrio, aplicado estrictamente no da información sobre la estructura que tendrá una aleación a una dada temperatura.

Sin embargo en la mayoría de los casos las aleaciones se obtienen por fusión y durante su historia sufren calentamientos o enfriamientos o enfriamientos que las obligan a sufrir "reacciones". Como estas "reacciones" influyen sobre la estructura (y ésta sobre las propiedades) el término reacción permite expresar un fenómeno de gran importancia práctica y del cual se pueden extrapolar o preveer las estructuras resultantes.

9. Algunos casos particulares de sistemas eutécticos. A) El metal B es soluble en A pero el metal A no es soluble en B. Figura III.22. A la izquierda de E el diagrama es como el ya explicado. A la derecha de E la diferencia con los otros es que la zona de β se ha reducido hasta no ser más que la línea del metal B puro.

B) Tanto A como B son mutuamente insolubles en estado sólido.
Figura III.23.a.

Aquí para ambos componentes el rango de solubilidad en estado sólido se ha reducido a la línea del elemento puro. En realidad no puede existir una insolubilidad total y en consecuencia a una escala apropiada el diagrama debería ser el de la figura III.23.b.

C) En estado sólido el metal B es soluble en A pero A es insoluble en B. La temperatura del eutéctico difiere muy poco de la del componente B. El eutéctico contiene muy poco componente A. En este caso el diagrama es un diagrama de sistema eutéctico en el que por la escala del dibujo o por dificultades experimentales en su determinación no se le ha podido dar su verdadera forma que es la de figura III.24.b.

D) La solubilidad máxima de B en A (a temperatura eutéctica) se acerca a la composición del eutéctico.

La figura III.25.a. correspondiente es el caso extremo de un diagrama como III.25.b.

D SISTEMAS PERITECTICOS BINARIOS

1. Los sistemas peritéticos poseen también un punto invariable en el que coexisten 3 fases y su reacción característica se expresa $L + \beta \xrightarrow{\text{Enf.}} \alpha$ (cuando se enfría) es decir que dos fases reaccionan para dar una única fase. Durante la fusión un sólido α da origen a un líquido y un sólido β es decir hay fusión incongruente.

2. Un diagrama peritético se ve en la figura III.26. En ella se indican las fases que aparecen en los diferentes campos.

A concentraciones inferiores a C_1 y mayores de C_2 el diagrama no se diferencia de uno del tipo solubilidad total.

Para la concentración C_p , que corresponde al peritético propiamente dicho, durante la solidificación en equilibrio, se observan los siguientes fenómenos:

Al llegar a T_4 se comienzan a separar cristales de β los que crecen a medida que disminuye la temperatura. A una temperatura T_6 tendremos una mezcla de cristales β embebidos en el líquido. Figura III.27.a. A temperatura ligeramente superior a la peritética tendremos las mismas fases-figura III.27.b. pero la cantidad de β será máxima ya que a la temperatura peritética se produce una reacción de los cristales de β para formar con el líquido cristales de α . En ese momento

tenemos las tres fases ya que estamos en la isoterma de reacción-figura III.27.c. Si dejamos completar la reacción (lo que demanda mucho tiempo) se tendrá finalmente una estructura monofásica formada solo por cristales α como se ve en la figura III.27.d y en este diagrama el sistema no sufrirá modificaciones a temperaturas inferiores.

Para concentraciones de soluto inferiores al punto peritético por ejemplo C2 tendremos comienzo de formación de cristales β dentro del líquido a la temperatura T5.

A medida que disminuye la temperatura aumenta la proporción de cristales. Al llegar a la temperatura peritética los cristales β se reaccionan con el líquido dando cristales α . La cantidad de cristales α formados es mayor que la existente de cristales β como se puede ver aplicando la regla de la palanca. Es decir que en el punto peritético la solidificación se produce a temperatura constante.

A temperaturas inferiores sigue el proceso de solidificación que termina cuando atraviesa la línea de solidus a temperatura T8, la estructura resultante es α (monofásica) como la figura III.27.d.

Para la concentración C5 hasta la temperatura peritética la solidificación no se diferencia del caso anterior y la figura III.27.a y b anterior valen para este sistema.

Sin embargo cuando se ha terminado la reacción peritética tendremos restos de la fase β que no ha transformado, figura III.28 dentro de una matriz α sólida. A temperaturas inferiores persistirán las dos fases con ligeras variantes debido a la presencia de las curvas de solvus.

Para una concentración C4 se puede repetir el razonamiento anterior hasta la temperatura peritética. Entre la temperatura peritética y T9 se produce una continua disolución de β , fase que desaparece por debajo de T9 lo que origina una estructura monofásica, figura III.27.d.

Para una concentración C6 el razonamiento es el mismo que para la concentración del diagrama eutéctico. (Figura 20. conc. C₁).

3. Curvas de análisis térmico. Para las diferentes concentraciones las curvas de enfriamiento aparecen en las figuras III.29 a, b, c, Para concentraciones inferiores a C₁ figura III.29-a, la curva de solidificación es semejante a un sistema isomorfo.

Para una concentración C_F, figura III.29-c, tenemos que desde un punto en el líquido hasta la temperatura T_p (punto D) la curva de solidificación es semejante a la de un sistema isomorfo. A la tem-

peratura T_P se produce la reacción peritética, con solidificación a temperatura constante.

Posteriormente el metal se enfría en la forma conocida para un sólido que no sufre ninguna transformación.

Para una concentración C_2 , figura III.29.b, hasta el punto E se puede decir lo mismo que para la concentración CP . En este caso sin embargo es de hacer notar que la meseta DE es más breve que para el caso anterior. Luego de transcurrir la reacción peritética aún el sistema contiene una fase líquida. Esa fase solidificará como un sistema isomorfo lo que se traduce en la curva de forma conocida EFGH.

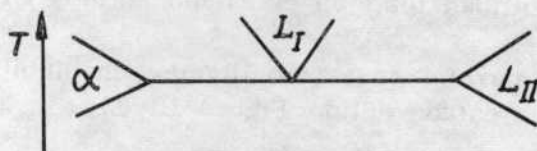
DIAGRAMAS COMPLEJOS

Hasta ahora hemos examinado diagramas que no presentan (caso de soluciones isomorfas) o que presentan una sola reacción (eutéticos y peritéticos).

Vamos a ver ahora otras reacciones simples que si bien se pueden estudiar esquemáticamente hemos considerado más conveniente tratarlas dentro de un diagrama completo que por el hecho de poseer más de una reacción llamamos complejo.

E SISTEMAS MONOTECTICOS

1. Los sistemas monotécticos se caracterizan por la siguiente reacción $L_I \longrightarrow \alpha + L_{II}$ durante el enfriamiento:



El diagrama de la figura III.30 presenta un monotéctico. Este es en realidad un diagrama compuesto de una reacción monotéctica y una reacción eutéctica. Para concentraciones superiores a C_6 el diagrama es eutéctico y no presenta ninguna novedad respecto al que hemos visto anteriormente.

Por encima de una cierta temperatura llamada temperatura crítica T_c existe una sola fase líquida. Por debajo de ella existen dos fases líquidas L_I y L_{II} separadas por una zona bifásica de inhomogeneidad L_I y L_{II} . En esta zona las dos fases líquidas se separan como el agua y el aceite.

Para concentraciones inferiores a C_1 el sistema no se diferencia de un sistema de solubilidad total.

Para concentraciones entre C_2 y C'_2 , se puede razonar de la misma manera que en el caso que se estudia en eutécticos concentración C_1 , figura III.20. Para la composición C_3 , hasta la temperatura T_E , tenemos un caso semejante al anterior con la diferencia que en lugar de "precipitar" una fase sólida "precipita", por así decir, una fase líquida.

Para la composición monotéctica por debajo de la temperatura crítica tenemos la fase llamada L_I , al llegar a la temperatura T_M precipitará cristales α con formación de un líquido de composición C_6 , como un eutéctico en que una de las fases fuera líquido.

A medida que desciende la temperatura, tanto la composición de la fase sólida como de la fase líquida, se van modificando según las curvas de solidus inferiores y liquidus inferiores y la regla de la palanca de las proporciones en que varían las fases. Al llegar a la temperatura T_E el líquido solidifica como eutéctico. Es de notar que en lugar de un diagrama eutéctico podríamos tener un diagrama peritético.

En la figura III.31 (Rhines) se puede observar una micrografía de una aleación que presenta este caso, la parte que presenta menor cantidad de fase oscura corresponde al antiguo líquido de composición monotéctica mientras que la otra parte mitad de la figura corresponde a el líquido L_{II} rico en soluto. En esta mitad se observan islotes blancos que corresponden a los cristales α que solidificaron primeramente. El resto es líquido de composición eutéctica que solidificó.

Inmiscibilidad parcial en el estado líquido

A) Inmiscibilidad total de B en A sólido, solubilidad parcial de A en B líquido. Inmiscibilidad total en el estado sólido. Figura III.32.

B) Inmiscibilidad parcial en estado líquido. Insolubilidad total de A en B y de B en A en estado sólido. Figura III.33.

C) Inmiscibilidad total en estado líquido. Figura III.34

F TRANSFORMACIONES EN ESTADO SOLIDO

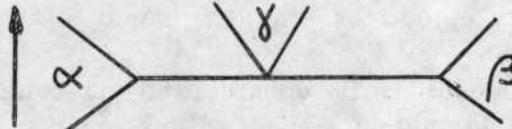
1. Hasta ahora se han visto casos en los cuales intervenía una fase líquida. Se examinarán ahora dos reacciones en las que las fases que intervienen son sólidas. Estos dos casos, junto con los 3 primeros vistos anteriormente son los que más frecuentemente aparecen en los diagramas de fase. Las transformaciones de fase que ocurren en equilibrio, al variar la temperatura son semejantes a las de los sistemas eutécticos y peritéticos. Los cambios de fase en condiciones de equilibrio y no equilibrio serán estudiados en otros temas.

2. Sistema eutéctoides binarios. Una aleación como la de la figura III.35 solidifica como un sistema isomorfo. Es decir que a alta tem-

peratura las fases γ de los metales A y B son totalmente solubles. A más baja temperatura se producen transformaciones alotrópicas que introducen la aparición de insolubilidad parcial entre esas fases.

Como el sistema se comporta en forma muy semejante al del eutéctico esa transformación $\gamma \longrightarrow \alpha + \beta$ (enfriamiento) ha tomado el nombre de eutectoide.

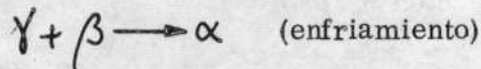
El diagrama característico es:



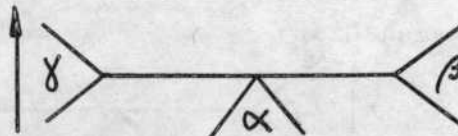
Para analizar la evolución de las fases durante el enfriamiento se deben hacer las mismas consideraciones que para los eutécticos teniendo en cuenta que donde dice "líquido" debe leerse "fase γ ".

Un sistema muy importante, el Fe-C presenta una reacción de este tipo que se verá en detalle más adelante en el capítulo correspondiente.

3. Sistemas peritectoide Binario. Ejemplo figura III.36 Están caracterizados por la reacción



y se esquematizan



El razonamiento que se sigue para comprender como se produce la reacción peritectoide en equilibrio es semejante al visto para peritecticos reemplazando el término "líquido" por el de "fase α ". Las curvas de análisis térmico también son semejantes. En éstas últimas hay que tener en cuenta que los calores latentes de reacción son menores que para la solidificación y en consecuencia los cambios de curvatura durante el enfriamiento serán menos notables.

G DIAGRAMAS CON FASES INTERMEDIAS

1. Hasta ahora hemos examinado diagramas en los cuales las fases sólidas presentes son fases terminales, es decir soluciones sólidas de metales puros.

Sin embargo aleaciones formadas por dos metales pueden dar origen a fases llamadas "intermedias" con características diferentes a las fases terminales.

Por ejemplo en la aleación C-Zn, figura III.37, el cobre y el Zn tienen

una estructura fcc y hcp respectivamente. Sin embargo la aleación formada por 40 at.% en Zn tiene una estructura bcc. Esta estructura bcc es una fase intermedia de las 4 que presenta el sistema CuZn.

Caso en que existe un compuesto intermetálico $AmBn$ establece, entre A y B, una solubilidad total en el estado líquido y una insolubilidad total en el estado sólido.

El diagrama complejo, figura III.38, está compuesto en realidad por dos diagramas eutécticos simples, como los vistos anteriormente.

Para el compuesto $AmBn$ considerado, la composición del líquido al solidificar es la misma que el sólido, en consecuencia se trata una transformación de fase congruente.

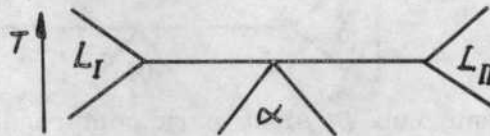
Un diagrama que presenta solubilidad parcial entre la fase intermedia y las fases terminales aparece en la figura III.39.

La figura III.40 muestra un diagrama en el cual existe un eutéctico y un peritético.

2 Sistema binario sintéctico. El sistema sintéctico binario se caracteriza por un diagrama en el cual se dibujado en puntos la parte complementaria y su reacción se expresa

(enfriamiento)

y se puede esquematizar



Para la composición sintéctica C_s por debajo de la temperatura T_l al líquido L se separará en dos fases líquidas de composición L_I y L_{II} , figura A. Estas fases líquidas al llegar a la temperatura T_s reaccionan entre sí dando origen a una fase sólida única, β figura C.

En realidad como para el caso de los peritéticos el tiempo necesario para que esta reacción se complete es muy grande, y más aún si durante el estado líquido se produce una decantación debido a la diferencia de densidad de L_I y L_{II} ! Aún en el caso en que esto no suceda, la reacción entre L_I y L_{II} se produce en la interfase y la formación de fase β retarda cada vez más la reacción. En consecuencia en condiciones de no equilibrio cada líquido solidifica independientemente. Este sistema presenta muy poco interés práctico.

H REGLAS DE CONSTRUCCION DE LOS DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO (Rhines)

1) Ya se explicó que para los sistemas isomorfos que presentan máximo o mínimo, el punto de fusión congruente coincide con ese máximo o mínimo. Figuras III.10 y III.11.

III.19.

2) Las prolongaciones de las líneas que limitan un campo de dos fases deben entrar en otro campo de dos fases. Figura III.42.

3) Regiones de una fase pueden tener en común sólo un punto, nunca una línea (p. ejemplo de puntos de transformación congruentes).

4) Dos regiones monofásicas adyacentes están separadas entre sí por un campo de dos fases que las involucra. 3) y 4) pueden expresarse diciendo que "a lo largo de una isoterma se deben encontrar alternadamente campos de una y dos fases, es decir que no pueden encontrarse campos adyacentes con el mismo número de fases.

5) A partir de una isoterma de reacción se deben originar 3 campos de dos fases. De cada línea de reacción trifásica deben radiar 6 límites de fase.

ERRORES DE CONSTRUCCION

a) en A se ha cometido el error de trazar una línea de reacción que no es isotérmica (no es nulivariante) Figura III.43.a.

b) Coexisten 3 fases en un rango de composición entre C y C2 en consecuencia como para el caso anterior la coexistencia de tres fases no se produce en un punto univariante. Figura 43.b.

c) Hay 4 fases en equilibrio, a la temperatura de reacción lo cual está contra la regla de las fases. Figura III.43.c.

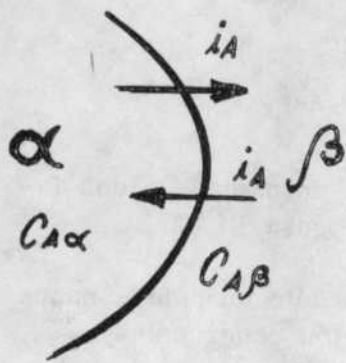


Fig. III.1

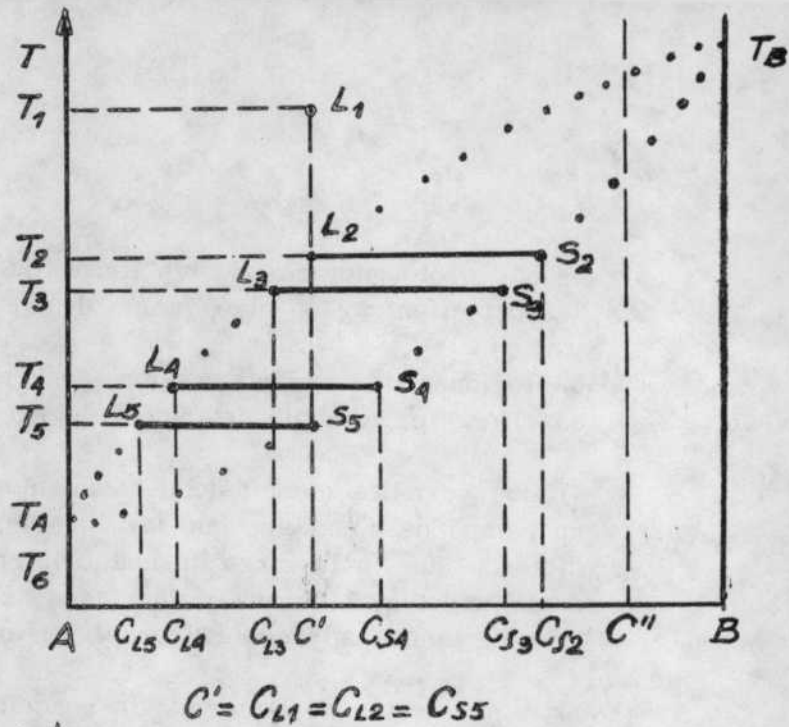


Fig. III.2

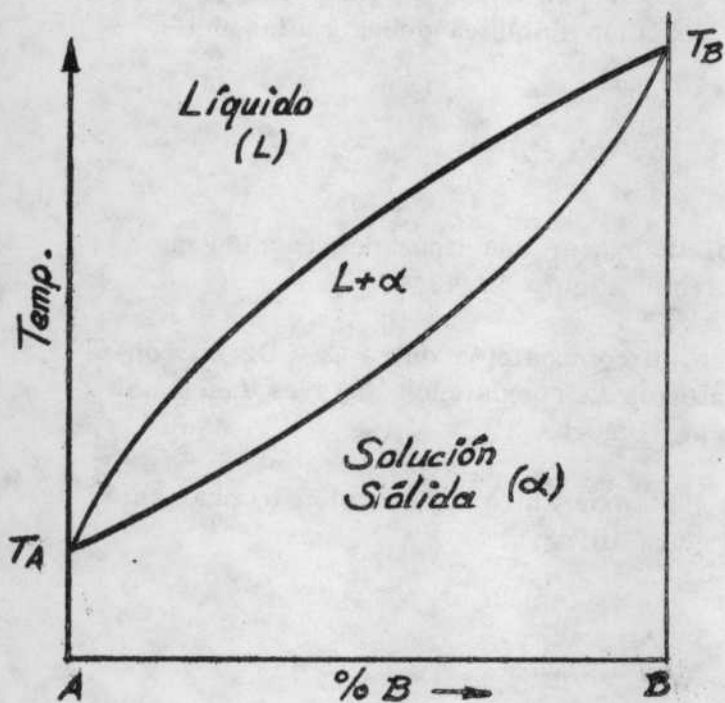


Fig. III.3

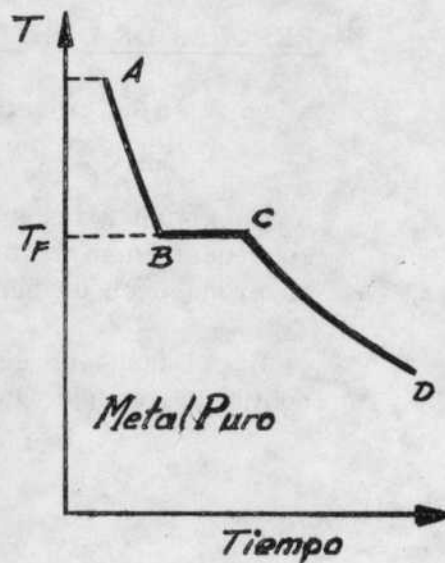


Fig. III.5

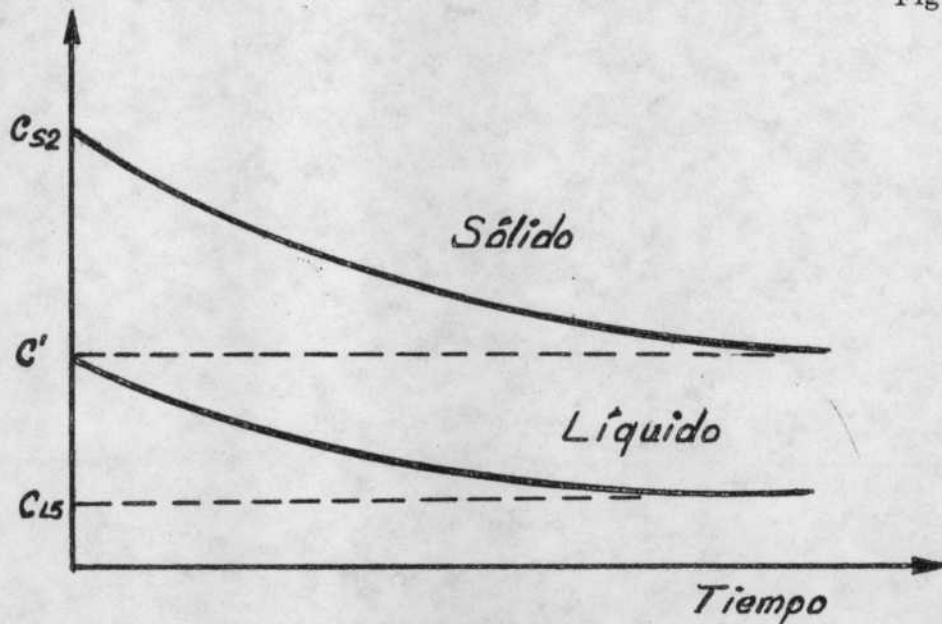


Fig. III.4

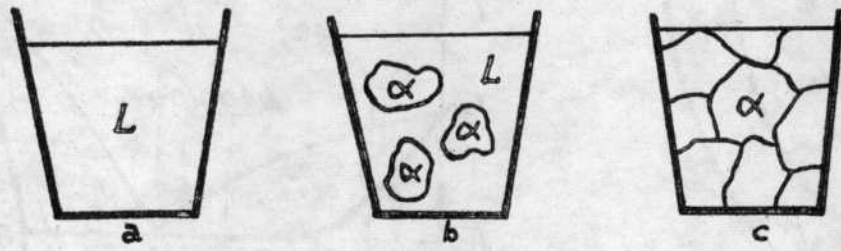


Fig. III. 6

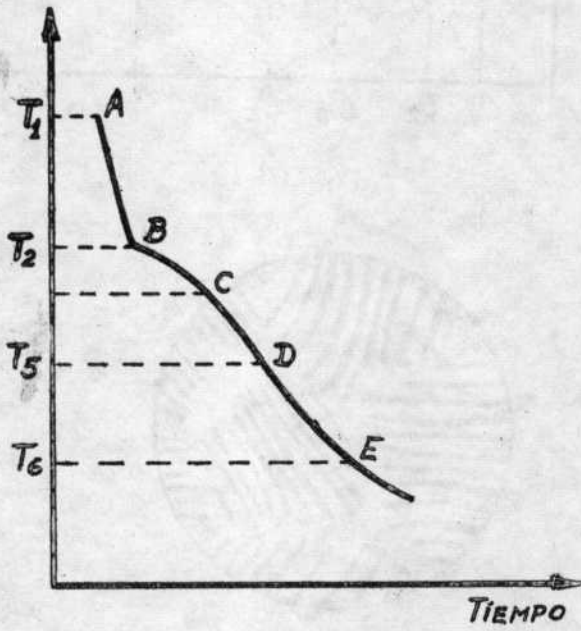


Fig. III. 7

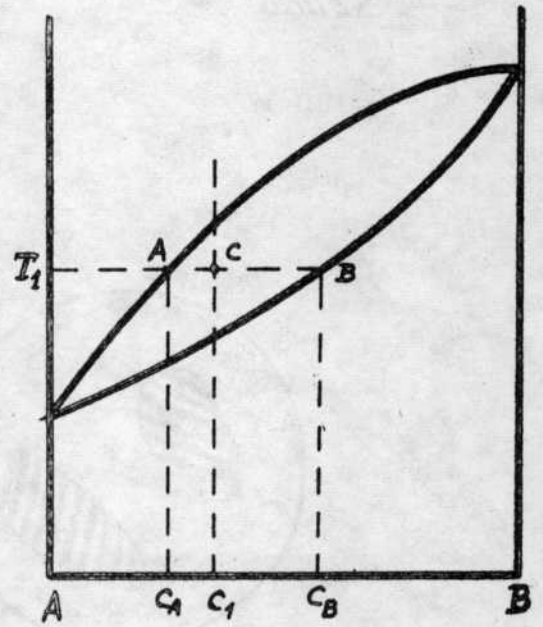


Fig. III. 8

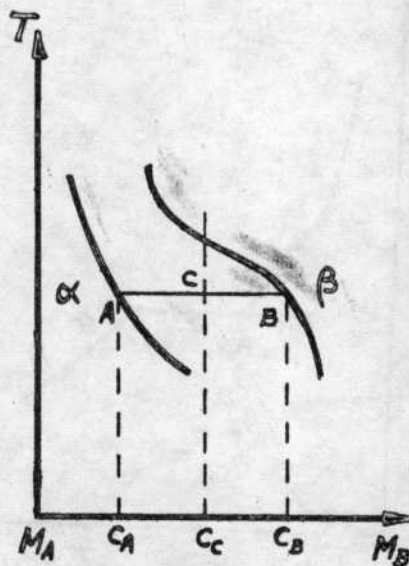


Fig. III. 9

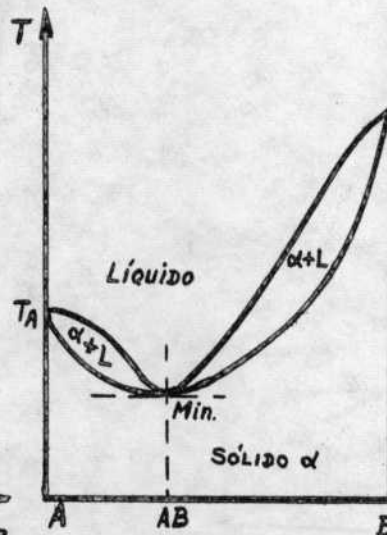


Fig. III. 10

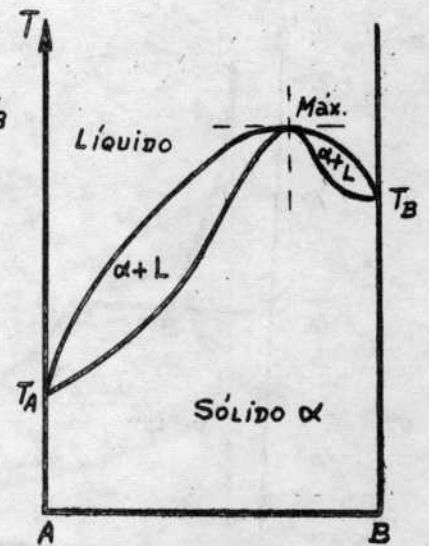


Fig. III. 11

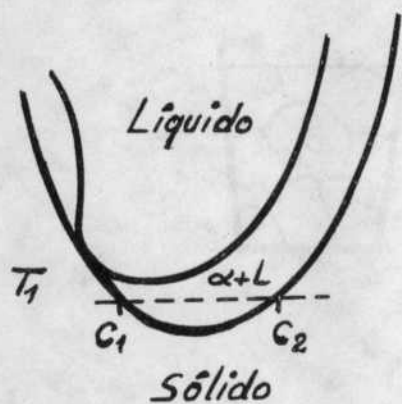


Fig. III.12

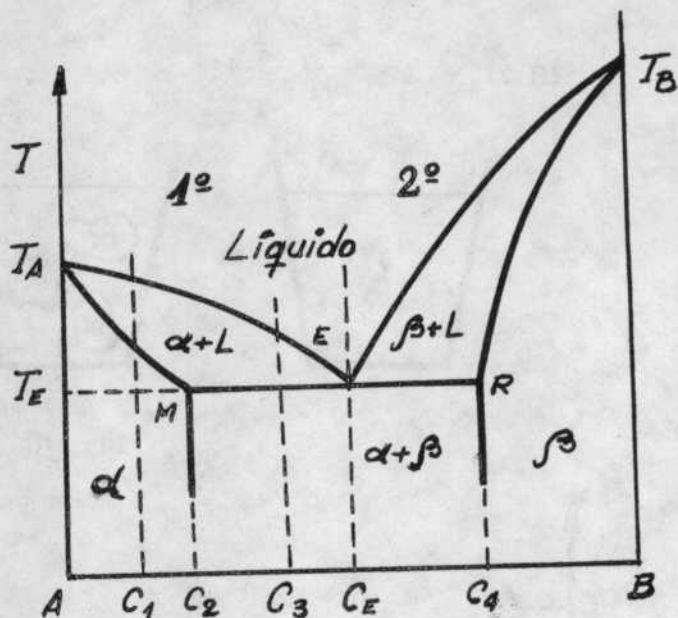
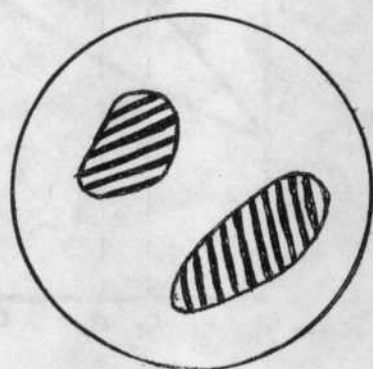


Fig. III.13



a



b

Fig. III.14

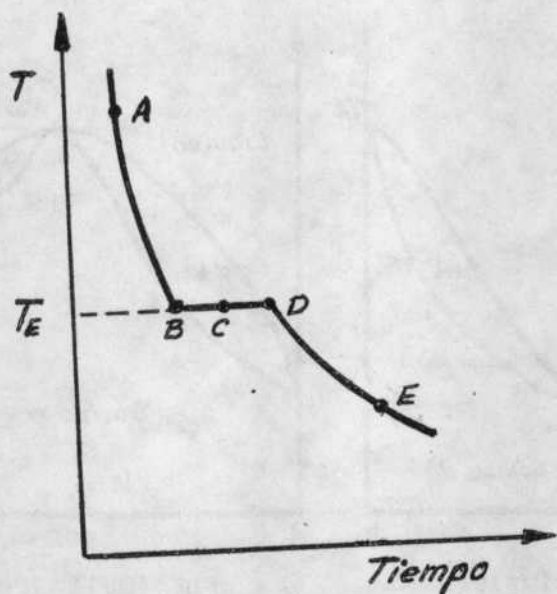


Fig. III.15

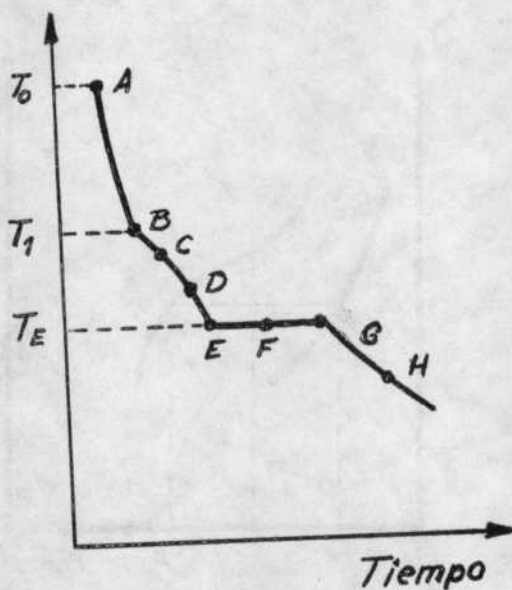


Fig. III.16

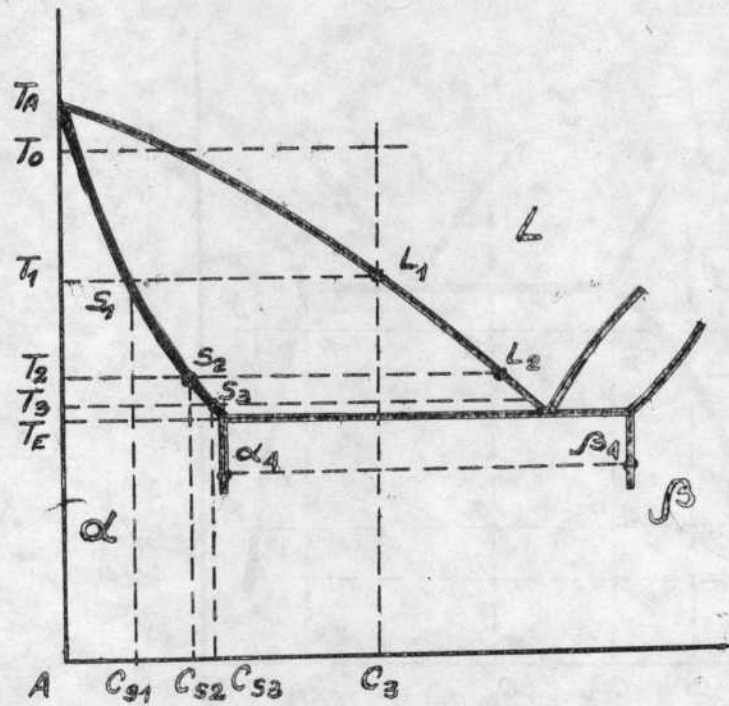


Fig. III. 17

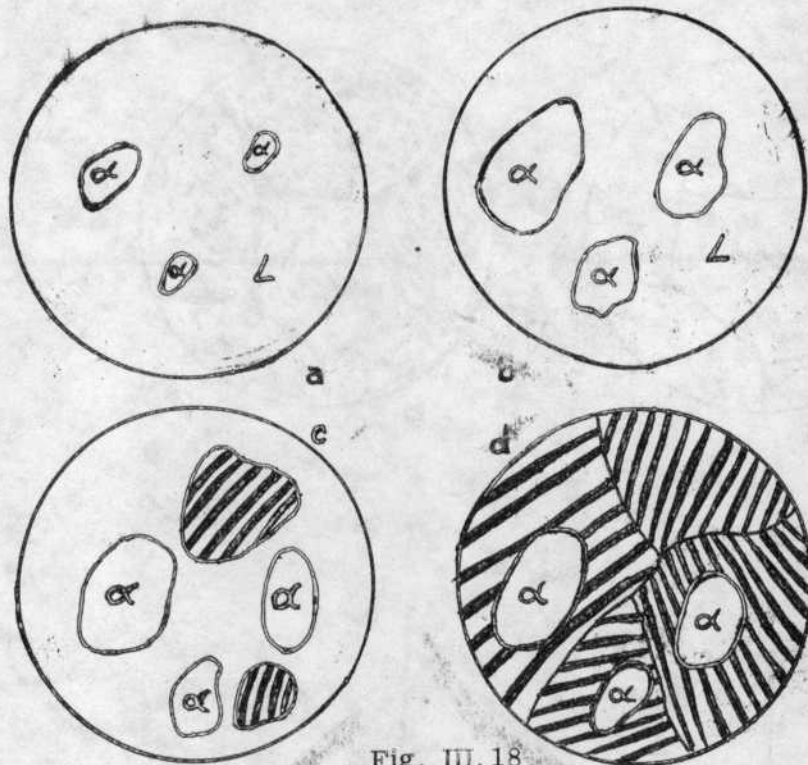


Fig. III. 18

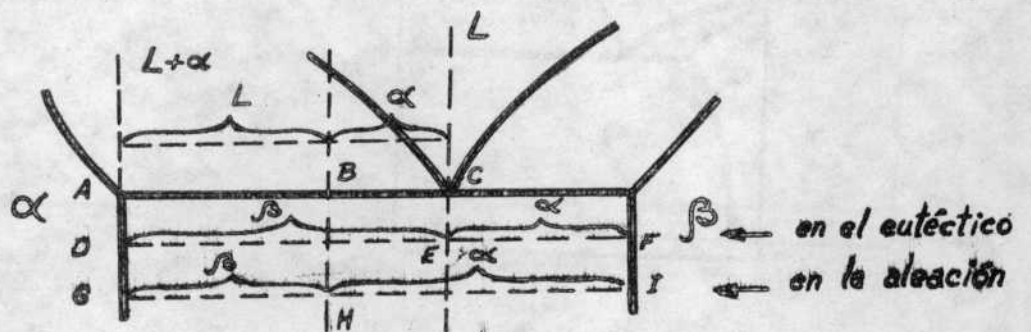


Fig. III. 19

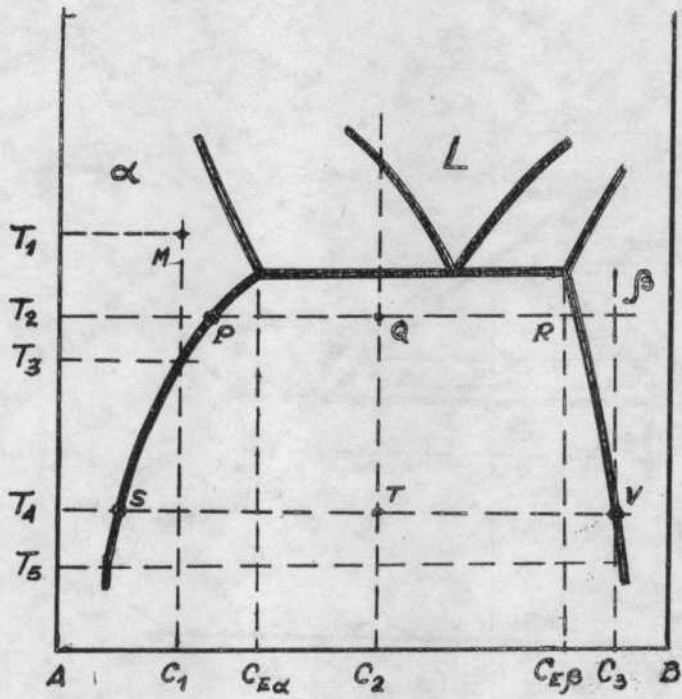


Fig. III.20

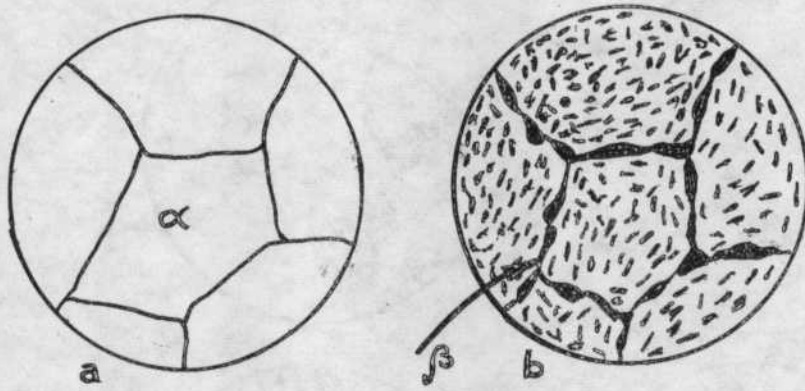


Fig. III.21

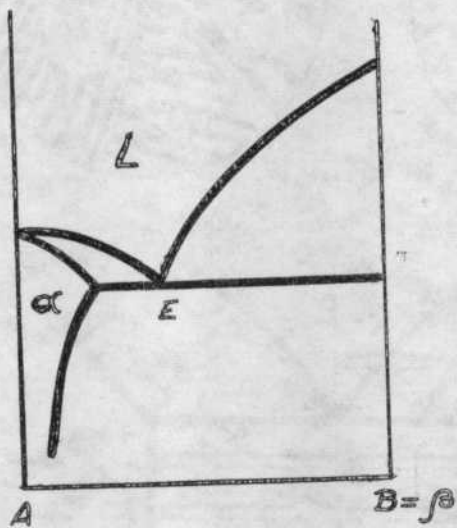


Fig. III.22

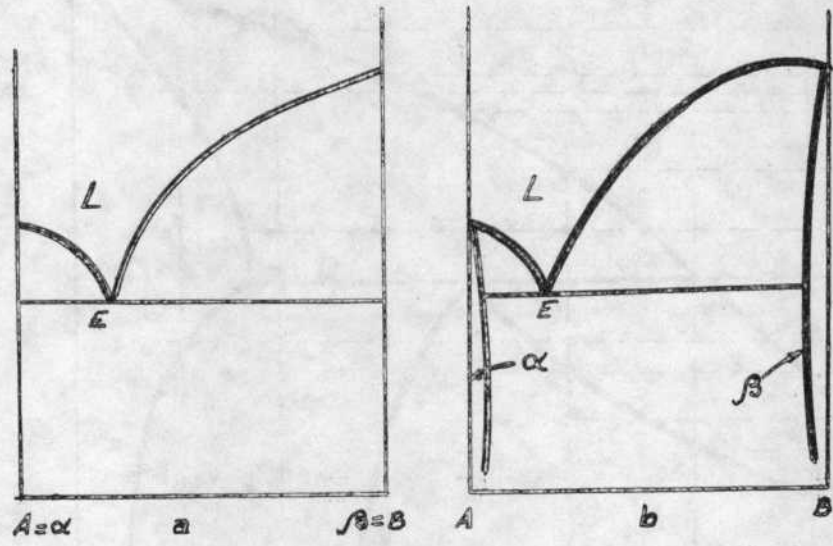


Fig. III. 23

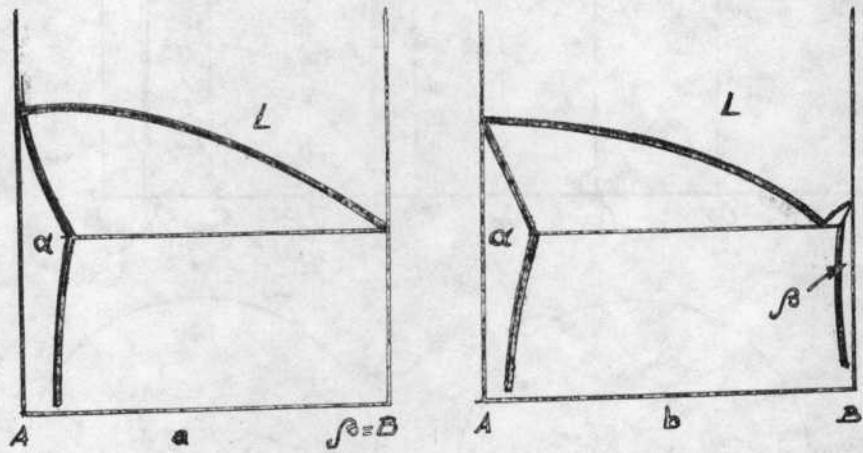


Fig. III. 24

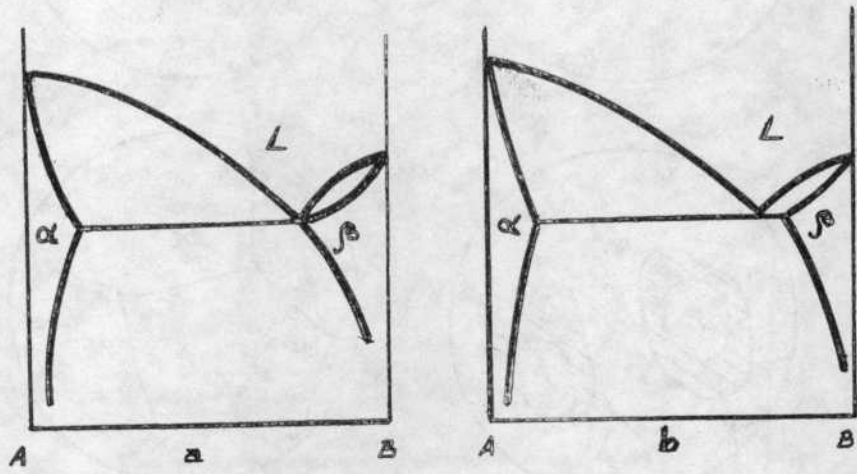


Fig. III. 25

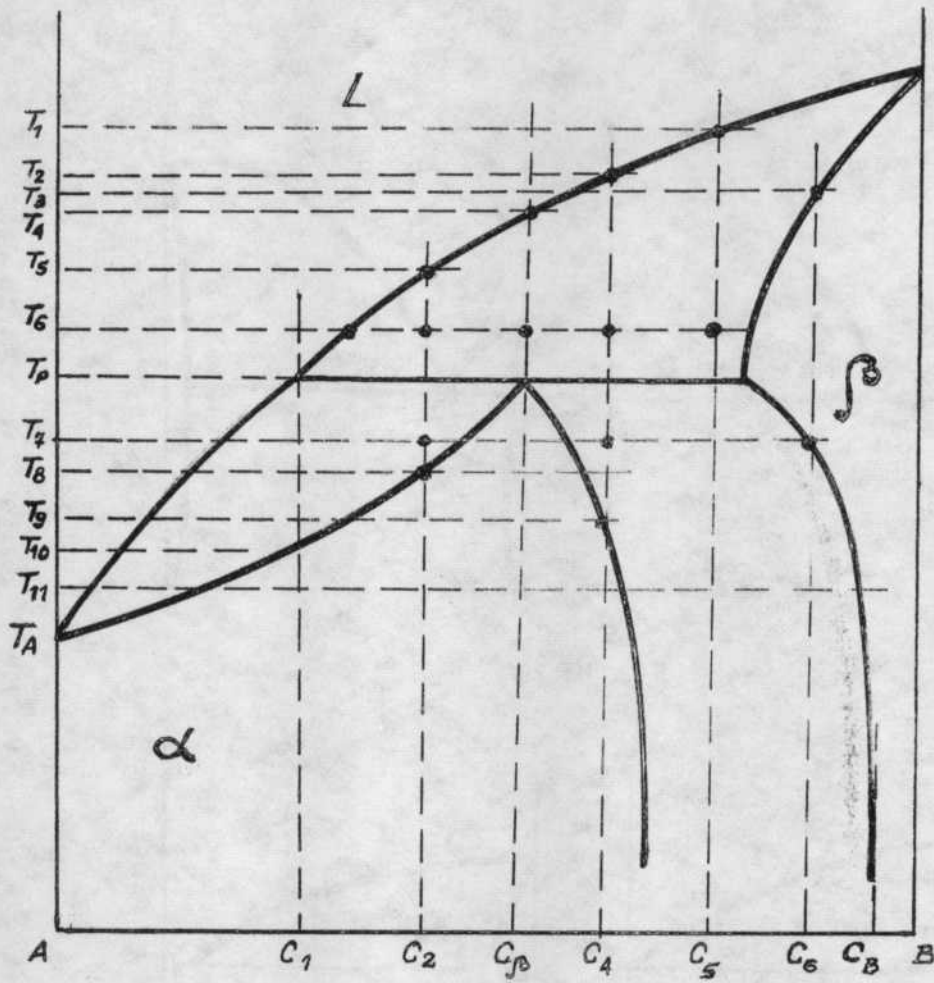


Fig. III. 26

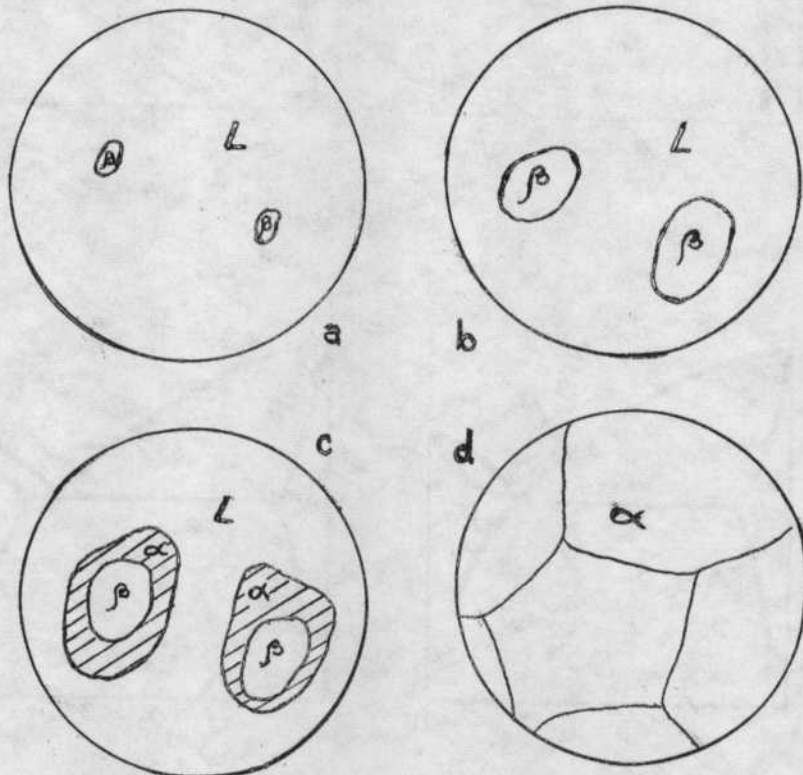


Fig. III. 27

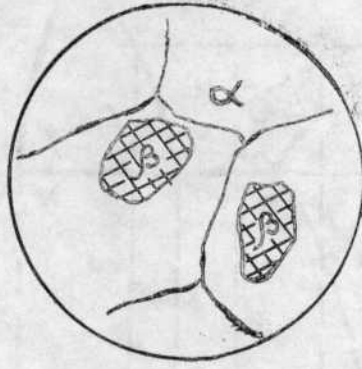


Fig. III.28

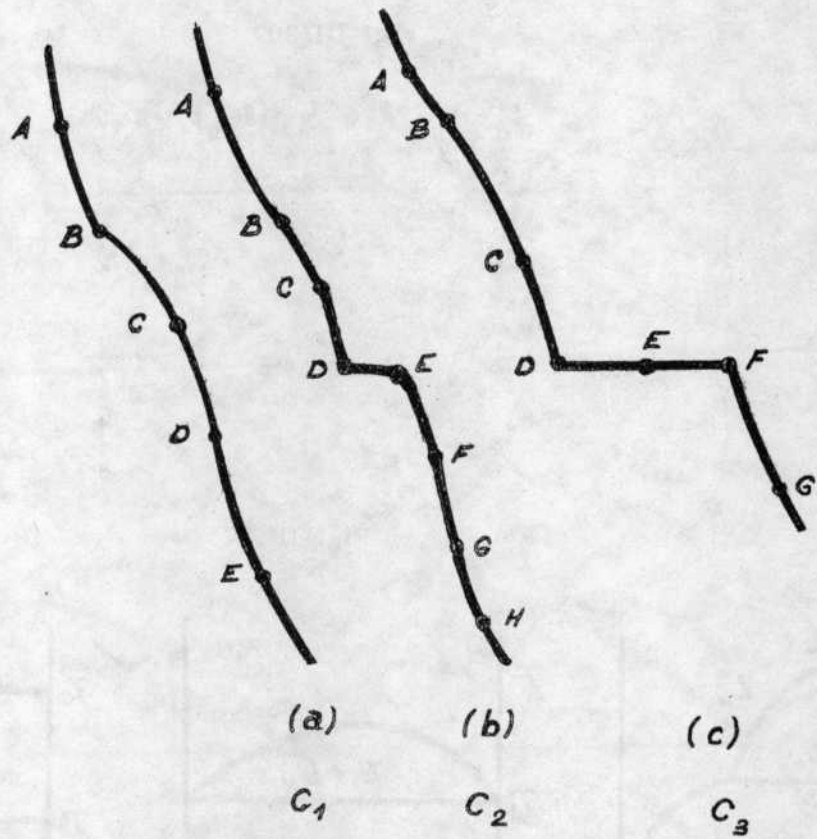


Fig. III.29

Fig. III. 32

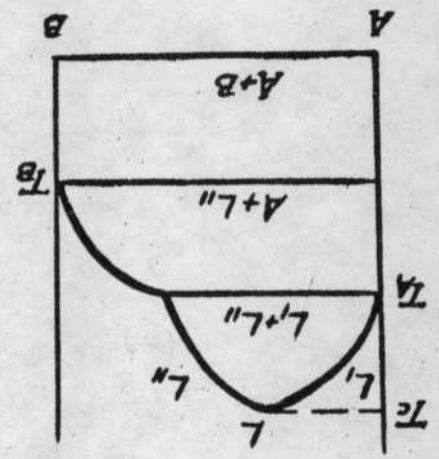


Fig. III. 33

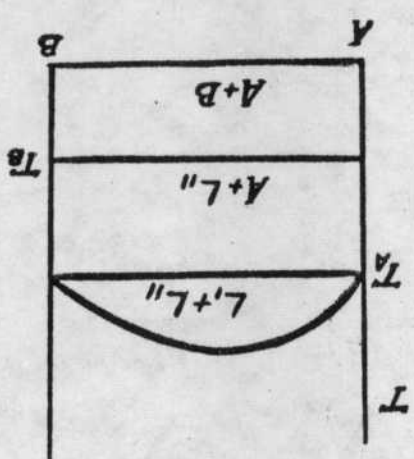


Fig. III. 34

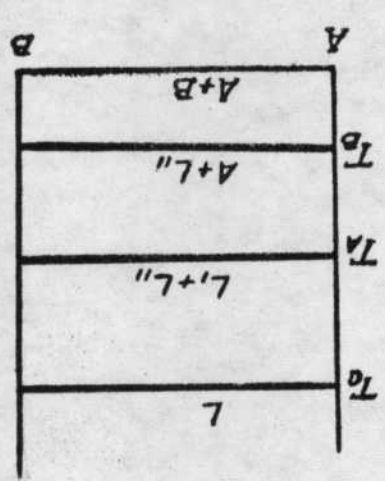


Fig. III. 31

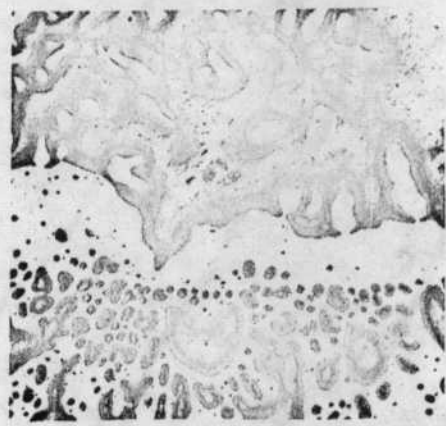
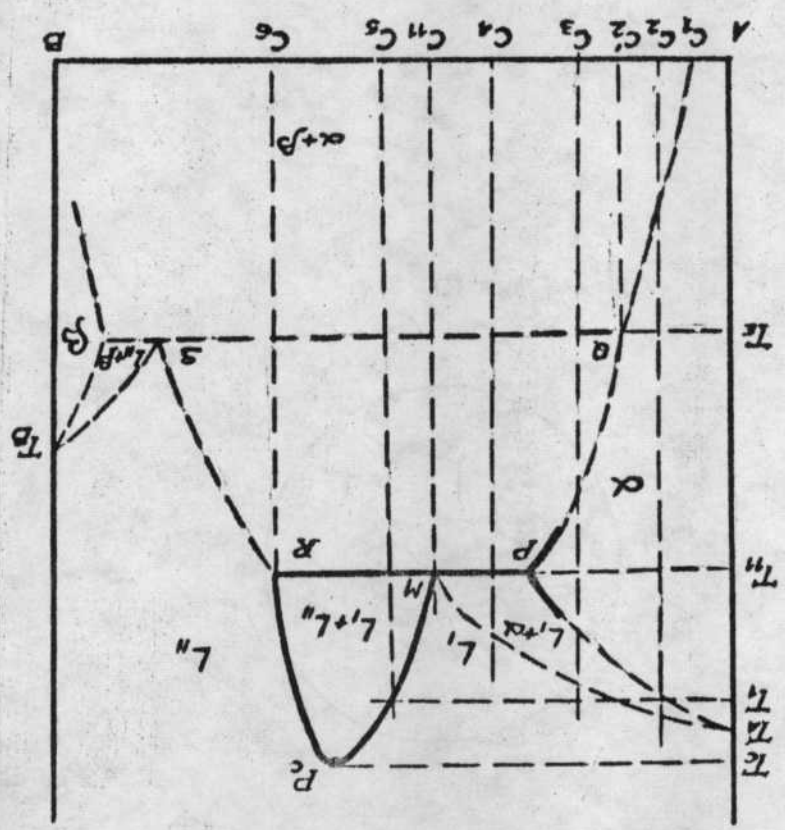


Fig. III. 30



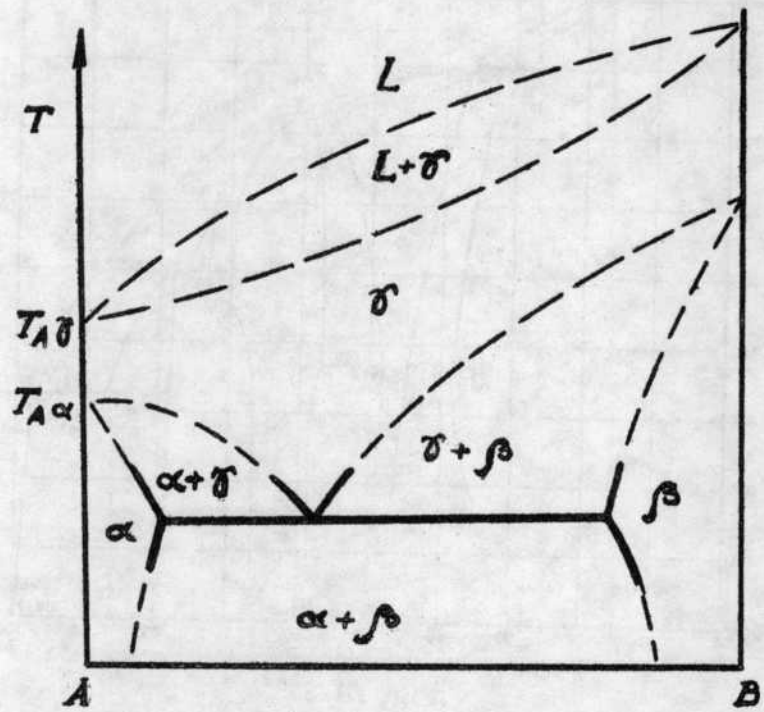


Fig. III. 35

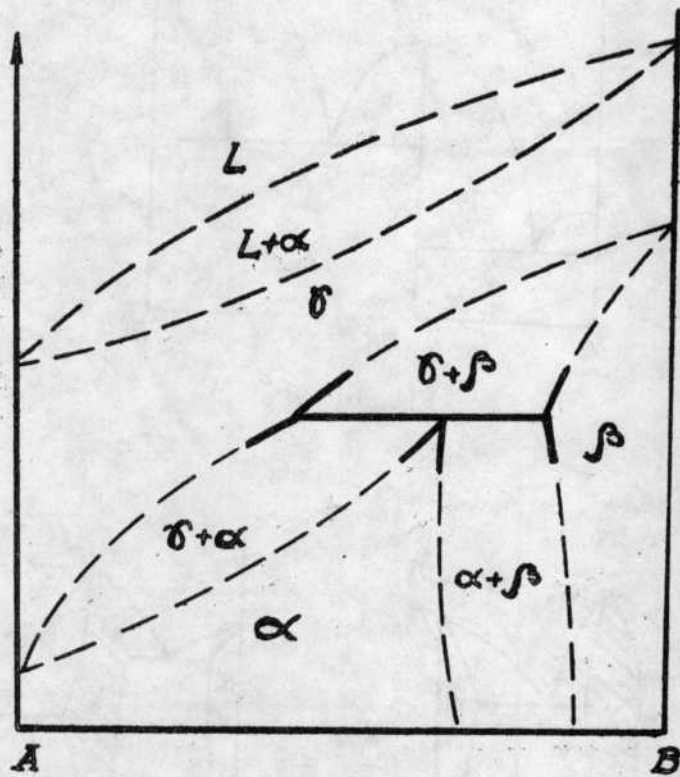


Fig. III. 36

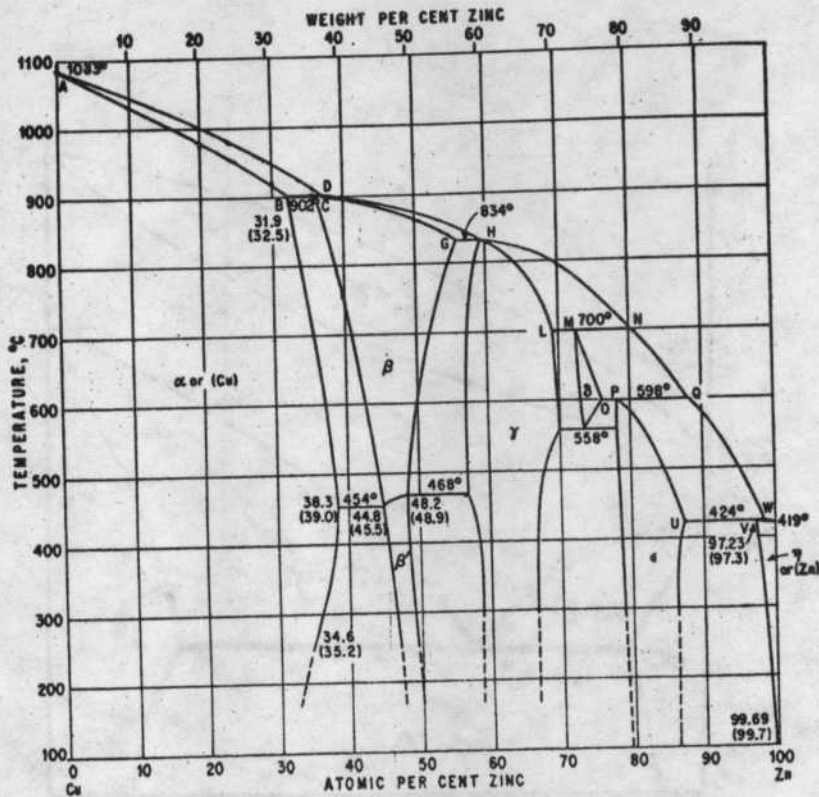


Fig. III.37

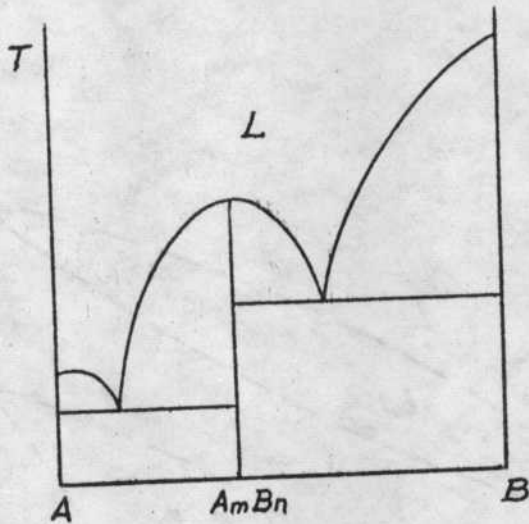


Fig. III.38

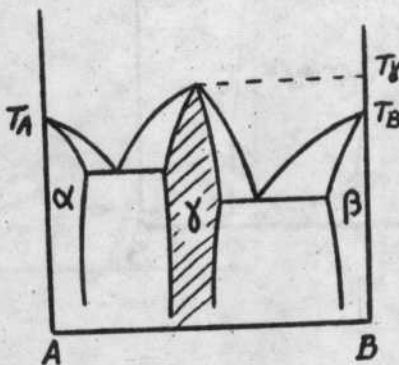


Fig. III.39

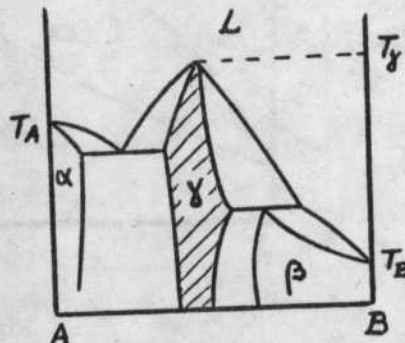


Fig. III.40

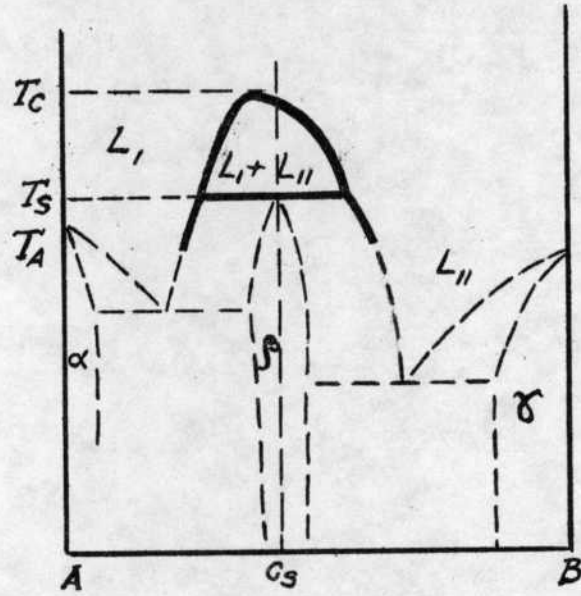


Fig. III. 41

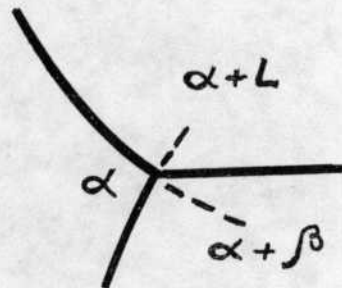


Fig. III. 42

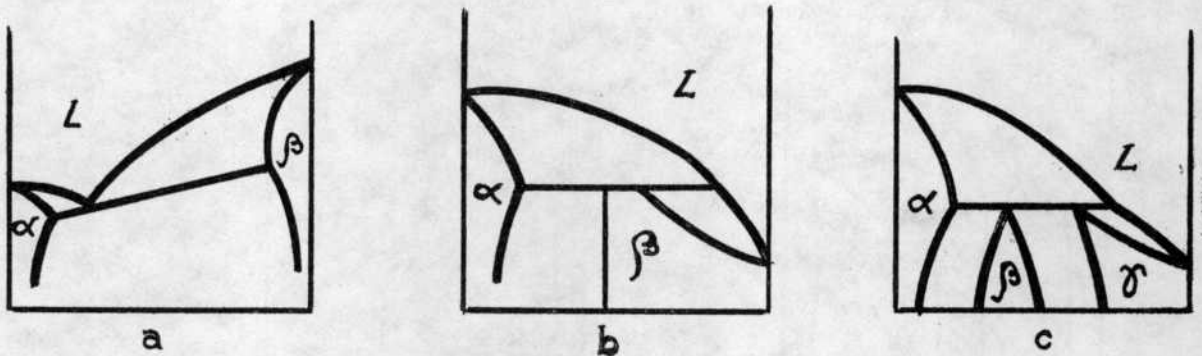


Fig. III. 43

TEMA IVA SOLIDIFICACION

1. Durante el proceso de solidificación átomos (o moléculas) de una fase líquida pasan a formar parte de una fase sólida (cristal).

La solidificación se produce a través de una interfase sólido-líquido. El fenómeno es dinámico y en la interfase un cierto número de átomos o moléculas (nos referiremos en adelante a átomos ya que nos ocupamos de solidificación de metales) pasan del sólido al líquido y otras en mayor número pasan del líquido al sólido.

2. Los átomos en estado líquido tienen mayor energía que en estado sólido a temperaturas inferiores a la de fusión. Al pasar del líquido al sólido ceden esa energía en exceso en forma de calor. En consecuencia para que progrese la solidificación se debe extraer calor del sistema. La velocidad de solidificación está ligada a la velocidad con que se extrae el calor.

B NUCLEACION

1. Hasta ahora se ha considerado el proceso de solidificación como el desplazamiento de una interfase. Esa etapa de la solidificación se llama de crecimiento y esta precedida por la creación de esta interfase o "nucleación".

2. Por debajo de la temperatura de fusión T_F , el pasaje de átomos de la fase líquida a la sólida disminuye la energía del sistema. Sin embargo la solidificación no comienza espontáneamente a temperaturas inmediatamente inferiores a T_F ya que es necesario primero crear una interfase que exige un aumento de energía del sistema.

Cuando se forma un núcleo sólido esférico de radio r , la disminución de energía libre del sistema debido al cambio de fase será :

$$\Delta F_1 = - \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \Delta F_V \quad (1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta F_V : \text{variación de energía libre por} \\ \text{unidad de volumen que solidifica.} \end{array} \right.$$

y el aumento de energía debido a la creación de la superficie del núcleo es

$$\Delta F_2 = 4 \pi r^2 \sigma \quad (2) \quad \sigma : \text{energía superficial unitaria}$$

La variación total de energía será

$$\Delta F = \Delta F_1 + \Delta F_2 \quad (3)$$

o sea de (1) y (2)

$$\Delta F = - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta F_v + 4 \pi r^2 \sigma \quad (4)$$

En la figura IV-1 se ha representado ΔF , ΔF_1 y ΔF_2

Núcleos de radio mayor que r^* tenderán espontáneamente a crecer ya que ese proceso disminuye la energía del sistema. Núcleos de radio menor que r^* tienden espontáneamente a disolverse.

Se puede demostrar que r^* (máximo de ΔF) es

$$r^* = \frac{2 \sigma}{\Delta F_v}$$

y como se puede considerar

$$\Delta F_v = \frac{\Delta H \cdot \Delta T}{T_F}$$

$$r^* = \frac{2 \sigma \cdot T_F}{\Delta H} \cdot \frac{1}{\Delta T}$$

lo que se ha representado gráficamente en la figura IV-2.

Es decir que a medida que disminuye la temperatura (o aumenta el sobreenfriamiento) el tamaño mínimo que debe tener un núcleo para crecer espontáneamente disminuye.

Cómo se forman núcleos de tamaño r^* ? Los metales líquidos están formados por pequeños agrupamientos de átomos con estructura semejante al metal sólido. Estos agrupamientos son los que actúan como núcleos. Para cada temperatura hay un tamaño "máximo razonable" de agrupamiento que puede existir. Esto se puede graficar en una curva como lo de la figura IV-3.

Si se superponen los dos últimos gráficos, figura IV-4, se puede determinar el grado de sobreenfriamiento necesario para que un metal líquido solidifique.

Esta nucleación que ocurre en el seno del líquido se llama homogénea y

es un caso simple que sirve para comprender el problema. Solo se produce en condiciones controladas en laboratorio.

3. En condiciones ordinarias, los núcleos se forman en las paredes del recipiente en que está contenido o sobre partículas extrañas. Esto disminuye el grado de sobreenfriamiento necesario para formar núcleos. Este tipo de nucleación se llama heterogénea.

C SOLIDIFICACION DE UN METAL PURO

1. Si de una navicilla como la de la figura IV-5 en la que se encuentra un sistema sólido-líquido se sustrae calor, la interfase se desplaza de izquierda a derecha. Si se extrae el calor a través del sólido el gradiente de temperatura será el de la figura IV-6-a y la interfase avanzará manteniendo su forma plana. En efecto, si una protuberancia sólida como la dibujada en líneas de puntos e indicada con P avanza por delante de la interfase encontrará líquido a temperatura superior a la temperatura de fusión T_F y frenará su avance.

2. Si se extrae calor a través del líquido y del sólido el gradiente en la navicilla es como el de la figura IV-6-b y una proyección P que avance encontrará líquido a menor temperatura. La diferencia entre T_F y la temperatura real del líquido o sobreenfriamiento es cada vez mayor y este hecho favorece el avance de la proyección. Cuando una proyección avanza en un líquido sobreenfriado su crecimiento progresa mientras se mantengan esas condiciones.

3. En este caso, en la mayoría de los metales se producen lo que se denomina dendritas. El nombre proviene del aspecto ramificado que toman las proyecciones a medida que crecen como se esquematiza en la figura IV-7. La presencia de dendritas es característica en las estructuras de fundición.

D SOLIDIFICACION DE SOLUCIONES SOLIDAS

1. En el capítulo anterior se supuso que la solidificación de sistemas isomorfos se realiza en condiciones de equilibrio y se consideró que a medida que progresa la solidificación la difusión en el sólido y en el líquido modifica las composiciones de ambas según las concentraciones de equilibrio. Esto no ocurre en las solidificaciones que progresan a velocidades finitas y en consecuencia pueden existir diferencias de concentración (fenómeno llamado segregación) entre distintos puntos del metal solidificado.

2. Se pueden suponer diversos modelos de solidificación que conducen a diferentes modos de segregación. Se supone que se estudia la solidificación de un metal líquido dentro de una navicilla cilíndrica (figura IV-5). Estos casos ideales sirven para comprender lo que ocurre en la realidad.

No hay difusión en el sólido, y en el líquido hay completa homogeneización.

3. Dado un sistema que presenta un diagrama de equilibrio como el de la figura IV-8-a se llama coeficiente de partición k al cociente de la concentración de soluto en el sólido sobre la concentración de soluto en el líquido.

$$k = \frac{C_S}{C_L}$$

Para el caso de la figura IV-8-a el coeficiente k es menor que la unidad lo que significa que el sólido es más pobre en soluto que el líquido con el que está en equilibrio. Estos son los casos más frecuentes. Para la figura IV-8-b el coeficiente k es mayor que la unidad y el sólido es más rico en soluto que el líquido en equilibrio.

4. Examinaremos un caso, figura IV-9, en que $k < 1$ aunque un razonamiento análogo se puede aplicar cuando $k > 1$.

Se parte de una concentración inicial de líquido C_0 . Durante el enfriamiento al llegar a la temperatura T_S se separa sólido de composición $C_{S0} = k C_0$, ver figura IV-9, más pobre en soluto que el líquido. Ese empobrecimiento del sólido debe ir acompañado de un enriquecimiento del líquido que suponemos pasa al punto L_1 de composición C_{L1} . Se supone que todo el líquido tiene composición C_{L1} ya que se ha postulado completa homogeneización. Otro de los supuestos del razonamiento es que en la interfase los procesos responden a las concentraciones de equilibrio es decir que el líquido L_1 da un sólido de composición C_{S1} de acuerdo con el diagrama de equilibrio. La separación de sólido S_1 produce un nuevo enriquecimiento en el líquido que al pasar a composición C_{L2} solidifica con composición C_{S2} .

El sólido estará formado por secciones de composición C_{S0} , C_{S1} , C_{S2} ... etc. como se ve en la figura IV-10-a.

5. Cuando se considera que en el proceso de solidificación el corrimiento de las concentraciones de sólido y líquido es continuado se obtiene en lugar de las líneas quebradas de la figura IV-10-a una línea continua como la de la figura IV-10-b. En esta figura aparece la concentración de soluto para todo el metal solidificado.

6. Si se grafica la composición promedio del sólido con el líquido, en la figura IV-9 se obtiene una línea como S_0 , S'_3 , S'_4 . Se puede considerar

entonces que hay dos líneas, una, de sólidos, que corresponde al diagrama de equilibrio y es la que indica las composiciones de las diferentes secciones a medida que solidifica el metal de la navicilla. La otra en línea de trazos indica la composición promedio del sólido y es esta línea la que se usa para aplicar la regla de la palanca y averiguar las cantidades relativas de líquido y sólido del sistema.

7. En condiciones de equilibrio, una aleación de composición C_0 es sólida por debajo de la temperatura T_F (figura IV-9). Sin embargo, a esa temperatura para el caso considerado, aplicando la regla de la palanca se ve que existe líquido. (líquido/sólido = $S'_3 S_3 / S_3 L_3$) y que toda la aleación solidificará a una temperatura $T_F' < T_F$.

No hay difusión en el sólido. En el líquido hay transporte solo por difusión.

8. En el caso anterior se explicó que la separación de sólido pobre en soluto produce un enriquecimiento de soluto en el líquido. Como se supuso completa homogeneización, ese soluto se distribuye uniformemente en el líquido. Esto puede ocurrir si la velocidad de difusión del soluto en el líquido es alta en relación a la velocidad de avance de la interfase. En la realidad puede obtenerse esto cuando la velocidad de avance de la interfase es baja y/o cuando se aumenta el transporte de masa por agitación del líquido.

9. Cuando esto no ocurre y el soluto no se distribuye homogéneamente en el líquido, se produce un enriquecimiento en la zona del líquido cercana a la interfase y se habla de una "acumulación" o apilamiento de soluto ("pile up"). La curva de concentración a través de la interfase aparece en la figura IV-11.

10. Analizaremos la solidificación de un líquido de composición C_0 , figura IV-12. Como en el caso anterior el líquido C_0 separa sólido de composición $C_{S0} = k C_0$. El enriquecimiento en soluto del líquido en la interfase va aumentando a medida que transcurre la solidificación. Cuando ha solidificado A% de la navicilla, figura IV-13, la composición del líquido en la interfase es C_{LA} y el sólido que se separa de ese líquido tiene la composición de equilibrio C_{SA} . Cuando ha solidificado una fracción B% las concentraciones de soluto en el líquido y el sólido son C_{LB} y C_{SB} . En la figura IV-13 se ha dibujado en línea de puntos y guión la concentración del líquido por delante de la interfase. Se nota un decaimiento de la concentración que a suficiente distancia de la interfase es la C_0 original. Desde R% en adelante, hasta poco antes de la solidificación total se llega a un estado de régimen en el que el líquido en la interfase tiene una composición C_{LR} y el sólido una concentración $C_{SR} = C_0$, igual a la concentración original. En las figuras IV-14-a y b se ha dibujado el detalle del perfil de concentraciones en el sólido y líquido para el transitorio inicial y el estado de régimen. Un hecho a destacar es que para que haya conservación de masa todo el soluto que se

halla en defecto en el sólido durante el transitorio inicial debe haberse acumulado en la interfase (las áreas rayadas de las figuras IV-14 deben ser iguales).

11. Los dos mecanismos de segregación expuestos son simplificaciones de la realidad ya que suponen ausencia de difusión en el sólido y comportamientos ideales en el líquido. Generalmente durante la solidificación y el enfriamiento posterior ocurre algo de difusión en el sólido. En la figura IV-18 se han dibujado 4 curvas de concentración de soluto en el sólido. La curva A corresponde al caso 1, la curva B al caso 2 y la curva C a un caso intermedio (más real) en el que hay transporte en el líquido por difusión y por agitación. En este caso la concentración máxima que se llega a obtener por apilamiento de soluto en el frente líquido no llega a ser $C_0/2K$ y en consecuencia la concentración del sólido en régimen será inferior a la del caso B. La recta D corresponde al caso de solidificación en equilibrio.

E FORMACION DE DENDRITAS EN SISTEMAS ISOMORFOS

1. Todo el razonamiento anterior supone una interfase plana. Para las aleaciones es válido también que se producen frentes planos de solidificación cuando no hay líquido sobreenfriado y que las dendritas aparecen cuando hay sobreenfriamiento. Hay, sin embargo, diferencia con los metales puros en el hecho que aún en el caso de extracción de calor a través del sólido puede haber sobreenfriamiento. Este sobreenfriamiento que es debido al apilamiento de soluto ya citado se llama "sobreenfriamiento constitucional" para diferenciarlo del visto en metales puros.

2. En la figura IV-15 se ha dibujado a la derecha una curva 3 2 1 0 de decaimiento de concentración con la distancia a partir de la interfase sólida-líquida. Esta curva se supone conocida. A la izquierda hay un diagrama de equilibrio (girado 90° con respecto a la orientación habitual). De este modo la misma escala de concentraciones sirva para ambos gráficos. En el punto 3 la concentración del líquido es C_{L3} y como allí hay equilibrio entre sólido y líquido la temperatura debe ser T_3 . El líquido en el punto 0, de composición C_{L0} tiene una temperatura de solidificación T_0 . Para los puntos intermedios 2 y 1 de composición C_{L2} y C_{L1} también podemos determinar mediante el diagrama de equilibrio sus temperaturas de solidificación. Si se grafican estos puntos se obtiene la curva T, en línea de trazos, que da las temperaturas a que comienzan a solidificar líquidos de la concentración de la curva C.

En la figura IV-16 se han dibujado las curvas $C(x)$ y $T(x)$ y el gradiente $G_L(x)$ que da las temperaturas en el líquido. Se ve que entre X_0 y X_a la temperatura real del líquido, indicada por G_L es menor que la temperatura de solidificación indicada por T . A la distancia X_b hay líquido de concentración C_b , que comienza a solidificar a temperatura T_b . En ese punto la tem-

peratura del líquido es $T'_b < T_b$. En todos los puntos entre X_o y X_a ocurre lo mismo es decir que el líquido está sobreenfriado a pesar de existir un gradiente de temperatura positivo dentro del líquido. Debido a este sobreenfriamiento constitucional se observan comunmente dendritas en las aleaciones aún cuando la extracción de calor proventa del sólido.

3. Esto ocurre para gradientes menores que $G'_L(x)$ tangente a la curva T en X_o , dibujada en la figura IV-16. Para gradientes mayores que $G'_L(x)$ no hay sobreenfriamiento constitucional y el frente de solidificación es plano.

4. En las aleaciones reales los fenómenos de la segregación están asociados a la formación de dendritas. Se observan comunmente estructuras dendríticas segregadas y en las cuales los espacios interdendríticos que son los últimos en solidificar presentan una mayor concentración de soluto. Esta diferencia de concentración es la que frecuentemente permite revelar la estructura por efecto del comportamiento diferencial del reactivo de ataque entre zonas más ricas y más pobres en soluto (figura IV-17).

F SOLIDIFICACION DE EUTECTICOS

1. El diagrama de eutécticos se puede suponer como formado por dos diagramas de solubilidad total que se encuentran (figura IV-19).

El punto A se encuentra debajo de la línea de liquidus de ambos diagramas de solubilidad y en consecuencia se produce la solidificación simultánea de las fases terminales.

2. La figura IV 20 muestra una estructura que es frecuente encontrar en los sistemas eutécticos. Durante la solidificación de una aleación como la de la figura IV-21 la interfase de un eutéctico de este tipo tiene el aspecto de la figura IV-21-b las láminas se orientan paralelas a la dirección de crecimiento. La solidificación necesita la difusión de átomos de A hacia el frente de las láminas α y de B hacia el frente de las láminas β .

3. El ancho de las láminas es la resultante de dos factores que se contraponen. En la energía total del sistema interviene la energía superficial asociada a la interfase $\alpha - \beta$. Como todo sistema tiende a adoptar una configuración de mínima energía, la superficie de la interfase tenderá a su mínima. Esto se consigue con un número pequeño de láminas gruesas. Sin embargo, aquí interviene también la velocidad con que pueden difundir los átomos en el líquido. La solidificación exige la migración de los átomos de A hacia α de B hacia β . Si la velocidad de solidificación es grande el tiempo que tienen los átomos para migrar es pequeño y las distancias que pueden recorrer son también pequeñas. En estas condiciones las láminas de eutéctico deben ser delgadas.

4. Colonias de eutécticos. Un aspecto característico de los eutécticos es la presencia de colonias. Así como en los metales puros diferentes núcleos dan origen a granos diferentes, en las aleaciones eutécticas cada núcleo da lugar a una colonia. Los límites de grano, lugares de encuentro de dos núcleos que han crecido. No es propio llamar a estas colonias granos de eutéctico ya que un grano consta de una fase mientras que una colonia está formada por dos fases. En la figura IV-20 se pueden distinguir diversas colonias.

Solidificación en aleaciones de composición no eutéctica.

5. Para una composición C_2 de la figura IV-22 la microestructura presentará fase α , generalmente de aspecto dendrítico y eutéctico en espacios interdendríticos. Pero una composición C_1 en condiciones de equilibrio o para velocidades muy lentas de solidificación solo se obtiene un sólido homogéneo formado por cristales α . Sin embargo debido al fenómeno de segregación puede ocurrir que las últimas porciones en solidificar tengan composición eutéctica y solidifiquen como eutéctico. Para una composición C_3 el resultado final debe ser una pequeña cantidad de cristales α en una matriz de eutéctico. Si la velocidad de enfriamiento es suficientemente alta puede ocurrir que el líquido recién comience a solidificar a una temperatura T_2 por debajo de las prolongaciones de las líneas de liquidus. En esas condiciones se produce la solidificación simultánea de las fases α y β en forma de eutéctico y no se observa la presencia de cristales α proeutécticos.

6. El sistema Aluminio - Silicio presenta un eutéctico de morfología diferente al visto anteriormente. Es un sistema importante desde el punto de vista teórico y de sus aplicaciones prácticas. La figura IV-23 muestra el aspecto del eutéctico de este sistema. La fotografía corresponde a un material que ha sido solidificado lentamente. Si se produce un enfriamiento rápido de la aleación se obtiene una estructura en que los cristales de Si tienen un tamaño mucho menor y no presentan aspecto acicular. Como se explicó antes, por enfriamiento rápido, aleaciones de composición hipoeutéctica pueden tener aspecto eutéctico. Mediante el agregado de adiciones (sodio metálico o sales de sodio) en muy pequeña cantidad es posible obtener la misma microestructura aún para velocidades bajas de solidificación. Estas aleaciones se llaman modificaciones. La figura IV-24 muestra su microestructura. No se conoce aún bien como actúa el agente modificante pero el hecho pone en evidencia la influencia de pequeños tenores de elementos extraños en la morfología de las microestructuras.

7. Aleaciones hipo e hipereutécticas. Para este sistema las aleaciones hipoeutécticas ($C < 13\% \text{ Si}$) presentan dendritas de aluminio y eutéctico. Las aleaciones hipereutécticas ($> 13\% \text{ Si}$) presentan el Si como fase proeutéctica pero no como dendritas sino como cristales limitados por caras planas (cristales idromorfos) (figura IV-25).

8. Eutéticos tipo escritura china. La figura IV-26.a muestra un eutético de este tipo. El nombre que recibe es más evidente cuando sólo se observan pequeñas cantidades de eutético dispersas, como en la figura IV-26.b.

9. Eutéticos divorciados. En algunos casos los eutéticos no presentan el aspecto característico de fases finamente dispersas como en la figura IV-27-a en la que se ven dendritas de α y eutético sino que las dendritas de α sirven de núcleo de la fase β del eutético y la fase α que necesita mucho sobreenfriamiento para nuclear aparece en forma masiva como en la figura IV-27.b.

G SOLIDIFICACION DE PERITECTICOS

1. La microestructura de peritéticos es bastante diferente de lo deducido cuando se examinaron los diagramas de equilibrio. Para una composición C_P , figura IV-28, el líquido comienza a formar cristales de fase α hasta llegar a la temperatura T_P . En condiciones de equilibrio debería de reaccionar todo el líquido con todo el sólido para formar la fase β . Sin embargo no ocurre tal cosa sino que solo reacciona con el líquido una pequeña porción de los cristales α en contacto con el líquido, figura IV-29. Esto es debido a que la envoltura de fase beta formada por la reacción peritética retarda la difusión de átomos entre α y el líquido, necesario para completar la reacción. El líquido de composición C_{LP} continuará luego solidificando en forma independiente de los cristales ya formados. Finalmente el sistema constará de cristales β y cristales α metaestables.

2. Para composiciones entre S_P y L_P el sistema presentará fase α , la que para composiciones entre P y L_P será metaestable.

H ESTRUCTURA DE LINGOTES

1. Una sección transversal de un lingote puede presentar un aspecto como el de la figura IV-30 en la que se observan tres zonas bien diferenciables: una zona exterior A de tamaño de grano pequeño, una zona intermedia, B, de granos alargados llamada zona columnar y una tercera zona C, central, formada por granos equiaxiados (igual desarrollo en las tres direcciones del espacio). La zona A se origina por el enfriamiento brusco del líquido en contacto con las paredes frías del molde. En ese punto hay una elevada velocidad de nucleación que origina gran cantidad de granos los que deben ser necesariamente de pequeño tamaño. Algunos de estos granos crecen hacia el interior del metal líquido por un proceso de competencia con otros granos. Se forma así la zona columnar. La zona equiaxiada se forma por razones que aún están en discusión.

Según las condiciones de solidificación algunas de estas zonas pueden no existir. Así por ejemplo, si la extracción de calor es muy brusca todo el lingote puede

consistir en una estructura como A. Por el contrario la solidificación en un molde caliente puede llevar a la no aparición de la zona A. Para metales puros la zona C puede no observarse.

2. Contracción. Debido a la diferencia de volumen específico entre el líquido y el sólido la mayoría de los metales presentan contracción durante la solidificación. Esta contracción origina los llamados rechupes. Figura IV-31.a.

Este se origina por un mecanismo esquematizado en la figura IV-31-b. Cuando se produce la solidificación de la superficie del metal el mecanismo anterior no puede operar y la contracción obliga a la formación de rechupes internos, figura IV-32-a. En otros casos puede haber rechupe externo e interno, figura IV-36-b-

3. Segregación. Por un razonamiento semejante al visto anteriormente para explicar la microsegregación, en un lingote, las últimas zonas en solidificar serán más ricas en soluto (para $k < 1$) que las primeras. Así en un lingote en condiciones normales se puede observar, figura IV-33-a un aumento de concentración de la periferia al centro y del fondo hacia la parte superior. Esta es la llamada segregación normal.

4. La segregación por gravedad ocurre en sistemas en los que se separa una fase de densidad muy diferente a la del líquido. Se puede producir, por ejemplo, la sedimentación de una fase en caso que sea de mayor densidad que el líquido. El análisis químico indicará mayor concentración de soluto en el extremo inferior del lingote.

5. La segregación inversa consiste en una mayor concentración de soluto en las zonas que han solidificado primero. Esto ocurre cuando hay un desplazamiento del líquido rico en soluto, del centro del lingote hacia la periferia. Este bombeo de líquido rico en soluto puede deberse a la contracción que experimenta el líquido de la periferia que aún no ha solidificado. Figura IV-33.b.

6. Porosidad. Existiendo causas de porosidad. Por una parte la contracción durante la solidificación y por otra la presencia de fases. Generalmente el aspecto de los poros producidos por gas es esférico mientras que el debido a contracción tiene aspecto de espacio interdendrítico. Sin embargo cuando los poros son de muy pequeño tamaño es muy difícil reconocer unos de otros.

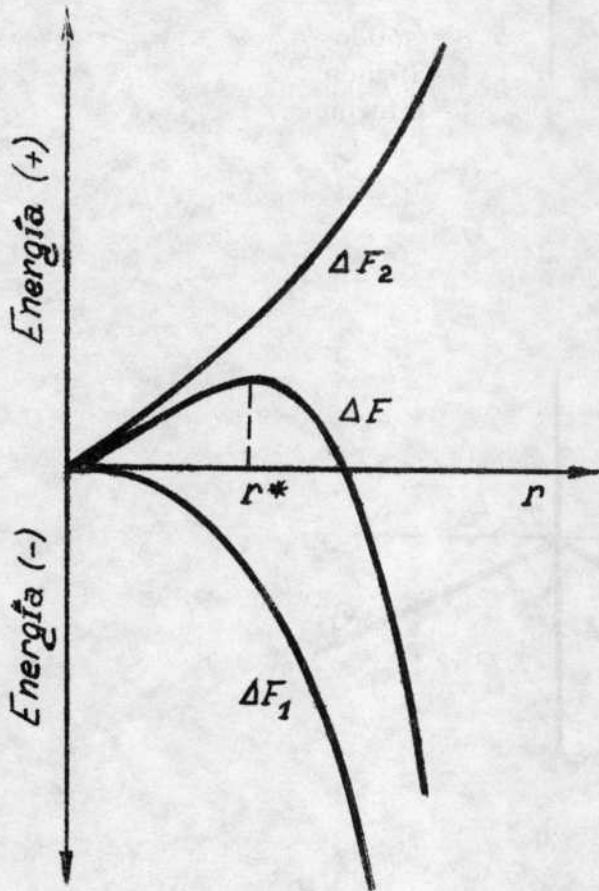


Fig. IV.1

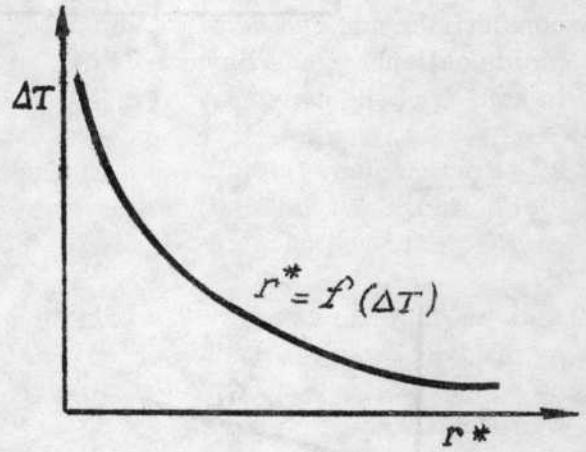


Fig. IV.2

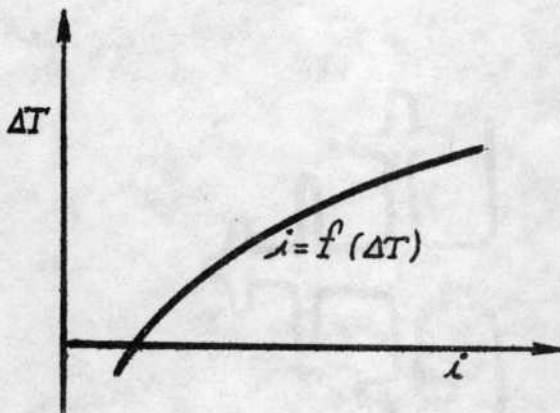


Fig. IV.3

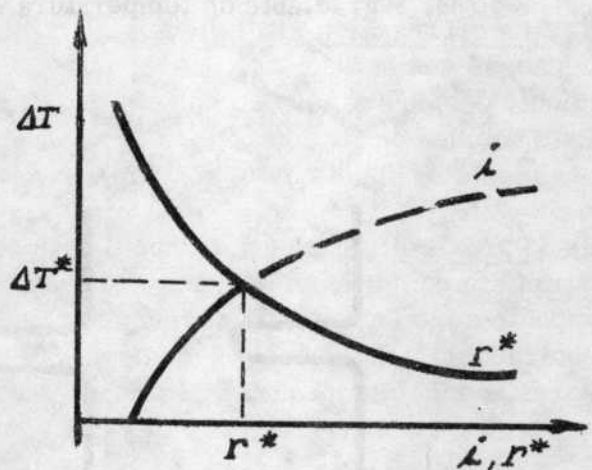


Fig. IV.4

i : tamaño máximo razonable de agrupamiento

i : tamaño máximo razonable de agrupamiento

T^* Sobreenfriamiento mínimo necesario para producir solidificación del sistema

IV12

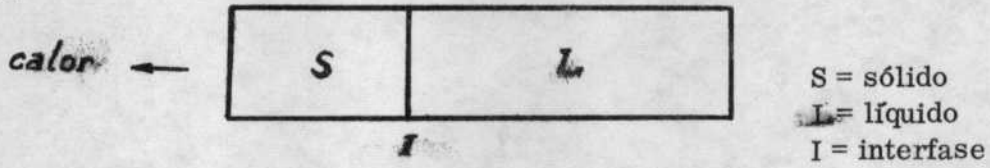


Fig. IV.5

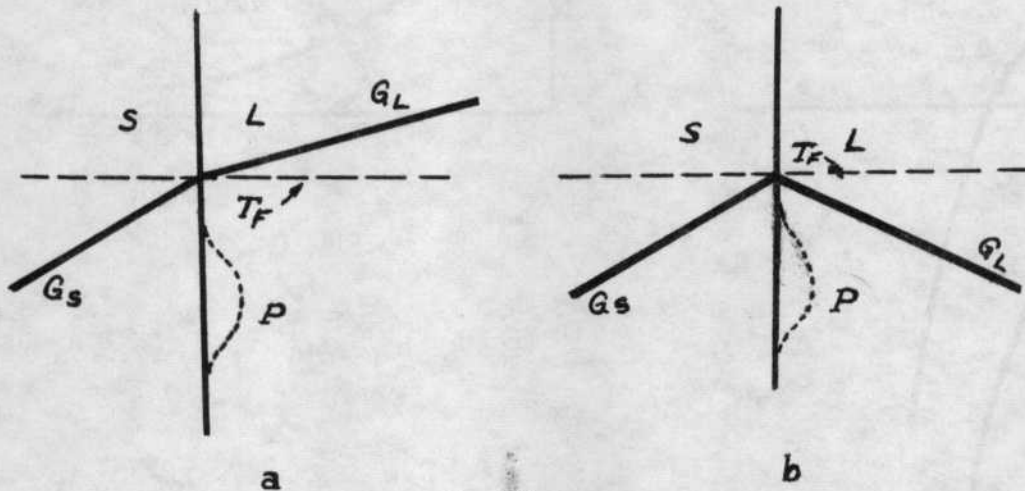


Fig. IV.6

S = sólido L = líquido P = proyección T_F = temperatura de fusión
 G_S = gradiente de temperatura en el sólido
 G_L = gradiente de temperatura en el líquido

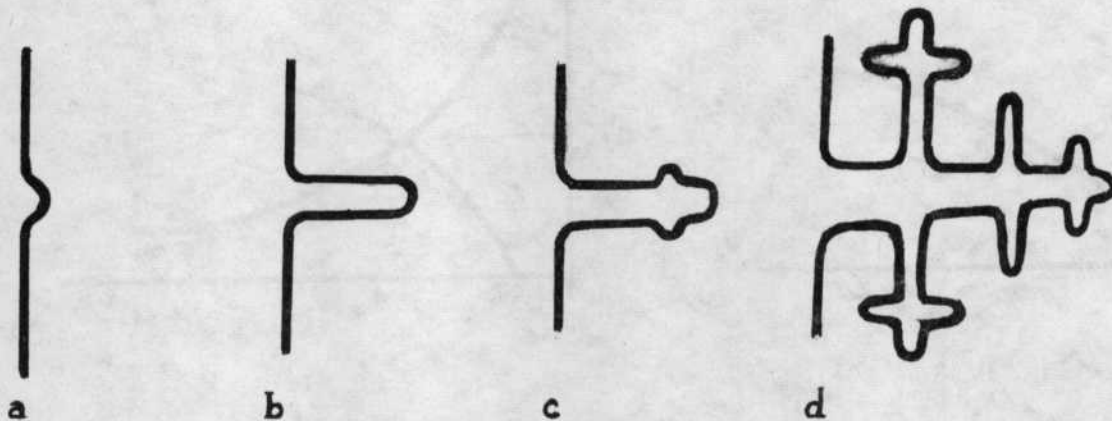


Fig. IV.7

Cuatro etapas en el crecimiento de una dendrita

IV13

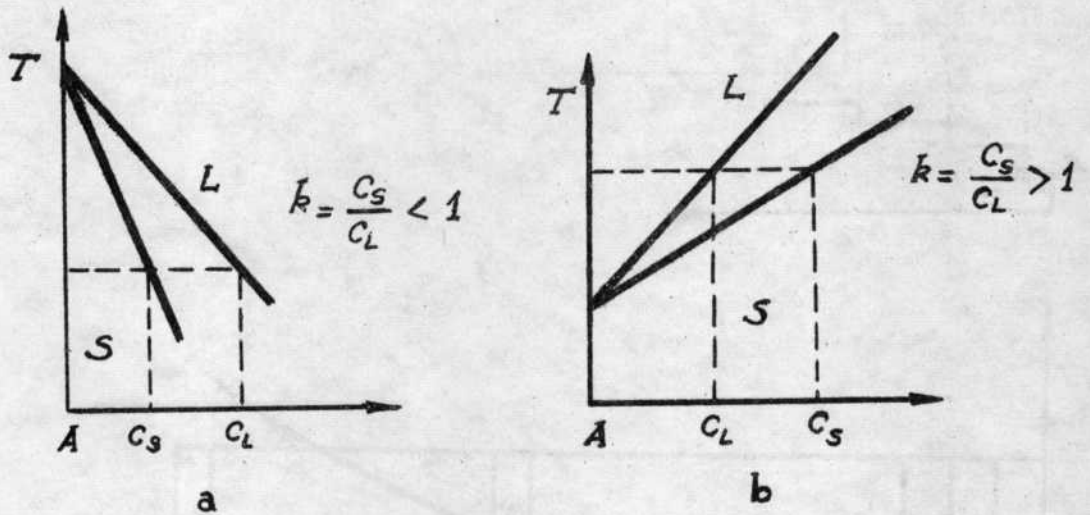


Fig. IV. 8

S = sólido L = líquido C_S = concentración de soluto en el sólido
 C_L = concentración de soluto en el líquido
 k = coeficiente de partición

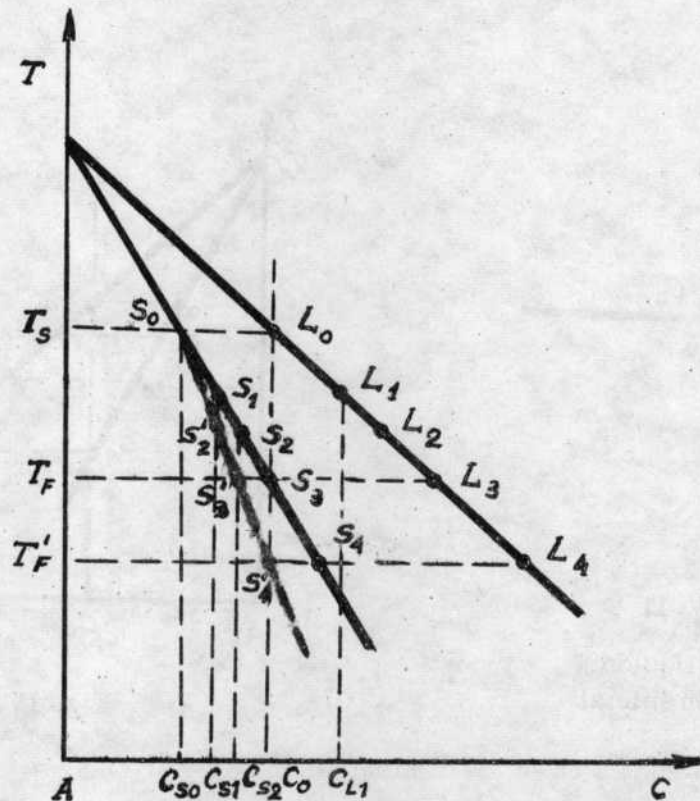


Fig. IV. 9

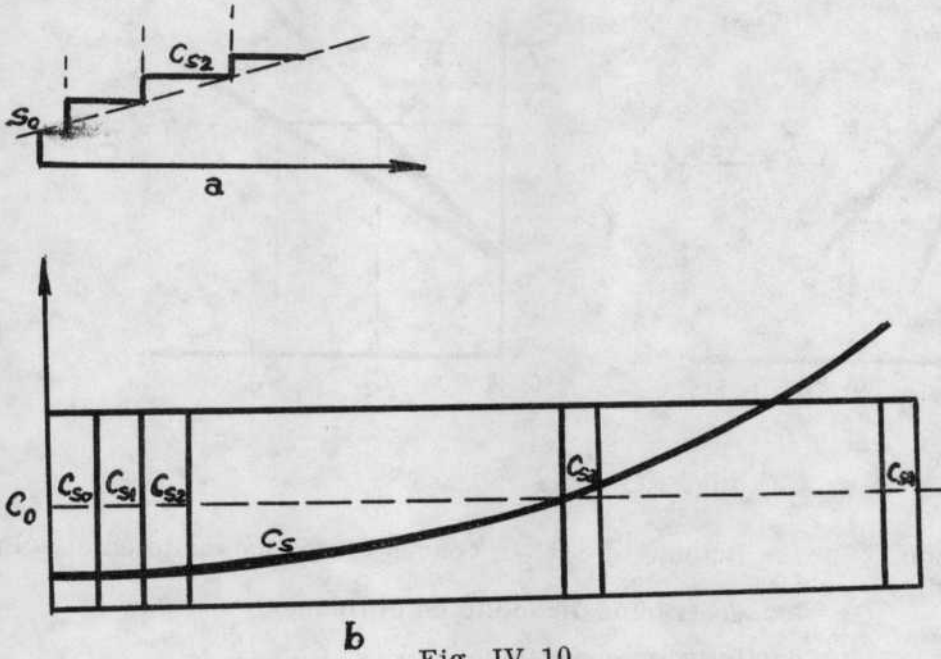


Fig. IV.10

C_S : Concentración de soluto en el sólido

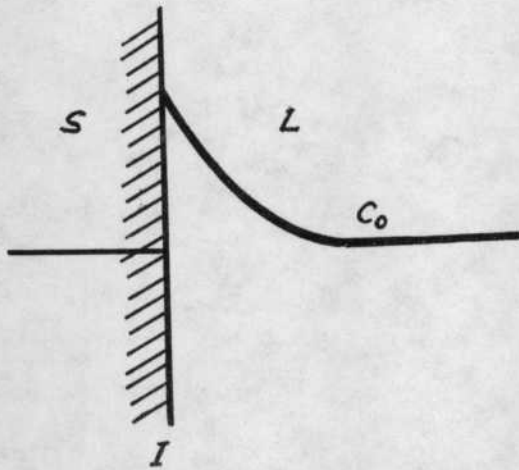


Fig. IV.11

S: sólido L: líquido
 C_0 : concentración inicial
 I: interfase

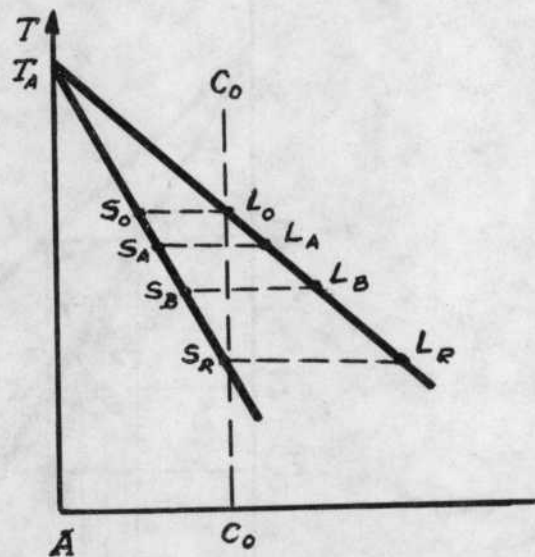


Fig. IV.12

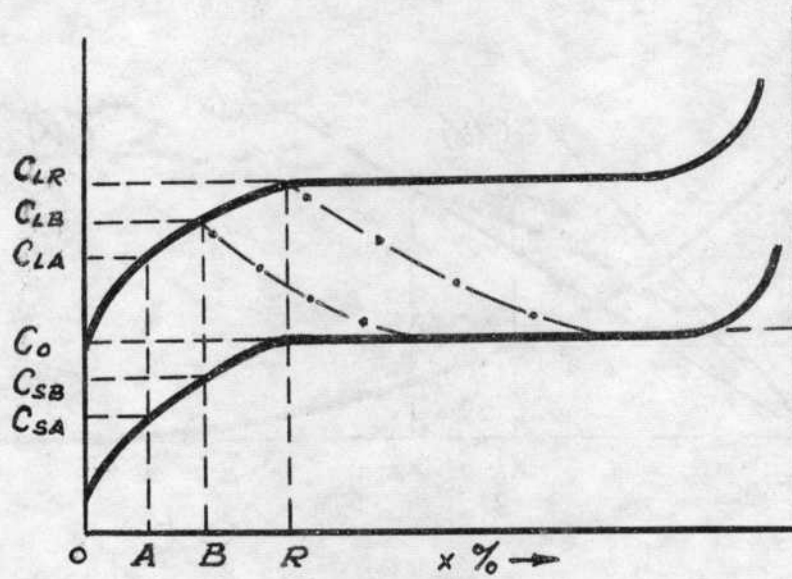


Fig. IV.13

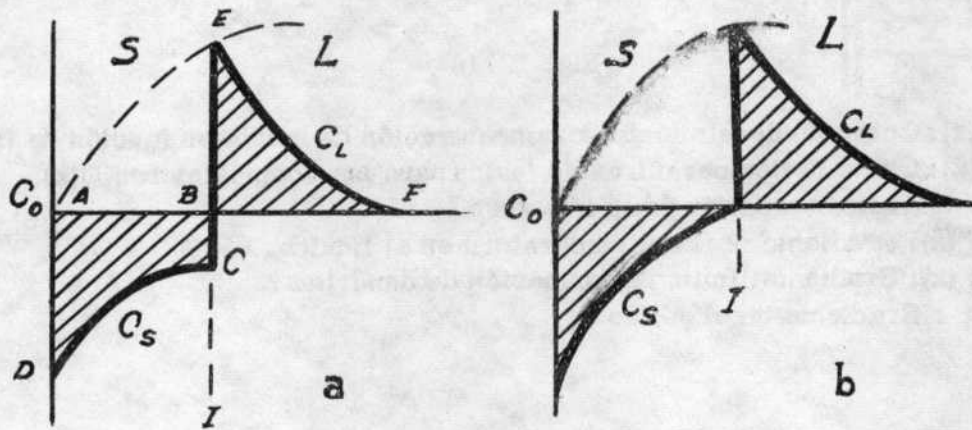


Fig. IV.14

C_0 : concentración inicial
L : líquido

S : sólido
I : interfase

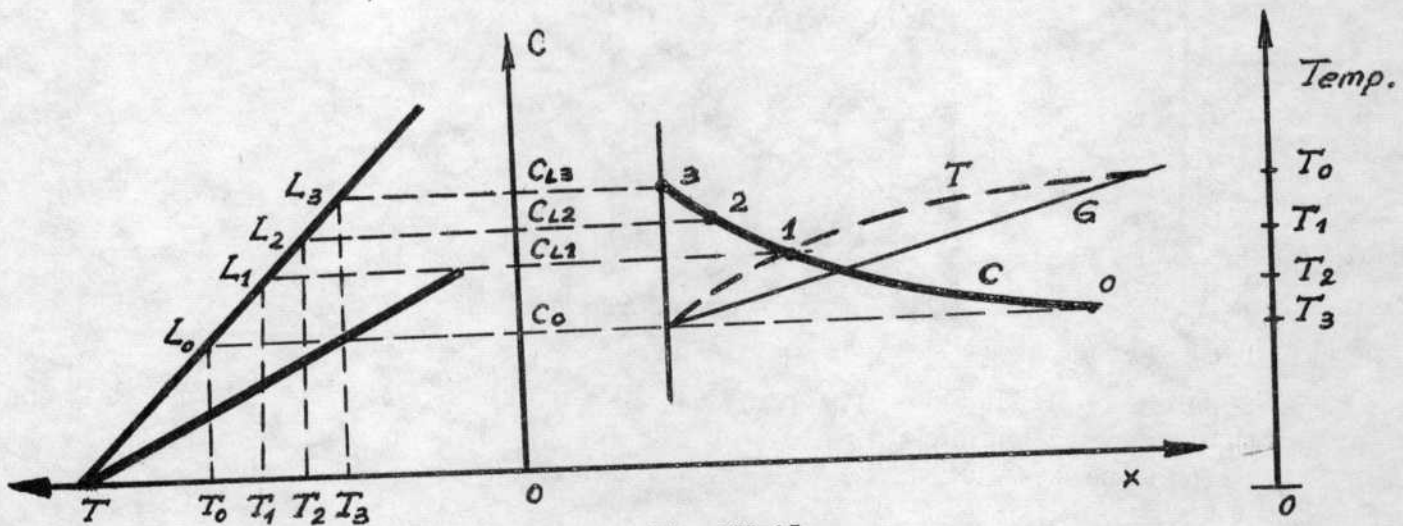


Fig. IV.15

C : curva de decaimiento de la concentración de soluto

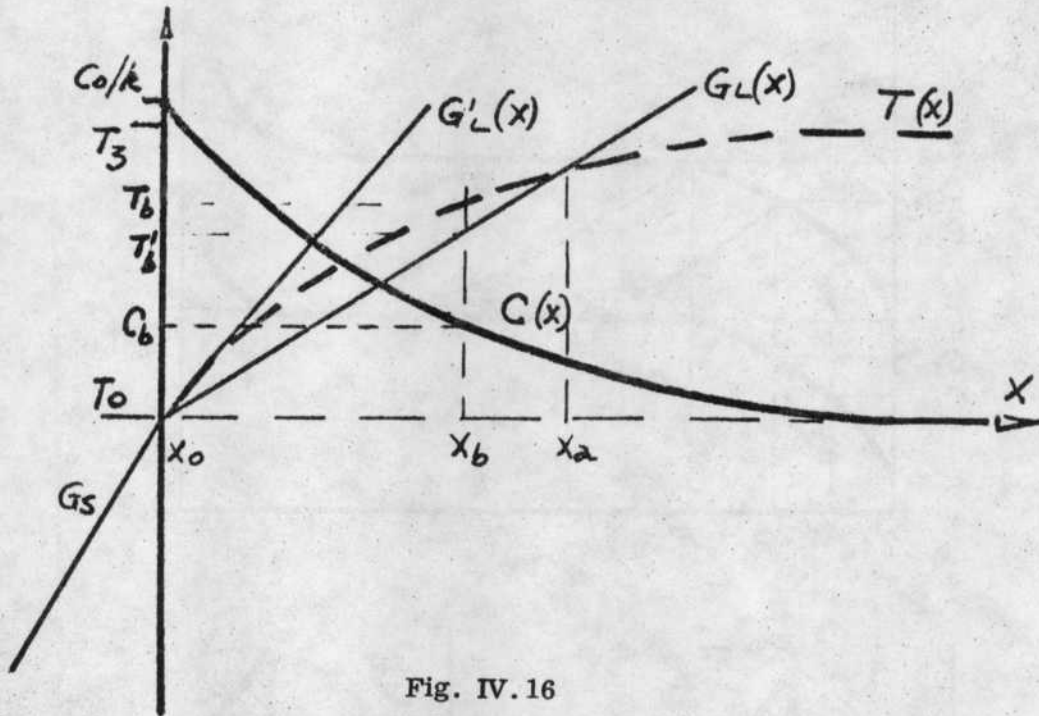


Fig. IV.16

- $C(x)$: Curva de decaimiento de concentración de soluto en función de (x) .
 $T(x)$: Curva de temperaturas de fusión para las composiciones $C(x)$.
 X : Absisas a partir de la interfase.
 $G_L(x)$: Gradiente real de temperatura en el líquido.
 $G'_L(x)$: Gradiente límite de formación de dendritas.
 G_s : Gradiente en el sólido



Fig. IV.17

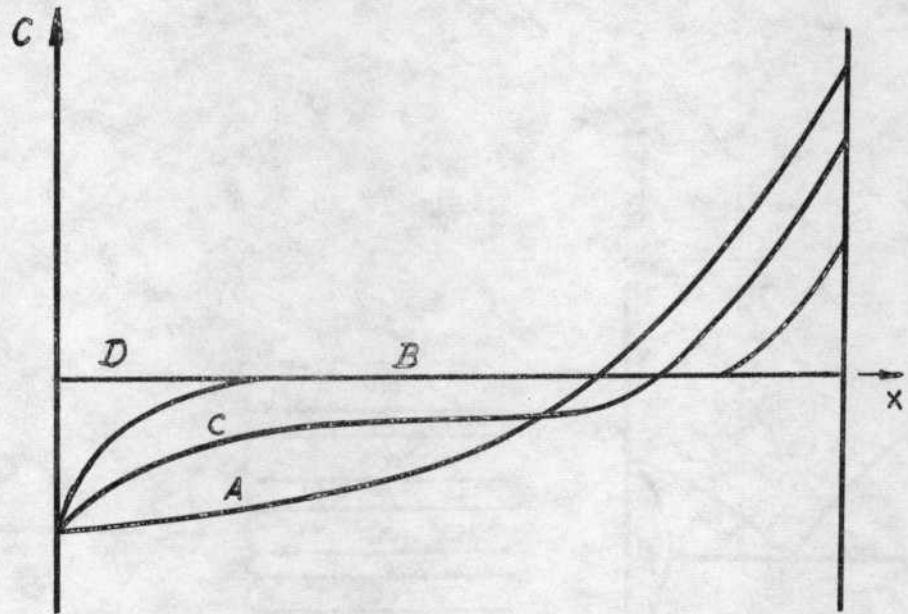


Fig. IV.18

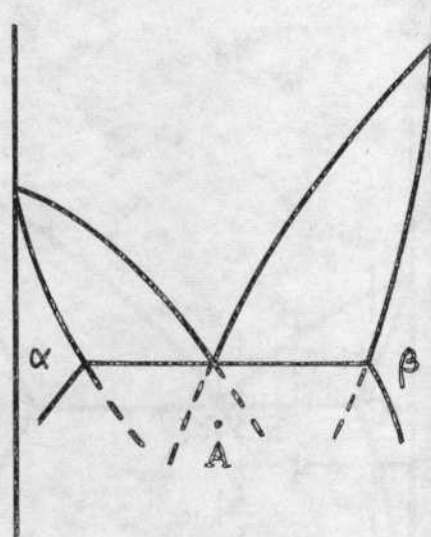


Fig. IV.19

Fig. IV.20

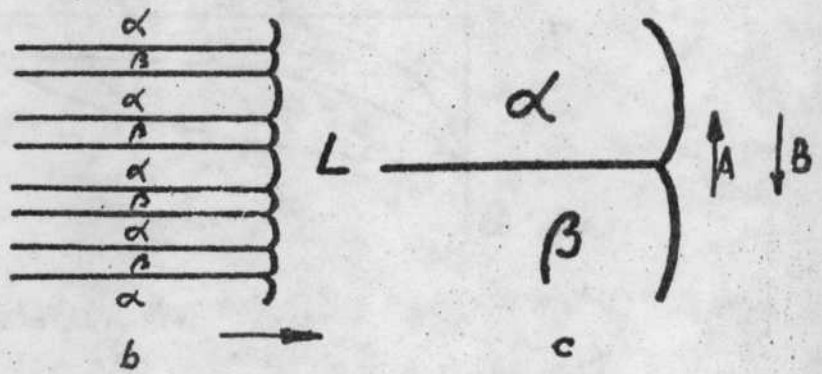
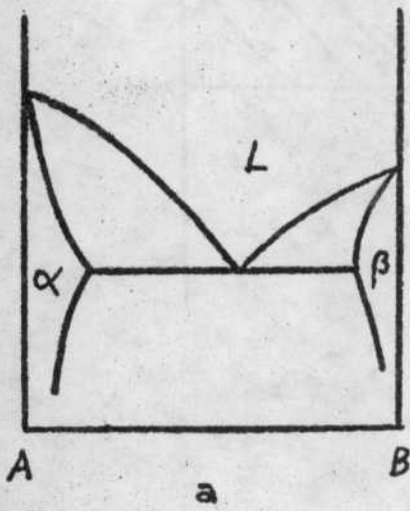


Fig. IV.21

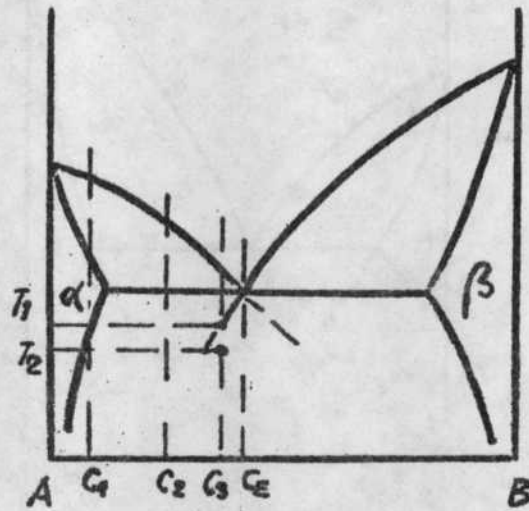


Fig. IV.22

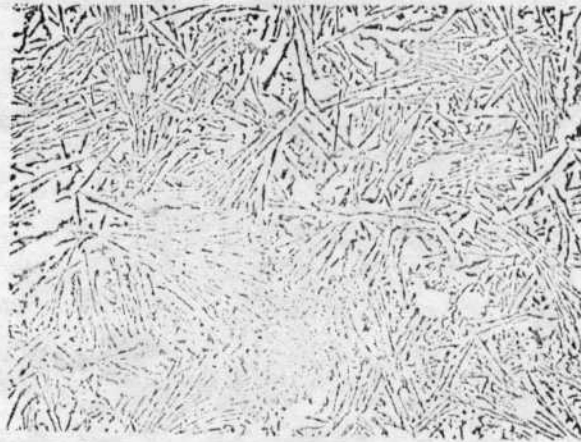


Fig. IV.23

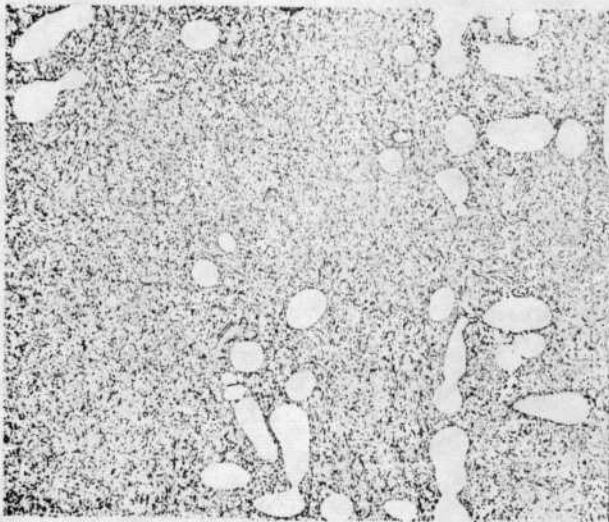


Fig. IV.24

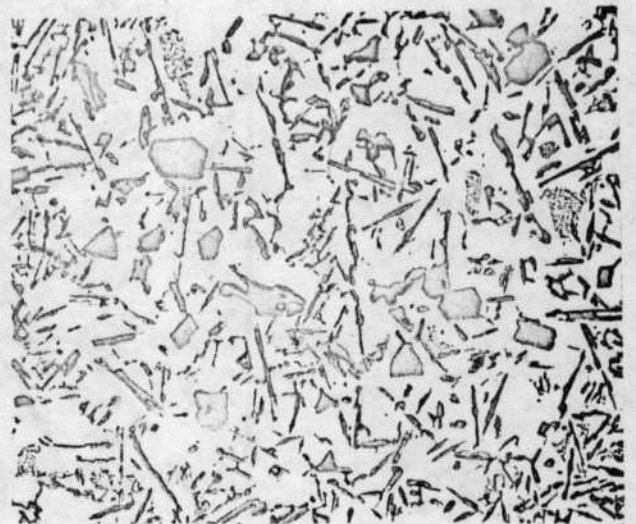
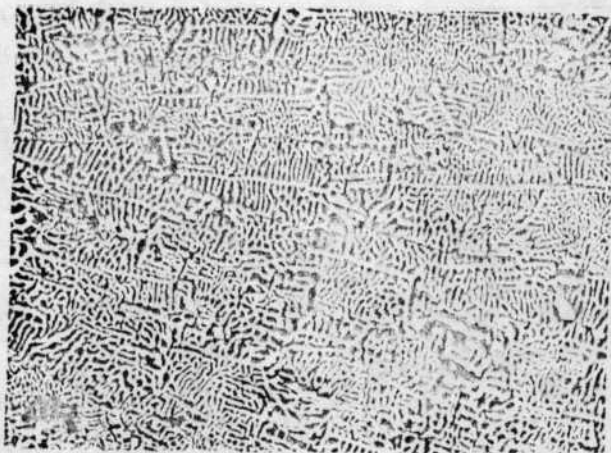
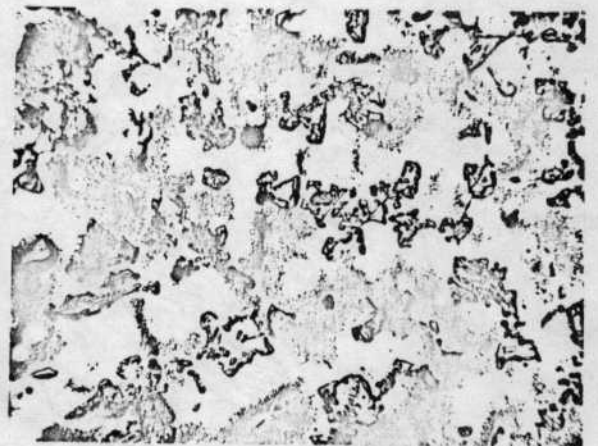


Fig. IV.25



a



b

Fig. IV.26

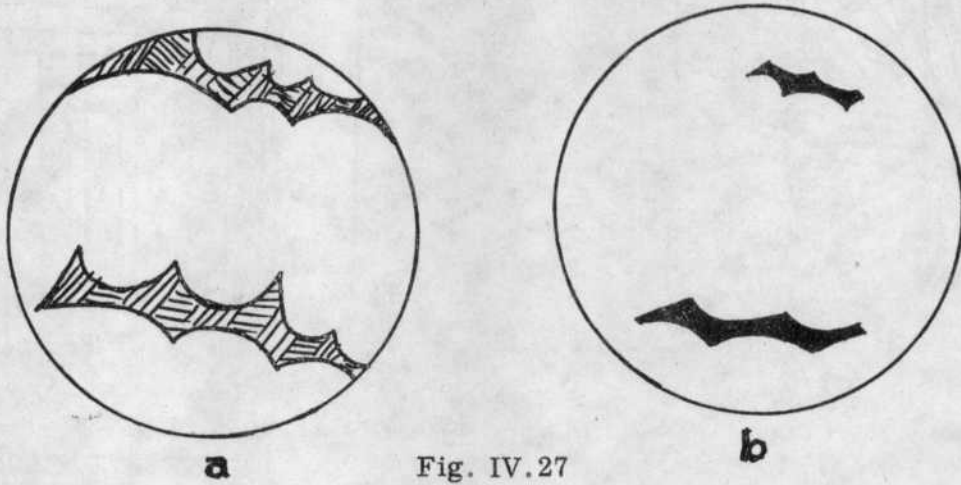


Fig. IV.27

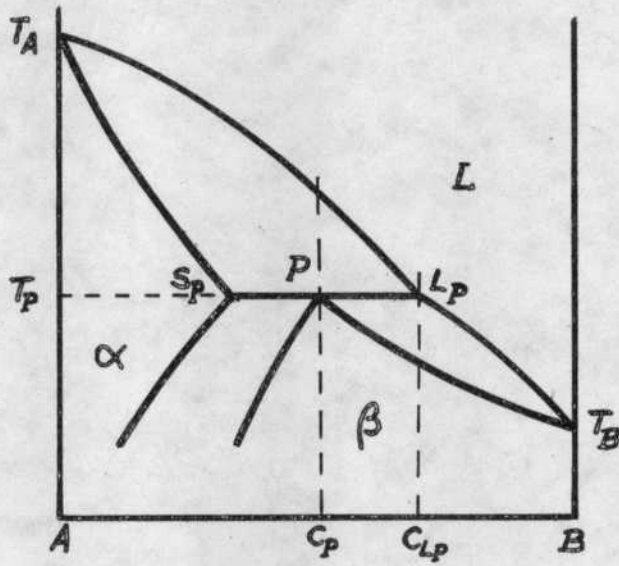


Fig. IV.28

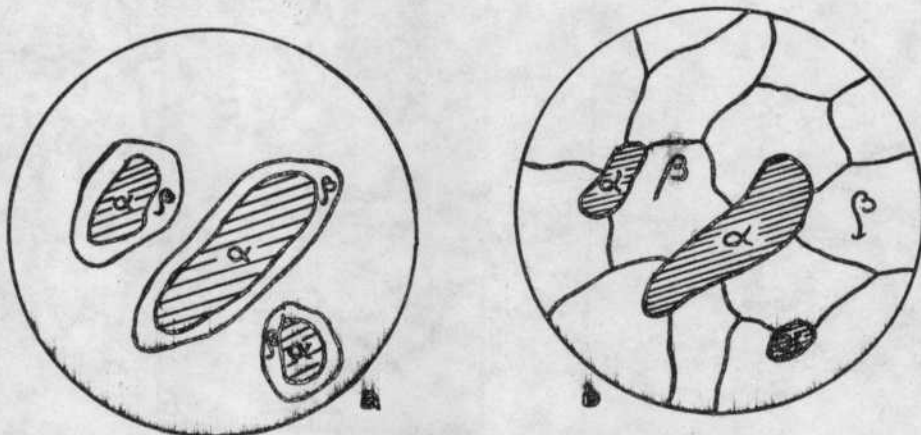


Fig. IV.29

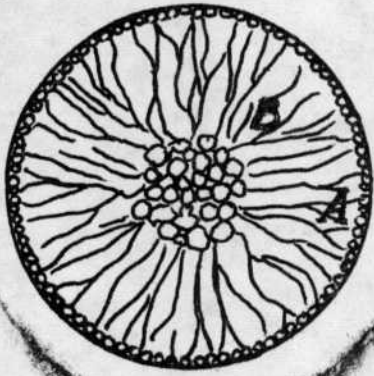
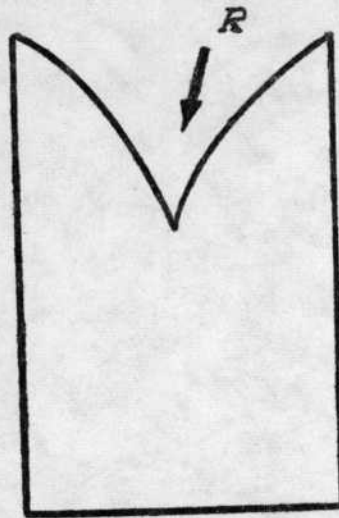
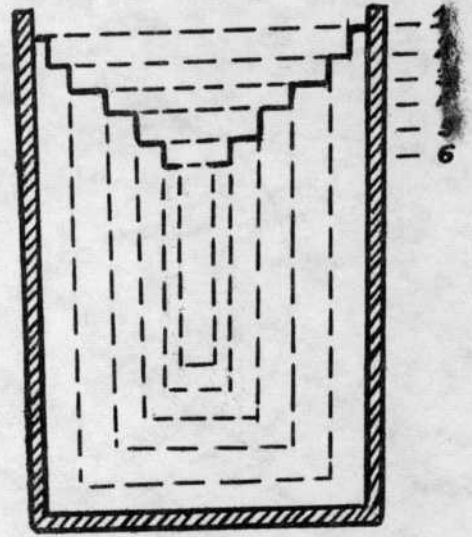


Fig. IV.30

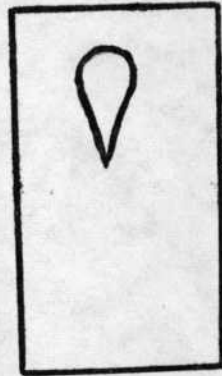


a

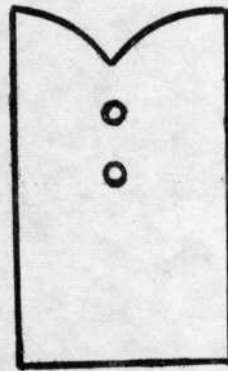


b

Fig. IV.31

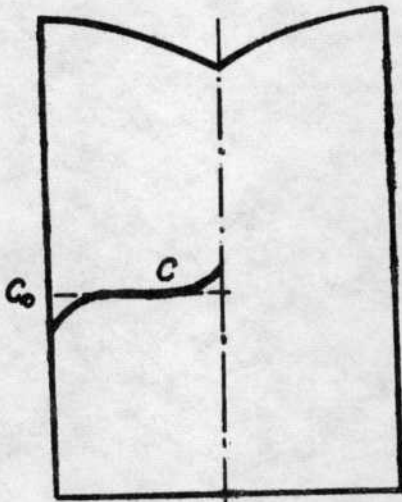


a

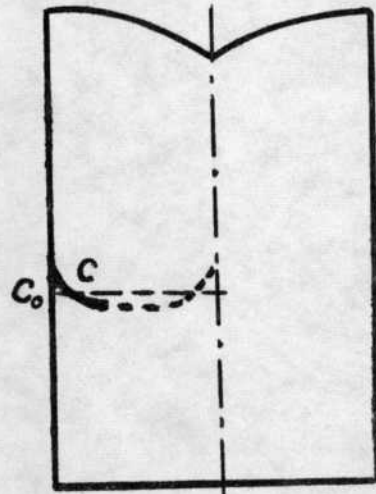


b

Fig. IV.32



a



b

Fig. IV.33

TRANSFORMACIONES EN ESTADO SOLIDO

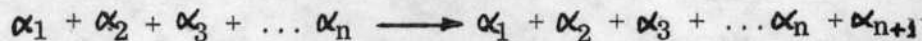
Es bien sabido que para aumentar su dureza, los aceros son "templados" es decir calentados al rojo y enfriados rápidamente. El material obtenido, excesivamente frágil, es sometido a un recocido. (revenido) para mejorar su ductilidad.

Muchos otros materiales con posterioridad a los procesos de formado son sometidos a operaciones consistentes en calentamientos y enfriamientos controlados que reciben el nombre genérico de tratamientos térmicos. La base teórica de dichos tratamientos que forma el tema de "transformaciones en estado sólido" trata de entender los fenómenos generales de los cambios de fase que ocurren en estado cristalino aunque estas no tengan una inmediata aplicación tecnológica.

PRECIPITACION

Esta transformación se puede simbolizar con la expresión $\mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E} + \mathcal{Y}$ figura 5-1.a es decir la aparición de una nueva fase en el sistema. En los diagramas de equilibrio binario ocurre precipitación cuando se pasa de un campo de una fase a un campo de dos fases. Un caso particular es cuando se atraviesa una línea de solvus, figura 5-1.b.

En general para una aliación polifásica se debe cumplir que



Esta transformación se puede estudiar con diferentes técnicas. Metalográficamente es posible detectar la aparición de la nueva fase que se puede revelar, sin ataque, por las características propias de reflectividad, calor, reacción con luz polarizada, o atacándola con reactivos adecuados.

En algunos casos es posible detectar muy pequeñas cantidades de precipitado. Así en Zr la metalografía óptica permite detectar ppm de H debido a que éste forma un hidruro -aún con muy bajas concentraciones de H-. En otros casos como se verá al tratar endurecimiento por precipitación, los precipitados no son resolubles con el microscopio óptico. El microscopio electrónico permite resolver los problemas ligados a la falta de resolución del microscopio óptico y es un elemento de valor inapreciable en el estudio de la precipitación.

Mediante rayos X también es posible detectar la presencia de otra fase cuando ésta supera un cierto % (aproximadamente 5%). Mediante técnicas especiales es posible detectar la precipitación que no se revela con el microscopio óptico.

La fase que precipita tiene un empaquetamiento de átomos diferente de

la fase que le da origen y en consecuencia otro volumen específico. Por esto la transformación irá acompañada de variaciones de volumen, las que se pueden detectar mediante un instrumento llamado dilatómetro. Las muy pequeñas variaciones de longitud de un espécimen son registradas a medida que éste se calienta. Al llegar a una temperatura donde hay una transformación de fase se produce un súbito cambio de dimensión.

Las reacciones pueden también ser detectadas por calorimetría y otros métodos.

NUCLEACION Y CRECIMIENTO

Se vio ya que durante la solidificación una fase líquida da origen a una fase sólida por un proceso de nucleación y crecimiento. Mientras transcurre la solidificación se cumple que Líquido \longrightarrow Sólido + Líquido y ésto es semejante a la precipitación.

En ambos fenómenos la difusión juega un papel muy importante y son válidos los conceptos de nucleación homogénea y heterogénea.

NUCLEACION HOMOGENEA Se diferencia de la nucleación en solidificación en que en la precipitación no solo intervienen la energía libre de cambio de fase y de superficie, sino también la energía elástica que se asocia al cambio de volumen que se produce con la transformación.

La aparición del precipitado crea tensiones en la matriz (o fase que le da origen) y en el precipitado mismo (del mismo modo que átomos extraños crean tensiones en una solución sólida). En las fórmulas de variaciones de energía durante la nucleación aparecerá el término ΔF tensión

$$\Delta F_{\text{total}} = - \Delta F_{\text{volumen}} + \Delta F_{\text{superficie}} + \Delta F_{\text{tensión}}$$

La creación de una nueva fase aumenta la energía del sistema por cuanto exige la creación de una nueva superficie y se deben vencer tensiones de la red.

La forma de los precipitados influye sobre las tensiones que originan. Un precipitado de forma lenticular convenientemente orientado deformará menos la matriz que uno esférico del mismo volumen. La curva de la figura 5-2.a da la función $f(c/a)$ que corresponde a las tensiones ligadas a diferentes formas de precipitado expresadas como variaciones de un elipsoide siendo a el radio y $2c$ su espesor, figura 5-2.b. Este gráfico es válido para el caso en que las tensiones actúan preferentemente en la matriz (es decir que el precipitado se deforma poco). Todo esto indica que los precipitados tenderán a la forma de disco. Hay que notar que estos discos, en la sección de un preparado metalográfico aparecerán como "agujas".

Los precipitados incoherentes por el contrario no crean tensiones y disminuyen su energía superficial disminuyendo el área de interfase. Esto se consigue tendiendo a la forma esférica.

NUCLEACION COHERENTE Es necesario tener también en cuenta la energía ligada a la deformación de la red de ambas fases necesaria para acomodar los parámetros cristalinos diferentes, figura 5-3.

La energía de superficie de las interfases coherentes es pequeña (del mismo modo que la energía de los límites coherentes de macla) y en consecuencia el término $\Delta F_{\text{superficie}}$ de un precipitado coherente es pequeña.

Si un precipitado es incoherente el término $\Delta F_{\text{superficie}}$ aumenta, pero disminuye el término $\Delta F_{\text{tensión}}$. Cuando los precipitados son pequeños la relación superficie-volumen es grande y en consecuencia los precipitados tenderán a ser coherentes ya que eso disminuye en mayor medida el término $\Delta F_{\text{superficie}}$ que lo que aumenta el término $\Delta F_{\text{tensión}}$. Cuando los precipitados son de gran tamaño ocurre la inversa.

MORFOLOGIA

Como ocurre en solidificación la nucleación es homogénea cuando se produce en condiciones de sobreenfriamiento. En las transformaciones en estado sólido el sobre enfriamiento es más fácil de realizar que en la solidificación. Esto se produce, como se verá luego, en las condiciones buscadas para obtener endurecimiento por precipitación.

Cuando la transformación se produce a velocidades relativamente lentas a las temperaturas en condiciones cercanas a las de equilibrio la precipitación se produce en sitios preferenciales. Los límites de grano y las interfases en general actúan como centros de nucleación heterogénea. También actúan del mismo modo las dislocaciones.

A una dada velocidad de enfriamiento puede ocurrir que parte de la precipitación se produzca por nucleación homogénea y parte por nucleación inhomogénea. En las figuras 5-4.a, b y c se ven algunas morfologías de precipitados. La figura 5-4a corresponde a precipitación heterogénea en límite de grano. La figura 5-4.c a una precipitación homogénea y heterogénea.

La precipitación no solo tiende a nuclearse en los límites de grano sino que el crecimiento del precipitado tiende a hacerse a lo largo del límite de grano. De este modo se produce una disminución de energía interfacial. Esto se comprende comparando las figuras 5-5.a y b. En la primera la superficie es proporcional a $L + \pi d$ mientras que en la segunda lo es a $L + \pi d \cdot d$. La superficie ha disminuido en una cantidad proporcional a d .

La forma del precipitado de la figura 5-5 se ha considerado esférico para simplificar el problema. En general la forma depende de la relación entre la energía de la interfase $\alpha-\beta$ y del límite de grano $\alpha-\alpha$. En la figura 5-6 se ve que el ángulo Θ estará dado por la ecuación $\gamma_{\alpha\alpha} = 2 \gamma_{\alpha\beta} \cos \Theta/2$

Hay que tener en cuenta que el ángulo que se observa en las metalografías puede no ser el ángulo Θ de la fórmula como consecuencia de la inclinación del plano de observación con respecto al plano normal al dihedro. Es un problema de metalografía cuantitativa encontrar el ángulo Θ a partir de micrografías.

La figura 5-7 muestra el aspecto que tendrá el precipitado de acuerdo al ángulo Θ . Esto puede tener gran importancia sobre el comportamiento mecánico de la aleación. Una fase con baja tensión superficial tenderá a ser continua del tipo de la figura 5-7 con $\Theta = 15^\circ$, por ejemplo, puede en realidad estar interconectado a lo largo de toda la probeta. Si esta fase tiene malas propiedades mecánicas, puede impartirlas a todo el material. Dos ejemplos importantes son el Bi y el Pb en el Cu y el S en el Fe. Pequeñas cantidades de Bi en Cu lo hacen frágil porque el Bi envuelve los granos de cobre. El Pb en Cu es causa de fragilidad cuando el material se lamina en caliente ya que se halla en los límites de grano ($\Theta = 70^\circ$) y a la temperatura de trabajado funde produciendo un debilitamiento del material. Los latones bifásicos ($\alpha + \beta$) tienen un ángulo $\Theta = 110^\circ$ y en consecuencia pueden ser laminados en caliente. Los latones bifásicos pueden llevar intencionalmente Pb para facilitar el maquinado.

ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACION En 1906 Wilm comprobó que una aleación de Al con 3,5% de Cu y 0,5% Mg templado, presentaba aumento de dureza en un posterior recocido. Este fenómeno fue el origen de las aleaciones termoendurecibles. En 1920 Merica dio una explicación correcta al considerar el endurecimiento como la consecuencia de la precipitación de una fase inestable a partir de una solución sólida sobresaturada. Más adelante Jeffries y Archer; Guinier y Preston arrojaron más luz sobre el endurecimiento por precipitación.

Un número importante de aleaciones, desde el Duraluminio hasta los modernos aceros de ultra resistencia llamados Maraging se endurecen por un mecanismo de precipitación.

ALEACIONES DE Al-Cu.

A temperatura ambiente, en condiciones de equilibrio, la aleación con contenido de Cu entre aproximadamente 0,5 y 5,0% en peso consta de dos fases, $\alpha + \theta$, figura 5-9. Si la aleación se calienta por encima de la temperatura de solvus se tiene una solución sólida alfa. Por enfriamiento brusco se puede impedir la precipitación de la fase θ obteniéndose entonces una solución sólida sobresaturada de cobre en aluminio. Por calentamiento a una temperatura inferior a la de solvus se puede provocar la precipitación del cobre en exceso.

La cinética del endurecimiento se puede ver en la figura 5-10. Las curvas indican la variación de dureza en función del tiempo a varias temperaturas. A medida que la temperatura disminuye, el máximo de dureza se corre hacia tiempos crecientes.

En una primera explicación se pensó que los precipitados podrían impedir el deslizamiento interrumpiendo los planos de slip como si fueran chavetas, figura 5-11.

Si esto fuera correcto cualquier aleación susceptible de precipitar presentaría este fenómeno de aumento de resistencia mecánica, y esto no es así. Guinier y Preston comprobaron independientemente el uno del otro que el fenómeno de precipitación es más complejo, y que para el Al-Cu presenta diversas etapas. Ellos y otros investigadores estudiaron el fenómeno y concluyeron lo siguiente. Para una aleación de 3% de Cu envejecida a 130°C se observa primero enriquecimiento de cobre en algunos planos $\{001\}$. Estas zonas enriquecidas en Cu reciben el nombre de "zonas de Guinier Preston I" o GP I. Posteriormente se observa un ordenamiento en las zonas que reciben entonces el nombre de GP II/.

La tercera etapa consiste en la formación de un precipitado de composición Al_2Cu , pero de interfase coherente con la matriz. Este precipitado se designa Θ' . La última etapa es la formación de un precipitado Al_2Cu incoherente. En la figura 5-12 se muestran esquemas simplificados de las etapas a) de solución sólida sobresaturada, b) precipitado coherente y c) precipitado incoherente.

Según el contenido de Cu y la temperatura a que se realiza el envejecimiento pueden o no aparecer todas las etapas citadas. Esto indica que la aparición de una etapa no está ligada a la presencia de la precedente. Así por ejemplo una aleación de 2% de Cu envejecida a 220°C presenta como primera etapa la fase Θ' , mientras que una aleación con 4% de Cu envejecida a 190°C comienza formando GP II.

Estas modificaciones estructurales van acompañados de cambios en las propiedades. La figura 5-10 muestra las variaciones de dureza en función del tiempo para diferentes temperaturas de recocido. El máximo de dureza corresponde a la presencia de zonas GP II.

Se sabe que un aumento de resistencia mecánica es producido, cuando de alguna manera se impide el desplazamiento de las dislocaciones.

La figura 5-13 ilustra de que modo los precipitados dificultan este desplazamiento. Cuando las dislocaciones encuentran un obstáculo es necesario aumentar la tensión aplicada para que lo superen. Las dislocaciones pueden "cortar" los precipitados o rodearlos.

La tensión necesaria para que una dislocación pase a través de partículas separadas por una distancia x está dada por la fórmula $\tau \sim \frac{2Gb}{x}$

Esto proviene del hecho que una tensión τb actuando sobre una dislocación puede imprimirle una cobertura de radio R tal que :

$$R \sim \frac{G \cdot b}{2\tau}$$

Cuanto menor es x mayor es la tensión necesaria para curvarla y en consecuencia mayor será la resistencia mecánica. Hay una distancia óptima en que se obtiene máxima dureza -ya que para distancias menores las dislocaciones cortan los precipitados- y para distancias mayores se vio que disminuye σ .

Para obtener un aumento de resistencia mecánica es entonces necesario, en términos generales realizar primero la solubilización de los precipitados que pueden existir a temperatura ambiente -la temperatura de solubilización debe controlarse cuidadosamente- En el caso del Al-Cu, figura 5-9 por ejemplo la pendiente suave de la curva de solvus entre 4 y 5% hace que una temperatura inferior a la de solvus se traduzca en una no despreciable pérdida de resistencia mecánica como consecuencia de quedar Al_2Cu sin solubilizar. Por otra parte un exceso de temperatura puede producir la fusión parcial de la aleación. Esto es aún más posible si se parte de una pieza fundida que presenta eutéctico como consecuencia de la segregación que se produce durante la solidificación. Así por ejemplo para una aleación 2014 (4,4% Cu; 0,8% Si; 0,8% Mn; 0,4% Mg) la temperatura de solubilización se halla entre 925 ° y 945 ° F siendo la temperatura de transformación eutéctica 950 ° F.

La fusión del eutéctico da lugar a porosidad y fragilidad y el defecto no puede ser corregido por tratamiento térmico posterior.

El tiempo necesario para homogeneizar una aleación está dado por la fórmula $t \sim \frac{x^2}{D}$ donde x es del orden de magnitud de la distancia entre las zonas más ricas y menos ricas en soluto y D es el coeficiente de difusión del soluto en la aleación.

El templado debe realizarse con una velocidad de enfriamiento tal que pueda impedir la precipitación. Esto se realiza generalmente sumergiendo las piezas en agua. Como consecuencia del enfriamiento brusco pueden surgir tensiones y deformaciones y eventualmente rotura. Al mismo tiempo la velocidad de enfriamiento tiene influencia sobre la resistencia a la corrosión; un enfriamiento lento puede originar susceptibilidad a la corrosión intergranular.

La precipitación se puede realizar a temperatura ambiente o a temperaturas superiores en cuyo caso se utilizan hornos adecuados. Las temperaturas son relativamente bajas y la transmisión calórica no se efectúa por radiación sino por convección; en consecuencia para tener homogeneidad de temperatura los hornos están provistos de ventiladores.

CINETICA DE LA REACCION

Se ha visto que la precipitación se retarda a medida que disminuye la temperatura de recocido. Volviendo a la figura 5-10 se ve que para menores

temperaturas hay un corrimiento del máximo de dureza hacia tiempos crecientes. Veremos por qué.

La velocidad de precipitación depende de las velocidades de nucleación y crecimiento de los precipitados. Como ya vio en el tema de solidificación, la velocidad de nucleación depende del grado de ~~sob~~enfriamiento. Para temperaturas muy poco por debajo de la línea de solvus la velocidad de nucleación es baja y aumenta al disminuir la temperatura. La nucleación responde a una ley, graficada en la figura 5-14, que presenta un máximo para una temperatura dada.

El otro factor a considerar es la velocidad de crecimiento de los núcleos estables. Esta velocidad está dada por dos factores, la velocidad con que difunden los átomos en la aleación, proporcional a D y el gradiente de concentración entre la solución sólida y el precipitado, factor proporcional a dc/dx . Si se supone que la concentración en la interfase es la de equilibrio, las figuras 5-15 muestran la diferencia de gradiente de composición para temperaturas diferentes.

A su vez los coeficientes de difusión que indican la velocidad con que se produce el transporte de átomos es altamente dependiente de la temperatura. D crece con la temperatura porque ésta al aumentar la amplitud de vibración de los átomos en la red aumenta la posibilidad de saltos de átomos a posiciones vecinas.

La figura 5-16 muestra como para una temperatura dada hay una máxima velocidad de crecimiento.

METALOGRAFIA

Las aleaciones en estado de equilibrio presentan una estructura bi o polifásica. En los casos de aleaciones fundidas de composición tal que no debiera existir eutéctico, este puede aparecer por efecto de la segregación durante la solidificación. La solubilización hace desaparecer toda, o parte de la fase responsable del endurecimiento, según sea la concentración de la aleación o temperatura del tratamiento térmico.

El precipitado que se produce en las condiciones de máximo endurecimiento no puede ser resuelto con el microscopio óptico. Cierta diferencia de comportamiento respecto a los reactivos de ataque permite sin embargo reconocer la solución sobresaturada de la aleación precipitada. Algunas aleaciones tienen tendencia a precipitar en forma grosera en límites de grano, figura 5-17. Esto no es conveniente porque este precipitado no mejora las propiedades mecánicas y sí sustrae soluto disminuyendo la concentración efectiva de la solución. Esta tendencia se puede evitar agregando pequeñas cantidades de un tercer elemento aleante. En las aleaciones de Cu-Be por ejemplo se usan, pequeñas cantidades de Ni o Co.

CONCLUSION

Si bien la teoría del endurecimiento por envejecimiento es simple, en la realidad, el diseño o elección de una aleación termoendurecible está ligado a un cierto número de dificultades prácticas. Así por ejemplo la elección de una aleación para ser usada en el avión supersónico "Concorde" exigirá una resistencia mínima dada a 130 ° C durante 10.000 hs. Una aleación fue por ejemplo rechazada porque debido al tiempo necesario de envejecimiento, se producirá excesiva difusión de Cu en las chapas de protección contra la corrosión. Esto disminuye la resistencia del material a la corrosión.

TRANSFORMACIONES PERLITICA, BAINITICA Y MARTENSITICA

Caso del acero

Se denomina acero una aleación de Fe y C hasta 1,7% en peso, que puede o no tener agregado de otros elementos aleantes.

El diagrama Fe-C que nos interesa, figura 5-18 presenta como fases terminales una solución sólida intersticial de Fe y C llamada "ferrita" o "hierro α " y el carburo de hierro, Fe₃C o "cementita".

Para el Fe puro por encima de 910 ° C la fase estable es de estructura fcc y recibe el nombre de "austenita" fase γ o hierro γ . Con tenores crecientes de carbono disminuye la temperatura a que toda la aleación se transforma en fase γ . Para un contenido de carbono de 0,8% hay una transformación eutectoidea. La austenita, por enfriamiento (bajo ciertas condiciones que se precisarán más adelante pero que corresponden a las de enfriamiento ordinario) da un agregado de ferrita y cementita llamado "perlita", figura 5-19. Esta es la temperatura más baja del dominio γ monofásico: 723 ° C.

La línea isotérmica que pasa por ese punto se designa A₁. Para velocidades finitas de enfriamiento y calentamiento la temperatura de transformación sufre un desplazamiento hacia temperaturas mayores cuando se calienta; la temperatura se denomina entonces A_{c1} y hacia temperaturas menores cuando se enfría A_{f1}.

La solubilidad máxima de la fase carbono en la austenita es 1,7% en peso a 1147 ° C. La máxima solubilidad en fase α es de 0,02% a 723 ° C.

Dejaremos de lado la transformación peritética y la transformación eutéctica que aparecen en el diagrama. Esta última se verá en el tema siguiente.

En condiciones de equilibrio las estructuras resultantes estarán dadas por el diagrama de fase. Pero si un acero de composición eutectoide, por ejemplo, se enfría a diferentes velocidades desde una temperatura mayor que

723 °C se pueden observar diferentes estructuras y propiedades mecánicas.

Si bien la mayoría de las estructuras que se observan en la práctica se originan en procesos de enfriamiento continuo, esto no permite relacionar las estructuras con las temperaturas a las cuales se producen. Esto es debido a que en un enfriamiento continuo se producen mezclas de estructuras originadas a temperaturas diferentes.

Por esto, para saber que estructura aparece a una temperatura dada el enfriamiento continuado se reemplaza por un tratamiento isotérmico. La probeta se mantiene durante cierto tiempo en dominio de fase γ hasta obtener una estructura lo más cercana posible al equilibrio y luego se sumerge en un baño a la temperatura que quiere estudiar. En las figuras 5-19, 20 se ven las estructuras formadas a diferentes temperaturas a) Perlita gruesa b) Perlita fina, c) Bainita superior, d) bainita inferior.

A altas temperaturas se forma perlita. Entre 500 °C y 230 °C se forman estructuras intermedias llamadas "bainita". Por debajo de 230 °C aparece "martensita".

Los tratamientos isotérmicos permiten también conocer la cinética de la transformación. Para ello cada probeta se mantiene un tiempo diferente en el baño a la temperatura que se quiere estudiar y luego se sumerge rápidamente en agua fría. Se observa al microscopio y se cuenta el porcentaje de la probeta que ha sufrido la transformación.

Si esto se grafica en coordenadas temperatura vs. longitud del tiempo se tiene el llamado diagrama TTT (tiempo-temperatura-transformación) o diagrama isotérmico o curvas C. La figura 5-21 es el diagrama TTT para un acero de composición eutectoide.

En las transformaciones perlítica y bainítica se observa que, luego de un cierto tiempo necesario para la nucleación la reacción progresa continuamente en función del tiempo.

La transformación martensítica tiene características diferentes. Solo se genera por debajo de una dada temperatura llamada M_s . Para aceros con 0,8% C esta temperatura es aproximadamente 230 °C.

Por debajo de esa temperatura un dado por ciento de martensita aparece en forma casi instantánea. Cuanto más baja es la temperatura a que se hace el tratamiento isotérmico, mayor es el % transformado. Una vez producida la transformación en forma casi instantánea esta se detiene y no progresa en función del tiempo.

Esta diferencia de comportamiento justifica la clasificación de las transformaciones de fase en a) que se producen con difusión (perlita, bainita, precipitación), llamadas también transformaciones por nucleación y crecimiento y b) Transformaciones sin difusión, o martensíticas.

El diagrama TTT permite, en consecuencia conocer cuales son las estructuras que se originan a diferentes temperaturas y permite inferir mediante que tratamiento isotérmico es posible tener una determinada estructura.

Si desamos conocer la velocidad de enfriamiento necesaria para obtener una estructura dada, por ejemplo, una estructura totalmente martensítica el diagrama ya no es útil puesto que sólo ha sido obtenido por tratamientos isotérmicos y no permite interpolaciones. No obstante, permite cierto tipo de predicciones; si, por ejemplo, en la nariz la transformación comienza en 10 segundos, un enfriamiento que llegue en 10 segundos a la temperatura de la nariz no sufrirá transformación ya que parte de ese tiempo ha transcurrido a temperaturas superiores donde el comienzo de la transformación requiere más tiempo.

Para prever las estructuras que aparecen conociendo la velocidad de enfriamiento se necesitan los diagramas de enfriamiento continuo. Para ello la probeta se enfría a una velocidad controlada, luego de cierto tiempo se temple y examina la estructura resultante, como en el caso del diagrama TTT.

Por el razonamiento ya visto se comprende que la curva de enfriamiento continuo está siempre corrida hacia tiempos cacientes con respecto a la curva TTT. En la figura 5-22 se ve la curva de enfriamiento continuo superpuesta a la curva TTT para un acero eutectoide.

TRANSFORMACION PERLITICA

La transformación perlítica es una transformación eutectoide. Hay otras aleaciones que presentan transformaciones eutectoideas de interés práctico (p.ej. bronce al aluminio), sin embargo nos referiremos al sistema Fe-C por ser el mayor interés.

La transformación eutectoidea presenta varios problemas interesantes.

En particular se estudia:

- a) Morfología
- b) Cinética de nucleación y crecimiento
- c) Propiedades

a) Morfología- los problemas que presenta la morfología son en parte similares a los de la formación de eutecticos laminares a partir de un líquido. Hay indicios que la perlita puede originarse en una placa de ferrita o de cementita. El crecimiento de una placa de cementita, por ejemplo empobrece la zona circundante en carbón, permitiendo la nucleación de ferrita. Luego ambas crecen simultáneamente y por entrecruzamiento pueden dar origen a una colonia de perlita.

El crecimiento se produce por difusión de carbono de la austenita a las zonas que enfrentan la cementita, figura 5-23.

En realidad hay varios caminos para la difusión, a saber, a través de la austenita, a través de la ferrita o a través de la interfase austenita-perlita. Sin embargo los experimentos muestran que para aceros comerciales no aleados la difusión se produce en la austenita. Sin embargo para aceros de alta pureza la perlita crece 50 veces más rápido que en un acero comercial, (para igual valor de espaciado interlaminar). No existe hasta ahora una explicación convincente del fenómeno.

Como para los eutécticos hay una disminución del espesor de las láminas a medida que disminuye la temperatura a que se produce la reacción. Esto se puede explicar en base a que a menor temperatura disminuye la velocidad de difusión del carbono y en consecuencia este puede recorrer menores distancias en el mismo tiempo. Por otra parte la distancia interlaminar tiende a ser lo mayor posible para que la energía de superficie ligada a la interfase α -Fe₃C sea mínima- La distancia interlaminar es un compromiso entre ambos factores.

En un acero eutectoide la perlita se nuclea heterogéneamente en los límites de grano austenítico creciendo como nódulos formados por una o varias colonias, figura 5-24 (una colonia es un conjunto de láminas aproximadamente paralelas de ferrita y cementita).

La interfase perlita-austenita es incoherente y a temperatura constante avanza a velocidad constante. La diferencia de espaciado en diferentes colonias que se observa cuando se examina una superficie metalográfica se debe al diferente ángulo que forman las láminas de las colonias con respecto a la superficie de la probeta del como se ve en la figura 5-25. La separación entre láminas d, es la misma para ambas colonias; sin embargo la separación observable d' en la colonia de la derecha parece mayor.

b) Cinética de la transformación - Está determinada por la velocidad de nucleación N y la velocidad de avance de la interfase. Ambas son función de la temperatura. Como se discutió precedentemente para el fenómeno de precipitación, la velocidad de nucleación en función de la temperatura responde a una curva como la de la figura 5-14 . Asimismo se vio que la velocidad de crecimiento está ligada al producto $D \cdot (dc/dx)$.

Ambas curvas explican la forma C de las curvas TTT para el acero eutectoideo de la figura 5-21 que se estudio precedentemente. Se observa también que el tiempo necesario para completar la transformación es menor a alta temperatura que a baja temperatura.

c) Propiedades de la perlita - Para un acero eutectoideo, las propie-

dades mecánicas dependen del espaciado de las láminas. La relación dureza vs. espaciado se ve en la figura 5-26.

TRANSFORMACION BAINITICA - A temperaturas intermedias entre las transformaciones martensítica que se produce a baja temperatura y perlítica ya vista se produce una transformación que posee características intermedias y que es llamada bainítica. Se caracteriza por crecer en forma acicular de modo semejante a la martensita y por progresar por difusión. Los carburos son Fe_3C como para la perlita.

Tiene importancia para cierto tipo de aceros aleados en que por enfriamiento continuo se obtiene una estructura de bainita inferior que posee mejores propiedades mecánicas que la perlita. Según la temperatura de transformación se reconocen dos tipos de bainita llamadas superior (con aspecto de plumas) e inferior (acicular), figura 5-27.

En algunos aspectos las propiedades mecánicas de la bainita superior son menos convenientes que la perlita fina (resistencia a la fatiga). Las propiedades de la bainita inferior son semejantes a las de martensita revenida.

TRANSFORMACION MARTENSITICA

La transformación martensítica se produce por un movimiento cooperativo de átomos, esto quiere decir que muchos átomos en forma casi simultánea sufren *pequeños desplazamientos que se traduce en una modificación de la estructura cristalina del material. El fenómeno tiene cierta semejanza al maclado en lo que a movimiento cooperativo se refiere.* Se diferencian en la fuerza motriz que las originan.

La nueva fase tiene además el aspecto acicular de las maclas, figura 5-28. Este aspecto acicular corresponde, en realidad, a la intersección con el plano de observación metalográfico y, como el caso de las maclas, la forma de la nueva fase en tres dimensiones es lenticular.

La velocidad de crecimiento de las "agujas" es mucho mayor que para transformaciones por difusión -(el crecimiento lineal de una placa se aproxima a la velocidad del sonido). En el escaso tiempo en que transurre la reacción no hay posibilidades de cambio de composición química y en consecuencia la martensita tiene idéntica composición que la austenita que le da origen. Este alto grado de sobresaturación en carbono introduce distorsiones en la red que de cúbica de cuerpo centrado pasa a ser tetragonal de cuerpo centrado, figura 5-29. La figura 5-30 muestra como aumenta la tetragonal de la martensita con contenidos crecientes de carbono.

Ya se dijo que para una temperatura dada la austenita de los aceros corrientes se transforma hasta un dado por ciento en forma casi instantánea y luego la reacción se detiene. Para que progrese es necesario descender *más aun la temperatura*.

PROPIEDADES DE LA MARTENSITA

En aceros, la martensita se caracteriza por la alta dureza y baja ductilidad con respecto al mismo material que presenta otras estructuras. La figura 5-31 muestra la variación de dureza en función del % de C para aceros que han sufrido diferentes porcentajes de transformación. No se conoce con exactitud las razones de la elevada dureza aunque esta puede deberse a la dificultad de desplazamiento de las dislocaciones a través de un material sumamente tensionado, o de las interfases de las agujas de martensita. Ninguna teoría es totalmente satisfactoria.

REVENIDO DE LA MARTENSITA

Los aceros con contenidos de carburo superior a 0,3% son muy raramente usados en estado templado debido a su fragilidad. Para eliminar esto se los somete a un recocido que recibe el nombre de "revenido". Esto va acompañado de pérdida de dureza, en la figura 5-32 se observan las durezas que se alcanzan luego de un revenido de 1 hora en función de la temperatura para 3 aceros de diferente tenor de carbono.

Durante este tratamiento se producen transformaciones en el material, fundamentalmente la precipitación de carburos. De este modo la fase metaestable a temperatura ambiente, martensita tiende a descomponerse en las fases estables ferrita y carburo. El fenómeno es dependiente del tiempo y la temperatura.

En revenidos de duración normal, según sean las temperaturas a que se realicen se pueden reconocer las siguientes transformaciones.

Entre 100° y 200°C la martensita se hace fácilmente atacable con los reactivos metalográficos aunque los carburos no son resolubles con el microscopio óptico. Mediante rayos X se puede seguir las modificaciones de los parámetros de la red, figura 5-33. A medida que aumenta la temperatura el valor de c/a se acerca a la unidad. A 200°C el valor es muy cercano a 1 y la martensita de alto carbono se ha descompuesto en martensita con 0,25% C y un carburo que no es cementita, sino una fase de transición llamado carburo ϵ de estructura hexagonal compacta. Esta precipitación va acompañada de un ligero aumento de dureza.

El revenido entre 200° y 260°C produce un comienzo de pérdida de dureza aunque no hay cambios marcados de estructura.

Entre 260° y 360°C comienzan a aparecer en los diagramas de rayos X las líneas que caracterizan la cementita. En este rango hay una marcada caída de dureza. Los carburos no son resueltos con el microscopio óptico.

A medida que aumenta la temperatura hasta 723° C el tamaño de los

carburos aumenta y por encima de 650°C son fácilmente resolubles con el microscopio óptico.

La precipitación de los carburos depende de la difusión del carbono. La energía de activación del fenómeno es alta y en consecuencia la temperatura tendrá más influencia que el tiempo en la cinética del proceso. Un pequeño aumento de temperatura será equivalente a un gran aumento de tiempo. De allí porque los fabricantes de aceros dan las temperaturas de revenido como dato operativo. El permanecer 1 hora o varias horas a esa temperatura solo produce diferencias menores.

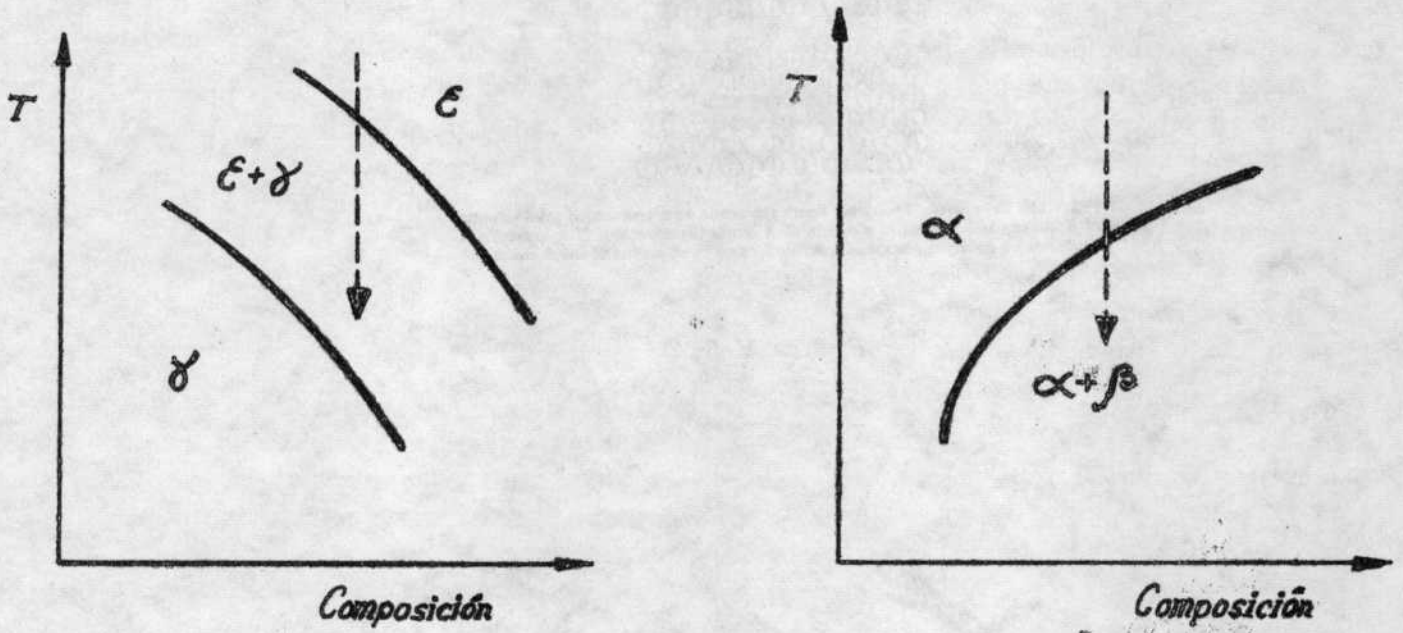


Figura V-1.

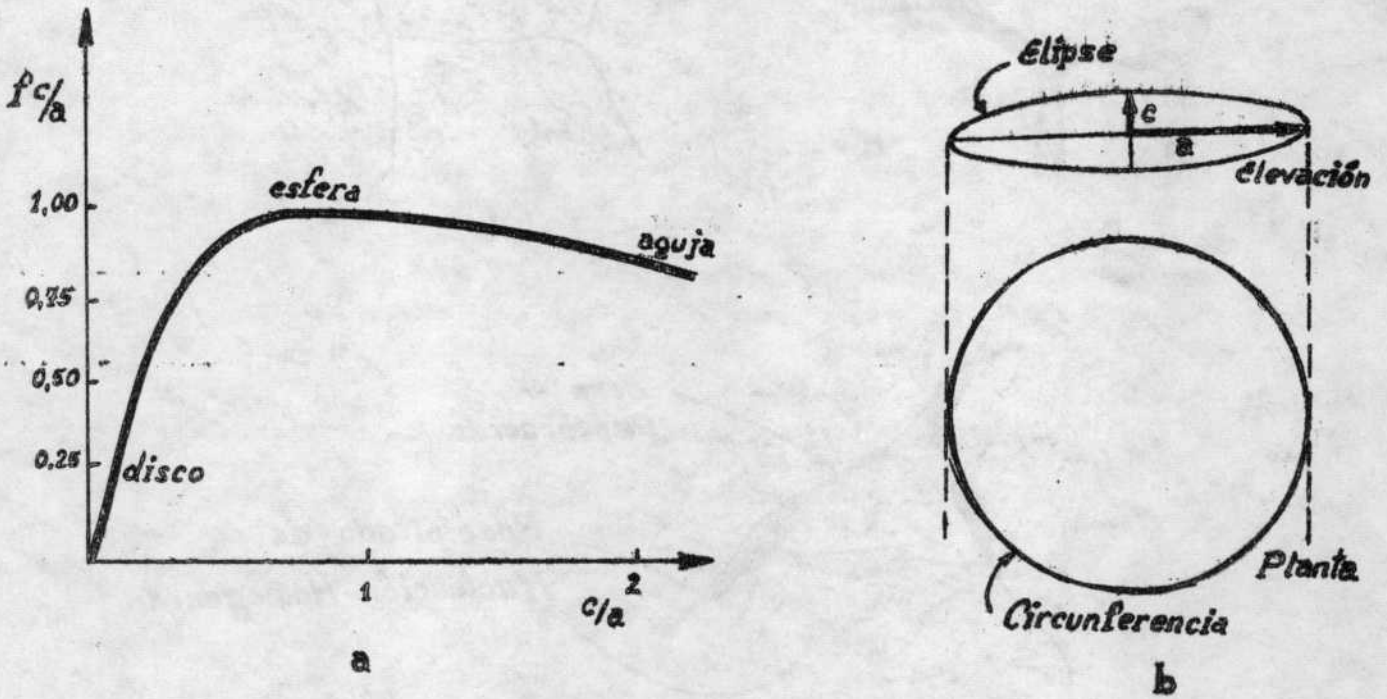


Figura V-2.

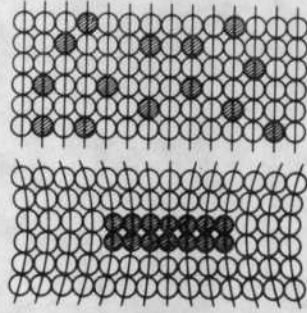


FIG. 9.11 Coherency. The upper figure represents a supersaturated solid solution of *B* atoms (dark circles) in a matrix of *A* atoms (light circles). The lower figure shows a coherent precipitate particle formed by clustering of the *B* atoms

Figura V-3.

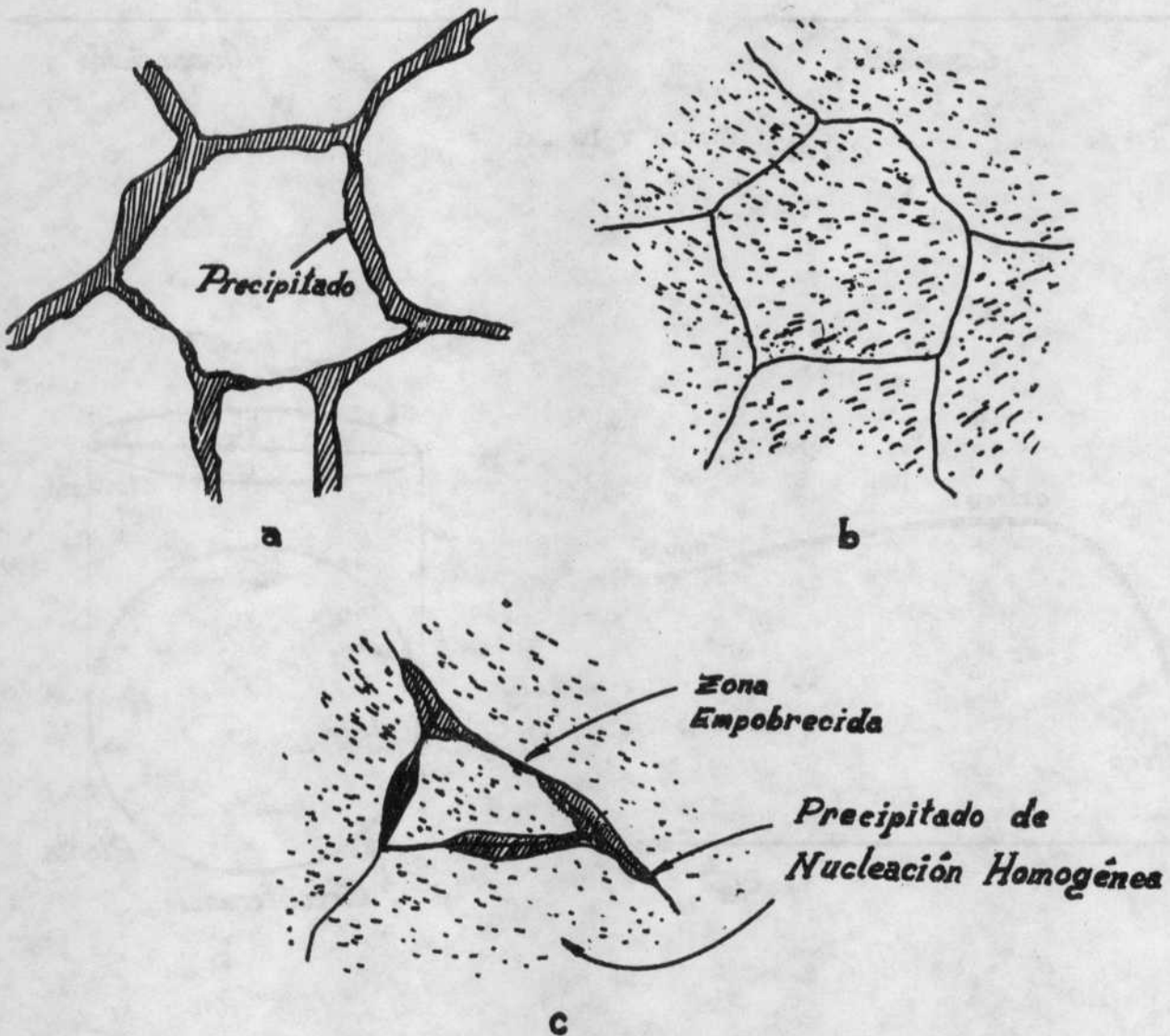


Figura V-4.

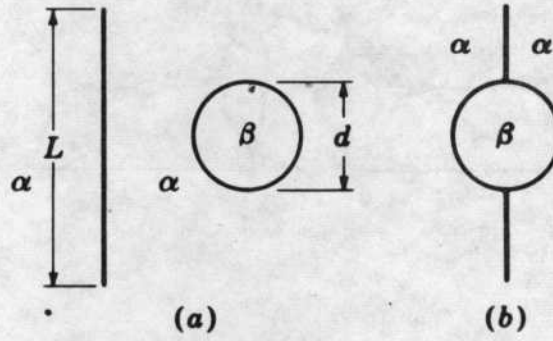


Figura V-5

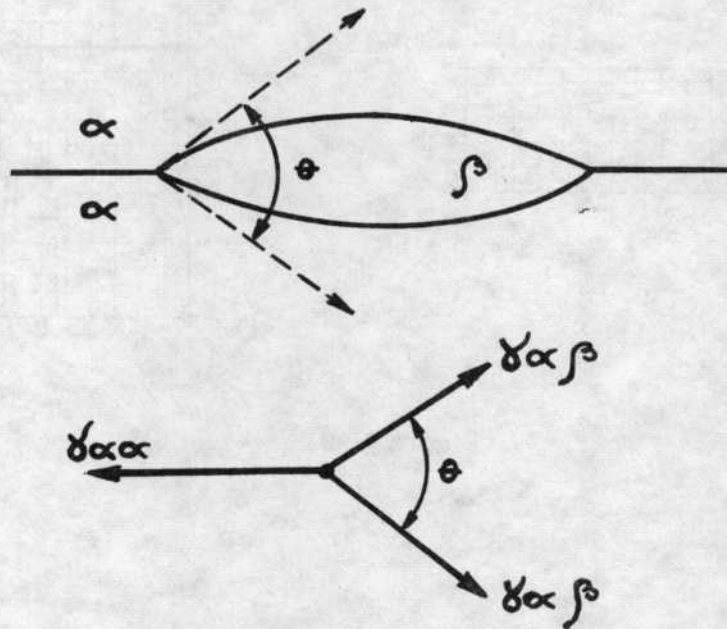


Figura 5-6

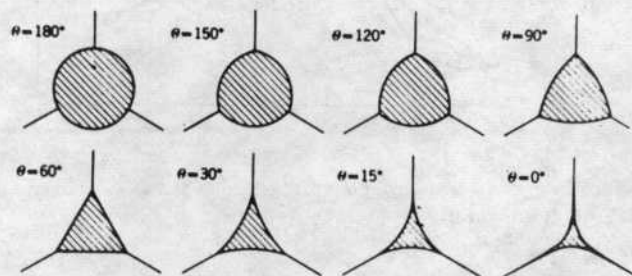


FIG. 5.9. As the dihedral angle changes, the shape assumed by a second phase located at the line of intersection of three matrix grains varies in the manner shown. (After C. S. Smith.)

Figura V-7

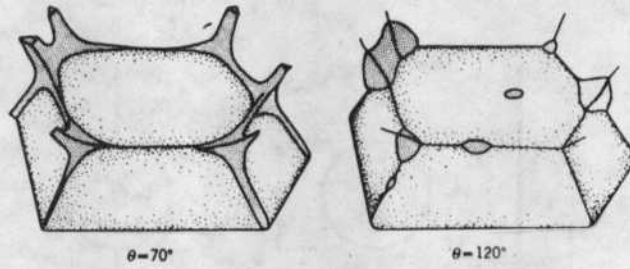


FIG. 5.10. Distribution of a second phase in the grain boundaries of the phase. For the case on the left $\theta = 70^\circ$; on the right $\theta = 120^\circ$.

Figura V-8.

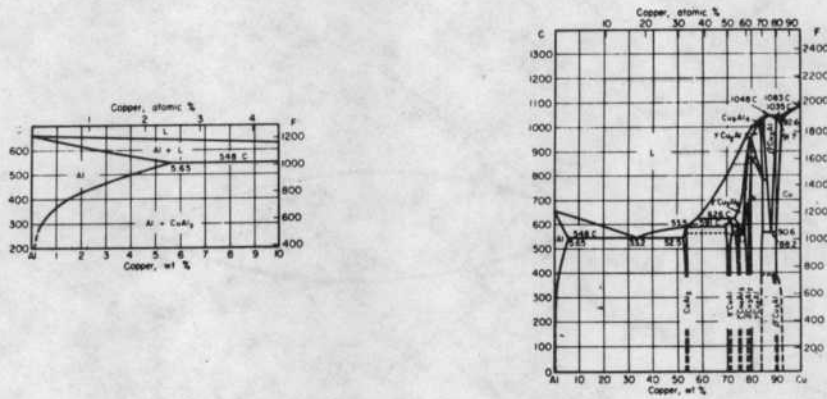


Figura V-9.

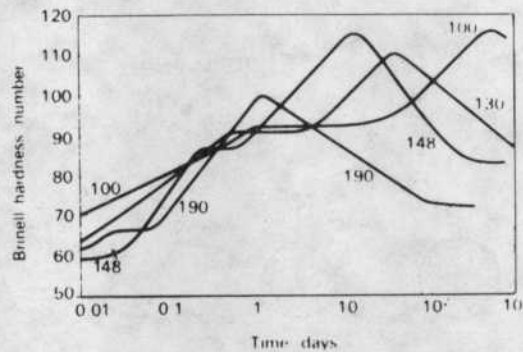


FIG. 2.2. Ageing curves for Al-4% Cu alloy at a series of temperatures (in $^\circ\text{C}$). (From M. L. V. Gayler and R. Parkhouse, *J. Inst. Metals*, 66 (1940), 67.)

Figura V-10.



Figura V-11.

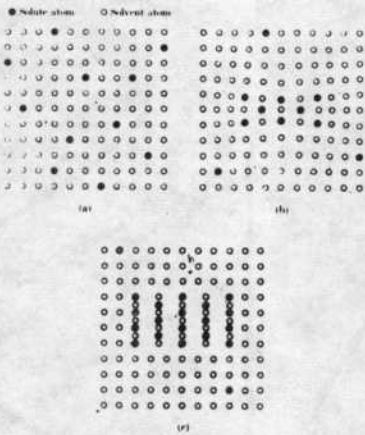


FIG. 13.6. The stages in the formation of an equilibrium precipitate. (a) Supersaturated solid solution. (b) Transition lattice coherent with the solid solution. (c) Equilibrium precipitate essentially independent of the solid solution.

Figura V-12.

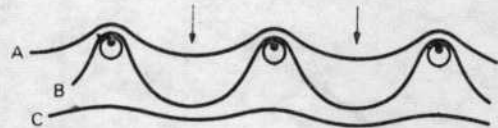


FIG. IV.3. Schematic representation of dislocations passing between widely spaced precipitates.

Figura V-13.

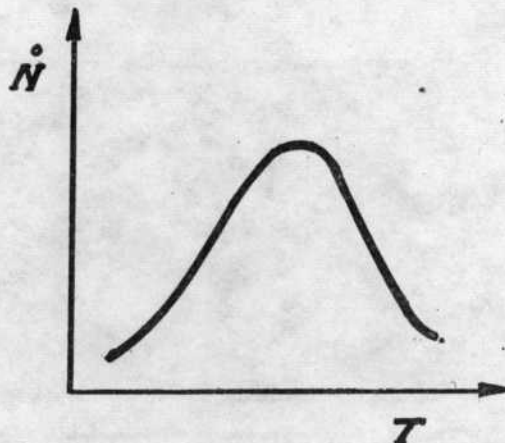


Figura V-14

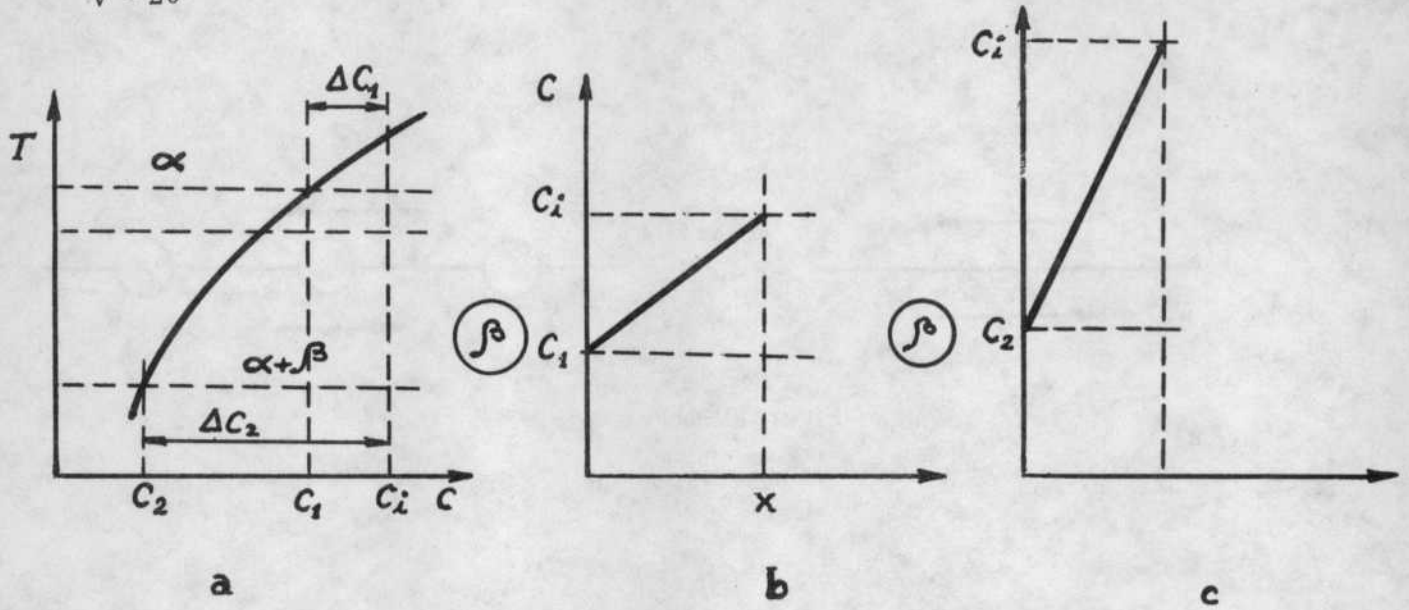


Figura V-15

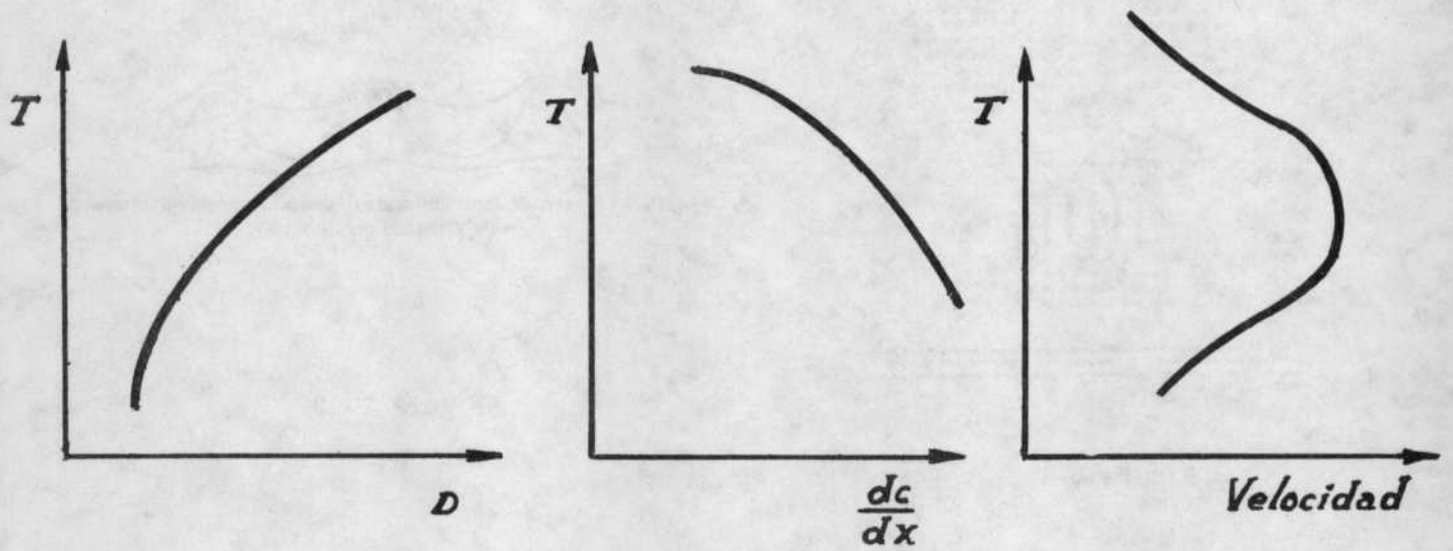


Figura V-16

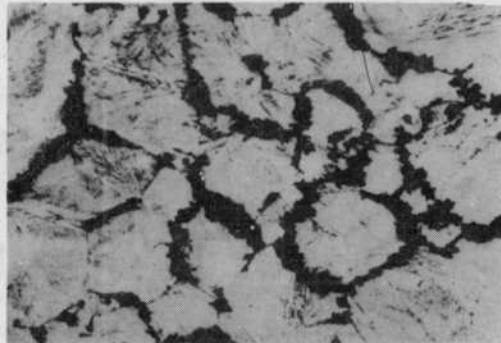


FIG. 13-8. Discontinuous precipitation at grain boundaries in a copper-2% beryllium alloy ($\times 75$). (W. D. Robertson and R. S. Bray, "Precipitation from Solid Solution," American Society for Metals, 1958.)

Figura V-17

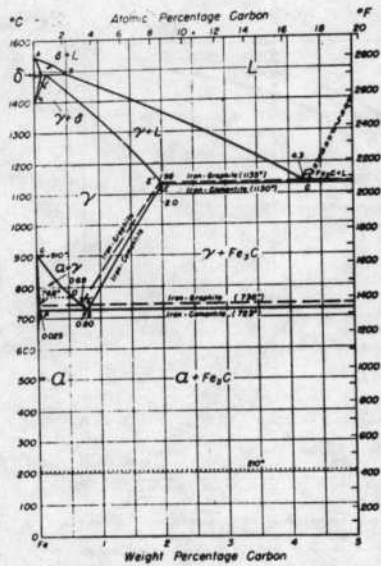


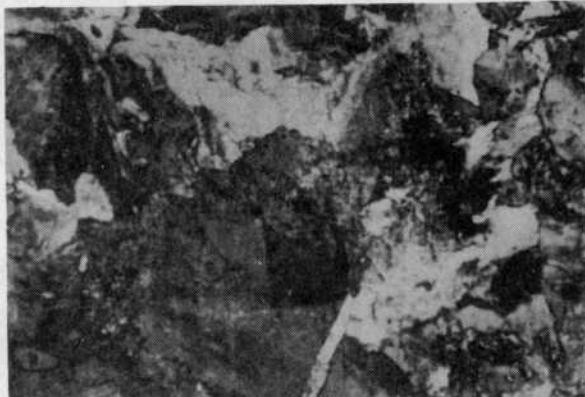
Fig. 8.30 Part of iron-carbon phase diagram. From Metals Handbook, ASM, p. 1142



Perlita gruesa

Figura V-19

Figura V-18



Perlita fina

Figura V-20.a



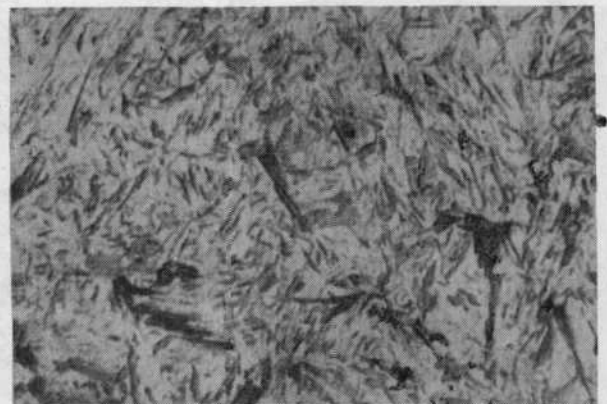
Bainita superior

Figura V-20.b



Bainita inferior

Figura V-20.c.



Martensita

Figura V-20.d.

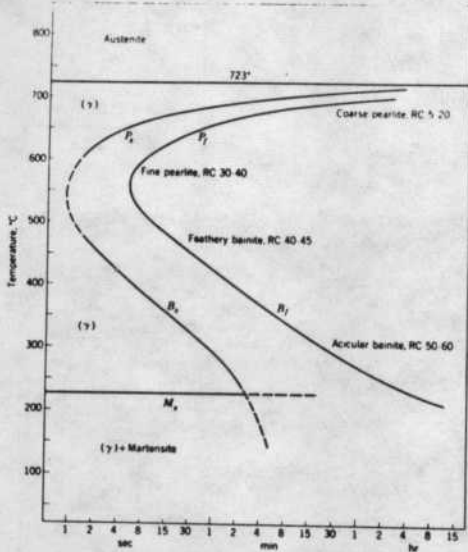


FIG. 9.2. Isothermal transformation diagram for an 0.80% C steel containing 0.76% Mn, austenitized at 980°C with a No. 6 austenitic grain size.

Figura V-21.

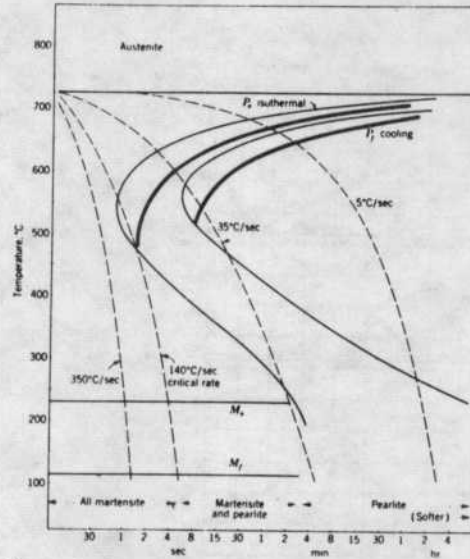


FIG. 9.10. Transformation diagram for continuous cooling (heavy P_1 and P_2 lines) of a eutectoid steel in comparison with the isothermal transformation lines. Four different cooling-rate curves are superimposed, and the structures so obtained are labeled at the bottom.

Figura V-22.

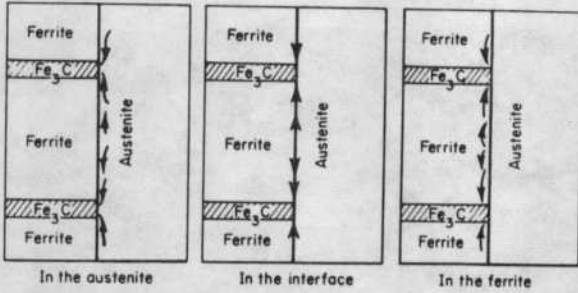


FIG. 16.9 Possible diffusion paths for carbon atoms during pearlite growth

Figura V-23.

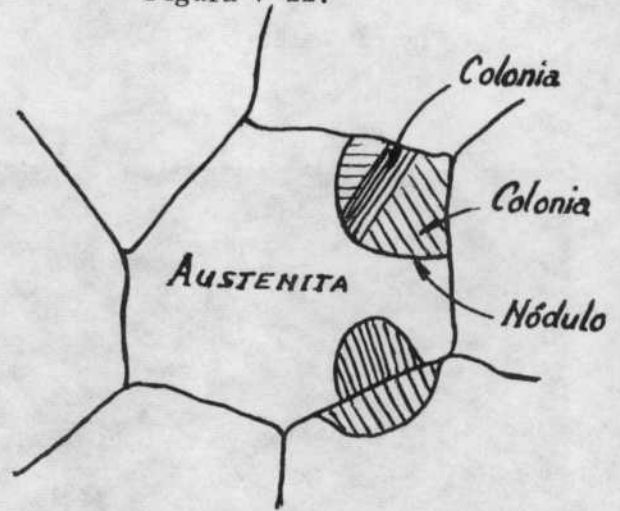


Figura V-24.

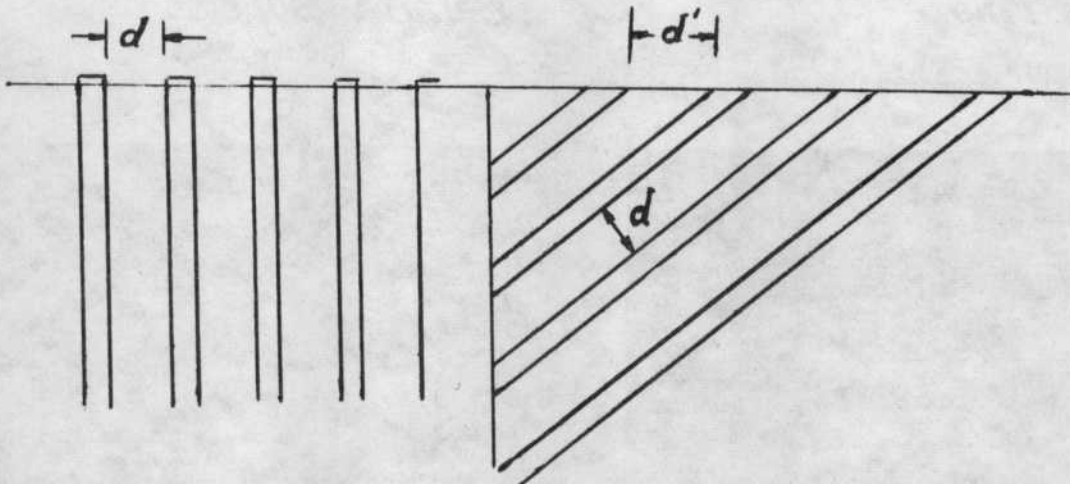


Figura V-25.

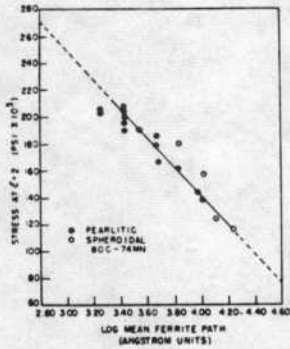


Fig. 8.50. Relationship between lamellar spacing in pearlite and hardness. From *Essays Metallurgical Design*, J. H. Hollomon and L. D. Jaffee, John Wiley & Sons, New York, 1947, Fig. 26, p. 83.

Figura V-26.

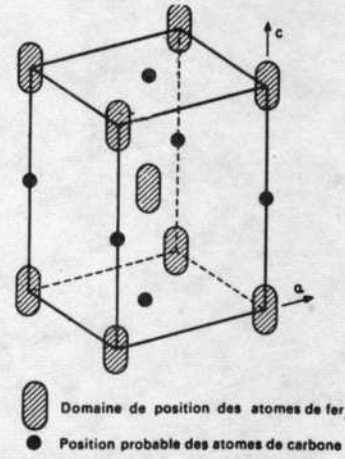


Fig. 2.30. — Structure quadratique centrée de la martensite montrant les positions équivalentes pouvant être occupées par les atomes de carbone. Toutes ces positions ne sont pas occupées dans les aciers martensitiques.

Figura V-29.

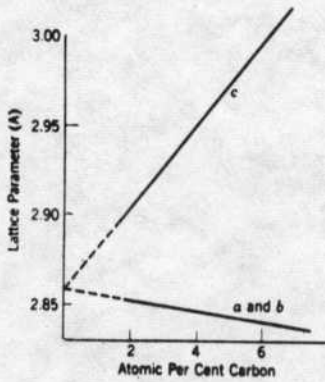


Fig. 8.6. Variation of lattice parameters of martensite with carbon content.

Figura V-30.

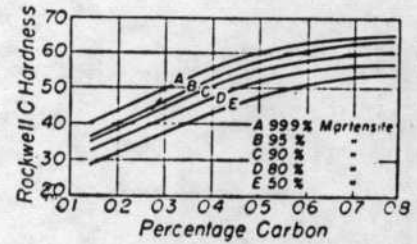


Fig. 8.8. Variation of hardness with carbon content and amount of martensite. From *Metals Handbook*, ASM, Fig. 7, p. 497.

Figura V-31.

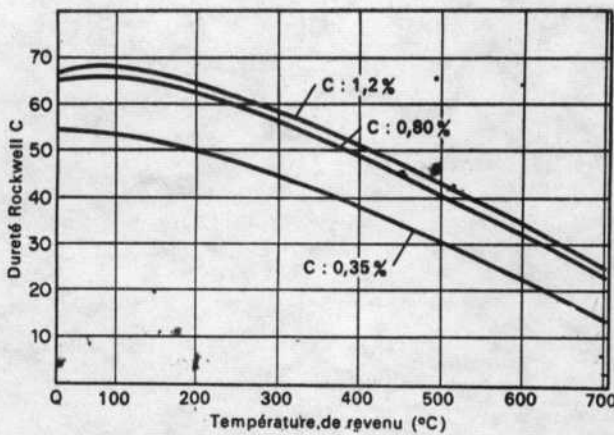


Fig. 2.33. — Adoucissement des aciers au carbone trempés puis revenus pendant 1 h à différentes températures.

Figura V-32.

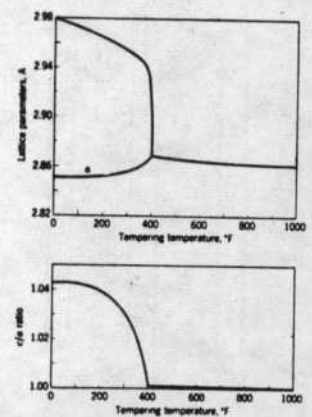


Fig. 9.13. The lattice parameters a and c and the axial ratio c/a of martensite as a function of tempering temperature. When $c/a = 1.00$, the martensite has decomposed into ferrite and a carbide phase.

Figura V-33.

TEMA VI

En un curso de introducción está justificado incluir un capítulo dedicado a las aleaciones a base de hierro por dos razones. En primer lugar porque ciertos problemas es conveniente estudiarlos tomando como ejemplo el acero y en segundo lugar porque la importancia tecnológica del material obliga a tener una información por lo menos sumaria sobre el tema.

Existe una separación tradicional entre la llamada metalurgia de ferrosos y metalurgia de no ferrosos. Esta separación, que no es justificable desde el punto teórico, ya que los principios básicos son los mismos para todos los metales y aleaciones tiene su explicación si se tiene en cuenta que el metal de mayor uso es el acero y que en consecuencia el gran volumen de problemas e información relacionados con el mismo justifica hasta cierto punto la clasificación desde el punto de vista puramente práctico.

En el capítulo anterior se estudiaron las transformaciones eutectoideas (perlítica y bainítica) y martensítica en un acero de composición eutectoidea. Veremos que ocurre con aceros de composición diferente y aceros aleados y se completará el tema con las fundiciones.

ACEROS AL CARBONO DE COMPOSICION NO EUTECTOIDEA

Aceros Hipotectoideos

La curva de transformación de un acero de composición 0,35% de C, figura 6-1 presenta una línea que corresponde a la formación de ferrita proeutectoide. Esta línea comienza a la temperatura A_{3r} . El gráfico muestra también que en la nariz y a temperaturas inferiores no hay aparición de ferrita proeutectoide.

Esto es debido a que a la temperatura de la nariz de la curva TTT la velocidad de nucleación simultánea de ferrita y cementita dando perlita es mayor que la de nucleación de ferrita proteutectoide. En la figura 6-2 se ve que entre las temperaturas T_a y T_c se forma ferrita que es más estable que la austenita, para esa composición, cosa que no ocurre con la cementita, pero por debajo de ese punto, a la temperatura T_d por ejemplo se puede nuclear también cementita que es más estable que la austenita.

En probetas sometidas a enfriamiento continuo, a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento disminuye el % de ferrita proeutectoide, ya que disminuye el tiempo de permanencia a temperaturas donde puede producirse la nucleación y el crecimiento de la ferrita. Es así que aceros de 0,4% C pueden ser 100% perlíticos. Este aumento del % de perlita va acompañado de un aumento de la resistencia mecánica, sin embargo la perlita formada a baja temperatura tiene mayor % de ferrita y en consecuencia es más blanda que la perlita de composición eutectoidea. Como, no obstante, es más resistente que la ferrita hay un neto mejoramiento de resistencia mecánica.

En aceros al carbono que han sido enfriados en condiciones aproximadas de equilibrio el % de perlita permite conocer el contenido de carbono del acero. Un acero con 50% de perlita tiene 0,4% C. Este cálculo no se puede realizar, sin embargo, si no se conoce la historia térmica del material y su composición. Un material enfriado rápidamente parecerá de mayor contenido de carbono. Por otra parte los elementos aleantes desplazan el punto de transformación eutectoidea en general hacia menores contenidos de carbono, figura 6-3.

La ferrita se nuclea en los límites de grano de la austenita. En condiciones de enfriamiento lento, cuando el contenido de carbono es pequeño o cercano a la composición eutectoidea no puede reconocerse esta nucleación preferencial, figura 6-4.a pero para contenidos de carbono intermedio y tamaño de grano austenítico no muy pequeño, los antiguos límites de grano de la fase γ aparecen nítidamente marcados por la ferrita, figura 6-4b.

Cuando se enfría rápidamente un acero de contenido mediano de carbono y/o cuando el material ha sido austenizado a muy alta temperatura (con el consiguiente aumento del tamaño de grano austenítico) la ferrita se presenta en forma acicular, figura 6-5 y esta morfología recibe el nombre de estructura de Widmanstätten. El nombre proviene de la estructura observada por este investigador, el siglo pasado, en meteoritos que presentaban precipitación en ciertos planos cristalográficos. Estructuras de Widmanstätten se denominan también, en forma general, a la precipitación de direcciones paralelas a ciertos planos cristalográficos en otros metales o aleaciones.

ACEROS HIPEREUTECTOIDES

La figura 6-6 es el diagrama TTT de un acero hipereutectoide de 1,12% C. Igual que para el acero de 0,35% C visto anteriormente aparece una línea que limita el campo de $\gamma + Fe_3C$ del de γ . Lo mismo que para los aceros hipoeutectoideos se puede suprimir esta reacción si la transformación se realiza a temperaturas bajas. En condiciones de equilibrio la estructura que se observa se ve en la figura 6-7.

El carburo proeutectoide se nuclea en los límites de grano γ y siendo una fase frágil y continua imparte malas propiedades mecánicas al material. Si se normaliza un acero hipereutectoide desde una temperatura superior a A_{cm} se obtendrá una estructura indeseable. Por ese motivo la faja de temperaturas de normalizados para este tipo de aceros se encuentra entre A_{cm} y A_1 . A esa temperatura los carburos existentes se esferoidizan y los carburos proeutectoideos que precipitan no forman una red continua, sino que engrosan los carburos ya existentes.

La transformación eutectoidea es importante en los aceros llamados al carbono que integran el mayor porcentaje del volumen de producción dentro de las aleaciones de hierro. El contenido de carbono de estos aceros raramente supera 0,3%, son de bajo precio y son usados principalmente como material estructural.

Como todos los aceros, se fabrican a partir de mineral de hierro. El material que sale del alto horno o arrabio de alto contenido en carbono e impurezas en especial fósforo y silicio es refinado en convertidores o hornos Siemens Martin hasta un tenor de carbono de 0,1 a 0,2%. Luego son colados en forma continua o discontinua y llevados a formas por laminación en caliente (con terminación en frío para algunos tipos de chapas). Todas las etapas influyen sobre las características finales del material.

En general estos aceros se presentan con una estructura de ferrita y perlita en la que puede variar el tamaño y forma del grano ferrítico y la cantidad y espaciado interlaminar de la perlita. Estos factores estructurales son los que determinan sus principales propiedades. El aumento del contenido de carbono eleva la tensión de rotura a la tracción. La variación de propiedades es lineal y se puede expresar por la fórmula

$$\text{Resistencia a la tracción (psi)} = \frac{41000 (\% \text{ de ferrita}) + 115000 (\% \text{ de perlita})}{100}$$

$$\sigma \text{ en } \% \text{ de Carbono} = 41000 \left(1 - \frac{\% C}{0,8}\right) + 115000 \left(\frac{\% C}{0,8}\right)$$

Para contenidos de carbono inferiores a 0,25%, sin embargo, el tenor de carbono no influye sobre ambos valores de resistencia a la tracción, figura 6-8.

El tamaño de grano se puede modificar por deformación y recristalización en fase α o por las condiciones en que se produce la transformación



En general, para tratar de obtener un tamaño de grano ferrítico pequeño, que mejora el comportamiento mecánico del material, se trata de que el grano austénico del que se parte sea también de pequeño tamaño. Como los límites de grano son sitios preferenciales de nucleación, a menor tamaño de grano austenítico mayor superficie de límite de grano y en consecuencia mayor número de sitios preferenciales de nucleación y menor tamaño de grano ferrítico.

El tamaño de grano austenítico se controla mediante la práctica de laminación en caliente y el agregado de desoxidantes durante la colada de los lingotes, que al formar compuestos insolubles finamente dispersos anclan los límites de grano e impiden su crecimiento exagerado*.

* Hay que hacer notar que el tamaño de grano sólo se puede referir a la austenita o ferrita. No es correcto hablar de granos de perlita ya que este es un componente estructural formado por dos fases. En aceros con pequeña cantidad de ferrita no tiene sentido hablar de tamaño de grano.

Estos aceros son los que se usan en gran medida como chapa para estampar o como perfiles para construcciones diversas.

Las propiedades que se exigen a estos materiales son variadas, según el uso a que están destinados. Sin embargo además de las características sobreentendidas (composiciones aceptables, ausencia de defectos, etc.) deben ser de bajo precio.

Veremos tres tipos de aplicaciones y sus requerimientos.

Chapas para estampado - El estampado exige que el material sea fácilmente deformable, es decir que tenga baja tensión de fluencia. Esto no debe excluir una carga de rotura relativamente elevada. El tamaño de grano debe ser pequeño para que al deformar no aparezca el fenómeno conocido como "piel de naranja" (al deformar la superficie se hace rugosa). Asimismo la deformación no debe ir acompañada de "stretcher strains" (bandas de Lüders).

Chapas para buques y recipientes - El mayor problema que pueden presentar estos materiales es la rotura frágil que se produce a bajas temperaturas.

Las curvas de la figura 6-9 muestran el comportamiento de dos aceros 1 y 2. En ordenadas se indican las energías absorbidas en la rotura de probetas en rayadas a diferente temperatura y en abscisas las temperaturas de los ensayos. Una alta energía significa rotura con deformación plástica y una baja energía rotura frágil. La temperatura a la cual, mediante ciertas consideraciones, se establece que la rotura pasa de dúctil a frágil se llama temperatura de transición. Conviene que los aceros tengan una temperatura de transición lo más baja posible ya que esto disminuye los riesgos de este tipo de falla. En ese sentido el acero 1 será mejor que el acero 2.

La fragilidad de una estructura puede estar ligada ajenos a la calidad del material (tipos de esfuerzos, contaminación con hidrógeno, efecto de soldaduras, etc) pero en lo que se refiere al material depende en gran medida del tamaño de grano y de la composición química. Un pequeño tamaño de grano ferrítico disminuye la temperatura de transición.

Otra característica que deben tener los aceros de construcción es la soldabilidad. Con contenidos crecientes de carbono aumenta la templeabilidad y en consecuencia se pueden formar estructuras martensíticas frágiles debido a la alta velocidad de enfriamiento que se produce en las soldaduras.

Esto limita la posibilidad de mejorar la resistencia mecánica de los aceros por el económico método de aumentar el tenor de carbono y es la causa por la que estos aceros tienen bajo contenido de carbono.

Aceros aleados

Los principales son

{	Aceros de baja aleación
	Aceros de herramientas
	Aceros inoxidables

Habiendo otros de aplicaciones más específicas (altas temperaturas, maraging, etc.)

Aceros de baja aleación - Se utilizan generalmente en estado templado y revenido con el objeto de mejorar las características mecánicas.

Es necesario aclarar que los aceros al carbono también pueden ser templados y revenidos, y que las características mecánicas son semejantes a las de los aceros aleados con igual tenor de carbono cuando el tratamiento de templado y revenido lleva a ambos materiales a igual valor de dureza.

Así un acero con 0,15% C templado en agua desde 1650° F tendrá una resistencia a la tracción de 150000 psi y una elongación de 5%, mientras que el mismo material endurecido por trabajado (laminación en frío a 50%) tendrá sólo una resistencia de 100000 psi y 1% de elongación. Por tratamiento térmico se ha aumentado la resistencia y también la elongación.

Sin embargo si la pieza de acero al carbono supera un cierto espesor, no es ya posible obtener una estructura totalmente martensítica en todo el espesor de la pieza por un templado en agua. Por otra parte el templado en agua introduce tensiones que producen cambios dimensionales en las piezas. Cuando se desea un templado completamente martensítico en piezas de regular espesor o no se admiten distorsiones en las piezas tratadas térmicamente se necesita recurrir a los aceros aleados.

La razón por la que se agregan elementos aleantes a los aceros no es la de mejorar la resistencia mecánica ya que ésta depende del contenido de carbono, sino la de permitir estructuras totalmente martensíticas en piezas que de otro modo no lo darían:

El efecto de los elementos aleantes se puede analizar mediante curvas TTT. Así por ejemplo comparando la curva TTT de un acero SAE 4340 (0,4% C; 0,6 a 0,8 % Mn; 1,65 - 2,0 % Ni; 0,7 - 0,9% Cr; 0,2 - 0,3% Mo), figura 6-11 con la de un acero sin alear se ve que el origen de la reacción se ha corrido a la derecha en el acero aleado, es decir que se ha retardado el comienzo de las reacciones perlítica y bainítica que impiden la formación de una estructura 100% martensítica.

Este corrimiento significa que con velocidades de enfriamiento menores se pueden evitar las transformaciones perlítica y bainítica, tal como se puede comprobar comparando curvas de enfriamiento continuo, figura 6-12.

Otra manera de comparar como los elementos aleantes mejoran la templabilidad es mediante el ensayo Jominy, en el que una barra del acero a ensayar, de dimensiones normalizadas se temple desde una temperatura de austenización dada haciendo incidir sobre un extremo un chorro de agua de presión controlada, figura 6-13. De este modo se produce un temple energético en el extremo inferior y progresivamente decreciente hacia arriba. Las me-

didias de dureza practicadas sobre una generatriz permiten trazar curvas como la de la figura 6-14. Se ve en esa figura que el acero de mayor templabilidad es el SAE 4340 y le siguen en orden decreciente los SAE 4140, 2340 y 1040. En la tabla 6-1 Guy 14-3 pag. 486 se puede deducir el "costo de la templabilidad".

Es posible asimismo, mediante gráficos adecuados hacer cálculos que permiten hallar la templabilidad que debe tener un acero para obtener una estructura buscada según las dimensiones de la pieza y el medio de temple usado.

Los elementos de adición también tienen influencia sobre las características que se obtienen mediante el revenido. Cabe ahora preguntarse por qué razón existe una tan gran variedad de aceros templables. Una primera razón es índole económica. Al agregar elementos se aumenta la templabilidad, pero se encarece el acero. Si se desea obtener 100% de martensita en pieza de gran sección, será necesario emplear un material más aleado que para una pieza de menor sección; pero para esta última será un gasto inútil emplear el material usado en la primera.

En segundo lugar ciertos elementos de adición mejoran algunas propiedades específicas. Así el Mo elimina la tendencia de ciertos aceros a presentar fragilidad de revenido, es decir una alta temperatura de transición cuando son calentados a temperaturas cercanas a 500°C o permanecen largo tiempo a temperaturas vecinas a ésta cuando son revenidos.

Otras adiciones mejoran la resistencia al desgaste, la maquinabilidad, la resistencia a la fatiga. Otros aceros se preparan especialmente para un posterior tratamiento térmico químico (carburación, nitruración, etc.)

El objetivo fundamental del revenido es mejorar la resistencia al impacto y aumentar la plasticidad de la martensita. Esto va acompañado de una inevitable pérdida de dureza.

Los elementos de adición pueden tener efectos sobre el revenido.

a) Retardar la cinética de precipitación. A igualdad de tiempo y temperatura un acero aleado disminuirá menos su dureza que un acero al carbono. Esto es debido a que los carburos que precipitan tienen composiciones complejas en las que intervienen los elementos de adición. La difusión de estos elementos que ocupan posiciones sustitucionales en la red es más lenta que para el carbono que ocupa posiciones intersticiales. Para obtener una dureza final igual a un acero aleado debe ser revenido a una temperatura más alta que un acero al carbono. Como consecuencia el acero aleado se beneficia con una mayor tenacidad ya que un revenido a más alta temperatura disminuye en mayor medida las tensiones internas.

Una consecuencia de esto es que algunos de estos materiales pueden usarse a temperaturas moderadamente altas sin que pierdan sus buenas propiedades mecánicas como consecuencia de una especie de sobreenviejecimiento. El acero con que deben construirse las matrices de forjado en caliente debe poseer precisamente estas propiedades.

b) Aparece endurecimiento secundario. Se trata en realidad de un endurecimiento por precipitación. En la figura 6-15 se puede notar como para el acero con 13% Cr hay un aumento de dureza entre 320 y 450 C.

Los cambios de composición química y de estructura cristalina que ocurren en los aceros aleados durante el revenido son bastante complejos y están fuera del alcance de este apunte.

FUNDICIONES

Son aleaciones de hierro con contenidos de carbono superiores a 1,7% y en las cuales el Si juega un papel muy importante. Una más detallada interpretación de las estructuras exige un diagrama ternario. En la figura 6-16 se ve el corte del diagrama ternario Fe-C-Si para una concentración constante de 2% Si. Hay que notar que el diagrama es bastante similar al Fe-Fe₃C visto anteriormente (aparecen campos de 1 y 2 fases de forma similar). Sin embargo las fases en equilibrio a temperatura ambiente son ferrita y grafito. Nótese asimismo el corrimiento del contenido de Carbono de los puntos eutéctico y eutectoide y la solubilidad máxima de carbono en austenita.

En realidad el diagrama Fe-Fe₃C no es un verdadero diagrama de equilibrio ya que con el tiempo el carbono se descompone dando ferrita y grafito. Esto no ocurre en condiciones ordinarias debido a la lentitud con que se nuclea la reacción y esto justifica que dicho diagrama sea usado en la práctica como un diagrama de equilibrio. Sin embargo la reacción carburo \rightarrow grafito + ferrita ha sido la causa de accidentes en algunas tuberías de acero con 0,5% Mo usadas para transporte de vapor sobrecalentado a altas presiones las que explotaron como consecuencia de la pérdida de resistencia mecánica que va ligada al cambio. Desde otro punto de vista, esta transformación, bajo control es aprovechada para obtener las llamadas fundiciones maleables.

Dependiendo de la composición química y de las condiciones de enfriamiento, la fase rica en carbono que se obtiene a temperatura ambiente puede ser grafito o cementita.

Para un análisis aproximado de las estructuras que es posible obtener se pueden emplear los diagramas binarios Fe-grafito o Fe-Fe₃C tal como el que aparece en la figura 6-17. En esta figura los dos diagramas aparecen superpuestos. Se ve que hay poca diferencia entre uno y otro, una diferencia de importancia es la menor temperatura de transformación eutéctica del diagrama metaestable.

Las fundiciones que solidifican dando eutéctico grafito-austenita son llamadas "fundiciones grises". El nombre se origina del color de la fractura que se produce a lo largo de las láminas de grafito. En las fundiciones con eutéctico carburo-austenita la fractura se produce a lo largo de la fase carburo que es frágil y por su color reciben el nombre de fundiciones blancas. Fundiciones en que se presentan los dos eutécticos simultáneamente se llaman "atruchadas".

FUNDICIONES BLANCAS

La figura 6-18 muestra el aspecto característico de una fundición blanca.

Se observan en primer lugar dendritas oscuras y un eutéctico interdendrítico. En el momento de formarse y hasta la temperatura A_1 las dendritas eran de austenita. Por debajo de A_1 la austenita sufre la descomposición eutectoidea.

La fase austenítica del eutéctico puede sufrir la transformación eutectoidea y presentar el mismo aspecto que las dendritas. En otros casos el carburo de eutéctico puede actuar como nucleante de la cementita del eutectoide, de modo que aparecerá la fase carburo, sino solo ferrita. (Podría considerarse como un eutectoide divorciado por similitud con los eutécticos del mismo tipo).

La figura 6-19 corresponde a una aleación de composición eutéctica. Este componente recibe el nombre de "ledeburita". La figura 6-20 es de aleación hipereutéctica. En este caso la fase proeutéctica es carburo en forma de agujas.

La austenita en fundiciones aleadas puede dar origen a martensita. La figura 6-21 muestra una estructura de estas características.

En algunos casos es posible ver agujas de cementita, figura 6-22 que se han formado al atravesar la línea Acm, sin embargo entre la temperatura eutéctica y A_{1r} la mayor parte de la cementita se deposita sobre el carburo del eutéctico que sirve de nucleante.

FUNDICIONES GRISES

En la figura 6-23 se observa el aspecto que pueden tomar las láminas de grafito según una clasificación de la AFA (American Foundry Association) y ASTM. En el tipo A, que es el de mejores propiedades mecánicas, las agujas son la fase grafito del eutéctico. Las dendritas de la austenita proeutéctica no pueden reconocerse porque tienen continuidad con la austenita del eutéctico.

Igual que en las fundiciones blancas, la austenita al enfriar sufre una descomposición eutectoidea pero en este caso la reacción puede ser $\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$ ó $\gamma \rightarrow \alpha + \text{grafito}$. Esto da origen a las fundiciones grises perlíticas figura 6-25 y a las fundiciones grises ferríticas, el grafito eutectoide precipita sobre el grafito eutéctico y no hay el equivalente de las láminas de carburo de la perlita.

El tipo C de la figura 6-23 corresponde a una aleación hipereutéctica. Las grandes láminas de grafito, que imparten malas propiedades mecánicas al material son de origen proeutéctico.

Los tipos D y E se originan, según Eash por descomposición de la cementita del eutéctico, $CFe_3 \rightarrow \gamma + \text{grafito}$. Esta transformación se producirá inmediatamente después de la solidificación y ocurre cuando se sobrecalienta el metal líquido. Para explicar el fenómeno se supone que el sobrecalentamiento hace desaparecer los núcleos de grafito que pueden existir en el líquido. No existiendo núcleos el metal puede sobreenfriarse y favorecer la formación del eutéctico carburo + austenita. Sin embargo debido a la presencia de elementos grafitizantes (silicio y carbono) el carburo se descompone en

grafito y ferrita. Si en el líquido sobrecalentado se inoculan agentes nucleantes, se elimina este tipo de estructuras y se obtiene el tipo A, de mejores propiedades mecánicas.

La velocidad de enfriamiento tiene influencia sobre el tamaño de las láminas de grafito. Enfriamientos rápidos aumentan la nucleación y dan estructuras más finas y de mejores propiedades mecánicas. La AFA ha hecho (como la ASTM para el tamaño de grano austenítico) patrones de comparación, figura 6-26. El tamaño se determina comparando una fotografía a 100 aumentos del material con los dibujos standard. Algunos microscopios, figura 6-27 poseen oculares que permiten la comparación directa. Es de hacer notar que el pulido mecánico de las fundiciones grises debe ser cuidadosamente realizado para evitar que las láminas de grafito no aparezcan de un grosor excesivo que no corresponde a la realidad, como consecuencia del redondeamiento de borde que se produce cuando se "arranca" el grafito.

FUNDICIONES MALEABLES

La posibilidad de transformar la cementita en grafito ha sido aprovechada para producir las llamadas fundiciones maleables. El nombre proviene de la mayor ductilidad de estas aleaciones (Las fundiciones grises ordinarias son frágiles). Esto es debido a que el grafito de las fundiciones maleables no se encuentra en forma de láminas sino en forma masiva. Los extremos de las láminas en las fundiciones grises actúan como entallas produciendo concentración de tensiones y por otra parte producen una mayor discontinuidad del componente mecánicamente resistente y ductil que es la ferrita o la perlita. En consecuencia bajan la resistencia a la tracción y al impacto. El grafito masivo o aglomerado disminuye la magnitud de esos inconvenientes. La figura 6-28 muestra una fundición blanca antes de la grafitización y la figura 6-29 luego del tratamiento de grafitización.

Para obtener estas estructuras una aleación de composición 2,25%C y 1% Si colada en moldes de arena que puede dar una estructura de carburos se so mete a un recocido de grafitización a 900 °C. El enfriamiento posterior puede dar, dependiendo de la composición y velocidad ferrita más grafito o carburo.

FUNDICIONES ESFEROIDALES

El agregado de ciertos elementos aleantes modifica la morfología del eutéctico dando fase grafito en forma de nódulos como se ve en la figura 6-30.

Estos nódulos reemplazan las láminas de grafito e imparten ductilidad al material. El método tiene la ventaja respecto a las fundiciones maleables de evitar el proceso de grafitización que aumenta el costo del producto determinado.

Para obtener estas estructuras el metal líquido de la composición de una fundición gris sin alear pero de contenido de S < 0,03% (el contenido de las fundiciones ordinarias es 0.1%) se inocula con alguno o una mezcla de elementos tales como Mg, Ce, Ca, Li, Na. Generalmente se emplea una liga madre de Ni con 8 a 50% de Mg y 0,5 a 1,5% Ce.

PROPIEDADES DE LAS FUNDICIONES

En la tabla 6-2 se dan las composiciones y propiedades de fundiciones grises. El número que acompaña el término Class corresponde a la resistencia a la tracción en miles de psi. La resistencia de estas fundiciones está dada por la de las fases tenaces, ferrita y perlita ya que el grafito no contribuye a la resistencia mecánica. La ferrita de las fundiciones tiene mayor resistencia mecánica que la de los aceros como consecuencia del mayor contenido de Si (endurecimiento por solución sólida).

La perlita presenta menor resistencia mecánica debido a su mayor espaciado interlaminar. En la tabla 6-2 se ve que las mayores resistencias se obtienen con el agregado de Mn que disminuye el espaciado de las láminas de perlita. Al mismo tiempo se obtiene un aumento de resistencia disminuyendo el % de carbono y en consecuencia la cantidad de grafito.

La resistencia a la compresión es superior a la resistencia a la tracción. La figura 6-31 relaciona ambos valores. Una fundición de 20.000 psi a la tracción resiste 80.000 psi promedio a la compresión. Es en consecuencia un material barato que se adapta bien para este tipo de esfuerzos.

Las fundiciones grises poseen además buena maquinabilidad, debido a la presencia de las láminas de grafito que impiden la formación de viruta larga y actúan como lubricante. La resistencia a la corrosión es también mejor que para los aceros, debido a su mayor tenor de Si.

Poseen por último una mayor capacidad de absorber vibraciones que el acero, lo que es interesante en aplicaciones tales como apoyos y bastidores de máquinas. Si el material no tiene estas características, a la frecuencia de vibración del conjunto la amplitud puede originar rotura por fatiga.

FUNDICIONES MALEABLE Y NODULAR

La tabla 6-3 da las composiciones y propiedades mecánicas de estos tipos de fundiciones.

En la fundición maleable la estructura de ferrita y grafito masivo da resistencias del orden de 55.000 psi y elongaciones de 12 a 18%. Con una matriz perlítica la resistencia sube a 80.000 psi.

TRATAMIENTO TERMICO

Las fundiciones pueden recibir tratamiento térmico. Los árboles de levas de automotores son generalmente hechos de fundición. Por tratamiento térmico a inducción se endurecen las excéntricas en una profundidad de 1 a 2 mm. La estructura de la superficie tratada térmicamente es martensita y grafito y en el centro perlita y grafito. Los problemas de tratamiento térmico son similares a los del acero.

FUNDICIONES ESPECIALES

Hay una gran variedad de fundiciones; además de las vistas, diseñadas para responder a fines específicos, por ejemplo resistencia a la corrosión, a la abrasión, altas temperaturas, etc.

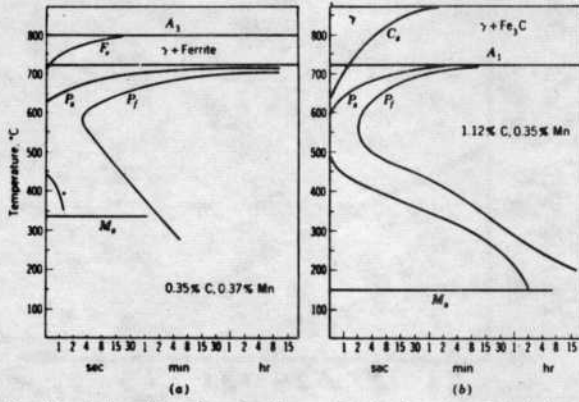


FIG. 9.8. Isothermal transformation diagrams for (a) a hypoeutectoid steel, (b) a hyper-eutectoid steel.

Fig. VI - 1

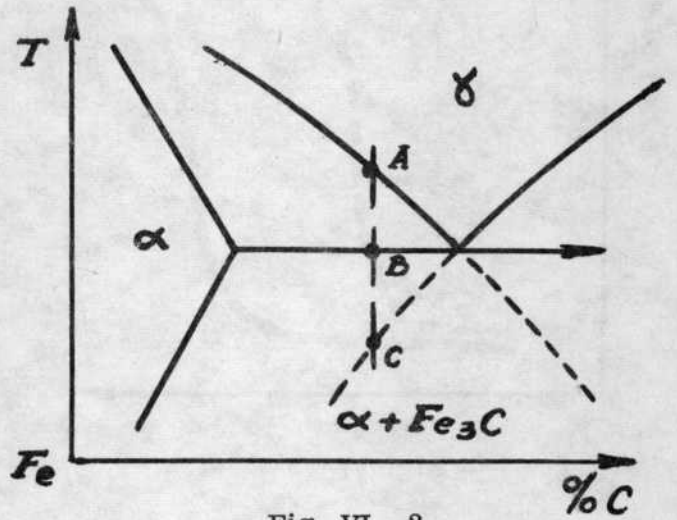


Fig. VI - 2

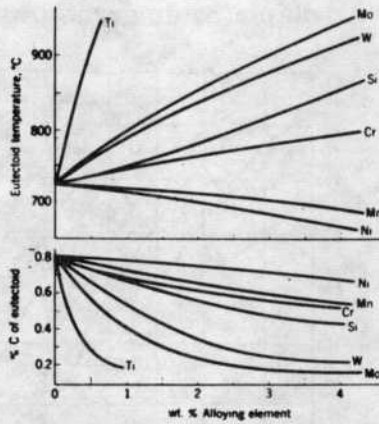


FIG. 10.1. Effect of some common alloying elements on the eutectoid temperature and the eutectoid carbon content. (Bain.)

Fig. VI - 3

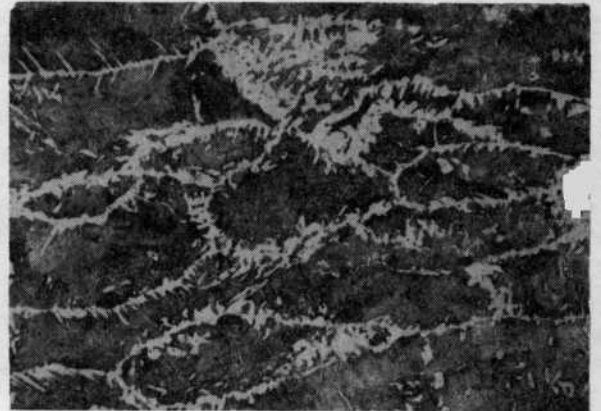


Fig. VI - 4



Fig. VI - 7

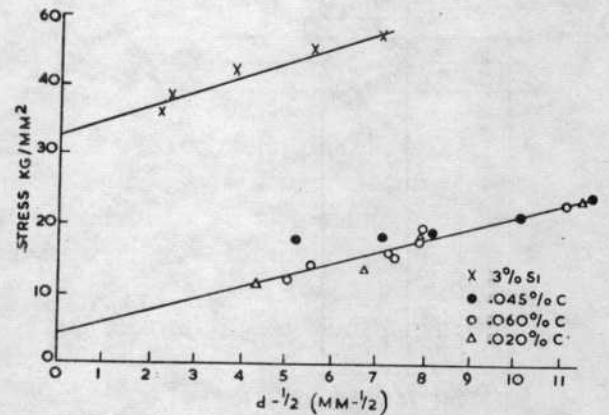


Figure 6.13. Relation between lower yield stress and grain diameter of iron alloys.

Fig. VI - 8

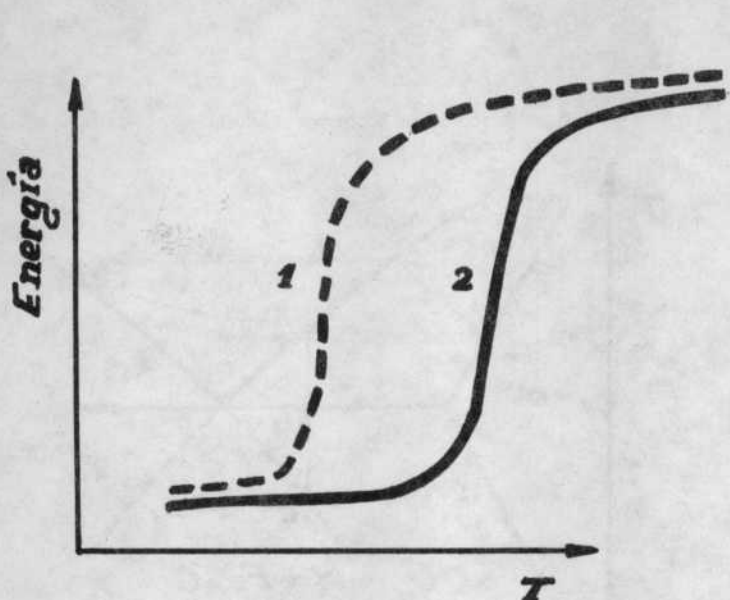


Fig. VI - 9

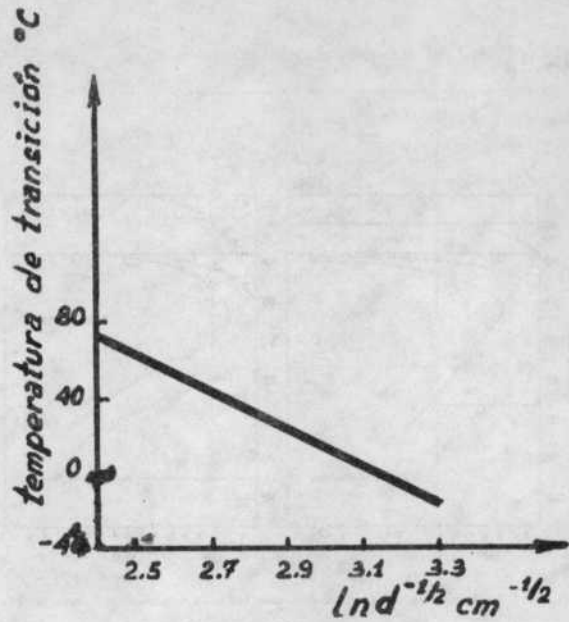


Fig. VI - 10

Dependencia de la temperatura de transición con la raíz cuadrada del tamaño de grano ferrítico en un acero 1010 (d representa diámetro de grano promedio)

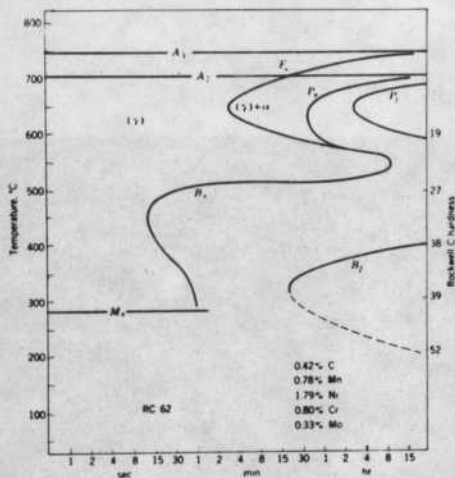


Fig. 10.4. Isothermal transformation diagram for steel AISI 4340; austenitized at 845°C; grain size No. 7 to No. 8. Rockwell C hardnesses of completely transformed structures are shown.

Fig. VI - 11

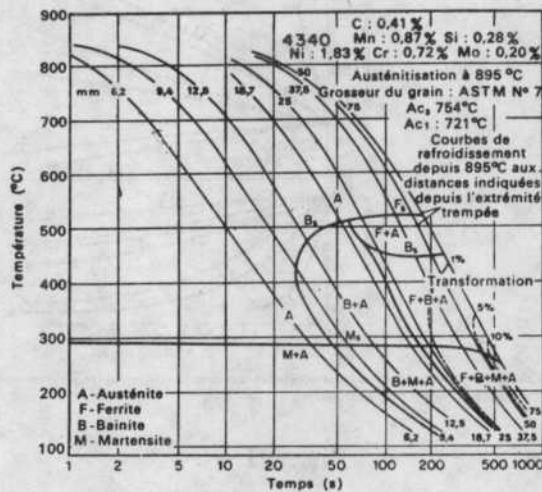


Fig. 7.8. — Diagramme de transformation en refroidissement continu de l'acier AISI 42 (Metal Progress, Sept. 1964, 106).

Fig. VI - 12

260 Structure and properties of alloys

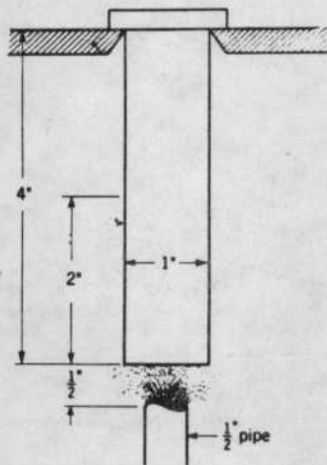


Fig. VI - 13

292 Structure and properties of alloys

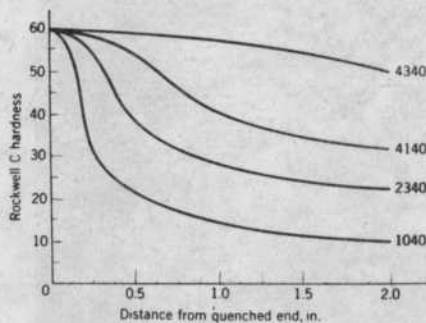


Fig. 10.5. Typical Jominy hardenability curves for four standard medium-carbon steels austenitized at 845°C (1550°F) from an initial normalized condition.

Fig. VI - 14

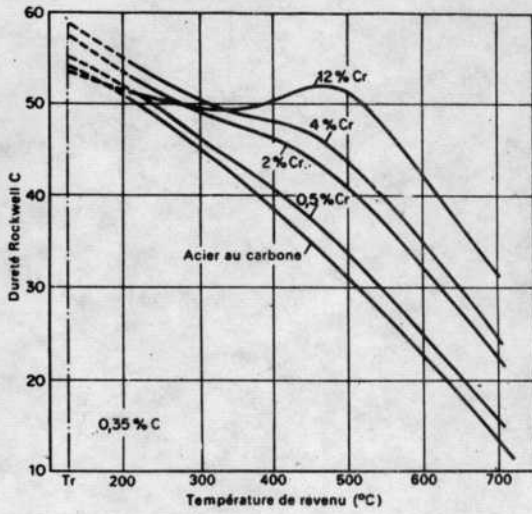


FIG. 6.11. — Influence du chrome sur le revenu après trempe d'aciers à 0,35 % C.

Fig. VI - 15

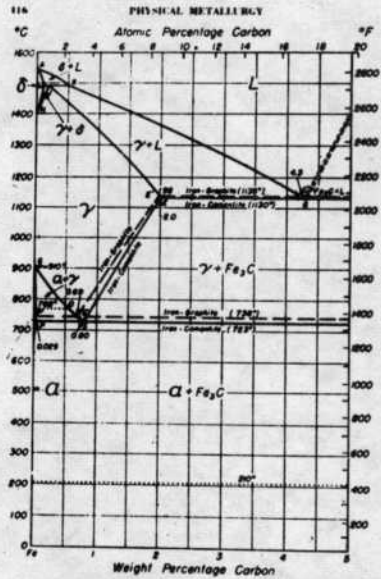


Fig. 6.30 Part of iron-carbon phase diagram. From Metals Handbook, ASM, p. 1112

Fig. VI - 17

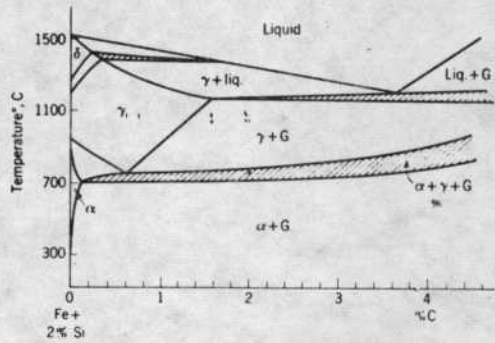


FIG. 13.1. A vertical section of the Fe-C-Si system at a constant 2% Si concentration. Crosshatched fields are three-phase areas. (Greiner, Marsh, and Stoughton.)

Fig. VI - 16



Fig. VI - 18

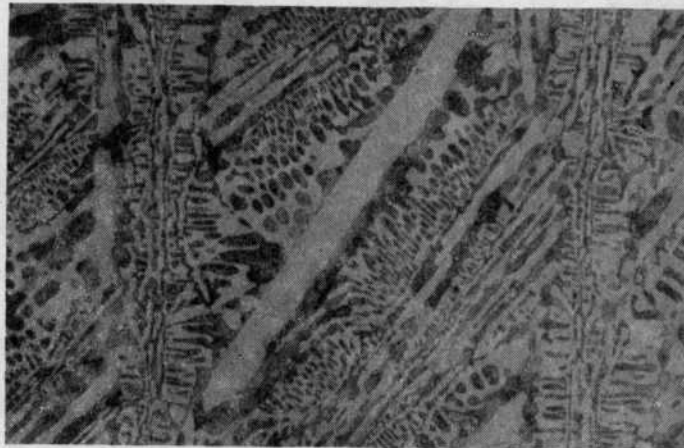


Fig. VI - 20



Fig. VI - 21



Fig. VI - 22

La flecha señala agujas de cementita

364 Structure and properties of alloys

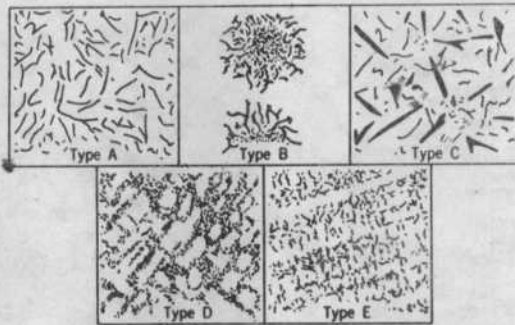
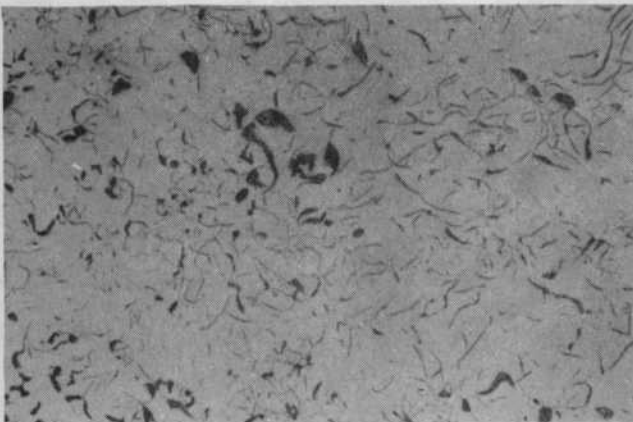


FIG. 13.4. Graphite flake types in gray cast iron according to joint recommendation of the AFA and ASTM: type A, uniform distribution, random orientation; type B, rosette groupings, random y oriented; type C, superimposed different flake sizes, random orientation; type D, interdendritic flakes, random orientation; type E, interdendritic flakes, preferred orientation.

Fig. VI - 23



a



b

Fig. VI - 24

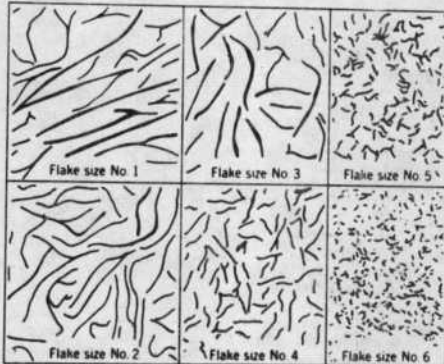


FIG. 13.5. Graphite flake size in gray cast iron according to joint recommendations of the AFA and ASTM (reduced 50%; in reproduction). No. 1, longest flakes greater than 4 in. at X100; No. 2, longest flakes 2 to 4 in. at X100; No. 3, longest flakes 1 to 2 in. at X100; No. 4, longest flakes $\frac{1}{2}$ to 1 in. at X100; No. 5, longest flakes $\frac{1}{4}$ to $\frac{1}{2}$ in. at X100; No. 6, longest flakes $\frac{1}{8}$ to $\frac{1}{4}$ in. at X100; No. 7 (not shown), $\frac{1}{16}$ to $\frac{1}{8}$ in. at X100; No. 8 (not shown), less than $\frac{1}{16}$ in. at X100.

Fig. VI - 26

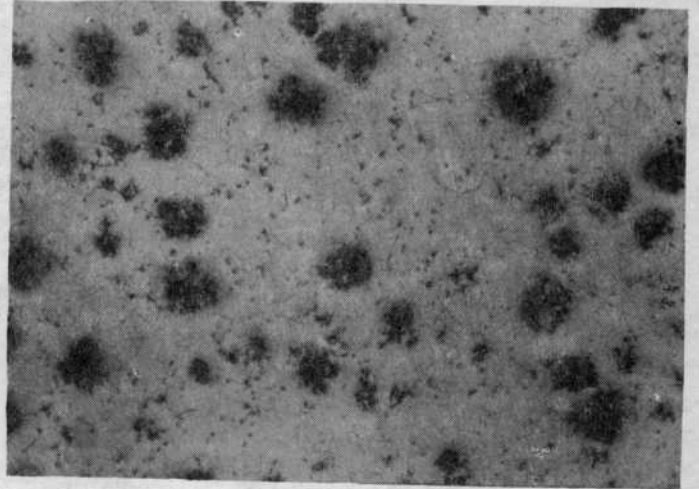


Fig. VI - 29

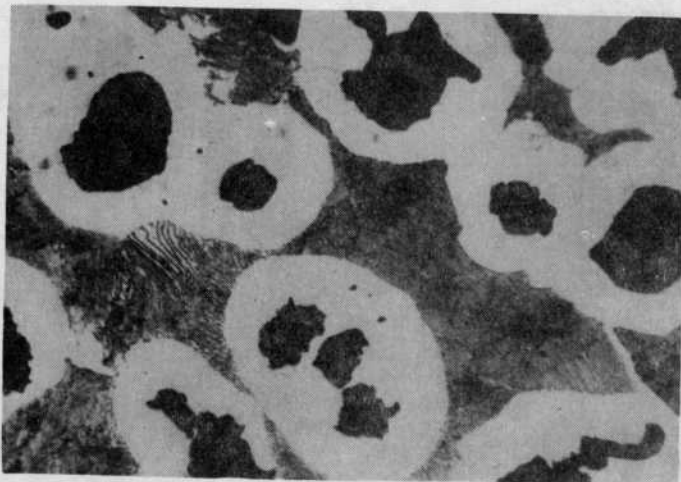


Fig. VI - 30

376 Structure and properties of alloys

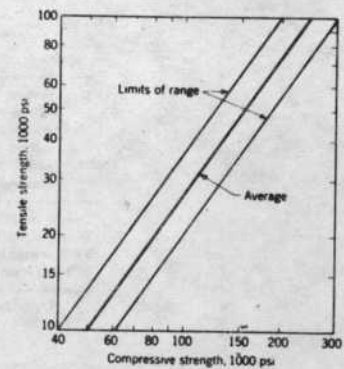


FIG. 13.8. Relation between tensile and compressive strength of gray iron. (*Metals Eng. Quart.*, February, 1961.)

Fig. VI - 31

Table 13.1 Typical compositions of gray cast iron based on strength and section thickness

Type	C _T C	C _T Si	C _T P	C _T S	C _T Mn	Car- bon equiv- alent*	Metal sec- tion, in.	Brinell hard- ness	Tensile modulus, psi†	Tensile strength, psi
Class 20 (L)	3.65	2.50	0.5	0.10	0.6	4.56	0.25	180	12 × 10 ⁶	24,000
Class 20 (M)	3.50	2.40	0.4	0.10	0.6	4.34	1.00	170	12 × 10 ⁶	21,000
Class 30 (L)	3.30	2.20	0.22	0.10	0.65	4.03	0.50	200	15 × 10 ⁶	32,000
Class 30 (H)	3.05	1.90	0.20	0.10	0.60	3.68	1.00	217	15 × 10 ⁶	32,000
Class 40 (L)	3.10	2.05	0.17	0.10	0.55	3.77	0.25	230	17 × 10 ⁶	44,000
Class 40 (M)	3.05	1.85	0.15	0.08	0.60	3.65	1.00	225	17 × 10 ⁶	43,500
Class 60 (L)	2.85	2.05	0.15	0.09	0.60	3.51		250	19 × 10 ⁶	62,500
Class 60 (M)	2.65	2.00	0.10	0.07	0.85	3.37		270	19 × 10 ⁶	62,500

(L), light section; (M), medium section; (H) heavy section.

* $C_T C + 0.3 (C_T Si + C_T P)$.

† These cast irons do not obey Hooke's law, so the modulus is arbitrarily expressed as the slope of the stress-strain curve at a stress equal to one-fourth the tensile strength.

Table VI - 1

Table 13.2 Typical compositions and properties of malleable and of ductile cast iron

	Malleable cast irons		Nodular cast irons	
	Ferritic grade 35018	Pearlitic malleable	Ferritic type 60-45-10*	Pearlitic type 80-60-3†
Total carbon, %	2.25	2.25	3.50	3.40
silicon, %	1.15	1.30	2.40	2.15
manganese, %	0.40	0.75	0.50	0.50
sulfur, %	0.10	0.10	0.01	0.01
nickel, %			1.00	1.00
magnesium, %			0.06	0.06
Tensile modulus, psi	25 × 10 ⁶	28 × 10 ⁶	23 × 10 ⁶	23 × 10 ⁶
Tensile strength, psi	56,000	80,000	65,000	95,000
Yield strength, psi	37,000	50,000	48,000	65,000
% Elongation in 2 in.	20	6	12	5

* Annealed at 1650°F and furnace-cooled.

† As cast.

Table VI - 2