

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 3	AÑO 1973

04.73.07

PMM/A-116

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

NOVENO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

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

INTRODUCCION A LA METALURGIA

Ing. Daniel I. Vassallo
Dra. Susana Comas

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina

1973

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

NOVENO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

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

INTRODUCCION A LA METALURGIA

Ing. Daniel I. Vassallo
Dra. Susana Comas

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina

1973

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 existen 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 1.1. 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 1.2. 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 macromoléculas, figuras 1.3b. y 1.4.

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 1.4 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 1.4. En el caso de FH se vé 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 gráficamente 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^0 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 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 $4a$, al eje b a $3b$ 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 consideran también los otros cuadrantes tendremos por ejemplo tales como el de la figura I-26 que es un plano $(\bar{1}0)$. (el signo menos va colocado sobre el índice)

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

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

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.

I.8.

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.

Quando 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.

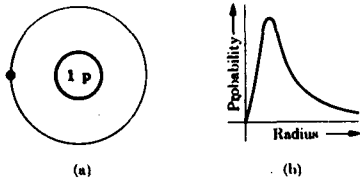


FIG. 2-2. Hydrogen. (a) Simplified sketch showing one proton in the nucleus and an electron in the first quantum group. (b) Radial probability of electron location. Although the electron-to-proton distance is not fixed, there is a certain distance which has a higher probability of occurrence. Except 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

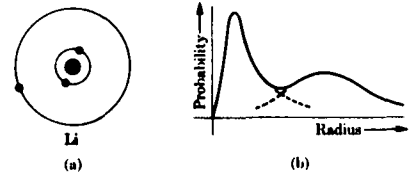


FIG. 2-3. Lithium. (a) This simplified sketch shows how a second quantum group is started because the first one has its maximum of two electrons. (b) The radial probability for electron location.

Fig. I-1. b

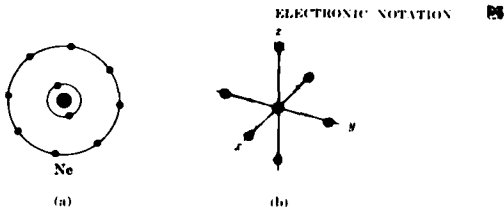


FIG. 2-4. Neon. Only the valence electrons are indicated. (a) In this simplified sketch, the second quantum shell is filled. (b) The distribution probability is spherical for only two of the eight valence electrons. The remaining three pairs of electrons are in quantum subshells which have a high probability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

Fig. I-1. c

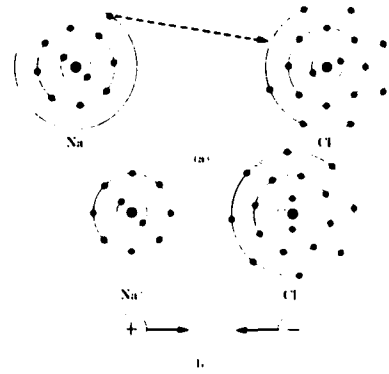


FIG. 2-5. Ionization. Electron transfer in NaCl formation produces stable outer shells. The resulting positive and negative ions are mutually attracted, by coulombic forces, to form an ionic bond.

Fig. I-2

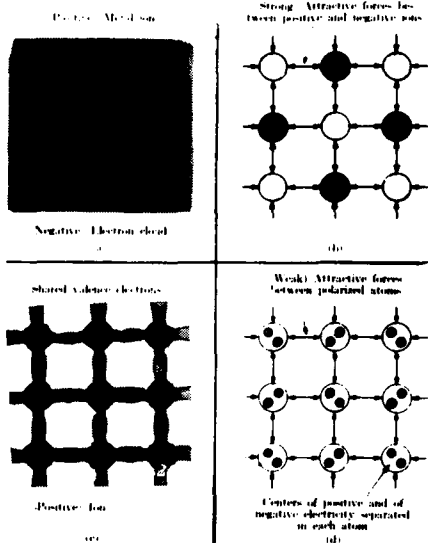


FIG. 4-3. The nature of the four types of binding in solids. (a) Metallic bonding. (b) Ionic bonding. (c) Covalent bonding. (d) Van der Waals' binding.

Fig. I-3

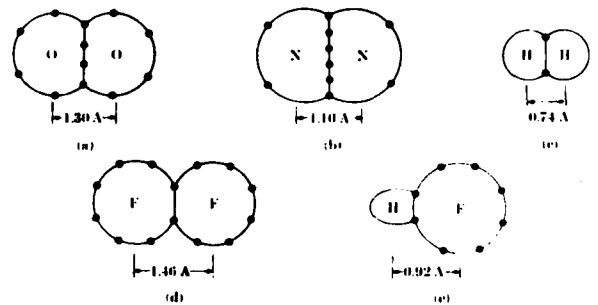


FIG. 2-8. Diatomic molecules. The schematic arrangement of the electrons in the outer shell is shown: (a) O₂, (b) N₂, (c) H₂, (d) F₂, (e) HF. Note (1) that a closer bond is produced as more electrons are shared, and (2) the imbalance in the HF.

Fig. I-5

2-15]

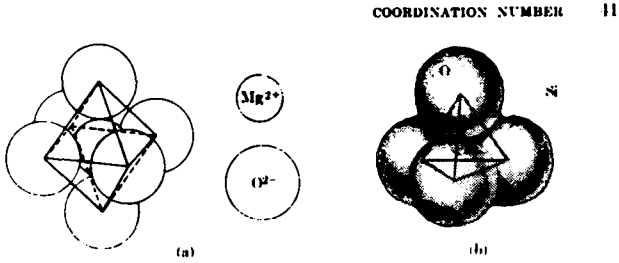


FIG. 2-22. Coordination numbers. (a) A maximum of six oxygen ions (O^{2-}) can surround each magnesium ion (Mg^{2+}). (b) The coordination number of Si^{4+} among O^{2-} is only four because the ion-size ratio is less than 0.414 (Table 2.5).

Fig. I-12



(Document • Magnesium Métal Corporation Ltd •)

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

Fig. I-13

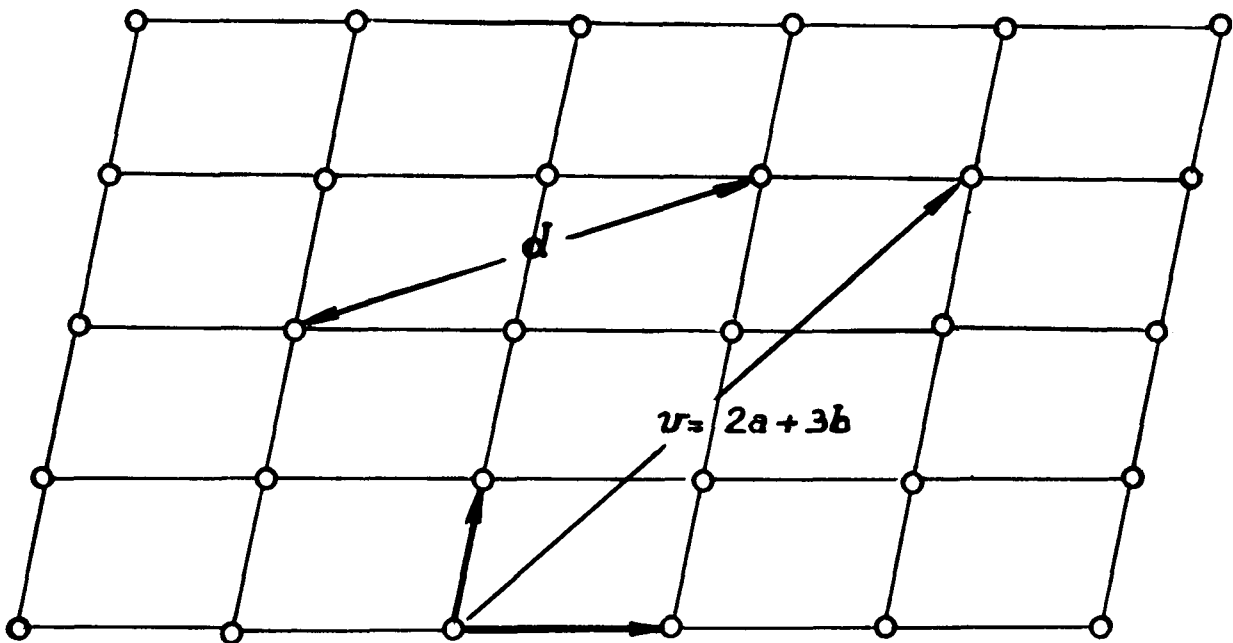


Fig. I-14. a

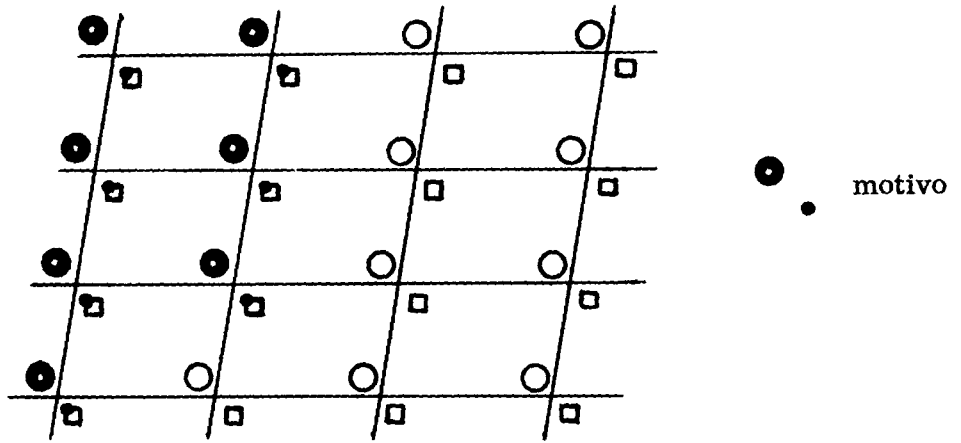


Fig. I-14.b

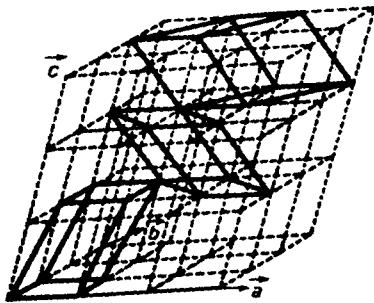


FIG. III-2. - Réseau cristallin. Plusieurs mailles élémentaires sont indiquées en traits pleins (d'après W. L. Bragg. *The Crystalline State*).

Fig. I-15

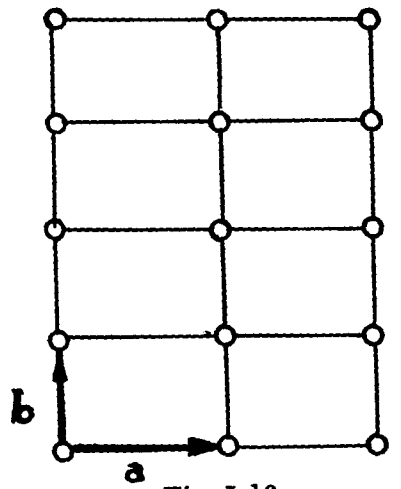


Fig. I-16

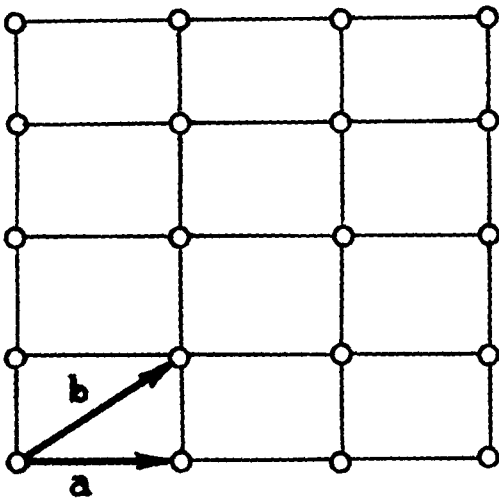


Fig. I-17

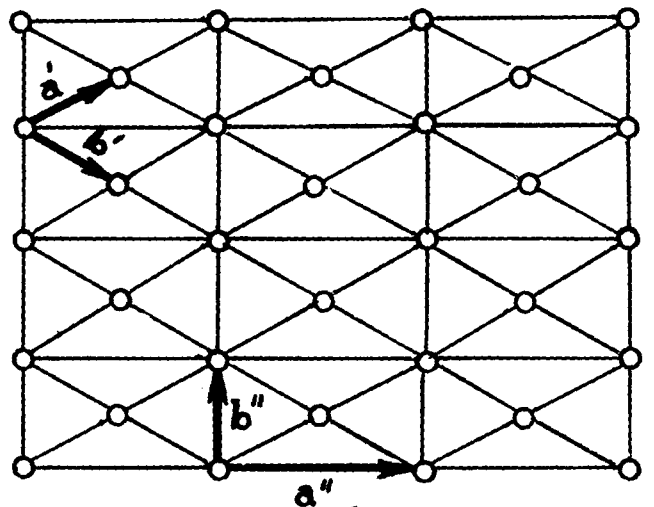


Fig. I.18

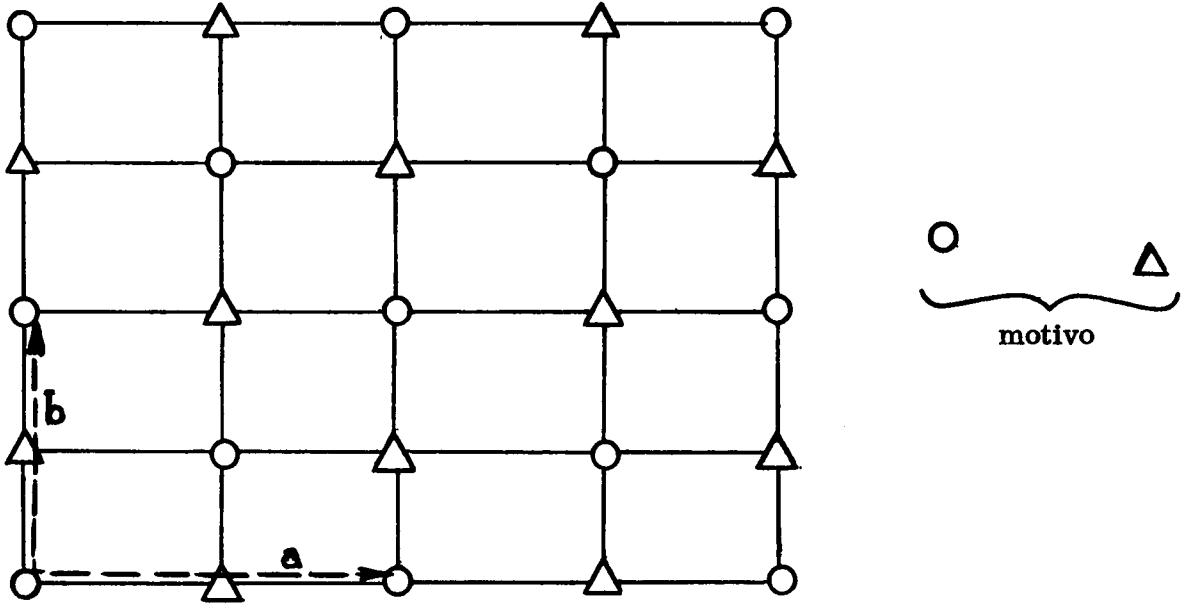


Fig. I-19

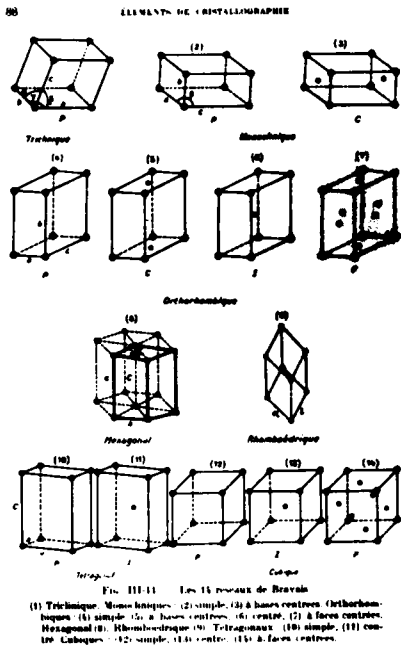


Fig. I-20

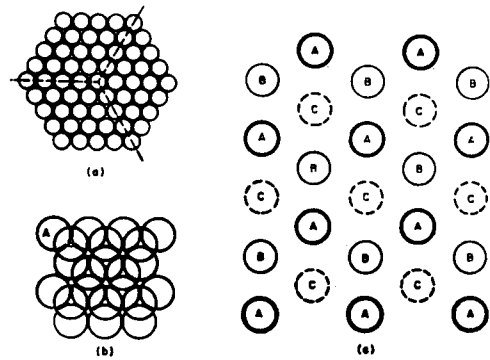


Fig. 12.1 Arrangement of atoms in (a) a close-packed plane, and (b) and (c) in successive planes

Fig. I-21

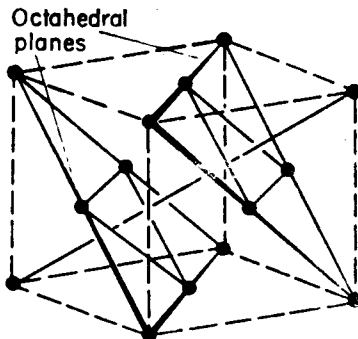


Fig. I-22

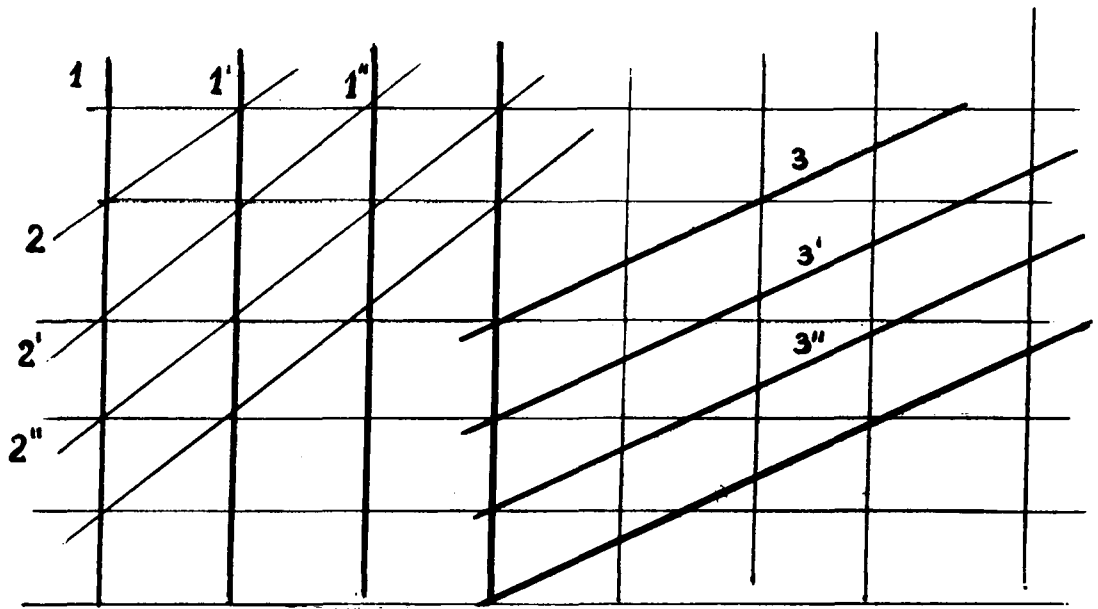


Fig. I-23

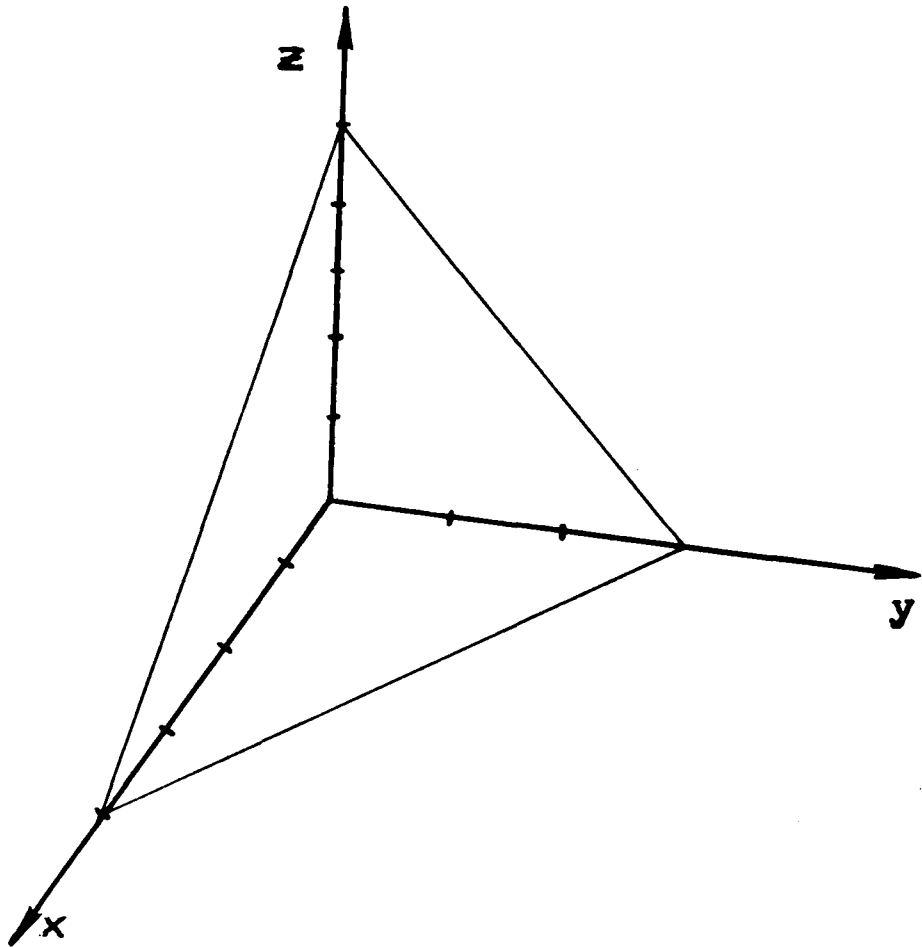


Fig. I-24

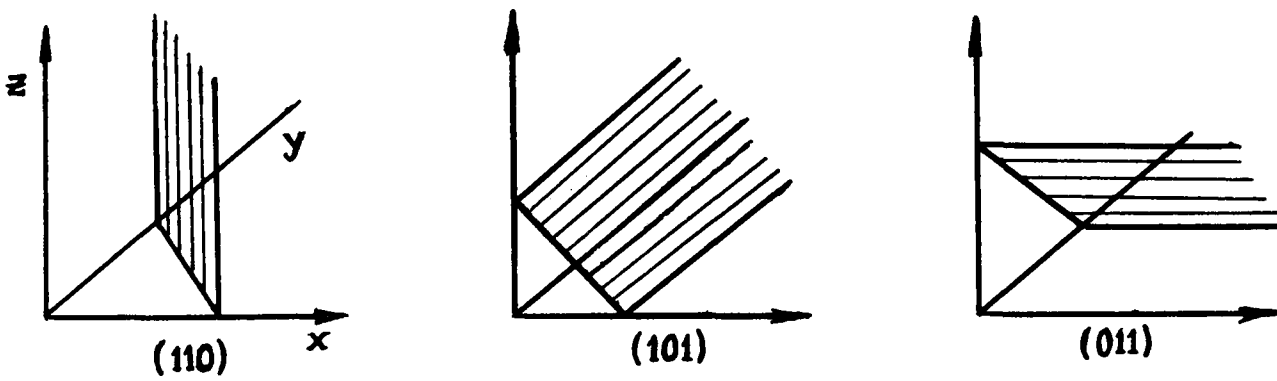
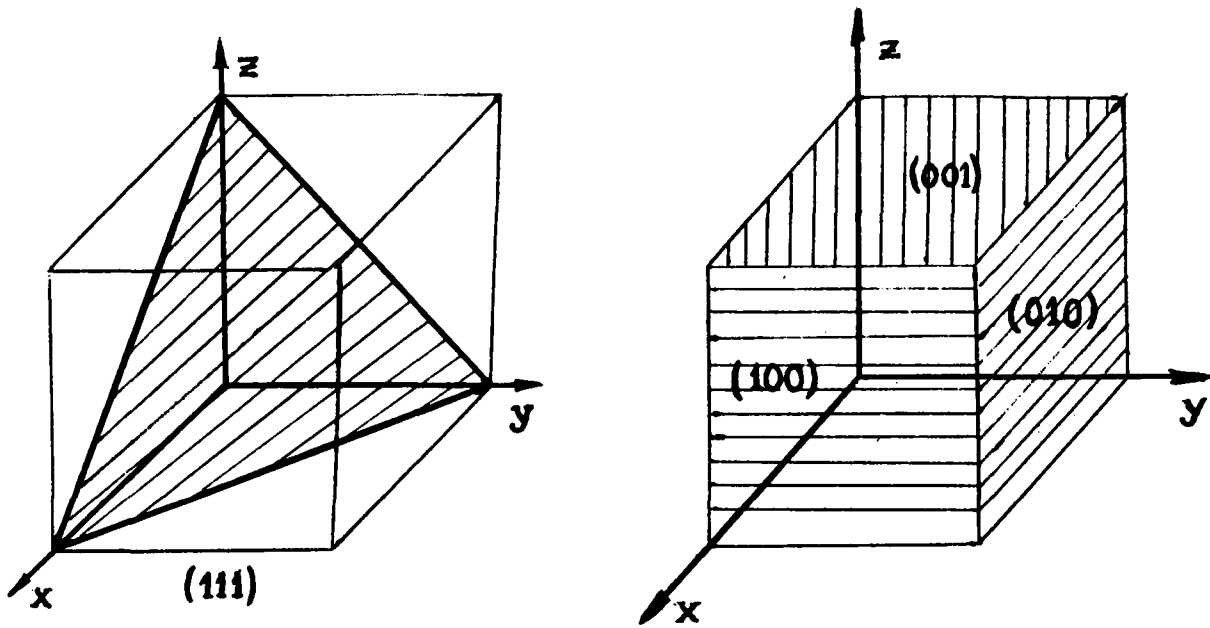


Fig. I-25

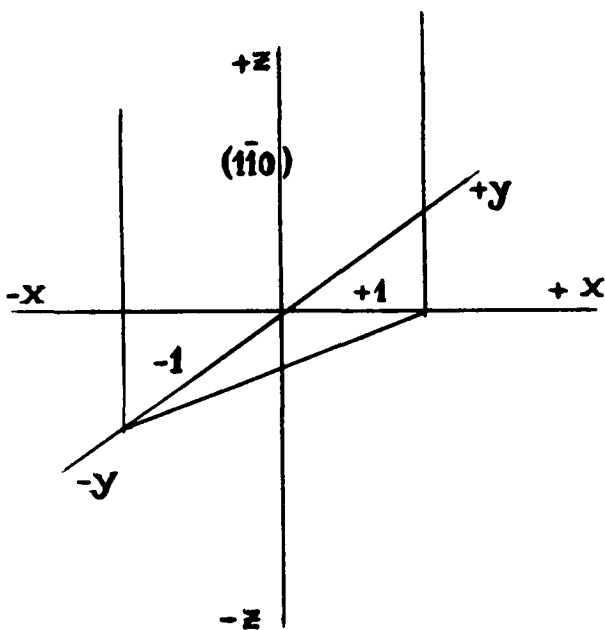


Fig. I-26

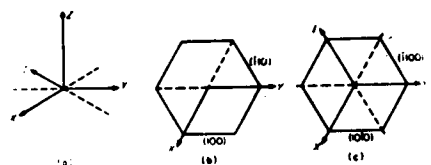


Fig. I-27 (a) Miller-Bravais axes, (b) and (c) prismatic planes in Miller and Miller-Bravais notation

Fig. I-27

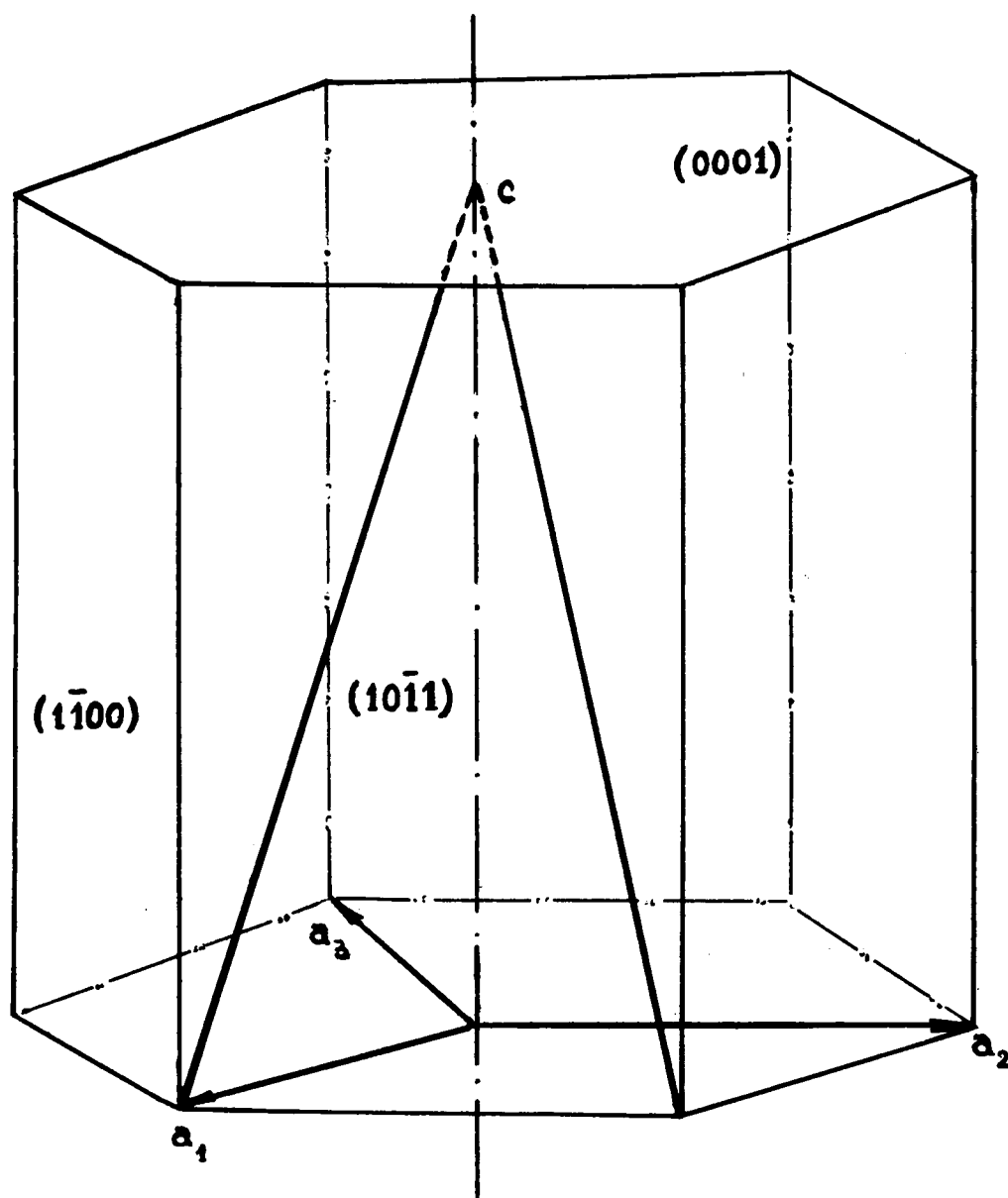


Fig. I-28

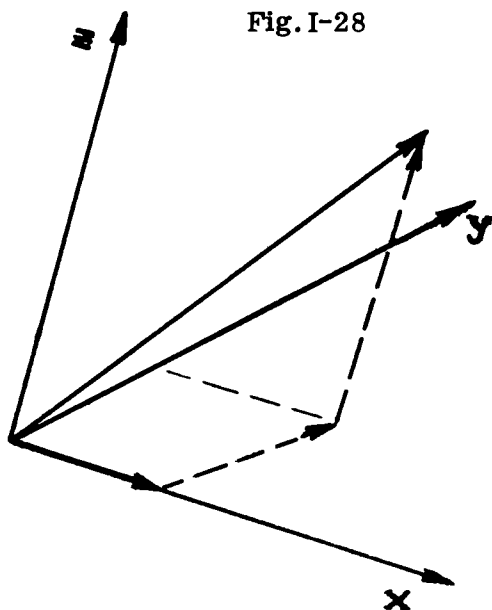


Fig. I-29

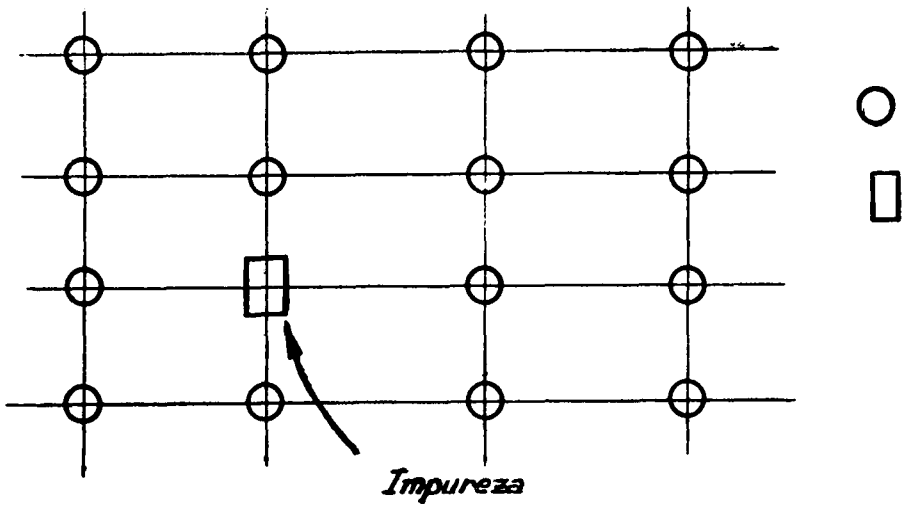


Fig. I-30

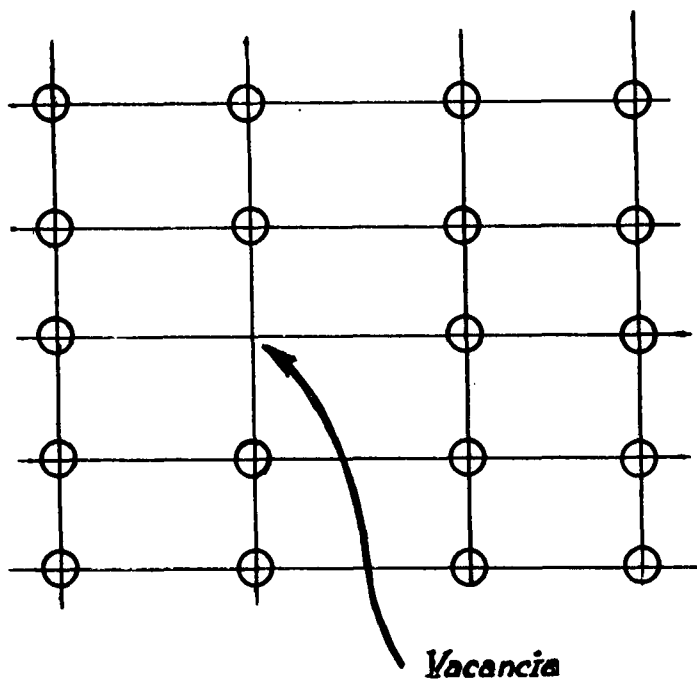


Fig. I-31

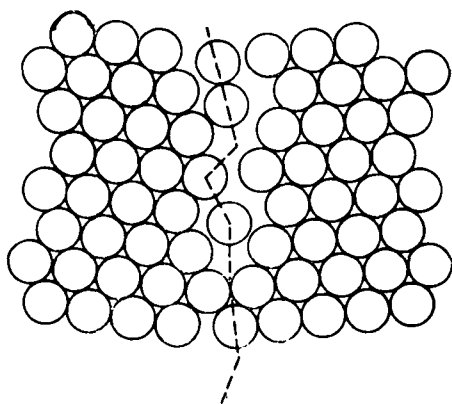


Fig. 13.10 Structure of a large-angle grain boundary

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. $a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cúbico simple Cúbico de cuerpo centrado Cúbico de caras centradas
Tetragonal	Tres ejes en ángulo recto y dos ejes iguales $a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetragonal simple Tetragonal de cuerpo centrado
Ortorrómbico	Tres ejes desiguales a ángulo recto $a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ortorrómbico simple Ortorrómbico de cuerpo centrado Ortorrómbico de bases centradas Ortorrómbico de caras centradas
Rombohédrico	Tres ejes iguales, igualmente inclinados $a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Rombohédrico simple
Hexagonal	Dos ejes iguales a 120° , el tercer eje a ángulo recto $a = b \neq c \quad \alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	Hexagonal simple
Monoclínico	Tres ejes desiguales. Un par no en ángulo recto $a \neq b \neq c \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Monoclínico simple Monoclínico de base centrada
Triclínico	Tres ejes desiguales, desigualmente inclinados. Ninguno a 90° $a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Triclínico simple

TABLA II

METAL	ESTRUCTURA CRISTALINA	CONSTANTES DE RED (Å)
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 II

COMPORTAMIENTO MECANICO Y RECRISTALIZACION

Ing. D. Vassallo

A INTRODUCCION

Teniendo en cuenta que los metales se usan sobre todo, como elementos estructurales, se justifica que se le preste especial atención al comportamiento mecánico de los metales.

En realidad el comportamiento de los metales frente a sollicitaciones mecánicas es complejo y depende del tipo de sollicitación. Así por ejemplo, una aleación dada puede tener alta resistencia a la fatiga pero poca resistencia a la tracción en caliente. Se pueden citar como tipo de sollicitaciones: tracción, compresión, impacto, fatiga, creep, indentación, abrasión, etc.

Teniendo en cuenta el tiempo limitado que se puede dar al tema, se verá en especial el comportamiento mecánico de metales sometidos a tensiones uniaxiales a temperatura ambiente, como se comporta por ejemplo una barra de metal sometida a un ensayo mecánico clásico de tracción. La elección de este ejemplo está justificada en primer lugar porque se trata de un ensayo simple y en segundo lugar porque brinda valiosa información. De hecho, la mayoría de los cálculos de estructuras se realizan tomando como criterio valores de resistencia de los materiales obtenidos mediante este ensayo.

B EL ENSAYO DE TRACCION

Consiste en estirar una probeta (de forma y dimensiones generalmente normalizadas por las razones que se verán más adelante) figura II-1, en condiciones de tensión uniaxial y medir los valores de la fuerza aplicada en los extremos de la barra simultáneamente con el alargamiento de la misma.

Hay diversos tipos de máquinas de ensayo. Algunos aspectos de los resultados no son independientes del tipo de máquina usada.

Para que se cumpla la condición de uniaxialidad la probeta debe ser i) Homogénea, es decir no poseer defectos tales como porosidad interior o entallas, ii) Isotropa, es decir con iguales propiedades mecánicas en todas direcciones, iii) Bien alineada con respecto a las mordazas. Este último es particularmente importante en materiales frágiles.

Los resultados del ensayo se pueden expresar como un gráfico, figura II-2, cuya ordenada es la fuerza aplicada en las mordazas F y cuya abscisa es la deformación expresada como $L - L_0 = \Delta L$ siendo L_0 la longitud entre dos puntos de la probeta antes de aplicar la carga y L la distancia entre los mismos puntos al aplicar la carga F . Sin embargo para independizar los resultados de las dimensiones de la probeta se grafica en abscisas $\frac{\Delta L}{L_0} = \epsilon$ y en

II.2.

ordenadas $\frac{F}{A_0} = \overline{\sigma}$ siendo A_0 el área de la sección transversal de la probeta

sin deformar. Siendo L_0 y A_0 valores constantes, la forma de la curva $\overline{\sigma}$ vs. $\overline{\epsilon}$ será la misma que F vs. ΔL difiriendo sólo en las escalas y en las unidades.

Sin embargo la tensión verdadera $\overline{\sigma}_i$ a que está sometida la probeta en un instante dado no es $\frac{F}{A_0}$ sino $\frac{F}{A}$ siendo A la sección de la probeta al aplicar la

carga F . $A < A_0$ debido a que se puede considerar que la deformación se produce a volúmen constante y un aumento de longitud trae aparejado una disminución de sección. Por otra parte, el alargamiento instantáneo es $\epsilon_i = \frac{\Delta L}{L}$

siendo L la longitud en el instante considerado. En consecuencia $L > L_0$. La forma de la curva corregida para valores instantáneos está representada en la figura II-3.

Si bien la curva $\overline{\sigma}_i$ vs. ϵ_i describe el fenómeno más correctamente, por lo general se usa la curva $\overline{\sigma}$ vs. $\overline{\epsilon}$ debido a que es mucho más fácil de trazar ya que las diferencias entre ambas no son muy grandes para deformaciones pequeñas.

En la curva de ensayos de tracción de la figura II-2 se pueden reconocer tres zonas indicadas I, II y III.

La zona I es una recta, la zona II tiene una pendiente positiva que vá disminuyendo hasta llegar a cero en el máximo y la zona III se caracteriza por tener pendiente negativa.

En la zona I la deformación que sufre la probeta es elástica. Esto significa que una vez eliminada la carga, la probeta vuelve a la dimensión inicial.

Si la probeta es sometida a una tensión dentro de la zona II, por ejemplo a una tensión $\overline{\sigma}_1$, figura II-4, la probeta sufre una deformación ϵ'_1 . Al eliminar la carga parte de la deformación desaparece, pero queda una deformación permanente o deformación plástica ϵ_1 .

Si se quiere volver a deformar plásticamente el material se necesita superar el valor de $\overline{\sigma}_1$. El material no deformado comenzaba a fluir a una tensión $\overline{\sigma}_F$; el material deformado comienza a fluir a una tensión $\overline{\sigma}_1 > \overline{\sigma}_F$. En otras palabras, el material ha aumentado su resistencia a la deformación plástica. Este fenómeno se llama endurecimiento por trabajado.

Se observa que el endurecimiento por trabajado, definido como el aumento de la resistencia para una deformación dada corresponde en el límite a la tangente a la curva $\overline{\sigma}$ vs. $\overline{\epsilon}$. El efecto de endurecimiento disminuye al progresar la deformación.

Pasado el máximo de la curva $\overline{\sigma}$ vs. $\overline{\epsilon}$ se necesita menor carga para deformar la probeta. La razón de ésto no se debe a una pérdida de resistencia del material,

II. 3.

sino a la aparición de un fenómeno llamado extricción cuyo origen es el siguiente. Durante toda la deformación plástica el material aumenta en realidad su resistencia a la tracción debido al endurecimiento por trabajado, pero por otra parte va progresivamente disminuyendo su sección transversal pues la deformación se produce a volúmen constante. Hasta llegar al punto máximo el efecto de endurecimiento es mayor que la pérdida de la capacidad de resistir la carga por disminución de la sección.

El máximo de la curva coincide con la aparición de una disminución súbita de la sección de la probeta. En ese momento el endurecimiento, que como se vió disminuye con la deformación no puede compensar la disminución de sección localizada. En esa zona se produce un estado complejo de tensiones (el ensayo deja de ser uniaxial) y la deformación de la probeta hasta el momento de la rotura se localiza en esa zona.

Del diagrama de tracción se obtiene valiosa información sobre el comportamiento mecánico de materiales.

Los datos más importantes que brinda están indicados en la figura II-5 y son Límite elástico, L. E. es por definición el menor valor de σ para el cual se detecta deformación plástica.

La determinación de este valor es sumamente delicada ya que es necesario realizar ensayos sucesivos con cargas cada vez mayores hasta tener deformación plástica. Por otra parte el valor depende de la sensibilidad del instrumento con que se miden las deformaciones. Todo esto dificulta su determinación normalizada y en consecuencia no tiene uso técnico.

La dificultad se salva adoptando un nuevo valor llamado tensión de fluencia σ_F que se define como el valor σ para el cual se produce una deformación plástica dada, elegible por convención y fácilmente medible ($\epsilon = 0,01; 0,1; 0,2\%$ etc.).

La primera porción del ensayo es prácticamente una recta y el punto donde ésta termina se llama límite de proporcionalidad, L. P.

La tensión que corresponde al máximo de la curva σ_E se llama Tensión de Rotura, σ_r , y junto con σ_F es el valor de tensión más importante par el cálculo de estructuras.

La deformación que ha experimentado la probeta durante el ensayo también presenta interés.

Es sabido que tecnológicamente no se usan materiales frágiles como elementos estructurales debido a los riesgos de rotura catastrófica que ello implica.

El grado de ductilidad o de fragilidad de un material se puede evaluar considerando la elongación % sufrida por la probeta.

II.4.

$$\epsilon \% = \frac{L_{\text{rotura}} - L_{\text{inicial}}}{L_{\text{inicial}}} \times 100 = \frac{\Delta L}{L_{\text{inicial}}} \times 100$$

o considerando la reducción de área en la zona de la rotura

$$A \% = \frac{A_{\text{inicial}} - A_{\text{final}}}{A_{\text{inicial}}} \times 100$$

$\epsilon\%$ es más usado que $A\%$. Es necesario tener presente sin embargo que aquel valor depende de la longitud de la probeta. Esto es debido a que ΔL está formado por la deformación homogénea de la probeta ΔL_1 y por la de la zona que ha sufrido la estrucción ΔL_2 . ΔL_1 es proporcional a la longitud de la probeta, pero ΔL_2 no. Como consecuencia de esto, probetas cortas que presentan estrucción darán un valor más alto de $\epsilon\%$ que probetas largas del mismo material. Esta es la razón por la que la longitud de las probetas ha sido normalizada.

C COMPORTAMIENTO ELASTICO

Ley de Hooke

En el rango elástico los sólidos no sufren deformaciones permanentes. Para este tipo de deformación se cumple la relación siguiente

$$\sigma = E \cdot \epsilon$$

llamada ley de Hooke en la que E, coeficiente de la ecuación, recibe el nombre de módulo elástico o módulo de Young.

Esta ley permite conocer las deformaciones a partir de las tensiones y viceversa y es de capital importancia en el cálculo de elementos resistentes.

En el diagrama $\sigma\epsilon$ que se ha visto anteriormente la pendiente de la parte recta es E. Este valor indica la rigidez de un material.

Mecanismo de deformación elástica

Ciertos compuestos orgánicos como el caucho vulcanizado y los cuerpos cristalinos se comportan elásticamente. Sin embargo en el caucho la deformación elástica puede llegar a valores del orden del 100% mientras que en los metales usuales esta no llega generalmente al 1%. Esta diferencia de comportamiento se debe a que los mecanismos de deformación son diferentes.

Para entender el mecanismo en los metales es necesario remitirse a lo ya visto en el Tema I referente a uniones atómicas. Los átomos en un cristal metálico ocupan sitios de la red y se encuentran separados entre sí a distancias determinadas por el juego de fuerzas de atracción y de repulsión de corto alcance. La figura II-6 representa esas fuerzas y la energía de la unión de dos átomos en función de la distancia entre los mismos, la distancia de equilibrio, que corresponde a un mínimo en la curva de energía es a' .

II. 5.

Si se aplica una fuerza F la distancia entre átomos será $a + \Delta a$. Cuando se deja de aplicar la fuerza, los átomos vuelven a su posición de equilibrio y no se introduce ninguna deformación permanente en el cristal. Pero si se aumenta el valor de la fuerza aplicada se llega a un punto en que, o el cristal se rompe por destrucción de las uniones atómicas, o aparece el otro tipo de deformación ya visto, la deformación plástica o permanente.

En el caucho las cadenas de isopreno no forman una red ordenada tridimensional sino que están unidas a intervalos irregulares tal como se vé en la figura II-7. Al aplicar una fuerza se produce el estiramiento y alineación de las cadenas hidrocarbonadas con la consiguiente deformación elástica. El caucho se estira de un modo semejante al de un tejido de lana.

Debido a que la deformación elástica de los cristales depende de la naturaleza de la unión atómica, las propiedades elásticas de los materiales pertenecen al grupo de las llamadas propiedades no sensibles a la estructura. Estas propiedades, entre las que se encuentran además la densidad, la dilatación térmica, etc., no son afectadas por factores tales como el tamaño de grano, pureza química, deformación, etc. Las propiedades sensibles a la estructura (límite elástico es un ejemplo característico) como su nombre lo indica dependen de la estructura, es decir del contenido de defectos del material.

La ley de Hooke no es sino la expresión macroscópica de lo que ocurre en la escala atómica. En la figura II-6 la pendiente de la curva para el valor de $a = a^f$ es precisamente E .

Sin embargo en el gráfico σ la representación gráfica de la relación $\bar{v} = f(\epsilon)$ es una recta en el rango elástico, y en la figura II-6 es una curva que eventualmente puede considerarse una función sinusoidal para valores de $F > 0$ y $\frac{dF}{da} > 0$. Esta aparente contradicción tiene su explicación. En efecto,

para deformaciones muy pequeñas $\epsilon = \frac{a-a_0}{a} \ll 0,01$ la función sinusoidal difiere muy poco de la función lineal $F = E \text{ sen } \epsilon \approx E \epsilon$.

Las deformaciones elásticas macroscópicas corresponden a valores del orden de 0,1%. Esos valores corresponden a desplazamientos atómicos muy pequeños donde se puede entonces considerar válida la igualdad

$$F = E \cdot \Delta a$$

En ensayos de tracción no se puede llegar a valores altos de deformación elástica porque surgen mecanismos de deformación plástica, pero en ensayos de compresión hidrostática donde los materiales no sufren deformación plástica y en donde se consiguen alcanzar deformaciones elásticas considerables (mediante el uso de muy altas presiones) se observa una curvatura en la relación tensión deformación tal como se vé en la figura II-8. Es necesario

II.6.

tener en cuenta que en los ejes de coordenadas se indican presión/hidrostática por un lado y V/V_0 en lugar de σ y ϵ .

Se nota que a medida que aumenta la presión es necesaria una mayor fuerza para acercar los átomos un mismo Δa . El material se "endurece" al comprimirse elásticamente.

En base a lo anterior podemos considerar otros aspectos de la deformación elástica.

Anisotropía

El análisis realizado más arriba se puede hacer para átomos situados en otra dirección. Si el de la figura II-6, corresponde a átomos ubicados en una dirección $\langle 100 \rangle$, por ejemplo, para $\langle 110 \rangle$ en cristales FCC, se puede realizar otro esquema similar en que las distancias atómicas y curvas de energía de unión variarán y por consiguiente también lo hará E.

La anisotropía de E se puede representar mediante cuerpos tridimensionales, figura II-9. Esta anisotropía tiene importancia en la generación de tensiones internas como se verá luego.

Influencia de la Temperatura

Una variación de temperatura trae aparejado una modificación de la rigidez de las uniones atómicas y en consecuencia una modificación en el valor de E.

En general el valor de E disminuye con la temperatura. En la figura II-10 se pueden observar.

Posibilidad de modificar el valor de E

De acuerdo a lo expresado, E es una propiedad no sensible a la estructura, en consecuencia, no es posible obtener variaciones notables de E por cambio de estructura. Por aleación con otros metales se pueden obtener modificaciones, pero las cantidades a agregar deben superar el 10%.

Tensiones residuales

La anisotropía de E tiene importancia en la deformación de policristales.

Para ejemplificar se considerará el caso de una probeta bicristalina, figura II-11.

En el grano A el eje de tracción coincide con el eje $[100]$ y en el grano B con el eje $[111]$.

II.7.

Se supone que las áreas de las secciones transversales son iguales. En la figura II-11 se representan las curvas $\bar{\sigma}$ vs. $\bar{\epsilon}$ para ambas orientaciones.

Si la probeta sufre una elongación ΔL_1 , el grano B se encontrará en el rango elástico y absorberá una parte de la carga igual a $\bar{\sigma}_B S_B$. En el grano A parte de la deformación es elástica y parte es plástica. El grano A absorbe el resto de la carga $\bar{\sigma}_A S_A$.

$$F = \bar{\sigma}_A S_A + \bar{\sigma}_B S_B$$

Es evidente que el grano A soporta una carga mayor que el grano B.

Al descargar la probeta no se volverá a alcanzar la longitud inicial debido a la deformación plástica del grano A. La longitud de la probeta descargada será $L + \Delta L_e$. El grano A quedará comprimido y el grano B en estado traccionado.


Estas tensiones que se han ejemplificado son llamadas "tensiones residuales" y tienen importancia tecnológica. Todo material policristalino deformado presenta tensiones residuales a escala microscópica, pero también pueden producirse, por deformaciones mecánicas o térmicas, tensiones residuales a escala macroscópica.

Por ejemplo cuando se lamina en frío una chapa (sobre todo si la misma es gruesa), la deformación no es homogénea. Las zonas en contacto con los rodillos se deforman más que las que se encuentran en la parte central. Esto se puede comprobar por las formas de las puntas y colas de una chapa laminada, figura II-12.

El interior de la chapa se encuentra traccionado y el exterior comprimido. La chapa permanece plana porque hay compensación entre las zonas tensionadas con signos opuestos. Pero si es necesario eliminar parte de la superficie en una de las caras se producirá un desequilibrio que la combará.

Las tensiones residuales son, en algunos casos beneficiosas (tensiones de compresión en la superficie de piezas sometidas a fatiga aumentan su resistencia), pero en muchos casos son perjudiciales (por ejemplo tensiones de origen térmico en soldaduras) y deben ser eliminadas porque agregan a las fuerzas externas al sistema tensiones de valor desconocido y no controladas. Las tensiones residuales se pueden eliminar por calentamiento.

COMPORTAMIENTO PLASTICO

El gráfico  da ciertas características mecánicas del material considerado como homogéneo, isótropo y continuo. Pero se ha visto que los granos que forman un metal presentan anisotropía debido a su carácter cristalino. El comportamiento isótropo de los materiales usados habitualmente proviene de la compensación estadística de un gran número de granos orientados al azar.

El uso de probetas policristalinas, útil para obtener datos sobre comportamiento mecánico, no permite obtener información sobre los mecanismos de deformación plástica debido a que la multiplicidad de orientaciones complica la interpretación del fenómeno.

Para obtener información sobre el problema conviene simplificar las experiencias usando probetas monocristalinas. Una probeta de tracción monocristalina, como su nombre lo indica, consta de un solo "grano". La orientación cristalina en todos sus puntos será la misma.

Construir un monocristal no es por lo general una operación extremadamente complicada. Hay varios métodos. Para dar una idea se describirá someramente la técnica de crecimiento por "transformación líquido-sólido". Esta técnica es muy útil cuando el material no sufre transformaciones alotrópicas.

Un crisol, figura II-13, (del cual debe poder luego extraerse fácilmente el monocristal) que tiene el metal fundido se extrae lentamente del horno (o más frecuentemente es el horno el que se desplaza). En la zona que emerge del horno, si el enfriamiento es lento, se generan muy pocos cristales (uno, dos o tres). Generalmente uno de ellos crece más rápidamente que los demás (esto se puede además favorecer por ciertos dispositivos) y ocupa la totalidad del crisol. En la figura se muestra el caso en que de los tres granos iniciales sólo el número dos es el que ha crecido.

Si se preparan por ejemplo monocristales de Cadmio, Cd (HCP) y se los tracciona se puede comprobar que las tensiones a las que el material comienza a fluir:

a) son mucho menores que para un policristal del mismo material. La figura II-14 muestra este comportamiento. Si bien corresponde a Zn los resultados son totalmente comparables.

b) depende de la orientación del monocristal respecto al eje de la probeta.

Además un examen de la superficie del metal que antes del ensayo ha sido pulida, revela la existencia de líneas que, puede comprobarse, corresponden a la intersección de la superficie del monocristal con planos basales (0001), figura II-15.

Un examen más detenido de la cristalografía del proceso de deformación muestra que la deformación se produce no sólo en planos definidos sino también según direcciones cristalográficas bien definidas.

II. 9. 1

Estas líneas corresponden en realidad a escalones, figura II-16 que son llamados bandas o líneas de deslizamiento (slip lines).

El material se deforma como cuando en un mazo de cartas desliza una carta sobre otra.

Otra importante observación que puede realizarse es que como se dijo, la tensión σ aplicada depende de la orientación del monocristal.

Sin embargo cuando se calcula la tensión crítica resuelta, τ_c , que se define como la mínima tensión de corte resuelta sobre el plano de deslizamiento en la dirección de deslizamiento, que produce deformación plástica, figura II-17.

$$\tau_c = \frac{F}{A} \cdot \cos \theta \cos \lambda$$

Se observa que τ_c es constante e independiente de la orientación.

Este valor de τ_c es sin embargo muy influenciado por el estado estructural del material (es una propiedad sensible a la estructura) tales como impurezas, deformación previa, etc.

Ahora bien, es posible preguntarse: por qué la tensión de fluencia de un monocristal es tan baja comparada con la de un policristal? De qué depende la resistencia a la deformación de un metal?

Estas preguntas fundamentales han tenido una respuesta satisfactoria desde hace muy poco tiempo. En base a la existencia experimental de las líneas de deslizamiento se puede imaginar que la deformación de los metales se produce por deslizamiento de un plano sobre otro (como el ya citado modelo del mazo de cartas), figura II-18 a y b.

Sin embargo cálculos sobre la fuerza necesaria para deformar por este mecanismo muestran que ésta debería ser mucho mayor que la que se verifica experimentalmente. Esto indica que el mecanismo simple de deslizamiento de un plano sobre otro sin que se operen modificaciones en los mismos es incorrecto.

El cálculo se basa en el hecho que para producir deformación hay que llevar todos los átomos simultáneamente a una posición como la dibujada en la figura II-18 b con círculos rayados.

Para explicar los bajos valores de resistencia mecánica (comparado con los valores teóricos) se propuso un modelo que se basa en la existencia de defectos lineales llamados "dislocaciones" dentro del cristal.

En la figura II-19 se vé que la red cristalina dibujada no es perfecta. El plano tercero (llamado extraplano) se interrumpe en la mitad del cristal. El conjunto de átomos en posición A pertenecientes a planos que se hallan por encima y

II.10.

por debajo del plano de la figura forman una dislocación llamada de "borde". Hay otros tipos de dislocaciones (de hélice y mixtas) que no consideraremos.

Un cristal con una dislocación de borde se deforma de la siguiente manera. El átomo A pasa a la posición B y el átomo B pasa a una posición intermedia entre la nueva posición A y la posición C, figura II-20. El extraplano se ha desplazado. Un segundo salto produce un escalón (línea de deslizamiento) en el material. A diferencia del modelo anterior basta mover muy pocos átomos simultáneamente para producir un escalón usando el modelo de dislocaciones.

Es necesario advertir que, de acuerdo al modelo propuesto hasta el momento, la deformación debería cesar cuando todos los extraplanos han emergido al exterior. La deformación no cesa sin embargo porque durante el proceso se generan nuevos extraplanos.

Estos modelos que fueron imaginados a partir de mediados de la década del 30 han tenido confirmación experimental y en particular el microscopio electrónico ha permitido conocer en detalle el comportamiento de las dislocaciones.

A partir de estos conceptos se ha desarrollado una "Teoría de Dislocaciones" que permite abordar por lo menos cualitativamente o semicuantitativamente un buen número de problemas antes insolubles.

Otros aspectos de la deformación plástica en metales exagonales

Una vez examinados los aspectos más fundamentales del mecanismo de la deformación plástica se considerarán otros aspectos del mismo fenómeno.

- i) Influencia de la estructura cristalina. Se ha comprobado que en general las direcciones en que se produce el deslizamiento corresponden a direcciones en que la densidad lineal de átomos es máxima. Por otra parte, los planos de deslizamiento también son planos densos. Esto es bastante comprensible si se tiene en cuenta que los planos más densos son los que presentan mayor distancia interplanar.

Para los metales exagonales Zn y Cd, los planos basales son planos densos y en general son los planos en que se produce deslizamiento. Sin embargo en Zn se puede producir deslizamiento también en planos piramidales. En otros metales exagonales, el Zr, por ejemplo, la deformación se produce en planos prismáticos. Esto es debido a que en los metales exagonales la distancia entre planos depende de la relación c/a (ver tablas).

- ii) El deslizamiento no implica ningún cambio de orientación en la red a ambos lados del plano de deslizamiento y es por esta razón que si los escalones se eliminan por pulido, no queda ningún indicio de la deformación que se ha producido. Esto se vé en la figura II-24.

II.11.

- iii) Maclado. En los metales (y en otros cristales, por ejemplo, calcita, figura II-21) se puede presentar otro mecanismo de deformación llamado maclado. El término macla se usa en cristalografía para designar la relación de orientación entre dos cristales que presentan simetría, generalmente especular respecto a un plano. Si bien para los metales esta simetría no es fácilmente reconocible el término del mecanismo de deformación está correctamente empleado porque la zona que ha deformado, presenta una relación de macla con respecto a la original.

Si se tracciona un monocristal de Zn cuyo plano basal sea casi paralelo a la dirección de tracción, se observará, figura II-22, la aparición de una zona de orientación diferente indicada como M en la figura. Esta zona es una macla.

En la figura II-23 se muestra el mecanismo de maclado y se compara con el de deslizamiento.

A diferencia del deslizamiento, en un material que ha deformado por maclado quedan evidencias de la deformación que no pueden ser eliminadas por pulido. Como se vé en las figuras II-24 la deformación vá acompañada de un cambio de orientación de la red. Ese cambio de orientación puede ser revelado por los reactivos de ataque o mediante el empleo de luz polarizada si el material es ópticamente anisótropo.

En los materiales policristalinos las maclas tienen una forma característica de aguja. En algunos casos (uranio o Fe por ejemplo) son muy finas y difíciles de diferenciar de las líneas de deslizamiento. En otros casos son más cortas y anchas (por ejemplo en el Zn), figuras II-25 a y b.

El maclado se diferencia entonces del deslizamiento en que en este último la deformación no vá acompañada de cambio de orientación de la red. Por otra parte en el deslizamiento, la zona en que se producen desplazamientos relativos de unos átomos con respecto a los vecinos queda localizada en los dos planos que deslizan (es decir en un volúmen muy pequeño) y el desplazamiento puede llegar a ser de varios miles de espacios atómicos. En el maclado, los átomos que sufren desplazamientos se hallan ocupando un volúmen mucho mayor y el desplazamiento de cada átomo respecto al vecino es una fracción de espaciado atómico.

El deslizamiento es más efectivo que el maclado para permitir cambios de forma. Sin embargo el maclado, al cambiar la orientación de la red en la zona maclada permite que en ella puedan operar mecanismos de deslizamiento.

La deformación por maclado se produce a alta velocidad y vá acompañada por un "clic" audible. El "grito del estaño" que se produce cuando se deforma este metal (y que también se produce en Zn) es debido precisamente a la aparición de maclas.

Curvatura y rotación de la red cristalina

Si bien no se dijo expresamente, la deformación del monocristal exagonal que se discutió hasta ahora se consideró realizada en una máquina de tracción que permite el desplazamiento lateral de las mordazas. Esto es necesario porque durante la deformación se produce una rotación de la red del cristal con respecto al eje longitudinal del mismo, figura II-26. Es decir que el ángulo θ de la figura II-17 varía.

Si se emplea una máquina de mordazas rígidas, para acomodar esta rotación se debe producir una curvatura de la red cristalina, figura II-27. A diferencia de los mecanismos anteriores en que la red no alteraba su geometría este mecanismo de deformación produce una alteración pues curva los planos.

Esto se puede detectar mediante rayos X. En efecto la difracción de rayos X por los átomos de un cristal se puede considerar como reflexión de ciertos planos. Si se emplea una fuente de rayos X que puede considerarse puntiforme, la imagen que darán los planos cristalinos no deformados serán también puntos, figura II-28 a. Si por el contrario los planos cristalográficos presentan curvatura, la imagen será como la de la figura II-28 b. Este fenómeno se llama asterismo.

DEFORMACION PLASTICA EN OTROS SISTEMAS CRISTALINOS

Metales cúbicos de caras centradas. Se obtienen diferentes tipos de curvas según la orientación del monocristal.

Una curva típica es la que aparece en la figura II-29. En ella se observan tres zonas indicadas con I, II y III. La zona I llamada de "deslizamiento fácil" (easy glide) no se diferencia de la de los metales exagonales ya vistos.

La deformación se produce según un sistema de deslizamiento que produce sobre la superficie del cristal una serie de líneas de deslizamiento paralelas, figura II-30.

Para un cierto valor de deformación, zona II, aparece la consolidación del metal que aumenta su resistencia a medida que se deforma. Este aumento de resistencia va acompañado de la aparición de otro sistema de líneas de deslizamiento que se cruza con el anterior, figura II-31. Esto se produce debido a que como consecuencia de la rotación de la red luego de una cierta deformación otro sistema de deslizamiento queda favorablemente orientado para operar.

En efecto los metales cúbicos de caras centradas deforman en planos $\{111\}$ y direcciones $\langle 110 \rangle$ es decir en sistemas $\{111\} \langle 110 \rangle$.

Hay doce posibles combinaciones y en consecuencia al deformar comenzará a operar la más favorablemente orientada; sin embargo al rotar habrá otro sistema que podrá operar. Un sistema impide el fácil deslizamiento del otro.

II. 13.

La etapa II corresponde a un "ablandamiento" del metal. La razón de esto es la aparición del llamado "cross slip". La tensión aplicada al material es elevada y esto permite que una banda de deslizamiento que vé impedido su desplazamiento cambie de dirección, deslice en otro plano $\{111\}$ diferentemente orientado del primero y luego retome su dirección original. La imagen que se observa en el microscopio es la que se vé en la figura II-32. Es decir que el aumento de densidad de planos de deslizamiento no trae aparejado un aumento de resistencia y esto se vé reflejado en la disminución de la pendiente de la curva.

Las curvas como las analizadas aparecen en el caso en que durante un cierto tiempo puede operar un solo sistema de deslizamiento. Si desde el comienzo pueden operar más de un sistema no habrá deslizamiento fácil y la curva será como la figura II-33.

En los metales FCC también se producen rotaciones de la red como las que aparecen cerca de las mordazas de metales hexagonales. Esto dá lugar a las llamadas bandas de deformación, figura II-34.

Metales cúbicos de cuerpo centrado

Lo que caracteriza a los metales BCC es la dirección de deslizamiento, que es una dirección compacta $\langle 111 \rangle$. El plano de deslizamiento no aparece tan definido, siendo de todas maneras un plano de índices bajos. Esto hace que las líneas de deslizamiento aparezcan onduladas o mejor dicho sinuosas, figura II-35.

RECRISTALIZACION

La curva σ - ϵ muestra que a medida que un metal se deforma aumenta su resistencia mecánica. Por otra parte el metal deformado pierde ductilidad.

Si se quiere obtener un alambre de 1 mm² de sección a partir de una barra de 100 mm² es necesario reducir la sección en un 99% (el material debe elongarse 10.000%). Si el material en cuestión se rompe con una elongación de 20% (suponiendo una elongación en la zona de rotura de 100%) es evidente que esto será imposible de realizar, salvo que luego de una cierta deformación, de alguna manera se le puedan restituir las características de deformabilidad originales.

Desde antiguo se sabe que los metales trabajados en caliente pueden ser deformados sin límites. Lo mismo puede realizarse calentando el metal luego de deformado.

Este fenómeno por el cual, por efecto del calor a un material deformado se le restituyen las propiedades del mismo material no deformado tiene gran importancia tecnológica ya que permite llegar a formas semiterminadas a bajo costo.

Si una probeta metálica se deforma por tracción un cierto ϵ % la dureza del material aumentará según una curva como la de la figura II-36. Si ahora esa probeta es calentada y se mide la dureza en función del tiempo se observa una caída de la dureza. Luego de un tiempo dado el metal llega a tener una dureza similar a la

II.14.

de partida. En esas condiciones el material puede volver a ser deformado.

Por qué el material recupera sus propiedades iniciales?

Si se observa con un microscopio un metal no deformado se puede ver una estructura policristalina de granos equiaxiados de la que se habló en el Tema I, figura II-37 a. El aspecto del mismo material muy deformado es confuso, figura II-37 b. La estructura policristalina es difícilmente reconocible y esto es debido al gran número de defectos introducidos durante la deformación. En otros casos es posible reconocer en el material deformado granos alargados por el proceso de deformación.

El material calentado hasta tener la dureza inicial presenta un aspecto policristalino semejante al original (figura II-37 a). Esto significa que la restitución de propiedades mecánicas es debido a la transformación de una estructura de granos deformados con alta densidad de defectos en una estructura con baja densidad de defectos generalmente de granos equiaxiados. Este fenómeno se llama RECRISTALIZACION.

Si se mide la evolución de la resistencia eléctrica durante el calentamiento de un material deformado, se puede comprobar una progresiva disminución de la misma que se opera antes que se produzca la recristalización.

Esto significa que previo a la recristalización y pese a no observarse modificación en el microscopio el material sufre ciertas modificaciones. La etapa en que ocurren esas modificaciones se designa RECUPERACION.

Por otra parte en el material recristalizado aparece otro fenómeno que consiste en que ciertos granos crecen a expensas de otros de un modo semejante a como crecen las celdas de una espuma. Este fenómeno se llama CRECIMIENTO DE GRANO.

Se verá en detalle a continuación cada una de las tres etapas que se producen al calentar un metal deformado. Es necesario aclarar que frecuentemente todo el fenómeno recibe el nombre genérico de Recristalización.

RECUPERACION

Durante la deformación plástica se entrega energía al metal. Gran parte de esta energía se libera como calor en el mismo proceso de deformación, pero parte de ella (que puede llegar al 10%) queda almacenada como energía elástica en la red debido al aumento de defectos lineales y puntuales.

Sometiendo el material a temperaturas elevadas se aumenta la movilidad de los átomos en la red lo que posibilita un reordenamiento de los mismos hacia configuraciones estables de menor energía por eliminación de defectos.

Esto es general para las tres etapas del proceso. Durante la recuperación en

II.15.

particular se observa la desaparición de defectos puntuales y un reordenamiento o reubicación de dislocaciones pero no disminución de densidad de dislocaciones.

En realidad la desaparición de vacancias e intersticiales se produce ya a temperaturas inferiores a la ambiente. Si se deforma un metal a una temperatura de 70° K y se mide la resistividad a medida que se eleva la temperatura se observará un comienzo de disminución a temperaturas ligeramente superiores a 70° K. Es decir que cuando se deforma a temperatura ambiente se produce ya una recuperación inmediatamente a continuación de la deformación.

Otro fenómeno que ocurre durante la recuperación es la poligonización, que consiste en un reordenamiento de las dislocaciones que se ubican formando paredes, figura II-38. Si se cumplen ciertas condiciones, este fenómeno puede ser observado con el microscopio óptico, figura II-39.

RECRISTALIZACION

Se dijo ya que durante la etapa de recristalización hay un brusco cambio de propiedades. Esto es el resultado del pasaje de una estructura de granos deformados cuya red cristalina ha sufrido profundas modificaciones a una estructura de granos generalmente equiaxiales y que presentan una relativamente baja densidad de defectos.

Desde el punto de vista tecnológico lo que más interesa de este proceso es :

A - Como controlar el fenómeno, es decir como provocar o evitar la recristalización de un determinado material. Por ejemplo conocer a qué temperatura y durante cuánto tiempo es necesario recocer una aleación para luego poder seguir laminándola en frío o por el contrario cuánto tiempo una aleación deformada que trabaja a temperatura elevada permanecerá sin recristalizar (este es por ejemplo el caso de los radiadores de motores de combustión interna). Esto obliga a conocer la cinética del fenómeno.

B - Controlar el tamaño de grano final ya que las propiedades mecánicas finales del material recristalizado dependen del tamaño de grano. En general se pretende obtener una estructura de tamaño final pequeño debido que la resistencia mecánica es mayor. Para chapas que luego deben ser deformadas por estampado debe evitarse un tamaño de grano grande debido a que esto provoca un defecto llamado "piel de naranja" que consiste en una superficie rugosa; por otra parte el tamaño tampoco debe ser demasiado pequeño debido a que la ductilidad disminuye.

Otros fenómenos que deben ser tenidos en cuenta son por ejemplo las texturas de recristalización, el crecimiento de grano exagerado o recristalización secundaria, el aspecto superficial del material luego de recocido, etc., pero estos puntos serán dejados de lado en el presente curso.

II.16.

Cinética de la recristalización

Para estudiar la cinética de la recristalización se puede hacer una experiencia como la siguiente. Se colocan a temperatura un cierto número de muestras del material deformado, por ejemplo trozos obtenidos de una chapa laminada. Cada cierto tiempo se saca una muestra del horno y se somete a un ensayo mecánico, dureza por ejemplo. Se obtiene de esta manera una curva como la de la figura II-40.

Si se observa cada muestra al microscopio se observarán para los puntos indicados en esa figura las estructuras correspondientes.

Si se construye un gráfico del % de material recristalizado en función del tiempo se obtiene una curva como la que aparece en la figura.

Se observa en ella que la recristalización se inicia luego de un cierto tiempo de "incubación" τ_0 . A partir del punto A comienzan a aparecer núcleos que crecen a expensas de la matriz deformada.

Existen diversas teorías sobre la naturaleza de los núcleos que no se discutirán aquí. Solo se mencionará que aparecen en regiones fuertemente deformadas y en lugares de separación de dos zonas diferentemente orientadas (límites de grano, intersección de maclas de deformación, límites de fases diferentes).

La velocidad de recristalización, dada por la pendiente de la curva es en un comienzo lenta, luego aumenta, pasa por máximo y luego disminuye.

Esta velocidad depende a su vez de la velocidad con que aparecen los núcleos (o velocidad de nucleación N) y con la velocidad de crecimiento de los mismos (G).

Cuanto mayores sean N y G más rápido recristalizará el material.

El tamaño de grano también depende de N y de G. Cuanto mayor sea N con respecto a G, menor será el tamaño final de grano y viceversa.

Variables que regulan el proceso

A la luz de lo dicho sobre N y G se entenderán como influyen las variables del proceso.

Deformación. Cuanto mayor sea la deformación inicial, mayor será el número de núcleos presentes y en consecuencia más rápidamente recristalizará el material, figura II-41.

La deformación inicial influye también sobre el tamaño de grano. Cuanto mayor sea el número de núcleos presentes menor será el tamaño de grano, figura II-42, y por consiguiente a medida que la deformación disminuye, aumenta el tamaño de

II. 17.

grano final hasta llegar a una deformación llamada crítica por debajo de la cual no se produce recristalización.

Esta deformación depende del material y de su historia pero para policristales se encuentra generalmente entre el 5 y el 10%.

Para obtener monocristales o grandes cristales se utiliza esta técnica de deformación crítica

En realidad en el tamaño de grano final interviene también G. La influencia de la deformación en G y en N para aluminio recocido a 350° C se puede ver en la figura II-43.

Se vé que para grandes deformaciones G se acerca a un valor constante mientras que N aumenta.

Temperatura. A mayor temperatura se activan los procesos que eliminan defectos y en consecuencia el material recristalizará en menor tiempo, figura II-44. A temperaturas menores el tiempo necesario para recristalizar es mayor.

Esta estrecha dependencia entre ambas variables permite que se diga que la recristalización es un fenómeno dependiente de la temperatura y el tiempo. Una ley de tipo exponencial liga ambas variables.

$$\frac{1}{\tau} = A e^{-\frac{K}{T}}$$

Si por ejemplo se grafican los tiempos necesarios para obtener 50% de recristalización a diferentes temperaturas usando como abscisas el tiempo en escala logarítmica y en ordenadas el valor 1/T (T temperatura absoluta) se obtiene una recta cuya pendiente se puede obtener el valor de la constante K y cuya intersección con el eje de ordenadas está relacionado con A, figura II-45.

Si se desea conocer el tiempo en que recristalizará una dada aleación a baja temperatura, la vía experimental puede llevar mucho tiempo. Se puede obtener ese resultado conociendo el tiempo a que recristaliza a por lo menos dos temperaturas más elevadas que permitan trazar el gráfico de la figura vista.

Otros factores

Influencia de la composición química. Es muy grande en el fenómeno de la recristalización. La Tabla I pone esto en evidencia. Pequeños agregados de metales como telurio o estrañio aumentan considerablemente la temperatura de recristalización del cobre.

La razón por la cual tan pequeña cantidad de soluto tiene una influencia tan considerablemente debe atribuirse a que los átomos de soluto se concentran preferentemente en los límites de grano o en la interfase que separa el núcleo de la zona deformada y en las dislocaciones impidiendo su movimiento.

II.18.

Tamaño de grano inicial. Para dos materiales igualmente deformados, el de menor tamaño de grano recristalizará a menor temperatura y/o más rápidamente que el de mayor tamaño de grano. Esto es debido a que para una misma el material de grano fino acumula mayor cantidad de defectos.

Temperatura de recristalización. Se sabe que la temperatura a que un metal recristaliza no es una constante como puede serlo la temperatura de fusión, sino que depende del tiempo del recocido, del grado de deformación, de la pureza del material y de otros detalles, tales como el ciclo de calentamiento.

En la literatura se habla frecuentemente de la temperatura de recristalización de un determinado material. Así, por ejemplo, en el Metals Handbook (Ed. 1948) en la página 815 se dice que la aleación de aluminio 17S (Al-4% Cu-0,5% Mg-0,5%Mn) recristaliza a 345° C para un material que ha sufrido una reducción del 50%. Para el latón con 20% de Zn la temperatura es 400° C para un material deformado 37% y un tamaño de grano inicial de 0,060 mm.

Cuando estos datos no aparecen consignados en la literatura, corresponden normalmente a altas deformaciones (del orden del 90%), tiempos de recocido de 1 hora y contenido de impurezas normal de la aleación.

De todas maneras, ese valor es meramente indicativo y el conocimiento de la temperatura y tiempo de recristalización para un proceso dado requiere determinación experimental.

Es de notar que la temperatura de recristalización expresada en grados Kelvin es generalmente un valor entre $1/3$ y $1/2$ de la temperatura de fusión, figura II-46 y a falta de otros datos se puede usar esta regla como indicación de la temperatura de recristalización.

CRECIMIENTO DE GRANO

Si se continúa calentando una probeta que ha recristalizado y se la examina al microscopio periódicamente se observará, figura II-47 que con tiempos crecientes aumenta el tamaño de grano. Como el volumen de la probeta no ha variado, esto significa que ha disminuido el número de granos por desaparición de algunos de ellos. Se podría decir que unos granos "comen a otros".

Los límites de grano son superficiales a las que está asociada una cierta energía superficial. La disminución de la superficie de límites de grano que ocurre durante el crecimiento de grano trae aparejado una disminución de la energía total del cristal. Esta disminución de energía es la fuerza motriz del fenómeno.

La energía por unidad de superficie de límite de grano es función de la desorientación entre los granos. La figura II-48 muestra que esta energía específica crece muy rápidamente para pequeños valores de desorientación pero se hace prácticamente constante para ángulos mayores de 20° .

II.19.

La mayoría de los límites de grano son "límites de gran ángulo", es decir que separan granos con desorientaciones superiores a 20° y en consecuencia la energía específica de estas superficies es prácticamente constante. Esta es la razón por la cual la mayoría de los puntos triples tienen los límites de grano formando ángulos cercanos a 120° entre sí, tal como se ve en la figura II-47 c.

La necesidad de formar ángulos de 120° hace que la curvatura de los límites de grano varíe con el número de caras que tenga el grano. Tal fenómeno se puede observar en la figura II-49 para "granos bidimensionales". El exágono tiene límites de grano planos, las figuras con menor número de lados tienen el centro de curvatura de las caras dentro del grano y lo contrario ocurre para los granos con más de seis lados.

Para disminuir la superficie, un límite de grano trata de disminuir su curvatura, figura II-50 pasando de la posición 1 a la posición 2. En consecuencia los granos con número de lados menor que 6 tenderán a disminuir de tamaño y finalmente desaparecen y los granos de número de lados mayor que 6 tenderán a crecer. La manera como se produce esto se esquematiza en la figura II-51. Se ve allí que los que desaparecen son los granos de tres caras. Un grano de 5 caras pasará primeramente a tener cuatro, luego tres y finalmente desaparece.

Este mecanismo ha sido estudiado en espuma de agua jabonosa que tiene la ventaja de ser transparente y es aplicable al caso del crecimiento de grano de metales ya que para ambos la fuerza motriz del sistema es la energía superficial.

Esta misma similitud ha permitido derivar una ecuación que da la cinética de crecimiento de grano.

Para las burbujas de espuma, la velocidad de disminución de diámetro dD/dt es proporcional a la diferencia de presión entre ambos lados de la membrana (Δp).

$$\frac{dD}{dt} = k_1 \Delta p$$

A su vez la diferencia de presión es inversamente proporcional a la curvatura (R).

$$\Delta p = k_2 \cdot \frac{1}{R}$$

Si se considera que la curvatura y el diámetro son proporcionales.

$$R = k_3 \cdot D.$$

$$\frac{dD}{dt} = \frac{K'}{D} \quad \text{de donde integrando entre } D \text{ y } D_0 \text{ siendo } D_0 \text{ el tamaño inicial}$$
$$D^2 = D_0^2 + kt \quad \cdot \text{ Si } D_0 \ll D$$
$$D^2 = kt_0$$
$$D = kt^{\frac{1}{2}}$$

II.20

Pese a lo simple del planteo, esta ley se ha comprobado experimentalmente, figura II-52.

En metales no existe una diferencia de presión entre granos, pero se acepta que la curvatura del límite tiene influencia. En consecuencia se puede plantear una ecuación

$$\frac{dD}{dt} = \frac{K}{D}$$

de donde se obtiene finalmente una ley de velocidad de crecimiento.

Los resultados experimentales muestran que para algunos metales, por ejemplo latones de alta pureza, la ley se cumple. Para otros metales se cumple una ley semejante

$$D = k t^n$$

en la que el exponente es menor que 0,5. Por ejemplo para aluminio $n = 0,3$

La figura II-53 muestra que la temperatura influye en el valor de n . A medida que aumenta la temperatura el valor del exponente se acerca a 0,5.

Esta divergencia con el valor teórico de 0,5 se atribuye a influencia de impurezas. Lo mismo que para la recristalización los átomos de impurezas frenan el avance del límite de grano. Esto es debido a que el límite de grano es una zona donde los átomos no se encuentran en posiciones de equilibrio en la red y tiene menor densidad que el seno del cristal. Por esta razón, átomos de impurezas tenderán a ubicarse en el límite ya que allí distorsionan la red menos que en el seno del cristal.

Para desplazar el límite de grano es necesario también desplazar los átomos extraños que se encuentran allí y esto necesita más tiempo.

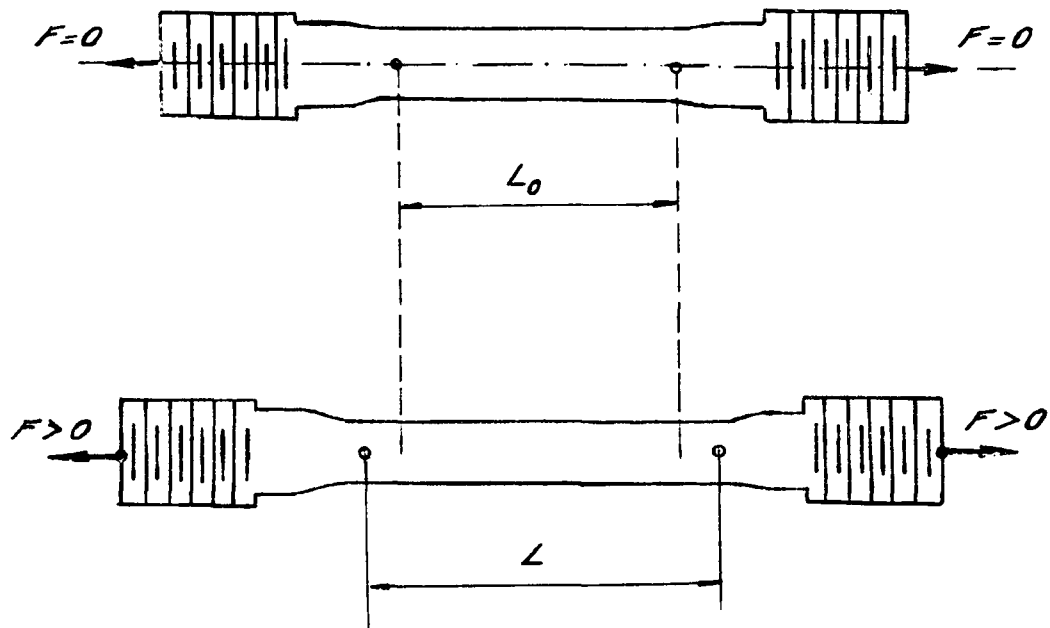


Figura II-1

Probeta de tracción normalizada

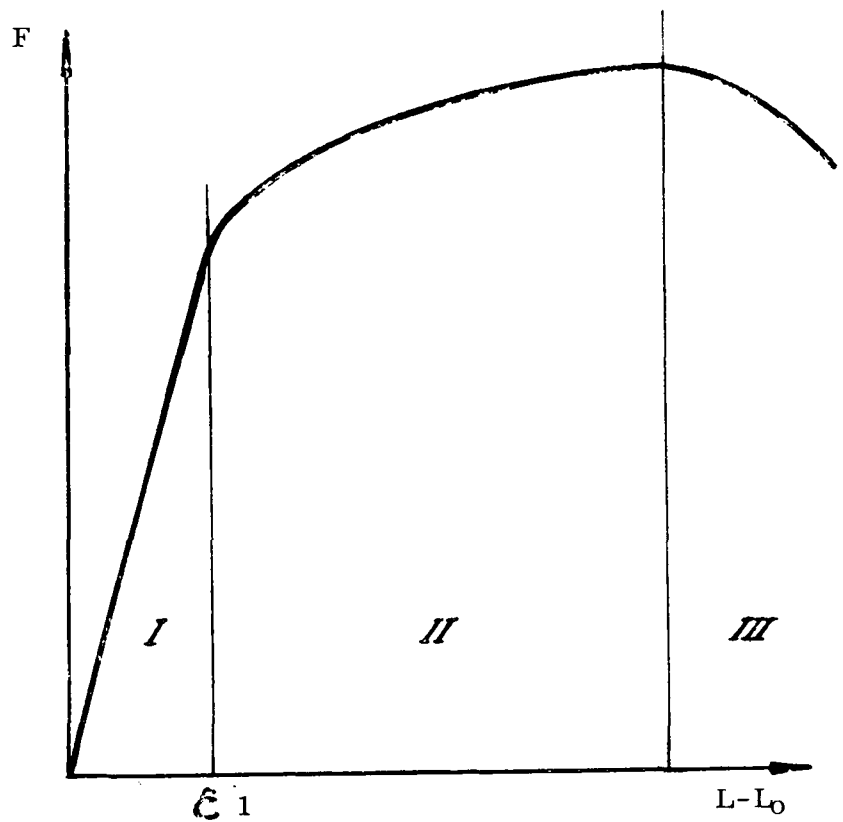


Figura II-2

Curva de un ensayo de tracción

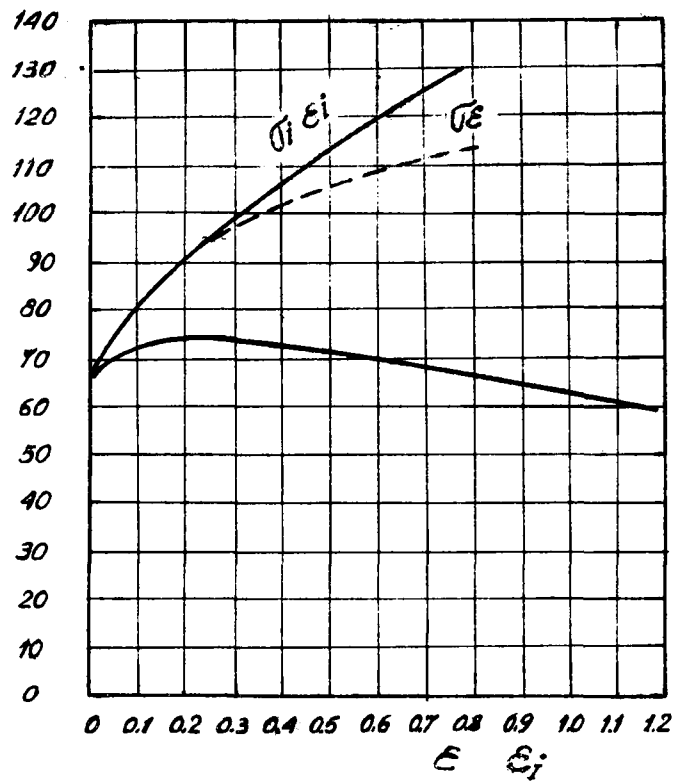


Figura II-3

Curva vs y i vs i

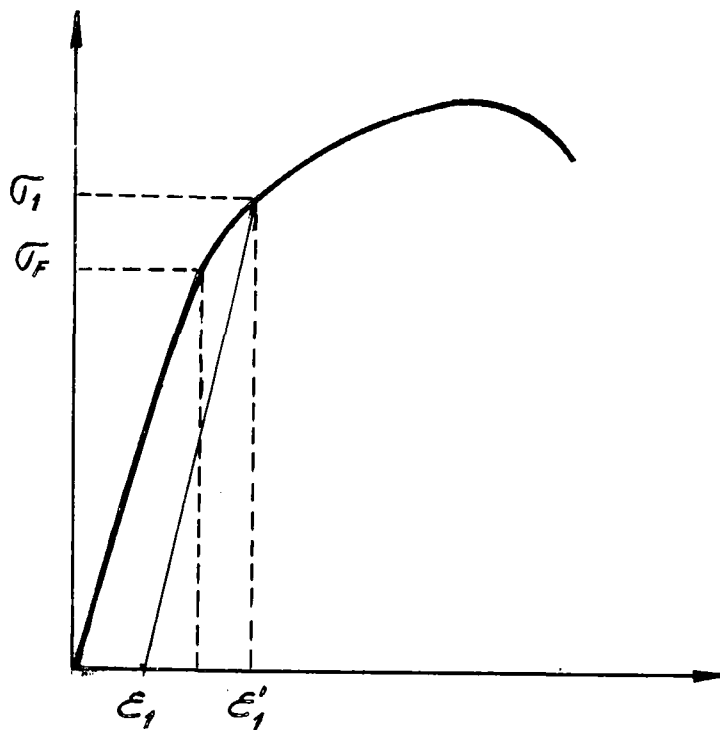


Figura II-4

Deformación transitoria y permanente

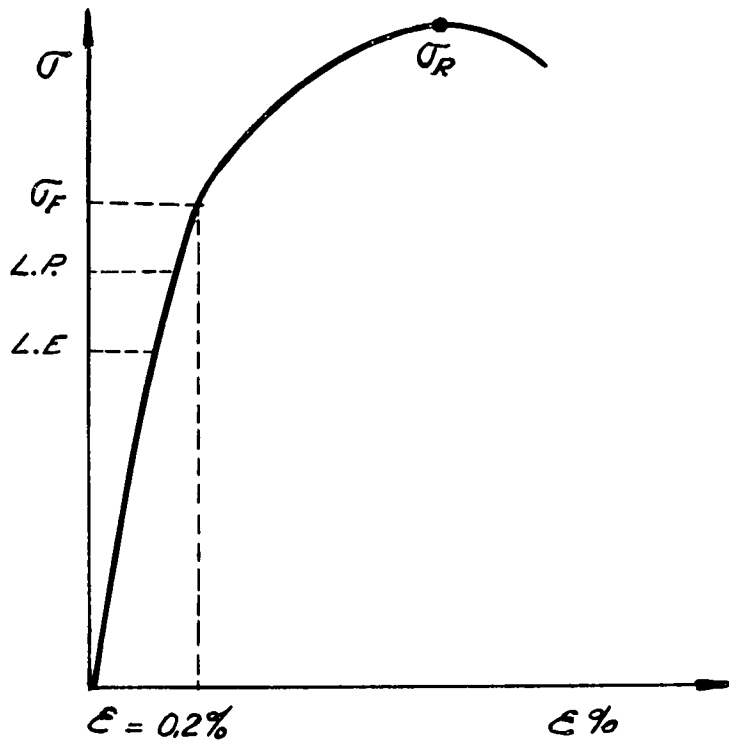


Figura II-5
Principales valores de la curva de tracción

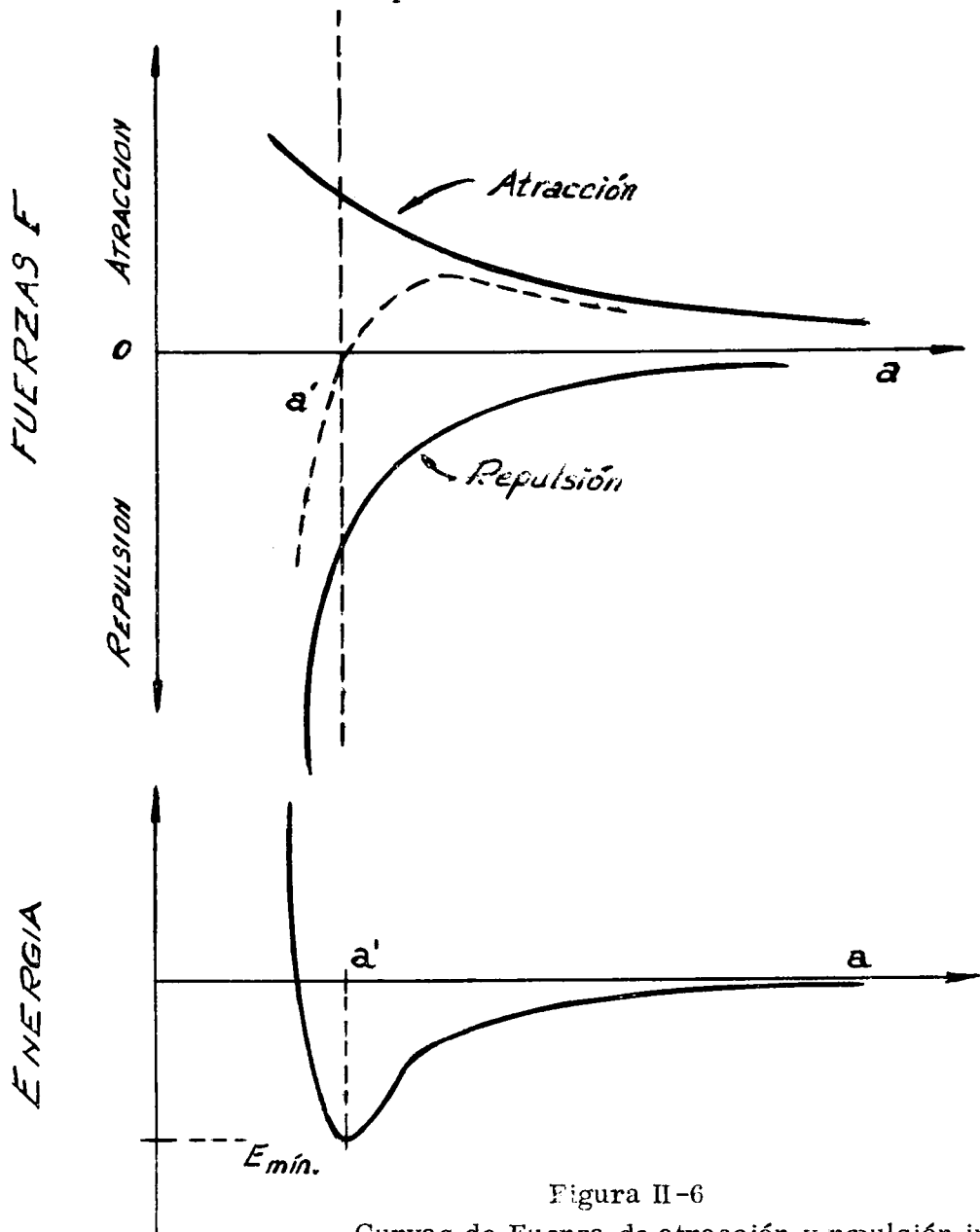


Figura II-6
Curvas de Fuerza de atracción y repulsión interatómicas



Figura II-7

Esquema de Estructura de caucho vulcanizado

Fuente : Cottrell "The mechanical properties of matter" pag.88

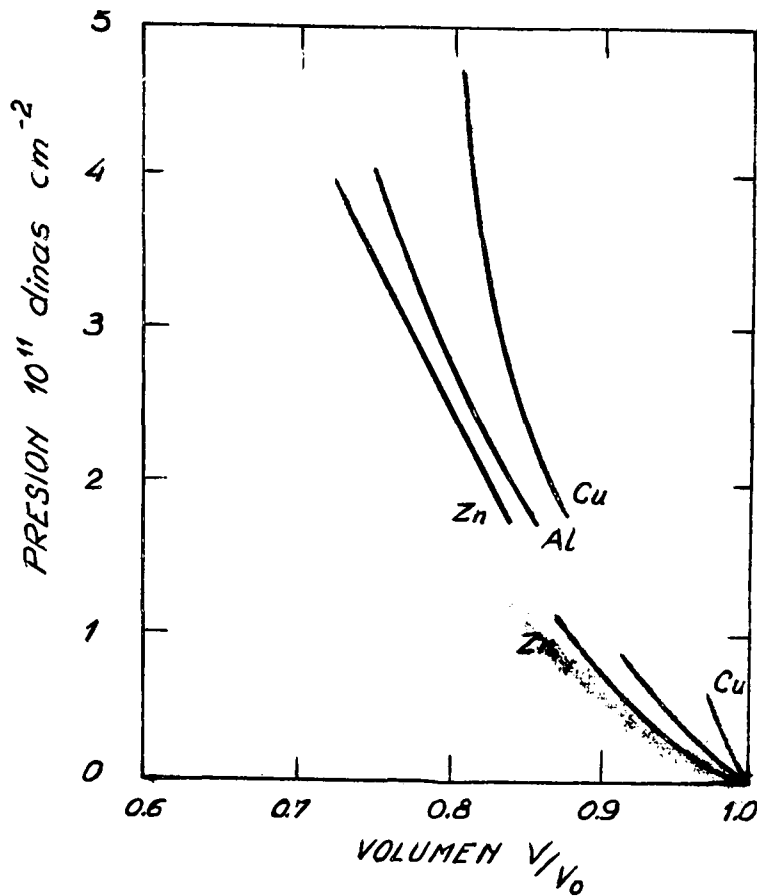


Figura II-8

Comportamiento de Zn, Al y Cu en Deformación elástica por compresión industrial

Según P.W. Bridgman Proc. Am. Acad. Fci. 72 . 207 (1938)
y J.M. Walsh y R.M. Christian Phys. Rev. 97 . 1544 (1955)

Fuente: Cottrell "The mechanical properties of matter" pag. 89

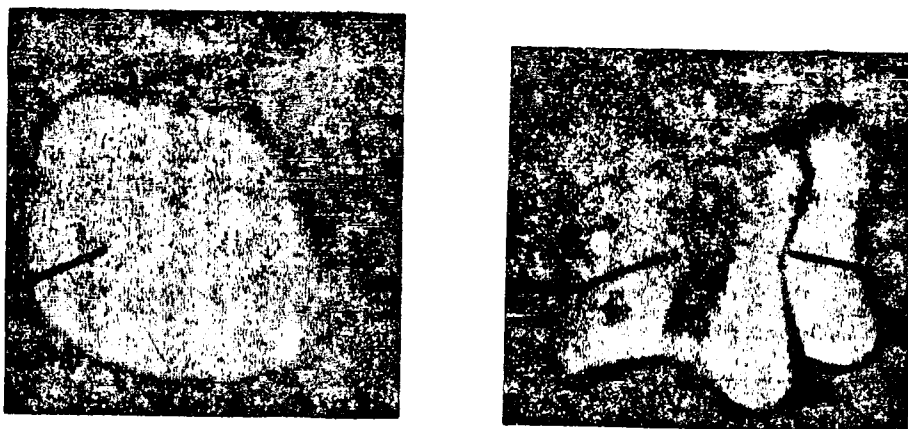


Figura II-9

Superficies que representan el modulo de elasticidad del aluminio y del oro

Fuente: Javul B. "Etude de la plasticite et applications aux métaux" Ed. DUNOD Paris 1965 pag. 99

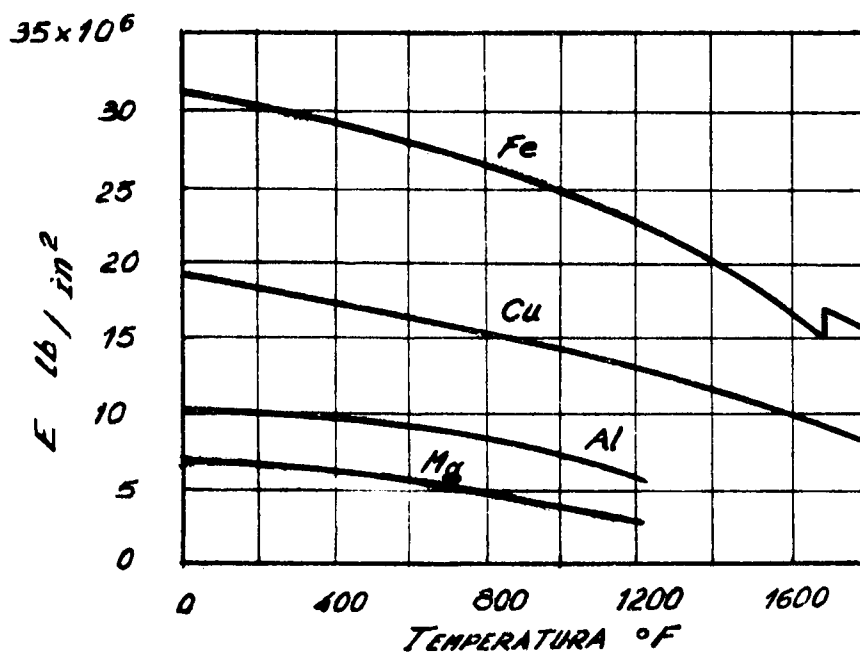


Figura II-10

Fuente : Guy "Elements of Physical Metallurgy" 2da. Edición pag. 297

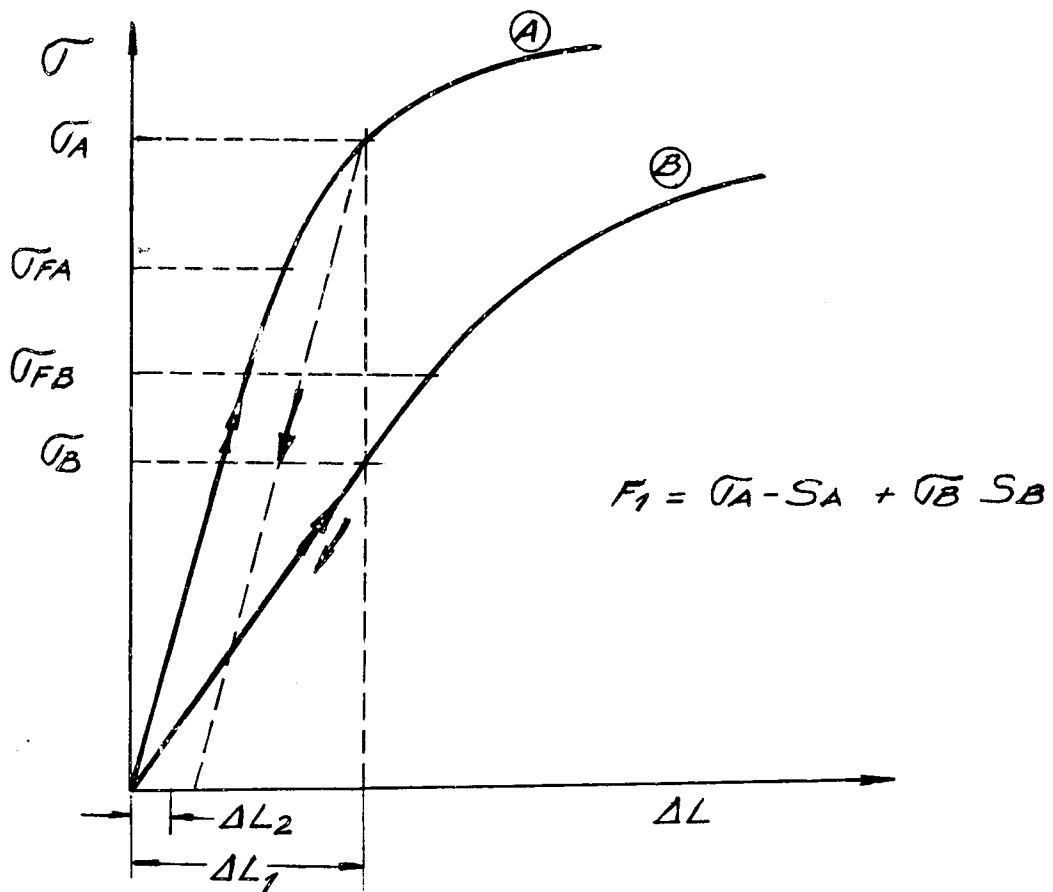
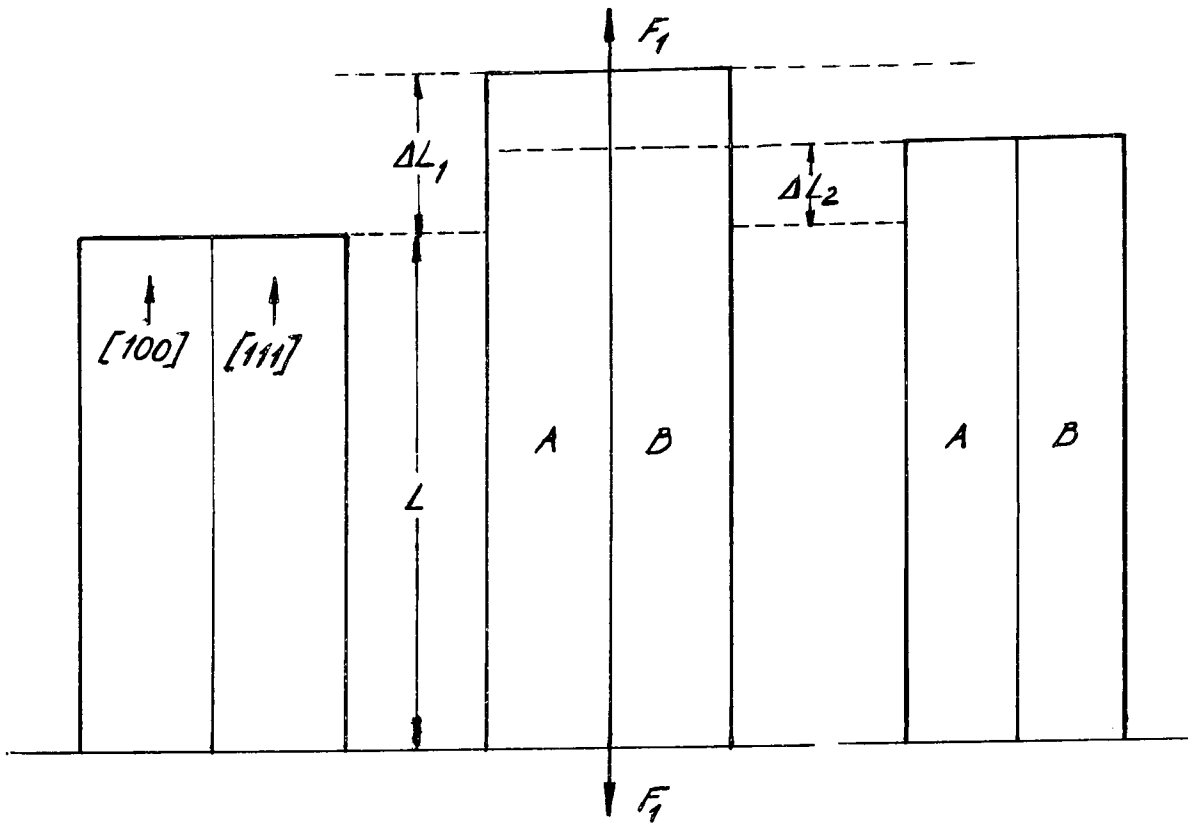


Figura II-11

Micro tensiones residuales en un bi cristal

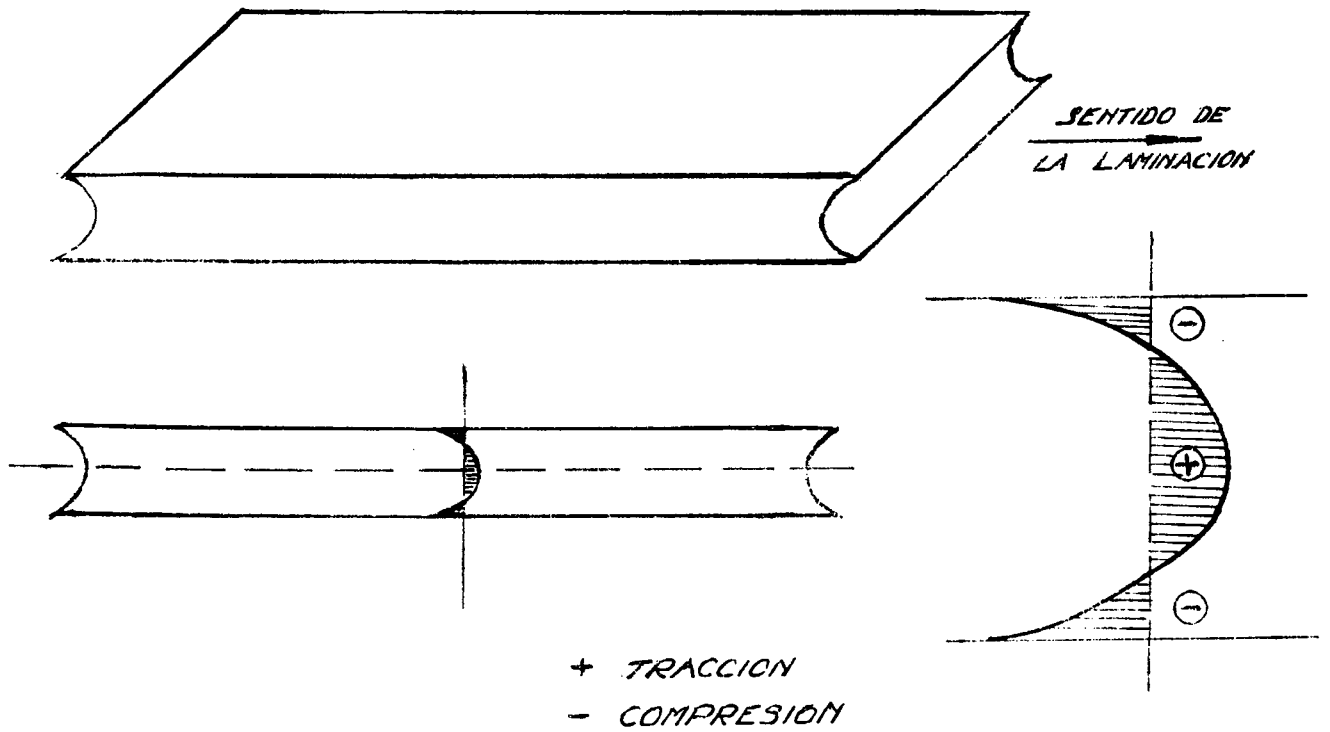


Figura II-12

Tensiones residuales en una chapa laminada

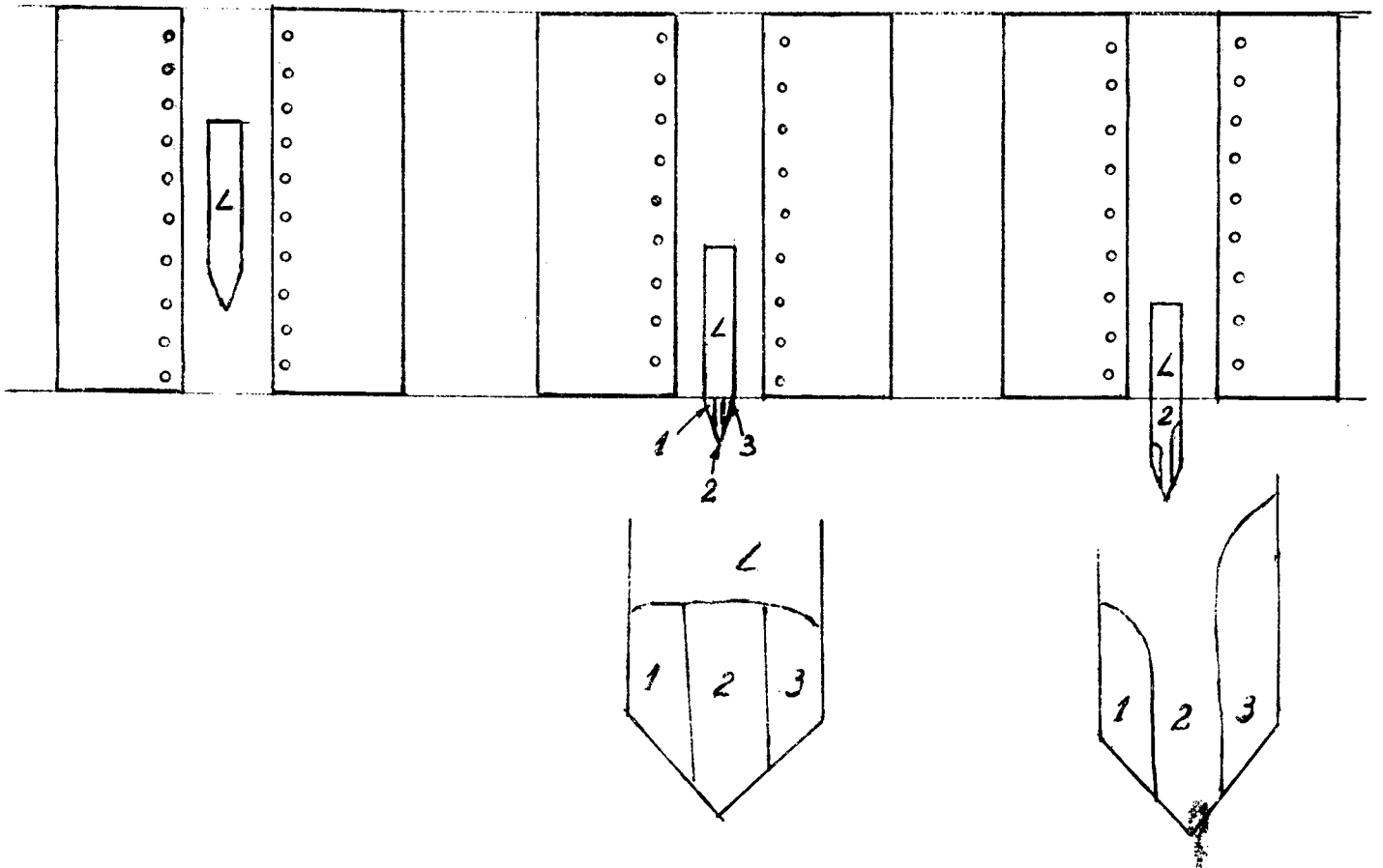


Figura II-13

Fabricación de un monocristal por la técnica de solidificación controlada

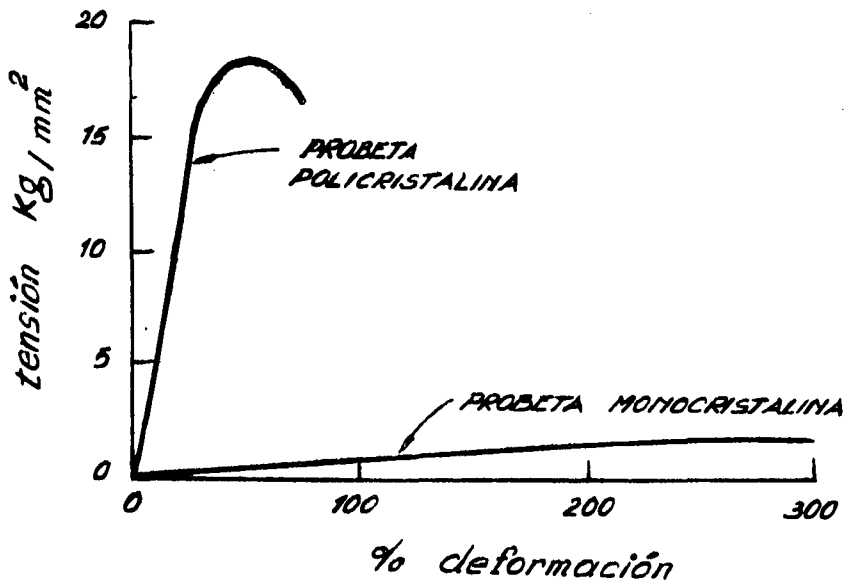


Figura II-14

Curvas σ ϵ para policristal y monocristal de Zn puro

Fuente : Brick Gordon y Phillips "Structure and properties of alloys"
13ª Edición pag.102



Figura II-15

Bandas de deslizamiento en un monocristal de un metal hexagonal
(Constance Elam "The distortion of metals crystals". Oxford: Clarendon Press 1935)

Fuente: Van Vlack L.H. "Elements of Materials Science" Addison-Wesley 2da. Ed. pag.143

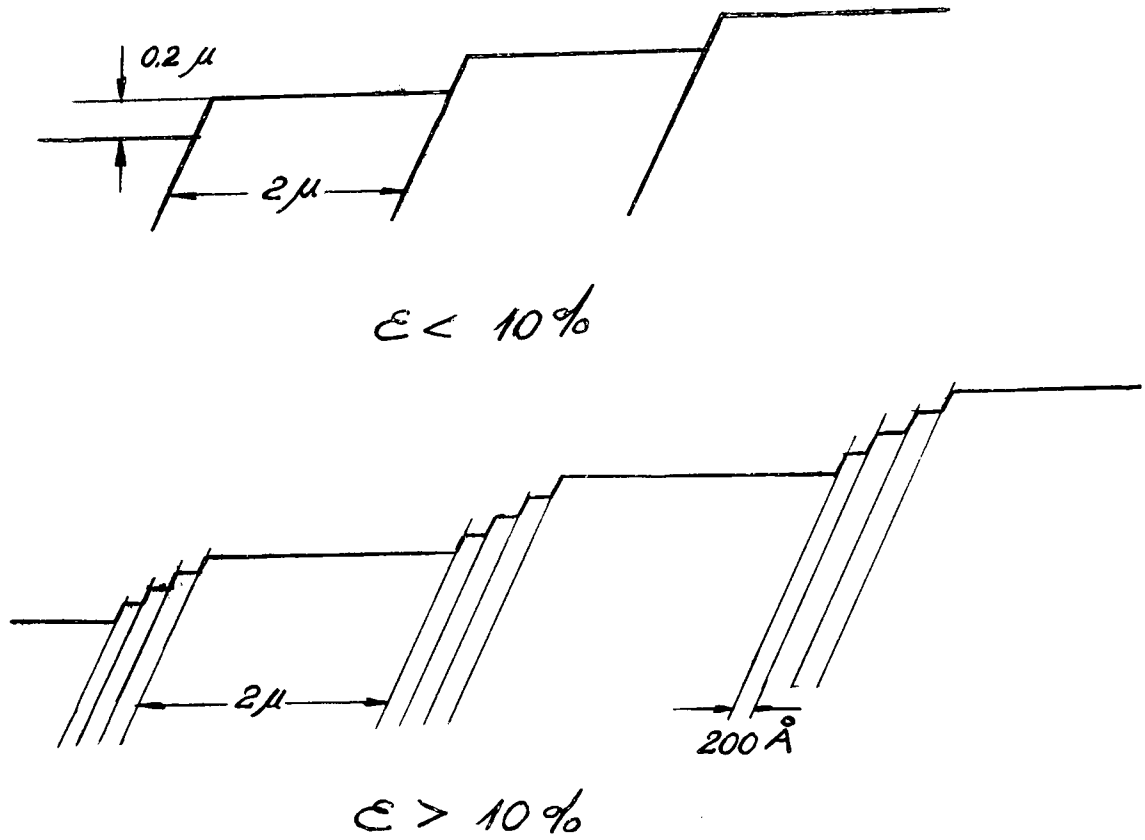


Figura II-16

Esquemas de bandas de deslizamiento según Heidenreich y Schockley

Fuente: Jaoul "Etude de la plasticité et application aux métaux" pag. 218

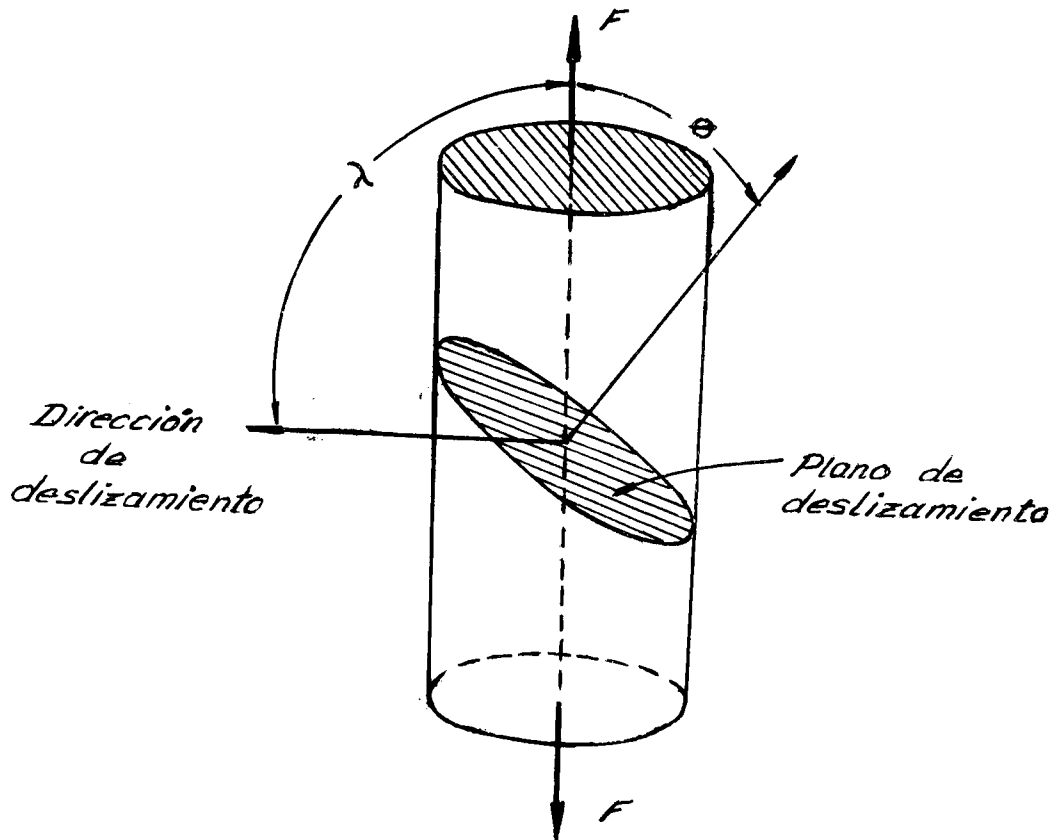


Figura II-17 LEY DE SCHMIDT

$$\bar{\sigma} = \frac{F}{A} \cos \theta \cos \lambda$$

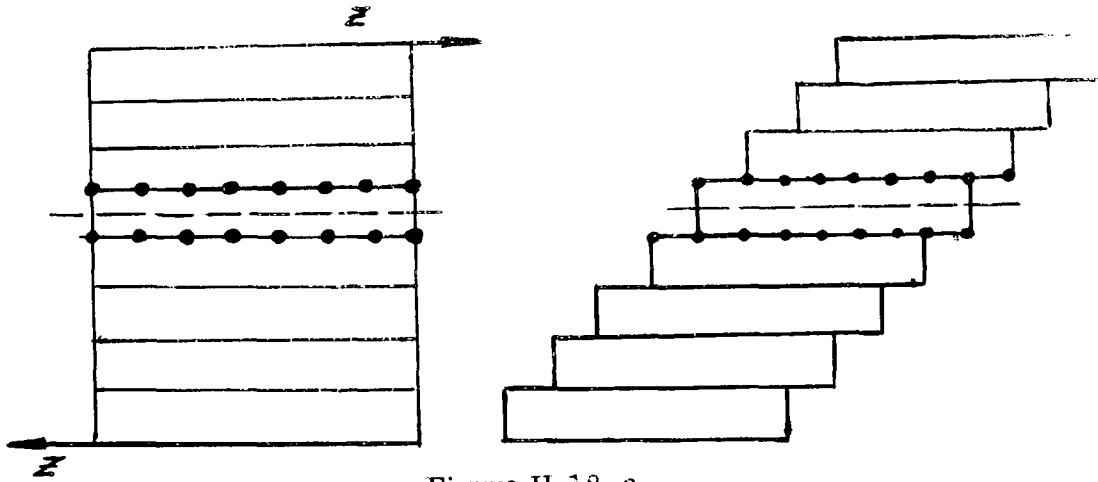
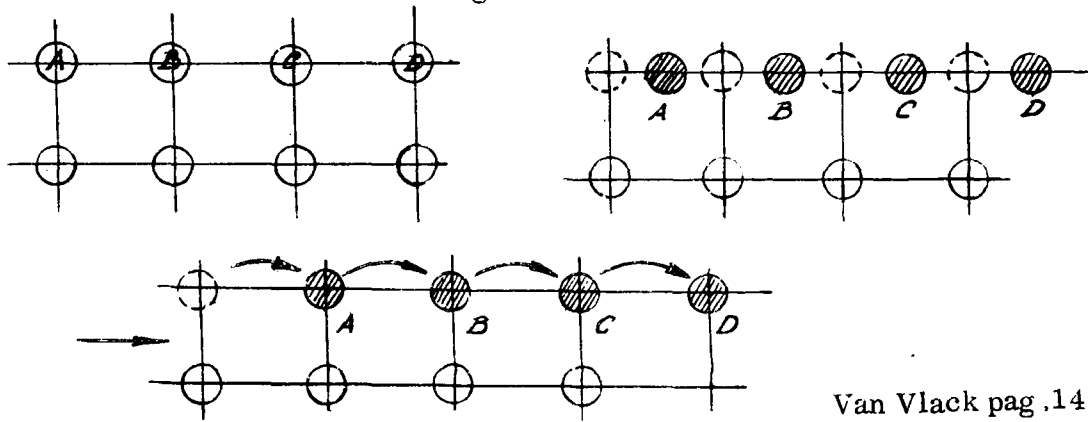


Figura II-18 a.



Van Vlack pag .145-6-15

Figura II-18 b.

Posible mecanismo de deslizamiento que no se verifica experimentalmente

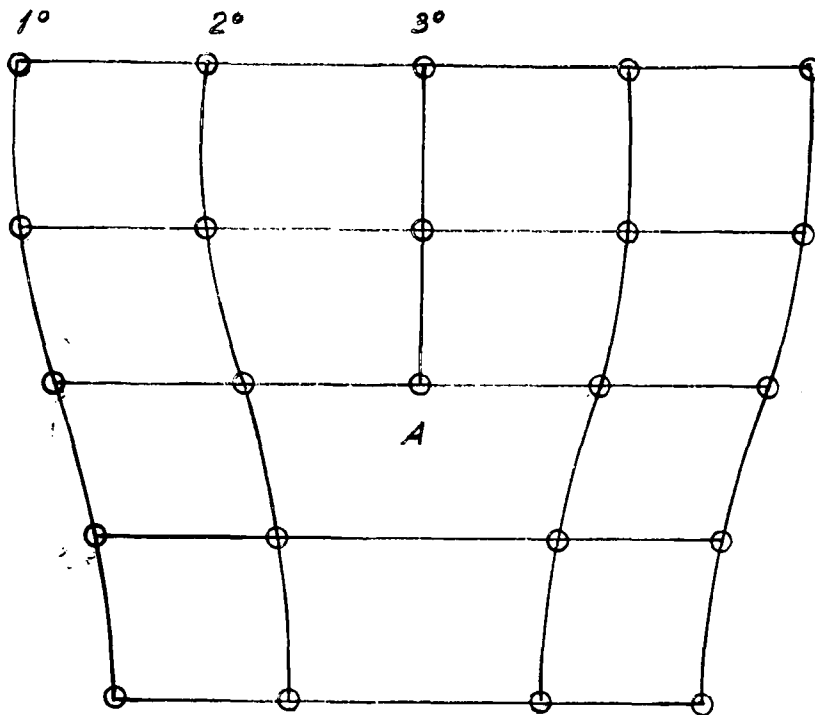


Figura II-19

Dislocación de "borde"

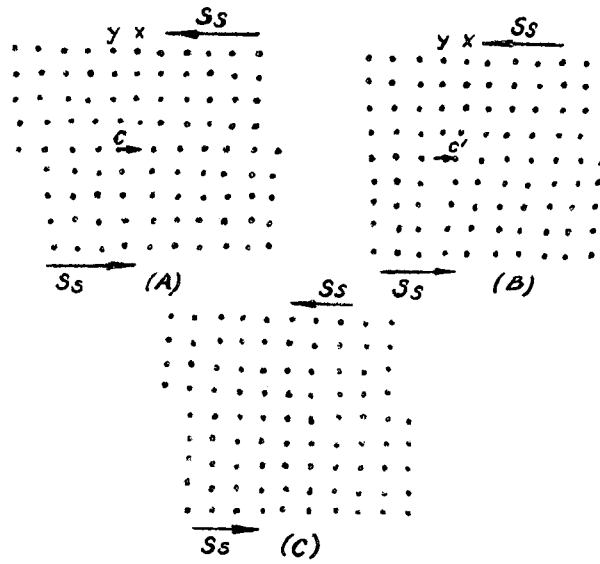


Figura II-20

Movimiento de una dislocación de borde

Reed Will pag. 98 Fig. 4.8

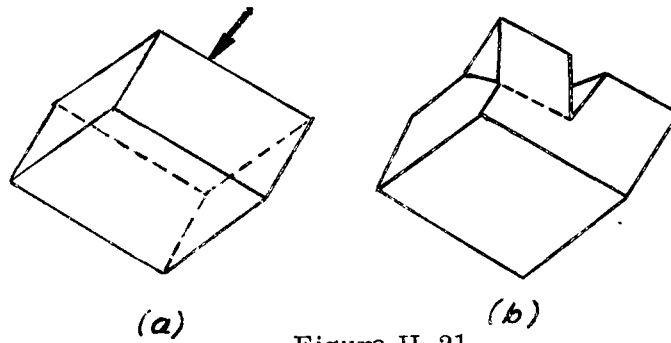


Figura II-21

Maclado de un cristal de calcita CO_3Ca

Al aplicar un filo de cuchillo en la zona indicada con la flecha en a

Fuente: Brick, Gordon y Phillips "Structure and properties of alloys" 3ra. Ed. pag. 101

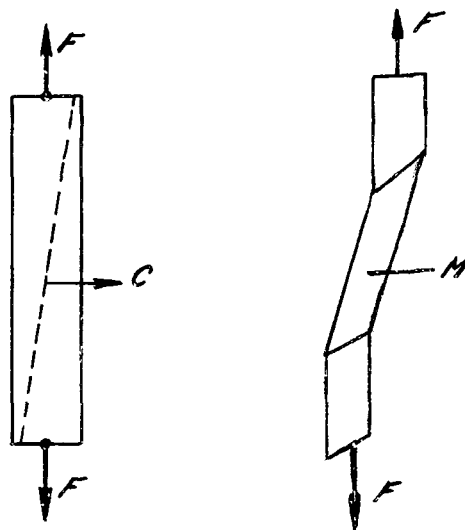
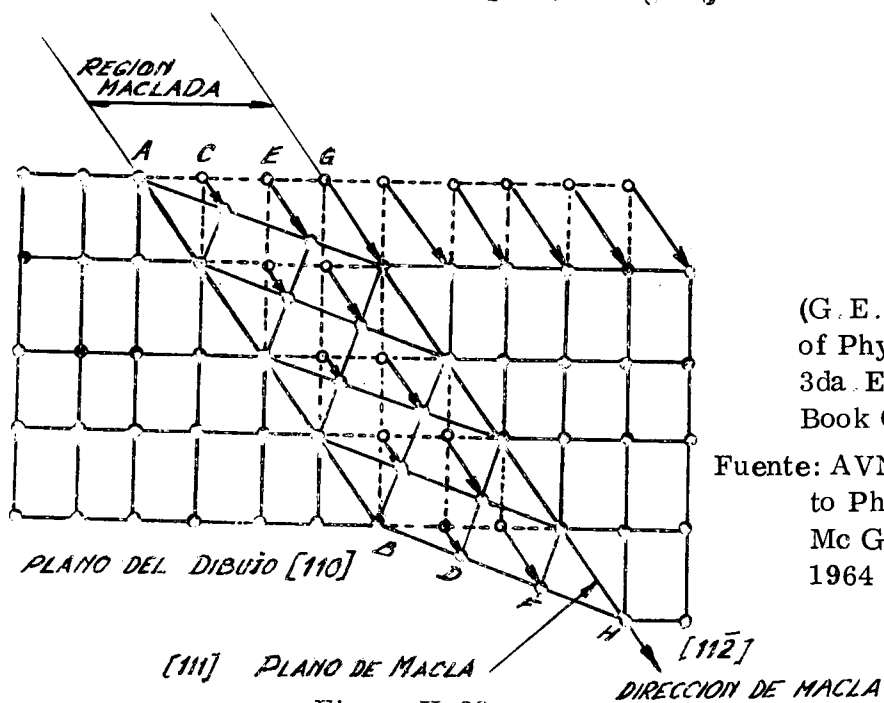
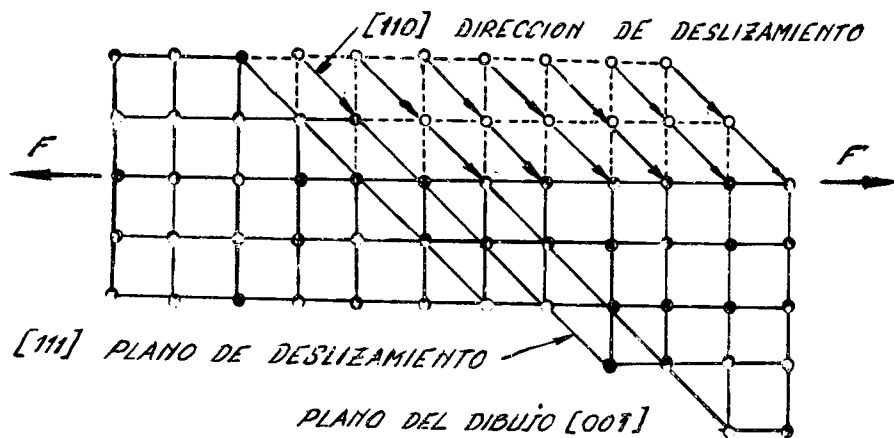


Figura II-22

Formación de una macla en un monocristal de Zn convenientemente orientado



(G. E. DOAN "Principles of Physical Metallurgy" 3da. Ed. Mc Graw Will Book Company 1953)

Fuente: AVNER, H. S. "Introduction to Physical Metallurgy" Mc Graw Will Book Co- 1964 pp. 86 y 91

Figura II-23

Comparación de mecanismo de deslizamiento y de macla

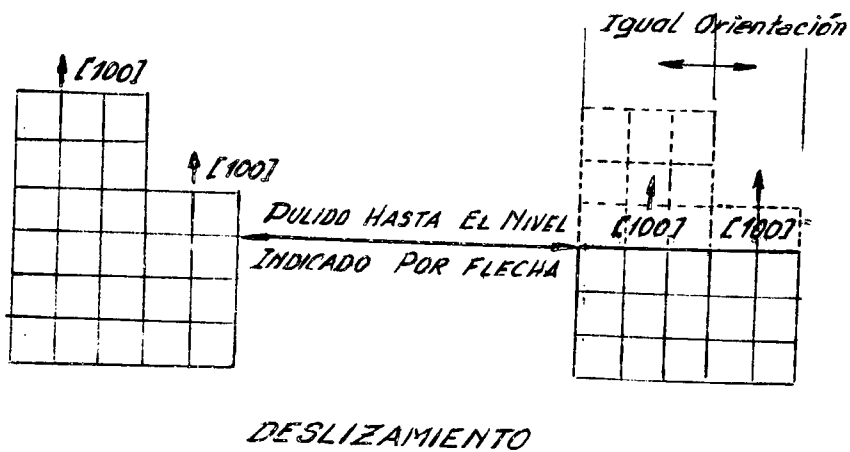


Figura II-24 a.

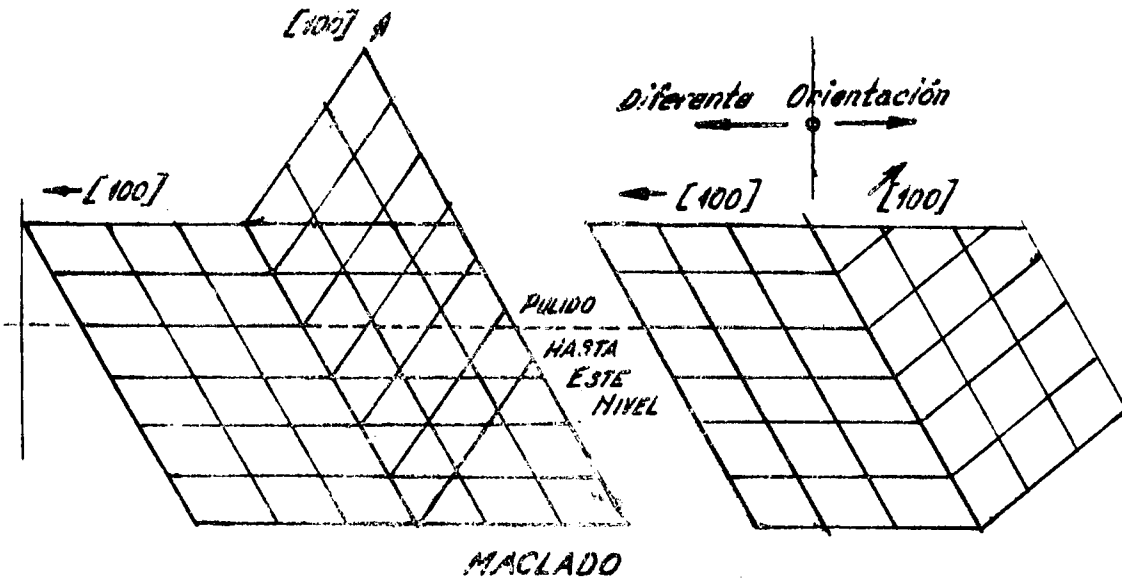


Figura II-24 b.

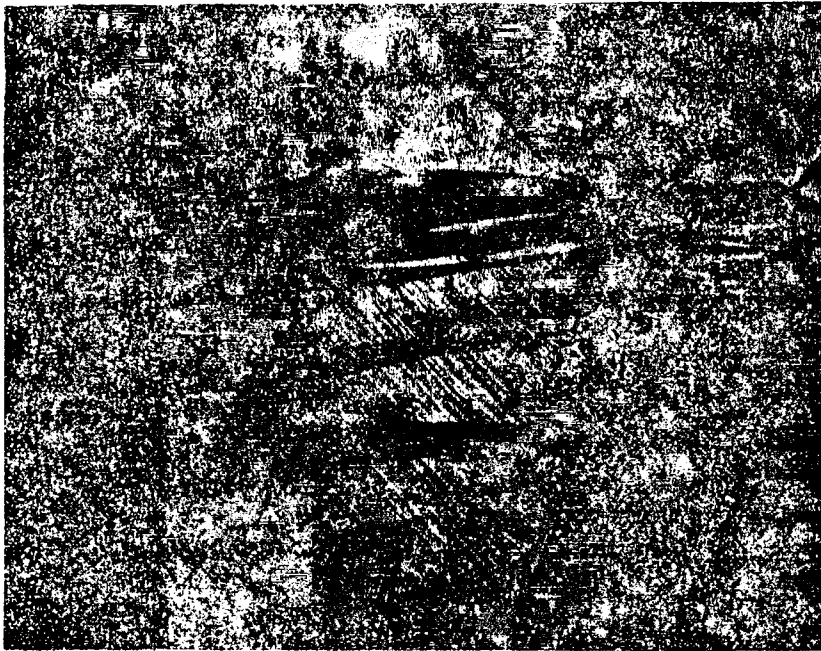


Figura II-25 a.
Maclas lenticulares en Zn

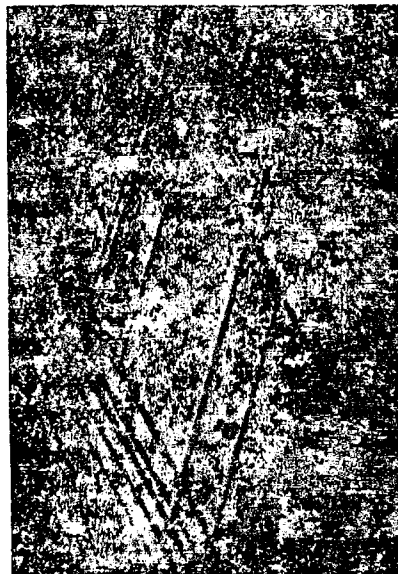


Figura II-25 b.
Maclas finas (bandas de Neumann) en Fe

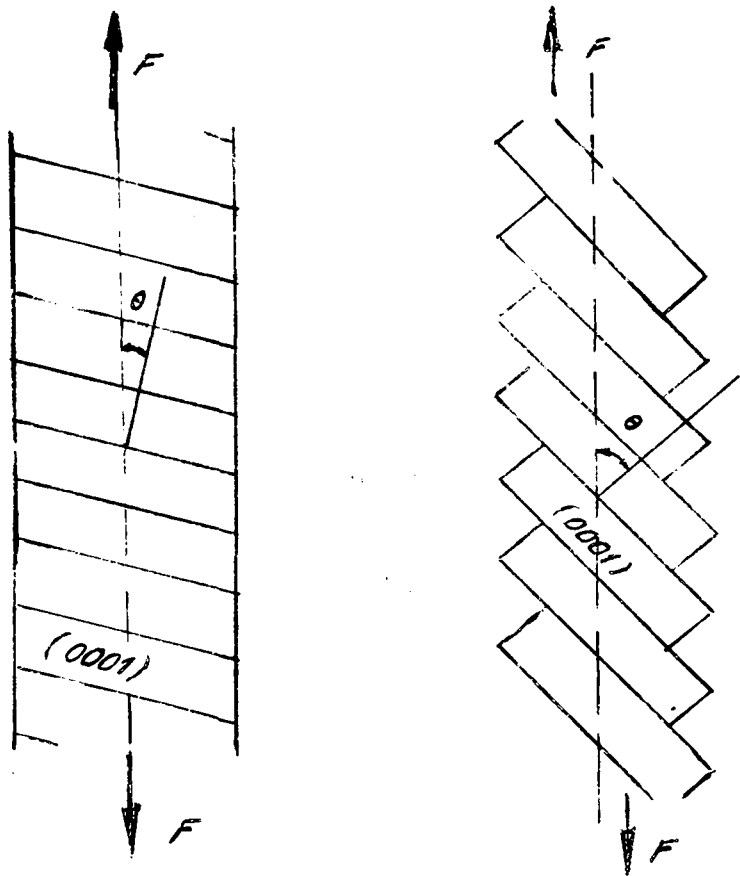


Figura II-26
La deformación produce una modificación del valor del ángulo θ

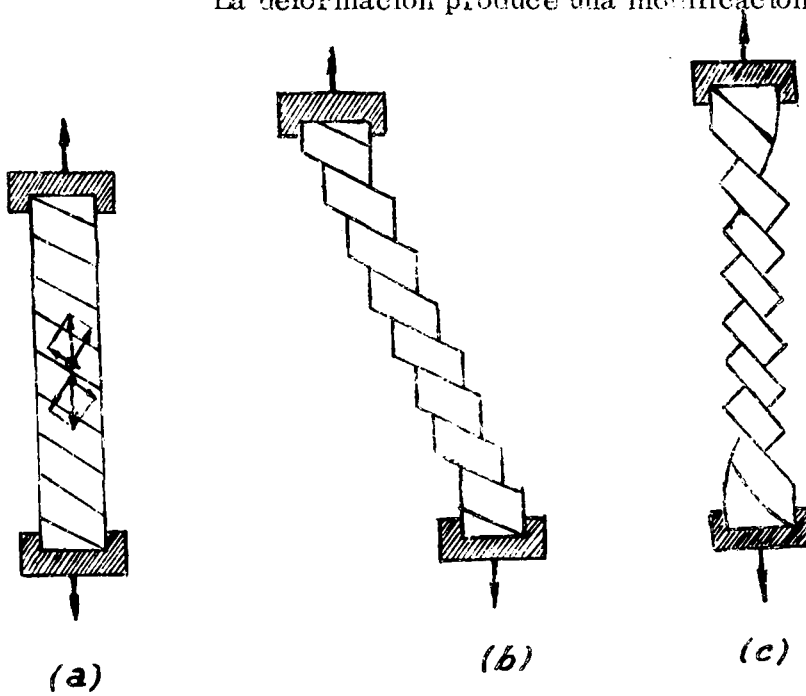


Figura II-27

Curvatura de la red producida por una máquina de ensayo de mordazas rígidas

Fuente : Cullity, B.D. "Elements of X-Ray Diffraction" Addison-Wesley Publishing Co. Inc. 1956

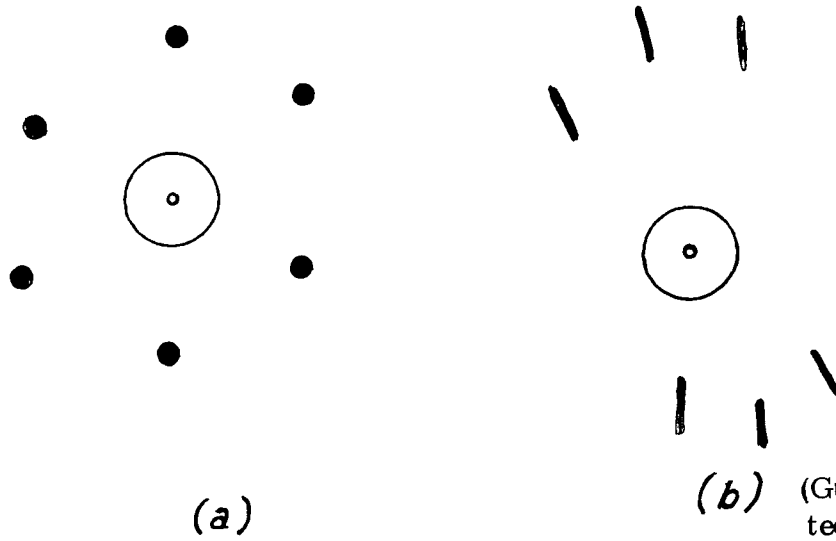


Figura II-28

(Guinier 'Theorie et technique de la Radio-cristallographie' pag. 326)

Monocrystal no deformado

Monocrystal deformado con asterismo

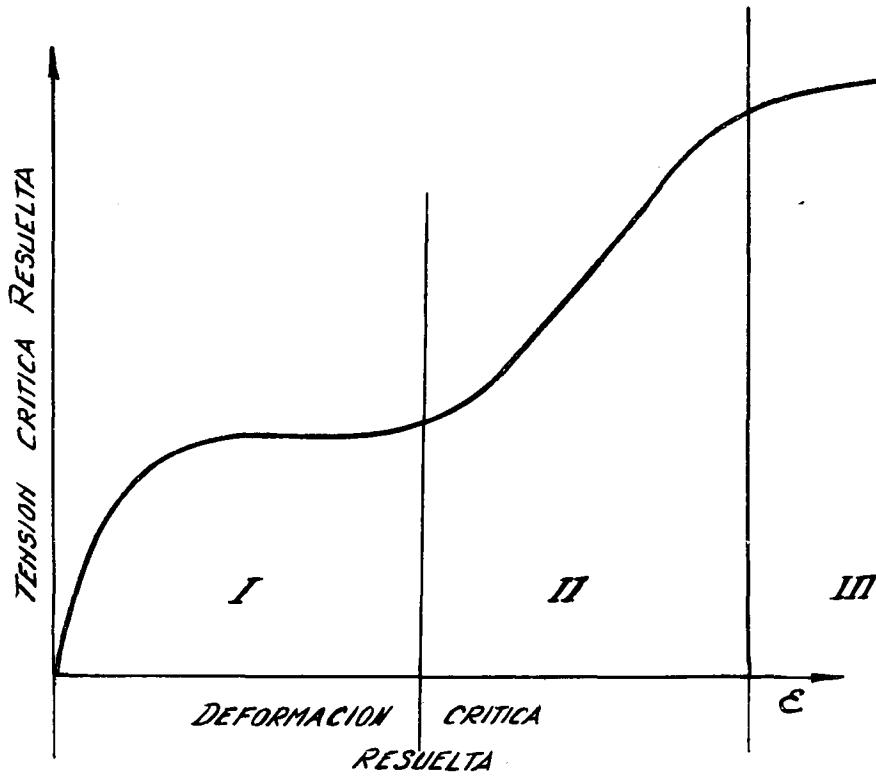


Figura II-29

Gráfico τ vs γ para monocristal FCC que presente deslizamiento fácil

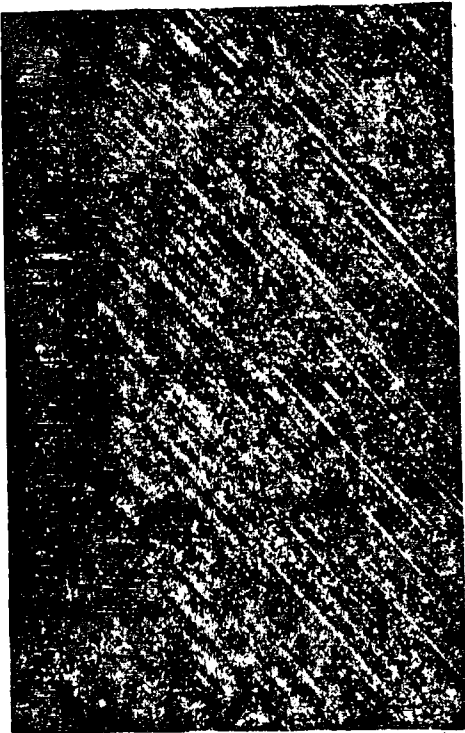


Figura II-30

Metal FCC (aluminio) 1 solo sistema de deslizamiento

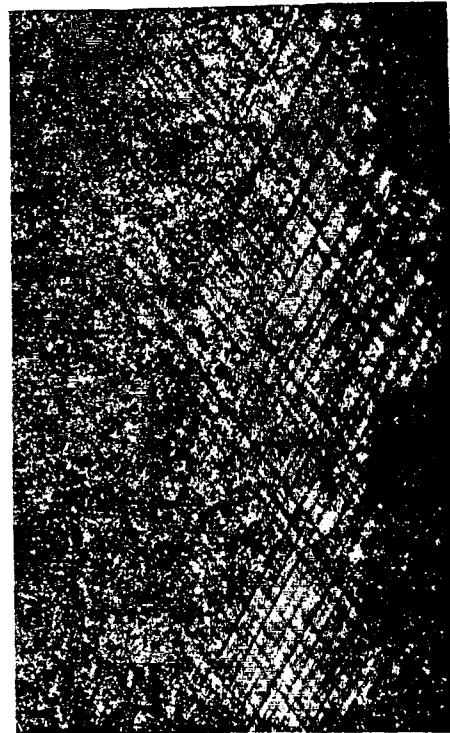


Figura II-31

Metal FCC (aluminio) 2 sistemas de deslizamiento

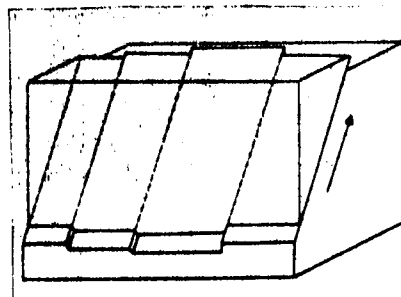


Figura II-32

Metal FCC (aluminio) cross slip

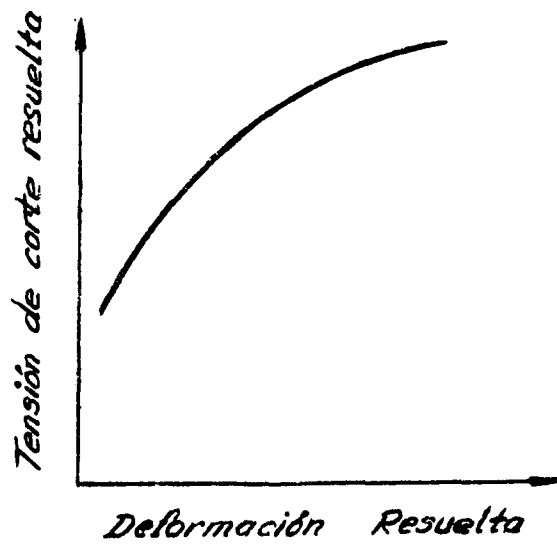


Figura II-33

Gráfico de tensión versus deformación resuelta para un monocristal FCC que no presenta deslizamiento fácil

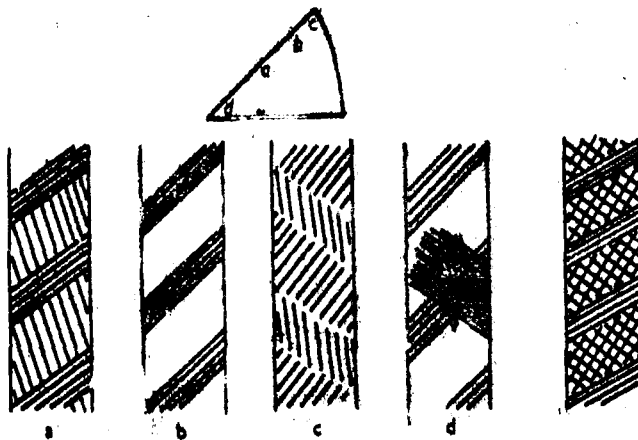


Figura II-34

Banda de deformación



Figura II-35

Deslizamiento en hierro

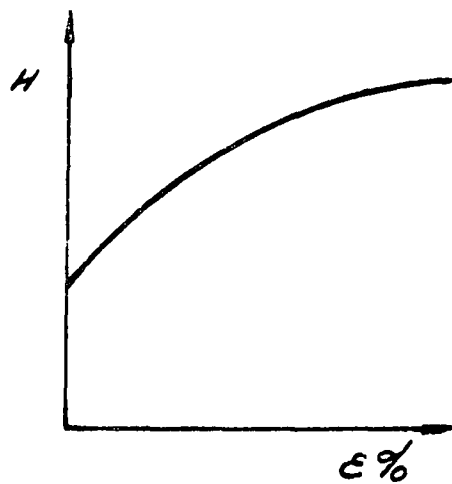


Figura II-36
Aumento de la dureza con la deformación plástica



b.
Material deformado



Figura II-37

a.
Material sin deformar

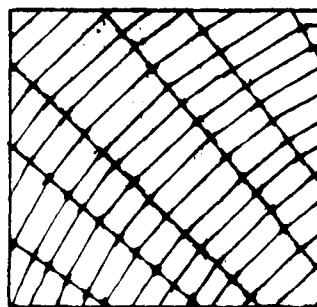
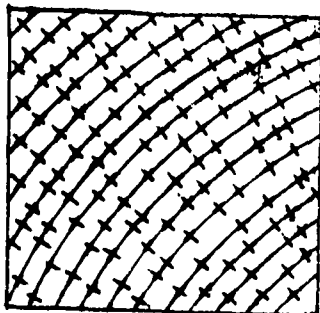


Figura II-38
Esquema del fenómeno de poligonización

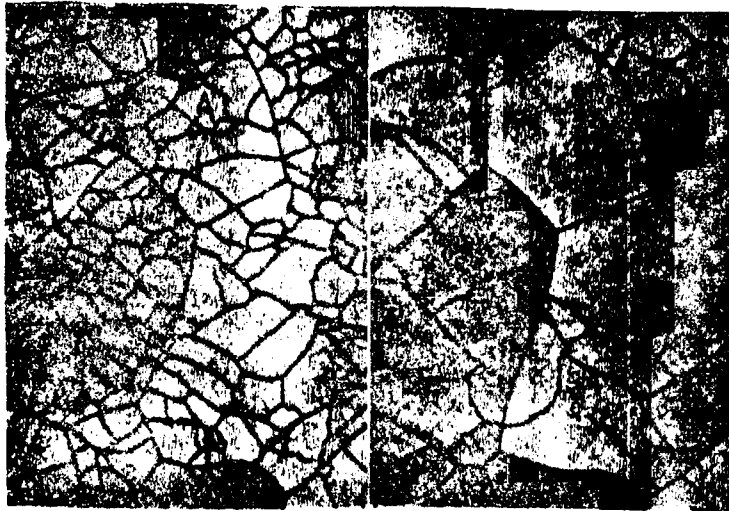


Figura II-39
 Polygonización en cobre

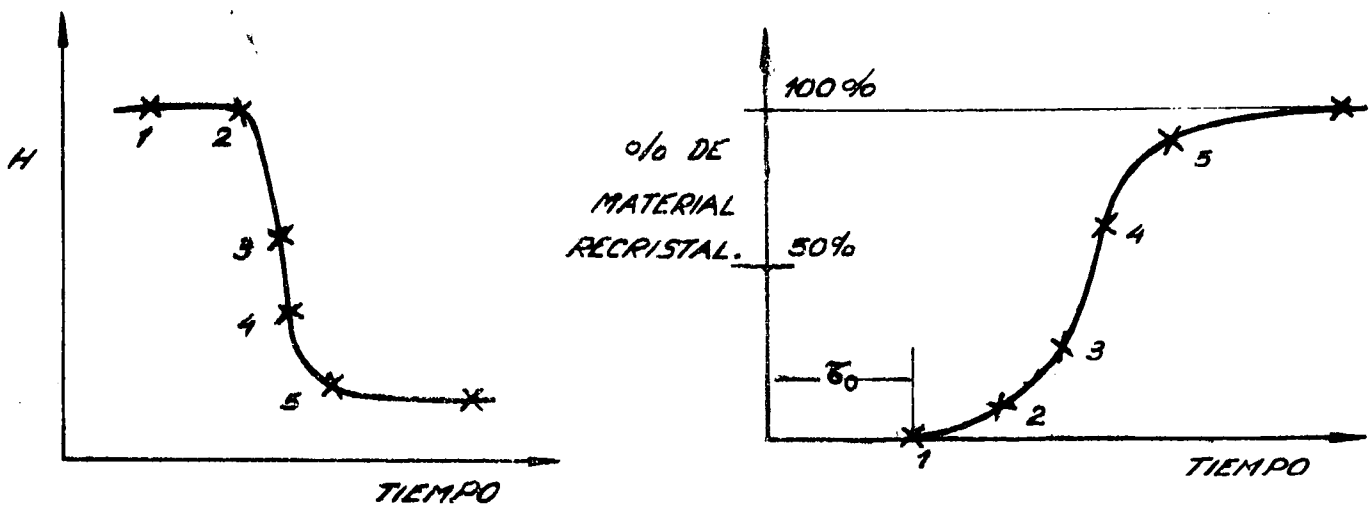


Figura II-40
 Cinética de la recrystalización

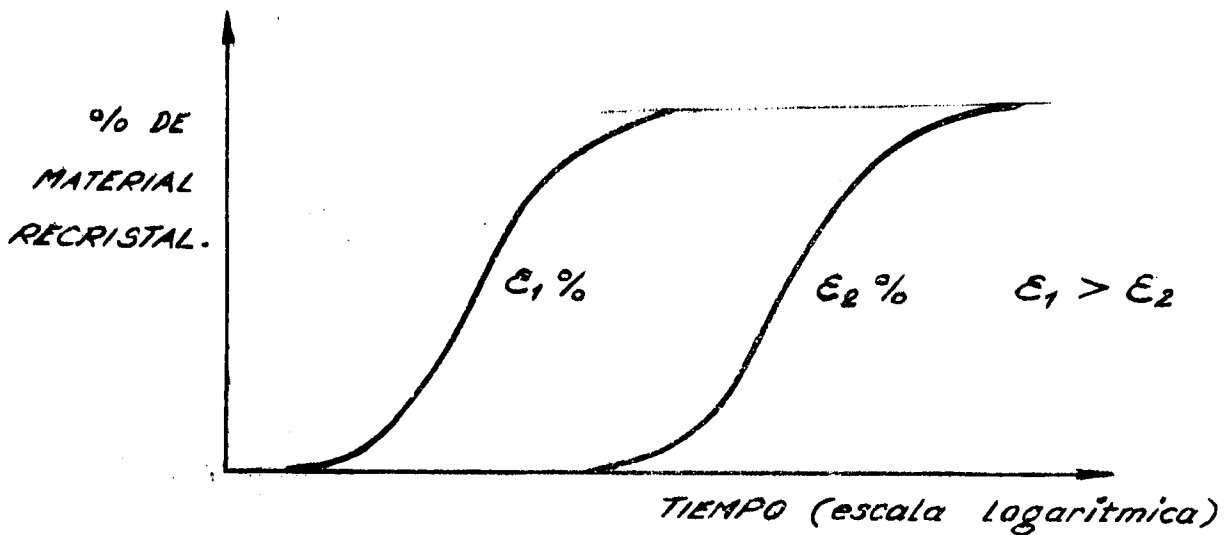


Figura II-41

Influencia de la deformación previa en la cinética de la recrystalización

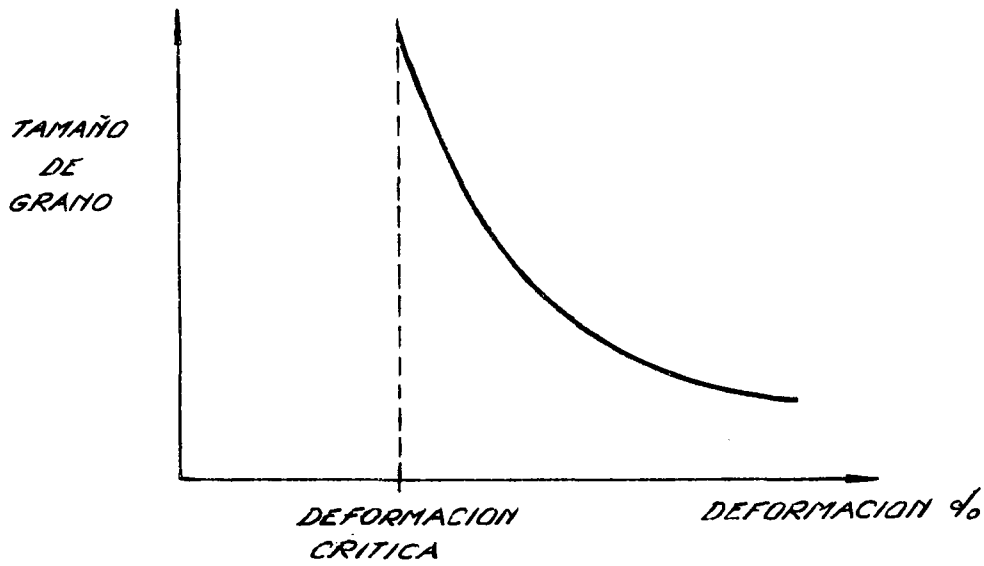
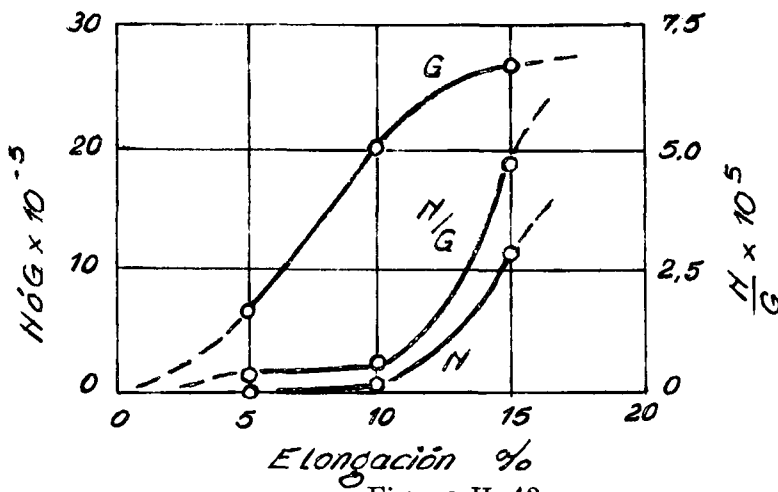


Figura II-42



de W. A. Anderson y
R. F. Mehl Trans. AIME
161, 1945 pag. 140

Fuente: Redd Mill "Physical
Metallurgy Principles" pag. 196

Figura II-43

Influencia de la deformación en G y N^o para Aluminio recocido a 350°

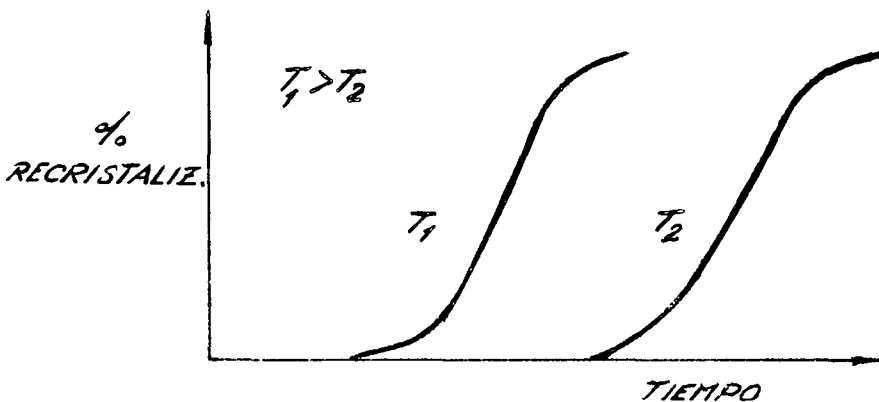


Figura II-44

Influencia de la temperatura de recristalización en la cinética

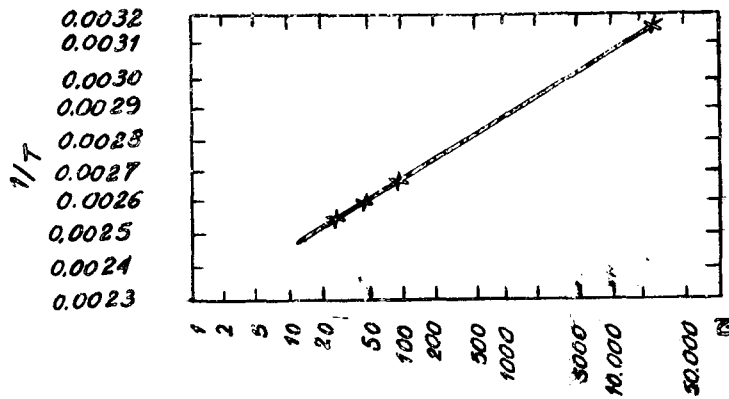


Figura II-45

Gráfico de tiempo de recristalización vs. recíproca de la temperatura absoluta (°K)-(Decker, B. F. y Harker, Do Trans AIME, 188, 1950 p.887)

Fuente: Reed. Hill op cit

Tabla I

Aumento de la temperatura de recristalización de cobre puro por la adición de 0,01 por ciento atómico de los elementos indicados.

Elemento Agregado	Aumento de Temperatura de Recristalización °C
Ni	0
Co	15
Fe	15
Ag	80
Sn	180
Te	240

De J.S. Smart y A.A. Smith Trans AIME, 147, (1942) pag. 48; 166 (1946) pag. 144

Fuente : Reed Hill "Physical Metallurgy Principles" pag. 198.

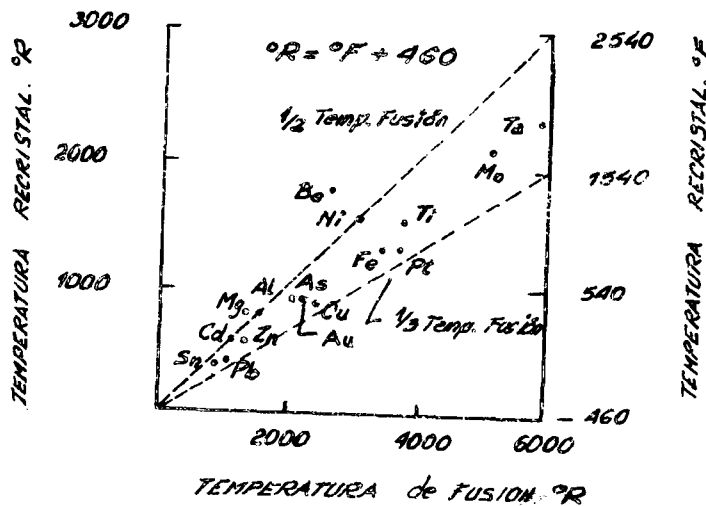


Figura II-46

Relación entre la temperatura de Fusión y la temperatura de Recristalización

Fuente: Van Vlack op.cit. pag.154



Figura II-47
Crecimiento de grano en latón

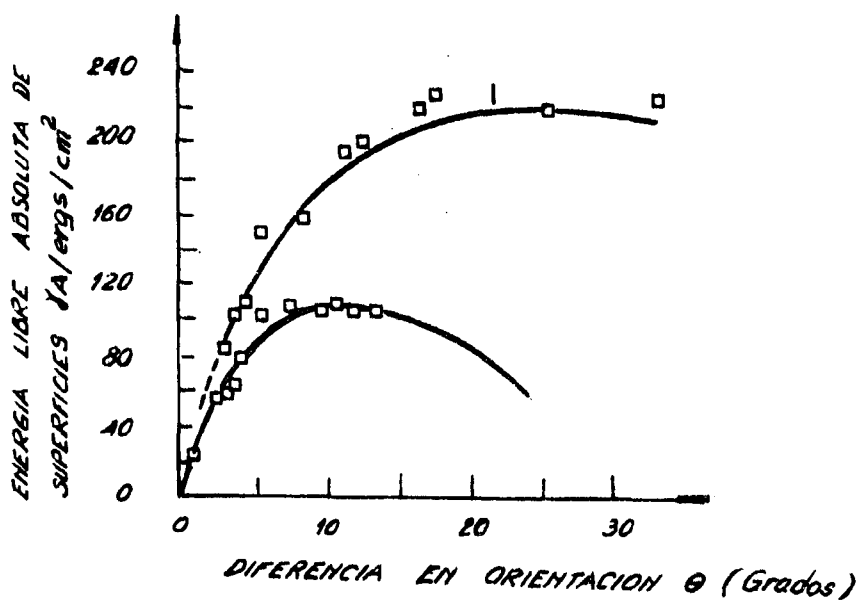


Figura II-48

Curvas teóricas para Pb (1) y Sn (2) de la energía interfacial vs. la desorientación

Fuente: K.T.AUST y B.CHALMERS "Energies and Structure of grain boundaries" en "METAL & INTERFACES" ASM Seminar 1952 - pag. 169.

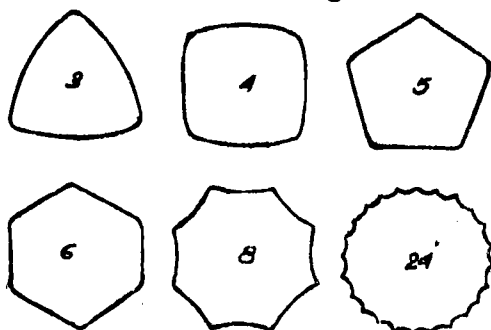


Figura II-49

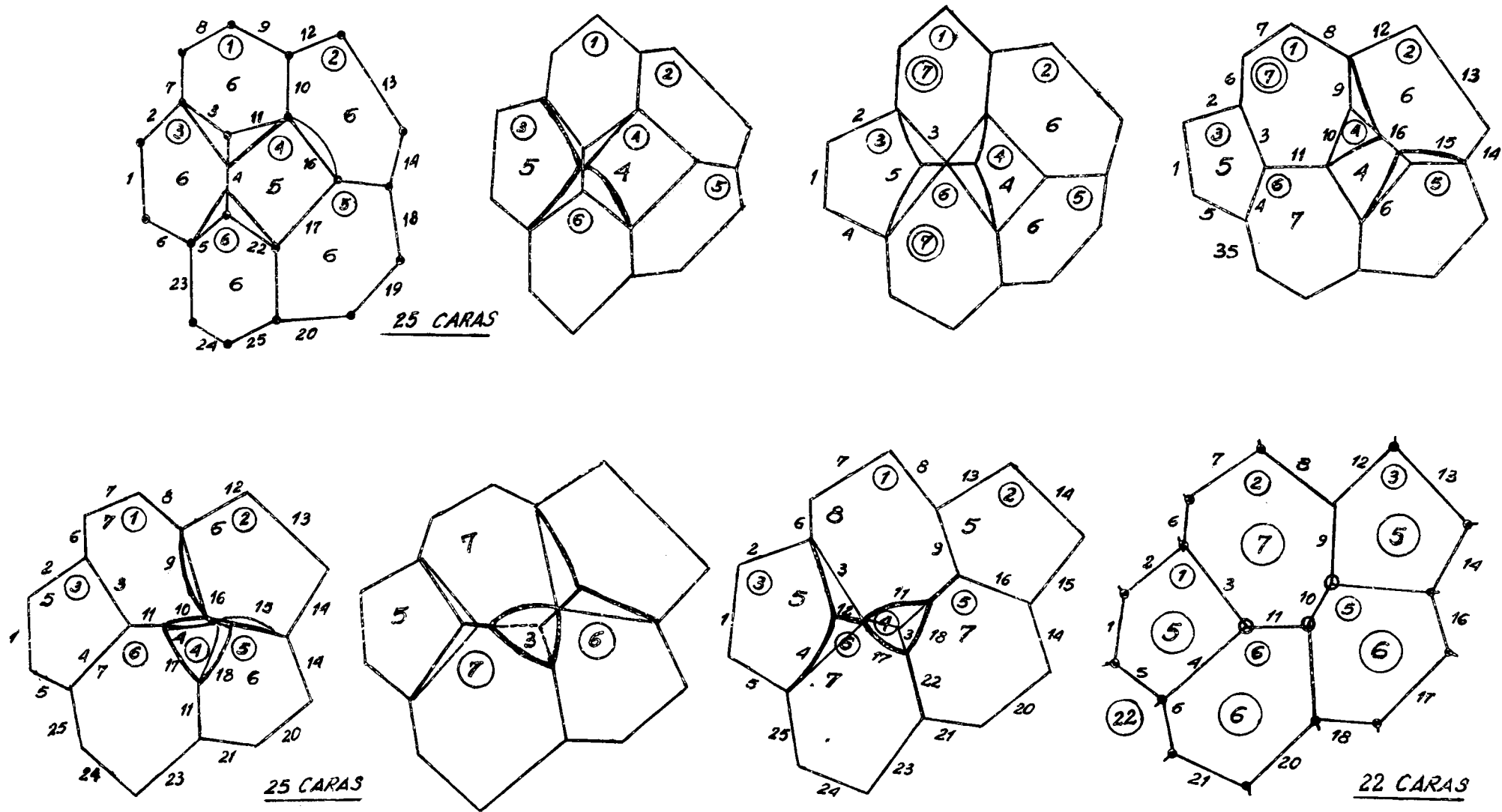


Figura II-51
Mecanismo de desaparición de un grano

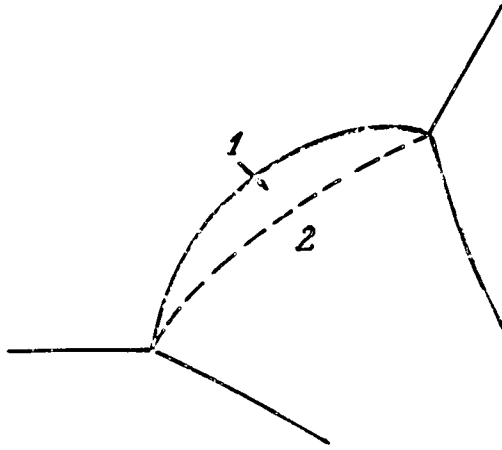


Figura II-50

Desplazamiento de un límite durante el Crecimiento de grano

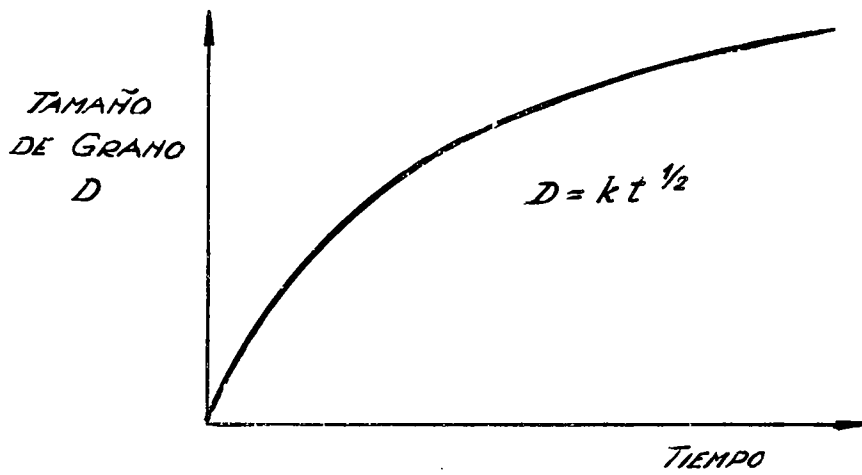


Figura II-52

Crecimiento del tamaño de grano en función del tiempo

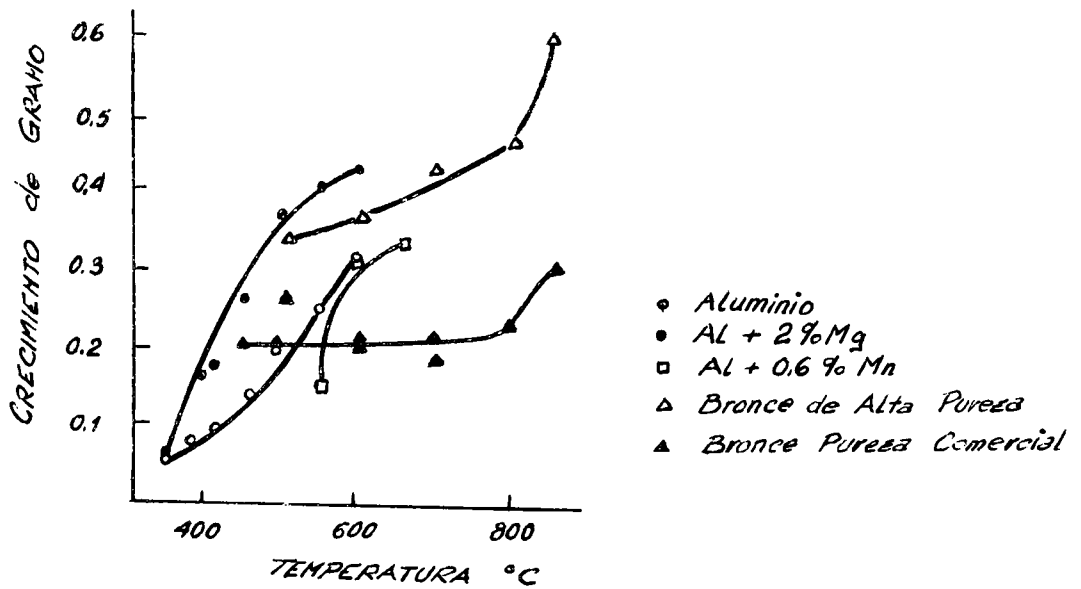


Figura II-53

Exponente de crecimiento de grano en función de la temperatura para varios metales - Fullman

R. L. ASM Seminar "Metal Interfaces", 1952 pag.179

TEMA III

DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO

III.1. Introducción

Dra. S. Comas e Ing. D. Vassallo

Si en un crisol se funden juntos dos metales, se deja solidificar la aleación muy lentamente y luego se examina con el microscopio, puede ocurrir que :

- a) la aleación presente una estructura homogénea, semejante a la de un metal puro, en la que se puede observar una estructura policristalina como la de la figura 1.a, o que
- b) la aleación presente dos fases, como por ejemplo se ve en la figura 1.b., una fase clara y una oscura, con diferente composición química y/o estructura cristalina, separadas por un límite abrupto o interfase.

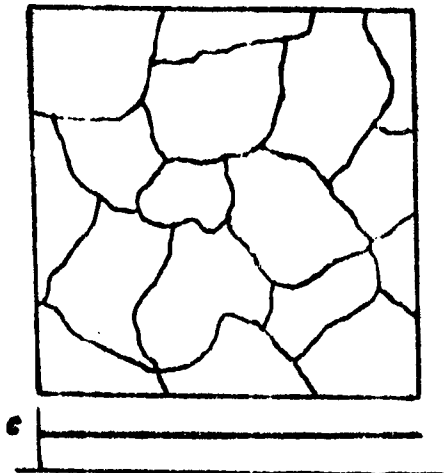


Fig. 1.a

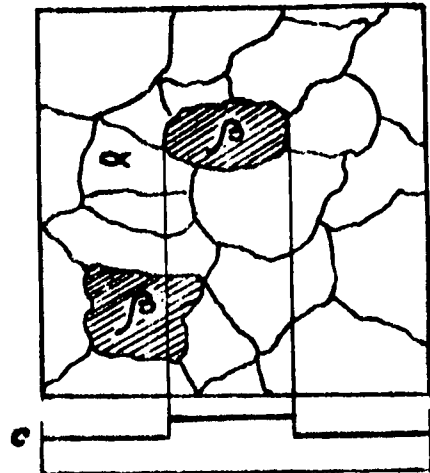


Fig. 1.b

Para precisar el concepto conviene dar una definición de lo que se entiende por materiales o aleaciones en estructura monofásica o de varias fases.

Desde el punto de vista experimental un material es monofásico, cuando recorriéndolo punto por punto a lo largo de una línea imaginaria como la de la figura 1, la composición química y/o estructura cristalina, no varían a lo largo de la misma o lo hacen en forma progresiva* (figura 1.a). Por el contrario, se tiene una estructura polifásica cuando se encuentran cambios abruptos de composición química y/o estructura cristalina (figura 1.b).

.....

* En realidad, desde el punto de vista termodinámico, para que el material pueda considerarse constituido por una sola fase, las propiedades (por ejemplo concentración) no pueden variar gradualmente sino permanecer constantes a través de toda aleación.

El cambio abrupto se produce en la superficie de separación de las fases o interfase.

Fase se define como el conjunto de cada una de las partes del sistema con iguales propiedades físicas y químicas.

En la aleación de la figura 1.b, la diferencia de composición química de las fases hace que la reactividad de las mismas frente a ciertos reactivos de ataque sea distinta, lo que permite poner en evidencia la estructura bifásica.

Como las fases presentes tienen mucha influencia sobre las propiedades de las aleaciones, puede ser importante, por ejemplo, saber cuántas fases y cuáles hay presentes en una aleación a distintas temperaturas.

Así, por ejemplo, puede ser importante saber cuántas fases hay presentes en una aleación de Mo con 10% Zr, a temperatura ambiente y a 1200°C.

Esta información podría ser tabulada, pero es indudable que se puede presentar más condensadamente en forma de un gráfico que recibe el nombre de Diagrama de equilibrio.

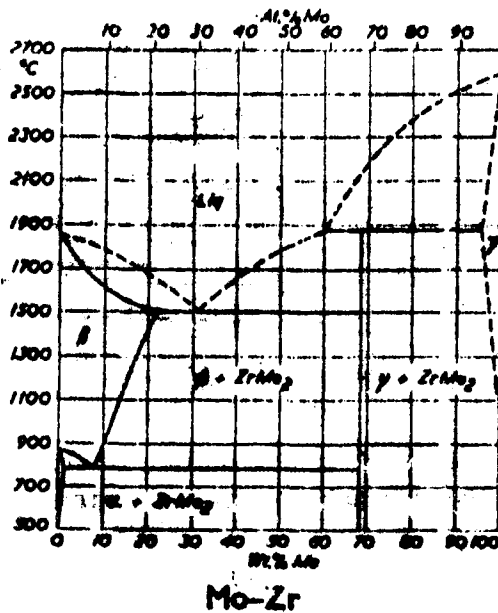


Figura 1

La figura 2 corresponde al diagrama para el sistema Mo-Zr. El mismo está dividido en campos que corresponden a zonas en que se encuentran una o dos fases designadas con letras griegas. Una dada temperatura y composición determinan un punto en el diagrama. Las fases que se espera encontrar en un sistema en el equilibrio, se obtiene observando qué campo corresponde dicho punto.

Por ejemplo, para la aleación con 10% Ni (valor de abscisa) δ a temperatura

ambiente corresponde a una zona en que coexisten las fases α y $Zr Mo_2$. A $1200^\circ C$ la aleación presentará sólo la fase β .

De los diagramas de equilibrio se pueden obtener o inferir información valiosa en metalurgia, tal como puentes de fusión o de transformación de fases en aleaciones, temperaturas de homogeneización, temperaturas de recocido y estructuras resultantes.

Para poder aprovechar dicha información, es conveniente realizar un estudio sistemático de los diferentes tipos de diagramas a que pueden dar origen las aleaciones de dos componentes.

III.2. Regla de las fases

III.2.1. Los diagramas de equilibrio se fundamentaron en la "regla de las fases" de Gibbs.

La regla de las fases no solo permite una mejor interpretación de los diagramas y de las curvas de análisis térmico que se verán más adelante, sino que también permite deducir, cuál es el máximo número de fases que puede existir en un sistema dado. En los casos que se estudiarán, un sistema queda termodinámicamente definido, cuando se conocen la presión, la temperatura y la composición de cada una de las fases. Dicha composición se expresa mediante la concentración de cada componente en cada fase.

Mediante consideraciones termodinámicas, Gibbs dedujo la regla de las fases que expresa: "el número de fases F que se encuentran en equilibrio en un sistema, sumado al número de grados de libertad o variancia 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"

$$V = F - C + 2$$

Entendiéndose por fase F a todas las partes homogéneas del sistema, es decir con iguales propiedades físicas y químicas.

C = No. de componentes: al menor número de sustancias de composiciones metálicas el número de componentes está dado por el número de elementos presentes; en el caso de un sistema con compuestos estables, cada compuesto será considerado un componente, y los elementos que los componen sólo se tendrán en cuenta cuando hay descomposición de aquéllos. Por ejemplo, en una mezcla de $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, el número de componentes es 2, a menos que las condiciones de p y T sean tales que se descompongan, en cuyo caso los componentes serán 4: Na, Cl, H y O.

V = Variación o grados de libertad del sistema, es el número de variables externamente controlables (temperatura, presión, composición) que deben ser especificadas para definir termodinámicamente el sistema. En otros términos, es el número de variables que pueden modificarse independientemente sin modificar el número y naturaleza de las fases presentes.

III.2.2. Deducción de la regla de las fases

En un sistema de C componentes, y F fases, las variables que determinan el sistema son :

presión
 temperatura
 $C.F.$ valores de concentración (de los componentes en las F fases)

Por lo tanto, el número total de variables será

$$C \cdot F + 2$$

Sin embargo, estas $(C.F. + 2)$ variables, no son totalmente independientes entre sí ya que el estado de equilibrio impone ciertas 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 3, 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.

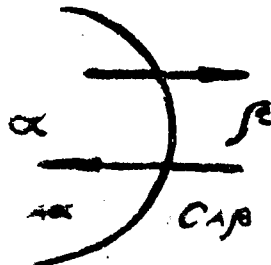


Figura 3

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 en equilibrio. Cada igualdad de esta función equivale a una ecuación que liga las concentraciones de un mismo componente en 2 fases. A su vez, cada ecuación que liga las variables disminuye en 1 (uno) las variables independientes necesarias para definir el sistema.

Por ejemplo, en un sistema de F fases, para el componente A el equilibrio implica que :

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

o sea (F - 1) ecuaciones.

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

Además, 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 se tiene una ecuación como la anterior, habrá otras F ecuaciones que restringen el número de variables independientes.

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

$$= CF + 2 - (F + CF - C) = C - F + 2$$

Variancia = variables totales ecuaciones restrictivas = variables independientes

lo que da la regla de las fases.

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.

III.2.3. Aplicación a sistemas binarios

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

$$V = C - F + 2 \begin{cases} C = 2 \\ F = 1 \end{cases}$$

$$V = 3$$

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.

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

$$V = 1 \quad \begin{cases} C = 2 \\ F = 2 \end{cases}$$

Si se tienen los componentes A, B y las fases α y β las variables serán 5:

T

$$\begin{array}{cc} C_{A\alpha} & C_{A\beta} \\ C_{B\alpha} & C_{B\beta} \end{array}$$

pero como la variancia del sistema es uno, cualquiera de ellas que se fije, determina el estado del sistema. Es decir que si se fija la temperatura del sistema, las concentraciones de los 2 componentes en las 2 fases no pueden ser cualquiera sino que quedan perfectamente definidas. Si se fija la composición de una fase quedan determinadas la temperatura y la composición de la otra fase.

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

En un sistema binario, la regla de las fases indica que no pueden existir más de 3 fases en equilibrio. En general, para un sistema de C componentes 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 las $C + 1$ fases.

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

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

Se realizará 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.

III.3. Soluciones sólidas binarias o sistemas isomorfos

III.3.1. Se comenzará por el diagrama más simple que es el de dos metales que poseen solubilidad total en el estado sólido, formando una solución sólida en todo el rango de composiciones.

El concepto de solución sólida, es enteramente análogo al de otro tipo de soluciones: los átomos de ambos metales están homogéneamente distribuidos en la red cristalina.

En el caso general, la distribución del soluto en la red cristalina del solvente puede presentarse de dos maneras: ya sea introducido en los intersticios o "agujeros" del retículo del solvente o bien reemplazando los átomos de solvente en la red.

Sin embargo, en los sistemas que presentan solubilidad total, sólo es posible el segundo tipo de solución, que es la llamada sustitucional, de manera que la solución sólida en todo el rango de composición es isomorfa con ambos metales puros, por lo que este tipo de sistemas se denominan sistemas isomorfos.

III.3.2. Un diagrama de equilibrio de este tipo se puede observar en la figura 4. Como puede observarse, para todo el rango de composición por encima de determinados

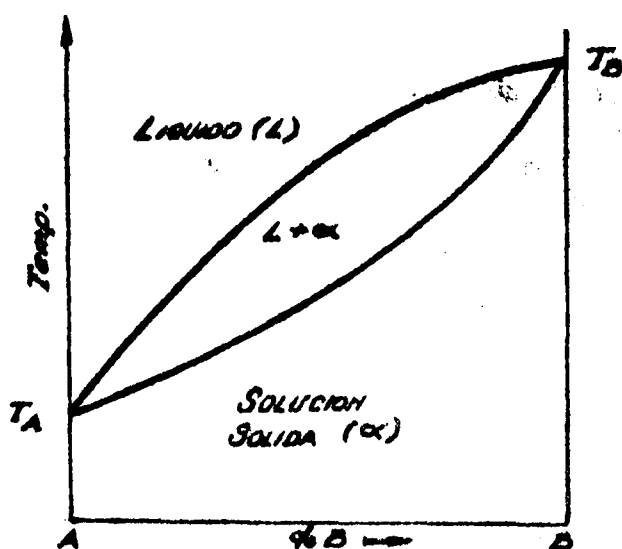
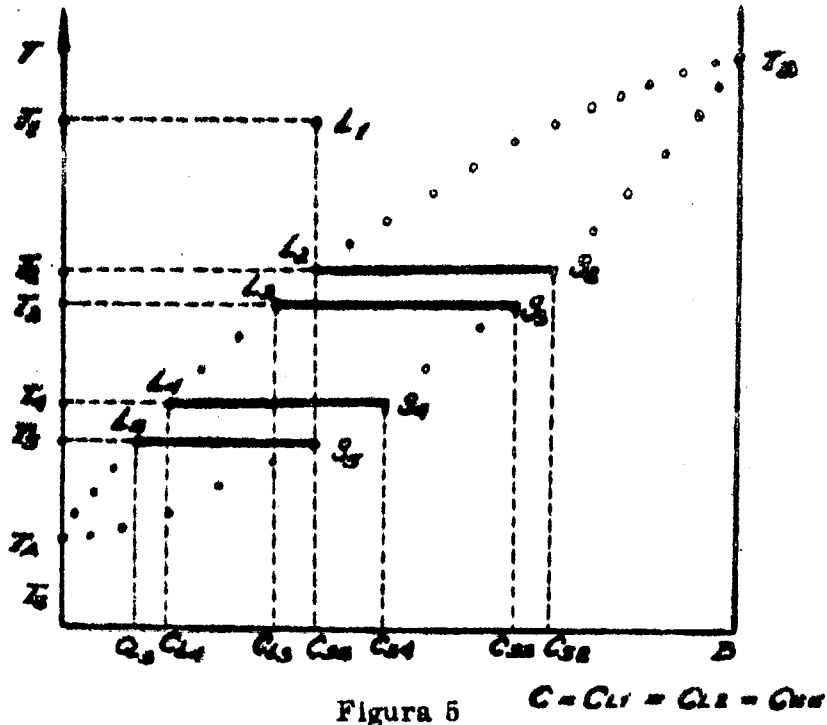


Figura 4

valores de temperatura característicos para cada composición (curva de liquidus) el sistema está constituido por una sola fase líquida, y análogamente por debajo de las temperaturas dadas por la curva de solidus, el sistema está constituido por una sola fase sólida, (solución sólida). Esta solución sólida, observada al microscopio en estado de equilibrio, se verá como una fase homogénea en la que los únicos detalles que se podrán encontrar serán interfaces (límites de grano y/o maclas de recristalización)

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

Si a la temperatura T_1 se encuentra 1 sola fase, de composición C_1 , con esas 2 coordenadas se tendrá el punto L_1 en la figura 5. Si a la temperatura T_2 se observa que el sistema está compuesto por dos fases, una líquida de composición C_{L2} y otra sólida de composición C_{S2} los puntos L_2 y S_2 indican cuales son las fases que coexisten a temperatura T_2 y en consecuencia son dos puntos del diagrama de equilibrio.



El segmento de isoterma que une a puntos tales como L2 y S2 se llama "línea de unión" o "conodal".

Si a temperatura T_3 la composición de las fases que coexisten son C_{S3} y C_{L3} , los puntos L3 y S3 también son puntos del diagrama y determinan otra conodal. Se determina lo mismo para otras temperaturas $T_4 \rightarrow T_5$ y se tendrá un diagrama como el de la figura 4. La línea L2 L3 L4 L5 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 S3 S4 S5 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.

Este campo bifásico está formado por infinito número de conodales. Dentro de un campo bifásico lo único que tiene existencia física son los extremos de las líneas conodales.

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 progre-

sa la solidificación variarán como indica la figura 6. 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.

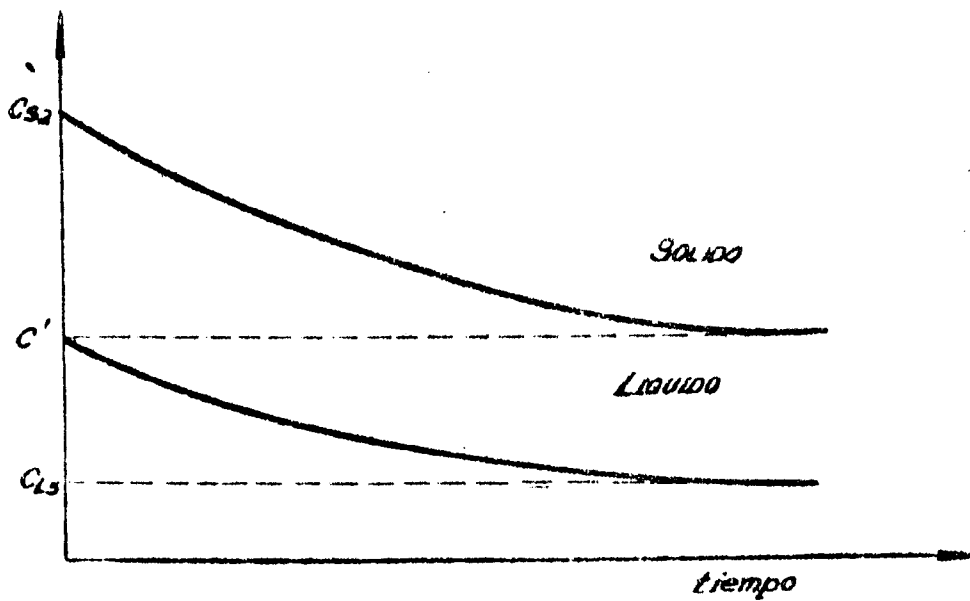


Figura 6

Análisis térmico: Si se coloca una termocupla dentro de un recipiente que tiene un metal puro fundido y se mide periódicamente la temperatura (o registrando el fenómeno con un registrador adecuado) el gráfico de enfriamiento (temperatura vs. tiempo) que se obtiene será semejante al de la figura 7.

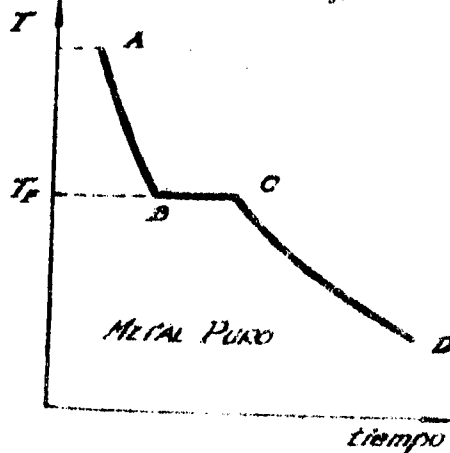


Figura 7

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 solidificación T_F comienza a aparecer la 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 se pudieran reconocer las fases sólidas y líquidas mientras el sistema se enfría como por ejemplo para el sistema H_2O -Hielo, se verá: entre A y B un líquido homogéneo, figura 8.a., entre los puntos B y C (a la temperatura T_F) un sistema bifásico (sólido + líquido); y a temperaturas menores que T_F un sistema homogéneo sólido, figura 8.c en el que se han dibujado los límites de grano.

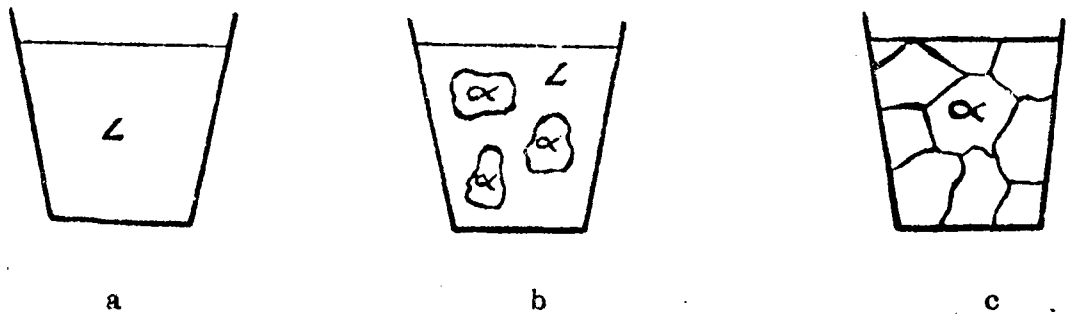


Figura 8

Si durante la solidificación de una aleación de un sistema isomorfo de composición C_0 en la figura 5 se mide las temperaturas, se obtiene una curva como la de la figura 9. 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.

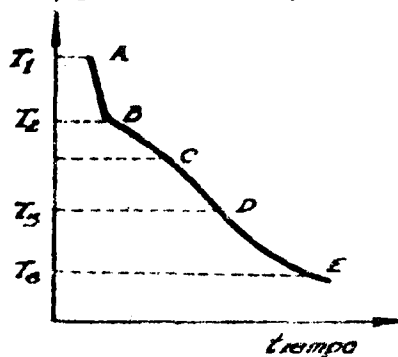


Figura 9

Al llegar la temperatura a T_2 comienzan 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, la curva de enfriamiento del sólido vuelve a ser semejante a la que presentaba el 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 un rango de solidificación.

El aspecto del sistema en los puntos A, C y E de la figura 9 serán las figuras 8.a, b y c respectivamente, es decir semejante al de un metal puro, pero teniendo en cuenta que en lugar de metal puro se trata de una solución sólida y que la composición de los cristales α en la figura 8.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 líquidus y el punto D también ya que es un punto de la línea de sólidus. Debido a la segregación que se produce durante la solidificación, en sistemas reales esto no es totalmente válido.

III.3.4. 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 10 a una temperatura T_1 tenemos en equilibrio la fase líquida de composición C_A y la fase sólida de composición C_B puede

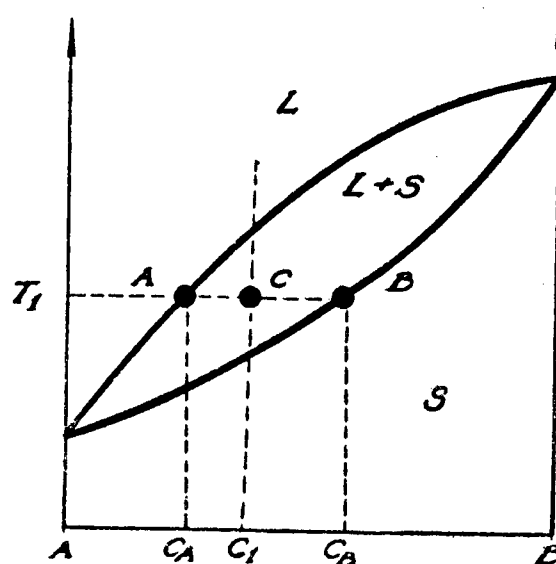


Figura 10

Puede establecerse 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 11 y surge de un balance de materia para cada uno de los componentes del sistema.

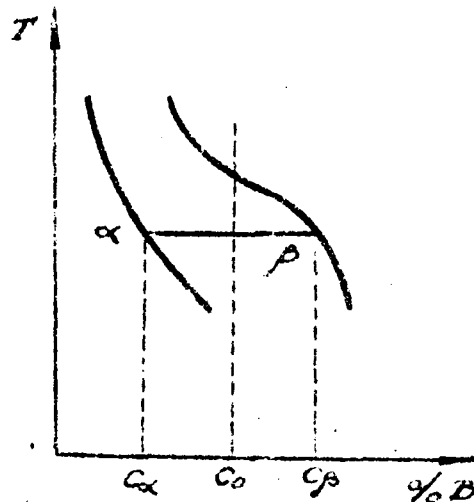


Figura 11

Sean m_T = masa total de la aleación de concentración global C_0

m_α = masa de la fase α de composición C_α

m_β = masa de la fase β de composición C_β

Un balance para el componente B indica que la cantidad total de B en la aleación es igual a la suma de la masa de B contenida en ambas fases:

$$m_T C_0 = m_\alpha C_\alpha + m_\beta C_\beta \quad (1)$$

como $m_T = m_\alpha + m_\beta$

$$m_{\beta} = m_T - m_{\alpha} \quad (2)$$

reemplazando en la ecuación (1)

$$m_T c_0 = m_{\alpha} c_{\alpha} + m_T c_{\beta} - m_{\alpha} c_{\beta}$$

reagrupando :

$$m_T (c_{\beta} - c_0) = m_{\alpha} (c_{\beta} - c_{\alpha})$$

o sea

$$\frac{m_{\alpha}}{m_T} = \frac{c_{\beta} - c_0}{c_{\beta} - c_{\alpha}} \quad (3)$$

De la misma manera, reemplazando en la ecuación (1) $m_{\alpha} = m_T - m_{\beta}$

se tiene

$$\frac{m_{\beta}}{m_T} = \frac{c_0 - c_{\alpha}}{c_{\beta} - c_{\alpha}} \quad (4)$$

Las ecuaciones (3) y (4) son las formas generales de la regla de la palanca para cualquier campo bifásico.

III.3.5. Algunos sistemas isomorfos presentan diagramas como los de las figuras 12 y 13. En ellos las tangentes de la curva de líquidus y de solidus son comunes en un punto del diagrama que es un mínimo o un máximo de la curva. En la figura 14 se ve que si esta condición no se cumple aparece una incongruencia, ya que para una temperatura T_1 existirían en equilibrio dos fases sólidas de composición $c_{\alpha 1}$ y $c_{\alpha 2}$ en una zona de una sola fase sólida más una fase líquida ($\alpha + L$).

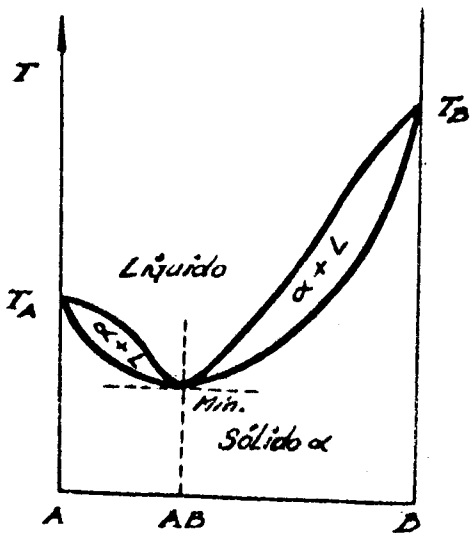


Figura 12

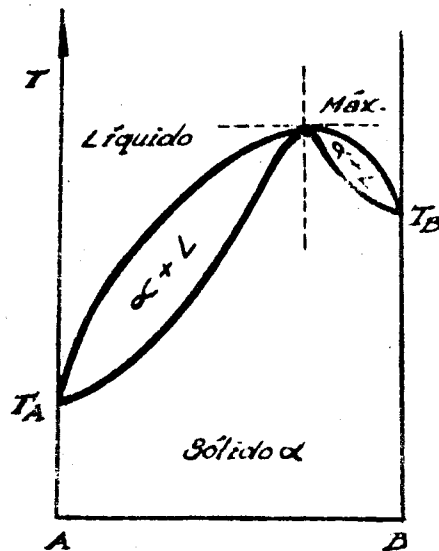


Figura 13

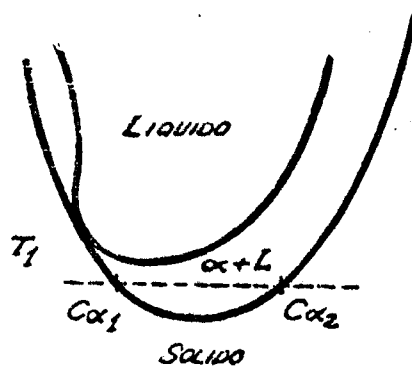


Figura 14

A la composición correspondiente al 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 12 el sistema AB puede descomponerse en el A-AB y el AB-B.

III.4. Sistemas eutécticos binarios

Los sistemas eutécticos binarios, uno de cuyos ejemplos es el Al-Si tienen diagramas de equilibrio como el que aparece en la figura 15.

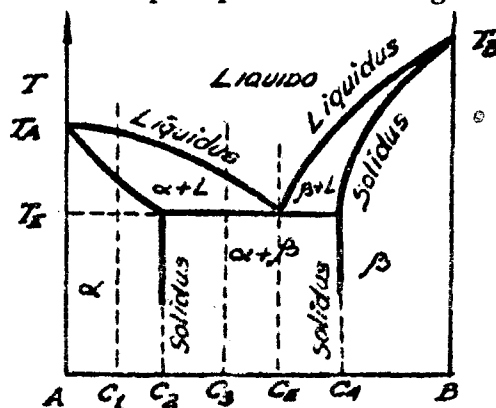


Figura 15

III.4.1. Descripción del diagrama

En el diagrama se distinguen tres zonas monofásicas: líquida, solución sólida α isomorfa con el componente A y solución sólida β isomorfa con el componente B. Estas soluciones sólidas α y β que presentan en un rango de composición que limita con uno de los componentes puros y con el que son isomorfas se denominan soluciones sólidas terminales..

Además hay tres zonas bifásicas:

($\alpha + L$) que representa sistemas en los que están en equilibrio, solución sólida α y líquido L. Las composiciones de las fases en equilibrio para cada temperatura corresponden a los límites de las conodales que terminan en las líneas sólidas y líquidas respectivamente.

($\beta + L$) que representa sistemas en los que están en equilibrio solución sólida β (cuya composición se encuentra sobre la curva de sólidas) y líquido (cuya composición se encuentra sobre la línea de líquidas).

($\alpha + \beta$) que representa sistemas formados por solución sólida α y solución sólida β . La composición de las fases equilibrio corresponden, como antes, a los límites de las conodales que determinan las curvas de sólidas.

III.4.2. Solidificación

a) Una solución líquida de composición C1 solidifica 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.

b) Una aleación de composición C_E solidifica como un metal puro, es decir, a una temperatura única, llamada "temperatura eutéctica".

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 (soluciones sólidas), una α de composición C2 y otra β de composición C4.

Como las dos fases sólidas se originan simultáneamente, aparecen íntimamente mezcladas, figura 16 .a. La estructura final de la aleación puede tener el aspecto de la figura 16 .b. Toda la aleación consiste en una dispersión fina de fases α y β .

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. Por ejemplo, si la temperatura disminuye desaparecerá la fase líquida, si aumenta desaparecen

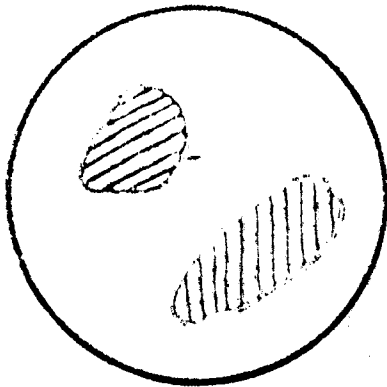
las 2 fases sólidas y solo existirá líquido.

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

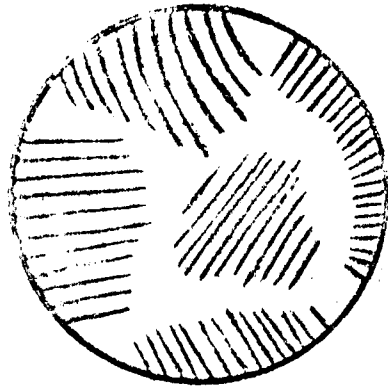
$$\frac{\text{Cantidad de fase}}{\text{Cantidad de fase}} = \frac{ER}{ME}$$

III.4.3. Curvas de análisis térmica

a) Para la aleación de concentración C_E , figura 17, desde A a B el líquido enfriará y al llegar a T_E comenzará a solidificar. En el punto C se tiene una estructura como la de la figura 16.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 16.b.) y de nuevo se reinicia la caída de la temperatura.



a



b

Figura 16

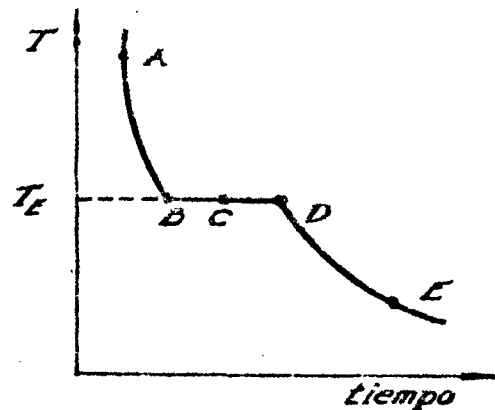
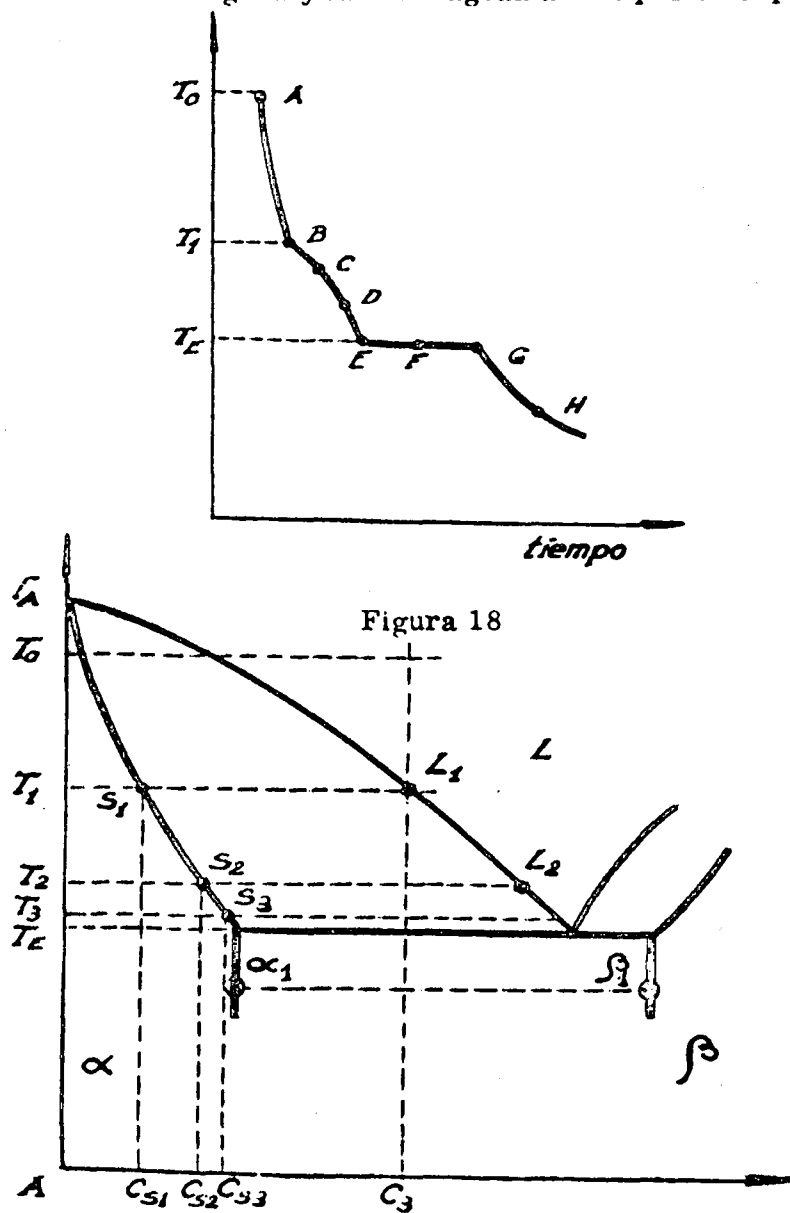


Figura 17

b) 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 18. Se analizará el en-

enfriamiento mediante esta figura y la del diagrama de equilibrio que se ve en la figura 19.



Se parte de una temperatura T_0 . Desde T_0 hasta T_1 se tiene enfriamiento de un líquido. Al llegar a la temperatura T_1 comienzan a separarse cristales de composición C_{S1} . Desde B a E la curva de análisis térmico es en todo caso semejante a la de los sistemas isomorfos.

El diagrama de fases indica que a temperatura T_2 coexisten en equilibrio cristales de composición C_{S2} y líquido de composición C_{L2} . Si de alguna manera se pudiera observar la aleación se podrían diferenciar la fase sólida de la líquida como se ve en la figura 20.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 , por ejemplo, T_3 el equilibrio se establece entre líquido L_3 y sólido S_3 . Punto D en la figura 18.

En la figura 20.b. se observa una mayor proporción de fase α con respecto a la figura 20.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 20.c. se ven los cristales de α que ya solidificaron, "islotes" de eutéctico y líquido que corresponde al punto F de la figura 18. Cuando toda la aleación ha solidificado la estructura es la de la figura 20.d.

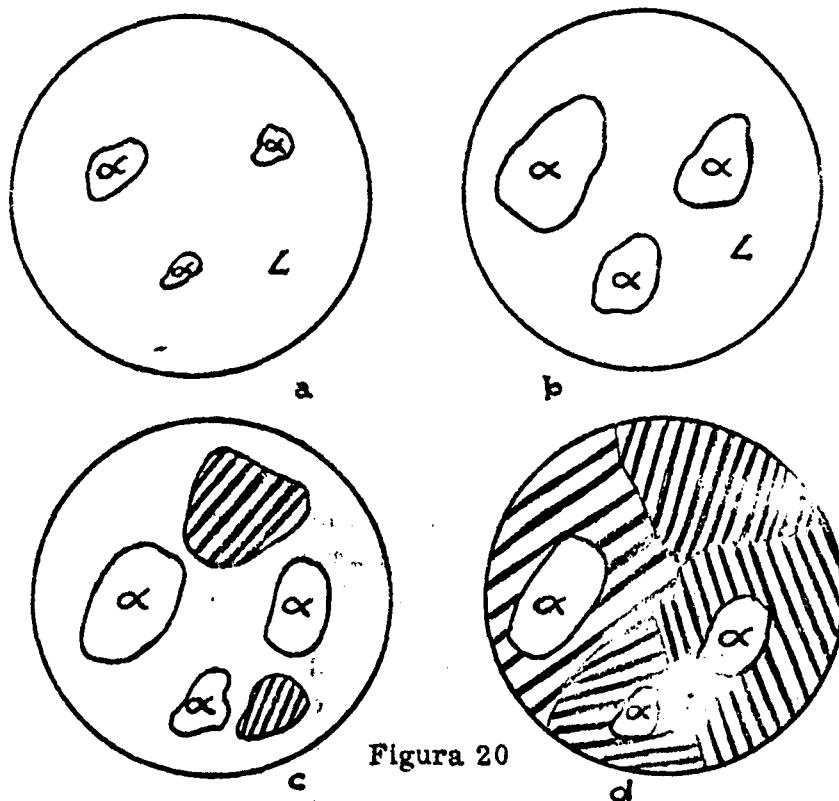


Figura 20

Aplicación de la regla de la palanca

La regla de la palanca se puede aplicar a temperatura eutéctica en el campo $\alpha + L$ para hallar la cantidad relativa de α y líquido; en el campo $\beta + L$ para hallar la cantidad relativa de β y L; 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 21.

Hasta ahora se analizó 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 hipereutéctica se razona de la misma manera. La solución que solidifica antes que el eutéctico se llama fase proeutéctica.

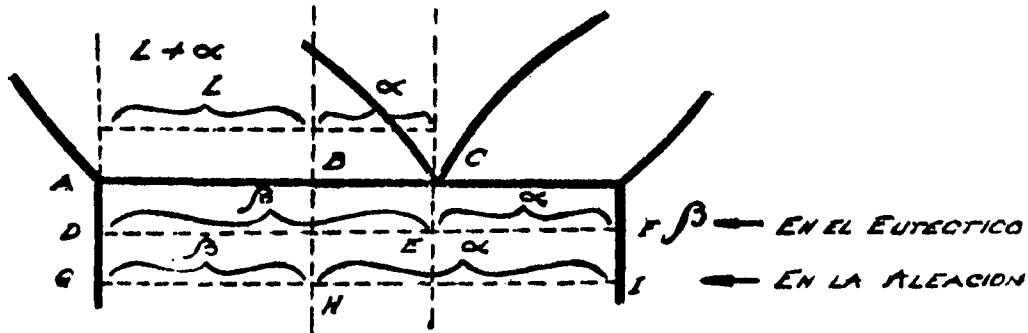


Figura 21

Es de hacer notar que si bien la morfología de las aleaciones de composición eutéctica, hipo e hiper eutéctica son distintas, las fases presentes en cualesquiera de ellas son las mismas: $\alpha + \beta$. La diferencia que se observa corresponde sólo a la distinta distribución de las mismas en la aleación.

III.4.4. 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 15 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. Estas 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 22, que tiene un carácter más general.

Una aleación de composición C_1 , en el punto M, a temperatura T_1 , es monofásica, figura 23.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 23.b. A temperatura T_5 habrá 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

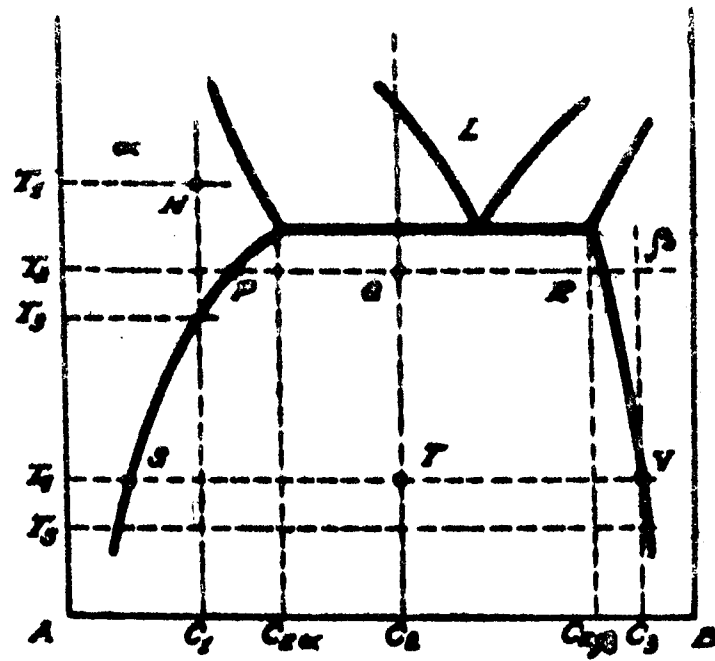


Figura 22

de esa precipitación sufre un empobrecimiento de soluto. Lo mismo ocurriría para una aleación de composición C3.

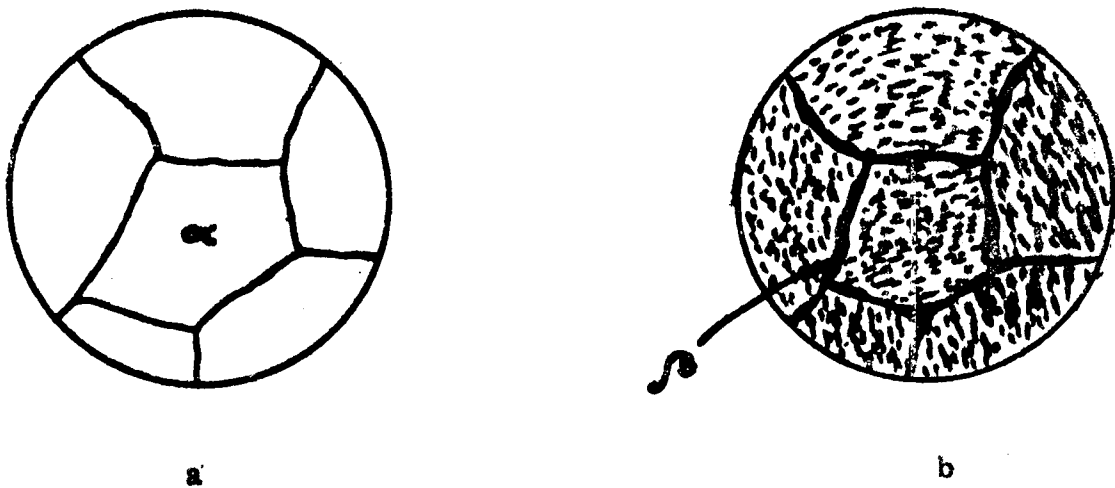


Figura 23

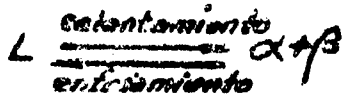
III.4.5. El concepto de reacción en los diagramas de equilibrio

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 una de las fases a partir de otras. Así en la solidificación de un eutéctico se puede decir que el líquido 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 $A_m B_r + A_n B_s$.



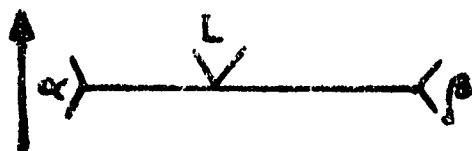
Al considerar estos fenómenos como "reacciones" entre fases tienen sin embargo la ventaja de asociarlos a una expresión de forma simbólica como para las reacciones químicas.

Así la reacción eutéctica se expresa mediante la siguiente reacción



que se verifica a una temperatura única.

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 habla de estructura eutéctica y se verá luego la morfología de peritecticos, sin embargo, por metalurgia de polvos, se puede preparar una aleación de composición eutéctica sin realizar una transformación eutéctica. Puedo seguir llamando a esa aleación un eutéctico? Si bien se trata de un problema de definición hay que tener en cuenta que sigue teniendo sentido el término eutéctico, 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 preparación sufren calentamientos o enfriamientos que las obligan a sufrir transformaciones. Como estas "reacciones" influyen sobre la estructura (y ésta sobre las propiedades) la reacción permite expresar un fenómeno de gran importancia.

práctica y del cual se pueden extrapolar o prever las estructuras resultantes.

III.4.6. Algunos casos particulares de sistemas eutécticos

a) El metal B es parcialmente soluble en A pero el metal A es insoluble en B, figura 24. 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.

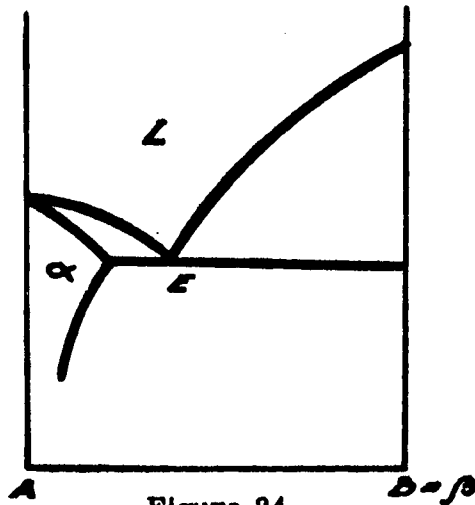


Figura 24

b) Tanto A como B son mutuamente insolubles en estado sólido. Figura 25.a. Aquí para ambos componentes el rango de solubilidad es 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 25.b.

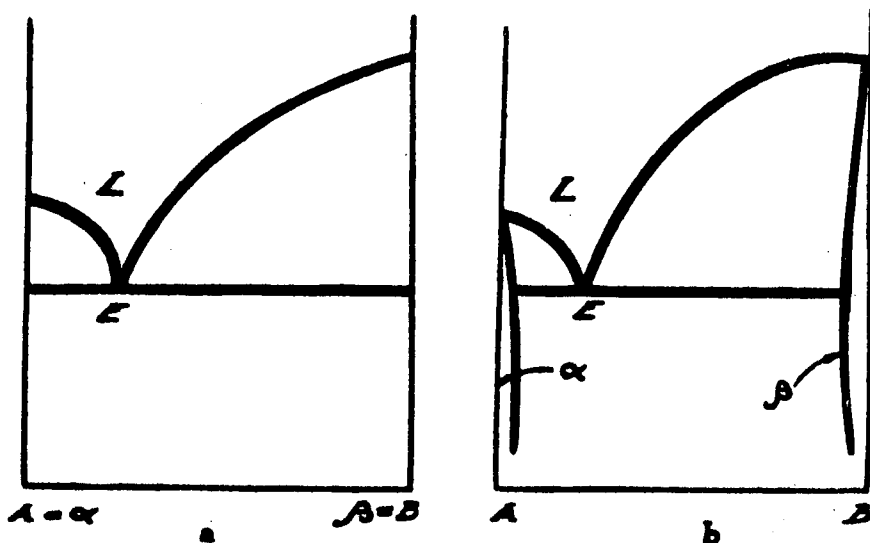


Figura 25

c) En estado sólido el metal B es parcialmente soluble en A pero A es insoluble en B y la temperatura del eutéctico difiere muy poco de la del componente B. En este caso el diagrama a es un diagrama del 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 figura 26. b.

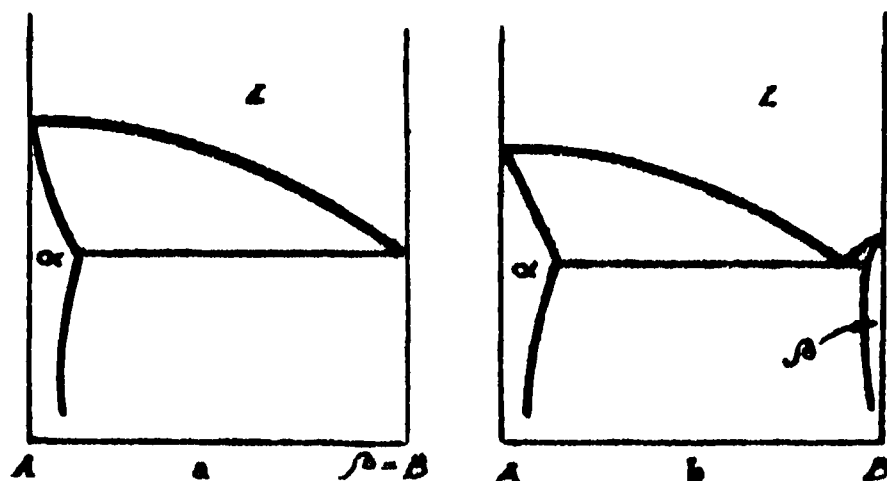


Figura 26

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

La figura 27. a. correspondiente es el caso extremo de un diagrama como 27.

b.

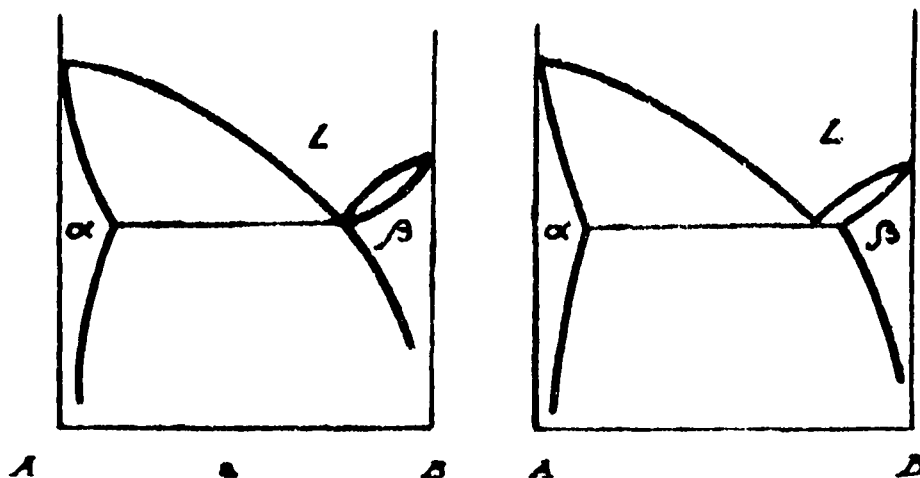
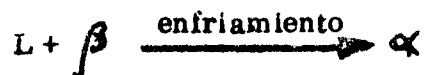


Figura 27

III. 6 . Sistemas peritéticos binarios

Los sistemas peritéticos, al igual que los eutécticos, poseen un punto invariante en el que coexisten tres fases, la reacción característica se expresa por:



Es decir que por enfriamiento dos fases, una líquida L y una sólida β reaccionan para dar una única fase sólida α de concentración distinta a la anterior. A su vez por calentamiento, un sólido α funde en forma incongruente dando origen a una fase líquida y una sólida β .

III.6.1. Descripción del diagrama

Un ejemplo de diagrama peritético se ve en la figura 28. En ella se indican las fases que aparecen en los distintos campos. Como en los diagramas anteriores, las regiones que se encuentran entre zonas monofásicas, corresponden a sistemas en que se encuentran dos fases en equilibrio. Con concentraciones dadas por los extremos de las líneas de unión o conoidales.

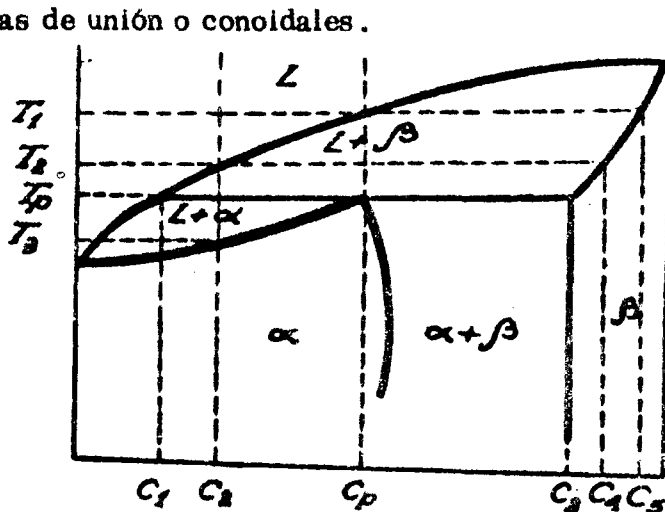
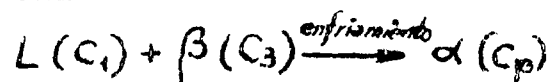


Figura 28

La solidificación de líquidos de concentraciones inferiores a C_1 o superiores a C_3 es enteramente análogo al de sistemas isomorfos. Al igual que para los sistemas eutécticos la solvus en general no será vertical sino que la solubilidad de B en A y de A en B en estado sólido puede ser función de la temperatura lo que da lugar a precipitación en estado sólido.

III.6.2. Solidificación de aleaciones de concentración peritética C_p

Al llegar a T_1 , figura 28, comienzan a separarse cristales de β de concentración C_5 . A medida que disminuye la temperatura aumenta la proporción de sólido β a expensas del líquido. La concentración de β va siguiendo la curva de sólidos y la del líquido la curva de líquidos, la proporción en que se encuentran ambas fases a cada temperatura se determina por la regla de la palanca. Por ejemplo a T_2 , se tendrá una mezcla de cristales de β de concentración C_4 embebidos en un líquido de concentración C_2 , figura 29.a. y a una temperatura ligeramente superior a la peritética las concentraciones de las fases L y β en el equilibrio serán C_1 y C_3 respectivamente y la proporción de β será máxima en este punto. Figura 29.b. A T_p se produce la reacción



De manera que coexisten las tres fases en equilibrio (punto invariante). Si se deja completar la reacción (lo que demanda mucho tiempo) se tendrá finalmente una estructura monofásica formada por cristales de α de concentración c_p . (figura 29.d.). Esta estructura no sufrirá modificaciones ulteriores por enfriamiento.

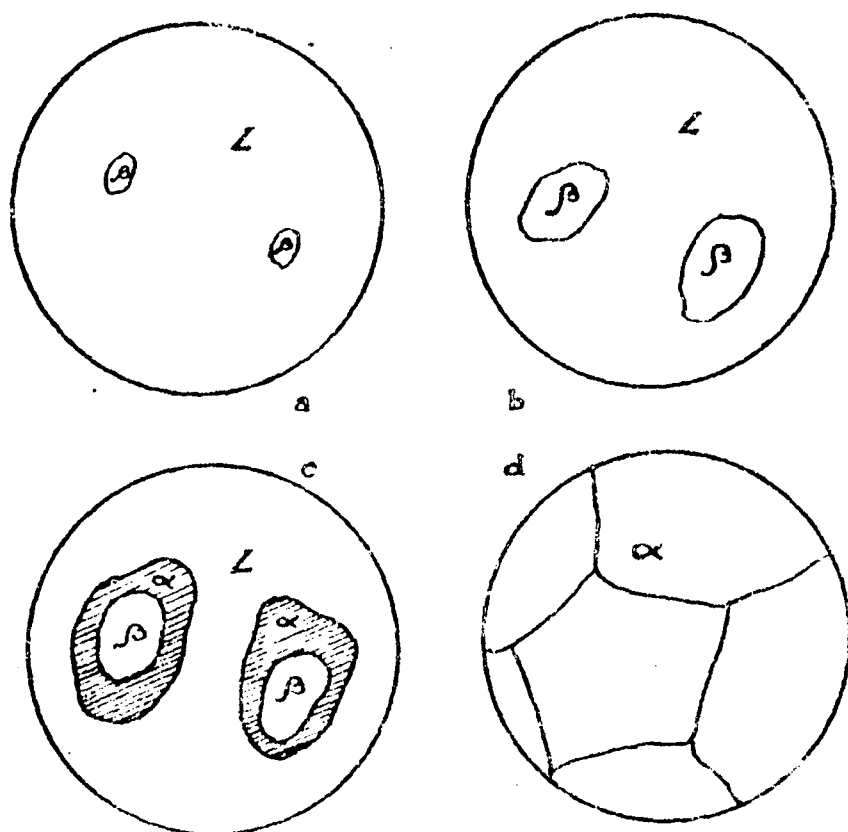


Figura 29

III.6.3. Solidificación de sistemas hipoperitéticos

Se toma como ejemplo la solidificación de un líquido de concentración C_2 . Los primeros cristales de β comienzan a aparecer a T_2 y tienen una concentración igual a C_4 . A medida que desciende la temperatura, aumenta la proporción de β , cuya concentración varía a lo largo de la curva $C_4 C_3$ y la concentración de líquido a lo largo de $C_2 C_1$. Al llegar a T_p , parte del líquido de concentración C_1 reacciona con todo el sólido β de concentración C_3 para dar α (de concentración c_p). La temperatura permanece invariante hasta que desaparece una de las fases quedando finalmente fase sólida α (de concentración C_3) y parte del líquido que no reaccionó (de concentración C_1). Por ulterior enfriamiento sigue el proceso de solidificación aumentando la fase α a expensas del líquido remanente hasta que a T_3 todo el líquido ha solidificado. La concentración de la fase α durante esta última etapa, sigue la curva de solidus correspondiente $C_p C_2$ y el líquido la de liquidus igual que en un sistema isomorfo. A temperaturas inferiores a T_3 el sistema es monofásico: α de concentración C_2 (figura 29.d.).

III.6.4. Curvas de análisis térmico

Para las diferentes concentraciones las curvas de enfriamiento aparecen en las figuras 30.a.b. y c. Para concentraciones iguales o inferiores a C_1 , figura 30. a. la curva de solidificación es semejante a un sistema isomorfo. Los puntos de inflexión corresponden a puntos de la curva de liquidus y solidus respectivamente.

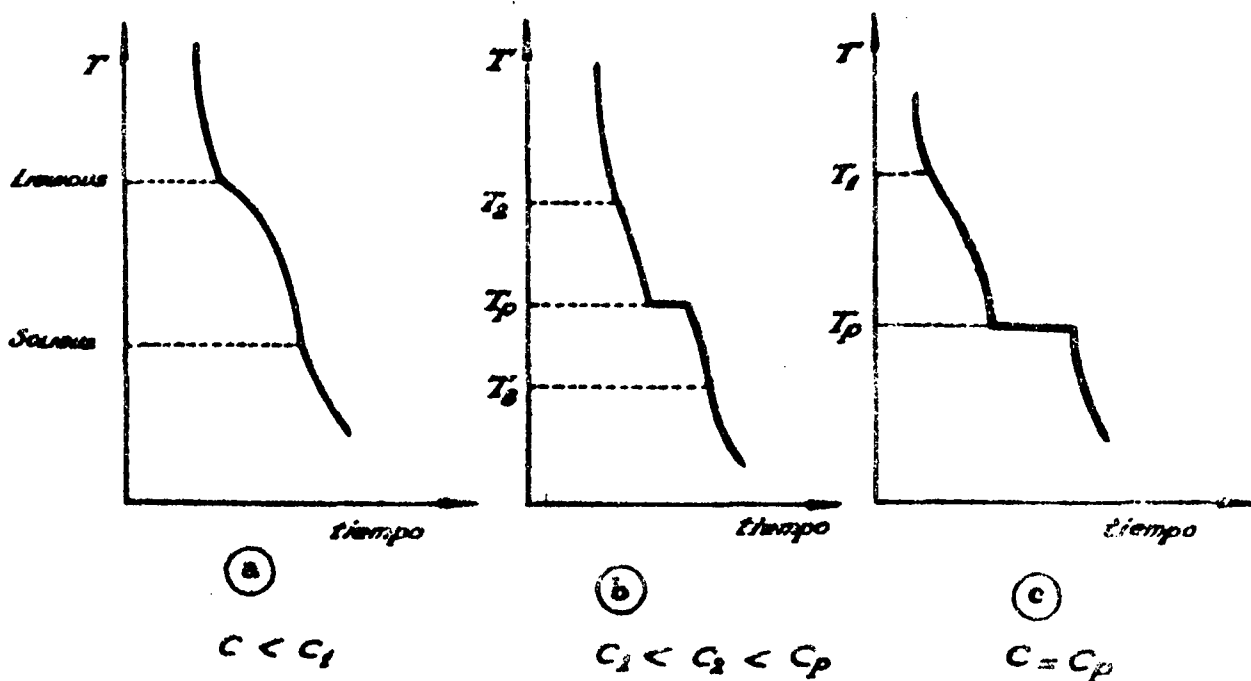


Figura 30

Para una concentración C_p figura 30.c., desde un punto en el líquido hasta la temperatura T_p la curva de solidificación es semejante a la de un sistema isomorfo. A T_1 en que comienza a solidificar, aparece un cambio de curvatura en la curva de enfriamiento.

A temperatura 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 29.h. hasta T_p es análogo al caso anterior. El punto de inflexión en T_2 corresponde al comienzo de la solidificación. A T_p aparece la meseta, correspondiente a la reacción peritética nulivariante.

En este caso sin embargo, es de hacer notar que la meseta es más breve que para el caso anterior. Luego de la reacción peritética el sistema contiene aún una fase líquida. Esa fase solidificará como un sistema isomorfo lo que se traduce en la curva de forma conocida. El punto de inflexión en T_3 corresponde a la terminación de la solidificación (punto en curva de solidus).

III.7. Transformaciones en estado sólido

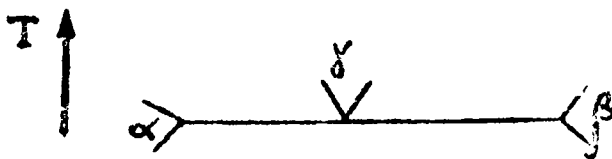
III.7.1. Hasta ahora se han visto casos en los cuales intervenía una fase líquida. Se examinarán ahora dos reacciones en las que las fases que intervienen son sólidas. Las transformaciones de fase que ocurren en equilibrio, al variar la temperatura, se asemejan a las de los sistemas eutécticos y peritéticos.

III.7.2. Sistema eutectoides binarios

Una aleación como la de la figura 31 solidifica como un sistema isomorfo. Es decir que a alta temperatura 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 $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$ (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 ".

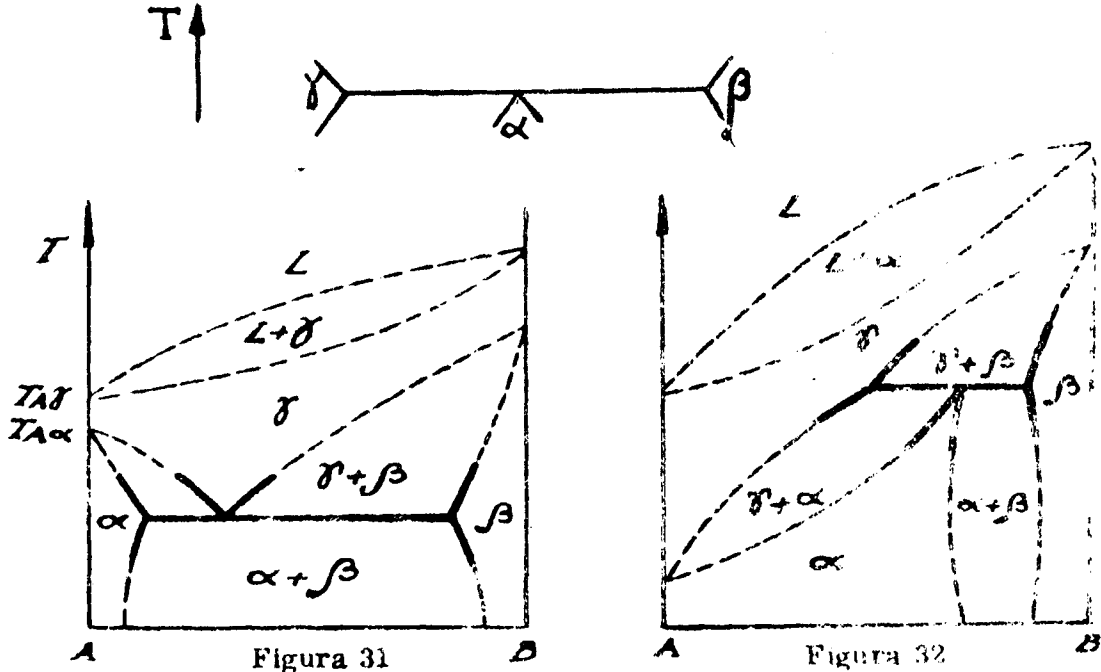
Un sistema muy importante, el Fe-C presenta una reacción de este tipo que se verá en detalle más adelante en el capítulo correspondiente.

III.7.3. Sistemas peritectoide binario

Ejemplo figura 32. 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 γ ". 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.

III.8. Diagramas complejos

III.8.1. En los diagramas correspondientes a sistemas eutécticos, peritecticos, eu-

tectoides y peritectoides, se ha analizado una sola reacción.

Sin embargo, en muchos de los diagramas de aleaciones metálicas se presentan más de una reacción, por lo que se denominan Diagramas complejos.

El análisis de los mismos se simplifica, si se sigue la sistemática detallada a continuación:

- 1) Identificar las regiones monofásicas, identificando cada zona la fase correspondiente.
- 2) Recordar que las regiones encerradas entre zonas monofásicas corresponden a sistemas bifásicos en los que la composición de las fases en equilibrio para cada temperatura están determinadas por los extremos de las conodales.
- 3) Ubicar las isoterms de reacción, escribiendo las reacciones que tienen lugar a cada temperatura.

III 8.2. Diagramas con fases intermedias

Hasta ahora se han examinado diagramas en los cuales las fases sólidas presentes son fases terminales, es decir soluciones sólidas isomorfas en los metales puros.

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

Estas fases intermedias no son isomorfas con los componentes puros y se presentan en un rango de composición que no limita con ninguno de los componentes puros. Por ejemplo, en la aleación Cu-Zn, figura 33, 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 cuatro que presenta el sistema CuZn.

Cuando el rango de existencia de estas fases intermedias es muy estrecho, o incluye una composición que corresponde a una relación sencilla entre átomos de los metales puros, puede suponerse la existencia de un compuesto de fórmula definida $A_n B_m$ al que se denomina compuesto intermetálico. Los compuestos intermetálicos pueden fundir o transformar al estado sólido en forma congruente o incongruente. Las transformaciones de fase incongruentes de los mismos dan lugar a reacciones peritéticas o peritectoides.

Las figuras 34, 35 y 36 son ejemplos de diagramas con compuestos intermetálicos y fases intermedias. Los tres casos presentan compuestos intermetálicos con propiedades de fusión congruente, de manera que el diagrama complejo puede dividirse para su análisis en sistemas binarios simples.

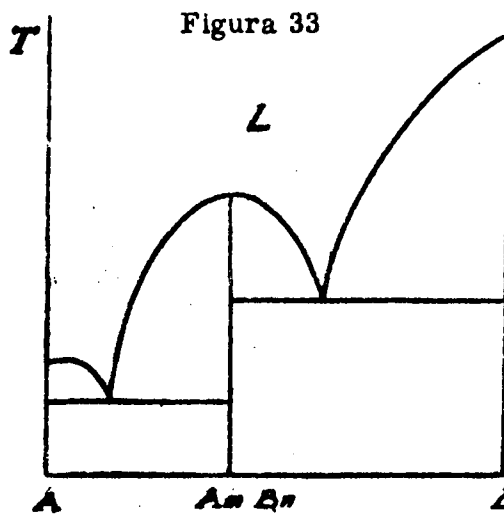
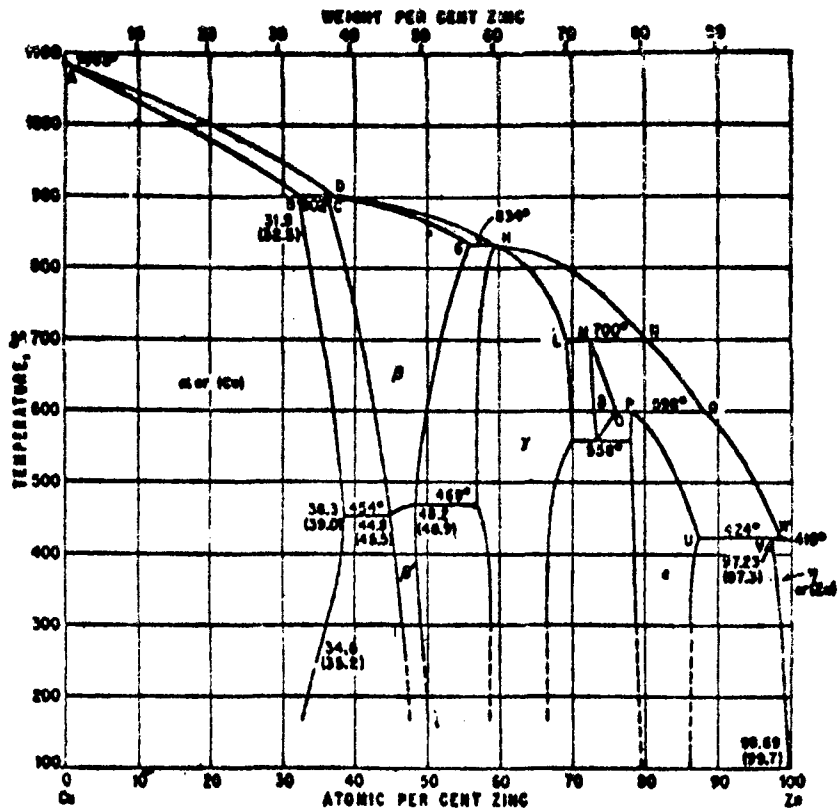


Figura 34

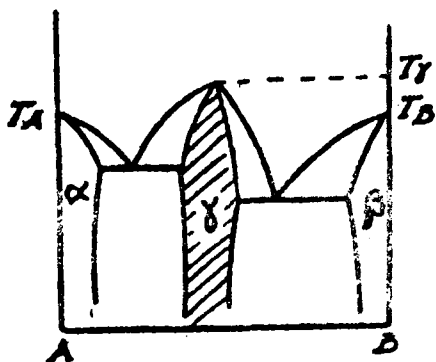


Figura 35

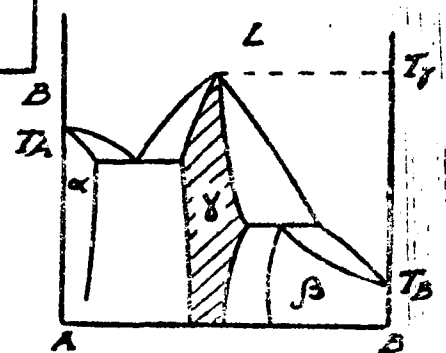


Figura 36

III.9. Inmiscibilidad parcial al estado líquido

Hasta ahora se han examinado sistemas en los que los metales al estado líquido son mutuamente solubles en todas proporciones. Queda por analizar entonces, aquellos sistemas en que existe solubilidad parcial al estado líquido.

III.9.1. El caso límite corresponde a sistemas tales como el Fe-Pb que presentan una solubilidad mutua tan escasa que son prácticamente insolubles entre sí al estado líquido y sólido. El diagrama de equilibrio (figura 37) se reduce a las horizontales correspondientes a las temperaturas de fusión de ambos metales puros y durante la solidificación cada metal cristaliza en forma independiente.

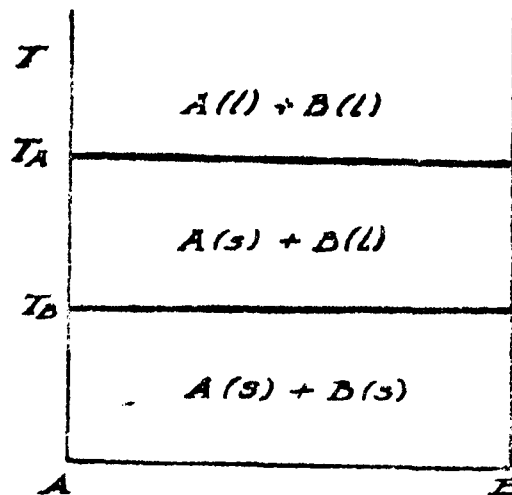


Figura 37

Para el sistema AB de la figura 37 por encima a T_A habrá dos fases líquidas. A puro y B puro líquidos. A T_A solidifica el metal A; entre T_A y T_B el sistema estará formado por cristales de A puro y líquido B puro. A T_B solidifica el metal B y por debajo de T_B habrá dos fases sólidas: A y B puros.

III.9.2. Un caso más común es aquél en que los componentes presentan solubilidad parcial al estado líquido. Figura 38. La solubilidad es función de la temperatura y por encima de un cierto valor, denominado temperatura crítica ambos metales líquidos son completamente miscibles. Por encima de T_C por lo tanto, el sistema será monofásico (Líquido L) y por debajo de T_C se separarán dos fases líquidas conjugadas L_1 y L_{11} , cuyas concentraciones, como en cualquier cambio bifásico, están dadas por extremos de las conodales a cada temperatura y la proporción en que se encuentran, por la regla de la palanca.

Si se disminuye aún más la temperatura, la forma del diagrama depende del grado de solubilidad que exista en el punto de fusión de los componentes puros.

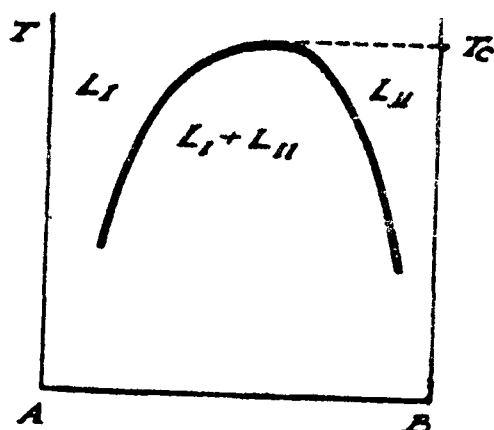


Figura 38

III.9.3. Si como en el sistema Al-Na, la solubilidad es nula a la temperatura de fusión de los componentes puros, el diagrama presenta la forma del de la figura 39.

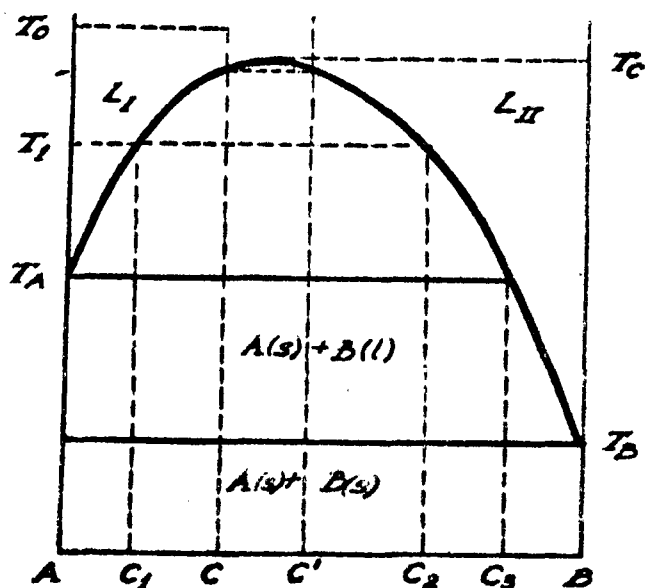


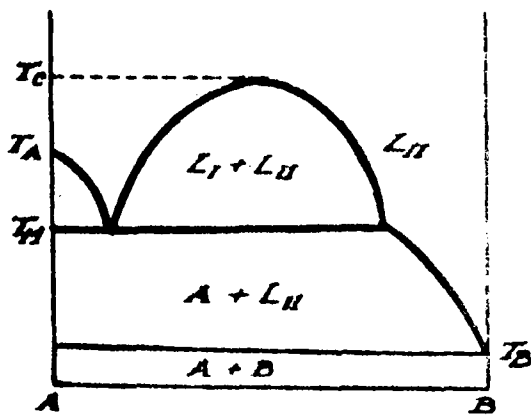
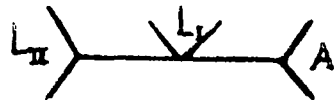
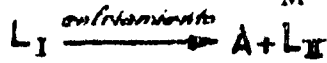
Figura 39

Si se enfría una aleación de composición c desde T_0 , hasta llegar a T_1 habrá una sola fase líquida. A T_1 se separa una nueva fase líquida de composición C' . A medida que se disminuye la temperatura la composición de L_I y L_{II} sigue las curvas de solubilidad. Por ejemplo, a T_2 serán C_1 y C_2 respectivamente.

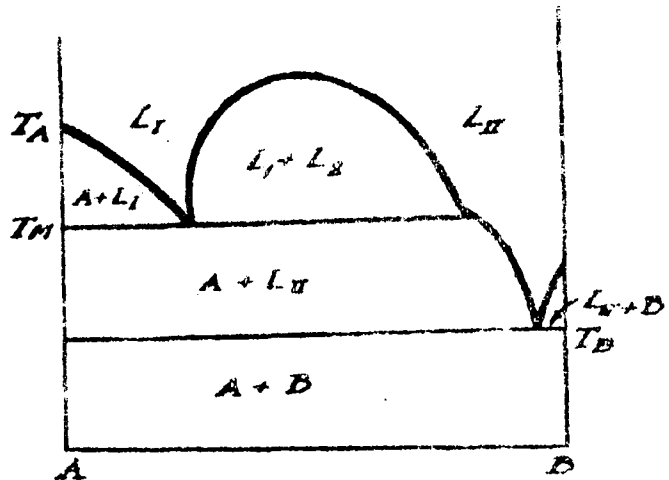
A T_A la solubilidad de B en A es nula y el líquido que solidifica es A puro. Entre T_A y T_B el sistema estará formado por sólido A puro y líquido cuya composición varía entre C3 y B puro. A T_B solidifica B puro y por debajo de esta temperatura tendremos ambos metales puros y sólidos.

III.9.4. Sistemas monotécticos

Cuando a la temperatura de fusión de uno de los metales puros, la solubilidad al estado líquido no es nula, se tiene un sistema monotéctico. En general, el agregado de soluto, disminuye el punto de fusión de la aleación y la forma del diagrama es como el de la figura 40.a. A T_M tiene lugar la reacción multivariante.



a



b

Figura 40

La figura 40.b. también corresponde a un sistema monotéctico en el que hay solubilidad parcial al estado líquido tanto en T_A como en T_B .

En la figura 41 se ha dibujado un caso más general en el que existe solubilidad parcial al estado sólido. La reacción monotéctica en este caso será :

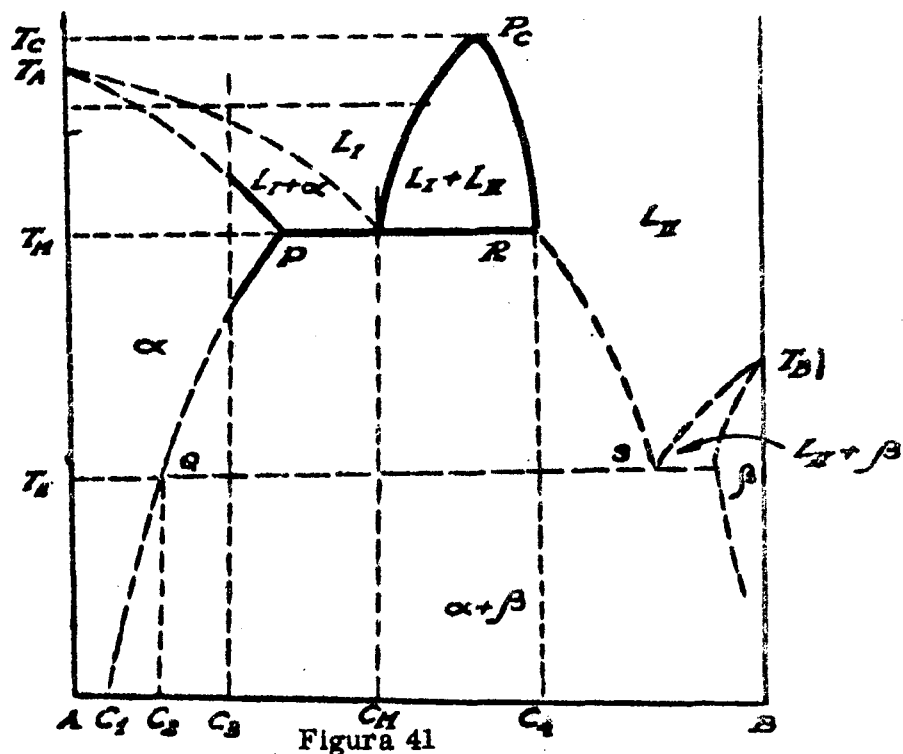


El análisis de este diagrama (figura 41) para concentraciones inferiores a C_4 , es igual al de un sistema isomorfo.

Para concentraciones entre C_1 y C_2 se puede razonar de la misma manera que en el caso que se estudia en eutécticos (concentración C_1 , figura 22). Para la composición C_3 , hasta la temperatura T_E se tiene un caso semejante al anterior con la diferencia que en lugar de "precipitar" una fase sólida, "segrega" una fase líquida, y por debajo de T_E precipita la fase sólida β .

Aleación de composición monotéctica C_M : por debajo de la temperatura crítica se tiene la fase L_I , al llegar a T_M precipitará cristales α con formación de un líquido de composición C_4 (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 da las proporciones en que varían las fases. Al llegar a T_E el líquido solidifica como eutéctico. Es de notar que en lugar de un diagrama con reacción eutéctica, podría haber un diagrama con reacción peritética.

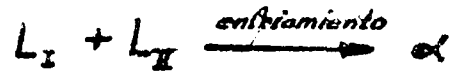


III.9.5. Sistema binario sintético

Se presenta en sistemas binarios con solubilidad parcial

al estado líquido en que además se forma una fase intermedia dentro del rango de solubilidad parcial del líquido. La fusión de la fase intermedia se realiza en forma incongruente, dando origen a dos fases líquidas conjugadas. Análogamente, por enfriamiento, dos fases líquidas conjugadas reaccionan para dar un sólido.

La reacción característica se expresa :



y se puede esquematizar



En la figura 42 se muestra el diagrama de un sistema de este tipo, en el cual se ha dibujado en trazo punteado la parte complementaria que incluye dos reacciones eutécticas. Al igual que en los sistemas monotécticos, también puede presentarse combinando con reacción peritéctica o eutéctica.

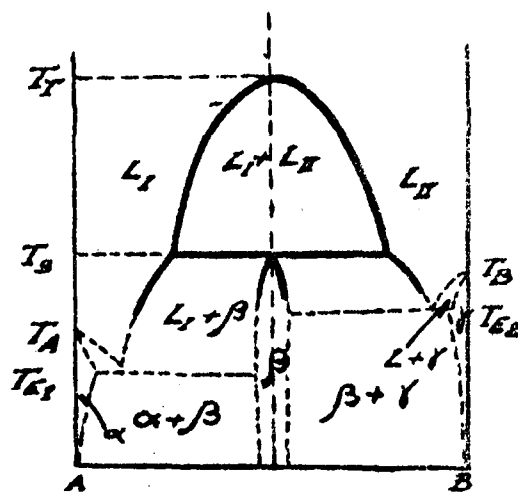


Figura 42

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

En realidad como para el caso de los peritécticos 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 ésto 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 en realidad muy poco interés práctico.

III.10. Reglas de construcción 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 12 y 13.
- 2) Las prolongaciones de las líneas que limitan un campo de dos fases deben entrar en otro campo de dos fases. Figura 43.

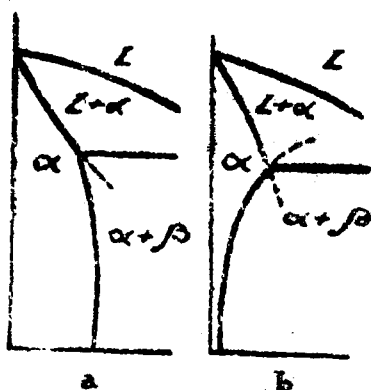


Figura 43

- 3) Regiones de una fase pueden tener en común sólo un punto, nunca una línea (por ejemplo dos 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.

III.11. Errores de construcción

- a) Se ha cometido el error de trazar una línea de reacción que no es isotérmica (no es nulivariante). Figura 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 43.c.

III. 12. Teoría de aleaciones

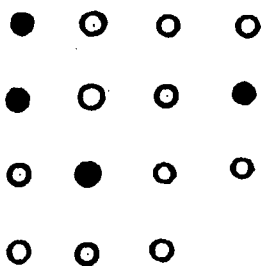
Habiéndose estudiado las distintas formas que presentan los diagramas de equilibrio, cabe preguntarse: Es posible predecir ciertas características del diagrama de un determinado sistema, tales como el grado de solubilidad de un metal en otro? Cómo están relacionadas las propiedades de las aleaciones con su estructura? Cómo puede un diagrama de equilibrio predecir el comportamiento de una aleación?

La teoría de aleaciones tiende a obtener la respuesta a estos interrogantes, a través del conocimiento de la naturaleza de las soluciones sólidas y fases intermedias.

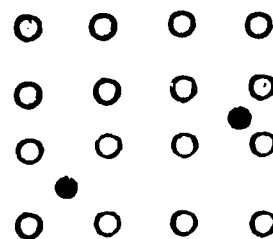
Soluciones sólidas

Dos metales forman solución sólida cuando la mezcla entre ambos da como resultado un sistema homogéneo (monofásico) Figuras 44 y 45. La solución de un metal (soluto) en otro (solvente) isomorfa con el solvente se denomina solución sólida terminal y se caracteriza porque las propiedades de la aleación son semejantes a las del componente puro en mayor proporción.

De acuerdo a la forma en que están ubicados los átomos de soluto en la red cristalina del solvente. La solución puede ser de dos tipos: sustitucionales o intersticiales, según los átomos de soluto, reemplacen a los de solvente en la red cristalina o bien se ubique en los agujeros de la misma.



Solución sólida sustitucional
Figura 44



Solución sólida intersticial
Figura 45

Soluciones sólidas intersticiales

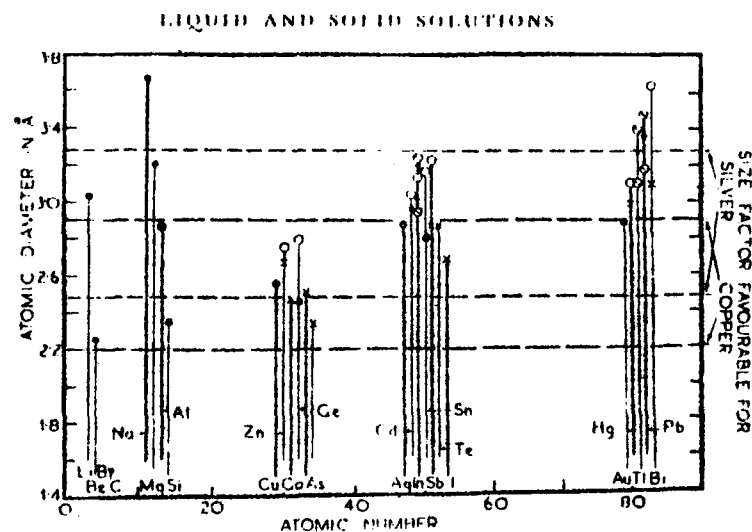
Son aquellas en las que los átomos de soluto se ubican en los "agujeros" o intersticios de la red del solvente. Figura 45. El factor más importante es la posi-

bilidad de formación de este tipo de solución, es el tamaño atómico: los átomos de soluto deben ser pequeños, menos de 0,59 el diámetro atómico aparente del solvente. Prácticamente los únicos elementos que entran en solución intersticial son C, N, B e H. Aún así, éstos son más grandes que los intersticios de la red y al introducirse la deforman, por lo que la solubilidad de este tipo de sistemas es restringido. Ejemplo de este tipo se encuentran en los diagramas C-Ni; C-W; B-Ti.

Soluciones sólidas sustitucionales

Son aquéllas en las que los átomos de soluto reemplazan a parte de los de solvente en el retículo cristalino, figura 44. Este reemplazo no provoca una alta distorsión de la red, siempre y cuando los tamaños atómicos de ambos metales sean semejantes, de manera que es posible encontrar sistemas con soluciones sólidas sustitucionales que presentan un rango amplio de solubilidad, ejemplo: solución sólida α en el sistema Cu-Zn. Si en cambio, el tamaño atómico entre los metales es muy distinto, la distorsión de la red aumentará rápidamente con el agregado de soluto, y llegará un punto en el cual se formará una segunda fase de menor energía a expensas de la primera.

Hume-Rothery encontró que para que se formen soluciones en rango extendido, los diámetros atómicos aparentes no deben diferir en más del 15%.



Esta regla puede visualizarse en la figura 46 sobre lo que están señalados los límites $\pm 15\%$, del tamaño atómico para la Ag y el Cu. Los elementos cuyos tamaños están dentro de esos límites, tienen factor tamaño atómico favorable pero la formación de soluciones sólidas en un rango amplio.

El factor tamaño es condición necesaria pero no suficiente. Dos elementos deben tener también un carácter electroquímico semejante, ya que si uno es mucho

más electropositivo que el otro, tenderán a formar fases intermedias estables o compuestos intermetálicos como es el caso de los sistemas Mg-Te; Mg-Pb, Zn-Se.

Si bien los factores más importantes en la formación de soluciones terminales en un rango amplio son el tamaño atómico y el carácter electroquímico relativo, si se comparan los rangos de solución sólida terminal de los sistemas Cu-Zn, Cu-Ga; Cu-Ge y Cu-As (Figura 47) en los que el tamaño atómico es favorable y las diferencias electroquímicas no son muy pronunciadas es posible observar que el rango de fase terminal es tanto mayor cuanto menor es la valencia del soluto.

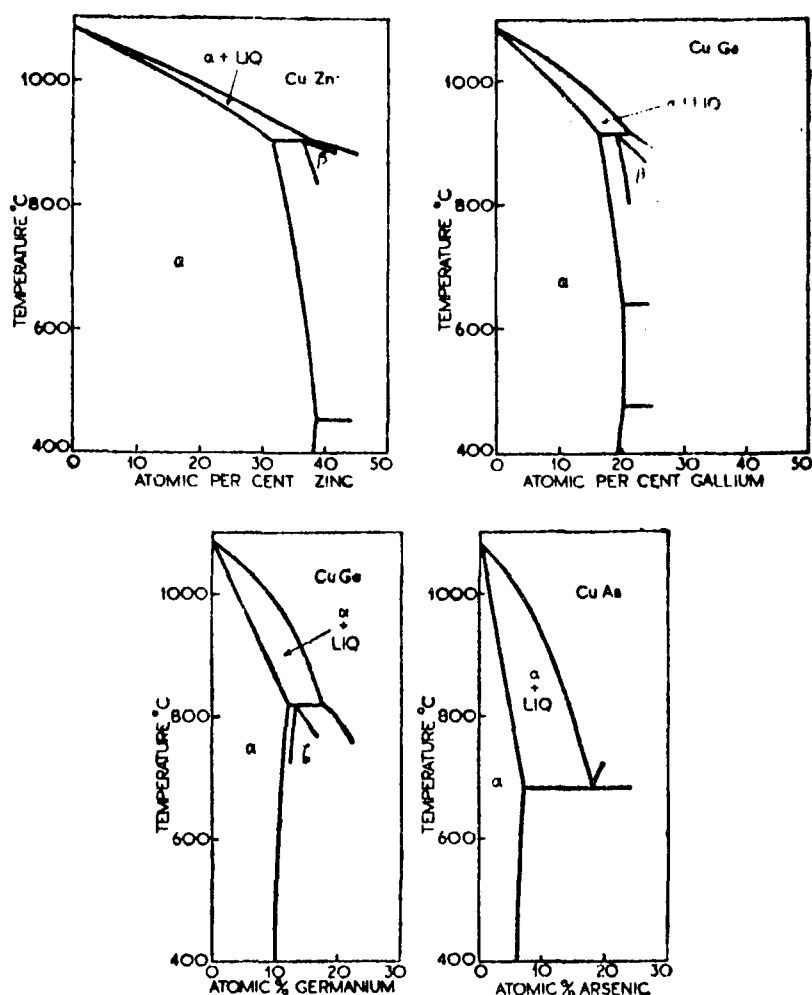


Figura 47

Hume-Rothery encontró que el límite de solubilidad ocurre a aproximadamente la misma concentración electrónica (número de electrones de valencia por átomo de la red). Esto puede visualizarse en la figura 48 en que están graficadas las curvas de solubilidad de distintas aleaciones de Cu y Ag (ambos monovalentes) en función de la concentración electrónica. Excepto los sistemas Cu-Sn y Cu-In que tienen factor tamaño poco favorable, la máxima solubilidad coincide en todos los casos con una concentración electrónica cercana a 1,4.

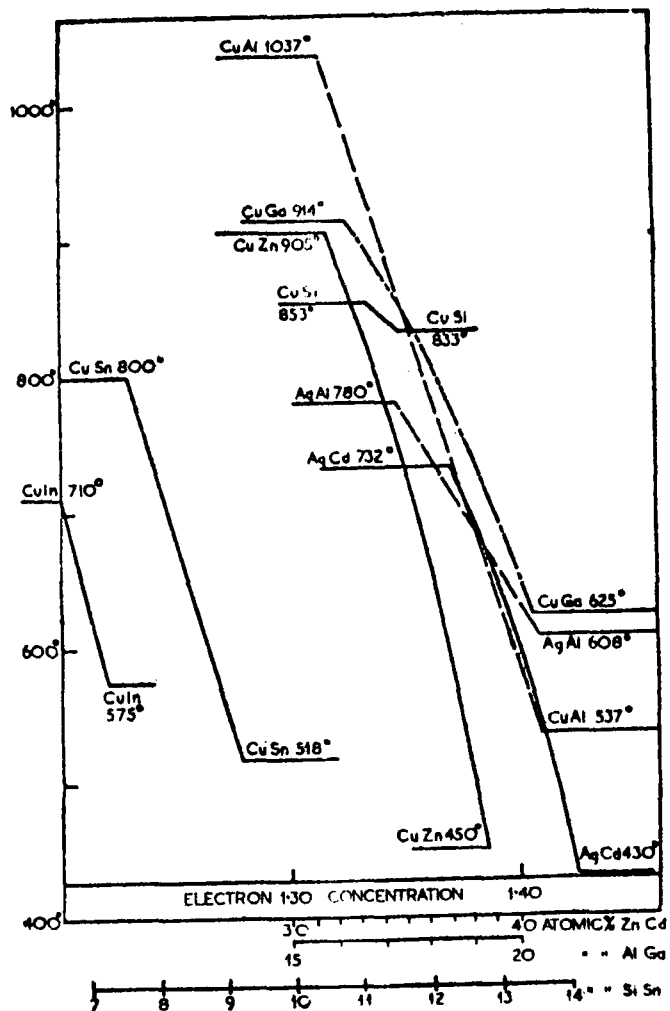


Figura 48

Resumiendo, la formación de soluciones sólidas en rango extendido, se presenta sólo en soluciones de tipo sustitucional y nunca intersticial. En las primeras, se deben cumplir ciertas condiciones que están dadas por las reglas de Hume-Rothery.

- 1) Diferencia de tamaño atómico menor del 15%
- 2) Carácter electroquímico semejante
- 3) Factor valencia

El caso límite de solubilidad al estado sólido, es el de sistemas que presentan solución sólida en todo el rango de composiciones, para lo cual, además de las reglas

enunciadas previamente, debe cumplirse que ambos metales cristalicen en el mismo sistema. Esta condición es evidente ya que la solución sólida en este caso es isomorfa con ambos componentes y por lo tanto éstos también deben ser isomorfos entre sí.

Fases intermedias y compuestos intermetálicos

Muchos diagramas de equilibrio presentan soluciones sólidas no terminales (en rangos intermedios de concentración) y que generalmente no son isomorfas con los metales puros. Estas se denominan fases intermedias. Ej.: fases β - γ y ϵ en el diagrama Cu-Zn (Figura 34).

La naturaleza de las fases intermedias es análoga a la de las soluciones sólidas terminales. Los átomos de ambos metales forman la red cristalina y están ligados entre sí por unión de tipo metálica.

Estudios realizados sobre fases intermedias indican que, al igual que en las soluciones terminales, el límite de concentración (o rango de concentración) es función de la concentración electrónica. Aparentemente, para cada sistema cristalino, hay un valor de concentración electrónica límite característica.

Compuestos intermetálicos

En algunos casos, el valor de concentración electrónica característico de una fase intermedia, coincide con una relación sencilla entre los átomos de los componentes. Por ejemplo, la fase β del diagrama Cu-Zn corresponde a aproximadamente 50% atómico de Zn. Este hecho hace suponer la existencia de un compuesto intermetálico de fórmula Cu-Zn.

Sin embargo, la fórmula Cu-Zn no corresponde a un compuesto desde el punto de vista químico ya que ambos elementos están asociados por unión metálica, siendo la característica fundamental el valor de concentración electrónica por lo que se denominan "compuestos electrónicos". Otros tipos de compuestos intermetálicos son de tipo iónico, como en el sistema Mg-Pb, o puramente covalentes como en el sistema Zn-Se. En estos casos, el rango de existencia de la "fase intermedia" es sumamente estrecho y corresponde a la solución del metal puro en el compuesto.

La formación de uno u otro tipo de compuesto intermetálico depende fundamentalmente de la diferencia de carácter electroquímico de los metales que forman la aleación y existe toda una gama de compuestos desde los puramente iónicos o covalentes a los electrónicos.

En realidad, desde el punto de vista termodinámico, el factor determinante en la formación de solución es sólidas terminales o fases intermedias de distinto tipo, incluyendo compuestos intermetálicos, es la relación entre las fuerzas de atrac-

ción entre los átomos de la misma especie, respecto de las fuerzas de atracción entre átomos de especies diferentes.

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.

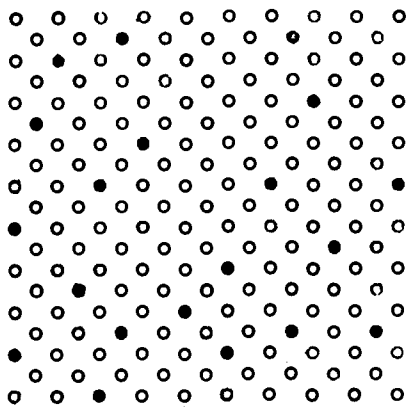
El caso a) puede originar en una solución sólida un cierto agrupamiento de átomos de la misma especie (fenómeno llamado "clustering"). Puede también provocar la formación de dos fases diferentes, una rica en el metal A y otra rica en metal B.

El caso b) puede originar en una solución sólida el fenómeno de "ordenamiento" que se verá a continuación, o llevar a la formación de fases intermedias.

El caso c) corresponde a una solución sólida desordenada.

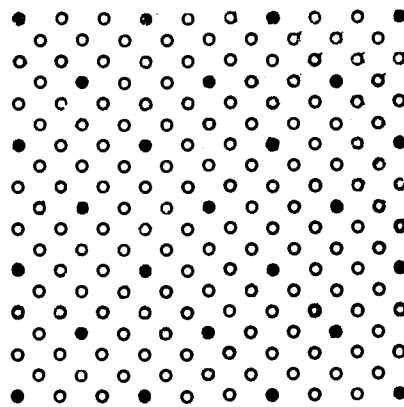
Soluciones ordenadas y desordenadas

En una solución de tipo sustitucional, es posible imaginar los átomos de soluto distribuidos al azar como en la figura 48 a) o bien siguiendo un ordenamiento regular figura 49 b).



(a)

Solución sólida desordenada



(b)

Solución sólida ordenada

Figura 49

En general, y en especial a temperaturas altas, las soluciones sólidas presentan un ordenamiento al azar por lo que se denominan desordenadas. En algunos casos, sin embargo una fase puede presentar por encima de una cierta temperatura una estructura desordenada y por debajo de la misma una estructura ordenada: solución ordenada.

Volviendo al diagrama Cu-Zn, la fase β , por encima de una temperatura comprendida entre 454 y 468°C (dependiendo ésta de su concentración) es de tipo desordenada, mientras que por debajo de esas temperaturas la estructura es ordenada por lo que se indica como fase β .

TEMA III

APENDICE I

SISTEMAS TERNARIOS

1. INTRODUCCION

La representación gráfica de un diagrama de equilibrio para un sistema de dos componentes, en que se incluya como variables presión y temperatura, necesita un gráfico en tres dimensiones.

Si se mantiene constante la presión (generalmente 1 atm) se tienen los diagramas de equilibrio en dos dimensiones ya vistos.

En general, la representación gráfica para componentes requiere un espacio de $(N + 1)$ dimensiones, y en caso de mantener constante la presión, de N dimensiones.

Para sistemas de tres componentes, la representación se realiza mediante prismas como los de las figuras 1 a 3, en los que la composición del sistema está representado sobre los planos horizontales y la temperatura sobre el eje vertical.

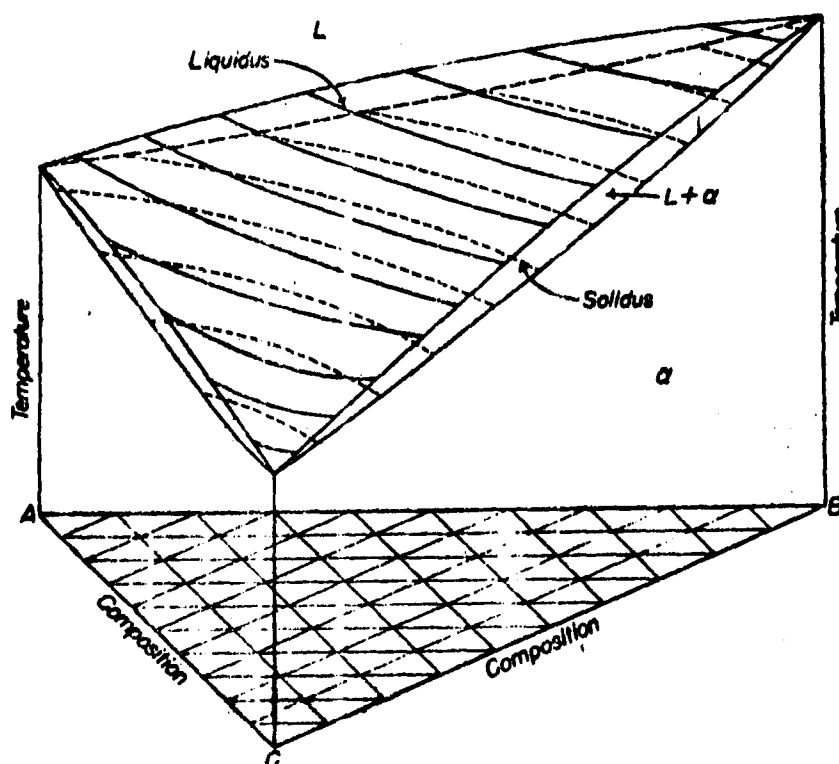


Figura 1

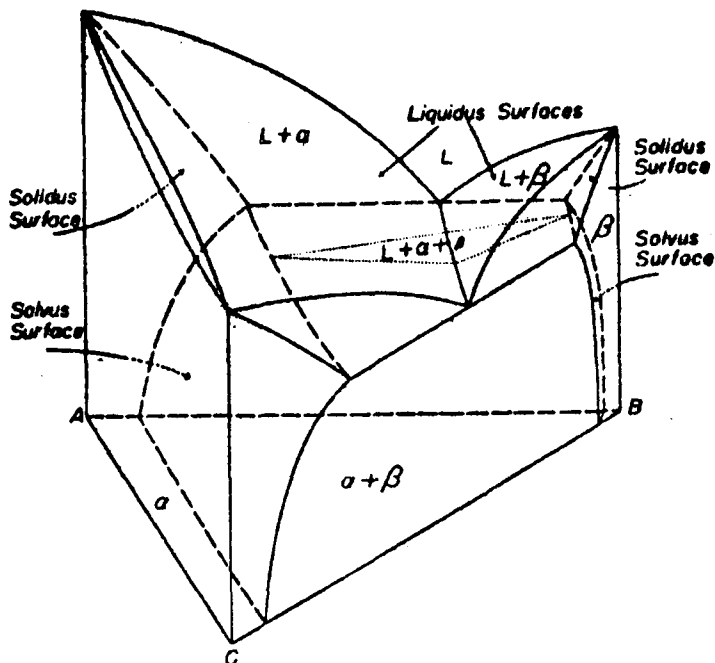


Figura 2

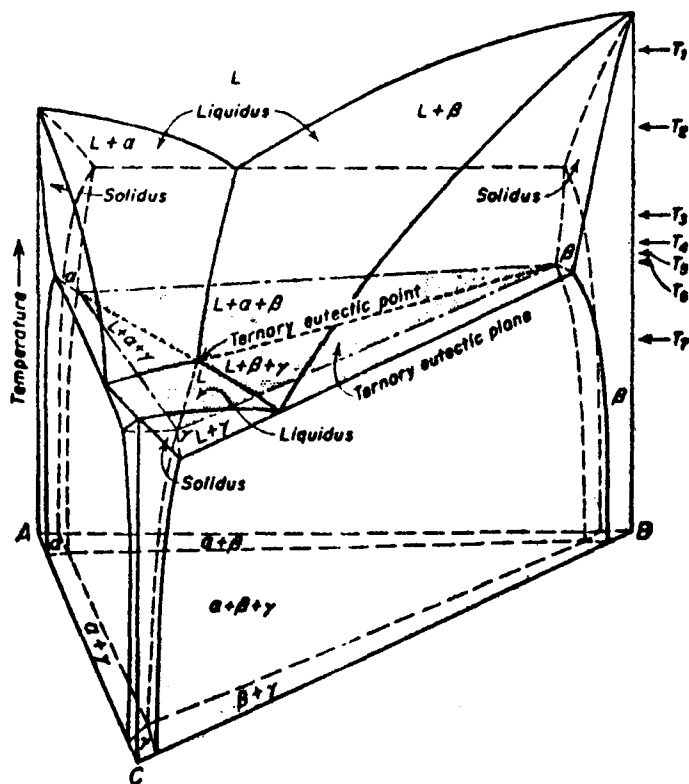


Figura 3

Sin embargo, la compilación de temperaturas de transformación y fases en equilibrio, mediante modelos espaciales, resulta de poca utilidad, ya que los datos necesarios, son difícilmente volcables de esta manera al papel, sobre el que sólo pueden dibujarse los prismas en perspectiva. Su utilización se ve restringida al estudio de un sistema en particular del que uno construya su propia maqueta sobre la cual pueda trabajar.

En la bibliografía, en cambio, se encuentran cortes horizontales o verticales (seccionales) de los diagramas ternarios.

Para tres componentes metálicos, la mayoría de los diagramas están compilados en "Metals Handbook" y en "Metals Reference Book" de Smithells C.J.

La forma que adoptan estos cortes es variado. Ejemplos de cortes isotérmicos y seccionales pueden verse en las figuras 4 y 5.

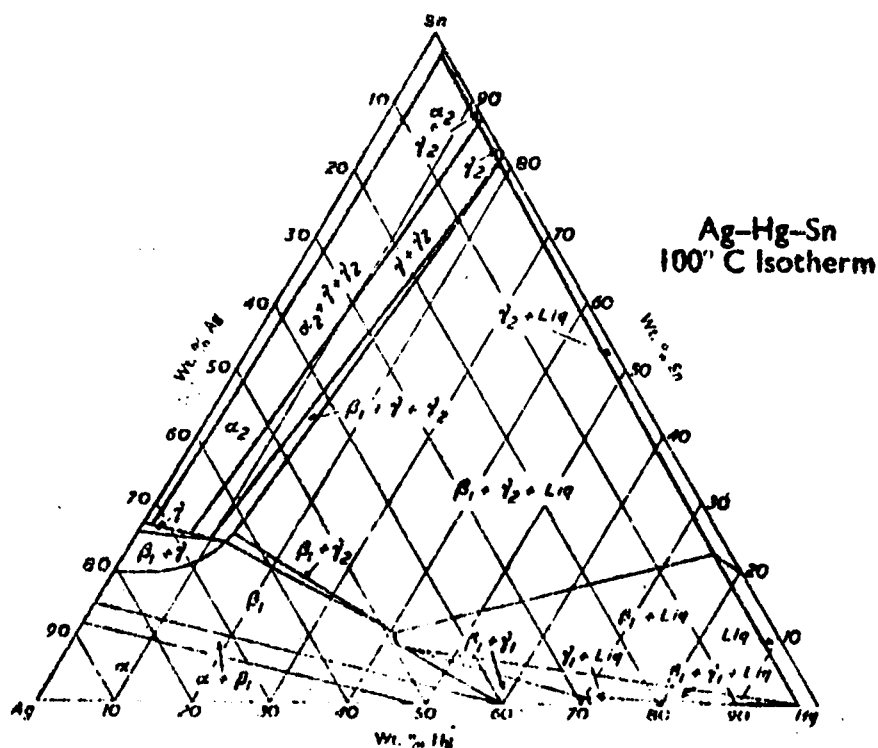


Figura 4

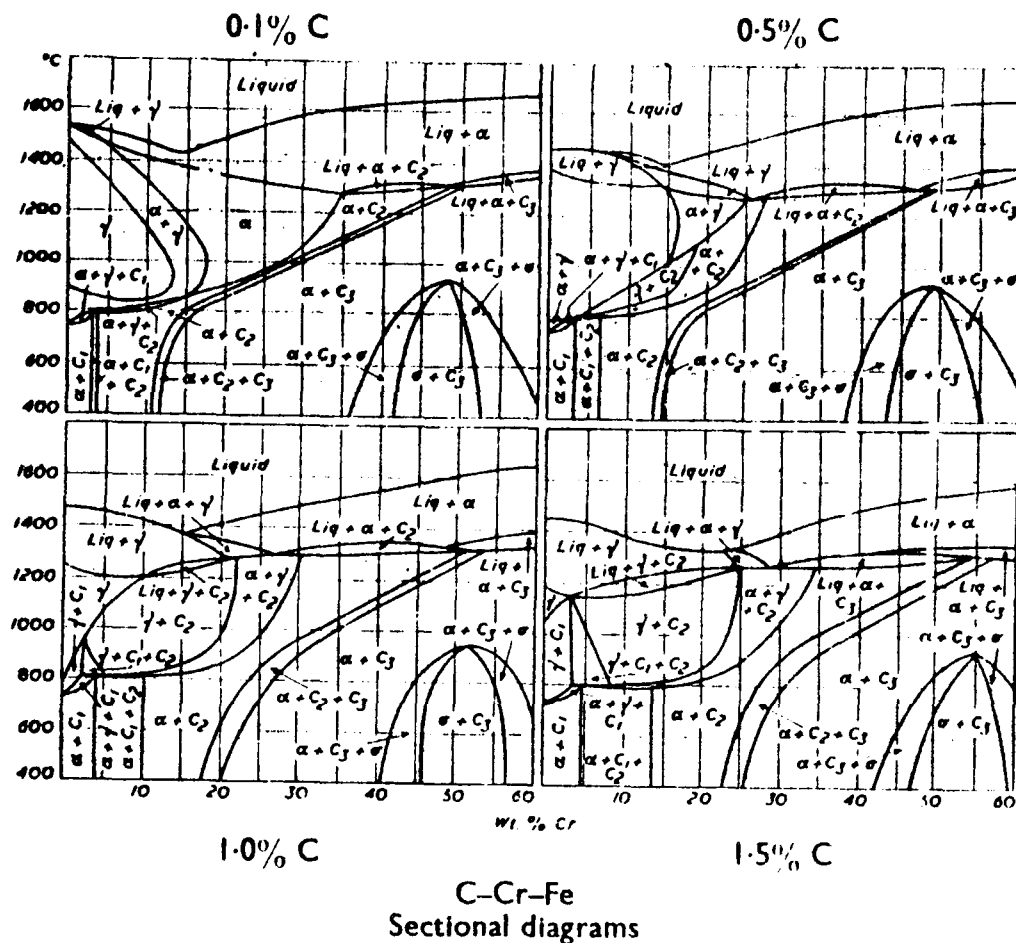


Figura 5

Algunos gráficos que se presentan en la literatura son del tipo del de la figura 6. En éste se observa con línea llena, la proyección (sobre un plano perpendicular al eje de temperatura) de los valles de la superficie de liquidus (ver sección 4) y con línea punteada, cortes de la superficie a distintas temperaturas.

También es común encontrar sobre un solo gráfico, la superposición de varios cortes isocomposición, para que a través de la comparación simultánea de los mismos, resulte más evidente la influencia de un tercer componente en la aleación.

Ejemplos típicos de estos gráficos se encuentran en la bibliografía sobre aceros. El de la figura 7 se ha extraído de "Los elementos de aleación en los aceros" de Bain E. y Paxton H.

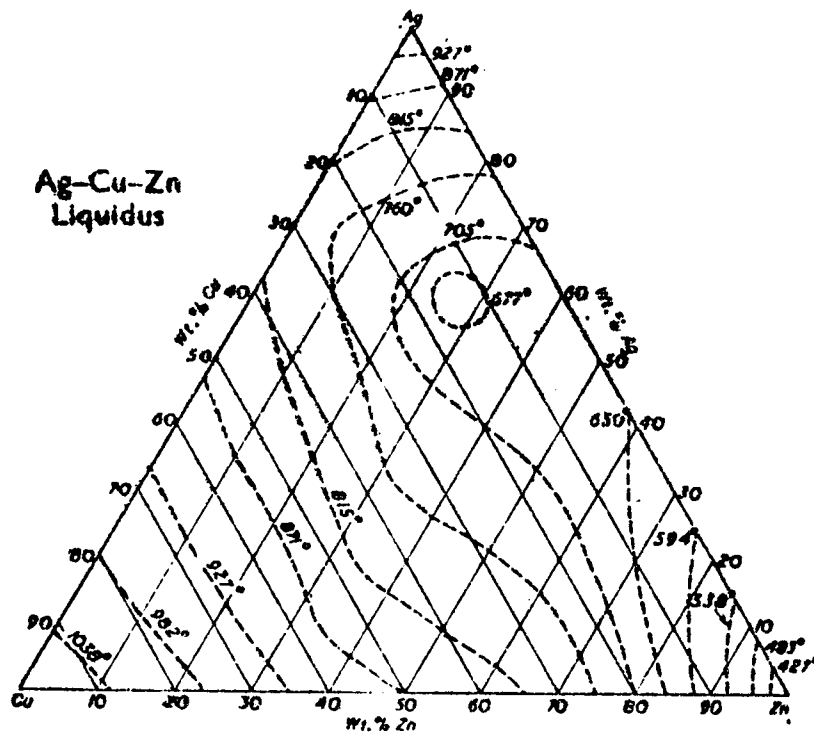


Figura 6

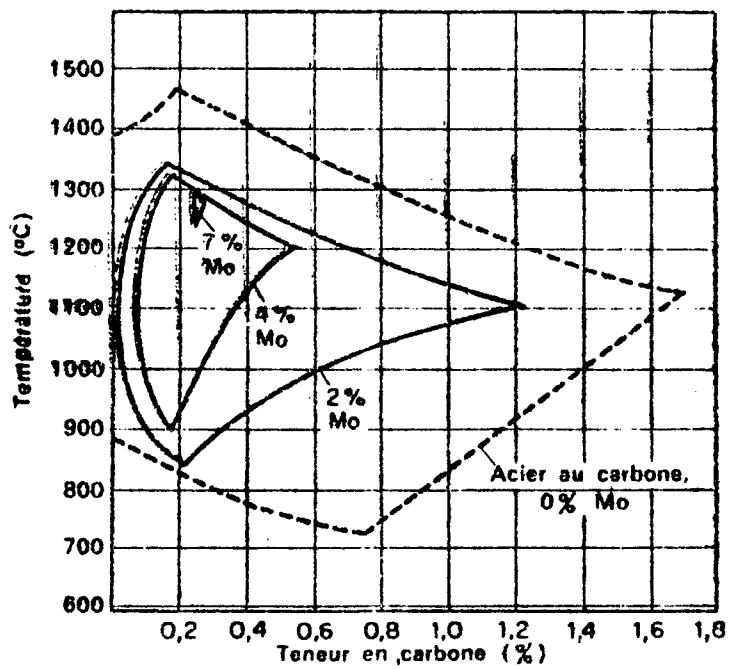


Figura 7

2. INTERPRETACION DE LOS CORTES DE DIAGRAMAS TERNARIOS

Como se vió en los capítulos referentes a mezclas binarias, la información que puede extraerse de los diagramas de equilibrio, incluye:

- a) Composición de las fases presentes en el equilibrio y proporción en que se encuentran para una dada temperatura y composición global del sistema.
- b) Temperaturas de transformaciones de fase para las distintas composiciones.
- c) Tipos de reacciones (o equilibrios nulivariantes) que presenta el sistema y temperatura a la cual ocurren.

En los diagramas ternarios, toda esta información puede extraerse sólo si se cuenta con el modelo espacial.

Los cortes isotérmicos o seccionales brindan una información más restringida. En general, sólo puede inferirse cuáles son las fases presentes a una dada temperatura y composición global del sistema y no la composición de las mismas ni la proporción en que se encuentran.

Por ejemplo, del corte isotérmico del diagrama Ag-Hg-Sn (figura 4) es posible conocer a 100°C y para distintas composiciones globales del sistema si corresponden a puntos de los campos mono, bi o trifásicos. Como veremos más adelante, sólo es posible obtener con este corte, la composición y proporción en que se encuentran las fases en equilibrio en el campo trifásico. Para conocer las composiciones de las fases conjugadas en los campos bifásicos, es necesario que el corte isotérmico incluya líneas auxiliares, llamadas líneas de unión, que, como en el caso de la figura 4, por lo general no están señaladas en los diagramas publicados.

En el caso de cortes seccionales en los que permanece constante la composición de un componente es posible conocer las fases en equilibrio a distintas temperaturas, pero no su composición o la proporción en que se encuentran. También se verá más adelante, la justificación de que en ningún caso es posible completar los cortes seccionales con líneas auxiliares que permitan obtener la composición de las fases en equilibrio, como lo es con los cortes isotérmicos.

La "lectura" de los cortes seccionales no presenta ninguna dificultad adicional respecto de la de los diagramas binarios. Por ejemplo: en la figura 5 se encuentra que un sistema con 35% Cr, 1% C, 64% Fe a 1600°C presenta una sola fase líquida, a 1400°C dos fases: Líq + sol. sólida α , a 1260°C tres fases: L + α + C₂. Como se indicó anteriormente, no es posible conocer a partir de este diagrama la composición de las distintas fases en equilibrio.

Para la "lectura" de cortes isotérmicos, es necesario, en cambio, conocer cómo se grafica la composición de sistemas ternarios. Si bien hay distintas formas de graficarlo, la más conveniente y empleada es mediante el triángulo de Gibbs.

3. TRIANGULO DE GIBBS

El triángulo de Gibbs es un triángulo equilátero sobre el que se representan las composiciones de sistemas ternarios.

Los tres vértices corresponden a cada uno de los tres componentes puros: A, B y C.

Los tres lados a las tres mezclas binarias posibles: AB, BC y CA.

Los puntos interiores a mezclas ternarias.

Para determinar la composición que corresponde a un punto P (figura 8) se dibujan las paralelas a los lados del triángulo que pasan por el punto.

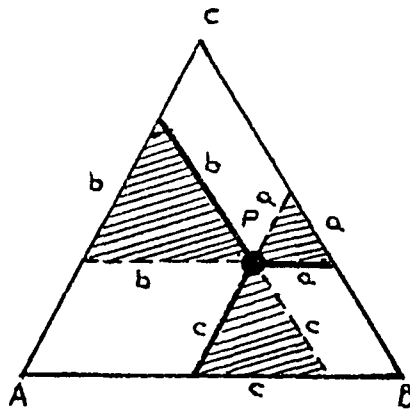


Figura 8

Las tres rectas trazadas determinan, dentro del triángulo grande, tres triángulos también equiláteros, cuyos lados cumplen la siguiente relación:

$$a + b + c = AB = BC = CA = \text{long del lado del triángulo de Gibbs}$$

Si ahora se toma la longitud del triángulo de Gibbs como 100%, la composición de cada componente está dada por:

% A = a (segmento // AC ó AB entre P y lado opuesto al vértice A)

% B = b (segmento // BC ó BC entre P y lado opuesto al vértice B)

% C = c (segmento // CA ó CB entre P y lado opuesto al vértice C)

Si sobre el triángulo se realiza un "triangulado" que cumpla las mismas fun-

ciones a un cuadrículado de un gráfico cartesiano (figura 9), la concentración de

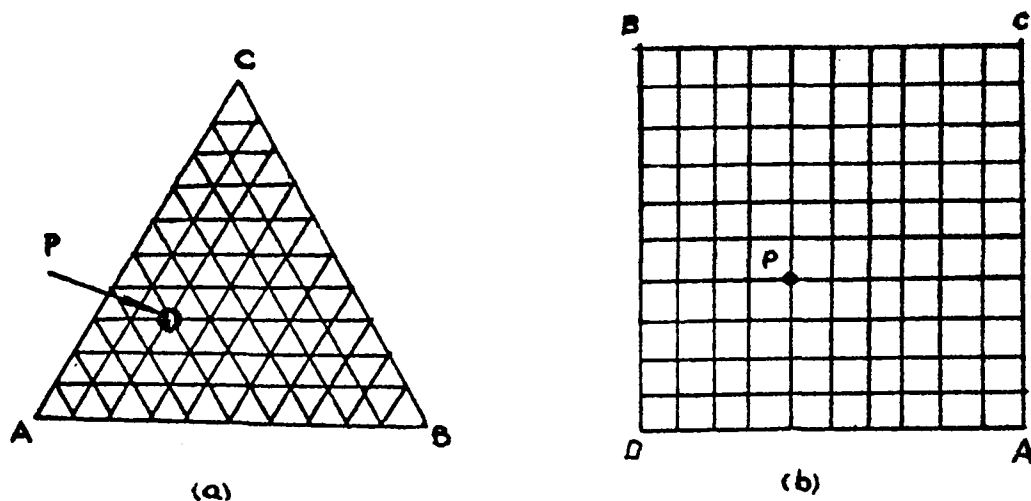


Figura 9

cada componente podrá hacerse fácilmente contando desde el lado opuesto (0%) y hacia el vértice (100%) del componente correspondiente, el número de divisiones que hay hasta llegar al punto P. Por ejemplo, en la figura 9 a. P representa un sistema con:

50% A
20% B
30% C

La concentración de cada componente puede leerse también sobre los lados del triángulo, trazando las paralelas a los mismos. Para ello, sobre cada lado debe representarse la composición de uno de los componentes como en la figura 10.

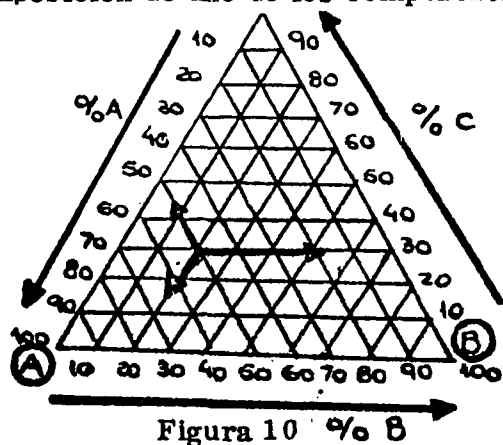


Figura 10

Por consideraciones geométricas es posible demostrar que al igual que en los diagramas binarios se puede aplicar la regla de la palanca en los diagramas

ternarios: la mezcla de dos sistemas P y Q (figura 11) da como resultado un sistema S cuya composición está representada por un punto de la recta que une los sistemas

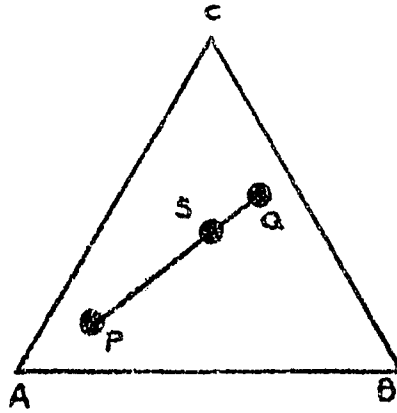


Figura 11

originales. Análogamente, si una aleación S se descompone en dos fracciones P y Q (por ejemplo una reacción eutéctica) la composición de las mismas están en los extremos de la recta que pasa por el punto original. El porcentaje de cada fracción está dado por:

$$\%P = \frac{SQ}{PQ}$$

$$\%Q = \frac{SP}{PQ}$$

Como consecuencia de lo anterior todas las aleaciones con igual proporción entre dos de los componentes, están representadas por la recta que une la mezcla binaria correspondiente con el vértice del tercer componente puro.

Por ejemplo, en la figura 12 la recta AP representa mezclas en las que $\frac{\%B}{\%C} = \frac{63}{37}$ con contenido variable de A.

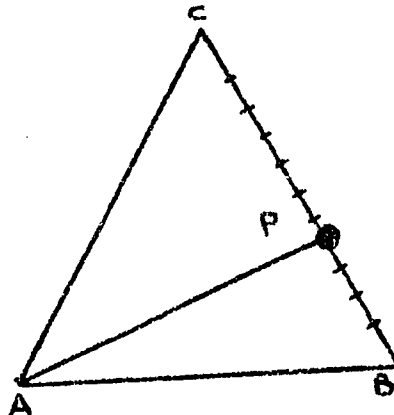


Figura 12

Los gráficos vistos tienen zonas de 2 fases y 3 fases. Generalmente no se ven zonas de 4 fases, se verá un poco más en detalle algunas características de estas zonas.

Así como en los sistemas binarios, el máximo número de fases que pueden coexistir en equilibrio, son tres, en sistemas ternarios:

$$F = C + 1 = 4$$

Estas cuatro fases coexisten en equilibrio a una única temperatura y cualquier variación hace desaparecer una de ellas. Por ello, los sistemas ternarios con los que se trabaja habitualmente y que están sometidos a fluctuaciones de temperatura presentan tres fases como máximo en el equilibrio.

Los diagramas isotérmicos y seccionales que se encuentran en la literatura presentan, por lo tanto, campos de 1, 2 ó 3 fases y muy rara vez de 4 fases.

El objeto de este apunte, es dar los elementos necesarios para interpretar estos cortes en todas sus regiones, con un conocimiento fundamentado de cual es la información que puede o no extraerse de los mismos.

No se analizarán los diagramas especiales en detalle excepto, y como ejemplo, en el caso sencillo de sistemas isomorfos. En el caso más general, los modelos espaciales solo se tomarán como referencia para ubicar los cortes presentados. En todos los casos la presión se supone constante e igual a 1 atm.

SISTEMAS CON DOS FASES EN EQUILIBRIO

Todos los sistemas ternarios presentan campos monofásicos y campos bifásicos. Los más simples son los sistemas ternarios isomorfos.

Tres metales, presentan un sistema isomorfo, cuando cristalizan en el mismo sistema y además son solubles entre sí en todas proporciones al estado líquido y sólido.

Al igual que para los sistemas binarios, el diagrama de equilibrio presenta 3 regiones o campos: dos monofásicos (sólido o líquido) y uno bifásico (sólido + líquido). La figura 1 muestra el modelo espacial de un sistema isomorfo. Las figuras 13 y 14 son cortes isotérmicos y seccionales respectivamente. Analicemos el diagrama espacial de la figura 1. Las caras laterales del prisma corresponden a los diagramas de equilibrio de las mezclas binarias, donde es válido todo lo analizado anteriormente. Dentro del prisma sin embargo, observamos que se presentan no ya curvas del líquidus y sólidos sino superficies de líquidus y sólidos que representan las temperaturas de comienzo y fin de solidificación de mezclas ternarias. Esto es consistente con la regla de las fases, que indica que el equilibrio entre 2 fases es bivariante.

$$V = 3 - 2 + 1 = 2$$

Por lo tanto, es necesario fijar 2 variables para definir el estado del sistema. Las variables que se eligen pueden ser dos valores de concentración, por ejemplo C_A Y C_B en la fase líquida, con lo que queda determinadas la composición de la fase conjugada y la temperatura a la que coexisten en equilibrio.

Las líneas de unión o conodales que dan la composición del sólido y líquido en equilibrio van de la superficie de solidus a la de liquidus y son perpendiculares al eje de temperatura, ya que el equilibrio térmico implica que ambas fases están a igual temperatura.

Las variables elegidas pueden ser temperatura y un parámetro de concentración con lo que los otros parámetros de concentración quedan ya determinados (comparar con los sistemas binarios en que fijada la temperatura la concentración de líquido y sólido quedan unívocamente determinadas).

Un corte isotérmico de la zona bifásica se muestra en la figura 13. Las cur-

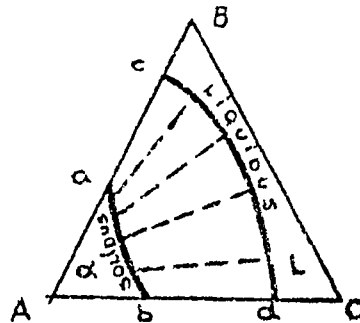


Figura 13

vas a b y c d corresponden a la intersección de las superficies de solidus y liquidus con el plano de la temperatura considerada. La composición de las fases conjugadas se leen sobre los extremos de las líneas de unión dibujadas en trozo punteado.

Como puede observarse para cada temperatura no hay una única conodal lo que indica que a una dada temperatura, habrá más de un par de fases conjugadas que pueden coexistir en el equilibrio y cuyas composiciones dependen de la composición global del sistema.

Las líneas de unión o conodales se abren en forma de abanico, su dirección debe ser determinada experimentalmente y en la mayoría de los diagramas publicados no está indicada. En estos casos solo puede extraerse del mismo las fases presentes pero no su composición.

La figura 14 muestra un corte seccional. Para la correcta interpretación de

este tipo de corte hay que tener en cuenta que:

- la suma $\%A + \%B \neq 100$, sino la diferencia a 100 respecto del $\%C$ a que corresponde el corte.
- las curvas de solidus y liquidus no se juntan, ya que no está representado en ningún punto uno de los componentes puros.
- las líneas de unión no necesariamente terminan en las curvas del corte (figura 14) por lo que no es posible determinar la composición de las fases en equilibrio en este gráfico.

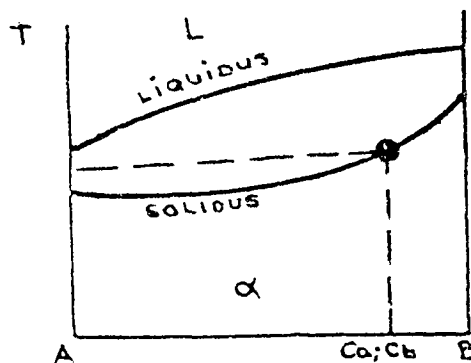


Figura 14

4. EQUILIBRIO TERNARIO TRIFASICO

Se presenta en sistemas con reacciones eutécticas, binarias, peritéticas binarias, etc. Estas reacciones que en los sistemas binarios son nulivariantes, al aumentar en una unidad el número de componentes del sistema, se transforman en monovariantes.

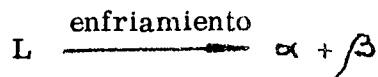
$$V = 3 - 3 + 1 = 1$$

Un ejemplo de este tipo se observa en la figura 2, que representa el diagrama de equilibrio espacial de un sistema ternario en el cual:

A y C forman solución sólida isomorfa

A y B }
C y D } forman eutécticos binarios - cuyos diagramas pueden verse sobre las caras laterales del prisma

Las mezclas ternarias presentan también la reacción eutéctica



y las temperaturas a las cuales ocurren están alineadas sobre los valles de la superficie de liquidus. Como puede observarse en la figura 2, el diagrama de equilibrio está dividido en las siguientes regiones:

Monofásicas (V = 3)	bifásicas (V = 2)	trifásicas (V = 1)
líquido	$L + \alpha$	$\alpha + \beta + L$
soluc. sólida	$L + \beta$	
soluc. sólida	$\alpha + \beta$	

El análisis de las regiones mono y bifásicas es enteramente análogo al de sistemas ternarios isomorfos: están limitados por las superficies de liquidus, solidus y solvus. La composición del par de fases conjugadas está dado por los extremos de las conodales y sobre las superficies nombradas. Las conodales son horizontales pero su dirección dentro del plano isotérmico debe determinarse experimentalmente.

Queda por analizar, pues la región trifásica. Como se dijo anteriormente, es monovariante y no nulivariante como en los sistemas binarios. Por lo tanto, para definir el estado del sistema es necesario fijar una variable: temperatura o un parámetro de concentración (C_A o C_B en una de las tres fases conjugadas). Esto implica que las tres fases pueden coexistir en equilibrio en un rango de temperaturas, dentro del cual, para cada temperatura la composición de las tres fases en equilibrio quedó fijada. La composición de éstas ahora se representa no ya por una línea de unión sino por un triángulo de unión.

En un corte isotérmico como el de la figura 15 aparece el triángulo de unión correspondiente a la temperatura del corte, y que en la figura se ve sombreado.

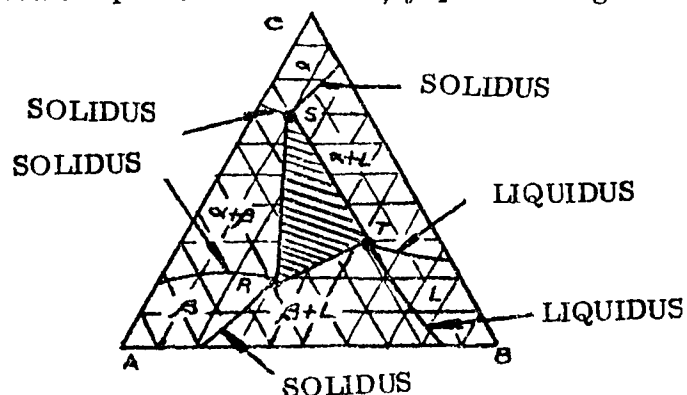


Figura 15

La composición de las tres fases conjugadas está dada por los vértices del mismo S, R y T que en el ejemplo corresponden a:

fase	20%A	10%B	70%C
fase	50%A	30%B	20%C
fase	20%A	50%B	30%C

Todos los sistemas representados por puntos dentro del triángulo de unión, están formados por las tres fases mencionadas y la proporción en que se encuentran se puede calcular aplicando la regla de la palanca modificada.

5. REGLA DE LA PALANCA PARA SISTEMAS TRIFASICOS

Se desea conocer la proporción en que se encuentran las tres fases que para un sistema cuya composición global está determinada por el punto P de la figura 16

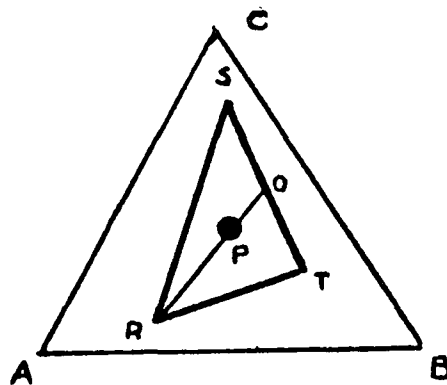


Figura 16

(en que para simplificar solo se dibuja el triángulo de unión y no los límites de las regiones mono y bifásicas) y la composición de las tres fases conjugadas están dadas por los puntos R, S y T respectivamente. El punto P puede considerarse formado por dos sistemas: R y O. Aplicando la regla de la palanca es posible obtener la proporción en que se encuentran ambos:

$$\% R = \frac{PO}{RO}$$

$$\% O = \frac{RP}{RO}$$

A su vez, el sistema O puede considerarse como la mezcla de S y T y la proporción en que se encuentran en O está dada por

$$\left(\% S\right)_O = \frac{OT}{ST}$$

$$\left(\% T\right)_O = \frac{SO}{ST}$$

De manera que en la mezcla trifásica

$$\%R = \frac{PO}{RO}$$

$$\%S = \frac{OT}{ST} \cdot \frac{RP}{RO} \quad (\%S \text{ en O multiplicado por } \%O \text{ en P)}$$

$$\%T = \frac{SO}{ST} \cdot \frac{RP}{RO} \quad (\%T \text{ en O multiplicado por } \%O \text{ en P)}$$

CORTES SECCIONALES

Presentan semejanzas con los diagramas binarios pero también varias diferencias que hay que tener en cuenta. Algunas ya se señalaron al tratar cortes seccionales de sistemas con equilibrio bifásico. Cabe agregar ahora que:

- a) el equilibrio trifásico no está representado por una horizontal (como en los binarios) sino por una región trifásica cuyos límites pueden tener cualquier forma y sólo por coincidencia rectos.
- b) Aún cuando la región trifásica presenta forma triangular ; éste no es el triángulo de unión (abarca distintas temperaturas y por lo tanto sus vértices no corresponden a la composición de las fases en equilibrio).

Este tipo de cortes es útil cuando se desea evidenciar la influencia de un elemento en la aleación sobre los principios de transformación y/o campos de existencia de algunas de las fases, pero deben ser empleados teniendo presentes las limitaciones expuestas. La figura 7 es un ejemplo de este tipo. En ella se superponen varios cortes seccionales para poner en evidencia la influencia del contenido del Mo en los aceros. Como puede observarse, el Mo disminuye el campo de existencia de la fase γ , a la vez que eleva el punto de transformación eutectoide. Se vuelve a recalcar en este punto que, si bien del diagrama en líneas punteadas (diagrama binario) se puede conocer la composición de las fases en equilibrio a cada temperatura trazando la horizontal correspondiente, de la parte de la figura en línea llena, que corresponden a mezclas ternarias, esta información ya no es más asequible.

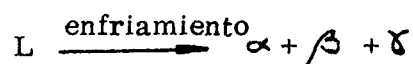
EQUILIBRIO TERNARIO TRIFASICO

En un sistema de tres componentes, el máximo número de fases puede coexistir en equilibrio a presión constante es:

$$F = C + 1 = 4$$

La coexistencia de cuatro fases es nulivariante y por lo tanto la temperatura y concentración de las cuatro fases conjugadas está unívocamente determinada.

Se trata de un diagrama en el que los tres sistemas binarios son de tipo eutéctico y las mezclas ternarias presentan eutécticos binarios representados por la unión de superficie de líquidos y sólidos. Los tres valles de las curvas de líquidos se encuentran en un punto señalado en el diagrama como punto eutéctico ternario. Este punto indica la composición del líquido que a la temperatura eutéctica solidifica y con precipitación simultánea de tres fases sólidas. Es un ejemplo: de eutéctico ternario cuya reacción se simboliza:



La reacción es nulvariante. El equilibrio entre las fases ocurre única temperatura. Esto determina en un modelo especial un plano como el sombreado en la figura 3. La composición de las fases en equilibrio con este líquido delimita la porción de plano que corresponde a mezclas de tetrafásicas. En términos generales, el corte a la temperatura del eutéctico ternario no interesa. Solo como ilustración se transcribe uno en la figura 17. Los cortes que se encuentran más frecuentemente en la literatura corresponden a otras temperaturas como el que ilustra la figura 4.

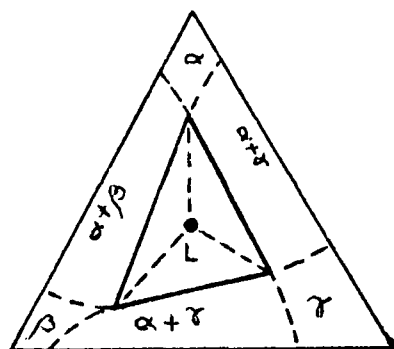


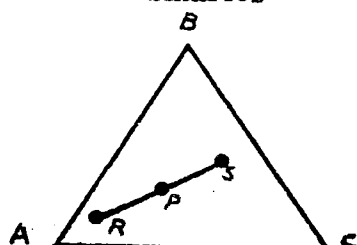
Figura 17

RESUMEN

1. Los diagramas ternarios completos a presión constante, se representan mediante prismas en los que la temperatura se lee sobre el eje vertical y la composición sobre los planos horizontales.
2. La composición del sistema debe especificarse mediante dos parámetros de composición y se representan mediante el triángulo de Gibbs. La "lectura" de estos gráficos triangulares se ilustran en las siguientes figuras:

3. En los sistemas ternarios, la regla de la palanca se aplica:

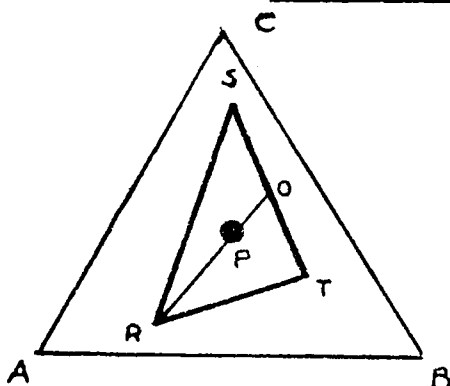
a) para mezclas bifásicas en forma enteramente análoga a los sistemas binarios



$$\% R = \frac{PS}{RS}$$

$$\% S = \frac{RP}{RS}$$

b) para mezclas trifásicas con la siguiente modificación:



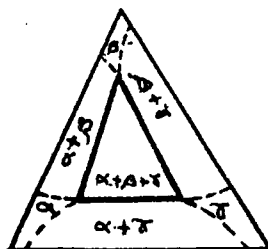
$$\% R = \frac{OP}{RO}$$

$$\% S = \frac{RP}{RO} \cdot \frac{OT}{ST}$$

$$\% T = \frac{RP}{RO} \cdot \frac{OS}{ST}$$

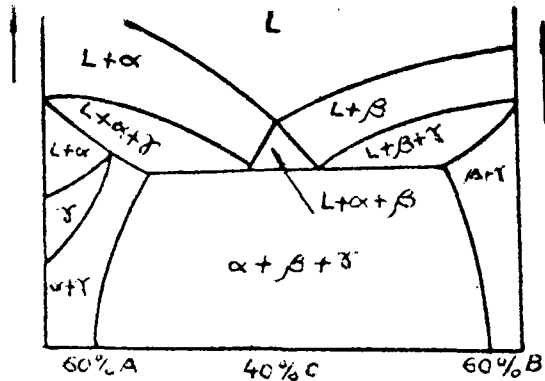
4. Los cortes isotérmicos como el de la figura dan la siguiente información:

- Cuales son las fases que coexisten en el equilibrio a la temperatura del corte y para una determinada composición global del sistema
- La composición de las fases conjugadas en la zona trifásica en la que está determinada por el triángulo de unión.
- La composición de las fases conjugadas en la zona bifásica sólo si están señaladas las direcciones de las líneas de unión.



5. En los cortes seccionales se encuentran indicados, al igual que en los isotérmicos, las zonas mono, bi y trifásicas. En ningún caso puede inferirse a partir de un diagrama seccional la composición de las fases en equilibrio y aún cuando alguna zona trifásica tenga forma triangular (campo $L + \alpha + \beta$)

de la figura) es necesario tener presente que éste no es el triángulo de unión.



6. La regla de las fases aplicada a los distintos tipos de equilibrio da como resultado que el sistema queda determinado en:

- el campo monofásico si se fijan 3 variables
- el campo bifásico si se fijan 2 variables
- el campo trifásico fijando una única variable
- y en el caso de cuatro fases el equilibrio es nulivariante.

TEMA III

APENDICE II

DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LOS DIAGRAMAS

EN EQUILIBRIO

Existen diversos métodos para la determinación de los diagramas de equilibrio y la elección del mismo depende de las características del sistema. Sin embargo, en todos los casos, es importante tener en cuenta que deben establecerse condiciones de equilibrio. Cuando ésto no es factible en un periodo razonable de tiempo, lo que se hace es aproximarse al equilibrio por dos direcciones opuestas (por ejemplo calentamiento y enfriamiento) a velocidades suficientemente lentas como para que los resultados obtenidos por ambos caminos difieran tan poco como el máximo error admisible.

1. ANALISIS TERMICO

Si se enfría una aleación a presión constante, y registra el decaimiento de la temperatura, la forma de la curva Temperatura v.s. tiempo dependerá de los cambios de fase y/o reacciones que se produzcan.

La figura 1 sin puntos de inflexión corresponde al enfriamiento de una aleación que no sufre cambios de fase en el intervalo de temperatura registrados.

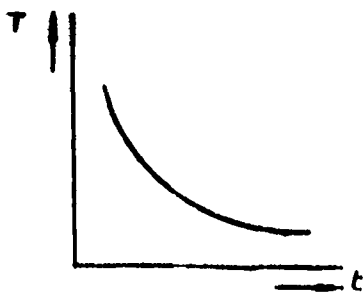


Figura 1

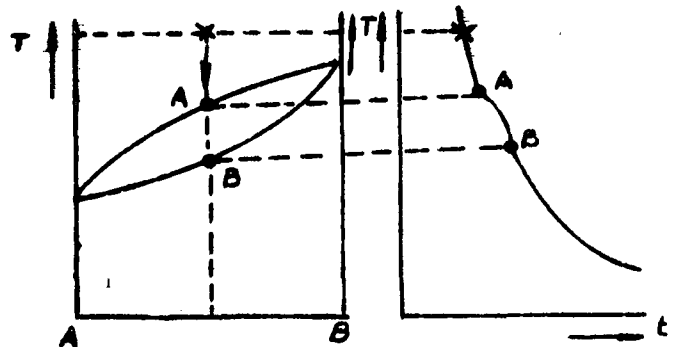


Figura 2

La figura 2 corresponde al enfriamiento de una solución sólida. Como se ha explicado en el punto III.3. La temperatura T_A sirve para determinar el punto A de la curva de liquidus.

La temperatura T_B podría servir para determinar el punto B de la curva de solidus, solo si la solidificación se produce en condiciones de equilibrio.

Las dificultades experimentales que aparecen en una solidificación en equilibrio (tiempo excesivamente largo) hacen que el método no sea utilizado en la determinación de la línea de solidus. La figura 3 es un ejemplo del enfriamiento de una aleación con un cambio de fase nulivariante. Tal como se explicó en el punto III.4 la meseta de la figura corresponde a la reacción eutéctica.

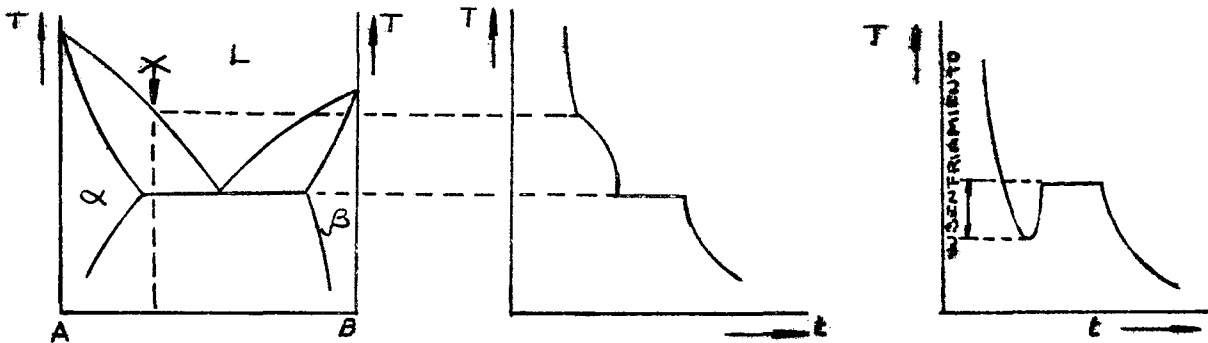


Figura 3

Las curvas dibujadas corresponden a enfriamientos ideales, en el caso real se produce un sobreenfriamiento antes que comienza la cristalización, lo que dificulta la determinación exacta de las temperaturas de transformación.

2. DILATOMETRIA

Este método se basa en que los cambios fase están generalmente asociados a cambios de volumen, como consecuencia del cambio de estructura cristalina.

Si se registra los cambios de longitud de una muestra calentada o enfriada lentamente a presión constante, se obtiene, para un cambio de fase monovariante, un cambio de pendiente, mientras que un cambio de fase nulivariante se registra como una meseta.

Por ejemplo para un sistema eutectoide AB, el calentamiento lento de la aleación C da un registro dilatométrico como el de la figura 4.

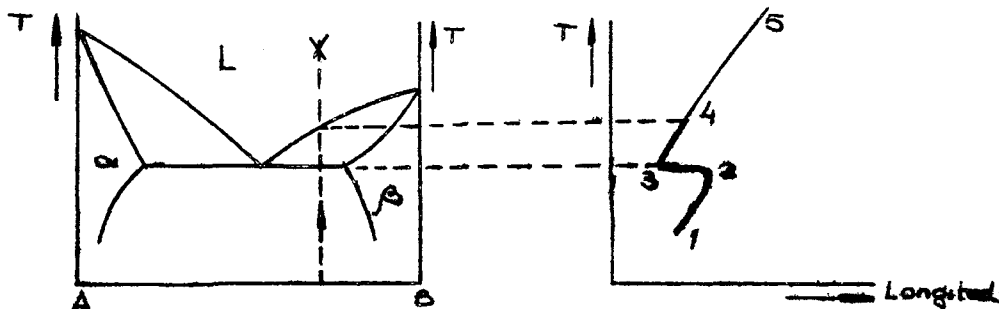


Figura 4

La sección 1-2 es aproximadamente lineal y corresponde a la variación de volumen producida por:

variación de densidad de las fases α y β con la temperatura
 variación en la proporción de α y β con la temperatura

La muestra 2-3 corresponde a la variación de volumen (y por ende de longitud) asociado a la desaparición de toda la fase β y parte de α con formación de γ a temperatura constante. El segmento 3-4 representa la variación de volumen debido a cambios en la proporción entre α y γ y variación de densidad de estas fases con la temperatura.

Finalmente, el segmento 4-5 representa el cambio de volumen asociado a la variación de densidad de γ con la temperatura.

3. DIFRACCION DE RAYOS X

Es posible determinar la presencia de distintas fases en una aleación por comparación del espectro de difracción de la misma con el de las fases individuales.

Este método permite determinar fácilmente 10% o más de una fase, para proporciones menores, la detección es difícil.

Otra aplicación de rayos X a la construcción de diagramas es la obtención de curvas de solvus u otras transformaciones monovariantes al estado sólido mediante la determinación del parámetro de red. Por ejemplo, para la localización de la línea de solvus, se determina el parámetro de red de aleaciones de distintas composiciones: el parámetro varía linealmente con el contenido de soluto en la solución sólida terminal, permaneciendo invariante en la zona bifásica en que la composición de las fases no cambia sino sólo la proporción en que se encuentran (figura 5).

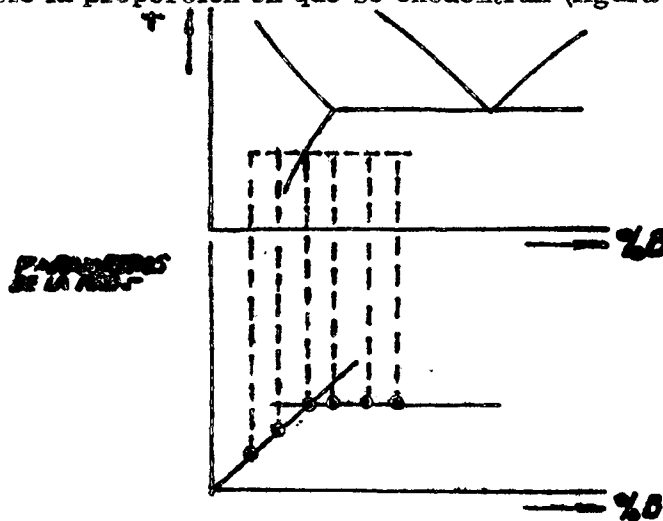


Figura 5

4. METODOS METALOGRAFICOS

Por diversos métodos metalográficos es posible observar la presencia de las distintas fases de un sistema y mediante técnicas especiales determinar la proporción en que se encuentran.

En general, este método se emplea para verificar los resultados obtenidos por otras técnicas más que para la construcción de los diagramas.

La mayor limitación consiste en la dificultad de retener por temple estructuras de alta temperatura.

TEMA IV**A** 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 $C_{S_0} = k C_0$. 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 $T_0 - \Delta T$. En otros los puntos entre X_0 y X_a ocurre lo mismo es decir que el líquido está sobrecalentado a pesar de existir un gradiente de temperatura positivo dentro del líquido. Debido a este sobrecalentamiento considerable se observan comúnmente dendritas en las aleaciones aún cuando la extracción de calor proviene del sólido.

3. Esto ocurre para gradientes mayores que $G'_L(x)$ tangente a la curva T en X_0 , dibujada en la figura IV-18. Para gradientes mayores que $G'_L(x)$ no hay subresfriamiento constituido por 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 comúnmente 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).

V 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 el resultado 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 β 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 diferenciadas: 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 equiaxiales (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 equiaxial 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.

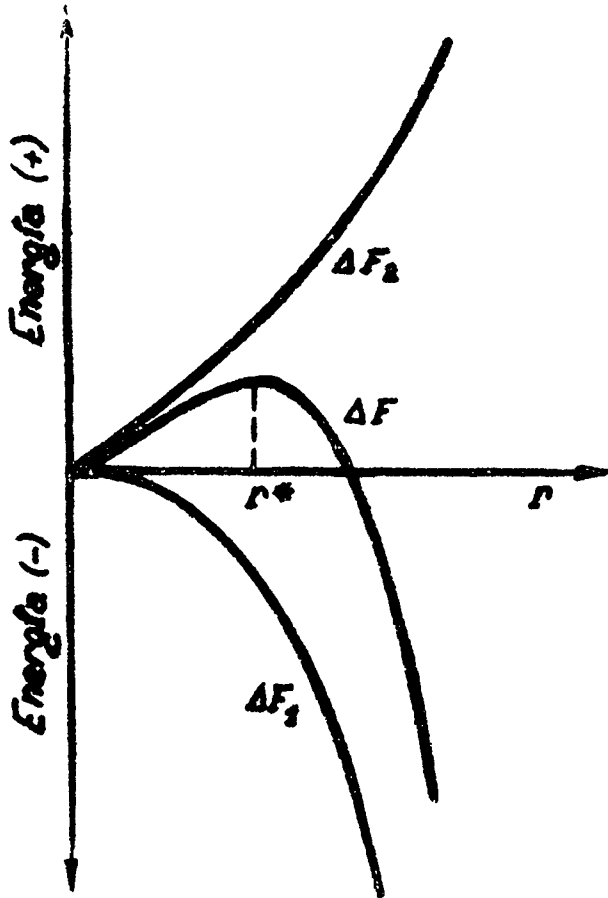


Fig. IV.1

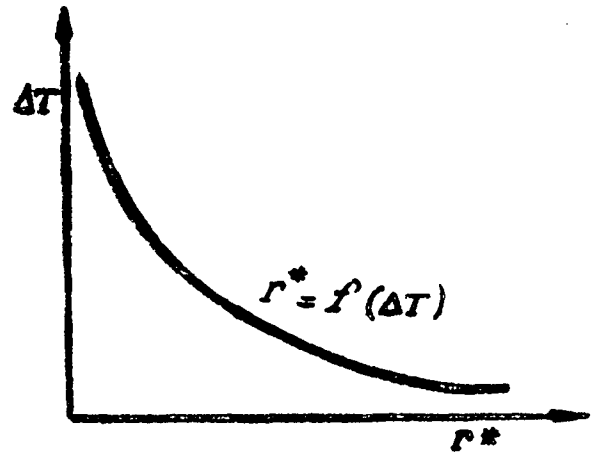


Fig. IV.2

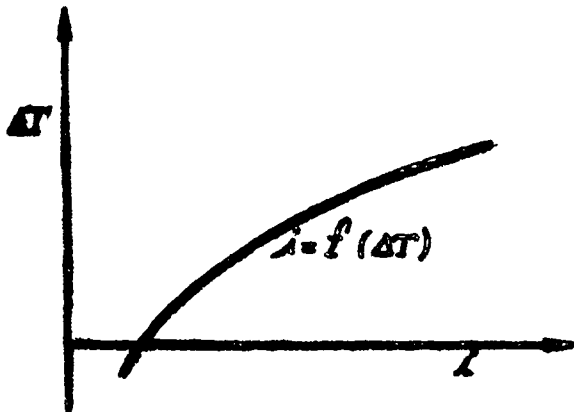


Fig. IV.3

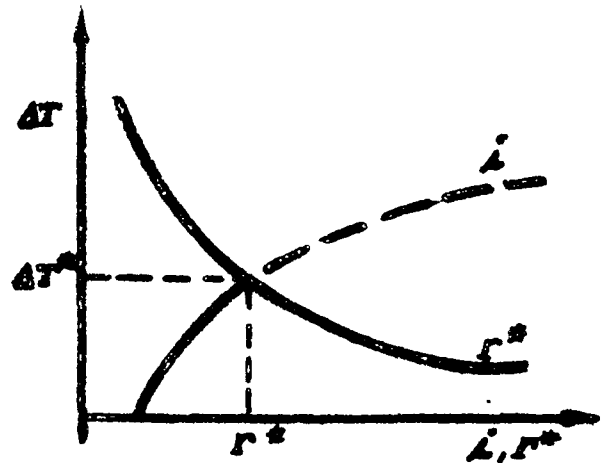


Fig. IV.4

Tamaño máximo razonable de agrupamiento

i. tamaño máximo razonable de agrupamiento

T* Sobreenfriamiento mínimo necesario para producir solidificación del sistema

IV12



Fig. IV.5

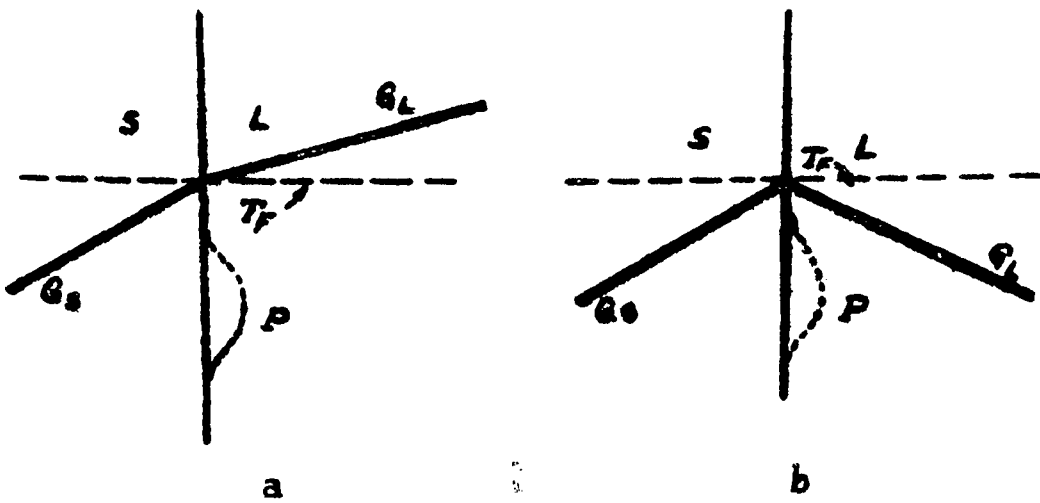


Fig. IV.6

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

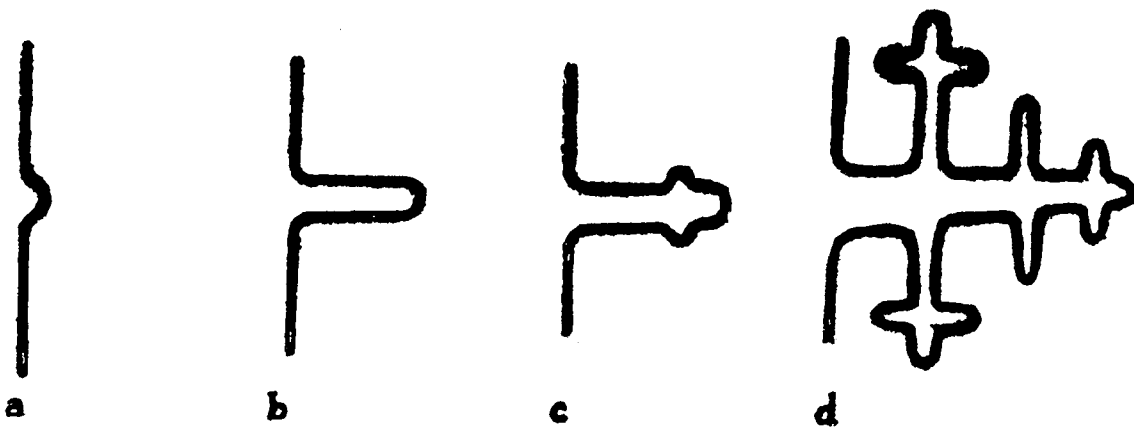


Fig. IV.7

Cuatro etapas en el crecimiento de una dendrita

IV13

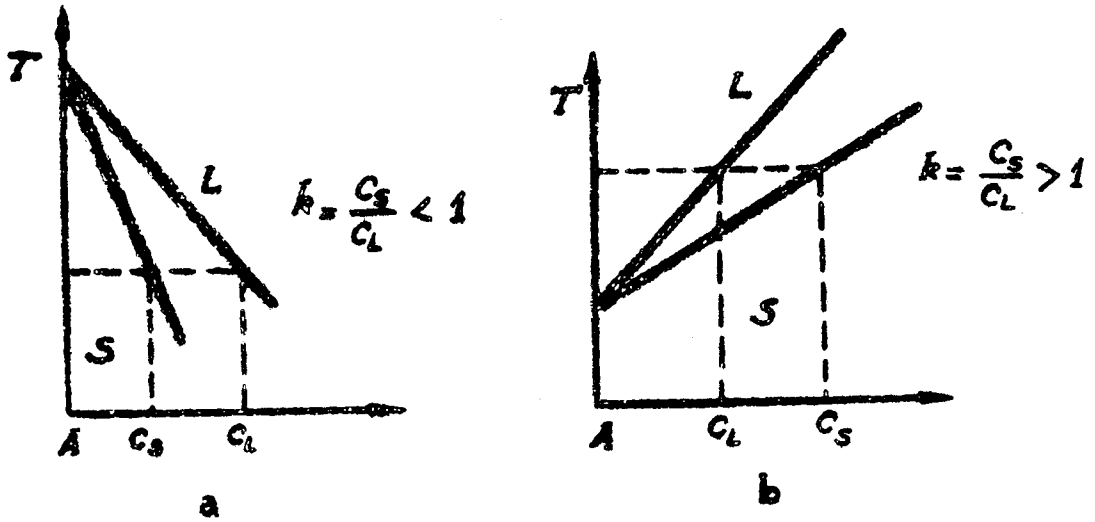


Fig. IV. 8

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

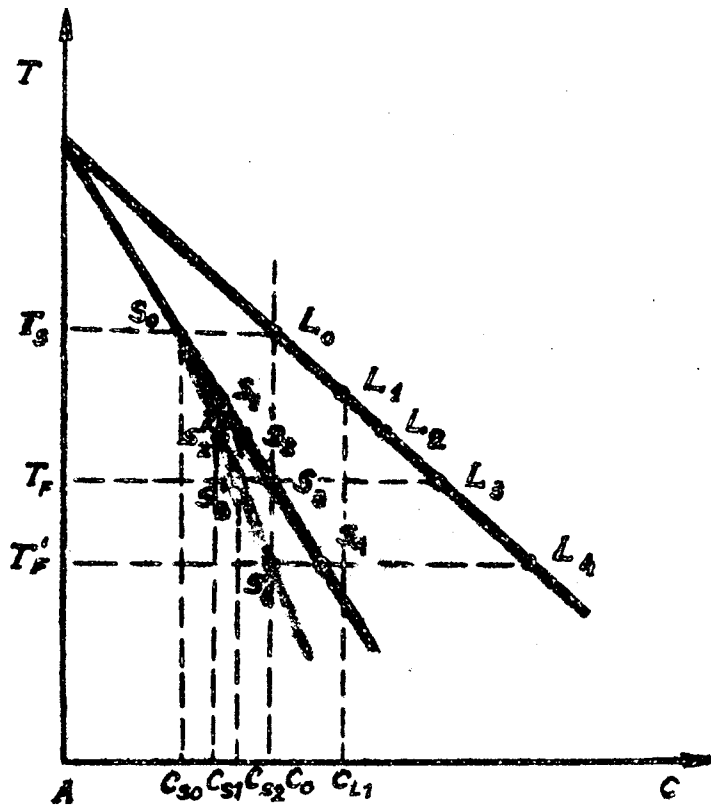


Fig. IV. 9

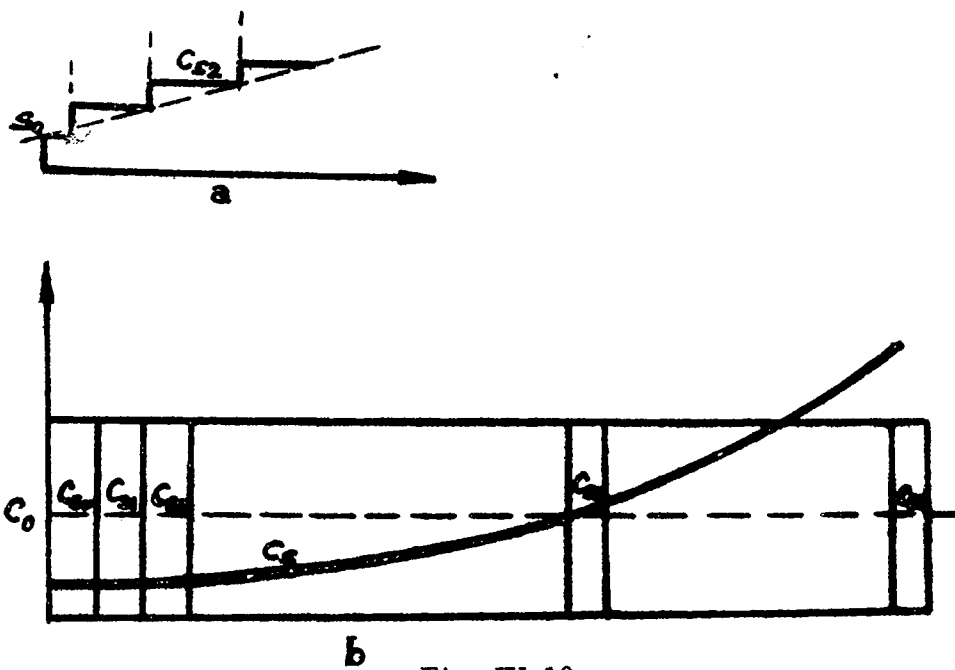


Fig. IV.10

C_S : Concentración de soluto en el sólido

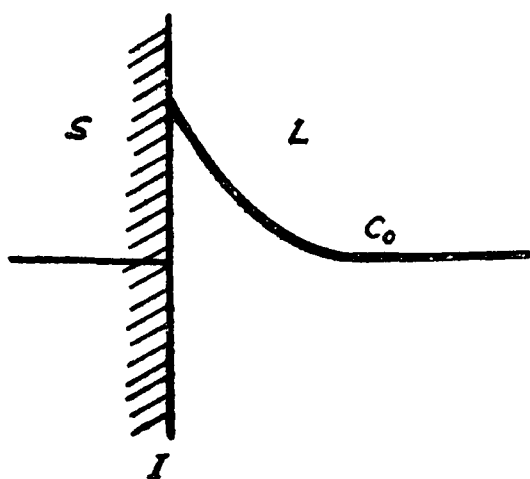


Fig. IV.11

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

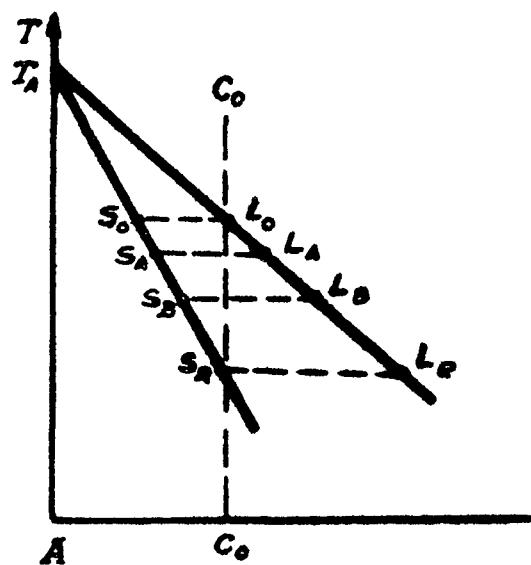


Fig. IV.12

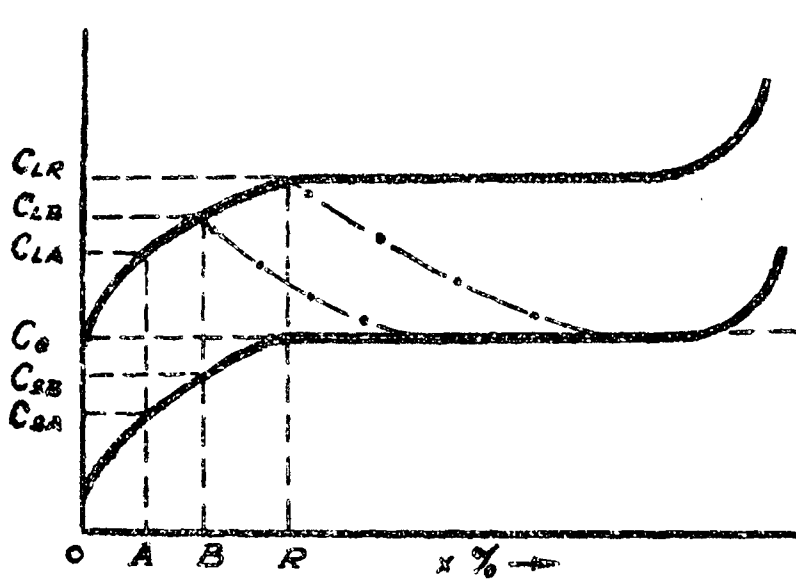


Fig IV.13

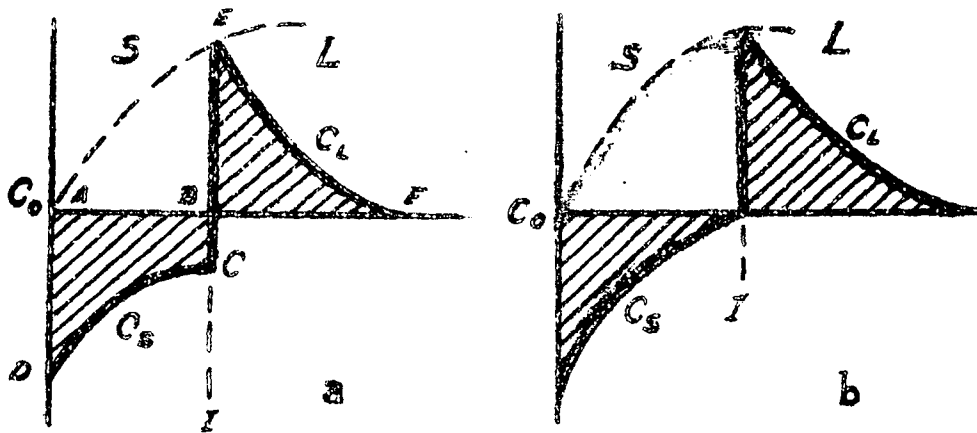


Fig IV 14

C_0 : concentración inicial
L: líquido

S: sólido
I: interfase

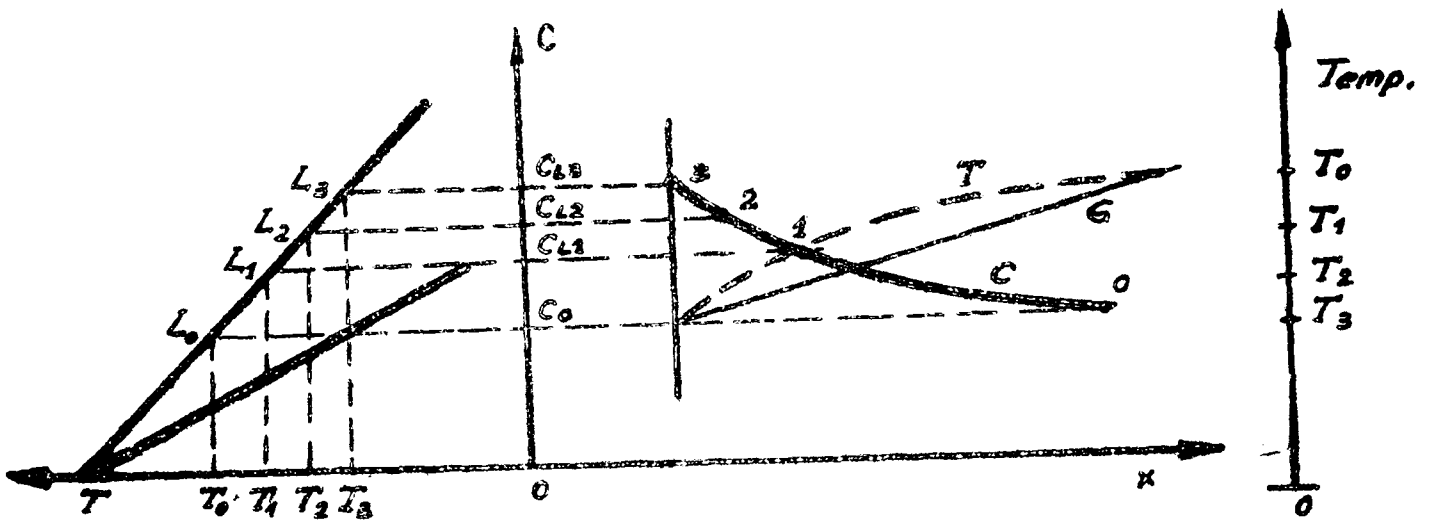


Fig IV.15

C : curva de decaimiento de la concentración de soluto

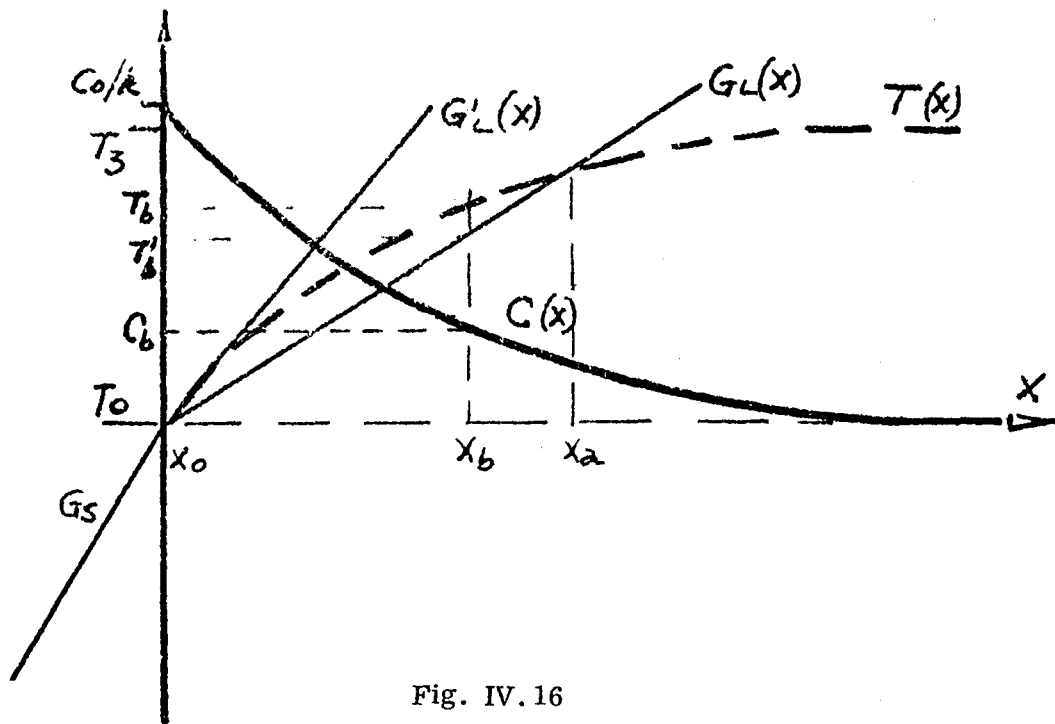


Fig. IV.16

$C(x)$: 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

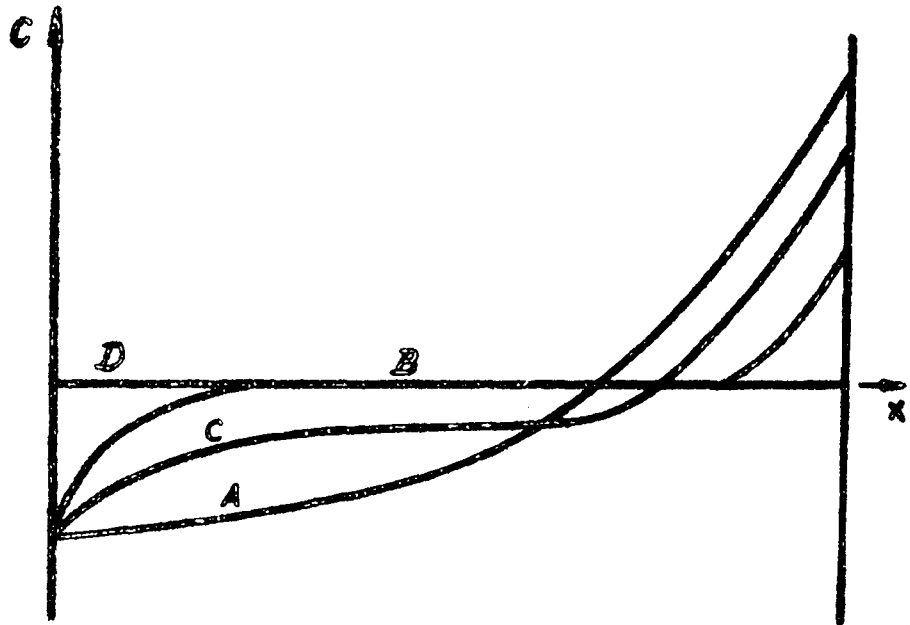


Fig. IV. 18

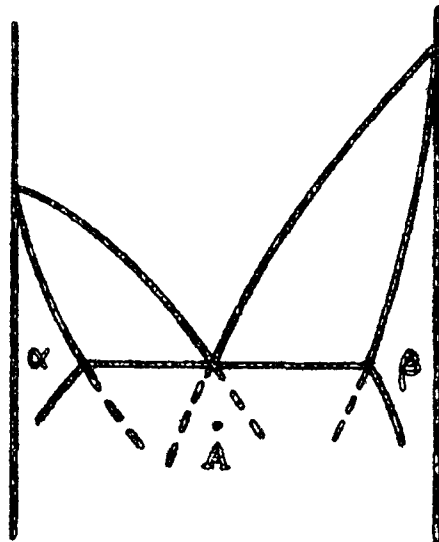


Fig. IV. 19

Fig. IV.20

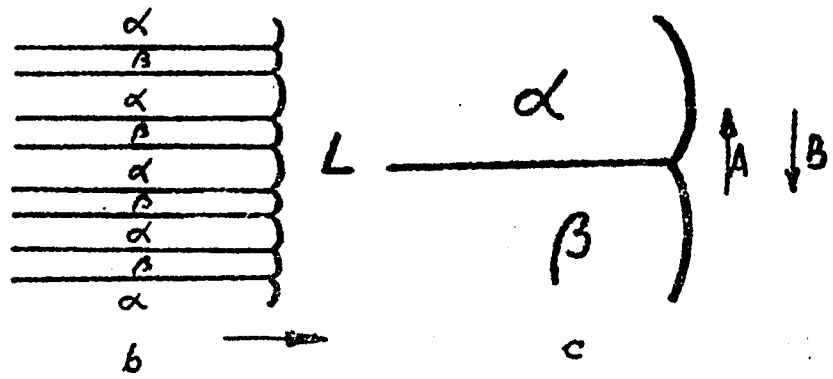
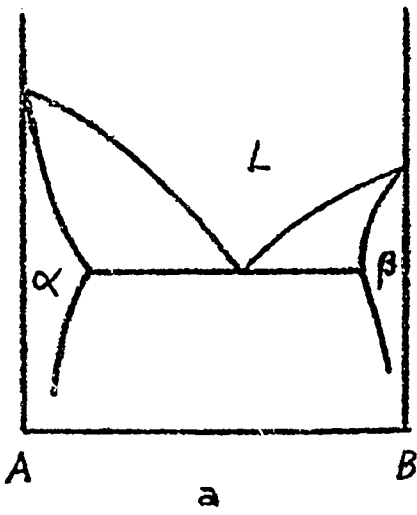


Fig. IV.21

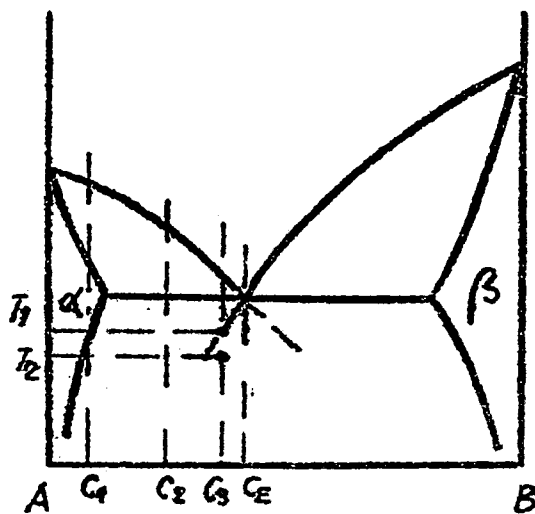


Fig. IV.22

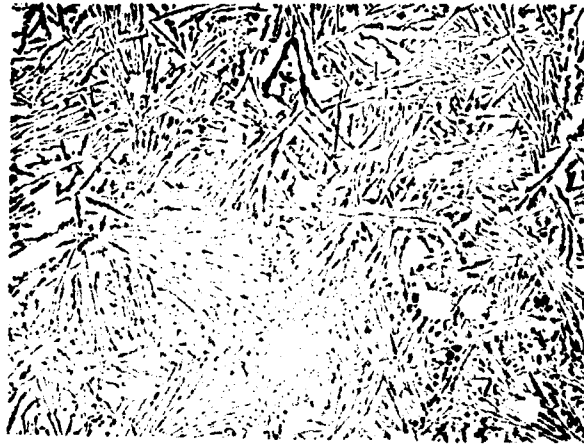


Fig. IV.23

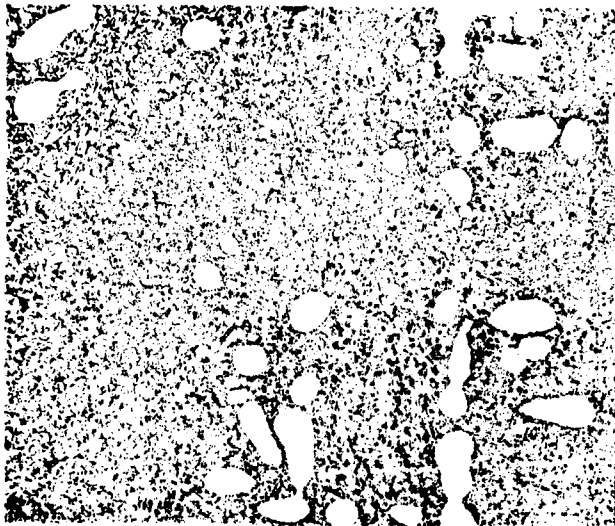


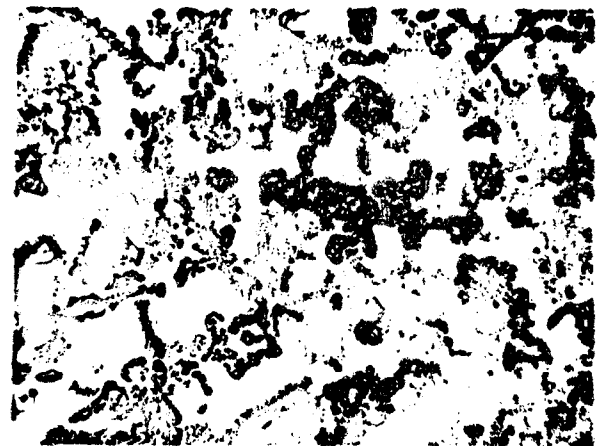
Fig. IV.24



Fig. IV.25



a



b

Fig. IV.26

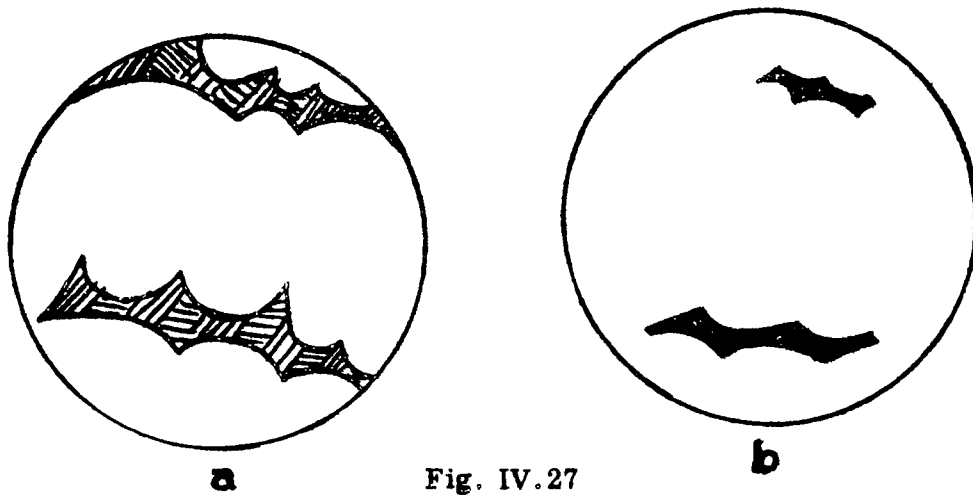


Fig. IV.27

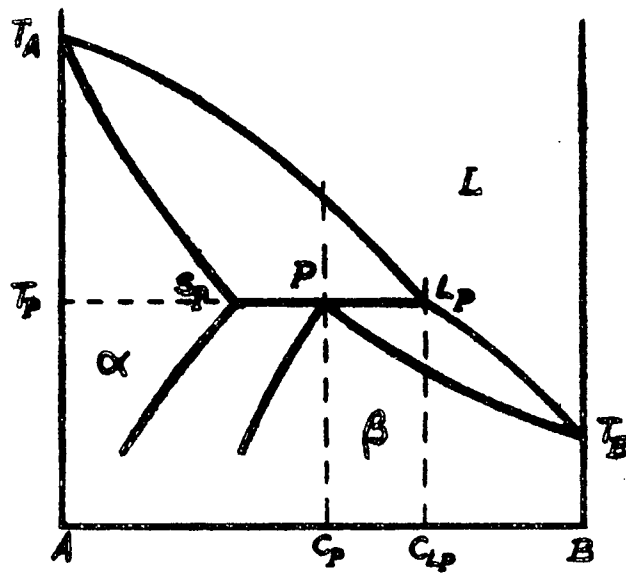


Fig. IV.28

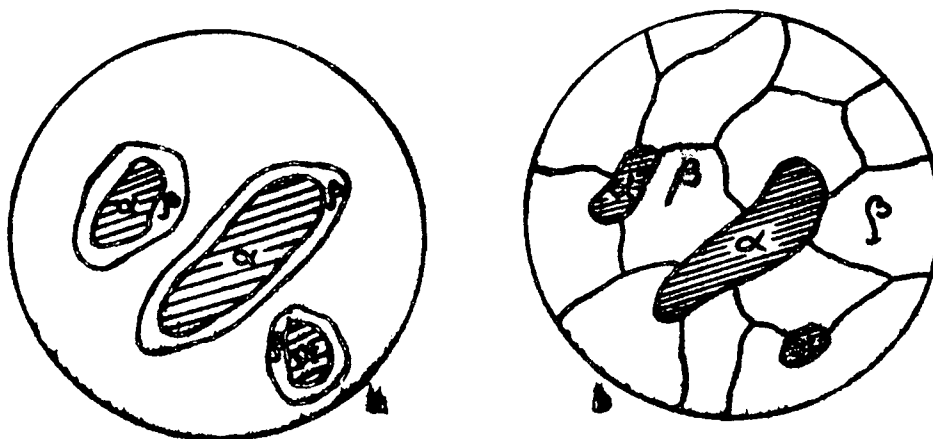


Fig. IV.29

FIG. IV. 28

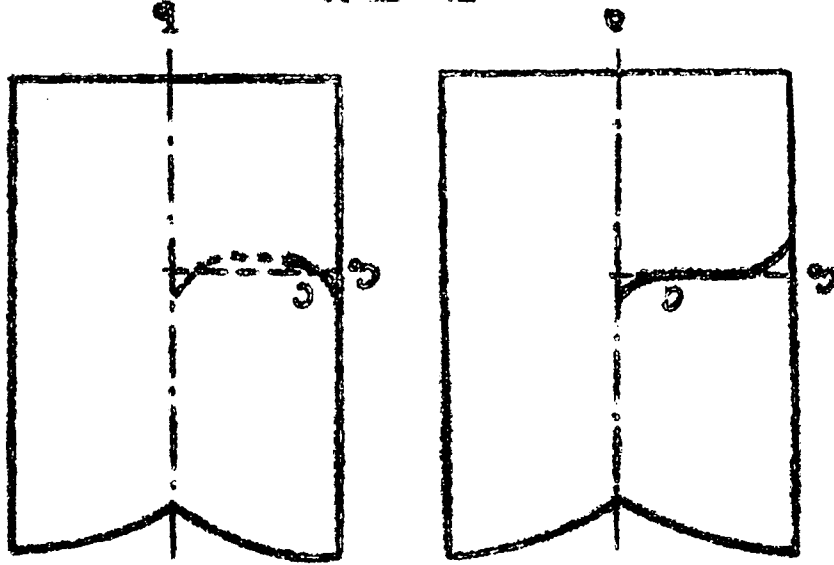


FIG. IV. 29

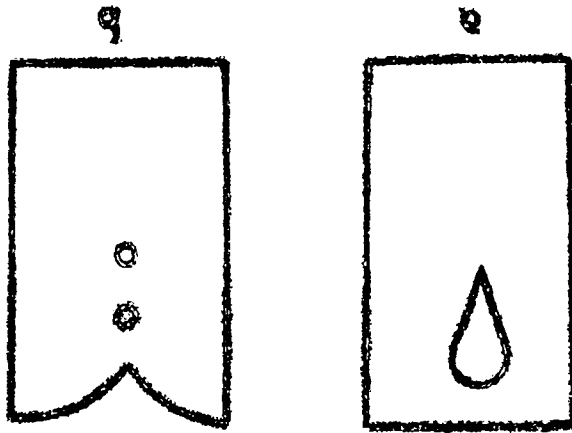
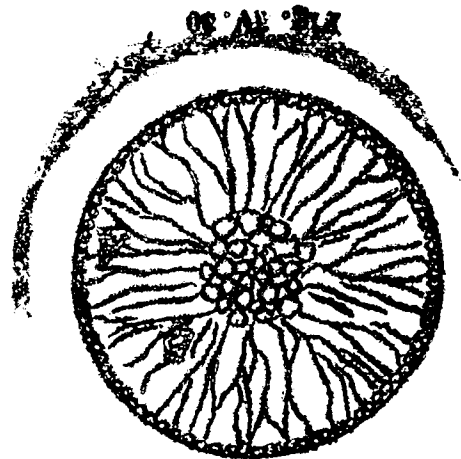
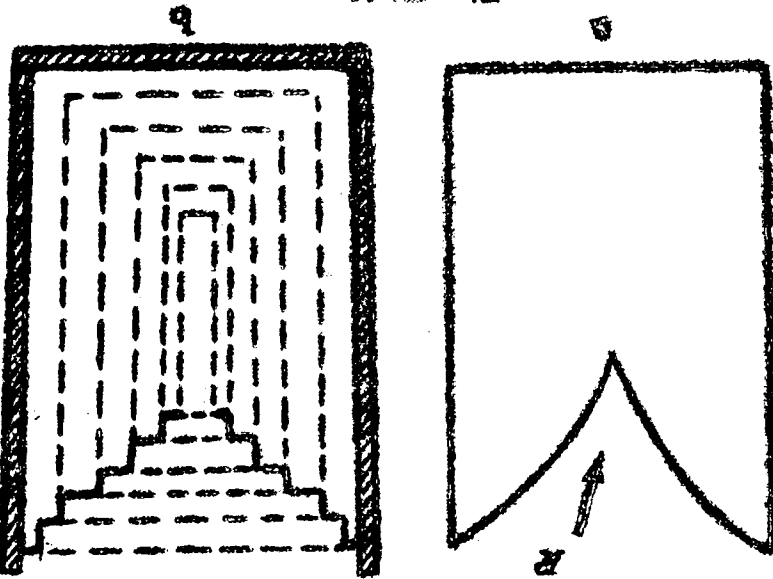


FIG. IV. 31



TEMA VTRANSFORMACIONES 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 $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + \gamma$ 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 aleación polifásica se debe cumplir que

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \dots + \alpha_n \longrightarrow \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \dots + \alpha_n + \alpha_{n+1} \quad (5-1)$$

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, color, 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 → Sólido + Líquido y esto 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

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, tal como se ve en el diagrama de equilibrio, se pasa de una zona de una fase a una zona de dos fases y esto es semejante a lo que ocurre durante la precipitación. En ambos fenómenos la difusión juega un papel muy importante y son válidos los conceptos de nucleación y crecimiento.

La nucleación en precipitación se diferencia del mismo fenómeno en solidificación en que en aquél no sólo intervienen la energía libre de cambio de fase o química y la de superficie, sino que también lo hace la energía elástica asociada al cambio de volumen que se produce con la transformación.

De la misma manera que en solidificación, se puede plantear la ecuación que expresa la variación de energía libre cuando hay nucleación

$$\Delta F_T = -\Delta F_Q + \Delta F_S + \Delta F_E \quad (5-2)$$

ΔF_T	:	Variación de energía libre total
ΔF_Q	:	" " " " química
ΔF_S	:	" " " " superficial
ΔF_E	:	" " " " elástica

en la que aparece el término nuevo ΔF_E que es función del volumen de la nueva fase tal ocurre con ΔF_Q . El valor de ΔF_S es función de la superficie de la interfase.

ΔF_Q y ΔF_E se puede agrupar en un solo término y la ecuación $\Delta F_T = (-\Delta F_Q + \Delta F_E) + \Delta F_S$ (5-3) se puede interpretar de igual manera como se hizo en solidificación. El término ΔF_E se puede considerar como disminuyendo la energía libre química disponible, que es la fuerza motriz del fenómeno y en consecuencia dificultando la nucleación.

La ecuación 5-3 significa que habrá un tamaño crítico de núcleos. El tamaño disminuirá con el sobreenfriamiento.

Se verá de que dependen ΔF_S ; ΔF_E y ΔF_Q . El término ΔF_S para precipitados pequeños (y en consecuencia para núcleos) es muy importante debido al "efecto tamaño".

El valor de este término depende de la naturaleza química de las especies que forman las

V - 3.

fases y del tipo de interfases.

Interfases coherentes existen cuando los átomos que forman la interfase son compartidos por ambas redes cristalinas, figura V-3. Las interfases coherentes tienen mínima energía superficial y en consecuencia minimizan el valor del término ΔF_S . Por esta razón los nucleos tienden a ser coherentes con la matriz.

El valor de ΔF_E depende de la forma del precipitado y en general es menor cuando éste tiene forma de disco. Puede depender además de la orientación del precipitado con respecto a la matriz.

El valor de ΔF_Q depende, como en solidificación del sobreenfriamiento. En transformaciones en estado sólido puede ocurrir, sobre todo para grandes sobreenfriamientos, que la fase que se forma no sea la de equilibrio sino una fase metaestable. En este caso el ΔF_Q (fase metaestable) es menor que el ΔF_Q (fase de equilibrio). Su formación es debido, sin embargo, a que esta fase metaestable puede, por ejemplo, formar una interfase coherente mientras que la de equilibrio forma una interfase incoherente, o a consideraciones cinéticas.

Lo fundamental es que la forma, orientación y tipo de interfase será tal que el valor de la ΔF_T crítica siempre sea lo menor posible.

En consecuencia los nucleos, de la fase de equilibrio o no equilibrio tratarán en general de nuclear con interfase coherente tendiendo a la forma de disco convenientemente orientado para disminuir la energía elástica. Cuando el espaciado atómico no es idéntico en ambas fases, como generalmente ocurre, se deben producir desplazamientos de átomos para que haya coincidencia. Estos desplazamientos crean tensiones en el cristal.

Cuando los nucleos crecen, el mantenimiento de la coherencia se hace más difícil debido a la energía elástica que acompaña la necesaria acomodación del espaciado atómico y para un determinado tamaño la interfase puede pasar a ser incoherente.

En el caso en que los nucleos sean incoherentes, mediante una forma adecuada, de disco o lente pueden disminuir la energía elástica.

MORFOLOGIA

Como ocurre en solidificación la nucleación es homogénea cuando se produce en condiciones de sobreenfriamiento. En las transformaciones en estado sólido el sobreenfriamiento 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 temperatura cercana a la línea de solvus, en condiciones próximas al equilibrio (por ejemplo a velocidades lentas de enfriamiento) 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 heterogénea. 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 $L + \pi d - d$. La superficie ha disminuido en una cantidad proporcional a d .

La forma del precipitado de la figura 5-5 se ha considerado cilíndrico 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 vé que el ángulo Θ estará dado por la ecuación $\gamma_{\alpha\alpha} = 2 \gamma_{\alpha\beta} \cos \Theta/2$ (5-4)

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 cuantitativo 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 alta 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) desolución 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 $\tau \approx \frac{2Gb}{x}$ (5-5)

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

$$R \sim \frac{Gb}{2\tau} \quad (5-6)$$

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 $\bar{\sigma}$.

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 $t \sim \frac{x^2}{D}$ (5-7) 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 templeado 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 sobreenfriamiento. 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 dan una indicación de 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 debería 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 MARTENSITICACaso 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 Ac₁ y hacia temperaturas menores cuando se enfría A_c1.

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 fases presentes 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 perlitica y bainitica se observa que, luego de un cierto tiempo necesario para la nucleación la reacción progresa continuamente en función del tiempo.

La transformación martensitica 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 martensiticas.

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 se desea 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 predecir las estructuras que aparecen para una la velocidad de enfriamiento conocida se necesitan los diagramas de enfriamiento continuo. Para ello la probeta se enfría a una velocidad controlada, luego de cierto tiempo se templea 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 crecientes 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 como se ve en la figura 5-25. La separación entre láminas \underline{d} , es la misma para ambas colonias; sin embargo la separación observable $\underline{d'}$ 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 $D.(dc/dx)$.

Ambas curvas explican la forma C de las curvas TTT para el acero eutectoide 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 eutectoide, 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 máclas, figura 5-28. Este aspecto acicular corresponde, en realidad, a la intersección con el plano de observación metalográfico y, como el caso de las máclas, 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 transcurre 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 porcentaje 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 porcentos 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 carbono 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 ξ 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.

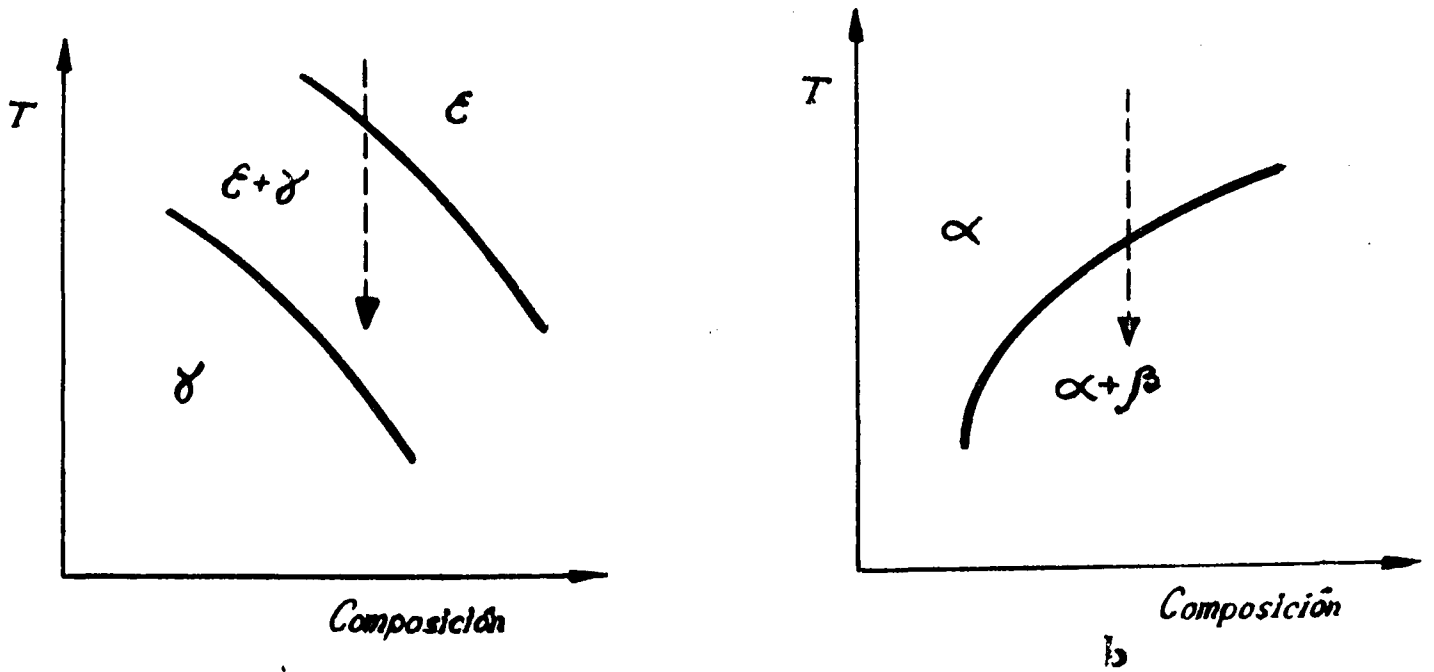


Figura V-1.

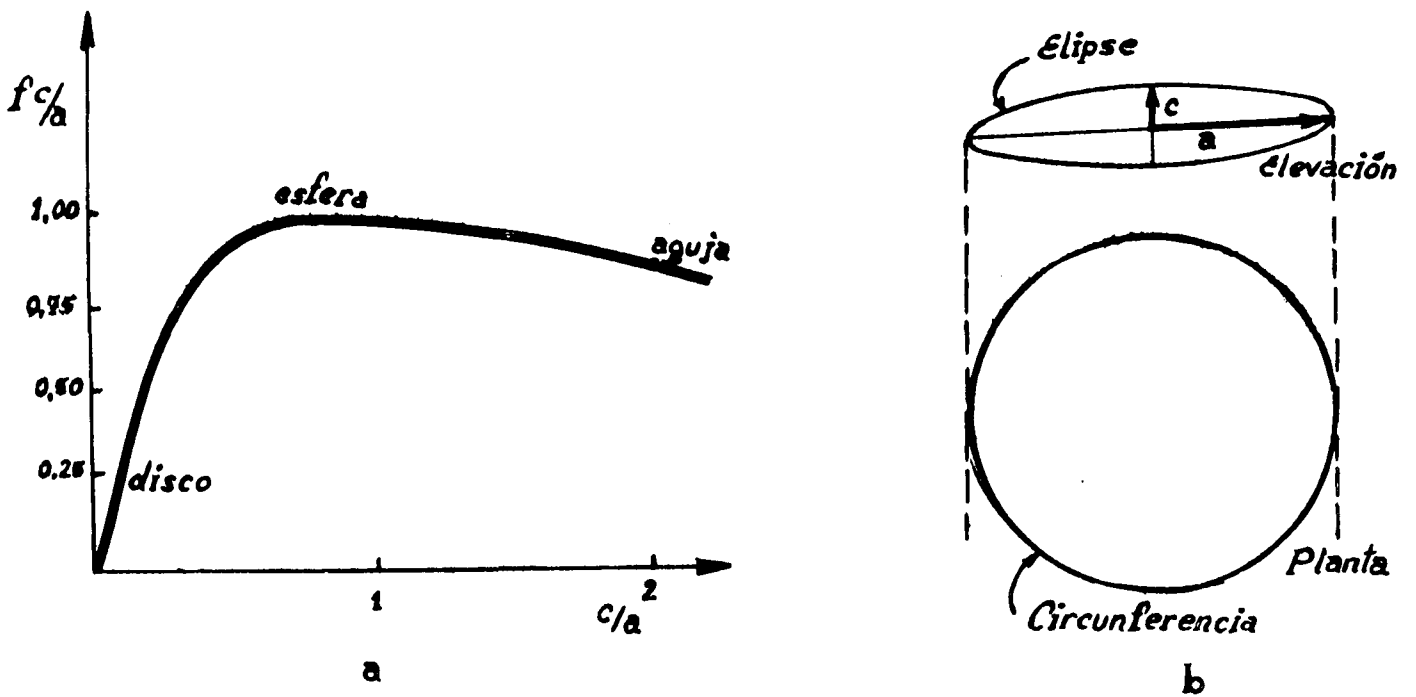


Figura V-2.

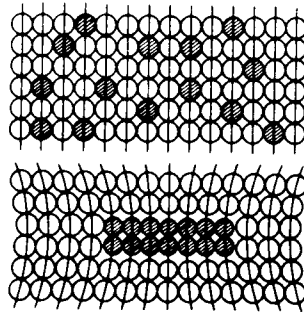


FIG. 9.11 Coherency. The upper figure represents a supersaturated solid solution of *B* atoms (dark circles) in a matrix of *A* atoms (light circles). The lower figure shows a coherent precipitate particle formed by clustering of the *B* atoms

Figura V-3.

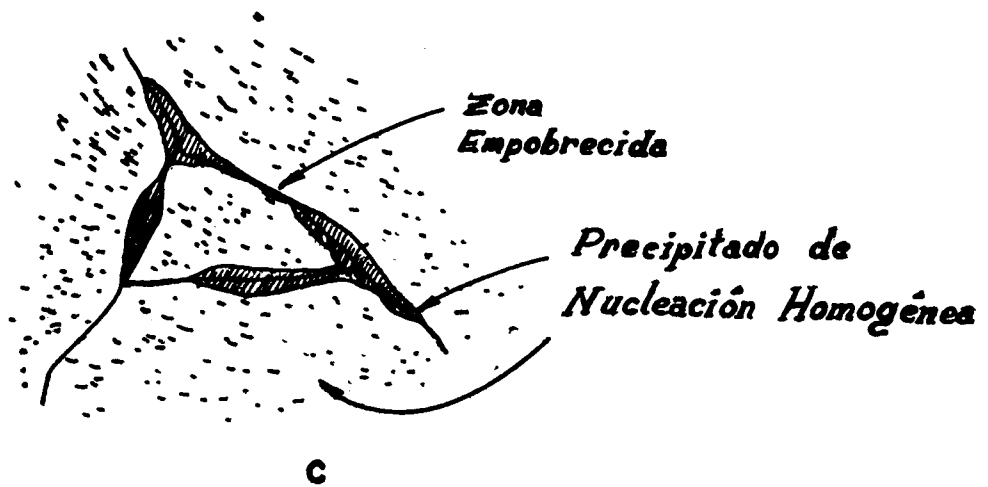
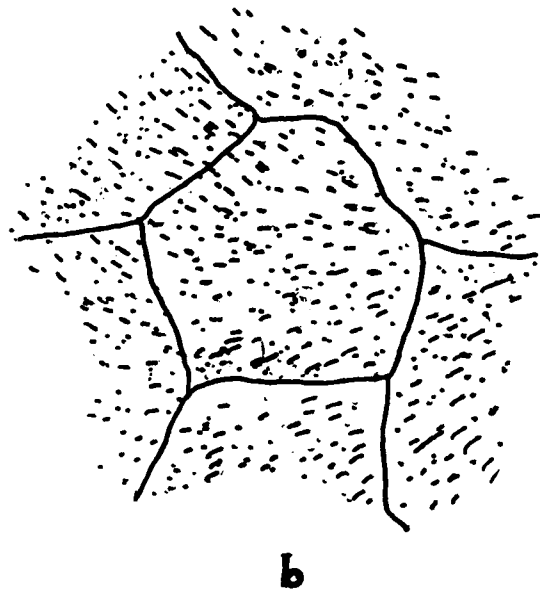
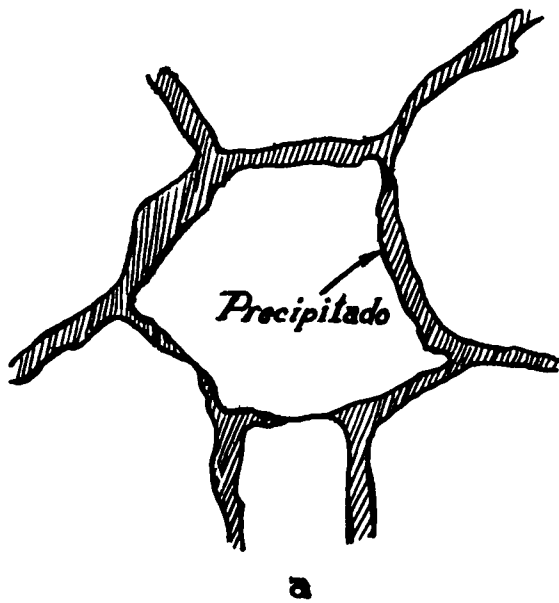


Figura V-4.

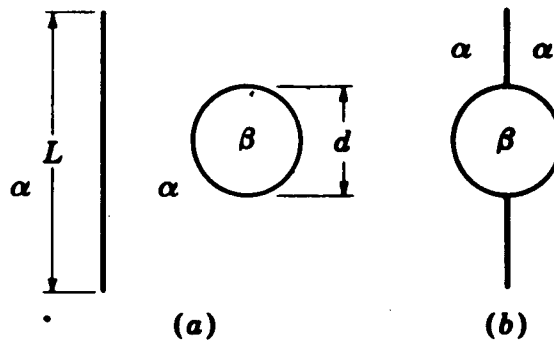


Figura V-5

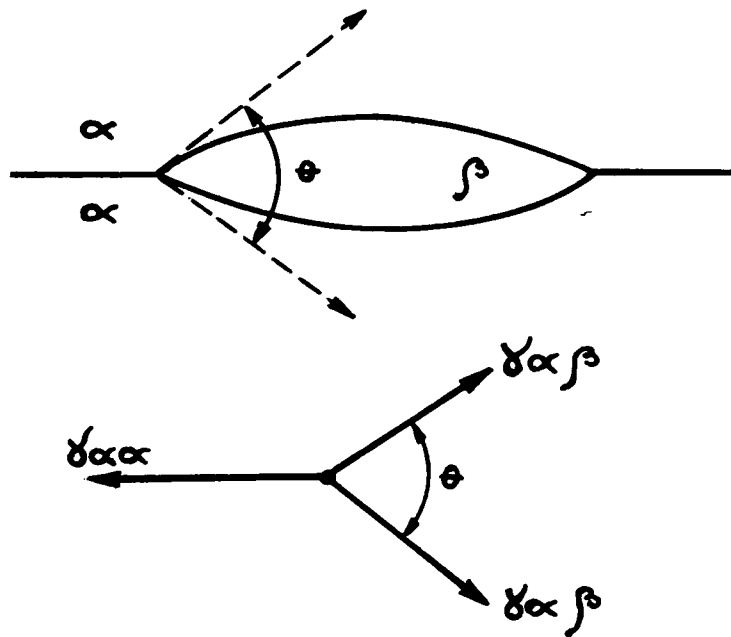


Figura 5-6

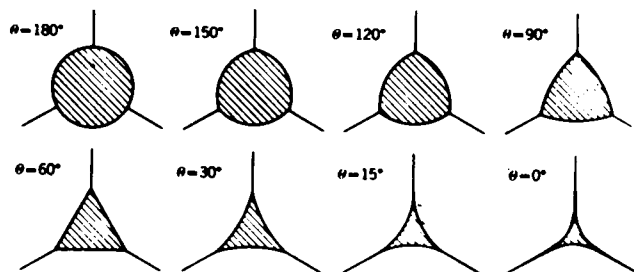


FIG. 5.9. As the dihedral angle changes, the shape assumed by a second phase located at the line of intersection of three matrix grains varies in the manner shown. (After C. S. Smith.)

Figura V-7

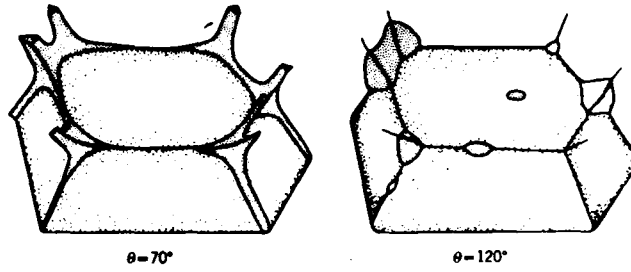


FIG. 5.10. Distribution of a second phase in the grain boundaries of a metal. For the case on the left $\theta < 70^\circ$; on the right $\theta > 120^\circ$.

Figura V-8.

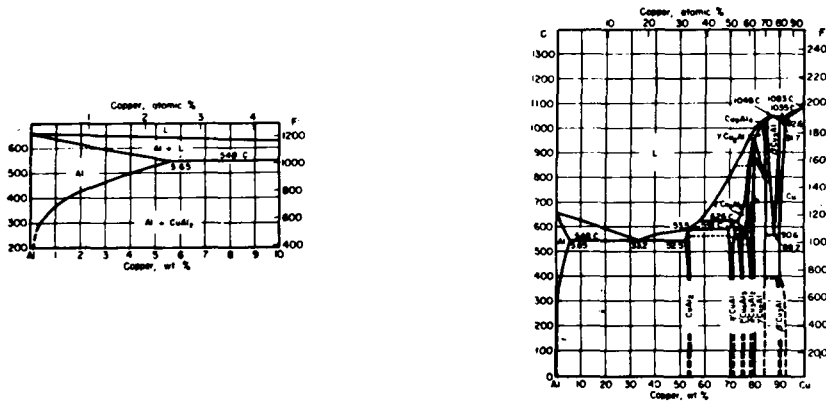


Figura V-9.

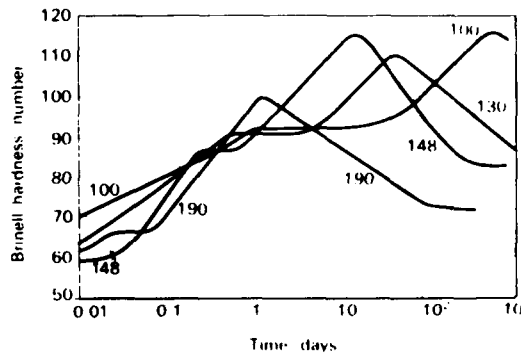


FIG. 2.2. Ageing curves for Al 4% Cu alloy at a series of temperatures (in $^\circ\text{C}$). (From M. L. V. Gayler and R. Parkhouse, *J. Inst. Metals*, 66 (1940), 67.)

Figura V-10.



Figura V-11.

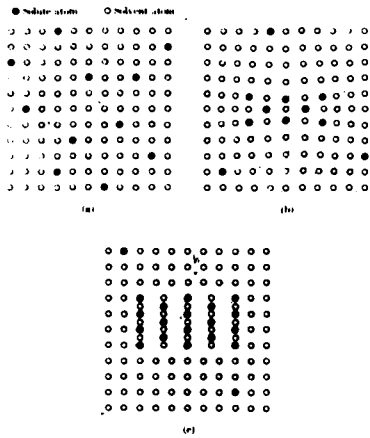


FIG. 13.6. The stages in the formation of an equilibrium precipitate. (a) Super-saturated solid solution. (b) Transition lattice coherent with the solid solution. (c) Equilibrium precipitate essentially independent of the solid solution.

Figura V-12.

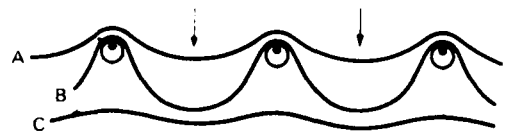


FIG. 14.3. Schematic representation of dislocations passing between widely spaced precipitates.

Figura V-13.

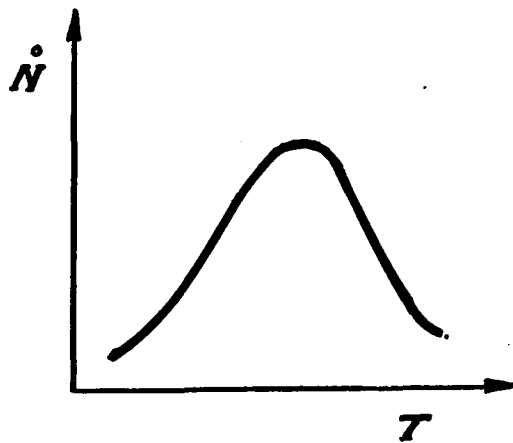


Figura V-14

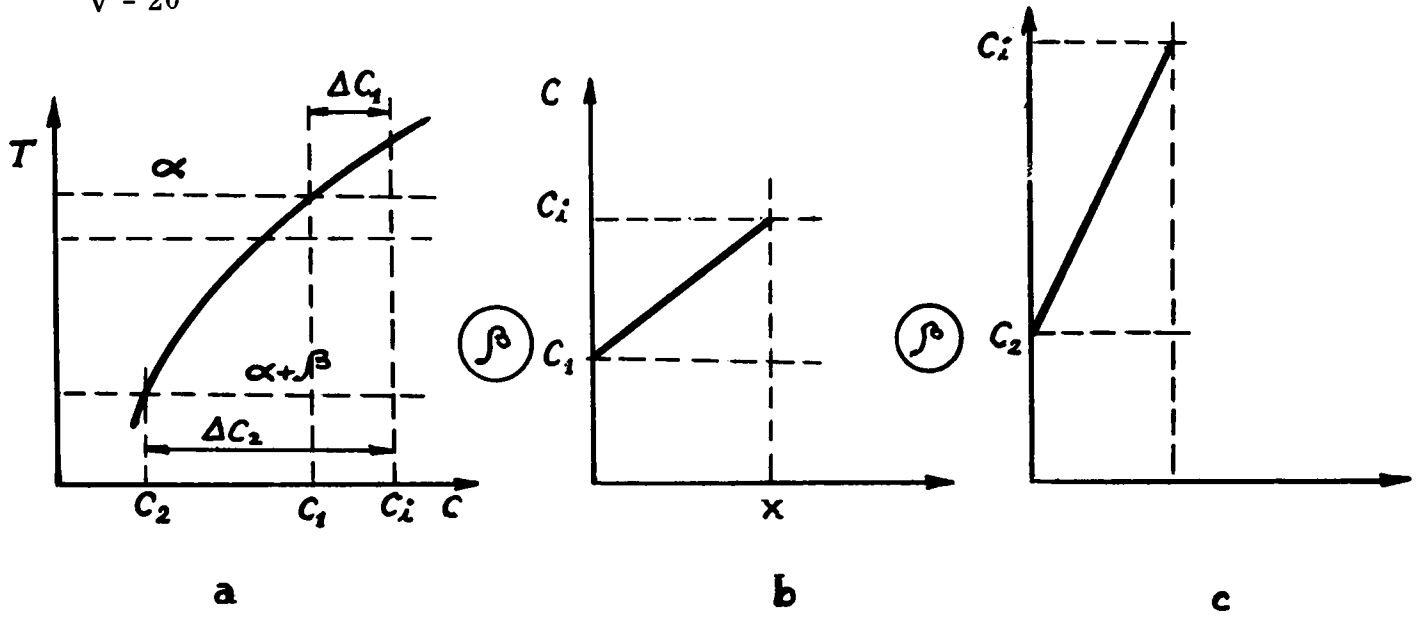


Figura V-15

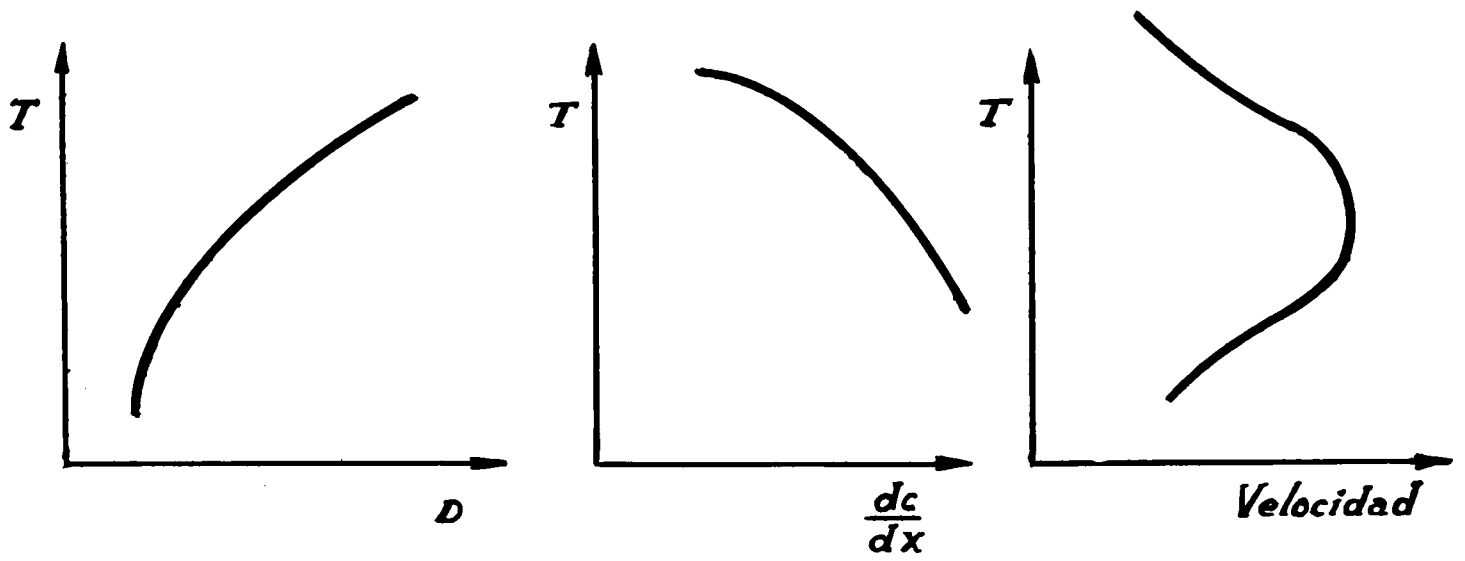


Figura V-16

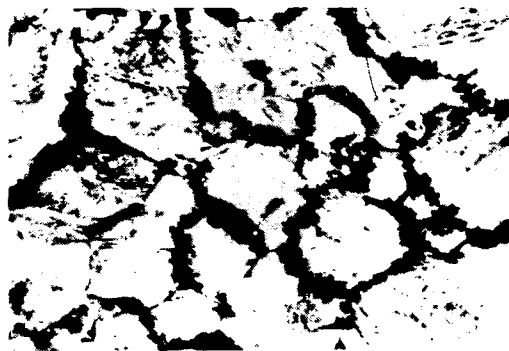


Fig. 13-8. Discontinuous precipitation at grain boundaries in a copper-2% beryllium alloy (X75). (W. D. Robertson and R. S. Bray, "Precipitation from Solid Solution," American Society for Metals, 1958.)

Figura V-17

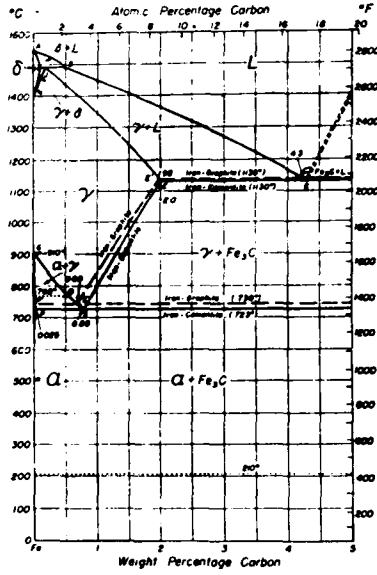


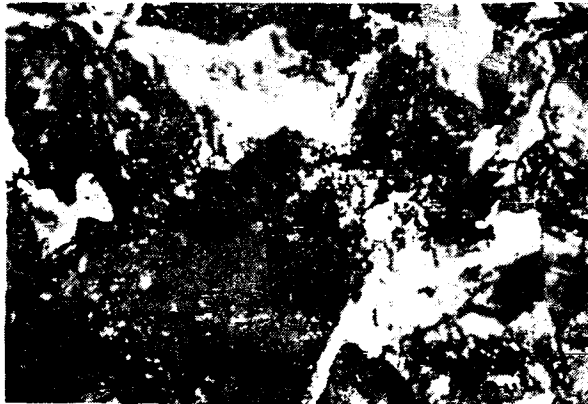
Fig. 8-30 Part of iron-carbon phase diagram. From Metals Handbook, ASM, p. 1142



Perlita gruesa

Figura V-18

Figura V-19



Perlita fina

Figura V-20.a



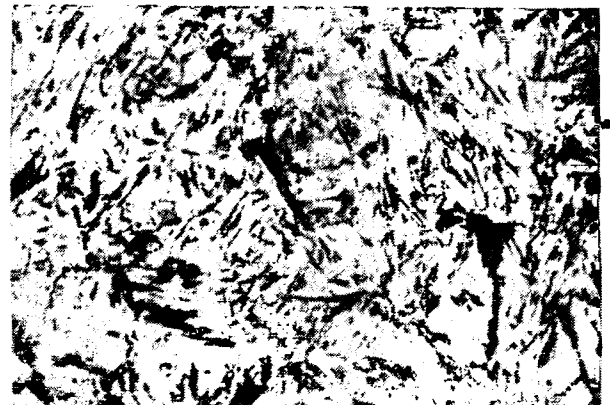
Bainita superior

Figura V-20.b



Bainita inferior

Figura V-20.c.



Martensita

Figura V-20.d.

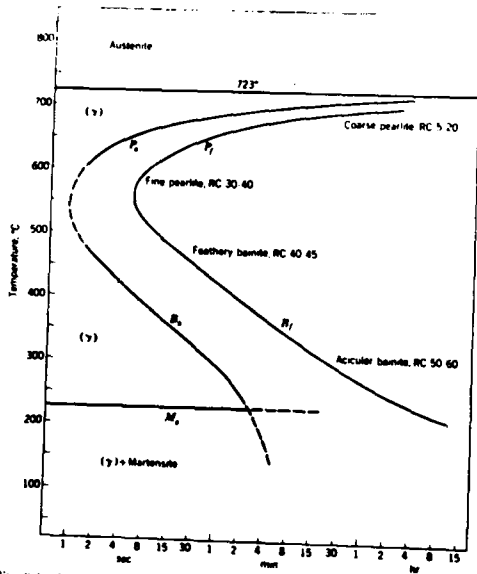


Fig. 9.2. Isothermal transformation diagram for an 0.80% C steel containing 0.76% Mn, austenitized at 900°C with a No. 6 austenite grain size.

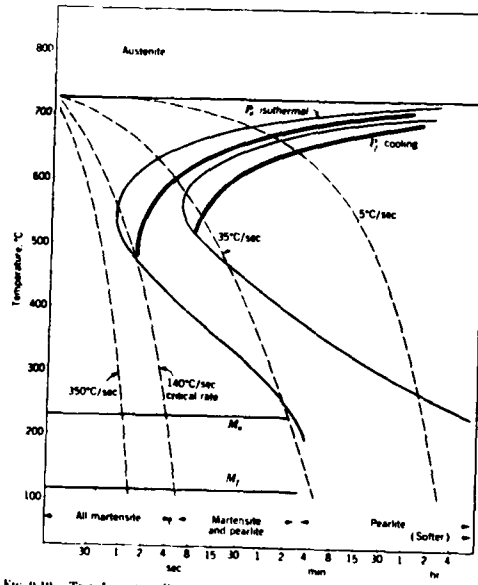


Fig. 9.10. Transformation diagram for continuous cooling (heavy P_1 and P_2 lines) of a eutectoid steel in comparison with the isothermal transformation lines. Four different cooling-rate curves are superimposed, and the structures so obtained are labeled at the bottom.

Figura V-21.

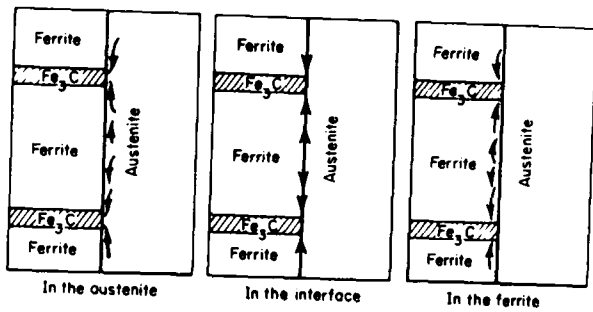


Fig. 16.9 Possible diffusion paths for carbon atoms during pearlite growth

Figura V-23.

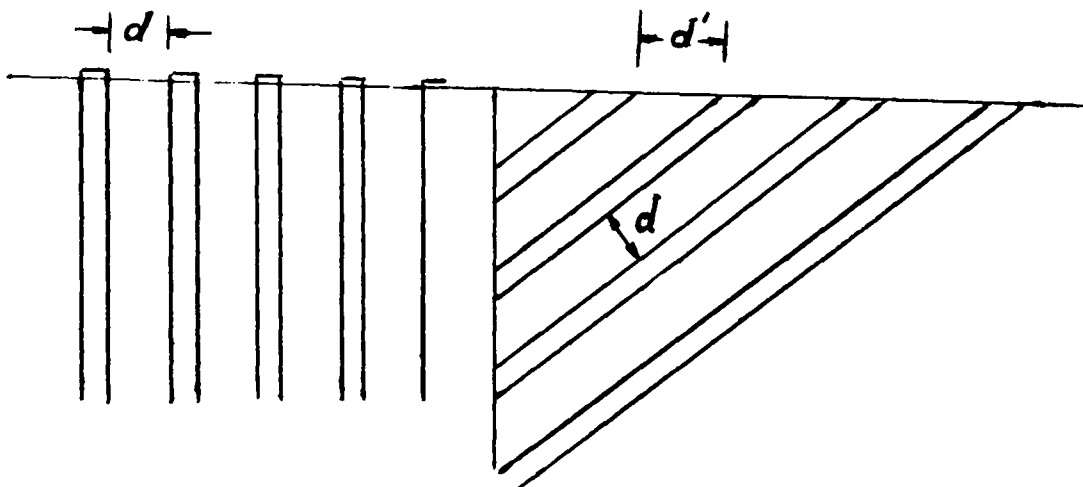


Figura V-22.

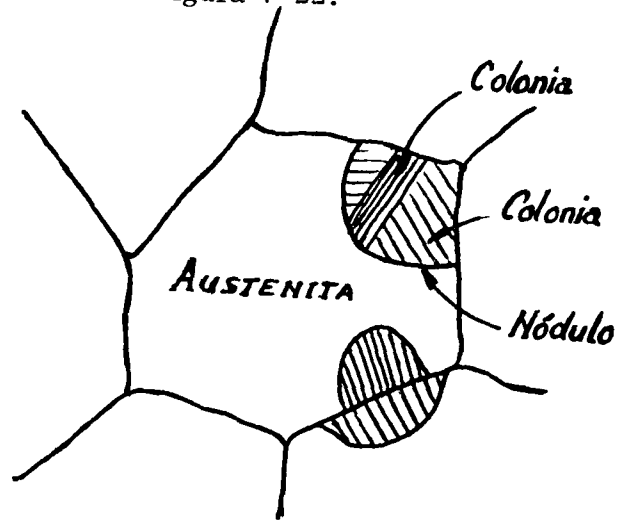


Figura V-24.

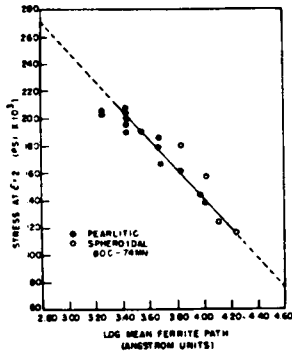


Fig. 8.29. Relationship between lamellar spacing in pearlite and hardness. From *Essays Metallurgical Deacon*, J. H. Hollomon and E. D. Jaffe, John Wiley & Sons, New York, 1917, Fig. 26, p. 83.

Figura V-26.

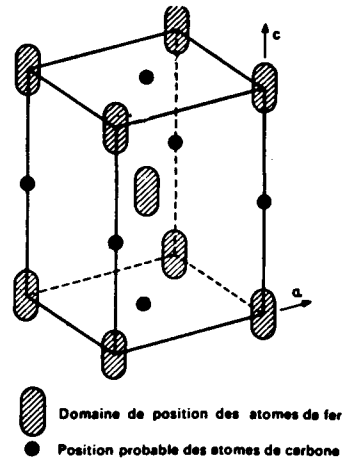


Fig. 2.30. — Structure quadratique centrée de la martensite montrant les positions équivalentes pouvant être occupées par les atomes de carbone. Toutes ces positions ne sont pas occupées dans les aciers martensitiques.

Figura V-29.

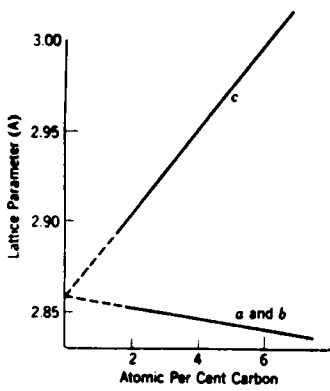


Fig. 8.6. Variation of lattice parameters of martensite with carbon content.

Figura V-30.

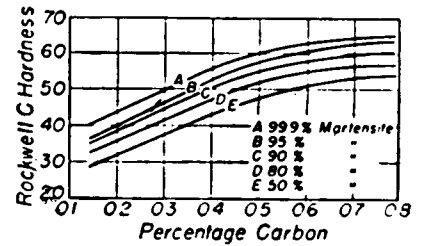


Fig. 8.8. Variation of hardness with carbon content and amount of martensite. From *Metals Handbook*, ASM, Fig. 7, p. 407.

Figura V-31.

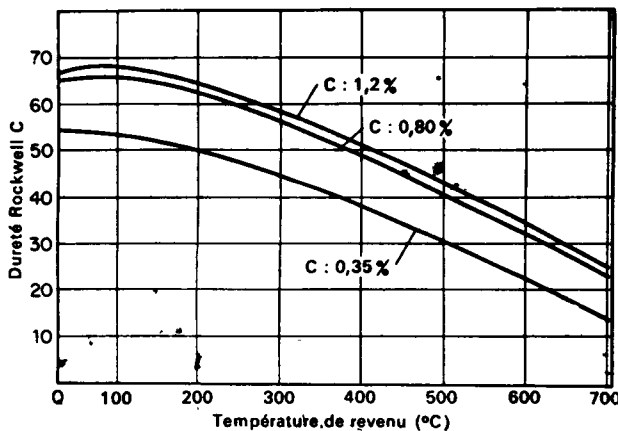


Fig. 2.33. — Adoucissement des aciers au carbone trempés puis revenus pendant 1 h à différentes températures.

Figura V-32.

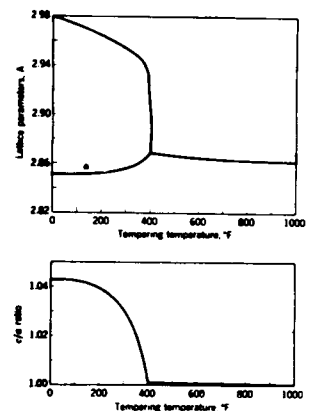


Fig. 9.13. The lattice parameters a and c and the axial ratio c/a of martensite as a function of tempering temperature. When $c/a = 1.00$, the martensite has decomposed into ferrite and a carbide phase.

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 proeutectoide. 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 hipereutectorio de 1,12% C. Igual que para el acero de 0,35% C visto anteriormente aparece una línea que limita el campo de $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ del de γ . Lo mismo que para los aceros hipoeutectoides 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 proeutectoides 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.

VI-3

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 austénico 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 austénico 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 Líders).

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 inoxidable

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 templeabilidad 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-

didadas 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 sobrevejecimiento. 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 \longrightarrow 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 en 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 A_{cm} , sin embargo entre la temperatura eutéctica y A_{1T} 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 somete 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.

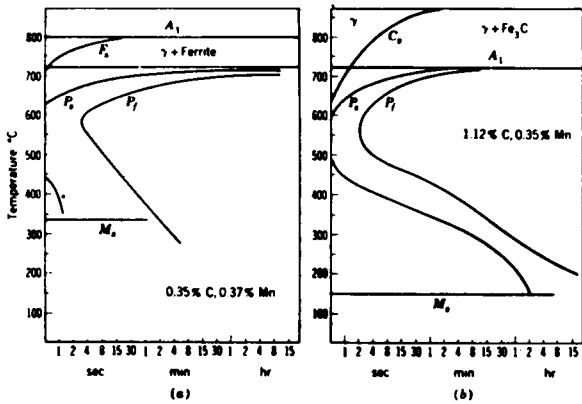


FIG. 9.8. Isothermal transformation diagrams for (a) a hypoeutectoid steel, (b) a hypereutectoid steel.

Fig. VI - 1

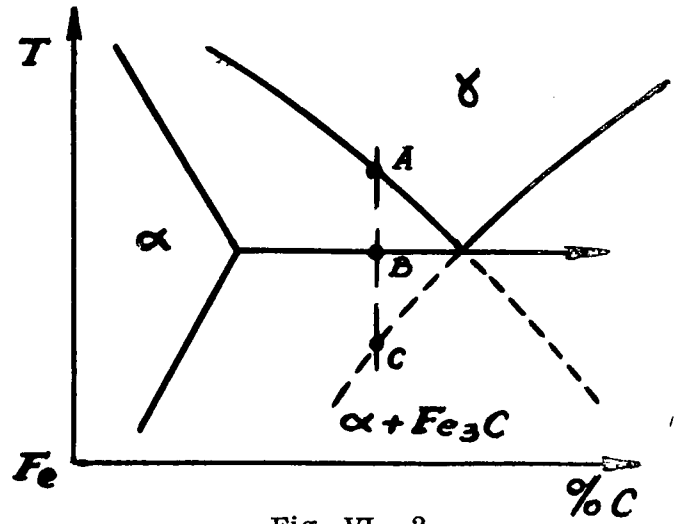


Fig. VI - 2

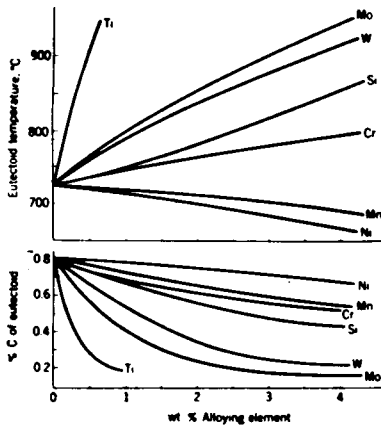


FIG. 10.1. Effect of some common alloying elements on the eutectoid temperature and the eutectoid carbon content. (Bain.)

Fig. VI - 3

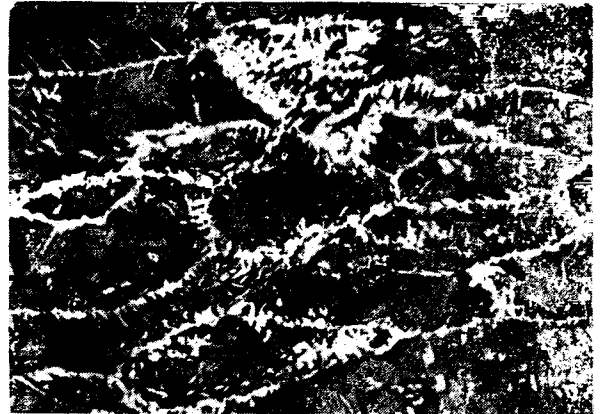


Fig. VI - 4



Fig. VI - 7

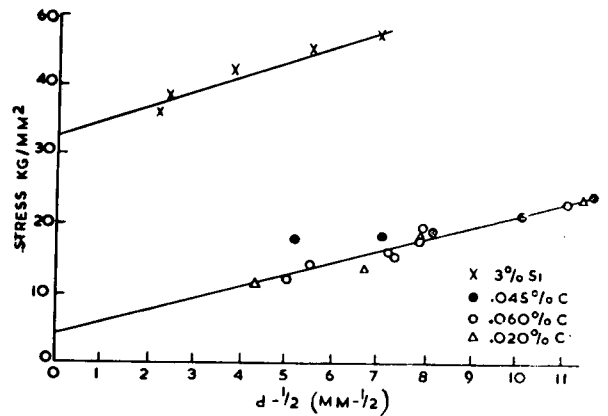


Figure 6.14. Relation between lower yield stress and grain diameter of iron alloys.

Fig. VI - 8

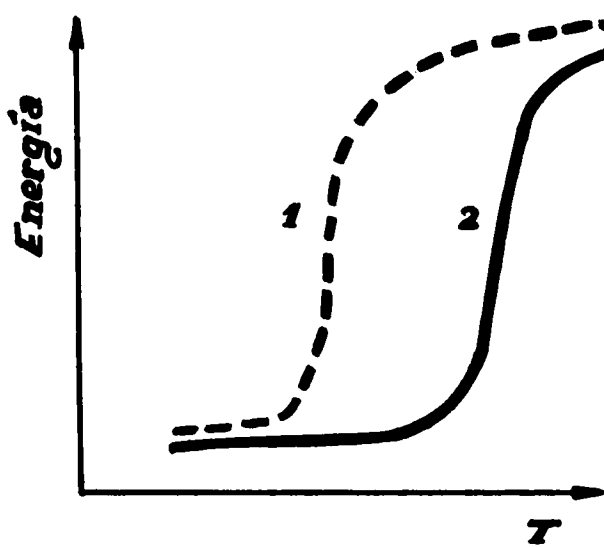


Fig. VI - 9

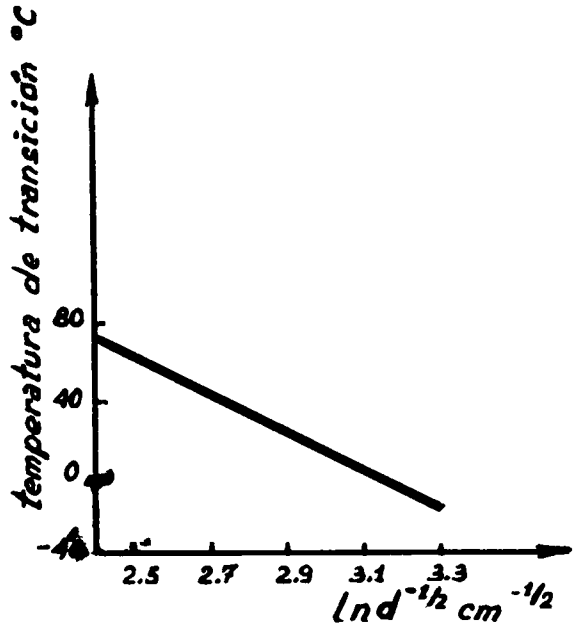


Fig. VI - 10

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)

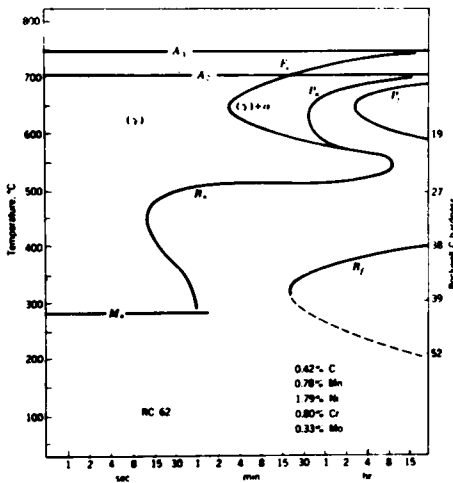


Fig. 10.4. Isothermal transformation diagram for steel AISI 4340; austenitized at 845°C; grain size No. 7 to No. 8. Rockwell C hardnesses of completely transformed structures are shown.

Fig. VI - 11

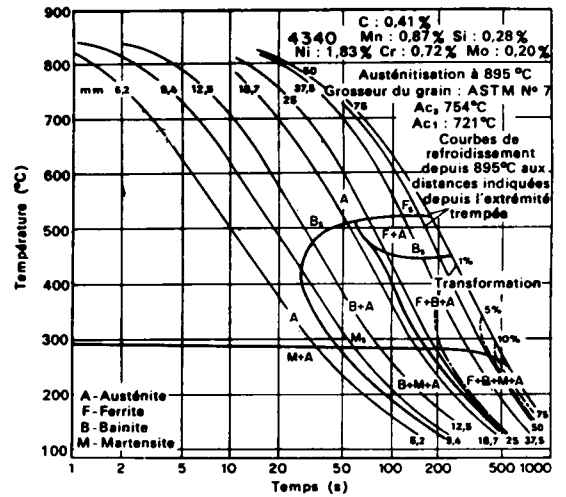


Fig. 7.8. — Diagramme de transformation en refroidissement continu de l'acier AISI 43 (Metal Progress, Sept. 1964, 106).

Fig. VI - 12

260 Structure and properties of alloys

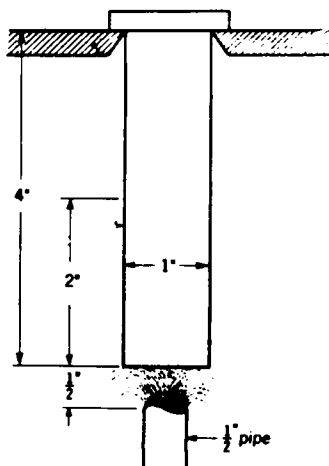


Fig. VI - 13

292 Structure and properties of alloys

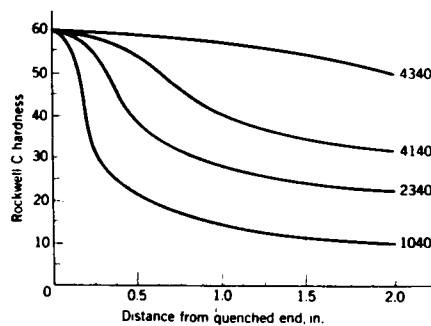


Fig. 10.5. Typical Jominy hardenability curves for four standard medium-carbon steels austenitized at 845°C (1550°F) from an initial normalized condition.

Fig. VI - 14

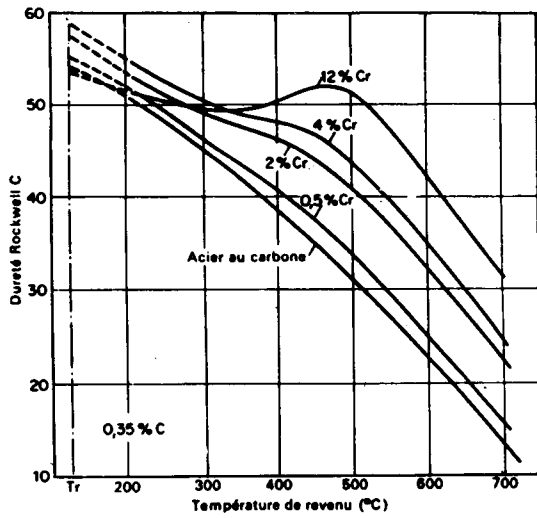


Fig. 6.11. — Influence du chrome sur le revenu après trempé d'aciers à 0,35 % C.

Fig. VI - 15

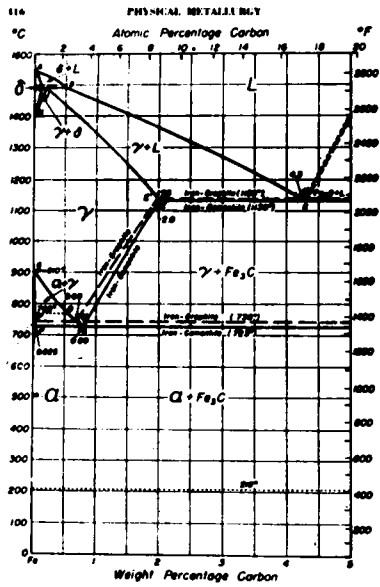


Fig. 6.30 Part of iron-carbon phase diagram. From Metals Handbook, ASM, p. 1142

Fig. VI - 17

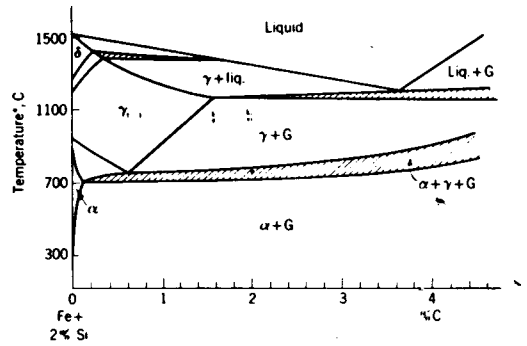


Fig. 13.1. A vertical section of the Fe-C-Si system at a constant 2% Si concentration. Crosshatched fields are three-phase areas. (Greiner, Marsh, and Stoughton.)

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

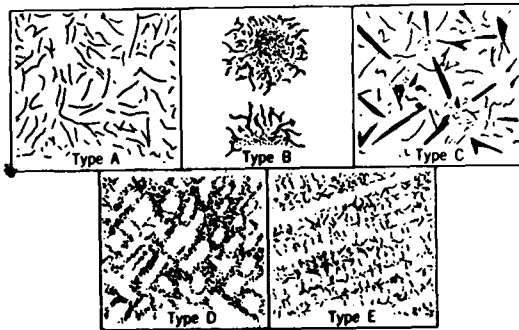
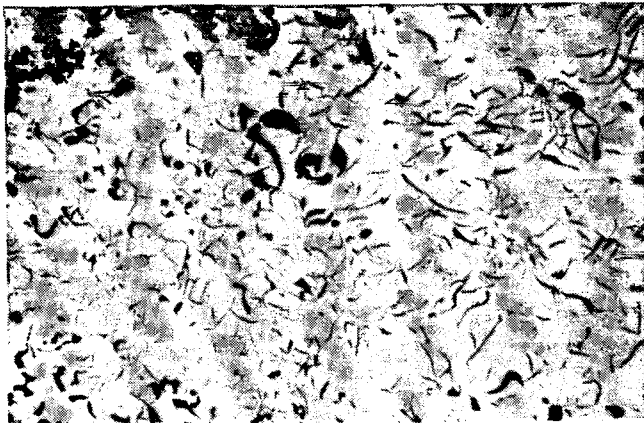


Fig. 13.4. Graphite flake types in gray cast iron according to joint recommendations of the AFA and ASTM: type A, uniform distribution, random orientation; type B, rosette groupings, randomly oriented; type C, superimposed different flake sizes, random orientation; type D, interdendritic flakes, random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

Fig. VI - 23



a



b

Fig. VI - 24

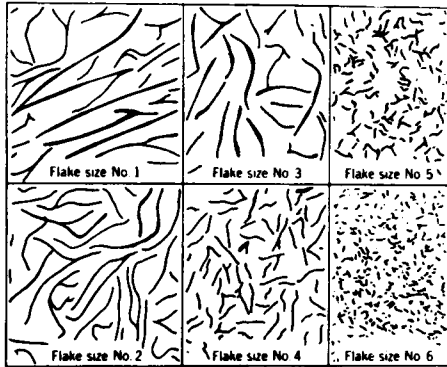


FIG. 13.5. Graphite flake size in gray cast iron according to joint recommendations of the AFA and ASTM (reduced 50% in reproduction). No. 1, longest flakes greater than 4 in. at X100; No. 2, longest flakes 2 to 4 in. at X100; No. 3, longest flakes 1 to 2 in. at X100; No. 4, longest flakes 1/2 to 1 in.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

Fig. VI - 26

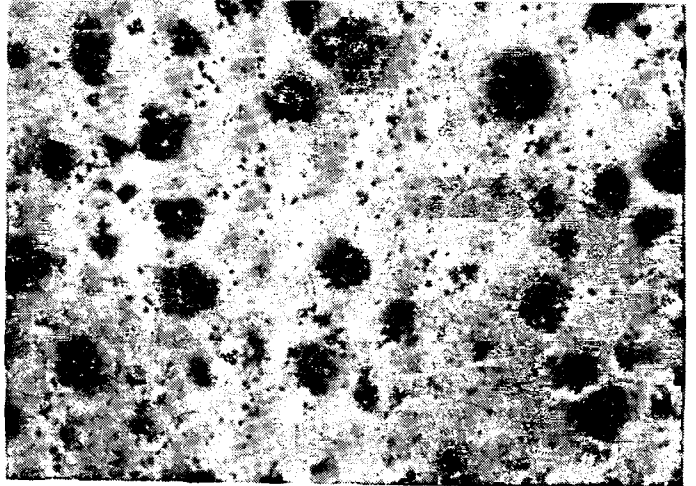


Fig. VI - 29



Fig. VI - 30

376 Structure and properties of alloys

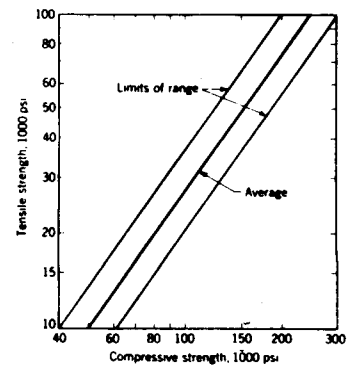


FIG. 13.8. Relation between tensile and compressive strength of gray iron. (*Metal's Eng. Quart.*, February, 1961.)

Fig. VI - 31

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

Type	% C	% Si	% P	% S	% Mn	Carbon equivalent*	Metal section, in.	Brinell hardness	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	0.25	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	0.08	0.60	3.51	...	250	19 × 10 ⁶	62,500
Class 60 (M)	2.65	2.00	0.10	0.07	0.85	3.57	...	270	19 × 10 ⁶	62,500

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

* $C + 0.3(C_{Si} + C_P)$.

† 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