

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Dependiente de la Presidencia de la Nación
GERENCIA DE DESARROLLO
Departamento de Materiales

TRANSFORMACION DE FASE

~~NOTAS COMPLEMENTARIAS~~

Dra. Alicia SARCE

Reimpresión

1988

BUENOS AIRES

1985

CAPITULO I

PROCESOS TERMICAMENTE ACTIVADOS

I.- INTRODUCCION

Los conceptos de fase, transformación de fase y equilibrio estarán constantemente presentes a lo largo del curso, por lo que serán inmediatamente definidos. Una fase es una región físicamente diferente de materia que tiene estructura cristalina y propiedades particulares que cambian al modificarse la temperatura, composición y otras variables termodinámicas. Al hablar de transformaciones o cambios de fase en un sistema nos referiremos en general a los cambios de estructura, que pueden o no estar acompañados por cambios de composición, y que se producen debido fundamentalmente a cambios de su temperatura. Cuando todas las propiedades de un sistema permanecen constantes por períodos indefinidos de tiempo, se dice que el sistema está en equilibrio.

La termodinámica es la herramienta fundamental que permite estudiar y predecir la evolución de un sistema desde un estado inicial hasta un estado final más estable, a través del estudio de la evolución de las funciones termodinámicas. En particular son importantes las funciones de estado, es decir aquellas que sólo dependen de los estados inicial y final del sistema y no de la forma en que se haya pasado de uno al otro.

Una de estas funciones de estado que permite caracterizar un sistema o fase es la energía interna.

La variación de energía interna de un sistema que efectúa una transformación es igual a la variación total de calor absorbido por el sistema durante la transformación ($\int q$) menos el trabajo total realizado durante la misma ($\int w$), es decir:

$$dU = (\int q - \int w) \quad (1)$$

Si se considera que un sistema gaseoso debe expandirse efectuando trabajo contra la presión atmosférica, es :

$$\delta W = p dU \quad (2)$$

Si un cambio de temperatura dT de un sistema cuyo volumen se mantiene constante lleva asociado una variación de energía interna dU , de las expresiones (1) y (2) resulta:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = C_v$$

donde C_v es la capacidad calorífica a volumen constante.

De la misma forma, si un cambio se efectúa a presión constante, la capacidad calorífica a presión constante del sistema (C_p) resulta:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} (U + pV)_p = C_p \quad (3)$$

Dado que U , p y V son funciones de estado, su suma también lo es. Esta nueva función de estado $(U + pV) = H$ se denomina entalpía del sistema.

La expresión (3) puede entonces escribirse como:

$$\left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P$$

La entalpía, dado que está ligada a transformaciones hechas a presión constante, es una función de estado más útil que la energía interna para el estudio de transformaciones en metales en los cuales la presión se mantiene constante. En las transformaciones en estado sólido realizadas a $p = \text{cte.}$, se cumple, además que la variación de volumen que se produce es muy pequeña, por lo que:

$$dH /_{p, \text{ sólidos}} = (dU + pdV + Vdp)_{p, \text{ sólidos}} \approx dU /_{p, \text{ sólidos}}$$

Es decir, la variación de la entalpía que acompaña una transformación en un sólido hecha a presión constante es aproximadamente igual a la variación de energía interna correspondiente.

Los procesos o cambios que sufre un sistema puede producirse en forma reversible o irreversible. Un proceso es reversible cuando puede invertirse exactamente hasta el estado inicial.

Para ello el sistema debe estar en todo momento del proceso infinitamente próximo al equilibrio. Si $\int q_{rev.}$ es la cantidad de calor absorbida o entregada al sistema en forma reversible durante una transformación a temperatura T , puede definirse otra función de estado, la entropía como:

$$dS = \frac{\int q_{rev.}}{T}$$

Un proceso espontáneo es irreversible, porque todo proceso espontáneo se produce para llevar el sistema a un estado final más estable o de equilibrio.

Dado que, para todo cambio de estado se cumple que:

$$\int q_{rev.} > \int q_{irrev.}$$

resulta que para toda transformación la variación neta de entropía es:

$$dS_{sist.} + dS_{medio} = dS_{neta} \geq 0 \quad (4)$$

donde la igualdad vale para procesos reversibles.

La ecuación (4) indica que cualquier proceso espontáneo va acompañado de un incremento en la entropía total del sistema y que, dada la igualdad para procesos reversibles, la en-

entropía es un máximo en el equilibrio. Esta última proposición constituye el segundo principio de la termodinámica.

Todo proceso espontáneo lleva, entonces, al sistema a un estado de mayor entropía que el estado inicial.

Si se puede calcular la entropía de un sistema es posible predecir hacia dónde evolucionará el sistema y dónde se alcanzará el equilibrio. Sin embargo, el cálculo del cambio neto de entropía es, la mayor parte de las veces, muy difícil.

Es por ello conveniente considerar otras funciones de estado cuyas variaciones son más simples de calcular. Estas funciones son los potenciales termodinámicos y entre ellos la energía libre de Gibbs (G), definida como:

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

Consideremos un pequeño cambio dG:

$$\begin{aligned} dG &= dU + PdV + VdP - TdS - SdT = \\ &= dU + PdV + VdP - \delta Q_{rev.} - SdT = \\ &= (\delta Q - \delta W) + PdV + VdP - \delta Q_{rev.} - SdT = \\ &= \delta Q + VdP - \delta Q_{rev.} - SdT \end{aligned}$$

En un proceso realizado a T y p constantes resulta:

$$dG /_{T,p} = \delta Q - \delta Q_{\text{rev.}} \leq 0$$

Esta relación indica que la función de Gibbs de un sistema mantenido a presión y temperatura constante decrece para cualquier cambio espontáneo y toma un valor mínimo en el equilibrio.

El equilibrio que alcanza un sistema puede ser estable o metaestable (Fig. 1). Un sistema está en equilibrio estable cuando su energía libre de Gibbs (en adelante energía libre) tiene el valor más bajo posible compatible con las condiciones externas impuestas (estado A caracterizado por G_A).

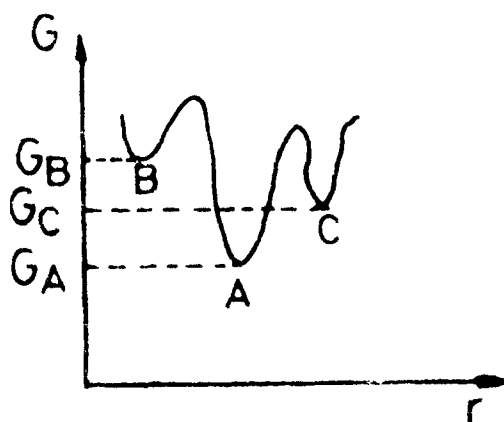


Figura 1

Los estados para los cuales G es un mínimo en el sentido matemático, pero que es numéricamente mayor que el asociado a la configuración estable, son metaestables (estado B y C caracterizados por las energías libres G_B y G_C).

Todo sistema está siempre en una configuración estable o metaestable. Cualquier pequeña fluctuación que lo sacara de ellas haría aumentar su energía libre y aparecería una fuerza mayor que se opondría al cambio.

II.- VELOCIDAD DE LAS REACCIONES

Cualquier rearrreglo de átomos, iones o moléculas de un sistema que lo lleva desde una configuración metaestable a otra de más baja energía libre se denomina transformación, reacción o transición.

El producto de una transformación no es necesariamente un estado estable; puede ser otro estado metaestable, y es posible de esta forma pasar por una sucesión de estados metaestables hasta llegar a uno estable.

El resultado macroscópico de una transformación es conseguido por la repetición de uno o más procesos atómicos básicos, y la evolución de la transformación en función del tiempo constituye la cinética de la transformación.

La comparación de las cinéticas de transformación observadas experimentalmente con aquellas cinéticas derivadas sobre las bases de modelos propuestos, es un poderoso medio de dilucidar sobre los procesos atómicos elementales involucrados en una transformación.

Este proceso elemental puede variar desde el movimiento independiente de un único átomo, como en uno controlado por difusión, a mecanismos complicados que implican la acción cooperativa de muchos átomos.

De las partículas que forman un sistema que se transforma, sólo una pequeña fracción de ellas está realmente involucrada en el proceso de transformación en un instante dado. Es decir, siempre hay algunas partículas que están en el estado inicial, otras que ya han pasado al estado final, y otras, esa fracción pequeña, que realmente están pasando del estado inicial al final.

Para que se produzca en forma espontánea una transformación desde un estado inicial, caracterizado a la temperatura T y presión p , por la energía libre G_I a un estado final caracterizado por la energía libre G_F es necesario que $\Delta G = G_F - G_I < 0$ (Fig. 2)

///.

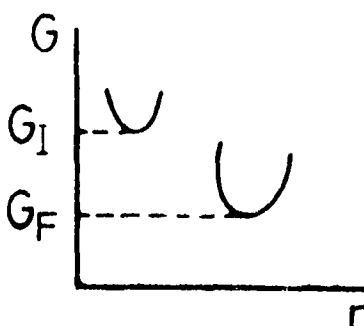


Figura 2

El valor ΔG es llamado fuerza impulsora (driving-force) de la transformación.

El hecho de que los estados inicial y final de una transformación sean de equilibrio (metaestable-metaestable, o metaestable-estable respectivamente) permite aplicar a los mismos la termodinámica clásica y la mecánica estadística. Estas disciplinas no pueden aplicarse, en cambio, para caracterizar los estados intermedios que no son de equilibrio. Dos métodos han sido propuestos para describir esos estados intermedios: uno es el de tratar a la transformación como un problema de muchos cuerpos y otro, es el de aplicar la termodinámica de procesos irreversibles. Dado que ambos tratamientos son extremadamente difíciles, se ha propuesto un método aproximativo que es el denominado del cuasi-equilibrio. En la aproximación del cuasi-equilibrio se supone que uno de los estados intermedios es de cuasi-equilibrio y allí las funciones termodinámicas tienen valores únicos.

Ese estado de cuasi-equilibrio es llamado estado de transición. El problema cinético es así reducido al análisis del equilibrio entre átomos en el estado inicial y en el estado de transición. El primer paso del método de cuasi-equilibrio es el de definir el estado de transición.

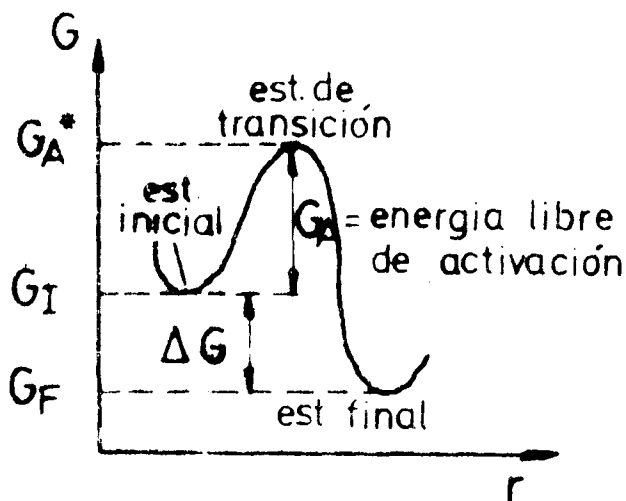


Figura 3

Dado que los estados inicial y final (Fig.3) son de equilibrio, están caracterizados por valores de energía libre que corresponden a mínimos.

Estos dos mínimos deben estar, por lo tanto, separados por un valor máximo G_A^* de energía libre. La configuración asociada a ese máximo de energía libre es llamada configuración o estado de transición, o también estado activado. Un átomo que tiene la energía libre correspondiente G_A^* es inestable, es decir, o bien puede volver al estado inicial, o

bien puede pasar al estado final, completándose así la reacción. Para que un átomo tome parte en una transformación es necesario que alcance el estado activado, es decir, es necesario que tenga, por lo menos, una energía libre disponible igual a $G_A = (G_A^* - G_T)$. G_A es llamada energía libre de transición o energía libre de activación.

La distribución de energía libre de las partículas de un sistema abarca un amplio espectro. Dentro de éste, hay siempre algunas partículas que tienen valores de energías libres mayores o iguales a G_A , que podrán pasar al estado final. Aquellas, que en un dado instante no alcancen ese valor de energía libre, deberán esperar a incrementarlo a través de fluctuaciones térmicas antes de pasar al estado final. Este tipo de proceso se denomina activación térmica, y la transformación asociada se dice térmicamente activada.

De lo analizado hasta aquí se desprende que la velocidad de una transformación térmicamente activada depende fuertemente de la energía libre de activación y de la distribución de la energía térmica de los átomos. Este modelo del cuasi-equilibrio, por otra parte, permite explicar ciertas observaciones experimentales.

a) Los estado inicial y final coexisten durante la transformación y sólo una pequeña fracción de partículas está en el proceso de cambio.

b) De la curva de la Fig. 3 puedo verse claramente que G_A y ΔG son independientes. Si bien es necesaria la existencia de una fuerza impulsora para que una reacción se produzca, la velocidad de ésta puede ser alterada sin modificar la primera. Basta con modificar, por ejemplo la energía libre de activación correspondiente.

Si bien el concepto de energía libre de activación surge naturalmente del concepto de estados de equilibrio inicial y final, es más conveniente hablar en términos de energía de activación y entropía de activación. Estas últimas están relacionadas a la energía libre de activación a través de:

$$G_A = U_A - T S_A$$

Con los elementos introducidos hasta aquí es posible obtener una expresión general para la velocidad de una transformación que involucre sólo un proceso atómico básico caracterizado por una única energía de activación U_A . Esta velocidad de la transformación puede medirse por la fracción y (t) del número total de partículas que alcanzan la configuración final en la unidad de tiempo. Esta velocidad es proporcional a:

a) La frecuencia ν con la cual las partículas intentan pasar a la fase final. En sólidos esta frecuencia es equivalente a la frecuencia de vibración ν .

b) La fracción de partículas que en el estado inicial tienen la energía suficiente como para sobrepasar la barrera de energía U_A . Esa fracción es proporcional a $e^{-U_A/kT}$.

c) La probabilidad p de que durante el tiempo en que una partícula cumple con los requisitos energéticos, se satisfagan otras condiciones geométricas necesarias para que pueda producirse el cambio.

Así, a una temperatura $T = \text{cte.}$, la velocidad de la reacción es:

$$v_T \equiv \left(\frac{dy(t)}{dt} \right)_T = p \, \nu \, e^{-U_A/kT}$$

La probabilidad p puede expresarse simplemente por $p = e^{S_A/kT}$ y, por lo tanto la velocidad resulta:

$$(4) \quad v_T \equiv \left(\frac{dy(t)}{dt} \right)_T = \nu \, e^{S_A/kT} \, e^{-U_A/kT} = A(T) \, e^{-U_A/kT}$$

La ecuación (4) es conocida como ecuación de Arrhenius y, a partir de ella, se determinan experimentalmente los parámetros que permiten caracterizar una transformación de fase.

III.- CINETICA DE LAS TRANSFORMACIONES

La mayor parte de los sistemas o aleaciones metálicas están formadas por una mezcla de fases y las transformaciones en estas aleaciones ocurren por el crecimiento de una o más fases a expensas de las otras.

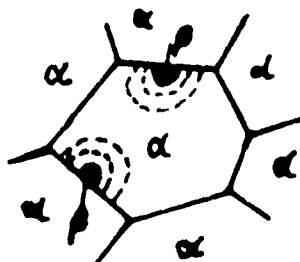


Figura 4

Consideremos una fase inicial α , en la cual empieza a crecer una nueva fase β (Fig.4). La transformación $\alpha \rightarrow \beta$ involucra la formación de pequeños dominios de fase final, y el posterior movimiento de los bordes de esos dominios.

El proceso de formación de los nuevos dominios se conoce con el nombre de nucleación, y el avance de los bordes de esos dominios, o interfases, con el nombre de crecimiento. La velocidad de una transformación de fase que se produce por nucleación y crecimiento, depende de la velocidad de nucleación y de crecimiento de cada dominio y del efecto de interferencia mútua entre dominios vecinos por "choque" directo de los mismos o por competición para "tomar" átomos de la fase inicial.

Experimentalmente se encontró que una ecuación de la forma general:

$$\left(\frac{dy(t)}{dt} \right) = k_1^n t^{n-1} (1-y(t)) \quad (5)$$

donde k_1 y n son constantes ajusta bien las curvas de cinética de crecimiento de una gran variedad de reacciones en metales. Además muchas ecuaciones teóricas obtenidas para casos particulares pueden ser reducidas a la expresión anterior para valores específicos de k_1 y n .

De la ecuación (5) puede verse que, para tiempos muy cortos, la velocidad de la transformación es pequeña, es decir, la transformación empieza lentamente, aumenta hasta alcanzar un valor máximo y luego comienza a decrecer como consecuencia de la disminución del factor $(1-y(t))$ debido al crecimiento de la fracción transformada $y(t)$.

Suponiendo k_1 y n constantes, independientes de y y t , es posible integrar la ecuación (5):

$$\int \frac{dy}{(1-y)} = k_1^n \int t^{(n-1)} dt$$

$$\ln \frac{1}{(1-y)} = \frac{k_1^n}{n} t^n \quad (6), \text{ ó bien}$$

$$y = (1 - e^{-(kt)^n}) \quad (7)$$

Esta ecuación, que permite conocer la fracción transformada en función del tiempo, se conoce con el nombre de ecuación de Johnson-Mehl. La representación general da una curva tipo S (Fig.5), y, para cada transformación la forma exacta depende de los parámetros n y k .

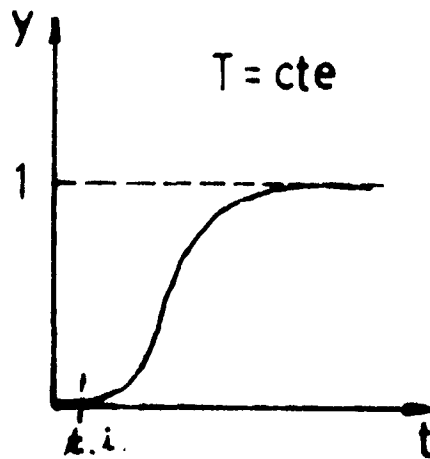


Fig.5

El intervalo de tiempo que transcurre hasta que se inicia la transformación se denomina período o tiempo de incubación (t_i)

Tomando nuevamente $\ln$ en la ecuación (6) resulta:

$$\ln \ln \frac{1}{(1-y)} = A + n \ln t$$

lo que permite, graficando $\ln \ln \frac{1}{1-y}$ en función de $\ln t$ obtener n . Curvas con el mismo valor de n se llaman isocinéticas. El exponente n está relacionado con el proceso de nucleación, dado que su valor indica el lugar en el cual se produce la nucleación de la nueva fase. Por ejemplo, para la nucleación de una nueva fase β en un policristal inicialmente en fase α , existen cuatro sitios preferenciales (Fig.6).

- 1.- interior de los granos
- 2.- superficie de unión entre 2 granos
- 3.- línea o borde en el cual se juntan 3 granos
- 4.- vértice en el cual se juntan 4 granos.

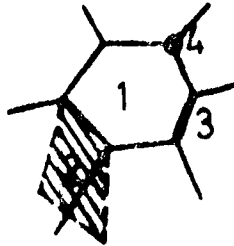


Figura 6

Valores típicos de n son los dados en la tabla

n	nucleación on
4	azar
3	vértice
2	borde
1	superficie

El tipo de nucleación en lugares preferenciales de un polioristal se denomina nucleación heterogénea, para diferenciarla de la llamada homogénea, en la cual los núcleos se forman completamente al azar.

Una condición para que exista nucleación homogénea es que cada pequeño volumen que se considere en la fase inicial sea estructuralmente, químicamente y energéticamente igual a cualquier otro. Esto sólo es posible si la aleación es químicamente homogénea y libre de imperfecciones estructurales. En la realidad, dado que los metales contienen muchas imperfecciones como bordes de grano, dislocaciones, precipitados, es prácticamente imposible obtener nucleación homogénea.

BIBLIOGRAFIA

- 1.-"Propiedades Termodinámicas" . J. Brophy - R. Rose. - J. Wulff. Vol. II de la colección "Introducción a la ciencia de los Materiales" Editorial Limusa - Wiley S.A. México - 1968.
- 2.-"The kinetics of phase transformations in metals". J. Burke - Pergamon Press - London 1965.

CAPITULO II

RECRISTALIZACION

I.- INTRODUCCION

Cuando un metal es deformado a una temperatura baja respecto de su punto de fusión (trabajado en frío), la energía gastada para deformarlo aparece, en su mayor parte, en forma de calor. Una fracción finita, por otra parte, queda acumulada en el metal como energía de deformación asociada a varios defectos de la red creados por la deformación.

La cantidad de energía acumulada depende del proceso de deformación y de otras variables como por ejemplo, composición del metal y temperatura de deformación, pero en general varía entre un bajo % hasta aproximadamente 10%. Esa energía acumulada en el metal, hace que la energía libre del metal deformado sea mayor que la del mismo metal recocido. Dada la complejidad del estado deformado, la vuelta al estado inicial (recocido) debe hacerse a través de diferentes y sucesivas reacciones, muchas de las cuales involucran el movimiento de átomos o vacancias que son extremadamente lentos a temperatura ambiente. Por ello, para que la vuelta al estado no deformado se produzca en un tiempo razonable y pueda ser detectado convenientemente es necesario calentar el metal.

Una información sobre los fenómenos que ocurren cuando un metal deformado es recocido puede ser obtenida a través de un estudio de la liberación de energía acumulada. Dos métodos de trabajo son los más utilizados: el anisotérmico y el isotérmico.

En el método anisotérmico el metal es calentado continuamente y la liberación de energía es medida en función de la temperatura. Una forma de conocer la liberación de energía es medir la diferencia en la potencia requerida para calentar, a la misma velocidad, dos muestras similares, una deformada previamente en frío y otra sin deformar que es tomada como patrón.

Durante el calentamiento la muestra deformada sufre reacciones que liberan calor y disminuyen la potencia requerida. La medida de la diferencia de esa potencia es una evidencia directa de la velocidad a la cual el calor es liberado en la muestra previamente deformada en frío. La curva general que se obtiene es la mostrada en la Fig.1.

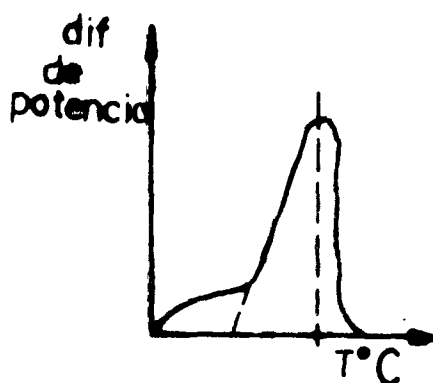


Figura 1

En el método isotérmico la energía liberada por el metal deformado es medida durante un recocido isotérmico, generalmente con un microcalorímetro.

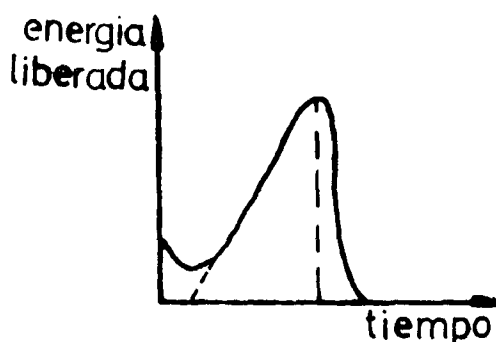


Figura 2

Una curva típica es mostrada en la Fig.2.

Las curvas mostradas en las dos figuras presentan un máximo bien marcado, que corresponde a una gran liberación de energía. La observación metalográfica de probetas preparadas a partir de las muestras recocidas en la región del máximo para cada uno de los tratamientos analizados muestra un fenómeno particular. Esas grandes liberaciones de energía se producen simultáneamente con la aparición de un conjunto de nuevos cristales, (Fig.3) libres de deformación, que crecen a expensas del cristal deformado. El proceso de aparición de ese conjunto de granos nuevos, libres de deformación es llamado recristalización. Además de los máximos mayores, ambas curvas presentan otro máximo más

pequeño, ubicado a la izquierda de la línea de puntos.

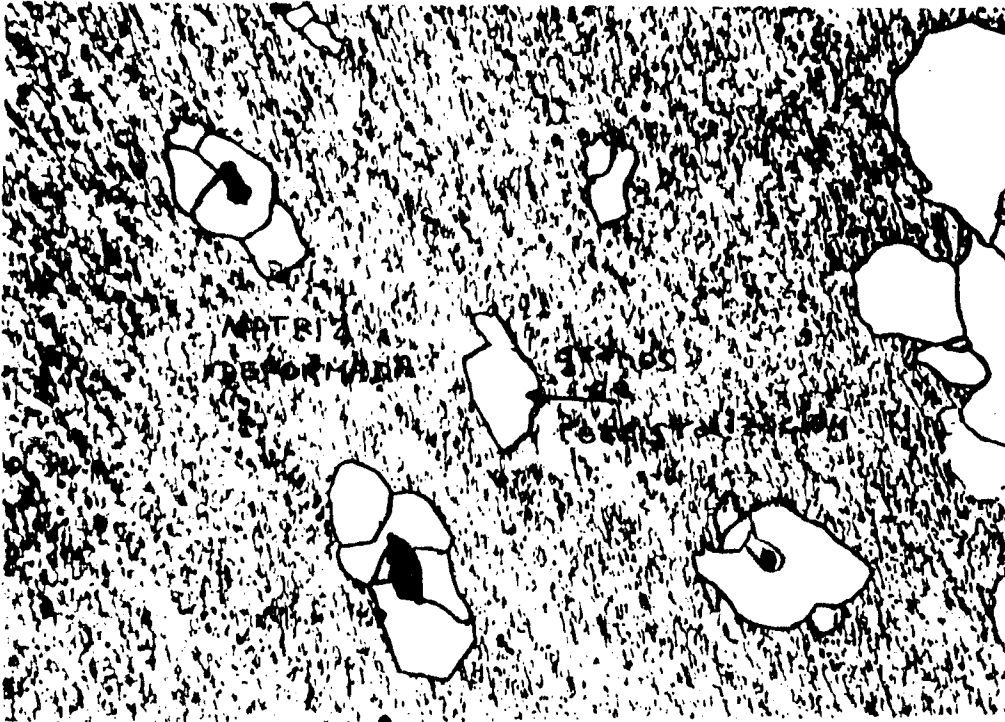


Figura 3

El área encerrada entre esos máximos menores y las líneas de puntos representa una energía liberada no asociada a la recristalización del material. En la curva anisotérmica esta liberación de energía empieza a temperaturas inferiores a aquellas a las cuáles comienza la recristalización. Similarmente en la curva isotérmica comienza al inicio del ciclo de recocido y prácticamente finaliza antes de la iniciación de la recristalización.

El proceso por el cual se produce esa liberación de energía anterior a la recristalización es llamado recuperación.

La recuperación puede asociarse, en general, a una aniquilación y reordenamiento de defectos en el cristal.

Si un metal deformado en frío es recocido isotérmicamente a una temperatura adecuada por un tiempo, se producirá inicialmente una recuperación del material, y luego comenzarán a aparecer algunos granos de recristalización nucleados en sitios preferenciales (Fig.4a). Después de un tiempo suficientemente largo, habrá granos recristalizados en todas las zonas del metal que crecen hasta que, al chocar unos con otros lo "llenan" totalmente. En este estado el material está totalmente recristalizado (Fig.4b).

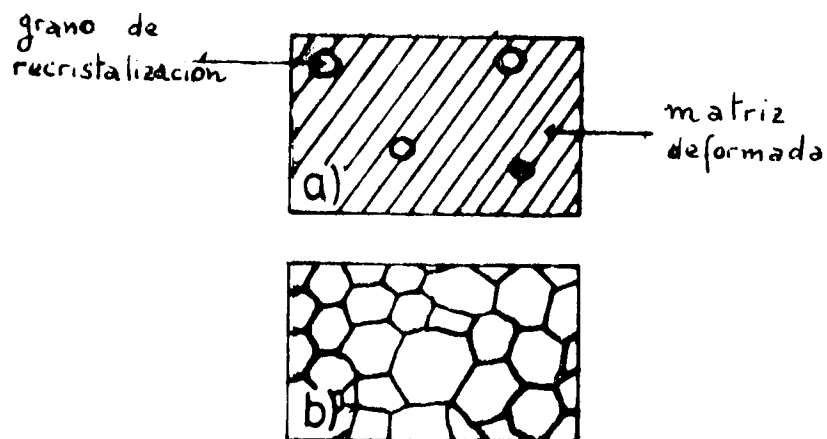


Figura 4

Algunos granos de recristalización son más grandes que otros.

Si el recocido isotérmico es continuado después que la recristalización se ha completado, algunos de los granos de mayor tamaño comienzan a crecer "comiéndose" a los más chicos que lo rodean que, consecuentemente desaparecen. Este proceso que se produce en un material ya totalmente recristalizado se denomina crecimiento de grano.

En todos los procesos que hemos mencionado (recuperación, recristalización y crecimiento de grano), los cambios microscópicos van acompañados por cambios macroscópicos que repercuten en las propiedades físicas y mecánicas de los materiales, lo que hace importante el estudio detallado de los primeros.

II.- RECUPERACION

La complejidad del estado deformado está relacionada a la complejidad de la deformación que lo produce.

Así por ejemplo, las distorsiones de la red son más simples en monocristales que deforman por deslizamiento sobre un plano, que en monocristales que deforman por deslizamiento sobre varios planos, y, para este mismo tipo de deformación, las distorsiones son mayores en policristales.

Se han hecho experiencias de recuperación en monocristales de Zn deformados por simple deslizamiento y se ha compro-

bado que los resultados pueden expresarse en términos de una ley de tipo Arrhenius de la forma:

$$\frac{1}{2} = A e^{-Q/RT}$$

donde 2 es el tiempo necesario para conseguir un dado % de recuperación, R la cte. universal de los gases, T la temperatura absoluta a la que se produce la recuperación, A una constante, y Q la energía de activación para el proceso de recuperación.

Para el caso considerado, $Q \simeq 20 \text{ k cal/mol}$.

Si en vez de deformar un monocristal por simple deslizamiento se curva plásticamente un policristal, el proceso de recuperación que sufre es más complejo.

Por simplicidad se considerará que los planos activos de deslizamiento son paralelos a las superficies libres del cristal, por lo que, al ser curvado el metal habrá un exceso de dislocaciones de borde positivas ubicadas a lo largo de ellos (Fig. 5a). A esta configuración de dislocaciones corresponde una alta energía de deformación debido a que sus campos de tensiones son aditivos.

///.

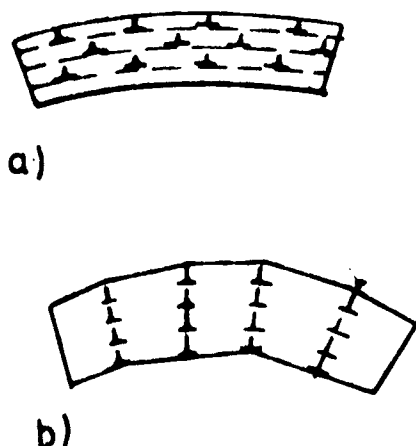


Figura 5

Durante la primera etapa de un recocido hecho a un cristal así deformado se produce un reordenamiento de las dislocaciones para conseguir una disminución de la energía del sistema. Las dislocaciones ubicadas inicialmente sobre un mismo plano de deslizamiento, se reordenan en una secuencia vertical (perpendicular al plano de deslizamiento) (Fig.6), de tal forma que el campo de tensiones de dislocaciones adyacentes se cancela parcialmente uno con otro, ya que el campo de tensiones de una dislocación se superpone al campo de compresión de la dislocación ubicada debajo. Además de disminuir el campo de tensiones, el reagrupamiento vertical de dislocaciones tiene otro importante efecto, que es el de hacer desaparecer la curvatura general de la red. En efecto, los trozos del cristal ubicados entre un par de las filas verticales de dislocaciones se aproximan al estado de cristales libres de deformación con planos rectos sin curvatura (Fig. 5b), teniendo cada cristalito una orientación

ligeramente diferente del adyacente ($\simeq 1^\circ$). Este proceso se conoce con el nombre de poligonización.

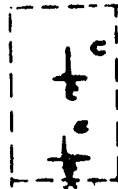


Figura 6

Para pasar del arreglo horizontal al vertical, las dislocaciones deben realizar dos tipos de movimientos (Fig.7); uno, de trepado en una dirección normal al plano de deslizamiento, y otro de deslizamiento en el plano de deslizamiento. El trepado de las dislocaciones depende del movimiento de vacancias que es térmicamente activado, y, por lo tanto, la velocidad de poligonización aumenta rápidamente con la temperatura. El aumento de la temperatura ayuda también al proceso de poligonización en otra forma, ya que el movimiento de las dislocaciones por deslizamiento es más fácil a mayores temperaturas.

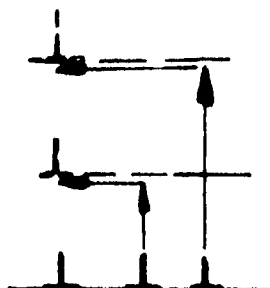


Figura 7

El arreglo de dislocaciones en filas perpendiculares constituye un borde de grano de bajo ángulo, y los cristales que él separa se denominan subgranos. La medida, forma y distribución de los subgranos constituye la subestructura del metal.

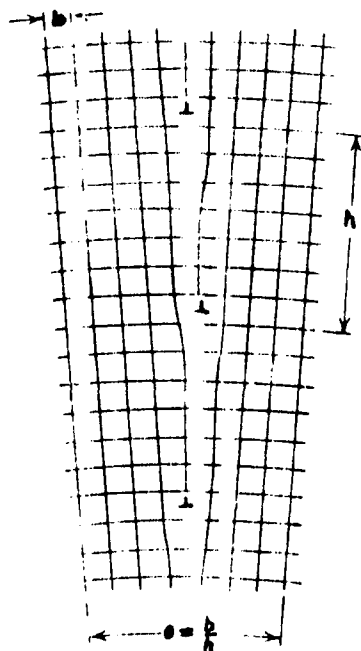


Figura 8

La Fig. 8 muestra un borde de subgrano.

La red a ambos lados parece estar inclinada hacia el borde de grano, con el resultado de que ciertos planos aproximadamente perpendiculares terminan en como dislocaciones de borde positivas.

El ángulo θ de desorientación entre los dos cristales depende de la magnitud del vector de Burgers (b) y de la distancia media entre dislocaciones (h) en la forma:

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{b}{h}$$

Dado que cada dislocación tiene asociada una energía, a un borde de grano de bajo ángulo le corresponde una energía E_b por unidad de área perpendicular a las dislocaciones que la forman, que está relacionada con la desorientación θ a través de la relación de Read-Schockley:

$$E_b = E_0 \theta (A - \ln \theta)$$

donde E_0 es una constante que depende de la geometría de las dislocaciones, A una constante de integración.

El primer término $E_0 \theta A$ es constante para un dado conjunto de dislocaciones y cambia cuando varía la desorientación para diferentes arreglos de dislocaciones. El segundo término está relacionado con la energía elástica del conjunto.

Cuando la desorientación entre los dos cristales adyacentes se hace mayor de aproximadamente 5° el borde de grano que los separa no puede ser representado por una línea de dislocaciones, y son necesarios arreglos más complejos.

Cuando la desorientación entre los dos cristales es mayor de 15° , el borde de grano que los separa se llama de gran ángulo, y no es posible ya describirlo con un modelo de dislocaciones, porque es necesario que éstas estén tan próximas que pierden su identidad. Los bordes de grano de gran ángulo pueden moverse a velocidades mucho mayores que los bordes

de grano de bajo ángulo. Los cristales separados por bordes de grano de gran ángulo se denominan granos, y los sub-granos anteriormente mencionados constituyen su subestructura.

Valores absolutos de la energía de los bordes de grano de gran ángulo son difíciles de medir, mientras que los valores relativos pueden ser estimados a través de relaciones simples.

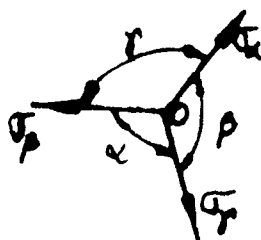


Figura 9

Supongamos tres bordes de grano (de ahora en más, a menos que se indique explícitamente, se tomará la denominación de borde de grano como sinónimo de borde de grano de gran ángulo) que se juntan en un punto triple O (Fig.9).

Los tres vectores σ_α , σ_β y σ_γ representan en su dirección y magnitud las tensiones superficiales de cada uno de los tres bordes considerados. Si los tres granos están en equilibrio estático, valen las siguientes relaciones:

$$\frac{\sigma_{\alpha}}{\sin \alpha} = \frac{\sigma_{\beta}}{\sin \beta} = \frac{\sigma_{\gamma}}{\sin \gamma}$$

a partir de las cuales puede conocerse una relación entre los valores de σ ó bien, si alguno de los σ es conocido en valor absoluto, conocer los otros σ .

Valores absolutos de la tensión superficial sobre algunas superficies libres fueron hechas en Cu, Ag, y Au, y son del orden de 1200 a 1800 dyn/cm. Las tensiones superficiales de borde de grano son aproximadamente 1/3 de los valores de superficie libre y son, por lo tanto, del orden de 300 a 500 dyn/cm.

Dado que la poligonización involucra el trepado de dislocaciones, son necesarias temperaturas relativamente altas para que el proceso se produzca a una velocidad importante. A bajas temperaturas se producen, sin embargo, otros procesos de recuperación que llevan a una disminución de la energía libre acumulada en un metal como resultado de la deformación. Esa disminución de energía está asociada a una disminución del exceso de defectos puntuales producidos durante la deformación, en especial vacancias, que tienen movilidad apreciable aún a temperaturas relativamente bajas.

Hay varias propiedades físicas que son sensibles a la concentración de defectos puntuales. En particular, la resistivi

dad eléctrica varía considerablemente durante el proceso de migración y aniquilación de vacancias y, dado que puede medirse sin mayores problemas es una herramienta poderosa en el estudio de esta etapa de la recuperación.

Las propiedades mecánicas, por el contrario, no son prácticamente afectadas por la desaparición de defectos puntuales y, en cambio, varían fuertemente con el reordenamiento de dislocaciones en la etapa de poligonización.

III.- RECRISTALIZACION

Tal como ha sido definido con anterioridad, el proceso de recristalización consiste en la formación de nuevos granos libres de deformación en ciertos lugares de la matriz deformada, que crecen a expensas de ésta y pueden llegar a consumirla totalmente. El reconocimiento metalográfico de los granos de recristalización en una muestra parcialmente recristalizada es simple, ya que hay una separación bien nítida entre ellos y la matriz aún deformada (fig. 3).

En términos de estructura, el proceso de recristalización se inicia con la nucleación, que consiste en la formación de una región libre de deformación cuyo borde, al moverse, puede transformar la matriz deformada en un material libre de deformación. Esto implica que cuando el borde del núcleo se mueve a

través de una región deformada de la matriz, las dislocaciones de esa región son aniquiladas. No todos los bordes de grano, al moverse, pueden transformar una región deformada en una sin deformación. Un borde de grano de bajo ángulo, por ejemplo, que se mueve a través de un grano que contiene dislocaciones, podría no aniquilar las dislocaciones, sino podría "saltarlas" o combinarse con ellas.

Definido un núcleo de recristalización como una pequeña región libre de deformación cuyo borde, al desplazarse, puede borrar las dislocaciones existentes en una región, es posible proponer, por lo menos, dos mecanismos para la formación del mismo. El primer mecanismo, que consideraremos a continuación, es el denominado de migración del borde de grano inducida por deformación, y usa bordes de grano preexistentes para formar el nuevo núcleo. Supongamos un borde de grano que separa dos granos A y B, que tienen distinto número de dislocaciones en una matriz deformada.

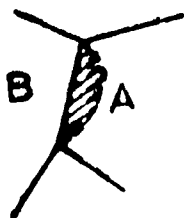


Figura 10

Debido a la diferencia de energía acumulada en ambos granos, el borde que los separa tenderá a moverse hacia el grano de mayor número de dislocaciones (A en la Fig. 10), aumentando el tamaño del grano B. Lo que propone el modelo es que, al desplazarse el borde de grano "junta" las dislocaciones de la región barrida, dejándola libre de deformación (la rayada en la Fig. 10).

El nuevo grano B queda netamente separado en dos zonas, una, todavía deformada (el grano B inicial) y otra libre de deformación (la zona barrida que inicialmente pertenecía al grano A). Ese borde de grano, que se mueve, continuará desplazándose hasta "comer" totalmente al grano A. Para que la recrystalización sea completa, es necesario que otro borde de grano barra la superficie del grano B todavía deformada.

Si bien la formación de un núcleo de recrystalización incrementa la superficie del borde de grano, y por lo tanto la energía del sistema, la disminución del número de dislocaciones del sistema disminuye la energía del sistema y compensa el anterior incremento. Este tipo de nucleación ha sido observada en materiales con baja o mediana deformación inicial (Ni, Al, Cu).

El otro proceso de nucleación, que se presenta generalmente cuando la deformación inicial del material es grande, involucra la formación de núcleos con orientaciones completamente diferentes del grano o granos que lo rodean. Esta teoría propone que el núcleo de recrystalización se forma en un bloque o zona más

deformada que el promedio de la región que lo rodea. La recristalización es iniciada por una serie de eventos que relajan la fuerte deformación dentro del bloque, hasta que ésta comienza a ser menor que la de la matriz, lo que permitiría entonces que ese bloque se expanda y consuma la matriz inicialmente menos deformada. Sin embargo, el tener una región libre de deformación no es suficiente para que prospere la recristalización. Es también necesario que la desorientación a través del borde entre esa zona libre de deformación y la matriz deformada sea suficiente como para producir una apreciable velocidad de crecimiento. Si esto no se cumple, no se producirá un núcleo aún cuando el dominio no deformado sea grande.

En esta teoría, el período de incubación es asociado con el tiempo necesario para que un bloque llegue a tener una desorientación con la matriz que lo haga capaz de crecer. En el modelo anterior este período de incubación no existiría, ya que los bordes de grano de gran ángulo preexisten. Veremos ahora cómo a partir de un bloque de gran deformación pueden conseguirse las dos condiciones necesarias para tener núcleos de recristalización:

- 1º.- Relajación de la fuerte deformación del bloque para conseguir zonas libres de deformación.
- 2º.- Creación de borde de grano de gran ángulo que puedan moverse a velocidad relativamente grande.

Una de las posibles formas de disminuir la deformación dentro de una región es a través del proceso de poligonización, que permite la formación de subgranos libres de deformación. En este aspecto, entonces, los subgranos de poligonización podrían ser núcleos potenciales de recrystalización. Por otro lado, algunos de los bordes de grano de bajo ángulo que rodean un subgrano pueden, atrayendo más dislocaciones, convertirse en un borde de grano de mayor ángulo capaz de migrar a una velocidad apreciable.

Al migrar ese borde de grano hace que el sub-grano que limita, crezca a expensas de su vecino, convirtiéndose entonces en un núcleo de recrystalización. Así, la subestructura de poligonización es una forma viable de obtención de núcleos de recrystalización.

Existe otra subestructura, es decir otro tipo de subgranos capaces de transformarse en núcleos de recrystalización.

A diferencia de la subestructura de poligonización que se forma durante el recocido de un metal deformado, esta otra subestructura se forma directamente durante el trabajado en frío. En efecto, en ciertos metales, por ejemplo Fe 3% Si, se forman, durante el trabajado en frío, bandas de deformación, dentro de las cuales la deformación es "acomodada" por subgranos, cuyos bordes son de pequeño ángulo. Observados al microscopio electrónico se observa que esos subgranos crecen antes de que se

produzca la recristalización y se observa que ese crecimiento ocurre como resultado de la gradual desaparición de los bordes entre subgranos vecinos. Como resultado de la desaparición de los bordes de grano entre subgranos vecinos se forma un nuevo subgrano más grande que los anteriores, que puede constituirse en un núcleo de recristalización.

La diferencia básica entre los dos últimos modelos de nucleación que hemos señalado aquí, es decir uno a partir de poligonización y el otro a partir de coalescencia de subgranos de deformación, es que en el primero los cambios se producen por el crecimiento de un subgrano particular, mientras que, en el otro, ocurre por coalescencia de dos o más subgranos.

Estando los núcleos de recristalización formados, éstos pueden empezar a crecer formando los nuevos granos de recristalización hasta que, después de crecer suficientemente, estos granos empiezan a chocar entre sí, cubriendo toda la matriz con granos de recristalización. El metal se dice entonces que está totalmente recristalizado.

Si bien no existe todavía una teoría que explique el mecanismo por el cual se produce el movimiento del borde de grano de un grano de recristalización que está creciendo en una muestra parcialmente recristalizada, puede suponerse, en general, que la fuerza impulsora para ese movimiento es la diferencia de energía libre entre el nuevo grano libre de deformación y la ma-

triz deformada que lo rodea, y que el proceso se produce por el salto térmicamente activado de los átomos a través del borde de grano.

El pasaje de átomos a través del borde de grano es un proceso dinámico, es decir, algunos átomos saltan desde la matriz deformada al nuevo grano que crece, y otros, desde éste, vuelven a la matriz (Fig. 11).

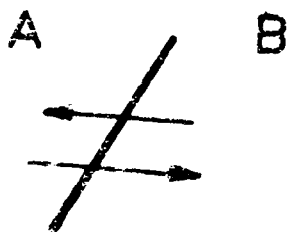


Figura 11

Así, puede definirse la velocidad V_I a la cual los átomos pasan del estado deformado al recristalizado, y la velocidad V_{II} a la cual los átomos pasan del estado recristalizado al estado inicial deformado. Dado que el proceso de salto del átomo es térmicamente activado, resulta (Fig. 12).

$$V_I = A \cdot e^{-GA/kT}$$

donde A es un factor geométrico.

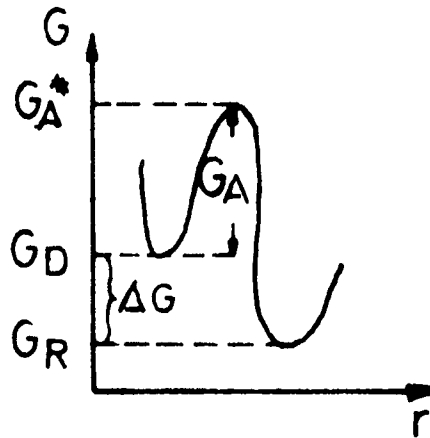


Figura 12

Por otra parte, un átomo que desde el estado final re-cristalizado pasa al inicial deformado ve una energía libre de activación igual a: $(G_A + \Delta G)$. Por lo tanto, V_{II} es:

$$V_{II} = A \nu e^{-(G_A + \Delta G)/kT}$$

La velocidad neta de la transformación resulta:

$$V = (V_I - V_{II}) = A \nu e^{-G_A/kT} (1 - e^{-\Delta G/kT})$$

El término $e^{-\Delta G/kT}$ es en general pequeño, por lo que puede desarrollarse en serie el factor entre paréntesis. Siendo entonces $(1 - e^{-\Delta G/kT}) \simeq \Delta G/kT$ la expresión de V queda:

$$V = A \nu e^{-G_A/kT} \frac{\Delta G}{kT} = \frac{A \nu e^{-G_A/kT}}{kT} \Delta G = M \times \Delta G$$

donde el factor $M = A \sqrt{e^{-G_A/kT}/T}$ es denominado movilidad del borde de grano. Así, en forma general, la velocidad a la cual se mueve el borde de grano de un grano de recristalización en una muestra parcialmente recristalizada puede expresarse por el producto de la movilidad de ese borde y la fuerza impulsora del proceso.

M depende fuertemente de la temperatura, de la concentración de impurezas en el borde de grano que ejercen una fuerza retardatriz sobre él, la orientación relativa de los granos que separa, y, en menor grado, de la orientación relativa del borde respecto a ambos granos.

En casi todos los metales, existen bordes de grano particulares que tienen una alta movilidad. Estos bordes de grano es una relación de orientación bien definida.

En experiencias hechas en plomo muy puro con pequeñas adiciones de estaño, se encontró que los bordes de grano de gran movilidad eran los que separaban granos cuya relación de orientación estaba especificada por una rotación de 40° alrededor del eje común $\langle 111 \rangle$ por una de 28° alrededor del eje común $\langle 100 \rangle$. Se comprobó también que la diferencia de la movilidad de esos bordes especiales respecto a los restantes bordes de grano de gran ángulo aumentaba con el aumento de la cantidad de impurezas.

Sintetizando todo lo analizado respecto de la movili-

dad de los bordes de grano, podemos decir que se pueden clasificar en tres tipos: a) los bordes de grano de bajo ángulo que tienen baja movilidad.

b) los bordes de grano de gran ángulo, que tienen una movilidad mayor, y dentro de éstos :

c) los bordes de grano "especiales" que tienen una gran movilidad.

La velocidad total a la cual un metal reocrystaliza total mente está determinada por la velocidad a la cual se forman los núcleos y por la velocidad a la cual éstos crecen. El tamaño de grano final, es decir, justo después de haberse completado la re cristalización depende de la relación entre la velocidad de crecimiento y la velocidad de nucleación. Si ésta última es grande respecto a la primera se tendrá un material reocrystalizado con tamaño de grano chico; si ocurre lo contrario, se tendrán pocos granos grande.

Si se realizan experiencias isotérmicas a una temperatura T con un metal puro, es posible determinar el tiempo necesario para que se alcance un dado % de reocrystalización a esa temperatura.

Haciendo las observaciones a varias temperaturas es posible representar la inversa de esas temperaturas en función del tiempo. El resultado se muestra en la Fig. 13 e indica que, para un metal puro, la reocrystalización puede expresarse por la e-

///.

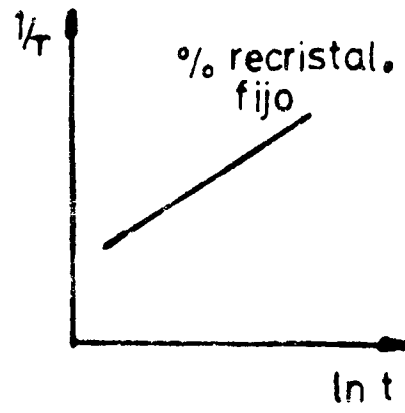


Figura 13

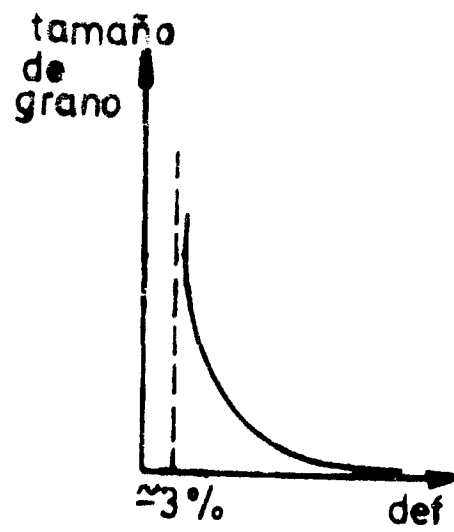


Figura 14

ecuación empírica de la forma:

$$\frac{1}{T} / \% = (k \ln t + C) \%$$

donde k es la pendiente a la curva y C la intersección sobre las ordenadas, y ambas son constantes. Esa ecuación puede escribirse también como:

$$\frac{1}{t} \% = (e^{-Q_R / R T}) \%$$

donde Q es la energía de activación para la recrystalización.

El valor de Q_R es generalmente grande, lo que indica que el proceso de recrystalización es muy sensible a la temperatura. Dado que el significado físico real de Q_R no es completamente entendido, es preferible considerar a Q_R como una simple constante empírica.

LEYES DE LA RECRISTALIZACION

Las leyes de la recrystalización son el resultado exclusivo de observaciones experimentales. Uno de los conceptos frecuentemente utilizado en ellas es el de temperatura de recrystalización. Esta se define como la temperatura a la cual, un dado metal con una dada cantidad de deformación en frío es totalmente recrystalizado en un dado período de tiempo. Este período de tiempo es generalmente fijado en una hora,

El concepto de temperatura de recrystalización no puede ser definido en forma absoluta para un metal, sino que debe estar siempre relacionada con un tiempo y cantidad y modo de deformación del metal previa al recocido.

Algunas de las leyes empíricas de la recrystalización relacionan la temperatura de recrystalización con las características de los procesos de deformación y de recocido. Estas leyes son las siguientes:

- 1.- La temperatura de recrystalización disminuye con el aumento de la deformación en frío.
- 2.- Para una deformación dada, la temperatura de recrystalización aumenta con:
 - a) el tamaño de grano del metal antes de la deformación.
 - b) la temperatura de trabajado en frío.
 - c) una velocidad de calentamiento baja.
- 3.- La temperatura de recrystalización aumenta para tiempos de recocido menores (para recrystalizar en menos tiempo es necesario aumentar la temperatura).

Otro importante factor en el proceso de recrystalización es el estudio del tamaño de grano recrystalizado.

Este tamaño de grano final depende fuertemente de la deformación inicial de la muestra y es prácticamente independiente de la temperatura a la que se hace el tratamiento de recristalización. La curva general que representa el tamaño de grano recristalizado en función de la deformación dada a la muestra tiene la forma mostrada en la Figura 14. Esta curva indica que la medida del grano recristalizado crece rápidamente cuando decrece la deformación. Deformaciones muy pequeñas, sin embargo, hacen imposible la recristalización en un tiempo razonable. Esto lleva al concepto de cantidad crítica de trabajado en frío o deformación crítica que puede definirse como la cantidad mínima de trabajado en frío que permite a un metal recristalizar en un tiempo razonable.

El concepto de deformación crítica es importante, ya que el tamaño de grano grande asociado a ella es en general no deseable para materiales que deben sufrir una deformación posterior.

La relación entre el tamaño de grano recristalizado y la deformación previa a la recristalización puede sintetizarse en otra de las leyes empíricas de la recristalización.

4.- El tamaño de grano recristalizado depende fuertemente de la cantidad de deformación en frío, decrece con el aumento de la deformación.

Hasta aquí se ha visto que el proceso de recristalización es dependiente de dos variables:

- 1) Temperatura de recocido
- 2) Cantidad de deformación

El proceso de recristalización depende también, de otros factores, por ejemplo:

- 1) Pureza del metal
- 2) Tamaño de grano anterior a la deformación

Se observa experimentalmente que metales de alta pureza recristalizan muy rápidamente respecto de los mismos metales con impurezas. La presencia de, por ejemplo, 0.01% de átomos extraños en solución sólida pueden aumentar la temperatura de recristalización varios cientos de grados.

La variación de la temperatura de recristalización por la incorporación de átomos extraños depende fuertemente de la naturaleza de los mismos. Por ejemplo, para Cu puro la adición de diferentes impurezas en una proporción de 0.01% varía la temperatura de recristalización en la siguiente forma:

Elemento agregado	Incrementado de TR
Ni	0°
Fe y Co	15°
Ag	80°
Sn	180°

La explicación de este efecto puede buscarse en la interacción de esos átomos extraños con los bordes de grano que se mueven, ya que la presencia de los mismos en atmósferas próximas al borde de grano retardan fuertemente el movimiento de los mismos y, consecuentemente la velocidad de la recristalización.

IV.- CRECIMIENTO DE GRANO

Si se denomina T_f a la temperatura de fusión de un metal, el rango de temperaturas en el cual se produce cada uno de los procesos que se han estudiado es el siguiente:

aniquilación de defectos puntuales: entre 0.09 y $0.2 T_f$.

recuperación y recristalización: alrededor de $0.33 T_f$.

Una vez finalizada la etapa de recristalización, el tamaño de grano que se observa en un metal es en general no uniforme. Si a ese metal se lo calienta hasta una temperatura del orden de $1/2 T_f$, se produce un "reordenamiento" de los tamaños de grano, en el cual los granos más grandes crecen a expensas de los más chicos. La fuerza impulsora para el crecimiento de esos granos es el decrecimiento de energía libre que resulta de una reducción en el área total de los bordes de grano.

Consideremos un conjunto de granos de recristalización.

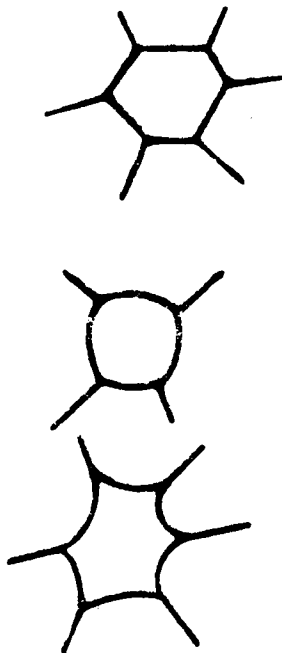


Figura 15

Cada borde de grano tiene, como ya se vió, asociada una tensión superficial σ . Si se supone que esa tensión es la misma para todos los bordes de grano, tres bordes de grano que se unan deben cortarse formando un ángulo de 120° entre cada par de ellas para que puedan estar en equilibrio. Dado que los bordes se cortan formando un ángulo de 120° , sólo los granos de 6 lados pueden tener lados rectos (Fig.15). Granos con menos de 6 lados son cóncavos hacia el centro del grano, y granos con más de 6 lados son convexos hacia su centro.

Se observa que, en la etapa de crecimiento de grano, los bordes de grano se mueven hacia su centro de curvatura.

A pesar de las diferentes fuerzas impulsoras responsables del proceso de crecimiento de grano en la recristalización y del crecimiento de grano después que la recristalización total fue conseguida, y de que los bordes de grano durante la etapa de crecimiento se mueven exclusivamente hacia su centro de curvatura, puede suponerse que el mecanismo de transferencia de los átomos desde un grano a otro es igual en ambos procesos y que, la velocidad del borde de grano en la etapa de crecimiento puede también escribirse como:

$$v = M \times \Delta G$$

Dado que cuanto mayor es la curvatura del borde de grano mayor es la velocidad de pasaje de átomos de un cristal a otro, puede proponerse que la fuerza impulsora ΔG es proporcional a la curvatura (C), o sea directamente proporcional a la inversa del diámetro (D) del grano.

$$\Delta G \propto C \propto \frac{1}{D}$$

La movilidad M es:

$$M \propto e^{-Q/RT}$$

donde Q es la energía de activación para el movimiento del borde de grano.

$$\therefore v \equiv \left(\frac{dD}{dt}\right) \propto \frac{1}{D} e^{-Q/RT}$$

Integrando resulta:

$$D^2 - D_0^2 = K e^{-Q/RT} t$$

Esta ley indica que, para cada temperatura, el diámetro de un grano aumenta en forma proporcional a $t^{1/2}$.

Los resultados experimentales no se ajustan perfectamente a esta ley, pero en general concuerdan con una expresión de la forma $D \propto t^n$, donde n es menor que $1/2$, y tiende a ese valor al aumentar la pureza del metal.

INFLUENCIA DE PARTICULAS PRECIPITADAS

El movimiento de los bordes de grano puede ser retardado y aún inhibido por precipitados que se presentan como partículas de segunda fase dispersas en la matriz.

El primero en realizar un estudio del fenómeno fue Zener y posteriormente Mats Hillert.

Supongamos, por ejemplo un borde de grano vertical de tensión superficial σ que se acerca a una partícula de radio r (Fig. 16).

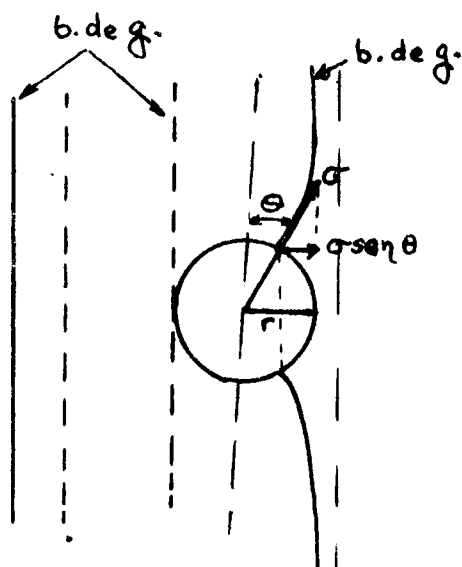


Figura 16

Cuando el borde de grano comienza a "tocar" a la partícula, disminuye su superficie, y por lo tanto la energía total del sistema. Después que el borde de grano pasa a través del diámetro de la partícula, todo avance hace que aumente nuevamente su superficie y por lo tanto la energía del sistema. La partícula tiende entonces a evitar que el borde de grano avance y ejerce sobre él una fuerza por unidad de longitud igual a $-\sigma \sin \theta$. Como la longitud de contacto entre el borde de grano y la partícula es $2\pi r \cos \theta$, la fuerza total de anclaje resulta:

$$f = 2\pi \sigma r \cos \theta \sin \theta, \text{ que toma un valor máximo para } \theta = 45^\circ.$$

Si hay n_s partículas por unidad de área de borde de grano en un dado instante, la fuerza máxima que ellas ejercerán sobre el borde de grano es:

$$F_{\text{máx.}} = n_s \sigma \pi r$$

Es conveniente calcular directamente la fuerza ejercida por la fracción en volumen f_v de partículas de segunda fase dispersas en la matriz correspondiente a ese valor n_s . Para hacer la conversión debe tenerse en cuenta que la fracción de área cubierta por las n_s partículas es $f_s = n_s \pi r^2$. Por metalografía cuantitativa se sabe que f_s es igual a la fracción en volumen de las partículas correspondientes. Por lo tanto, la fuerza máxima ejercida por una fracción en volumen $f_v = n_s \pi r^2$ de partículas es:

$$F_{\text{máx}} = n_s \sigma \pi r = f_v \frac{\sigma}{r}$$

Así, la fuerza máxima de frenado ejercida por una fracción f de partículas de segunda fase sobre un borde de grano en movimiento aumenta con f_v y al disminuir el radio de las partículas.

El frenado de borde de grano por partículas de segunda fase dispersas en una matriz es de gran importancia práctica, porque favorece el crecimiento de granos de determinadas orientaciones.

En efecto, por lo que acabamos de señalar, los bordes de grano de recristalización pueden ser frenados por partículas. A bordes que limitan granos con determinadas orientaciones les resulta más fácil que a otros liberarse de esas partículas, por lo que son esos los que crecen preferentemente. Eso puede llegar a hacer que la muestra en su totalidad tenga sólo granos orientados en forma tal que presenten determinados planos paralelos a la superficie, que corresponden a las orientaciones que tenían los granos cuyos bordes se han liberado de la acción de anclaje de las partículas.

El hecho de que sean determinados planos los que son paralelos a la superficie de la muestra condiciona las propiedades del material.

En ciertas oportunidades el anclaje que hacen las partículas es tan fuerte que sólo un tipo de granos puede desarrollarse y crecer, haciéndolo a expensas de los restantes, de modo que la muestra final presenta muy pocos granos grandes con una única orientación.

Este proceso se denomina recristalización secundaria y es de gran importancia en el caso de Fe 3% Si usado en núcleos de transformadores. Todos los granos que crecen tienen el plano (110) paralelo a la superficie de la chapa para los núcleos, con la dirección [001] paralela a la dirección de laminación. Con esta distribución cristalográfica se disminuyen al máximo las pérdidas en el núcleo.

BIBLIOGRAFIA

SHEWMON - "Transformations in Metals"

Mc. Graw - Hill Book Company - N.Y.

REED-HILL - "Physical Metallurgy principles".

CAPITULO III

CAMBIO DE FASE EN METALES Y ALEACIONES

I.- NUCLEACION

Los cambios de fase de mayor interés en los metales son aquéllos que se producen como resultado de una disminución o un aumento de la temperatura a la que se encuentran.

Inmediatamente después del cambio de temperatura pero antes de comenzar el cambio de fase, todos los átomos están en las posiciones definidas por la red de la fase inicial (Fig.1) estable a T_1 .



Figura 1

La formación de un cristal de una nueva fase a la temperatura T_2 requiere que los átomos dentro de un cierto volumen se reordenen para pasar a ocupar las posiciones definidas por la nueva red (x en la Fig.1).

Este reordenamiento se produce, en general, como consecuencia de fluctuaciones que ocurren continuamente debido a la agitación térmica de los átomos del metal.

Cuando se crea un volumen de una nueva fase β dentro de una inicial α , aparece una superficie de separación entre ambos cristales. Esa superficie o interfase tiene asociada una energía interfacial γ por unidad de superficie. Si el volumen formado de la nueva fase tiene un radio r , la energía interfacial asociada con la creación de ese volumen de radio r de nueva fase es $4 \pi r^2 \gamma$.

Por otra parte, supongamos que la energía libre por unidad de volumen de la fase β a la temperatura T_2 sea G_β , y que la de la fase α a esa misma temperatura T_2 sea G_α .

Cuando ocurre la transformación, el volumen $\frac{4}{3} \pi r^3$ inicialmente "ocupado" por la fase α es "ocupado" por la fase β , es decir, ese volumen transformado pasa de una energía libre G_α a una G_β (menor que G_α por ser β estable a T_2). Esto implica que el sistema sufre una variación neta de energía libre igual a:

$$\begin{aligned} \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_\beta - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_\alpha &= \frac{4}{3} \pi r^3 (G_\beta - G_\alpha) = \\ &= \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \end{aligned}$$

///.

El cambio total de energía libre asociado a la formación de la nueva fase es la suma de este cambio de energía libre más el cambio producido por la aparición de la nueva interfase.

$$\Delta G_T = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V \quad (1)$$

El primer término de esta ecuación es siempre mayor que 0 ya que implica un aumento de energía, mientras que el segundo es siempre negativo.

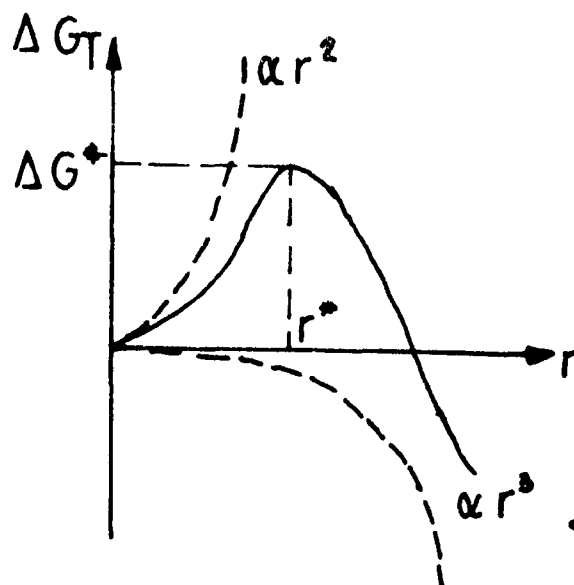


Figura 2

Cuando r es pequeño predomina el término en r^2 y $\Delta G_T > 0$, cuando r es grande por el contrario, predomina el término en r^3 y $\Delta G_T < 0$. ΔG_T pasa por lo tanto, por un valor máximo a un cierto valor r^* (Fig.2). Volúmenes de fase β de radio menor que r^* in-

crecientan la energía libre del sistema, y por lo tanto tenderán a desaparecer. Tales volúmenes de $r < r^*$ son denominados embriones de la nueva fase. Por el contrario, volúmenes de β de radio mayor que r^* , al crecer, producirán una disminución de la energía libre del sistema y son estables. Volúmenes de radio $r > r^*$ son llamados núcleos de la fase β .

De la expresión (1) resulta $r^* = -2\gamma / \Delta G_v$ y

$$\Delta G^* = 16/3 \pi \gamma^3 / (\Delta G_v)^2.$$

La velocidad de nucleación, es decir, el número de núcleos que se forman por unidad de tiempo es proporcional a:

- 1) el número de embriones de radio r^* que se forman.
- 2) la velocidad con la que los átomos pasan a través de la interfase embrión, fase inicial.

El número de embriones de radio r^* es proporcional a $e^{-\Delta G^*}$, y la velocidad con que un átomo pasa al embrión es proporcional a $e^{-G_A/kT}$, donde G_A es la energía libre de activación para el salto del átomo.

Por lo tanto:

$I \equiv$ número de núcleos que aparecen por unidad de tiempo

$$I \propto e^{-(\Delta G^* + G_A)/kT}$$

Dado que G_A es independiente de T , el factor $e^{-G_A/RT}$ decrece rápidamente con T y es 0 a 0° K .

Por otra parte, ΔG_v puede expresarse como:

$$\Delta G_v = \Delta H_v - T \Delta S_v$$

A la temperatura de equilibrio de dos fases $\Delta G_v = 0$, de donde:

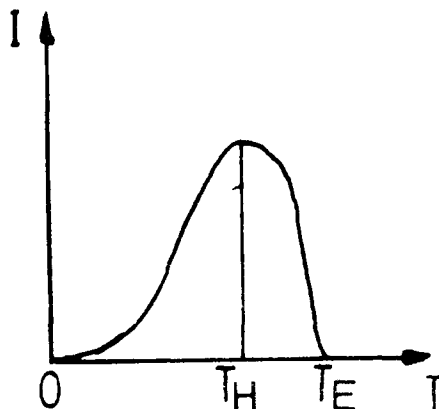
$$\Delta S_v(T_E) = \frac{\Delta H_v(T_E)}{T_E}$$

Suponiendo que ΔH y ΔS son independientes de T resulta:

$$\Delta G_v(T) = \Delta H(T) \left(\frac{T_E - T}{T} \right) \quad \text{y por lo tanto}$$

$$\Delta G^* \propto \frac{1}{(T_E - T)^2}$$

Así, el término $e^{-\Delta G^*/RT} \rightarrow 0$ para $T = T_E$ y por lo tanto, para ella $I = 0$.



La velocidad de nucleación en función de T tiene entonces, el aspecto mostrado en la Fig.3.

La energía necesaria para formar un núcleo en una imperfección (borde de grano, precipitados) es menor que la necesaria para formarlo en una región estructuralmente perfecta, y, consecuentemente, la nucleación tiende a producirse preferencialmente en ellas (nucleación heterogénea).

II.- TIPOS DE TRANSFORMACIONES DE FASE

La clasificación de las transformaciones de fase que ocurren en metales se hace atendiendo fundamentalmente, a sus características de crecimiento.

A partir de una fase inicial γ (caracterizada por una estructura y una composición dadas) estable a una temperatura T_1 , pueden formarse, cuando el metal es llevado a una temperatura T_2 :

- a) otra única fase α de estructura diferente a γ y de la misma composición.
- b) dos fases, γ' y β , la primera de las cuales tiene la misma estructura de la fase inicial γ pero distinta composición y la otra tiene estructura y composición diferentes a γ .

- c) dos fases α y β diferentes en estructura y composición a la inicial γ .

Un ejemplo del primer tipo de transformación se encuentra en las transformaciones en metales puros. Por ejemplo el Fe puro presenta por arriba de 910°C una fase γ de estructura cúbica de caras centradas (fcc) llamada austenita, y por debajo de esa temperatura una fase α que es cúbica de cuerpo centrado (bcc) llamada ferrita. El pasaje de una fase a otra ($\gamma \rightarrow \alpha$) se produce por un proceso de nucleación y crecimiento y constituye una transformación alotrópica.

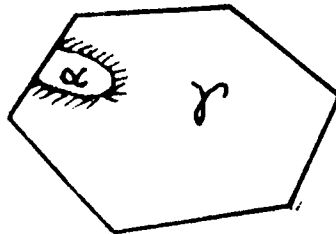


Figura 4

Supongamos un grano γ inicial en el cual se forma un cristal de la nueva fase α (Fig.4).

El proceso atómico por el cual se produce el crecimiento de ese nuevo cristal es el salto térmicamente activado de los

átomos de Fe a través de la interfase y la única zona afectada por la transformación es la vecina a esa interfase. La velocidad de la transformación está determinada por la velocidad total a la cual se producen esos procesos atómicos.

En ciertas aleaciones se producen transformaciones de fase que, desde el punto de vista de los procesos atómicos involucrados son similares a las transformaciones que se producen en metales puros. Este tipo de transformaciones de fase se conocen con el nombre de transformaciones masivas y pueden esquematizarse también en la forma $\delta \rightarrow \alpha$.

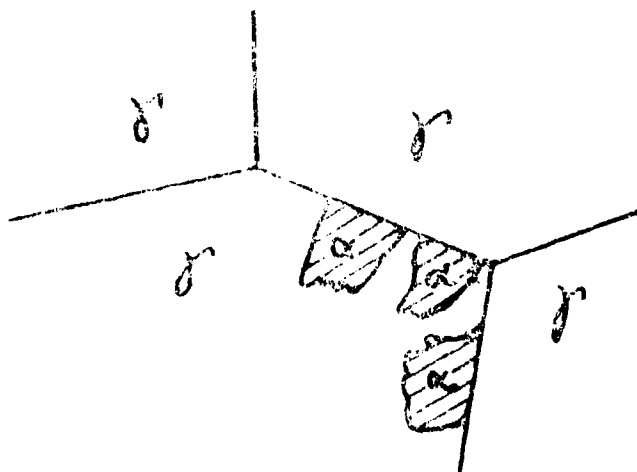


Figura 5

En forma general las transformaciones masivas pueden describirse por un proceso de nucleación y crecimiento de "bloques" con estructura diferente a la inicial, que no está acompañado por cambios de composición (Fig.5). Las transformaciones masivas son reversibles y pueden producirse tanto durante calentamiento o enfriamiento (como en el sistema Cu 3% Zn), o bien en tratamientos isotérmicos (como en Ag - 50% Cd), y dan por resultado un pequeño cambio de volumen ($\Delta V/V \simeq 0,5\%$).

El avance de la interfase se produce por el salto térmicamente activado de los átomos a través de ella, y en consecuencia puede ser descrito por una ecuación de Arrhenius y es posible calcular la energía experimental de activación mediante experiencias isotérmicas.

La fuerza impulsora ΔG_v para las transformaciones masivas producidas por enfriamiento es varios órdenes de magnitud mayor que la correspondiente para el caso de recristalización, lo que explica que, para aproximadamente igual movilidad del borde de grano, puedan obtenerse las grandes velocidades observadas para el movimiento de la interfase.

La cantidad de fase masiva que se forma depende de la velocidad de enfriamiento (o calentamiento), y pasa por un máximo a velocidades intermedias. A velocidades de enfriamiento (calentamiento) muy bajas aparecen reacciones competitivas acompañadas por cambios de composición, y, a velocidades muy grandes la fase masiva puede nuclear, pero al llegarse rápidamente a bajas temperatu-

ras, la movilidad de la interfase se hace muy baja y la transformación se detiene.

En las transformaciones indicadas en b) ($\gamma \rightarrow \gamma' + \beta$) y c) ($\gamma \rightarrow \alpha + \beta$), dado que hay variación de composición en las fases finales respecto de la fase inicial, es necesario que se produzca un reordenamiento de átomos de soluto y solvente, que deben difundir desde sus posiciones iniciales hasta las posiciones finales en la nueva red. Las transformaciones de este tipo son, en síntesis, transformaciones con difusión, y la velocidad a la cual se producen depende no sólo del proceso de salto en la interfase, sino también de la velocidad de difusión de los átomos a través de la matriz. Estas transformaciones pueden ser suprimidas por rápidos enfriamientos desde la temperatura de transformación. Dada la importancia que tienen, serán estudiadas detenidamente en el próximo capítulo.

Si se efectúa el templado de ciertas aleaciones desde una alta temperatura, es posible, como acaba de decirse, suprimir ciertas transformaciones térmicamente activadas, pero, simultáneamente es posible crear una fuerza impulsora como para que se produzca otro tipo de transformación, caracterizada por una morfología de agujas que se denomina transformación marten-
sítica (Fig.6)



Fig. 6

Las relativamente bajas temperaturas a las que se producen las transformaciones martensíticas y la gran velocidad a la cual cada cristal individual alcanza su tamaño final ($\approx$ en 10^{-4} seg.) permitieron descartar a la difusión como el proceso responsable del cambio de fase. Fue entonces sugerido que cada cristal de martensita se forma por el movimiento coordinado de muchos átomos de la fase inicial, en una forma tal de generar la estructura producto.

La distancia efectiva que se mueve un átomo durante la transformación es una fracción del espaciamiento atómico. Cada átomo conserva los mismos vecinos que tenía en la fase inicial y un cristal de martensita contiene el mismo número de átomos que la región del cristal del cual se generó, pero, como hay un cambio de red, la forma y el volumen del cristal de martensita son diferentes. Si la muestra en fase inicial es pulida y dejada perfectamente plana antes de la transformación, después de producida ésta se observa en la superficie un relieve característico.

Una sección transversal de la muestra (Fig.7) indica que hay considerable distorsión elástica inducida en la matriz original. Esta distorsión impone tensiones sobre el nuevo cristal que crece y hace que éste adopte la forma de placas lenticulares.

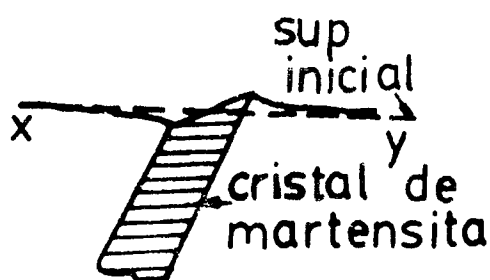


Figura 7

En la mayor parte de los sistemas, la transformación martensítica se produce sólo durante enfriamiento por debajo de una temperatura máxima M_s (martensita start) y se detiene si la temperatura se mantiene constante en un valor menor que M_s . La fracción de martensita formada (martensita atérmica) es una función de la temperatura hasta la cual la muestra se enfrió y no del tiempo en que la muestra permaneció a esa temperatura. Una curva típica mostrando la formación de la martensita atérmica es la presentada en la figura 8. M_f es la temperatura a la cual finaliza la transformación.

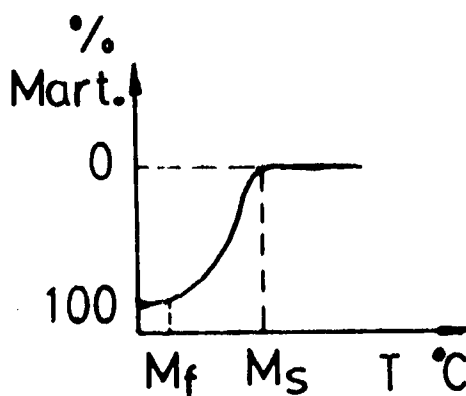


Figura 8

A pesar de que la mayor parte de las estructuras martensíticas son producidas atórmicamente, hay algunos sistemas metálicos en los cuales se produce martensita isotérmicamente. Estas últimas reacciones se producen, muchas veces, después que han finalizado las reacciones atómicas, por ejemplo, cuando los sistemas son mantenidos a alguna temperatura entre M_s y M_f. Transformaciones totalmente isotérmicas son difíciles de encontrar. Un ejemplo lo brinda el sistema Fe - Ni - Mg. La martensita isotérmica es estructuralmente indistinguible de la martensita atómica. Cada placa alcanza su medida final en una fracción de segundo;

La reacción continúa por nucleación de nuevos cristales, y la velocidad total de la reacción está determinada por la velocidad a la cual aparecen los núcleos y por la medida final que alcanza cada placa que crece.

Un modelo cristalográfico que permite explicar las observaciones experimentales de la transformación martensítica será analizado en un capítulo posterior.

Mencionaremos a continuación otro ejemplo de transformación de la forma $\delta \rightarrow \alpha + \beta$.

Entre los dos casos extremos de transformaciones (uno por movimiento térmicamente activado de los átomos individuales y el otro por el movimiento cooperativo de los mismos), existe un tipo de transformación intermedia, o más exactamente mixta, que es la transformación bainítica. En la bainita son observadas agujas (que se producen por un proceso de corte similar al que origina las agujas de martensita), y la formación de precipitados dentro de las agujas o en los bordes de las mismas. La formación de estos precipitados se produce por difusión. Así, la transformación bainítica es mixta en el sentido de que en su mecanismo de formación aparece un proceso de corte y uno de difusión. Este tipo de transformación se produce en general en sistemas en los cuales el coeficiente de difusión de uno de los componentes es mucho menor que los restantes. Por ejemplo, en el sistema Fe - C donde el coeficiente de difusión del C es mucho mayor que el correspondiente al Fe. La bainita en aceros (Fig.9) es una fina dispersión de ferrita y carburos, (la primera formada por corte y las segundas por difusión), producida por la descomposición de la austenita a temperatura entre el rango de marten-

sita (por debajo de M_s) y aquél en el cual se producen otras transformaciones que involucra sólo difusión.

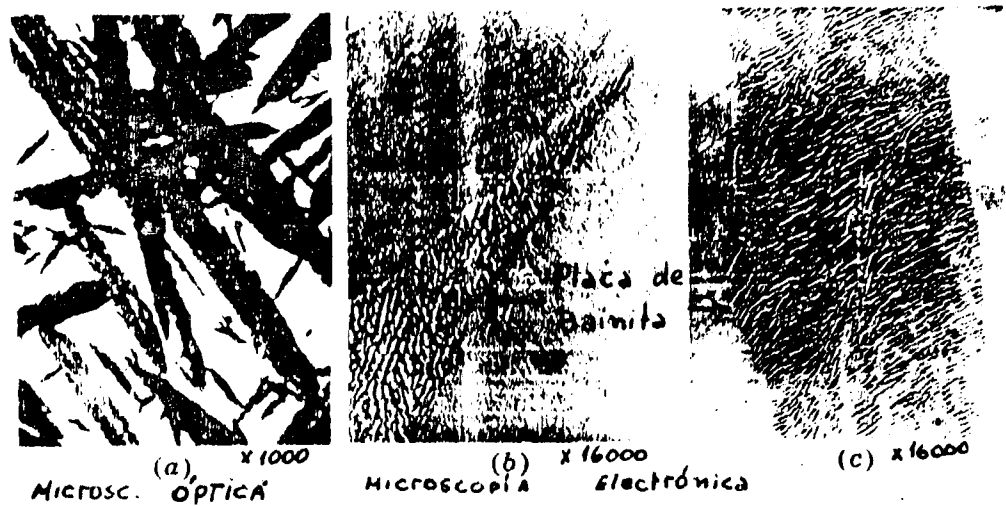


Figura 9

BIBLIOGRAFIA

J. Burke "The kinetics of phase transformation in metals"

Pergamon Press - 1965

Reed-Hill - "Physical Metallurgy principles"

Shewmon - "Transformation in metals" - Mc Graw-Hill Book - N.Y.

1969.-

CAPITULO IV

TRANSFORMACIONES DE FASE CON DIFUSION

I.- GENERALIDADES

Las transformaciones de fase con difusión se producen por el movimiento térmicamente activado de los átomos individuales. Se presentan, en general, a altas temperaturas, con una velocidad muy sensible a los cambios de la misma. Pueden suprimirse total o parcialmente por un rápido enfriamiento.

En aleaciones de varios componentes se pueden distinguir dos casos extremos en las transformaciones con difusión:

a) Crecimiento controlado por la interfase.

En ciertas reacciones con difusión, los cambios estructurales y de composición se producen en las zonas inmediatamente próximas a la interfase. Una región de la matriz permanece inalterada hasta que la interfase, en su avance, llega y la atraviesa generando la nueva fase. La velocidad de avance de la interfase, cuando la transformación alcanza el estado estacionario, es constante para cada temperatura. En estas condiciones, el crecimiento de la nueva fase se dice controlado por la interfase.

En otras transformaciones con difusión, si bien los cambios estructurales se producen en la región inmediata a la

interfase. Los átomos de soluto deben moverse distancias relativamente mayores que el espaciado atómico, lo que hace variar la composición de la matriz antes de que pase la interfase. La velocidad de avance de la interfase depende de la velocidad con que se producen las reacciones en la interfase, y de la velocidad con que se produce la difusión en la matriz. En el caso en que los procesos en la interfase sean lo suficientemente lentos como para que la matriz alcance la composición de equilibrio en cada instante, la velocidad de avance de la interfase está nuevamente determinada por la velocidad a la que se producen esos procesos en la interfase y es independiente de la velocidad de difusión. En este caso también se dice que el crecimiento está controlado por la interfase.

b) Crecimiento controlado por difusión.

Quando los procesos en la interfase son muy rápidos, la velocidad de avance de la misma está controlada por la velocidad de difusión del soluto que es dependiente del tiempo. El crecimiento se dice, en este caso, controlado por difusión.

En toda transformación de fase controlada por difusión deben ser satisfechas las leyes de Ficks en todo lugar de la fase metaestable; es decir, debe cumplirse:

$$J_x = -D \frac{dc}{dx} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right) = \frac{d}{dx} \left[D \frac{dc}{dx} \right]$$

Donde J_x es el flujo de la especie que difunde, D el coeficiente de difusión y c la concentración del soluto en cada instante.

A partir de la resolución de estas ecuaciones puede calcularse la velocidad de avance de una interfase en toda transformación controlada por difusión, y, caracterizar así, la velocidad de crecimiento de una nueva fase.

II.- PRECIPITACION DE UNA FASE EN OTRA

Consideremos el sistema Cu - Zn (Fig.1). Analizaremos la transformación que se produce enfriando la aleación Cu-39% Zn desde una temperatura en la cual está 100% en fase β (bcc), hasta una por debajo de 800°C, a la cual comienza a nuclear y crecer la fase α (fcc). El crecimiento de la fase α que tiene un menor contenido de Zn que la inicial β , requiere la difusión de ese soluto en la fase β , a distancias mayores que el parámetro de red. Esto permite suponer, en primera aproximación, que la velocidad de crecimiento de α está determinada por la difusión de Zn en β , y no por los procesos que tienen lugar en la interfase, y que ésta está en estado de equilibrio durante la transformación. Esta última condición permite obtener las composiciones de las fases α y β en la interfase, del diagrama de equilibrio del sistema. Para una temperatura T_1 sean éstas C_α y C_β , y C_0 la composición de la aleación inicial (Fig.1)

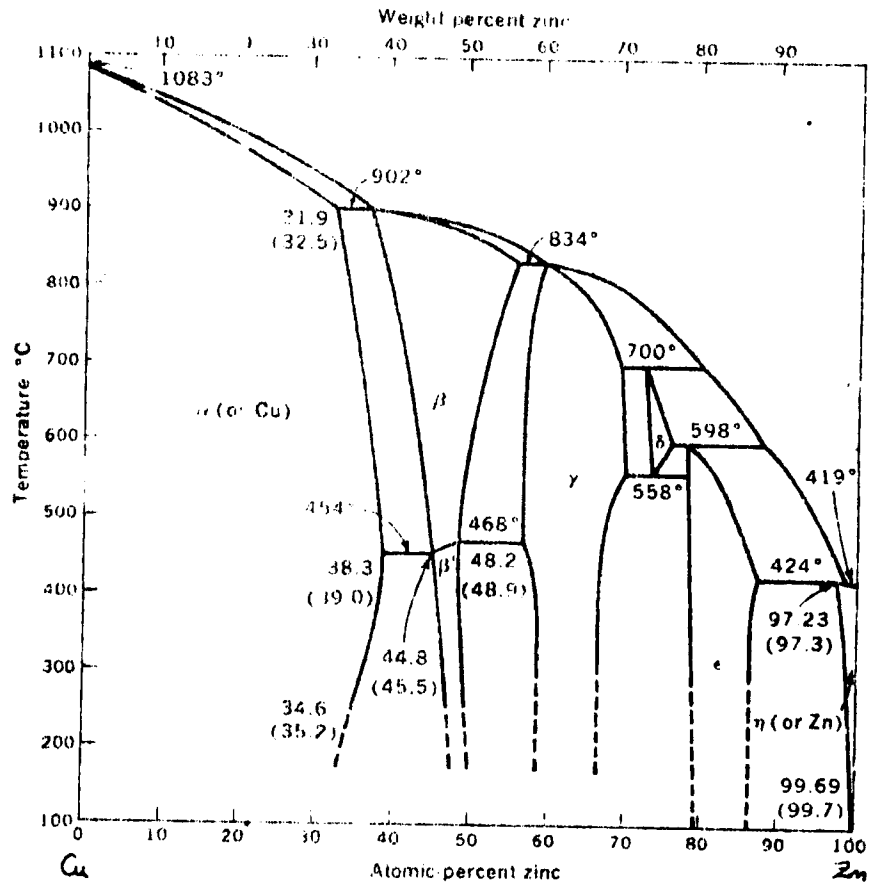
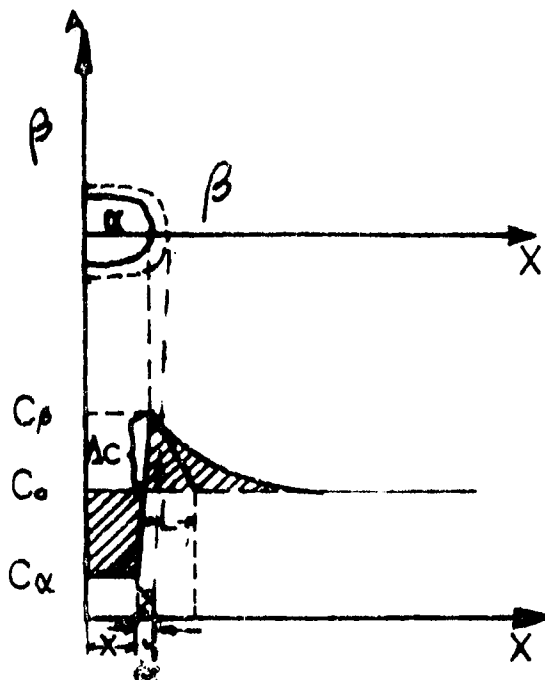


Figura 1

Sea A, un borde de grano de la fase inicial β , y consideremos un eje x perpendicular al mismo (Fig.2)



El área $(C_\beta - C_\alpha) \cdot x$ representa la cantidad de Zn que debió "sacarse" de β para que esa zona transforme a α . Esta área debe ser igual a la región rayada sobre C_0 , que representa el exceso de Zinc respecto del valor inicial que debe difundir en β .

Si una unidad de área de la interfase α/β avanza una cantidad dx , la cantidad de Zn que debe difundir en β por ese avance de la interfase es: $(C_\beta - C_\alpha) dx$. Esa cantidad es igual al flujo J_{Zn} a través de la unidad de área multiplicada por el intervalo de tiempo dt , durante el cual la interfase avanza dx .

$$\begin{aligned} \therefore (C_\beta - C_\alpha) dx &= -J_{Zn} dt \Rightarrow \left(\frac{dx}{dt} \right) \equiv \text{veloc. interfase} = \\ &= -\frac{J_{Zn}}{(C_\beta - C_\alpha)} = -\frac{D_{Zn}^\beta}{(C_\beta - C_\alpha)} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_\xi \quad (1) \end{aligned}$$

El gradiente que aparece en la expresión (1) no está perfectamente determinado, porque no está bien definido el ancho de la zona en la cual hay acumulación de Zn. En primera aproximación, si se supone que ese ancho es L y que el perfil de concentraciones puede aproximarse por una recta es:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_\xi &\approx \frac{\Delta C}{L} \\ \therefore V \equiv \left(\frac{dx}{dt} \right) &= \frac{D_{Zn}^\beta}{(C_\beta - C_\alpha)} \cdot \frac{\Delta C}{L} \quad (2) \end{aligned}$$

Dado que por balance de material las dos áreas rayadas de la Fig.1 deben ser iguales resulta, en la aproximación considerada:

$$(C_0 - C_\alpha) x = \frac{1}{2} \Delta C L \Rightarrow L = \frac{2 (C_0 - C_\alpha) x}{\Delta C}$$

Reemplazando en (2) queda:

$$v = \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{D_\beta^{Zn}}{(C_\beta - C_\alpha)} \frac{(\Delta C)^2}{2 (C_0 - C_\alpha) x}$$

ó bien:

$$2 x dx = \frac{D_\beta^{Zn} (\Delta C)^2}{(C_\beta - C_\alpha) (C_0 - C_\alpha)} dt$$

Integrando la ecuación anterior resulta:

$$x^2 = D_\beta^{Zn} \frac{(\Delta C)^2}{(C_\beta - C_\alpha) (C_0 - C_\alpha)} t$$

Así, una nueva fase α en una transformación controlada por difusión, crece, a partir de una fase inicial β , con una ley: $x \propto \sqrt{t}$, ó bien $v = \frac{dx}{dt} \propto \frac{1}{\sqrt{t}}$

Otro ejemplo del mismo proceso de transformación controlada por difusión lo encontramos en el sistema Fe-C, (Fig.3)¹ en la precipitación de bloques de ferrita proeutectoide a partir de la austenita en un acero hipoeutectoide. Cuando el tamaño de grano austenítico inicial es pequeño, los bloques de ferrita proeutectoide (Fig.4) nuclea y crecen en el borde de grano de la austenita, y su crecimiento sigue la ley encontrada anteriormente.

Esta morfología de bloques se llama *allobriomórfica*.

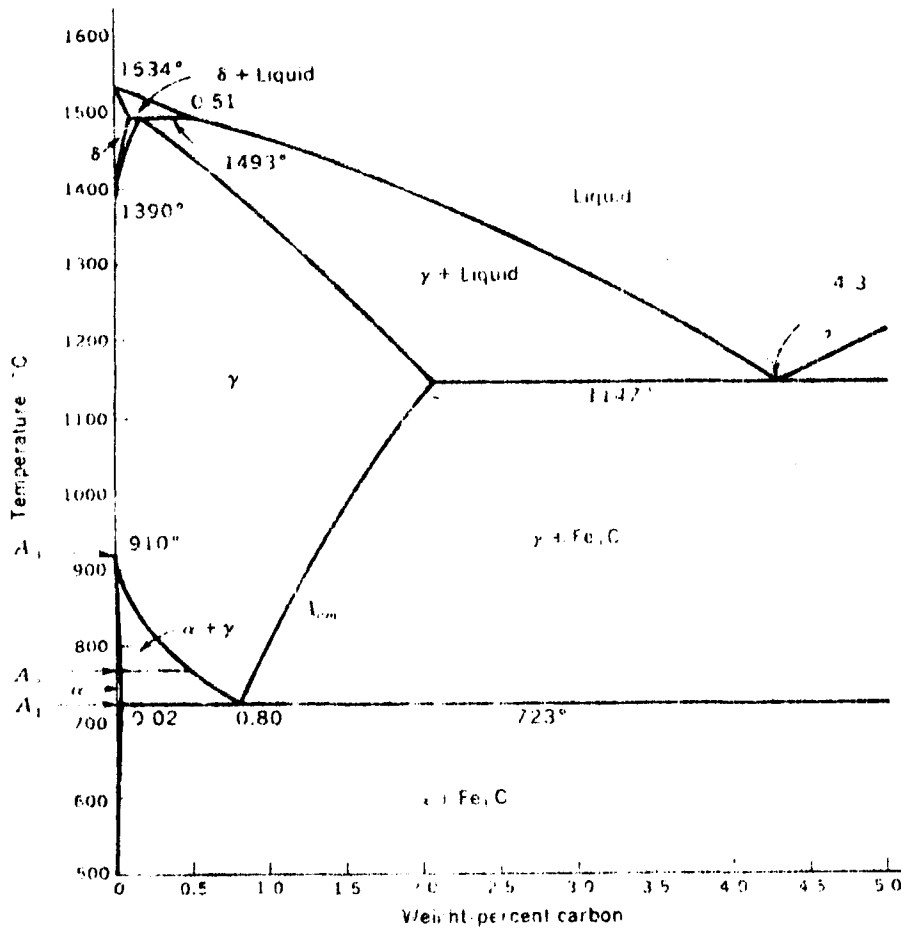


Fig. 3

Cuando la precipitación de ferrita se produce a grandes sobreenfriamientos, o durante enfriamientos relativamente rápidos, la morfología que se observa ya no es de "bloques", sino de placas o agujas (Fig.4) que pueden nuclear y crecer a partir de los bordes de austenita iniciales, o a partir de bloques de ferrita previamente nucleados.

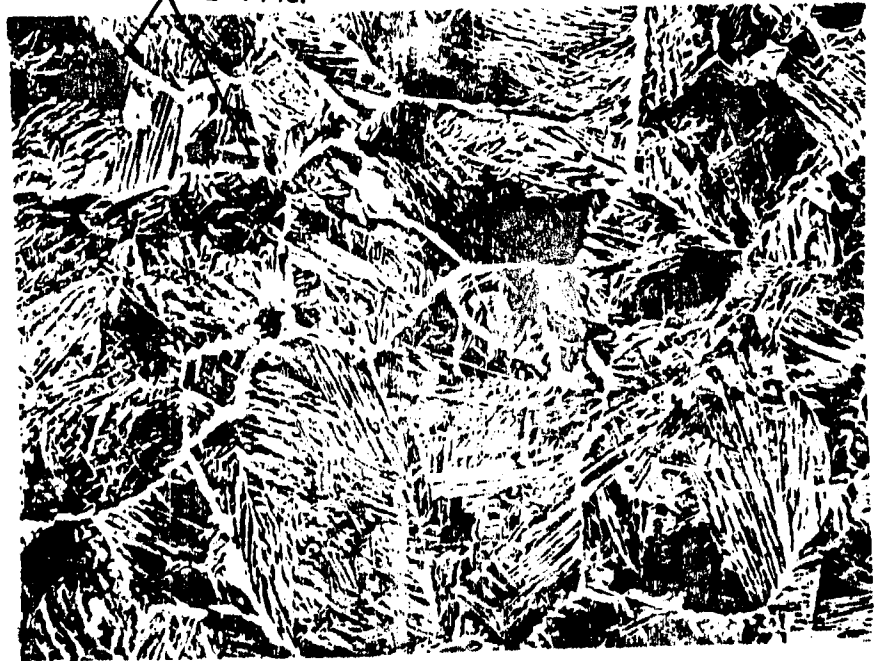


Fig 4

Las placas que se forman tienen una relación de orientación fija con la matriz, y su crecimiento no responde a la ley $v \propto 1/\sqrt{t}$. Esta estructura de placas, conocida como de Widmanstätten se presenta en muchos sistemas metálicos.

Cuando el tamaño de grano inicial de la austenita es grande respecto de la ferrita que crece, se forman núcleos de ferrita en el centro de los granos austeníticos, dando origen a cristales aproximadamente equiaxiales que dan una morfología llamada idiomórfica o bien a placas de Widmanstätten.

A medida que la transformación se hace a mayores sobreenfriamientos,

a) es más fácil la nucleación

b) disminuye la velocidad de difusión de C,

esto hace que la precipitación de ferrita aumente en el interior del grano inicial. Finalmente, cuando el sobreenfriamiento es muy grande, la morfología que se obtiene es la de placas, porque se tiene suficiente energía libre para crear interfases y la difusión necesaria de C es a menores distancias.

Un esquema de lo dicho puede verse en la Figura 5.

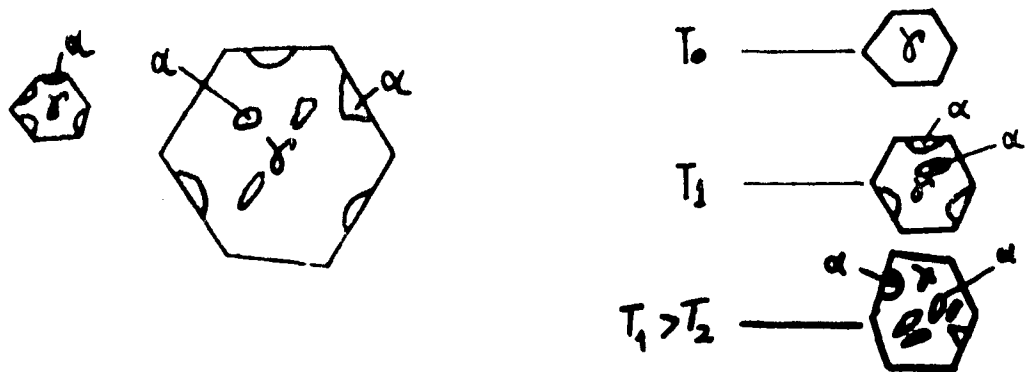


Figura 5

III.- TRANSFORMACION EUTECTOIDE

Transformaciones de tipo eutectoide se presentan en numerosos sistemas, entre ellos, por ejemplo, Cu - Zn alrededor del 70% de Zn (Fig.1) y Fe - C para 0,8 % C (Fig.3)

Dado que la transformación eutectoide del sistema Fe-C es una de las más estudiadas / además de una importancia tecnológica enorme, vamos a hacer el análisis de este tipo de transformación para ese caso particular. Los resultados, naturalmente, pueden extenderse a toda transformación eutectoide.

Cuando la autenita de composición justo entectoide es enfriada debajo de la temperatura entectoide (723°C), se produce la nucleación y el crecimiento de dos fases a simultáneamente: la fase α (bcc) y la fase Fe_3C (ortorrómbica) llamada comúnmente cementita.

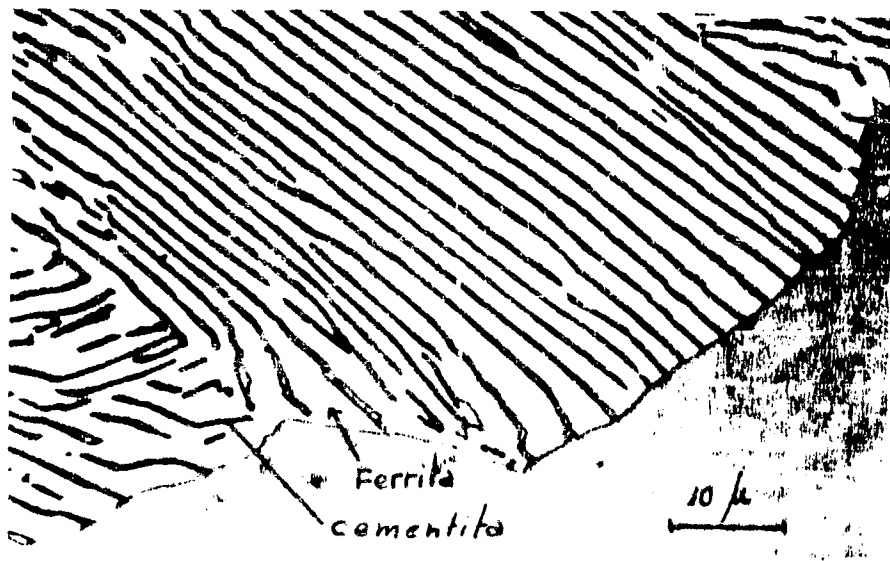


Figura 6

La "mezcla" de la fase α y de la cementita formadas durante la reacción entectoide la denomina perlita (Fig.6).

El proceso real de nucleación de la perlita involucra la nucleación no de una, sino de dos fases.

Supongamos que la cementita nuclea primero en el borde de grano austenítico. La ferrita debe entonces nuclear en la interfase carburo-austenita, para formar un núcleo o módulo de perlita.

El área de la interfase carburo-austenita en la cual puede nuclear la ferrita aumenta con el tiempo, ya que aumenta el número de carburos formados y el área de la interfase de cada uno de ellos. La ley de nucleación de la ferrita en las interfases carburo-austenita, y por lo tanto, la ley de nucleación de un módulo de perlita puede obtenerse considerando que:

1) Si la velocidad de crecimiento de los carburos está determinada por la velocidad de difusión de carbono a la partícula de cementita, el radio r de ésta es proporcional a $\sqrt{Dz}$, la distancia que el carbono puede difundir en la austenita en el tiempo z . El área de la interfase $\text{Fe}_3\text{C} - \gamma$ alrededor de un carburo de cementita semiesférico es: $2 \pi r^2 = 2 \pi D z$.

El área total de interfase $\text{Fe}_3\text{C} - \gamma$ por unidad de volumen después de un tiempo t de iniciada la nucleación es la suma del número total de núcleos formados en ese tiempo por el área de cada uno de ellos.

$$A_T = n_c A_{bg} \int_0^t 2 \pi D (t - z) dz$$
, donde n_c es la velocidad de nucleación de los carburos por unidad de área del borde de grano inicial y A_{bg} el área de éste.

La velocidad de nucleación de la perlita, si n_f es la velocidad de nucleación de la ferrita por unidad de área de interfase carburo-austenita, resulta:

$$N_p = n_f A_T = n_f n_c A_{bg} \int_0^t 2 \pi D (t - z) dz \propto A_{bg} t^2$$

///.

Este tipo de dependencia con el tiempo de la velocidad de nucleación es válida no sólo para la perlita, sino para cualquier reacción que involucre una nucleación cooperativa y controlada por difusión.

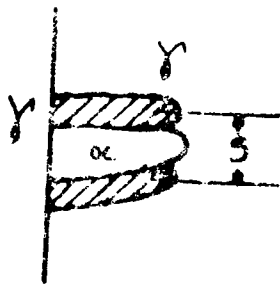


Figura 7

Una vez nucleada la perlita, las láminas de las dos fases avanzan juntas dentro de la austenita inestable. El crecimiento de la perlita puede esquematizarse en la forma mostrada en la Fig.7. El parámetro S , que es el espaciado promedio en una dirección normal a las placas se denomina espaciado interlaminar. Experimentalmente se observa que S depende fundamentalmente de la temperatura a la que se produce la transformación, decreciendo a medida que aumenta el sobreenfriamiento. El control del espaciado interlaminar tiene gran importancia, debido a que la dureza de la estructura resultante depende de él. Cuanto menor es el espaciado interlaminar, más duro es el metal. La perlita formada justo debajo de la temperatura eutéctica es del orden de 10^{-3} mm.

Desde el punto de vista del mecanismo de transformación, la formación de perlita es una transformación con difusión controlada por la interfase, ya que los cambios estructurales y de composición se producen en la zona inmediata a la interfase y la matriz

γ permanece inalterada hasta que la interfase, en su avance, la atraviesa.

Calculemos el cambio de energía libre cuando una unidad de volumen de fase γ de composición eutectoide es transformada a perlita de espaciamiento S . El $\Delta G_v (S)$ puede expresarse como suma de dos términos:

$$\Delta G_v (S) = \Delta G_v (\infty) + \frac{2\gamma_{\alpha-Fe_3C}}{S} \quad (3)$$

donde $\Delta G_v (\infty)$ es el cambio de energía libre para una transformación perlítica de espaciamiento S lo suficientemente grande como para que el segundo término pueda desprejarse, y $\frac{2\gamma_{\alpha-Fe_3C}}{S}$ es la variación de energía libre que se produce como consecuencia de la aparición de las interfases $\alpha-Fe_3C$. El corrimiento que se produce en las curvas de variación de energía libre como consecuencia de la aparición de esas interfases repercute en el diagrama de fases, produciendo un corrimiento del mismo (Fig.8).

///.

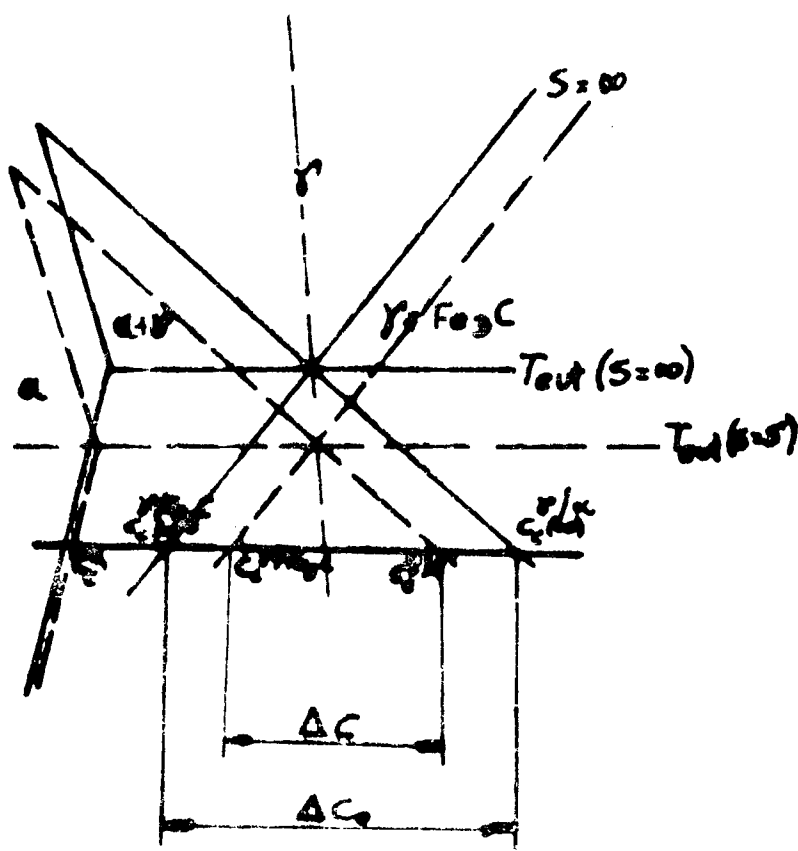


Figura 8

La formación de la perlita necesita de la difusión de C. Sin embargo, no está claro todavía si ésta se produce en la fase γ , en α ó en las interfases $\gamma - \alpha$ ó $\gamma - \text{Fe}_3\text{C}$. Para calcular la velocidad de crecimiento de la perlita vamos a suponer que la redistribución necesaria de C se hace en γ . El gradiente de composición en γ es (Fig.9).

$$\frac{C_{\gamma/\text{Fe}_3\text{C}} - C_{\gamma/\alpha}}{s/2} = \frac{2 \Delta C}{s}$$

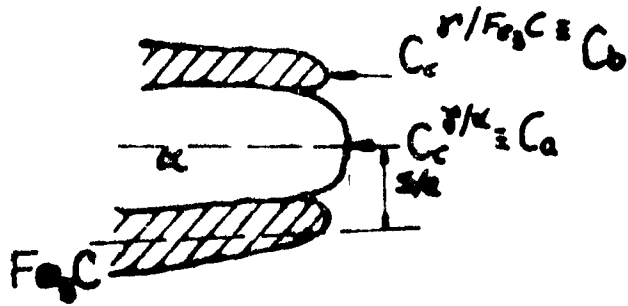


Figura 9

1º) Cuando la placa de ferrita avanza dx , la concentración de C en el volumen correspondiente debe pasar de $C_c^{\gamma/\alpha} \rightarrow C_\alpha$ (S)
 ∴ la cantidad de C que debe salir de ese volumen es:

$$(C_c^{\gamma/\alpha} - C_\alpha) dx$$

Esa cantidad de C debe difundir en γ . De acuerdo a la 1ª Ley de Fick:

$$(C_c^{\gamma/\alpha} - C_\alpha) dx = D_c \gamma \left(\frac{dc}{dx} \right) dt = D_c \gamma \frac{2 \Delta C}{S} dt$$

$$\text{por lo tanto } \left(\frac{dx}{dt} \right) = V_\alpha = \frac{2 D_c \gamma \Delta C}{S (C_c^{\gamma/\alpha} - C_\alpha)} \quad (4)$$

Así, la velocidad de crecimiento de la ferrita, y por lo tanto de la perlita es independiente del tiempo. Además, resulta que esa velocidad es función del espaciamiento interlaminar. Esta dependencia con S , está también implícita en ΔC , ya que

$$\Delta C = f(S) .$$

Supongamos un ΔT fijo (Fig. 10).

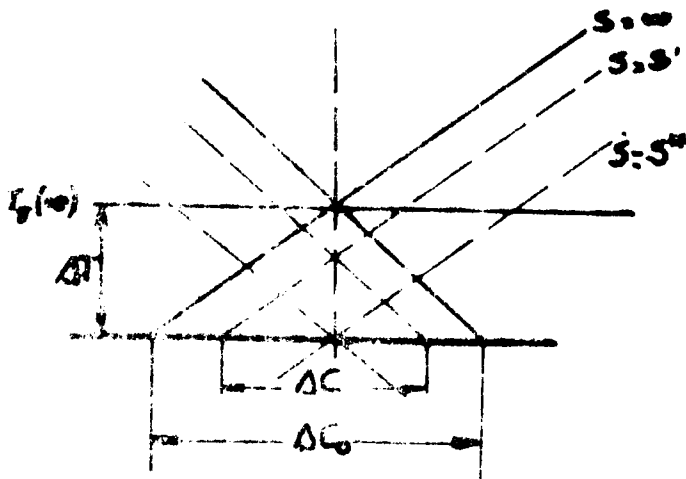


Figura 10

Para cualquier valor de ΔT , hay siempre un S crítico para el cual, a ese sobreenfriamiento, γ , α y Fe_3C están en equilibrio, es decir para el cual $\Delta C(S^*) = 0$. Por otra parte, cuando $S = \infty$, ΔC debe ser igual a ΔC_0 .

Estas dos condiciones:

$$S = \infty \Rightarrow \Delta C = \Delta C_0$$

$$S = S^* \Rightarrow \Delta C = 0$$

permiten proponer para ΔC , la expresión:

$$\Delta C = \Delta C_0 \left(1 - \frac{S^*}{S} \right)$$

Según un criterio introducido por Zener, el valor real de S que adopta la perlita es aquél que hace máxima su velocidad de crecimiento, es decir, aquél que:

$$\left(\frac{\partial V_p}{\partial S} \right) = 0$$

Reemplazando en (4) resulta: $S = 2 S^*$ y por lo tanto

$$\Delta C = \frac{\Delta C_0}{2}$$

Reemplazando nuevamente en (4) queda:

$$V_p = \frac{D_c \gamma \Delta C_0}{S^* (C_c^{\gamma/\alpha} - C_\alpha)}$$

Para el valor crítico de $S = S^*$, para el cual, a la temperatura T_1 están las tres fases α , γ y Fe_3C en equilibrio se cumple $\Delta G_v (S^*) = 0$. De (3) resulta:

$$S^* = \frac{2 \gamma_\alpha - Fe_3C}{\Delta G_v (\infty)} \quad (5)$$

Por otra parte, $\Delta G_v (\infty) = \Delta H (\infty) - T \Delta S (\infty)$. A la temperatura de equilibrio $T_E (\infty)$, es

$$\Delta G_v (\infty) = 0 \text{ y por lo tanto } \Delta S (\infty) = \frac{\Delta H (\infty)}{T_E}$$

de donde $\Delta G_v (\infty) = \Delta H (\infty) \left(1 - \frac{T}{T_E}\right)$

Reemplazando en (5) resulta $S^* = \frac{2 \gamma_{\alpha - \text{Fe}_3\text{C}} T_E}{\Delta H_v (\infty) (T_E - T)}$

y dado que $S = 2 S^*$

$$S = 2 S^* = \frac{4 \gamma_{\alpha - \text{Fe}_3\text{C}} T_E (\infty)}{\Delta H (\infty) (T_E (\infty) - T)}$$

es decir:

$$S \propto \frac{1}{T_E - T} = \frac{1}{\Delta T}$$

Reemplazando finalmente en (4) resulta:

$$V_p = \frac{D_c^\gamma \Delta C_c}{\left(\frac{C_c^\gamma}{C_c^\alpha} - C_\alpha\right) S}$$

Ahora bien: $S \propto \frac{1}{\Delta T}$ y $\Delta C_o \propto \Delta T$, por lo tanto:

$$V_p \propto (\Delta T)^2 D_c^\gamma$$

A bajos sobreenfriamientos, D es aproximadamente constante, por lo que predomina la dependencia de V con $(\Delta T)^2$. A mayores sobreenfriamientos, el decrecimiento exponencial de $D = D_o e^{-Q/RT}$ es el que predomina, y la velocidad de crecimiento empieza a decrecer. Así, la curva de $v = f(T)$ pasa por un máximo para temperaturas intermedias (Fig. 11).

///.

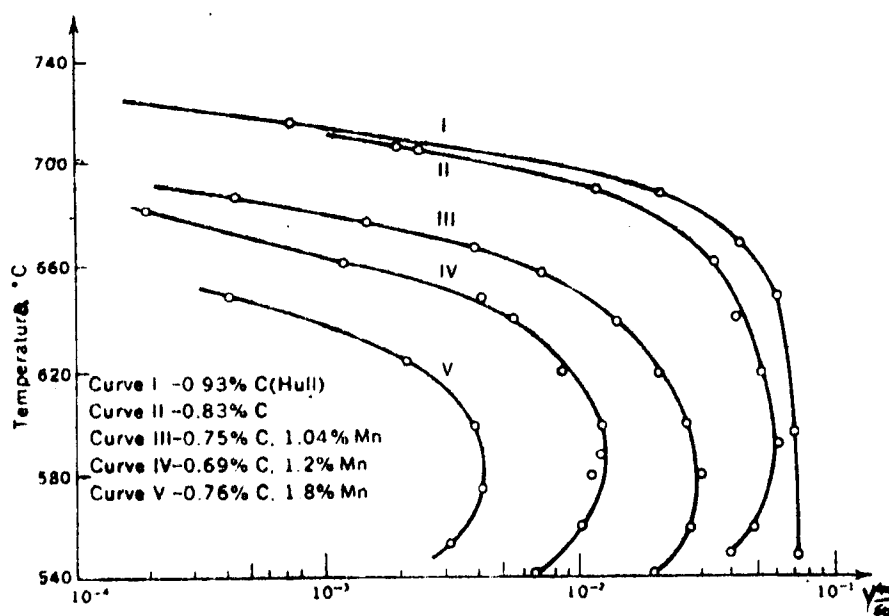


Figura 11

El buen acuerdo con los resultados experimentales permite afirmar que el mecanismo que controla el proceso es el de difusión, y que la energía de la interfase α - Fe₃C juega un papel importante.

BIBLIOGRAFIA

- Shewmon: "Diffusion in solids" Mc Graw - Hill Book - New York 1963
- Shewmon: "Transformations in metals" Mc Graw - Hill Book - New York 1969.
- J. Burket "The kinetics of phase transformations in metals" - Pergamon Press - London.
- Reed-Hill: "Physical Metallurgy principles".

CAPITULO VTRANSFORMACION MARTENSITICAI.- CARACTERISTICAS GENERALES DE LAS TRANSFORMACIONES MARTENSITICAS.

A medida que son estudiados más sistemas que presentan transformaciones martensíticas, se hace más difícil encontrar una definición única para esta transformación. Sin embargo, pueden darse una serie de características comunes a todas ellas:

1.- La transformación se produce por "corte" de volúmenes discretos de material. Los átomos dentro de esos volúmenes se desplazan distancias menores que el parámetro de red, y después de la transformación, cada átomo tiene los mismos vecinos que en la matriz inicial. Puede decirse, que la transformación se produce por el movimiento cooperativo de átomos. Para una composición inicial dada, hay una relación de orientación definida y constante entre la matriz original y los cristales producto,

El plano particular de la matriz a lo largo del cual están ubicada las placas de martensita es llamado plano de hábito. Este plano de hábito es fijo para cada composición del material.

Las características del "corte" que produce las placas de martensita pueden ser analizadas estudiando la forma final de una raya (STT 'S') hecha sobre una superficie pulida antes de que ocurra la transformación.

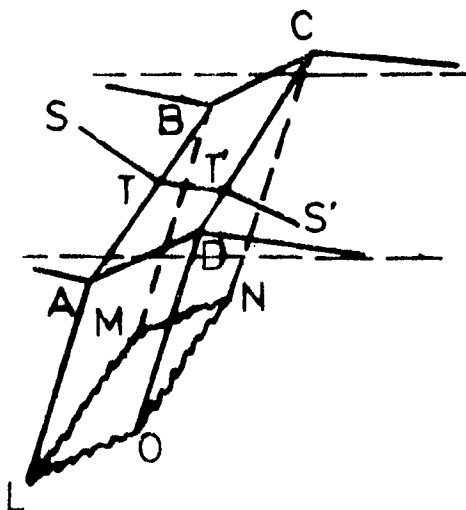


Figura 1

La Fig. 1 muestra los resultados.

Como se ve, la transformación martensítica "inclina" la superficie de la muestra, y la aparición de ese relieve superficial es uno de los principales hechos experimentales que permiten su identificación.

El hecho de que la raya STT 'S' sea continua a través de las interfases placa-matriz (ABML y DCNO) indica que la deformación es homogénea y que existe un buen ajuste (si bien no coherencia atómica) en la interfase. El plano de la matriz, que es paralelo a las superficies ABML y DCNO es el llamado plano de hábito de la transformación. Es generalmente un plano atómico de altos índices.

2.- La transformación no se produce por difusión y no involucra un proceso térmicamente activado. La composición de la nueva fase es igual a la de la matriz en la que se formó.

3.- La interfase martensita-matriz está formada probablemente por arreglos de dislocaciones. La estructura de dislocaciones es consistente con el hecho de que la transformación se produce por un proceso de corte. La interfase puede moverse con una alta velocidad sobre un amplio rango de temperaturas y su movimiento puede ser ayudado o inhibido por deformación elástica o plástica.

Otras características que se presentan sólo para ciertas transformaciones martensíticas son:

4.- La martensita comienza a formarse durante un enfriamiento a una temperatura particular M_s , y la cantidad de martensita formada depende de la temperatura hasta la cual se enfrió la aleación, y no del tiempo durante el cual la aleación estuvo a esa temperatura. Así, la fracción X transformada a martensita durante un enfriamiento continuo vs. la temperatura, tiene la forma mostrada en la figura. Debajo de M_f la muestra está totalmente transformada (Fig.2)

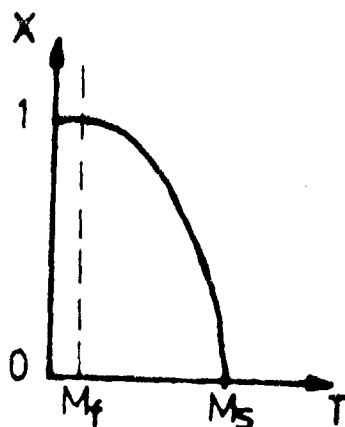


Figura 2

5.- La deformación plástica a cualquier temperatura debajo de M_s incrementa la cantidad de martensita formada, y la deformación de la fase metaestable a temperaturas sobre, pero próximas a M_s , permite la nucleación y crecimiento de placa martensítica. Esto es cierto hasta una temperatura límite llamada M_d , la cual es la más alta temperatura a la que, por deformación, se consigue la formación de martensita. Las dislocaciones móviles que producen la deformación en la matriz favorecerían la formación de los núcleos de martensita.

6.- La fase martensíticamente formada a bajas temperaturas revierte a la fase de alta temperatura cuando se calienta la aleación por encima de una temperatura denominada A_s ($A_s > M_s$) siempre que no se hayan producido simultáneamente con la formación de la martensita reacciones con cambios de composición. Si esto no ha ocurrido, las placas dentro de un grano revierten para reproducir ese grano inicial del cual se han formado.

En un posterior enfriamiento, las placas de martensita se forman frecuentemente en el mismo plano y con la misma forma que en la transformación inicial.

II.- KINETICA DE LA REACCION MARTENSITICA

En la mayor parte de los sistemas estudiados, la transformación martensítica se produce sólo durante enfriamiento continuo, (transformación atómica) y la transformación se detiene si la temperatura es mantenida constante, por debajo de M_s . La fracción transformada es, como ya hemos dicho, función de la temperatura hasta la cual la muestra se enfrió.

El crecimiento de las placas de martensita ocurre extremadamente rápido, siendo la velocidad del orden de la del sonido en el material, y es independiente de la temperatura, lo que indica que, la energía de activación para el crecimiento de las placas es prácticamente nula.

Dos tipos límites de reacción atómica pueden ser señalados:

a) en el primero, una vez que el núcleo comienza a ser activo la interfase martensita-matriz avanza rápidamente hasta que es detenida por un borde de grano (las placas no lo atraviesan) o algún otro obstáculo estructural en la fase inicial, tal que la placa alcanza su medida final casi instantáneamente.

La velocidad total de la transformación está determinada por el número de núcleos que se forman en la unidad de tiempo y por la medida de las placas de martensita, y es independiente de la velocidad de enfriamiento. Este comportamiento ocurre en sistemas en los cuales hay una barrera de energía grande que se opone a la formación de núcleos. Este tipo de reacciones exhiben una gran histéresis, estando M_s (que es muy bajo) y A_s muy distantes. Por ejemplo en el sistema Fe 30% Ni, M_s y A_s difieren en 400°C .

b) En el segundo, se encuentra un crecimiento discontinuo de las placas existentes junto con la nucleación de otras nuevas a medida que la temperatura disminuye. La barrera de energía que se opone a la nucleación es pequeña. A una dada temperatura una placa formada crece rápidamente (a aproximadamente la velocidad del sonido) hasta que la energía de deformación de la matriz, que aparece como consecuencia de la propia transformaciones igual a la fuerza impulsora, y entonces su crecimiento se detiene. Un enfriamiento adicional proporciona energía libre adicional para que pueda continuar el rápido crecimiento hasta que, nuevamente, se llega a un balance mayor que 0 de energía ó la interfase encuentra un obstáculo estructural. La velocidad total de la transformación está determinada por la velocidad a la que se enfría la aleación. La histéresis es prácticamente despreciable. En el sistema Au-50% Cd, que presenta este crecimiento discontinuo, la diferencia entre M_s y A_s es de aproximadamente 16°C .

REACCIONES MARTENSITICAS ISOTERMICAS

A pesar de que la amplia mayoría de las transformaciones martensíticas son atérmicas, hay algunos ejemplos en los cuales la reacción martensítica se produce isotérmicamente, continuando, por lo general a reacciones atérmicas. Transformaciones totalmente isotérmicas se encuentran en pocos sistemas, por ejemplo en los aceros Maraging.

La martensita isotérmica es estructuralmente indistinguible de la martensita atérmica. El crecimiento es rápido, y cada placa alcanza su tamaño final en una fracción de segundo. La reacción avanza por nucleación de nuevos cristales más que por el crecimiento de los ya existentes. La velocidad de la reacción está determinada por la velocidad a la que aparecen los núcleos y por la medida final que alcanzan las placas. Las conclusiones previas de que el crecimiento de la martensita no es térmicamente activado siguen valiendo, pero las reacciones isotérmicas muestran que la nucleación si puede ser térmicamente activada en algunos sistemas.

EFEECTO AUTOCATALITICO

Las tensiones generadas alrededor de una placa martensítica pueden inducir la nucleación y crecimiento de otras placas a su alrededor.

Este fenómeno es conocido como efecto autocatalítico y produce una "avalancha" de placas haciendo surgir una discontinuidad en el gráfico % de transformación-temperatura.

III.- MECANISMOS DE FORMACION Y CRISTALOGRAFIA DE LA MARTENSITA

Dado que, desde el punto de vista práctico la transformación martensítica que se produce por enfriamiento rápido de la austenita en el sistema Fe-C es una de las más importantes, vamos a estudiar los mecanismos y cristalografía de la transformación

martensítica haciendo referencia a este sistema.

Cuando una región de fase δ transforma a martensita se produce un cambio apreciable en el volumen ($\simeq 4\%$) de dicha región. Este cambio asociado a la formación de la placa de martensita crea tensiones en la matriz que la rodea, las que, a su vez producen tensiones sobre la placa recién formada.

Como resultado entonces de la formación de la placa de martensita se introduce una energía elástica adicional en el material, que tiende a aumentar la energía total del sistema.

Por esta razón, cualquier arreglo de las placas de martensita que haga mínima esta deformación elástica adicional inducida por la transformación estará acompañada por una mayor disminución de la energía libre total del sistema al producirse la misma. La fuente real de esa energía de deformación elástica es la falta de buen ajuste entre las dos redes (inicial y final) a través de la interfase martensita-matriz. Esta energía de deformación sería minimizada si la interfase fuera un plano cristalográfico común a las dos estructuras. Por ejemplo, en la transformación martensítica fcc $\rightarrow$ hcp del Co, tal plano cristalográfico estaría a lo largo de los planos compactos de ambas estructuras, a pesar de que, dado que los parámetros de las dos redes no son los mismos, el ajuste no sería perfecto.

En el caso de los aceros la transformación martensítica lleva la fase fcc de la austenita a una fase ligeramente tetragonal de cuerpo centrado (bcc). Estas dos redes, la fcc y la bcc, no contienen planos que tengan la simetría requerida para un buen ajuste microscópico, independientemente de los parámetros de red de ambas.

A pesar de esto, la forma en que se mueven las interfaces placas-matriz y el relieve que se produce implican la exis-

tencia de un plano común entre las dos fases el cual es macroscópicamente no distorsionado y no rotado durante la transformación, es decir es un plano invariante.

Dado este problema, las teorías que se han formulado para explicar la transformación martensítica tienen en cuenta la observación de la existencia de un plano invariante macroscópico, exigen que éste exista, pero evitan una discusión detallada sobre el proceso atómico involucrado. Es decir, las teorías existentes sólo dan cuenta del cambio de estructura y de la existencia del plano de hábito invariante.

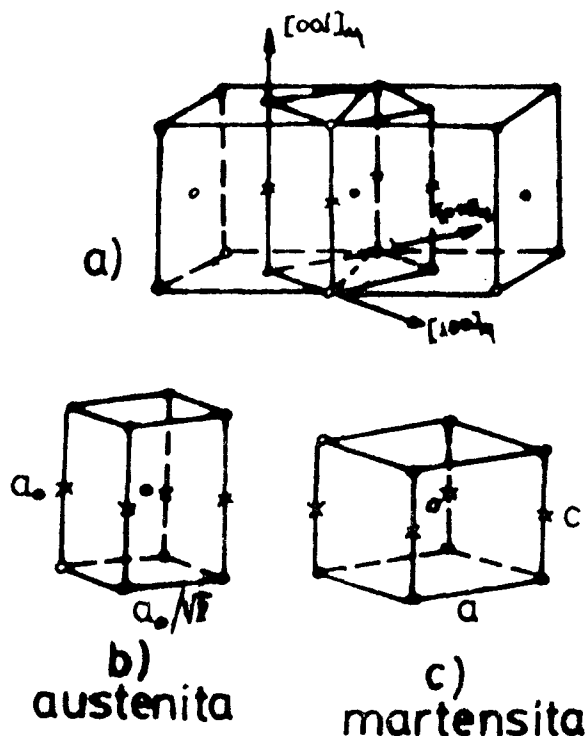


Figura 3

La más simple distorsión de la red de austenita que puede dar cuenta de la transformación γ (fcc) $\rightarrow$ Mart.(bct) es la mostrada en la Fig. 3.

La parte a) muestra dos celdas unitarias fcc con una celda bct inscripta como una alternativa descripción de la red. La parte b) muestra la celda bct de la austenita resultante y la bct observada experimentalmente de la martensita. La distorsión o deformación involucrada para pasar desde la celda bct de austenita a la bct de martensita es la necesaria para cubrir la diferencia entre las dos celdas mostradas en b). Esta deformación puede conseguirse por una contracción a lo largo del eje vertical y una expansión a lo largo de los otros ejes y es conocida como distorsión de Bain.

En general, cualquier distorsión pura, homogénea y simple, que convierta a una estructura reticular en otra por una expansión o contracción a lo largo de los ejes cristalográficos se denomina distorsión de Bain.

El segundo punto que tiene en cuenta la teoría es que debe existir un plano macroscópicamente invariante durante la transformación.

Dado que tal plano invariante no es posible conseguirlo mediante una distorsión de Bain, es postulado que esta distorsión de Bain es seguida de una deformación por "corte" en la red de martensita.

En efecto, si la red de martensita es deformada por deslizamiento o maclado, esta deformación no cambia la estructura cristalina, pero puede crear un plano único, el cual es macroscópicamente invariante durante la transformación (Fig. 4a). Las maclas o los dominios de deslizamiento postulados fueron encontrados experimentalmente y constituyen la estructura interna de las placas de martensita (Fig. 4b). En el caso de deformación por macla se habla de una estructura martensítica internamente maclada y en el caso de deformación por deslizamiento de una estructura martensítica internamente dislocada. Los dominios de macla y de deslizamiento en los aceros son muy pequeños ($\simeq 100 \text{ \AA}$), pero en otros sistemas pueden verse al microscopio óptico.

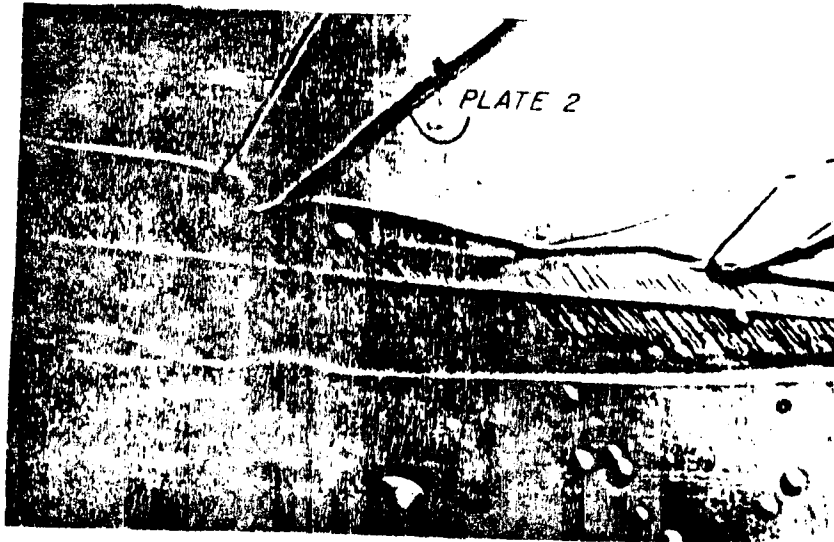
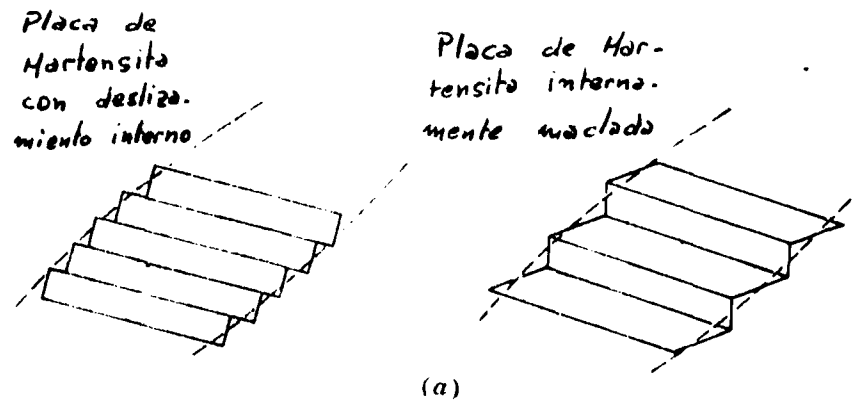


Figura 4

Un cálculo detallado, muestra que sólo un plano macroscópico invariante puede obtenerse entre la martensita y la austenita. Este plano es muy próximo al plano de hábito $(225)_{\alpha}$ encontrado para aceros de alto carbono.

En la mayoría de las transformaciones el plano invariante posee una orientación diferente en el espacio en las redes original y producto. Para que este plano sea no sólo no deformado,

sino que también tenga la misma orientación tanto en los cristales iniciales como en los del producto final, es necesario exigir que, después de la deformación de Bain y de la deformación dentro de las placas producto, se produzca una rotación de la red transformada. Con estas tres etapas producidas sucesivamente, es posible explicar el cambio de estructura y la existencia de un plano macroscópico invariante durante las transformaciones martensíticas en todos los sistemas.

Empíricamente se ha encontrado que la relación c/a de la martensita formada es 1 para martensita formada en Fe libre de carbono, o incrementa linealmente con el contenido de C, siendo 1.045 a 1.0% en peso de C. Esto puede ser explicado considerando el efecto de la distorsión de Bain sobre la posición de los átomos intersticiales. En la Fig. 3 las posiciones intersticiales de C o N están indicadas por cruces. Los átomos intersticiales estarían distribuidos al azar entre esos sitios, ocupando sólo una pequeña fracción de ellos. Puede verse que la distorsión de Bain para la transformación fcc $\rightarrow$ bct lleva a todos los intersticiales a sitios tales que su distorsión actúa a lo largo del eje c de la martensita.

Así, la relación c/a de la martensita incrementa con el % de C, y la distorsión macroscópica que se produce también incrementa con la fracción de esos sitios intersticiales ocupados.

CAPITULO VI

ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACION

I.- INTRODUCCION

A principios de este siglo se observó que, si ciertas aleaciones de aluminio eran templadas desde altas temperaturas y entonces mantenidas a o sobre la temperatura ambiente, sus propiedades mecánicas, por ejemplo la dureza, variaban con el tiempo aún cuando vistas al microscopio óptico sus características no se modificaban.

Diez años más tarde, cuando se desarrollaron técnicas especiales de rayos X y de microscopía electrónica se pudo comprobar que esas modificaciones macroscópicas eran acompañadas por la aparición de precipitados muy pequeños, sólo detectables con esas nuevas técnicas.

El fenómeno de precipitación mencionado anteriormente es muy pronunciado en aleaciones de Al, pero también se observa en otros sistemas, por ejemplo Fe - 0,06% C templado desde justo debajo de la temperatura eutéctica hasta temperatura ambiente, y se conoce en general con el nombre de endurecimiento por precipitación. Este fenómeno es muy importante desde el punto de vista práctico, porque en combinación con otros tratamientos termomecánicos permite obtener mejores propiedades mecánicas en los sistemas que lo producen.

II.- ZONAS DE GUINIER-PRESTON

Dada la importancia comercial de las aleaciones de Al, y la facilidad que presentan para su estudio por RX y microscopía electrónica los estudios de las primeras etapas del fenómeno de endurecimiento por precipitación, fueron hechos en esos sistemas. Las aleaciones usadas fueron Al-Zn, Al-Ag y Al-Cu.

Consideraremos en particular el sistema Al-Cu (Fig.1).

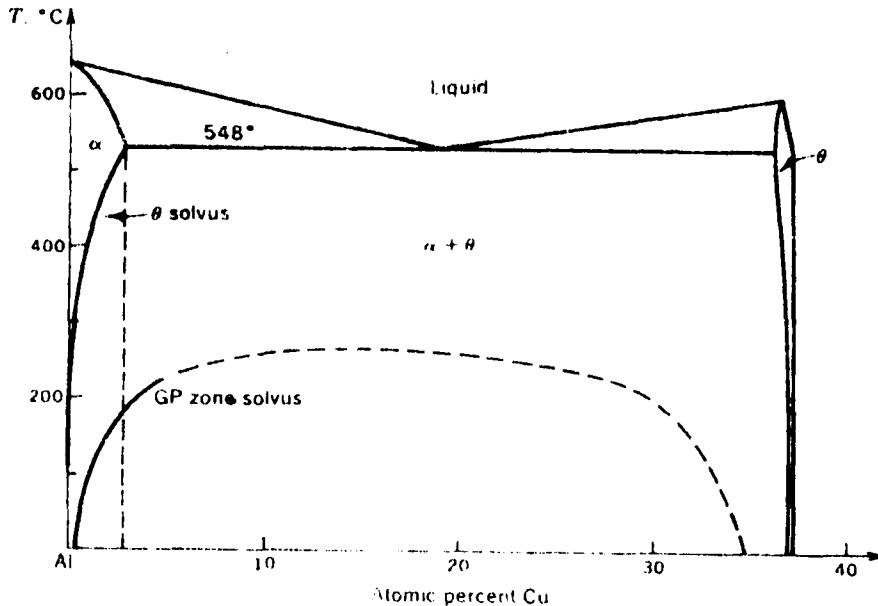


Figura 1

Observando en el rango de bajo contenido de Cu, se ve que la solubilidad del Cu en el Al incrementa con la temperatura. Esta es una condición que se presenta en todo sistema en el que se produce endurecimiento por precipitación.

Consideremos ahora la aleación Al 2% Cu. Si esta aleación es recocida a una temperatura alta en el campo α , durante un tiempo suficientemente largo como para que se disuelva totalmente la fase rica en soluto y luego templada en agua, se encuentra metalográficamente que se ha retenido la fase α libre de precipitados.

Sin embargo, si la dureza, parámetro de red o resistencia eléctrica son medidos, se encuentra que cambian con el tiempo.

Estudios realizados con RX y microscopía electrónica mostraron que, estos cambios son producidos por la formación de un gran número de muy pequeñas zonas ricas en soluto. Esas zonas o clusters de soluto son completamente coherentes con la matriz, es decir, se forman sobre la red fcc de la fase α de la matriz.

El parámetro de red de estos clusters, sin embargo, difiere del de la matriz, lo que hace aparecer tensiones tanto en unos como en la otra. Estos clusters, llamados zonas de Guinier-Preston, tienen un diámetro entre 20 Å y 40 Å y están separados centro a centro por aproximadamente 2 veces el diámetro. Esto da aproximadamente 10^{18} clusters/cm³.

Las zonas de Guinier-Preston se forman rápidamente, y están a menudo presentes en aleaciones templadas a altas velocidades.

La concentración de soluto dentro de las zonas y en la matriz que las rodea está dada, a cada temperatura, por la línea de puntos agregada al diagrama de fases y es independiente de la composición inicial de la aleación. Esa línea de puntos es a menudo llamada diagrama de fases coherentes.

En el sistema Al-Cu la máxima temperatura a la cual son estables las zonas de Guinier-Preston es relativamente baja.

Ello parece deberse a la gran diferencia en los diámetros de los átomos de Cu y Al, que hace aparecer gran energía de deformación cuando los átomos de Cu forman clusters. Si una aleación Al-Cu conteniendo zonas de Guinier-Preston es calentada por encima de aproximadamente 190°C, las zonas de Guinier-Preston se disuelven produciéndose el fenómeno llamado reversión. Si una aleación revertida es enfriada otra vez debajo de 190°C las zonas vuelven a formarse lentamente.

Dado que las zonas de Guinier-Preston tienen la misma estructura que la matriz, la nucleación de las mismas sólo implica un cambio de composición. Analizaremos brevemente a continuación ese proceso.

Consideremos una pequeña fluctuación de composición en una solución sólida inicialmente homogénea de composición C_0 , tal que cambia las composiciones de dos regiones próximas a : $C_0 + \Delta C$ y $C_0 - \Delta C$.

Para obtener el cambio de energía libre por unidad de volumen de esas dos regiones durante este proceso, puede desarrollarse $G(C_0 \pm \Delta C)$ en serie. Así :

$$(1) \quad G(C_0 + \Delta C) = G(C_0) + G'(C_0) \Delta C + G''(C_0) \left(\frac{\Delta C}{2}\right)^2 + \dots$$

$$(2) \quad \text{y } G(C_0 - \Delta C) = G(C_0) + G'(C_0) (-\Delta C) + G''(C_0) \left(\frac{-\Delta C}{2}\right)^2 + \dots$$

El cambio total de energía libre debido a esas fluctuaciones puede calcularse como:

$$\Delta G_T = G_{\text{Final}} - G_{\text{Inicial}} = \left[G(C_0 + \Delta C) + G(C_0 - \Delta C) - 2 G(C_0) \right] = G''(C_0) (\Delta C)^2 \quad (3)$$

De esta expresión resulta que el signo de ΔG_T , que determina si una reacción se producirá o no, depende, para pequeñas fluctuaciones de composición del signo de la derivada segunda de la curva de energía libre (G'') calculada en la composición inicial de la aleación.

Para el caso de una aleación con dos fases de la misma estructura y distinta composición, la forma general de la curva

$G(C)$ es la mostrada en la Fig. 2.

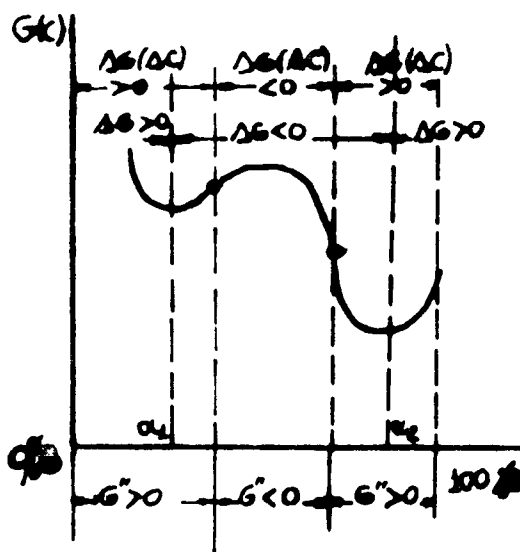


Figura 2

Analicemos primero una composición inicial C_0 ubicada en las distintas regiones de la curva y consideremos una pequeña fluctuación de composición. Si C_0 está ubicada a la izquierda del primer punto de inflexión, o a la derecha del segundo, $G'' > 0$, y por lo tanto $\Delta G (\Delta C) > 0$. En la zona entre los puntos de inflexión, $G'' < 0$ y así, una pequeña fluctuación de composición decrece la energía libre del sistema y favorecerá la formación de regiones de distinta composición en la matriz ($\Delta G (\Delta C) < 0$).

Para grandes fluctuaciones de composición, la variación de energía libre correspondiente es < 0 en el rango de composición entre α_1 y α_2 y > 0 fuera del mismo.

///.

Así, si la composición inicial C_0 de una aleación es $C_0 < \alpha_1$ ó $C_0 > \alpha_2$ en un elemento B, la aleación permanecerá homogénea y no se descompondrá en una mezcla de dos fases porque esto aumentaría la energía del sistema.

En las regiones entre α_1 y el punto de inflexión y α_2 y la inflexión, existe una **barrera** de nucleación, y las fluctuaciones de composición deben ser mayores que un cierto valor para que pueda producirse la transformación de la solución homogénea en dos fases más estables α_1 y α_2 .

En aquellas aleaciones, cuya composición cae dentro del rango señalado por los puntos de inflexión, cualquier pequeña fluctuación es supercrítica y hará que la aleación se separe en dos fases más estables.

Las composiciones correspondientes a los puntos de inflexión ($G'' = 0$) son llamados espinodales.

Consideremos aleaciones dentro del rango espinodal. Allí $\Delta G < 0$ para cualquier fluctuación ΔC , y se hace más negativo al aumentar ΔC . Incrementos en ΔC pueden ocurrir por la difusión de soluto desde las zonas de baja concentración hacia regiones de mayor concentración. El proceso éste, por el cual se favorece la formación de un gradiente de composición se produce sólo donde $G'' < 0$. Allí la amplitud de las fluctuaciones de composición aumenta con el tiempo hasta que finalmente la matriz transforma en dos fases cuyas composiciones son las dadas por las composiciones espinodales correspondientes a cada temperatura.

El crecimiento en amplitud de una fluctuación sinusoidal resultante de esa difusión está esquematizada en la Fig.3.

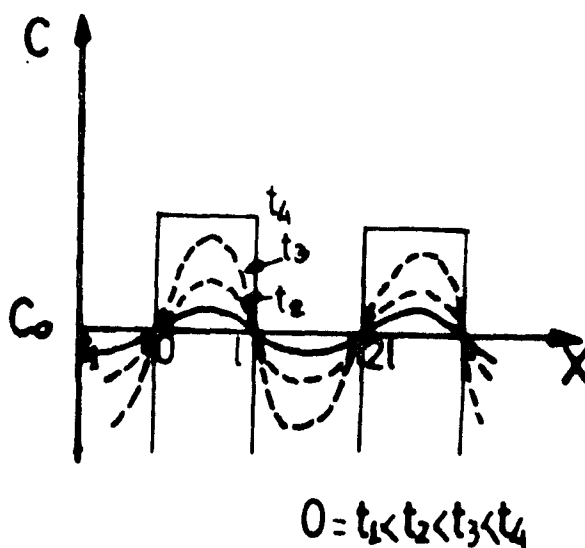


Figura 3

La velocidad a la cual se desarrollan las fluctuaciones, está determinada por la velocidad de difusión del soluto. Es decir:

$$C(x,t) = C(x,0) e^{-\frac{\pi^2 D t}{\lambda^2}}$$

donde $D < 0$ es el coeficiente de difusión del soluto y λ la longitud de onda de las fluctuaciones.

Este modelo de descomposición espinodal permite explicar la rápida formación de las zonas de Guinier-Preston.

///.

Dado que los átomos de Cu tienen menor tamaño que los átomos de Al, las zonas de Guinier-Preston tienen un parámetro de red menor que la matriz, por lo que están sometidas a tensión.

Si $\eta = \frac{da_0}{dc}$ donde a_0 es el parámetro de red de la matriz, entonces la deformación ϵ es proporcional a $\eta \Delta C$, donde ΔC es una fluctuación arbitraria de composición.

La energía de deformación elástica es, por otra parte, de la forma $\epsilon^2 E$ (donde E es el módulo de Young).

Un tratamiento unidimensional exacto hecho por Cahn (1961) muestra que esa energía de deformación incrementa la energía libre del sistema por una cantidad:

$$\Delta G_{\epsilon} = \eta^2 (\Delta C)^2 \frac{E}{2} (1 - \nu)^{-1} \text{ con } \nu \approx \begin{matrix} 0.25 \\ 0.35 \end{matrix}$$

Así, la variación total de energía resultante de una fluctuación arbitraria en C es la suma de la correspondiente a la fluctuación más la correspondiente a la energía de deformación:

$$\Delta G_T = (\Delta C)^2 \left[G'' + \frac{\eta^2 E}{2(1-\nu)} \right]$$

En los cristales E depende de la dirección en que se lo considere. Esto tienen influencia sobre la forma que adoptan los clusters. Para Al-Ag y Al-Zn, por ejemplo $\eta \approx 0$, por lo

que puede despreciarse el segundo término y los clusters son aproximadamente esféricos. En Al-Cu, γ es grande y el término correspondiente tiene un peso grande en ΔG . En Al, E tiene un valor mínimo a lo largo de las direcciones $\langle 100 \rangle$. Las zonas de Guinier-Preston toman la forma de discos a lo largo de los planos (100), de modo tal que las máximas tensiones sobre ellos están en la dirección $\langle 100 \rangle$.

Cuando la composición inicial de la aleación está fuera de la espinodal es necesario que se alcance una fluctuación crítica de composición antes de que se produzca la nucleación de la zona. La barrera de nucleación es muy pequeña para aleaciones de Al-Zn y en ollas no se observa período de incubación para la formación de las zonas de Guinier-Preston. La barrera es mayor para las aleaciones de Al-Cu, en las que si se observa un período de incubación para la formación de las zonas.

Una aleación conteniendo los finos precipitados que constituyen las zonas de Guinier-Preston tiene un área grande de interfases precipitado-matriz por unidad de volumen.

Esta área, que tiene asociada una energía de superficie $\propto / \lambda^2$ (α es una constante > 0 relacionada con la diferencia en tamaño de átomos vecinos), tenderá a decrecer con el tiempo para disminuir la energía del sistema. Esta disminución de área se consigue por la difusión del soluto desde las zonas más pequeñas hacia las más grandes, lo que hace que las

primeras se disuelvan y aumento el tamaño medio de las que quedan.

La formación de las zonas de Guinier-Preston y el crecimiento de las mismas va acompañada por la variación de la dureza de la aleación en el tiempo. Para Al $\approx$ 5% Cu se obtiene la curva de la Fig. 4.

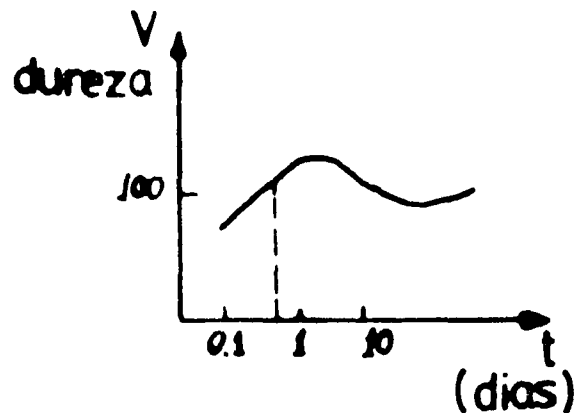


Figura 4

El incremento inicial de la dureza está asociado a la formación de las zonas de Guinier-Preston y el ablandamiento final al aumento del tamaño de las zonas.

Al describir este efecto se habla de sobreenvejecimiento.

El incremento de la dureza se produce como consecuencia de la dificultad que encuentran las dislocaciones para mo-

verse en una red con precipitados.

Esa interacción es grande debido al campo de tensiones que rodea a los precipitados coherentes como son las zonas de Guinier-Preston.

El mecanismo de interacción propuesto por Orowan es el siguiente:

Cuando una dislocación que se mueve encuentra un precipitado se curva alrededor de éste dando origen a un loop. (Fig.5)

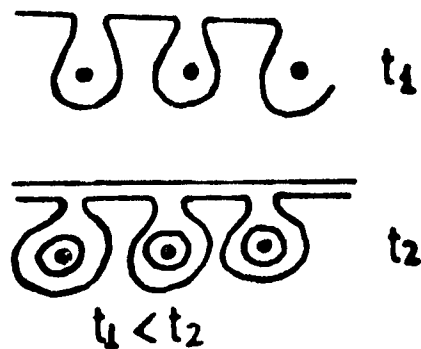


Figura 5

Cuando los loops adyacentes interactúan se cancelan como en una fuente de Frank-Reed. Esta cancelación permite que la

dislocación continúa su movimiento, dejando un anillo alrededor de la partícula. El campo de tensiones del anillo incrementa la resistencia al movimiento de la dislocación siguiente.

III.- FASES INTERMEDIAS

Las primeras etapas del proceso de endurecimiento por precipitación están caracterizadas por la formación de las zonas de Guinier-Preston y el crecimiento de algunas de ellas a expensas de otras. Si estando en esta etapa, la aleación es mantenida a la temperatura de envejecimiento durante más tiempo, se observa la nucleación y crecimiento de un nuevo precipitado, más estable que las zonas de Guinier-Preston, a pesar de que nuclea más lentamente.

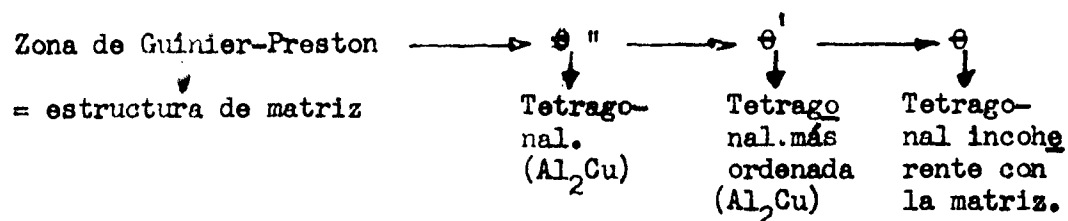
Las características generales de la nueva fase que precipita son:

- 1.- La estructura cristalina es diferente de la de la matriz y está generalmente relacionada con la estructura de la otra fase de equilibrio que aparece en el diagrama de fases, aunque no es idéntica a ella.
- 2.- Es parcialmente coherente con la matriz, y tiene al menos una interfase que es completamente coherente con la matriz.

3.- A pesar de que los precipitados son de mayor tamaño que las zonas de Guinier-Preston, a menudo hacen que la aleación sea más dura.

En todos los sistemas que presentan el fenómeno de endurecimiento por precipitación se produce por lo menos un precipitado con las características anteriores. En Al-Cu se forman dos consecutivos, hasta que, finalmente, después de un cierto tiempo de envejecimiento la aleación llega a la fase θ de equilibrio.

En este sistema la secuencia de precipitación para una aleación templada y envejecida a una temperatura menor que 190°C es:



La representación de la dureza medida para aleaciones de Al-Cu de distinta composición en $f(\text{tiempo})$ es mostrada en la Fig. 6.

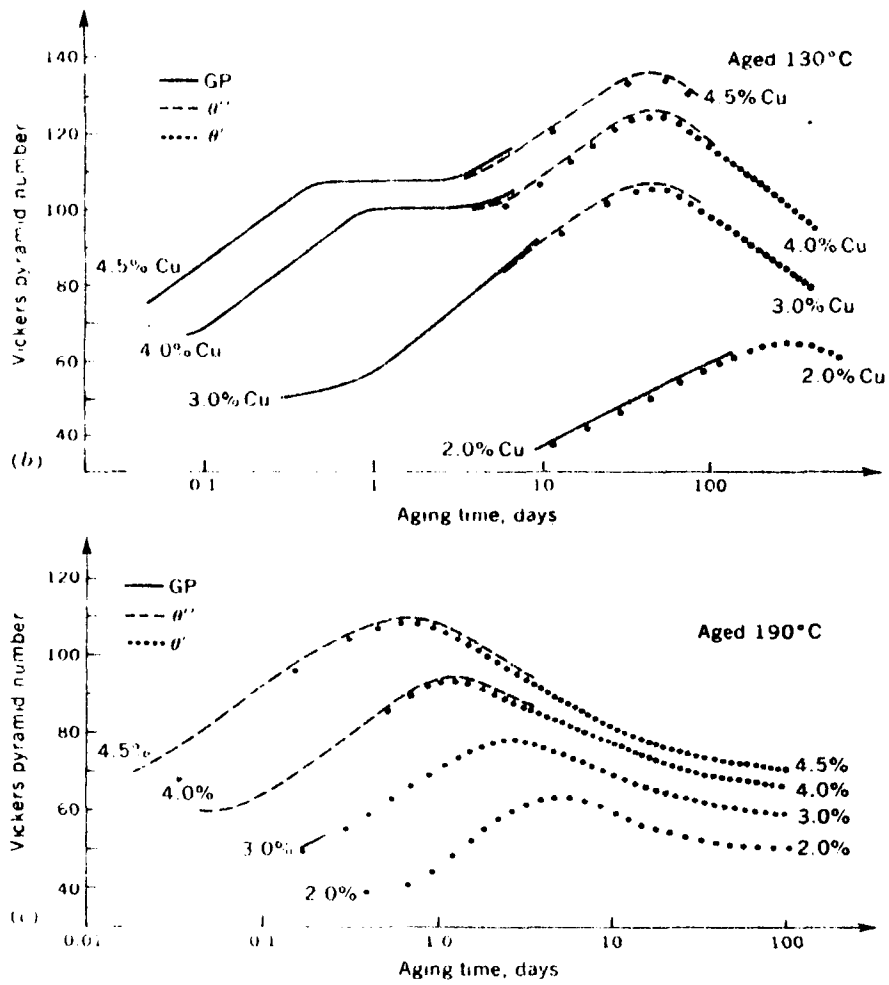


Figura 6

Se observa que:

- 1.- El endurecimiento aumenta, para un mismo tiempo de envejecimiento, con el contenido de Cu, y el máximo correspondiente a la formación de las Zonas de Guinier-Preston se produce más rápido a medida que aumenta el contenido de Cu.
- 2.- Cuando el envejecimiento se produce a 190°C no se observa la formación de las zonas de Guinier-Preston.

- 3.- Comparando las dos temperaturas de envejecimiento se ve que la mayor dureza es obtenida envejeciendo varias semanas a 130°C.

En general, sin embargo, las aleaciones que presentan endurecimiento por precipitación son envejecidas a una temperatura a la cual la mayor dureza se consigue en un tiempo razonable.

Las fases de transición generalmente nuclean sobre dislocaciones, ya que las regiones comprimidas y tensionadas sobre y debajo de una dislocación reducen la energía necesaria para formar un núcleo y además la concentración de soluto es mayor en ellas que en la matriz. Por otra parte, si las fases de transición están relacionadas por corte con la matriz como en el sistema Al-Ag, una dislocación parcial "provee" el corte requerido. Por ejemplo, las plateletas de la fase de transición θ'' en Al-Cu nuclean alrededor de dislocaciones de borde con aquellas orientaciones particulares que permitan que el campo de tensiones de la plateleta y de la dislocación se cancelen parcialmente uno con otro.

Las fases finales incoherentes nuclean en general, en las incoherentes o parcialmente coherentes interfases presentes.

BIBLIOGRAFIA

Shewmon "Transformations in metals"

Mc Graw-Hill Book - N. Y. 1969.

APENDICEDIFUSION

Muchos cambios que se producen en estado sólido, particularmente a altas temperaturas, implican el desplazamiento de los átomos desde un lugar a otro de la red cristalina. La posición de los átomos en la red cristalina no es fija, sino que ellos están vibrando alrededor de sus posiciones de equilibrio con una amplitud que depende de la temperatura.

Las amplitudes de vibración para una pequeña fracción de átomos pueden ser tan grandes que los mismos pueden llegar a saltar desde el lugar que ocupan en la red a posiciones vecinas, en las cuales hay, por ejemplo una vacancia. Cuando el material no está en equilibrio, el conjunto de saltos tiende en general a desplazar los átomos en una dirección preferencial que resulta dada por el gradiente de potencial químico existente, que en muchos casos, y consideraremos que es así de ahora en más, coincide con el gradiente de concentración.

Supongamos, por ejemplo, un sistema de dos componentes AB, que en la posición 1 tiene una composición C caracterizada por A %, B_1 % y que en la posición 2 tiene una composición C caracterizada por A %, $B_2\% < B_1\%$, que es puesto a una temperatura T suficientemente alta como para permitir el salto atómico. Para tratar de eliminar ese gradiente de composición

$(C_1 - C_2)$ entre las posiciones de los planos 1 y 2 separados por ΔX , átomos de B migrarán de C_1 hacia C_2 .

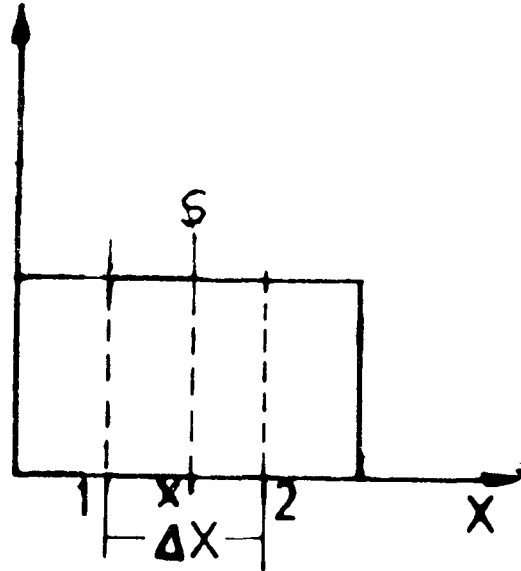


FIG. 1

El número de átomos que pasan a través de la unidad de área de una superficie ubicada entre las posiciones 1 y 2, por ejemplo S (paralelo a las anteriores), en la unidad de tiempo se denomina flujo del elemento B y se designa por J.

Este flujo de átomos J es proporcional al gradiente de concentración entre las superficies 1 y 2 cambiado de signo.

Por lo tanto $J \propto - \left(\frac{\Delta C}{\Delta X} \right)$

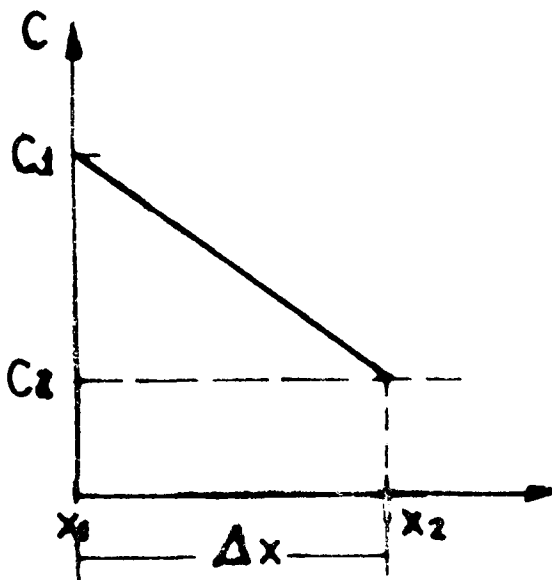


FIG. 2

El coeficiente de proporcionalidad es el coeficiente de difusión del elemento B en el material AB .

Por lo tanto:

$$J_x = -D \left(\frac{dc}{dx} \right)_x \quad 1^\circ \text{ Ley de Fick}$$

En función de la temperatura, $D = D_0 e^{-Q/RT}$, donde Q es una constante llamada energía de activación para la difusión.

En general, el gradiente de concentración del elemento que difunde varía en el tiempo, tendiendo a desaparecer a medida que se tiende al equilibrio. Consideremos, por ejemplo, una región de un sólido en la cual, la concentración varía como está indicado en la figura, y consideremos dos puntos x_1 y x_2 separados por Δx .

El flujo a través de un área A ubicada en x_1 es mayor que el correspondiente en x_2 . Si más átomos de los que salen por x_2 son los que entran por x_1 , eso significa que en el volumen $(x_2 - x_1) \cdot A = \Delta x \cdot A$ quedan acumulados, después de un cierto tiempo Δt , un cierto número de átomos.

///.

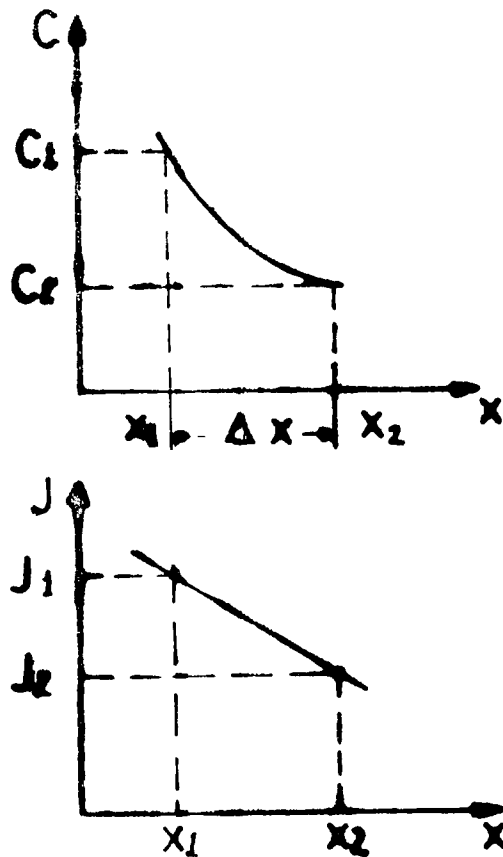


Fig. 3 -

Este número de átomos que quedan acumulados en el volumen $A \cdot \Delta x$ es: $(C_2 - C_1) \cdot A \Delta x = \Delta C \cdot A \Delta x$, que, por otro lado es igual a $(J_1 - J_2) A \Delta t$.

Por lo tanto:

$$\Delta C \cdot A \cdot \Delta x = (J_1 - J_2) \cdot A \cdot \Delta t \quad (1)$$

Como el flujo es continuo en un instante dado debe ser:

$$J_2 = J_1 + \left(\frac{\partial J}{\partial x} \right)_t \Delta x \quad (2)$$

De (1) y (2)

$$\left(\frac{\Delta C}{\Delta t} \right) = \frac{(J_1 - J_2)}{\Delta x} = \frac{-\left(\frac{\partial J}{\partial x} \right)_t \Delta x}{\Delta x} \Rightarrow \frac{\Delta C}{\Delta t} = -\left(\frac{\partial J}{\partial x} \right)_t$$

Para $\int t \rightarrow 0$ es:

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

Primera Ley de Fick

Si $D = \text{cte.}$:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right) = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{que es la segunda ley de Fick.}$$

La interpretación de esta ecuación es muy simple.

$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ es la curvatura de C vs. x . Si $C(x)$ es cóncava hacia arriba, en una dada región como en la figura, C incrementa con el tiempo en esa región. La resolución de esta ecuación nos va a permitir, como vamos a ver más adelante, atacar el estudio de toda transformación que está controlada por la difusión de algún componente del material en estudio.

Como ejemplo vamos a mostrar la solución de la ecuación que se obtiene cuando se tiene un sistema infinito que no alcanza la homogeneidad en el período de tiempo de observación.

Por ejemplo, consideremos un sólido cuya superficie tiene una concentración C_s fija de un dado componente, y cuya concentración a distancias grandes de la superficie es C_o . La solución de la segunda ecuación de Fick, con las condiciones de contorno:

$$\begin{cases} C = C_s, & x = 0 & 0 < t < \infty \\ C = C_o, & t = 0 & 0 < x < \infty \end{cases}$$

es:

es:

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

donde $\text{erf}(Z)$ es la función error definida por $\text{erf}(Z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Z e^{-\eta^2} d\eta$ con $\text{erf}(0) = 0$; $\text{erf}(\infty) = 1$. La representación de esta curva es la dada en la figura 4.

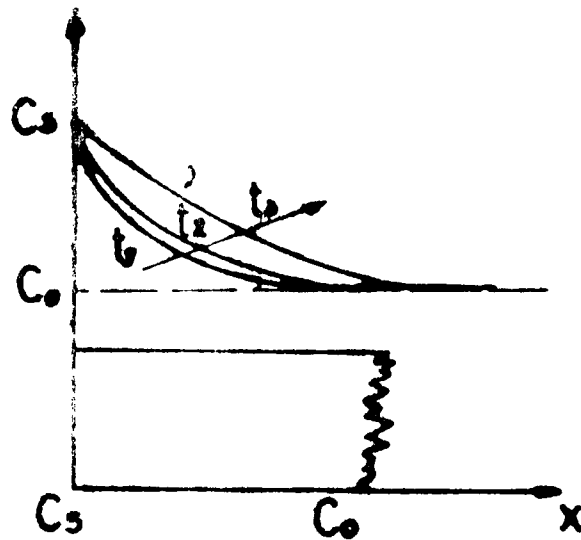


FIG. 4 -

Esta solución permite calcular, por ejemplo, el perfil de penetración de un elemento, cuya concentración se mantiene constante en la superficie, en un sólido ∞ .

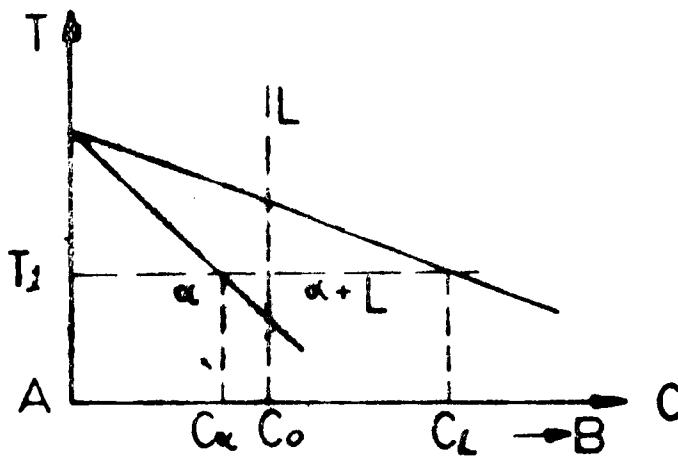
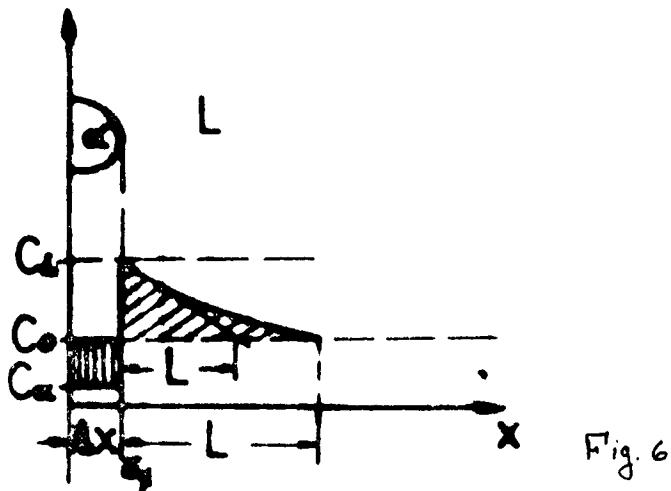


FIG. 5

Vamos a considerar otro ejemplo. Supongamos un problema de solidificación. Supongamos que enfriamos un líquido hasta una temperatura T_1 en la cual empieza a precipitar el sólido. El diagrama de equilibrio nos dice que el sólido tiene menos cantidad del elemento B que el líquido inicial. Esto implica que la velocidad a la que solidifica el líquido depende de cuán rápido ese elemento B puede salir de la zona que se está solidificando y migrar o difundir a través del líquido. Hagamos un esquema de las composiciones en el sólido y en el líquido.



El área $(C_0 - C_\alpha) \Delta x$ representa la cantidad de B que salió de la zona en la que creció α . Esa cantidad de B que debe difundir en el líquido está también representada por el área sobre C_0 (Fig. 6).

Por otra parte esa cantidad de B que salió de la zona en la que creció el sólido debe ser igual al flujo de B por unidad de área durante el tiempo dt en el cual creció hasta ξ . Así:

$$(C_L - C_\alpha) d\xi = J_B dt \Rightarrow \left(\frac{d\xi}{dt}\right) = v = \frac{J_B}{(C_0 - C_\alpha)} = \frac{-D_B}{(C_0 - C_\alpha)} \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_\xi$$

1ª Ley de Fick

En esta expresión, el gradiente puede calcularse aproximando la curva real por la recta de pendiente $(C_L - C_o) / L = (\Delta C / \Delta x)$.
 L , puede calcularse a partir de la igualdad de las áreas rayadas.

$$(C_o - C_\alpha) \Delta x = \frac{1}{2} (C_L - C_o) L \Rightarrow L = \frac{2 (C_o - C_\alpha) \Delta x}{(C_L - C_o)}$$

y por lo tanto:

$$V = - \frac{D_B}{(C_o - C_\alpha)} \left(\frac{(C_L - C_o)^2}{2 (C_o - C_\alpha)} \right)$$