

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1972

04.72.02

FMM/A-115

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

OCTAVO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

TRANSFORMACIONES DE FASE

Y

TRATAMIENTOS TERMICOS

D Arias - M. Badino
A Cabo - A Sere
C Rodriguez - J Kirtl

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina

1972

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

OCTAVO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

TRANSFORMACIONES DE FASE

Y

TRATAMIENTOS TERMICOS

D. Arias - N. Badino
A. Cabo - A. Sarce
C. Rodríguez - J. Kittl

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina

1972

TRANSFORMACIONES DE FASE

Ing. Jorge A. Kittl*

INTRODUCCION

La utilización de los metales en distintas aplicaciones de ingeniería exige una mejora constante en las propiedades de los mismos y puede muy bien decirse que los límites de diseño están dados por las propiedades de los metales. El avance en el entendimiento de los fenómenos que permiten controlar estas propiedades se produjo en forma lenta desde comienzos de siglo y se aceleró en forma progresiva a partir de 1930.

Luego de la última guerra, en 1955-60, las expectativas respecto a posibles mejoras de las propiedades de los materiales fueron algo desmesuradas, al mismo tiempo tenía lugar un desarrollo notable de los conocimientos básicos. Este proceso comenzó a desacelerarse a partir de este período y actualmente se está en un período de crecimiento lento y continúa la desaceleración del proceso en los países desarrollados. Se ha llegado a ver los límites más allá de los cuales no se puede esperar mejoras en las propiedades de los materiales.

Es así que los avances en los conocimientos básicos permiten no solo llevar los materiales a su límite de utilización sino que también permiten conocer estos límites y conocer también aproximadamente qué esfuerzo significa en inversiones y tiempo llegar a estos límites.

En este curso nos referiremos a las transformaciones de fase sólido-sólido que es uno de los fenómenos que contribuye más a permitir mejoras en las propiedades de los materiales. Los temas se desarrollarán en forma esquemática y se pone énfasis en aquellos fenómenos que pueden generalizarse a diversas aleaciones. Además se desarrollarán los conocimientos básicos que permiten entender de una manera más completa las transformaciones de fase en forma de capítulos independientes

* Gerencia de Tecnología, Comisión Nacional de Energía Atómica

I RECRISTALIZACION

1. - Cuando un metal es deformado plásticamente, la mayor parte de la energía mecánica empleada es convertida en calor, pero una fracción de ella es almacenada en el metal que consecuentemente sufre alteraciones en sus propiedades. Aumenta su dureza, la curva de tracción cambia, y observaciones con Rayos X permiten observar un ensanchamiento de las líneas de difracción. Todos estos fenómenos corresponden a una acumulación de defectos en la red del metal que deforma. Esta capacidad de acumular defectos es limitada y si se continúa deformando la mayoría de los metales a temperatura ambiente se "saturan" y llegan a romperse. Esto último puede evitarse si el metal se recoce, o sea se coloca en un horno apropiado a temperatura por un cierto tiempo. Este recocido puede producir una recuperación de las propiedades del material que vuelve al estado inicial que tenía antes de deformar. Un ejemplo de esto se presenta en las variaciones de dureza observadas durante laminación de una aleación con una serie de recocidos intermedios. Se observa el aumento progresivo de dureza con la deformación y luego la vuelta a la dureza inicial por recocido.

2. - El análisis de los procesos que tienen lugar durante un recocido está asociado al conocimiento del estado deformado.

Por ejemplo un policristal cúbico de caras centradas deforma al comienzo por pasaje de dislocaciones que tienen un camino recorrido largo y se mantienen en un plano, esto cambia al aumentar la deformación, el camino medio recorrido se hace menor y se comienza a producir cruzamiento de dislocaciones de un plano a otro. Para deformaciones elevadas se llega a una subestructura interna de celdas cuyas paredes están formadas por dislocaciones agrupadas de manera desordenada. Esta subestructura se observa utilizando microscopía electrónica. A nivel óptico se observa la formación de zonas de bandas de deformación y la inhomogeneidad manifiesta de la deformación de grano a grano. Es decir que en un policristal cada grano puede deformar de una manera diferente quedando en ellas como residuo estructuras de defectos diferentes (1) (2).

En el curso de muy altas deformaciones se observan bandas de plegado (kink-bands) muchas veces asociadas a puntos triples.

En general se puede decir que la subestructura interna de deformación depende de la energía de fallas de apilamiento. En materiales de SFE baja se observa una formación de celdas más difusa y apenas reconocible, como en latón o acero inoxidable, mientras en materiales de alta SFE como níquel o aluminio, las celdas están claramente formadas y su interior sin dislocaciones (3).

Todos estos fenómenos dependen además de la temperatura de deformación pero, a temperaturas de deformación baja con respecto al punto de fusión, los

fenómenos no dependen de activación térmica.

3.- Un material policristalino puede tener sus granos orientados al azar o con una orientación preferencial, es decir que la orientación de ellos es más frecuente en ciertas direcciones que en otras. Esta orientación preferencial se denomina en general textura.

Las texturas se describen mediante figuras polares. Una figura polar se obtiene representando en una proyección estereográfica, orientada con respecto a un sistema de ejes de referencia, la densidad de polos de un cierto tipo. La figura 1 corresponde a la figura polar de una chapa de Fe-Si con una textura $\{110\} \langle 100 \rangle$. Se representa la densidad de polos $\langle 100 \rangle$ en un sistema de referencia formado por la dirección y el plano de laminación.

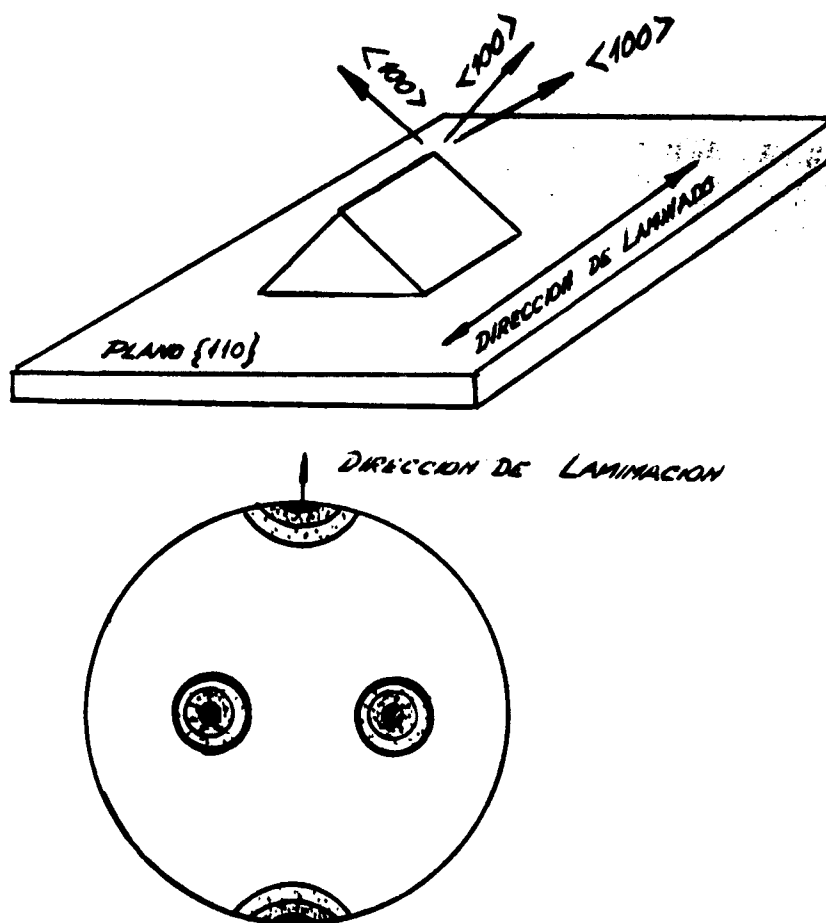


Figura 1
Textura de Goss $\{110\} \langle 100 \rangle$: esquema y figura polar

El procesamiento de un metal desde su obtención como lingote colado hasta la chapa o alambre final afecta su textura y por lo tanto aquellas de sus propiedades que dependen de la direccionalidad de sus cristales.

Cuando un policristal orientado al azar, es deformado plásticamente los diferentes granos rotan de forma tal, que el policristal adquiere una orientación preferencial, que se denomina textura de deformación.

Los factores más importantes de los que dependen las texturas de deformación son los siguientes:

- a) La estructura cristalina del metal por cuanto ésta es la que fija los sistemas de deformación posibles.
- b) El carácter de la deformación aplicada, tracción o compresión, o el método de conformación usando trefilado, laminado, etc., por cuando éste selecciona los sistemas operativos entre los de deformación posibles y fija la distribución de deformaciones en el volumen de material deformado.
- c) La temperatura de deformación, el porcentaje de deformación y la microestructura del material también afectan la selección de los sistemas operativos de deformación. Una textura de deformación tiene componentes principales y componentes menores entendiéndose por ello a las zonas de la figura polar que tienen densidad de polos en mayor o menor grado por encima del promedio.

Las componentes menores pueden ser zonas de alta deformación conocidas como bandas de plegado.

Las texturas de deformación por laminado de Fe-Si han sido objeto de numerosas publicaciones que tratan, monocristales, policristales, laminado en caliente, en frío, laminado cruzado y efectos de aleación.

El estudio de la textura de monocristales de orientaciones seleccionadas permite analizar las rotaciones que tienen lugar a partir de la orientación inicial sin los efectos de las condiciones de borde de los granos vecinos que se da en los policristales.

Los resultados de monocristales indican que a partir de una gran variedad de orientaciones se llega a la textura final estable (001) (plano de laminación) y 110 (dirección de laminación), o bien (111) 112 .

La figura 2 ilustra un caso de rotación para un cristal inicialmente orientado como (110) 100 que rota por laminado a (100) 110 .

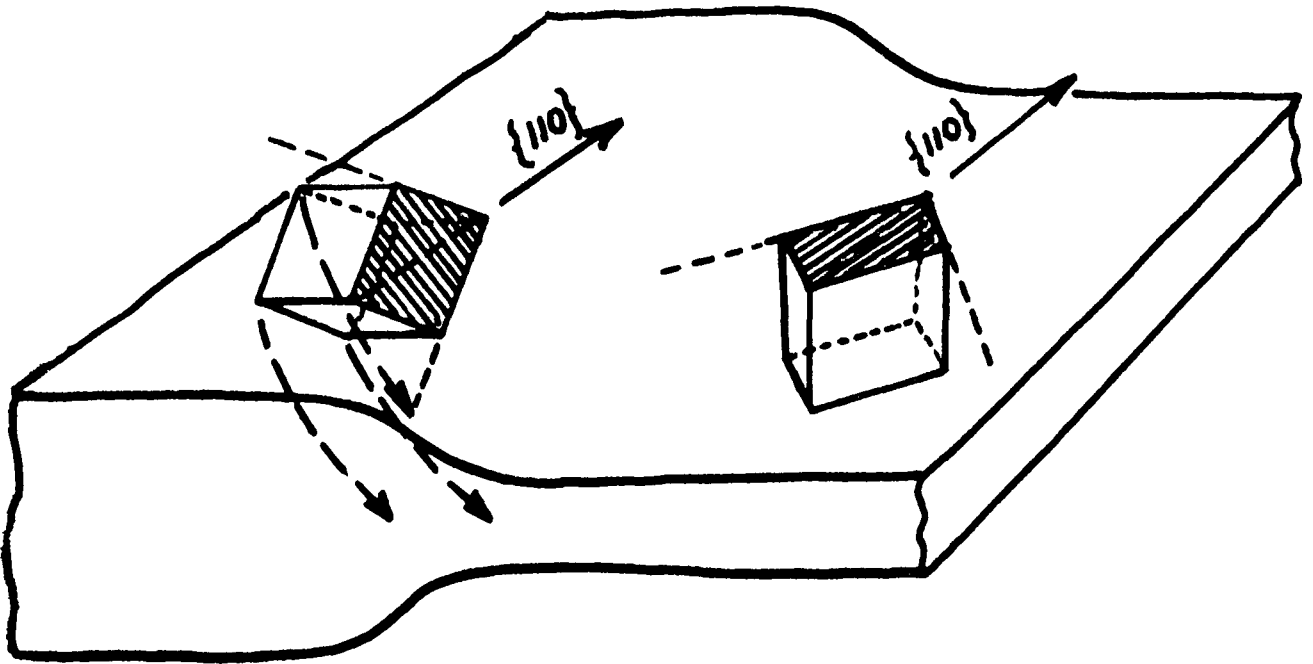


Figura 2

Esquema de la rotación de un cristal

Para una orientación inicial $(001) [100]$ se obtiene un resultado diferente: la textura final es compuesta de dos tipos de orientaciones principales $(001) [210]$. La figura 3 muestra este caso.

Debe entenderse que en todos los casos las texturas pueden ser más o menos pronunciadas y que las zonas rotadas no lo son de manera homogénea. Por esto puede haber componentes menores de la textura que no se describen al indicar la misma. Además el efecto de inhomogeneidad de la deformación entre la superficie y el interior de las muestras debe tenerse en cuenta y ha sido estudiada de manera limitada.

El laminado a alta temperatura produce efectos diferentes al laminado a baja temperatura. A partir de una muestra con orientación $(110) [001]$ se llega a $(111) [112]$ sin bandas de deformación, y a partir de $(001) [100]$ se conserva esta orientación (lo que es una aparente contradicción con el comportamiento de cristales de otras orientaciones).

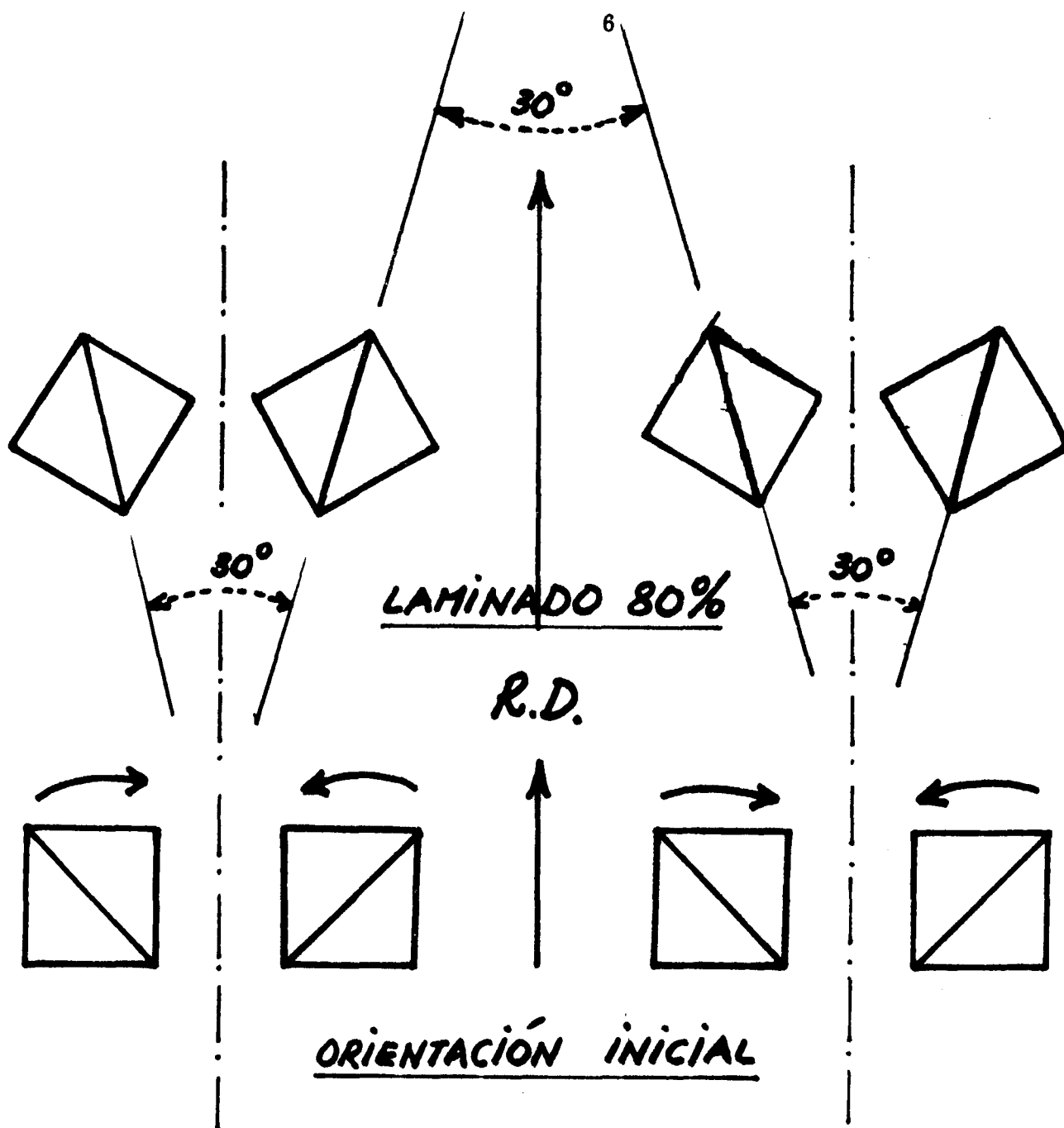


Figura 3

Representación esquemática de la textura de deformación en un cristal de Fe Si 3% inicialmente orientado como (001) [100] deformado 80% por laminación. Usando la orientación (001) [210] como ideal, los componentes de la textura se pueden obtener por rotación de 30° alrededor del eje [001]; resulta así una estructura a bandas separadas por interfases. (Según Hu),

4.- Si un metal deformado es calentado lentamente a partir de una cierta temperatura, se observan una serie de cambios en sus propiedades. Por ejemplo en el caso del níquel (figura 4) se producen cambios de resistividad eléctrica, dureza y energía almacenada (4).

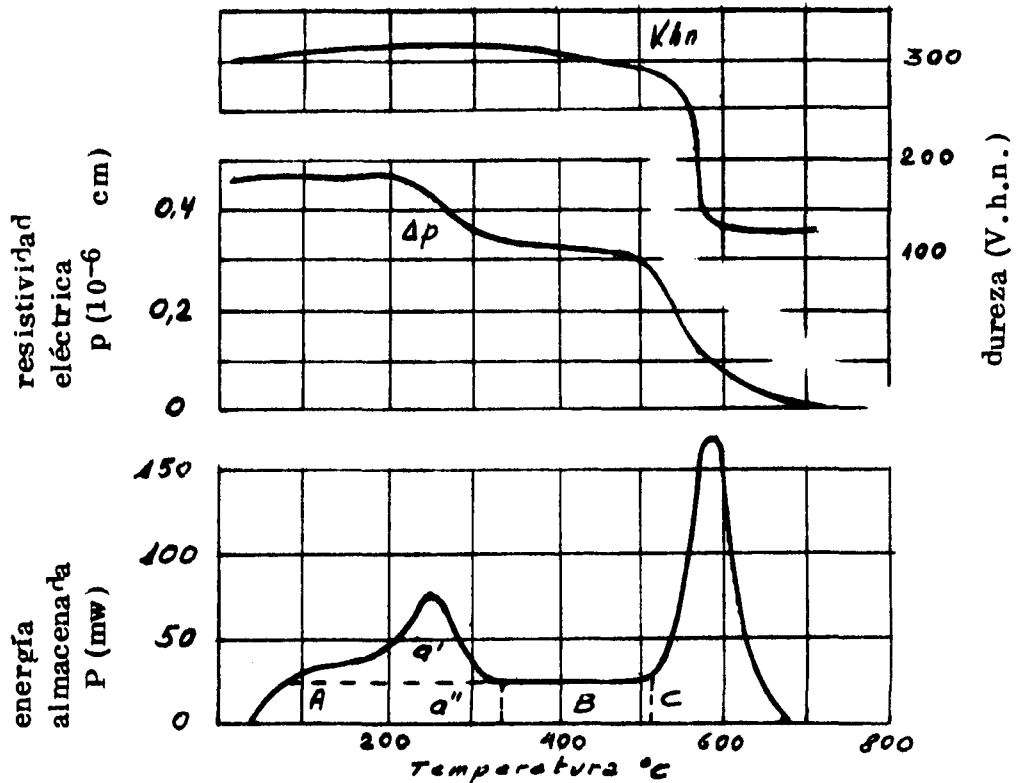


Figura 4

Diferencia de energía (que representa energía almacenada y liberada por Ni deformado) cambios de resistividad eléctrica y dureza (4), en función de la temperatura.

La fuerza impulsora para todos estos cambios es la diferencia de energía libre entre el metal deformado, o con gran número de defectos, y el metal con baja densidad de defectos. El metal deformado tiene del orden de 10^{10} - 10^{12} dislocaciones por centímetro y el material recrystalizado 10^6 - 10^8 .

Los cambios a que nos referimos tienen lugar mediante procesos térmicamente activados que describiremos brevemente.

En la figura 4 la curva de energía almacenada tiene dos picos, el segundo de los cuales y el más importante, coincide con una brusca disminución de la dureza.

Una observación metalográfica del metal permitiría comprobar que no se producen cambios observables a nivel de microscopía óptica hasta la temperatura que corresponde a esa brusca disminución de dureza; en ese momento comienzan a aparecer nuevos granos que crecen a expensas del resto de la matriz. Estos nuevos granos tienen las propiedades que corresponden a un metal no-deformado, el material se dice ha recristalizado.

Los cambios anteriores a la recristalización se conocen como recuperación (recovery). Estos cambios están asociados a la eliminación y rearreglo de los defectos introducidos durante la deformación pero sin aparición de nuevos granos.

Los defectos puntuales en exceso, con respecto a los defectos en equilibrio térmico, que se introducen durante la deformación, se eliminan en esta etapa de recuperación.

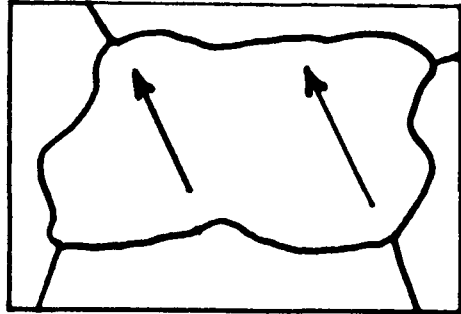
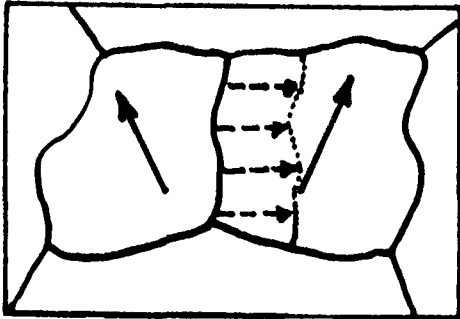
El rearreglo más simple de dislocaciones es la poligonización que consiste en un reordenamiento de dislocaciones que forman paredes, lo que disminuye la energía elástica del sistema.

Durante la recuperación, la estructura de celdas de dislocaciones resultante de la deformación va cambiando y se ordena progresivamente hasta que en un momento dado, en algunos lugares de la red comienza la recristalización.

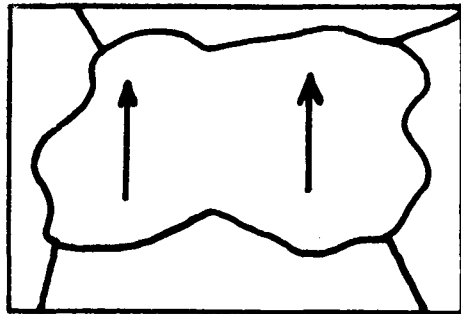
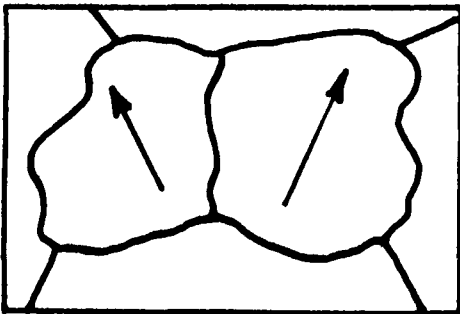
Es hoy evidente que el origen de los núcleos de recristalización está dado por la coalescencia de sub-granos o coalescencia de celdas de la sub-estructura (5). De esta manera los procesos de recuperación están relacionados a la formación de los núcleos de recristalización.

Las dos posibilidades analizadas por Li están indicadas en la figura 5. La primera de ellas no conduce a nuevas orientaciones de los sub-granos, la segunda sí. Esto es importante en el entendimiento de las texturas de recristalización.

La coalescencia de los sucesivos granos va produciendo una desorientación más marcada entre este grano limpio y el resto de los sub-granos más pequeños. En ese momento el núcleo de recristalización está listo para crecer.



Coalescencia por migración de sub-bordes de grano



Coalescencia por rotación de sub-granos según Li (4)

Figura 5

5.- La recrystalización es un fenómeno muy estudiado en metales, se puede dar una serie de reglas, según Cahn (6):

- 1) Un mínimo de deformación es necesario para iniciar la recrystalización.
- 2) A menores deformaciones corresponden mayores temperaturas de recrystalización.
- 3) Un incremento del tiempo de recocido disminuye la temperatura requerida para la recrystalización.
- 4) El tamaño de grano final depende principalmente del grado de deformación y en menor proporción de la temperatura de recocido. Este tamaño es menor para mayores deformaciones.

- 5) A mayor tamaño de grano inicial, mayor es la deformación requerida para dar temperaturas y tiempos de recrystalización equivalentes.
- 6) Las cantidades de deformación requeridas para dar endurecimientos equivalentes aumentan al aumentar la temperatura de deformación. En consecuencia, mayores temperaturas de deformación resultan en mayor tamaño de grano final y temperaturas de recrystalización más altas.

Todas estas reglas pueden entenderse si se parte de que la recrystalización es un proceso de nucleación y crecimiento térmicamente activado. La nucleación requiere la existencia de zonas deformadas (Regla 1) y el crecimiento de estos núcleos requiere una temperatura de recocido mínima (Reglas 2 y 3).

La cinética de recrystalización, es decir la variación de la fracción recrystalizada en función del tiempo, a temperatura constante, da una curva sigmoidal del tipo $X = 1 - \exp(-Bt^k)$ donde X es la fracción recrystalizada, t el tiempo y B y k constantes. La figura 6 muestra una curva típica de cinética de recrystalización (7). La primera parte de la curva corresponde al crecimiento de los núcleos lejos unos de otros y luego la cinética se va frenando a medida que los granos que crecen e interfieren unos con otros, y va quedando poco material sin transformar.

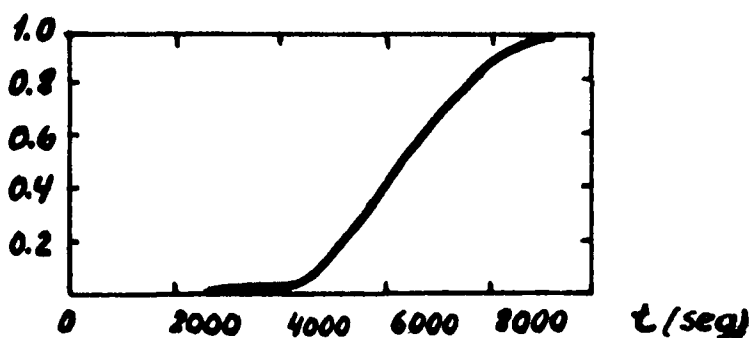


Figura 6

Fracción recrystalizada en función del tiempo a temperatura constante (350°C) para aluminio deformado 50% (7)

La temperatura de recrystalización (T_R) se define arbitrariamente como aquella para la que en una hora se obtiene una recrystalización completa del material. Esta definición es correcta dado que se trata de un proceso térmicamente activado, por lo que el t (tiempo para una fracción transformada dada) varía como $-Q/RT$ con la temperatura. Donde Q es la energía de

activación del proceso, en general la energía de activación para difusión en borde de grano y T la temperatura absoluta de recocido. Variando T varía rápidamente el tiempo requerido para recrystalización, con lo que la definición de T_R es válida.

Los datos experimentales de recrystalización se presentan en forma de diagramas de recrystalización donde se indica: temperatura - tamaño de grano - % de deformación. Se toma como parámetro el tiempo: en general una hora (figura 7).

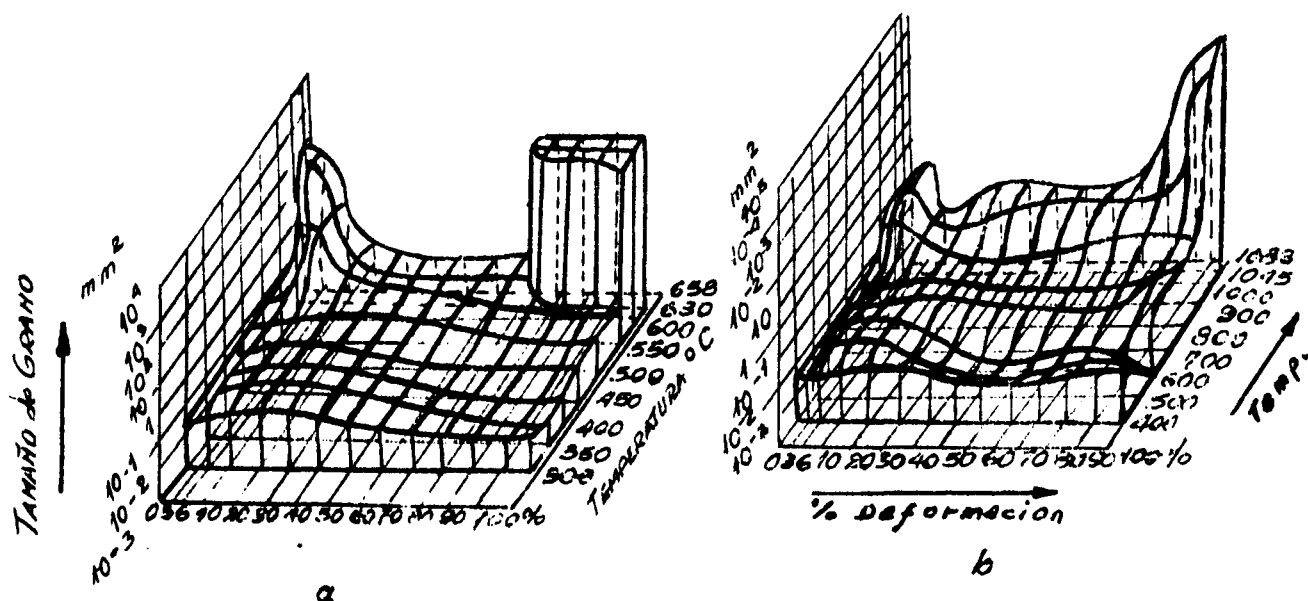


Figura 7

Diagramas de recrystalización para Al y Cu (8)

Estos diagramas son en realidad una presentación gráfica de datos experimentales y deben tenerse en cuenta las condiciones en que éstos fueron obtenidos, por ejemplo: grado de pureza del metal, tamaño de grano inicial, tipo de deformación dada, etc.

Estos diagramas son muy útiles como una guía para predecir el comportamiento de los metales, en particular su tamaño de grano luego de recocidos.

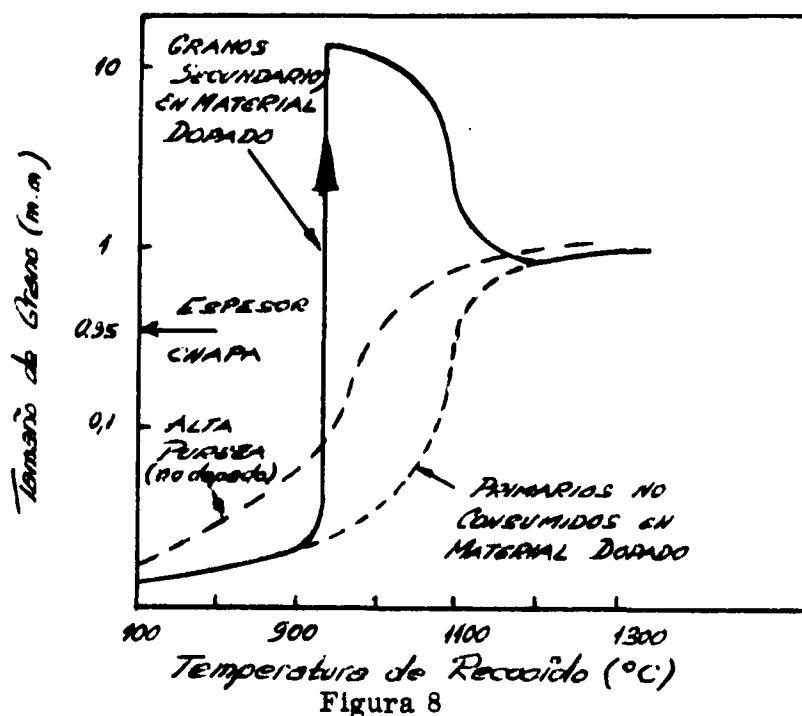
6.- Una vez que la recrystalización es completa si se continúa el recocido, se observa un crecimiento de grano. Analizaremos las características de este crecimiento.

Un policristal metálico bien recocido está formado en general por un conjunto de granos equiaxiales de tamaño más o menos parejo. Si este policristal se calienta hasta una temperatura adecuada algunos granos comienzan a crecer a expensas de otros. El mismo tipo de fenómeno se observa en una espuma. C.S. Smith realizó hace años una serie de ensayos observando una espuma contenida en un recipiente cerrado (9). Los granos de mayor número de lados crecen a expensas de los de menor número y el desplazamiento de los límites de granos es en la dirección del centro de curvatura de los granos.

El crecimiento de granos es un proceso de migración de los límites de grano térmicamente activado y la fuerza impulsora para el proceso es la disminución del total de energía interfacial existente.

Al aumentar el tamaño de grano el área total de límites de grano va disminuyendo y por lo tanto, se pasa de un estado de mayor a menor energía libre.

En ciertos casos se ha observado un tipo particular de crecimiento de grano que consiste en que algunos granos crecen desmesuradamente a expensas del resto de los granos que continúan su crecimiento normal. El proceso continúa hasta que todos los granos con crecimiento normal son absorbidos por los granos con crecimiento desmesurado. Este proceso se denomina recristalización secundaria. La figura 8 muestra un ejemplo, según May y Turnbull (10)



Tamaño de grano como función de temperatura (recocido de 1 hora) según May y Turnbull

Dos chapas de 0.35 mm de espesor de Fe-3% Si fueron laminadas con una reducción final del 50% en frío. Se cortaron una serie de probetas y cada una fué recocida por 1 hora a una temperatura dada. La figura muestra que para la chapa de alta pureza el comportamiento fué normal, aumentando el tamaño de grano con la temperatura (chapa no-dopada). La chapa en la que se introdujeron impurezas (dopada) a temperatura por encima de 900°C mostró una estructura de grano mixta, donde los granos producidos por recrystalización secundaria coexistían con granos de aumento normal. Aumentando el tiempo de recocido eventualmente se puede llegar en esta muestra a una estructura recrystalizada totalmente a tamaño de grano muy grande.

El proceso de recrystalización secundaria tiene las siguientes características (3) :

- 1) Los granos grandes son algunos granos de la estructura primaria que han crecido más.
- 2) La primera etapa de crecimiento de los granos grandes es lenta, hay un período de inducción antes que la recrystalización secundaria tenga lugar.
- 3) Los factores que gobiernan la elección de los granos que deben crecer, y el mecanismo de las primeras etapas, son las partes menos entendidas de todo el proceso. Es generalmente aceptado que los granos a ser secundarios deben ser más grandes que el promedio de los granos primarios, y deben tener orientaciones que diverjan de la textura primaria principal.
- 4) Algo debe inhibir el crecimiento normal y uniforme de los granos. Es solamente cuando el crecimiento normal es muy lento que los granos secundarios pueden crecer. Inhibición por fase dispersa, por texturas primarias, o por espesor de chapa pueden contribuir concurrentemente.
- 5) La estructura de recrystalización secundaria, una vez completada, a veces tiene una textura muy pronunciada.
- 6) Una temperatura mínima debe ser excedida para que se produzca recrystalización secundaria. Los granos más grandes son normalmente producidos justo por arriba de esta temperatura. A temperaturas de recocido mayores los granos secundarios resultantes son más chicos.
- 7) La "driving force" de la recrystalización secundaria, proviene normalmente de la energía de borde de grano (tal como en crecimiento normal). Bajo ciertas circunstancias, la energía superficial de los granos también puede contribuir.

Para poder entender mejor el efecto de las impurezas en el desarrollo de texturas por recristalización secundaria, trataremos de entender la capacidad de las mismas de frenar el movimiento de bordes de grano.

(i) Impurity drag: Diferentes autores han mostrado el efecto retardante de las impurezas en solución (impurity drag) sobre el movimiento de los bordes de grano. La idea generalmente aceptada para explicar este fenómeno es que las impurezas disueltas retardan el movimiento a través de una atracción elástica de las impurezas hacia la estructura abierta del borde de grano. El borde deberá entonces hacer una de dos cosas:

- a) Arrastrar las impurezas en su movimiento, de modo que su velocidad va a estar limitada por la velocidad de difusión de estas impurezas.
- b) Pasar a través de las impurezas, en el caso que la concentración de impurezas sea baja, o la driving force o la temperatura sean suficientemente altas.

Se debe notar además, que el efecto de impurezas en la modificación de la velocidad de crecimiento de los granos, varía según la estructura de los bordes de granos; y dicha estructura depende de que los granos tengan orientaciones al azar u orientaciones preferenciales.

(ii) Efecto de precipitados en el crecimiento de grano: Un precipitado interactúa con un borde de grano ejerciendo un efecto de frenado. La figura 9.a muestra la configuración inicial en la cual la energía del borde de grano, proporcional a su superficie, y la energía de interface precipitado-matriz son iguales a la energía en la configuración c pero mayores que la configuración b. En la configuración b falta una fracción del borde de grano inicial, esto es la intersección precipitado-borde de grano, y esto significa que la energía de interfases es menor. Por lo tanto para pasar de b a c se requiere una energía adicional y ésta debe restarse de la fuerza impulsora que actúa para mover el borde de grano.

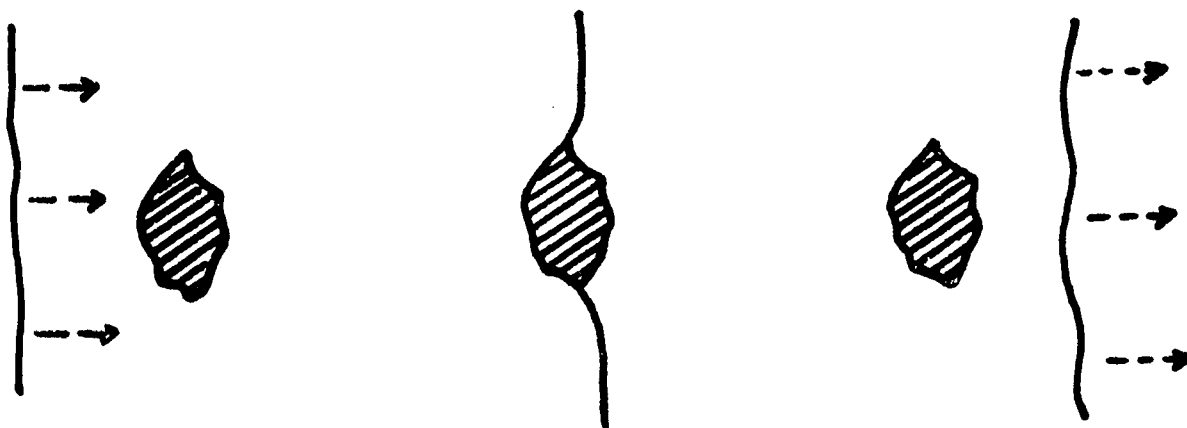


Figura 9

Esquema de interacción de un precipitado con un borde de grano

El tamaño, distribución y fracción volumétrica de los precipitados permite variar el efecto retardante de los mismos en el crecimiento de grano.

Cuando se recoce un material con precipitados a temperaturas elevadas, el diámetro de grano suele aumentar, y el número de partículas presentes disminuir (coarsening), o también puede comenzar a disolverse el precipitado. Estos efectos se traducen en que hasta una cierta temperatura el precipitado puede inhibir el crecimiento de grano. A temperaturas mayores el precipitado se disuelve y el crecimiento normal de grano tiene lugar nuevamente (ver figura 8).

BIBLIOGRAFIA

1. JAOUL B., Etude de la plasticité et application aux métaux. Ed. Dunod (1965), pág. 380
2. LIBANATI N.A. de, HOJVAT R., SABATO J., Revue de Metallurgie, (1965), pág. 199
3. CAHN R.W., en Physical Metallurgy, North-Holland Publishing Co., (1965), Ed. R.W. Cahn, p. 939
4. TITCHENER A.L., BEVER M.B., Progress in Metal Physics, Vol. 7 (1958), Ed. Pergamon Press, pág. 301, Figura de Clarebrough et al. Proc. Royal Society A232 (1955), pág. 252
5. JAMES C.M. LI "Recovery Process in Metals in Recrystallization, Grain Growth and Textures" ASM, Metals Park, Ohio (1966), pág. 93
6. CAHN R.W., Id. Id. (3) pág. 944
7. ANDERSON W.A. y MEHL R.F., Trans. AIME, 161, (1945), pág. 140
8. DAHL O., PAWLEK F., Z. für Metallkunde, 28, (1936) pág. 266 (Figura de Masing)
9. SMITH C.S., Met. Rev. 9 (1964), pág. 1
10. MAY J.E., TURNBULL D., Trans. AIME, 212, (1958), pág. 769

Referencias Generales

Para un tratamiento conciso el artículo de R.W. Cahn en Ref. 3
Un tratamiento extenso en el Seminario de ASM de 1965, Ref. 5

II. TRANSFORMACION MASIVA

1. La transformación masiva fué estudiada originariamente por Greninger en 1939 (1) y a él se debe su nombre que deriva del aspecto de "masas" de granos de fase α (cúbica de caras centradas) que crecían en límites de granos de fase β (cúbica de cuerpo centrado). Este crecimiento de fase α se producía durante el templado desde el campo de fase β en probetas de aleación CuAl. Un comportamiento similar se observó posteriormente en aleaciones de CuZn (2), CuGa (3), AgZn (4) y AgCd (4). La figura 1a. corresponde a un caso típico de diagrama de equilibrio en el que puede darse la transformación $\beta \rightarrow \alpha_m$ (*) y un esquema de la microestructura resultante.

Lo que llamó la atención en estos casos fué que pese al temple enérgico utilizado, por ejemplo: agua a 0°C la transformación tenía lugar. Este comportamiento no se solía asociar con transformaciones térmicamente activadas sino con transformaciones martensíticas.

Se encontró posteriormente un comportamiento similar en las transformaciones (hexagonal compacta) en CuGa (figura 1b) (5) y AgAl (6)(7) y para hierro y sus aleaciones (figura 1e) en el caso de la transformación γ (cúbica caras centradas) $\rightarrow \alpha$ (cúbica cuerpo centrado) (8). En muchos casos se puede observar (figura 1) (8) que la morfología no era ya la original, sin embargo se conservó el nombre de transformación masiva relacionándolo a un mecanismo de transformación y no ya a una morfología determinada.

2. El estudio experimental de transformaciones masivas se ha realizado mediante: a) observación directa (films); b) experimentos de templado controlado; c) observación metalográfica y orientación cristalográfica.

Existe una buena cantidad de información que fué producida por cada uno de estos métodos y la analizaremos indicando sólo los resultados más importantes que hacen al mecanismo de la transformación.

a) La observación directa se realizó utilizando metalografía en un hornito especial consistente en una resistencia de chapa de tantalo en alto vacío que permite calentar una muestra mientras se la observa en el microscopio sin que su superficie se altere por oxidación (platina caliente) (9). Las muestras fueron pulidas y luego calentadas en la platina caliente hasta alcanzar una temperatura correspondiente al campo de equilibrio de la fase de alta temperatura. En el sistema Cu-Ga esto corresponde a la fase β (figura 1b). Luego de un tiempo de recocido en fase β se enfrió la muestra a una velocidad que se varió de experimento en experimento. Durante todo el proceso se registró mediante una termocupla la temperatura de la muestra y se filmó a través del microscopio. Dado que la fase β_m es activa a la luz polarizada contrasta claramente con la fase β y así se pudo observar los cambios de fase tanto por calentamiento, como por enfriamiento. Esta observación directa permitió comprobar:

i) que la interfase de transformación puede cruzar los límites de granos β , es decir que un grano β_m puede crecer en distintos granos β (figura 2).

ii) que existen durante la transformación tanto interfases de transformación planas como curvadas y que la morfología de esta interfase va cambiando a medida que avanza.

iii) que el cambio de volumen de la transformación se acomoda dejando marcas parecidas a líneas de deslizamiento y que las últimas partes en transformar pueden presentar el equivalente a un rechupe en solidificación (figura 3). Se pudo comprobar que estas marcas no correspondían a líneas de deslizamiento en fase β_m y se propuso que correspondían a líneas de deslizamiento en fase β en la inmediata vecindad del límite β/β_m .

(*) El suscripto m denota fase obtenida por transformación masiva.

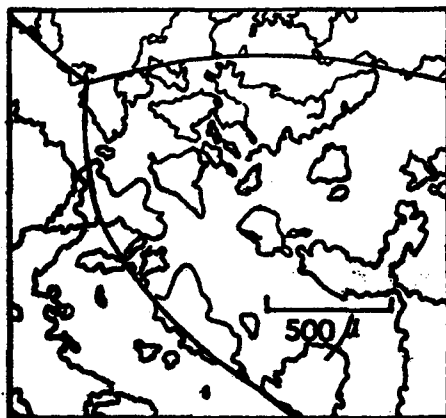
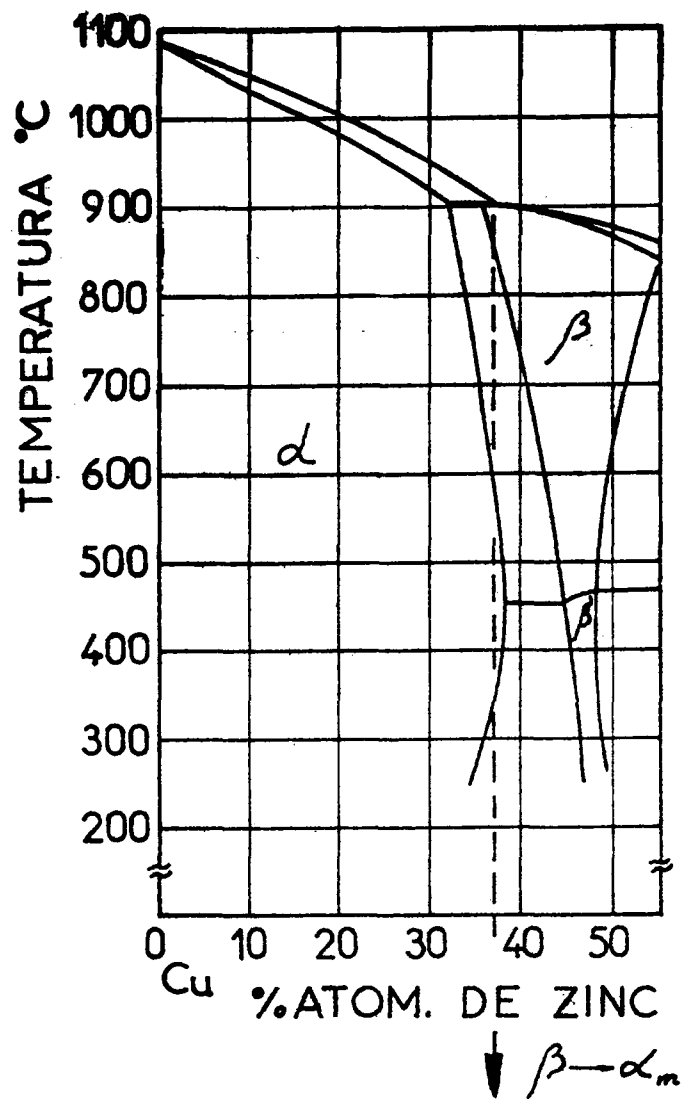


Fig. 1a

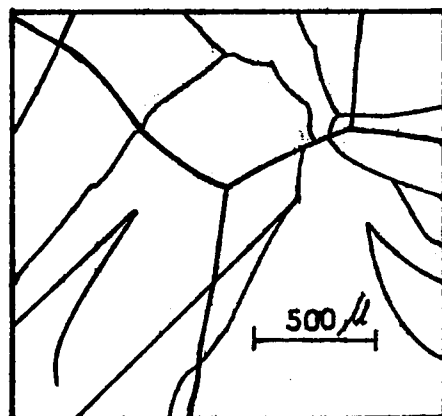
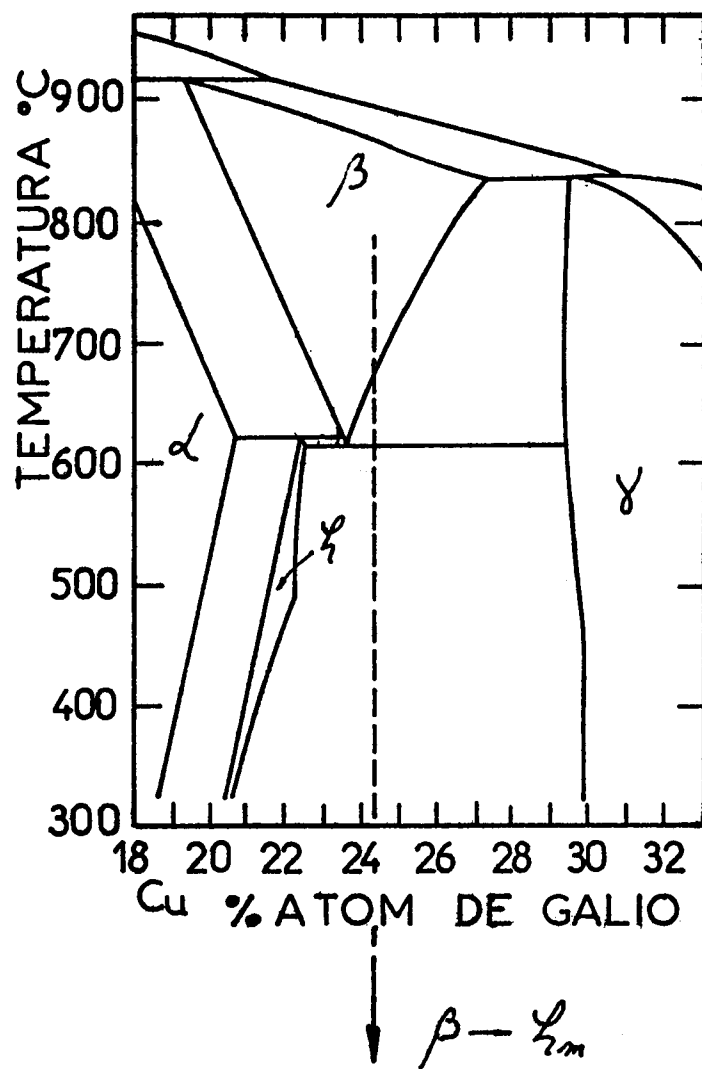


Fig. 1b

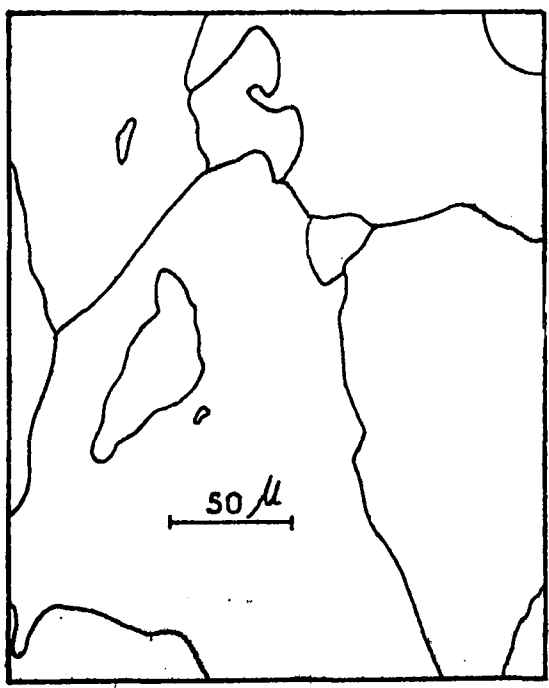
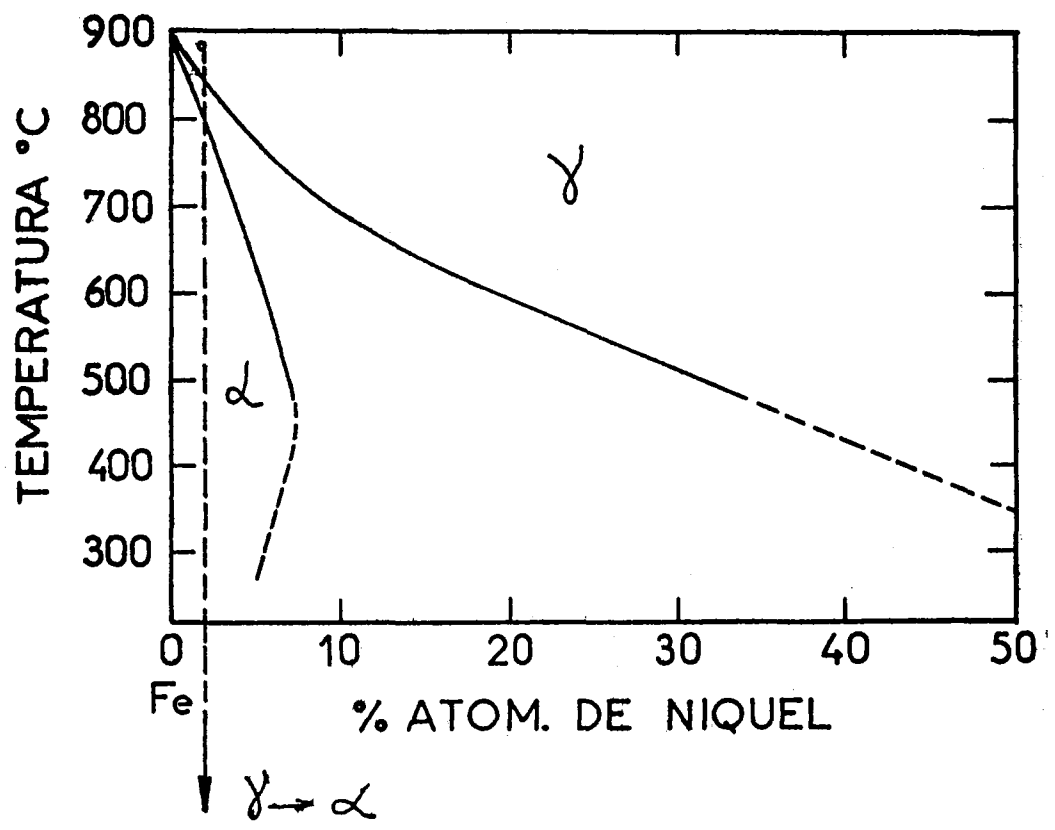


Fig. 1c

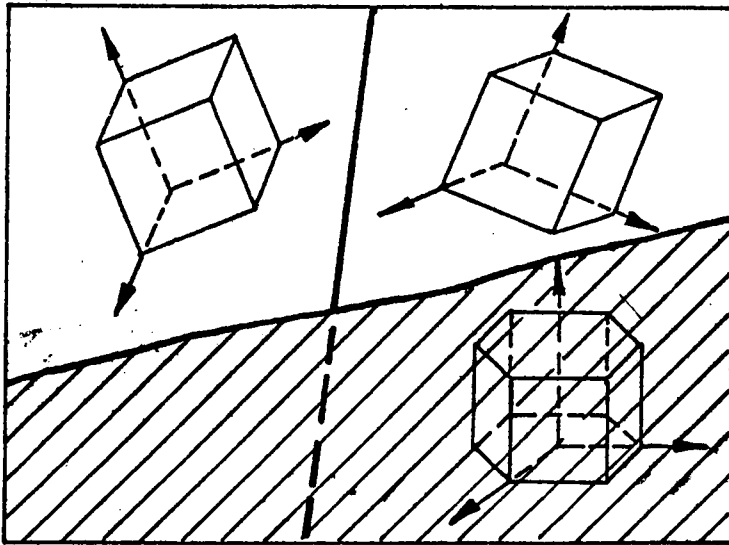
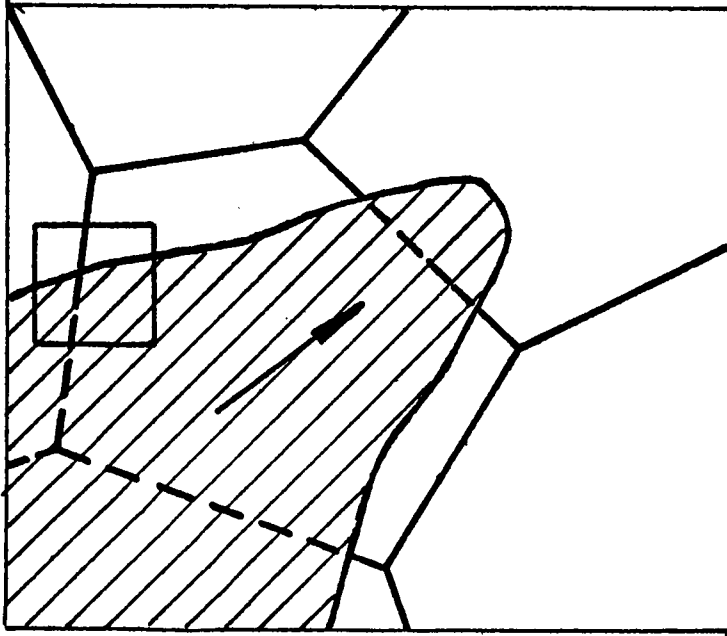
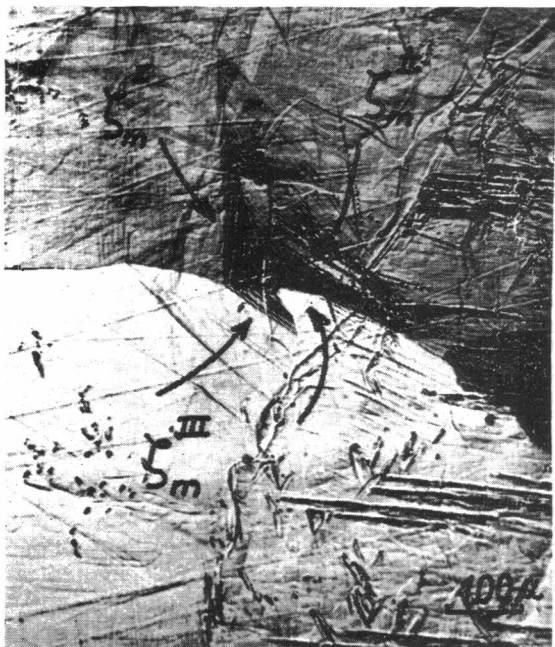
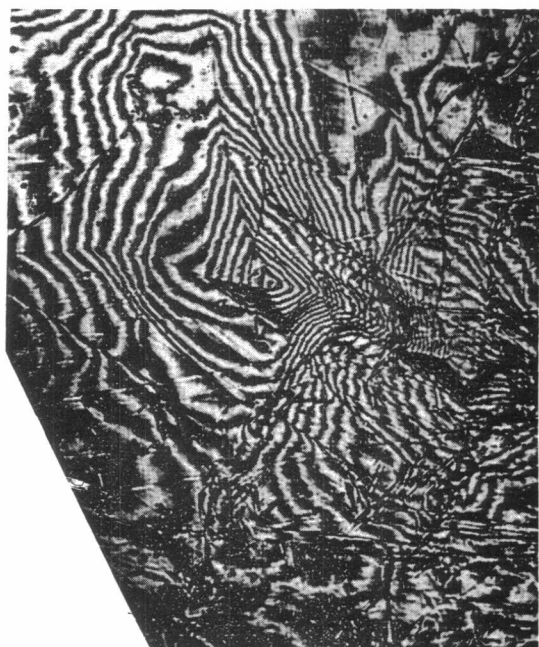


FIG. 2



a



b

Fig. 3

iv) Se observó que la transformación por calentamiento $\beta_m \rightarrow \beta$ poseía características similares a las de enfriamiento $\beta \rightarrow \beta_m$.

v) en algunos casos se observó un crecimiento por escalones que resultaba de la aparición de interfases inmóviles con lo que el crecimiento en esa dirección se producía por desplazamiento de escalones paralelos a esa dirección inmóvil.

En sistemas que permiten suprimir transformaciones que se producen sin cambio de composición se han realizado mediciones de energía de activación de crecimiento mediante platina caliente o resistividad eléctrica (10) (11). En estas transformaciones se pasa de estructuras desordenadas a estructuras ordenadas como en AgCd de β a β' (cúbica de cuerpo centrado ordenada) o a estructuras con un grado de orden diferente como en AgZn de β' a β'' (trigonal ordenada).

En estos casos las muestras se templean y así se retiene la fase inicial en estado metaestable, luego esta fase se transforma isotérmicamente en una platina previamente estabilizada a una temperatura adecuada. La observación metalográfica es realizada continuamente y se sacan fotos a intervalos determinados. Luego de un cierto tiempo de observación se cambia de temperatura y a la nueva temperatura se continúa sacando fotos. Estos cambios de temperatura se pueden repetir varias veces hasta que no se puedan realizar más observaciones por estar la muestra demasiado transformada. El análisis de las secuencias de fotos permiten medir las velocidades a distintas temperaturas y de estos valores obtener la energía de activación experimental (14). Esto está esquematizado en la figura 4.

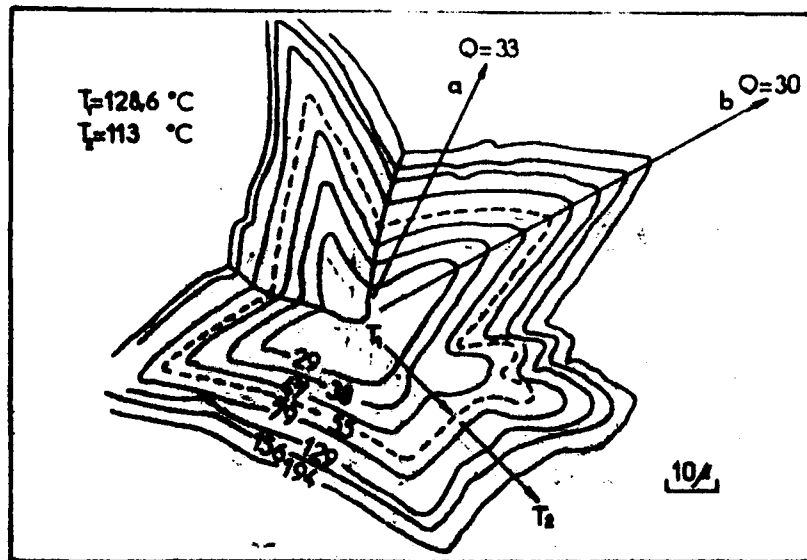
Estas medidas se han correlacionado con medidas realizadas por transformación isotérmica y saltos de temperatura de cambios de resistividad eléctrica (10) (11) y por dilatometría (12). Los valores así obtenidos coinciden dentro del error experimental con los de platina caliente (12). Estos resultados permitieron comprobar además que dentro del error experimental las medidas de superficie (platina caliente) coinciden con medidas de volumen.

b) En los experimentos de templeado se trata de calentar una muestra y enfriarla según un ciclo predeterminado alcanzándose en estas experiencias velocidades altas de calentamiento y enfriamiento. Se observan las variaciones de microestructura resultantes y la temperatura de transformación como función del ciclo a que se somete las muestras (13) (14) (15).

El equipo utilizado es similar al utilizado para demostrar la constancia de la temperatura de transformación martensítica (M_s) hace años y consiste en un pequeño horno de poca inercia térmica (figura 5). Una vez alcanzada la temperatura adecuada se temple cortando el calentamiento y proyectando sobre la muestra una corriente de gas inerte. La temperatura se registra con un osciloscopio o un registrador de alta velocidad mediante una termocupla soldada a la muestra.

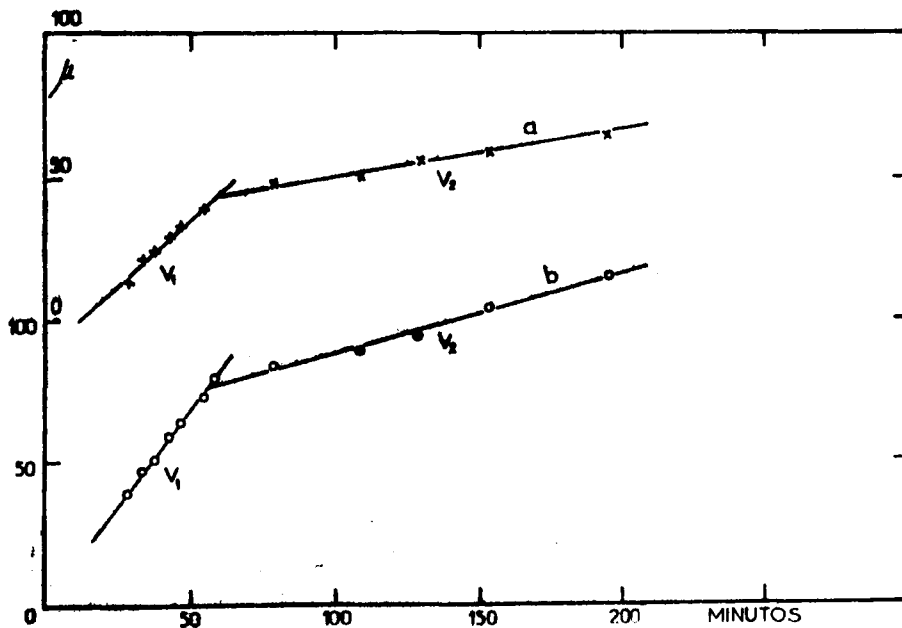
Se han medido las variaciones de temperatura de transformación (T_T) con la velocidad de enfriamiento en numerosos sistemas. La figura 6 muestra un ejemplo típico de una serie de mediciones para una aleación de CuGa (16). Se observa que luego de una disminución de T_T para incrementos de la velocidad de temple se llega a valores de T_T aproximadamente constantes. Un enfriamiento más rápido puede suprimir la transformación masiva y entonces se tiene una segunda temperatura constante inferior M_s . Este comportamiento fué notado por Gilbert y Owen (8) y Bibby y Gordon Parr (17) en hierro puro y aleaciones de hierro. La temperatura constante superior fué posteriormente denominada temperatura masiva M_a (16).

Se ha propuesto (17) un diagrama de enfriamiento continuo que corresponde a la forma de esta curva, ésto traslada el problema de explicar la curva $T_T = f(V \text{ enfriamiento})$ a explicar la forma del diagrama de enfriamiento continuo. Aún no existe una explicación satisfactoria para ese fenómeno de aparente estabilización de T_T para el valor M_a .



I) SE DIBUJA LAS POSICIONES DE LA INTERFASE A PARTIR DE LAS FOTOMICROGRAFIAS TOMADAS A INTERVALOS DE TIEMPO DEFINIDOS MIENTRAS LA MUESTRA TRANSFORMA ISOTERMICAMENTE PRIMERO A TEMPERATURA T_1 Y LUEGO A T_2

II) SEGUN LA LEY DE AHRENIUS: $U_i = A \exp\left[-\frac{Q}{RT_i}\right]$
 $U_i = A \exp\left[-\frac{Q}{RT_i}\right]$ DE DONDE PARA $A = \text{CONSTANTE}$
 RESULTA $\frac{U_i}{U_j} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_j} - \frac{1}{T_i} \right)$ Y SE PUEDE CALCULAR Q A PARTIR DE T_1, U_1 Y T_2, U_2 .



III) A PARTIR DEL GRAFICO I SE CONSTRUYEN LOS GRAFICOS DISTANCIA-TIEMPO Y SE CALCULA SEGUN II LOS VALORES DE Q PARA DISTINTAS DIRECCIONES

FIG 4

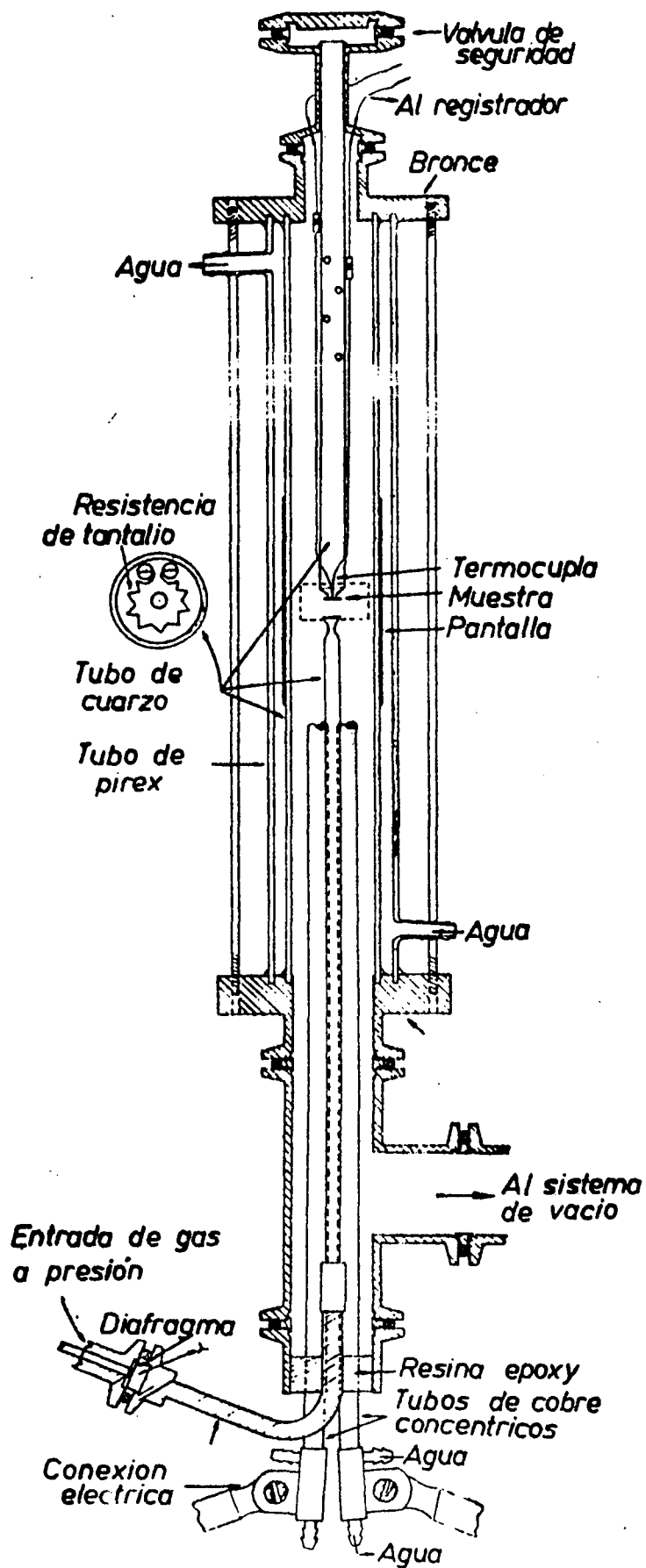


Fig.5

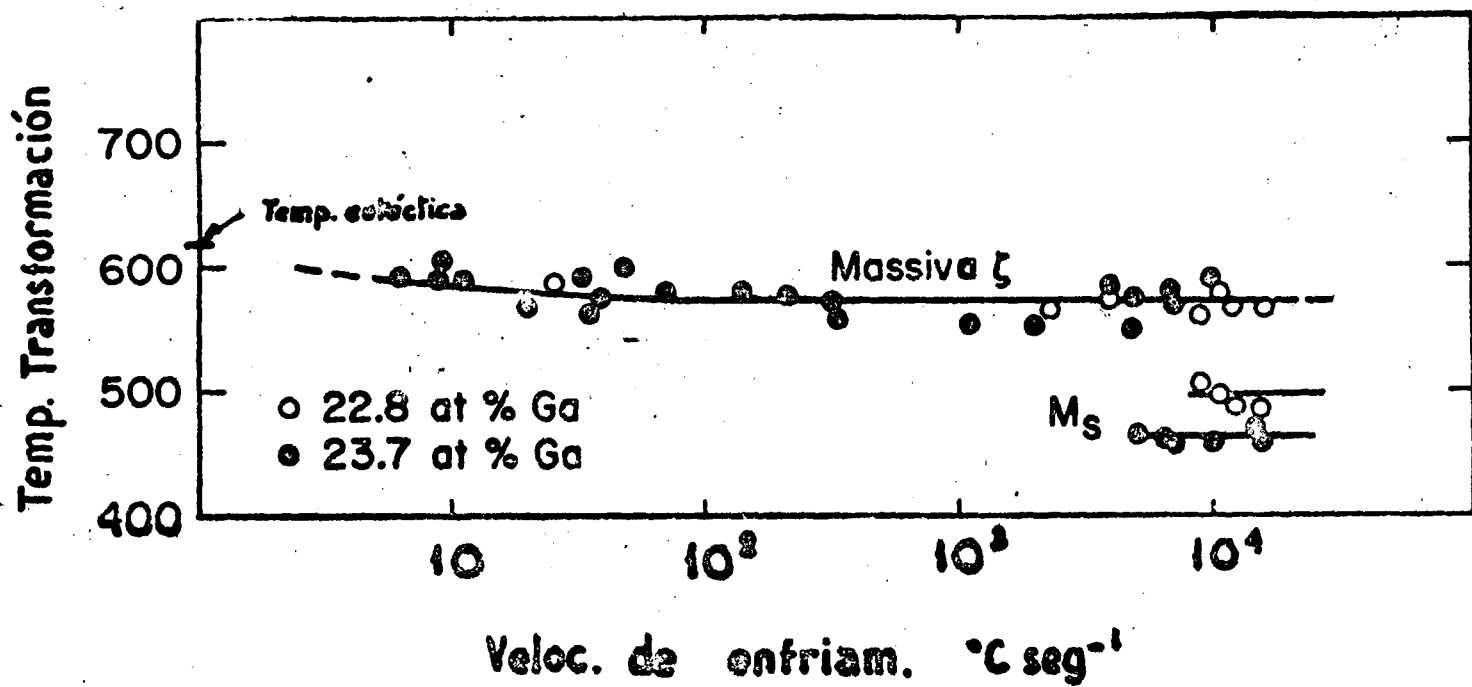


Fig. 6

c) La observación metalográfica a posteriori de probetas parcialmente transformadas es posible en algunos sistemas como CuZn ($\beta \rightarrow \alpha_m$ o AgAl ($\beta \rightarrow \beta_m$) y no es posible en otros como CuGa ($\beta \rightarrow \beta_m$) en los que los restos de fase inicial se transforman martensíticamente. Es decir en solo algunos casos coexisten a temperatura ambiente la fase final y la fase inicial en forma metaestable.

Hasta el presente los trabajos en el sistema CuZn ($\beta \rightarrow \alpha_m$) son los únicos efectuados. Hull y Garwood (2) realizaron observaciones sobre orientación de interfases determinando la orientación de los granos β y analizando las trazas en una superficie de las caras de granos α ; no pudieron identificar las facetas de estos granos con orientaciones definidas de β . Hawbolt y Massalski (18) analizaron la existencia de una relación cristalográfica racional entre α y β por difracción de electrones en áreas seleccionadas. Las muestras contenían granos α distribuidos en el interior y en los bordes de los granos β originales. Luego de analizar una serie de paredes de granos encontraron que el triángulo estereográfico representando la orientación de los granos β quedaba cubierto por polos de α al azar, concluyendo que no había relación de orientación. Estos autores, además, no encontraron dislocaciones interfaciales * en las caras de los granos α parcialmente transformados. De estos resultados y de los de Hull y Garwood se concluye que en este caso ($\beta \rightarrow \alpha_m$ CuZn) no hay relación de orientación racional. Resultados preliminares con Rayos X en ($\beta \rightarrow \beta_m$, CuGa) tampoco indican relación de orientación (19).

Las observaciones de microscopía óptica con luz polarizada (figura 7) o con microscopía electrónica (figura 8) coinciden en señalar que los granos de fases producto de una transformación masiva tienen una marcada subestructura. Se observan en la figura 8 en la aleación CuGa que los subgranos presentan pocas dislocaciones en su interior. En hierro y sus aleaciones con bajo contenido de carbono se obtiene una subestructura similar a la Figura 8 cuando se produce una transformación masiva.

3. Los mecanismos de las transformaciones masivas a consecuencia de los trabajos experimentales mencionados en 2, se han aclarado en buena medida. Trataremos la nucleación y el crecimiento poniendo énfasis en los posibles mecanismos que controlan el proceso y las principales dificultades que aún existen para una teoría más completa.

a) La nucleación es aún un tema en controversia. Massalski y sus asociados (5) (9) (18) han propuesto que, dada una reacción, no hay relación cristalográfica determinada entre la fase inicial y la fase producto, excepto por algunos casos en los que la introducción de una relación cristalográfica determinada permite explicar algunas características particulares observadas (20). Esta última propuesta basada en observaciones de que granos de producto nucleados dentro de un mismo grano de la fase inicial tenían igual orientación. (20), (figura 9).

Aaronson y asociados (21) han propuesto que la nucleación se produce con una relación cristalográfica fija entre la fase inicial y la fase producto y que los casos en que esto no se observa se debe a que un grano de fase producto transforma varios granos de la fase inicial y, como resultado, en esos granos producto no existe relación de orientación.

Si bien la teoría de nucleación en sólidos no está aún desarrollada en forma adecuada usaremos algunos conceptos básicos para analizar esta controversia. La formación de un núcleo procede cuando existe una disminución de la energía libre del sistema, de manera que:

$$0 < \Delta G^t = \Delta G^{a \rightarrow b} + \Delta G^E + \Delta G^S \quad (1)$$

.....

(*) Se denomina dislocaciones interfaciales a aquellas dislocaciones que se encuentran en la interfase y que se originan en las diferencias estructurales de las superficies de contacto entre ambas fases que forman dicha interfase.

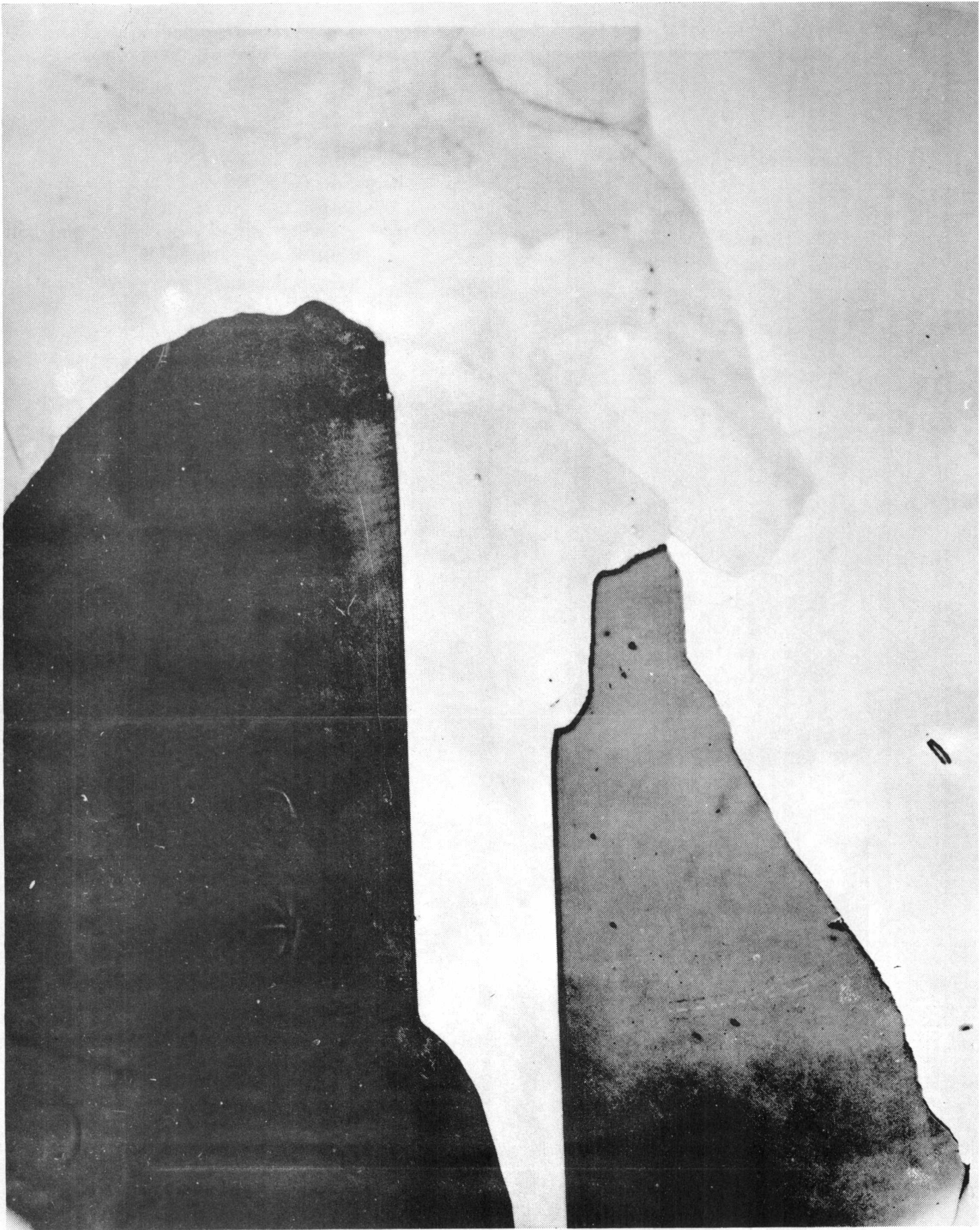
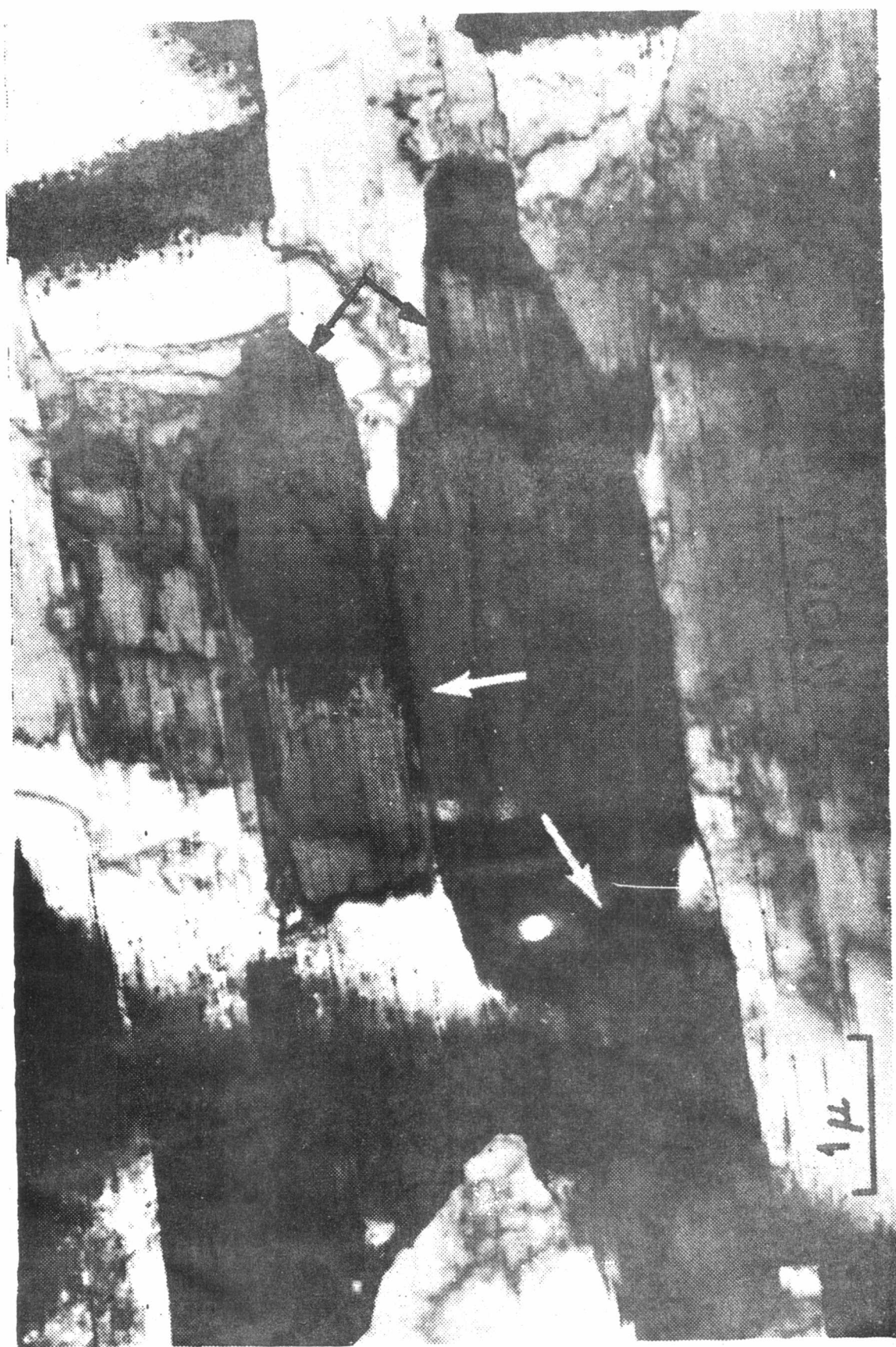


Fig. 7



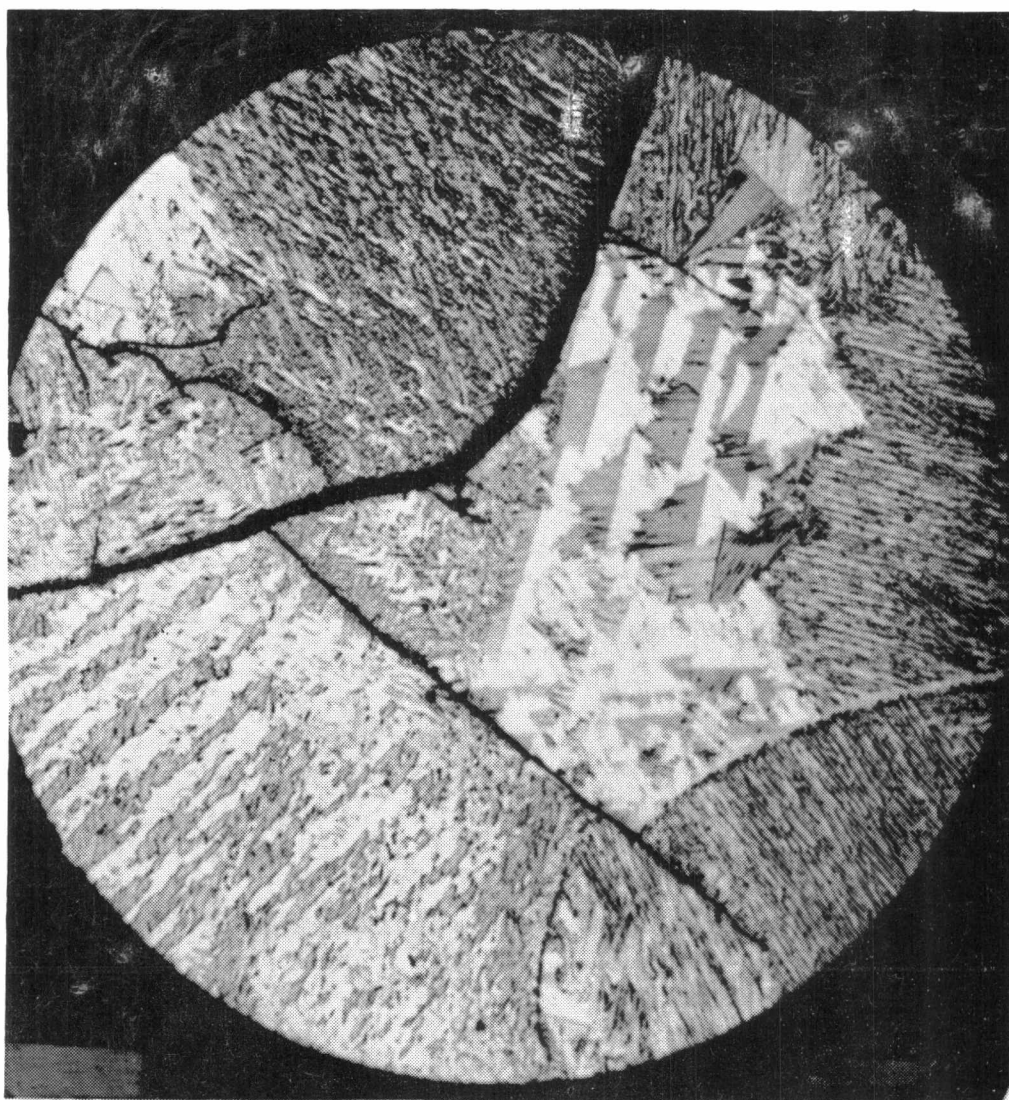


Fig. 9

A una temperatura constante definiremos:

$\Delta G^{a \rightarrow b}$ como el cambio de energía libre por núcleo formado correspondiente a las fases de dimensiones macroscópicas y con una densidad de defectos de equilibrio.

ΔG^E como el cambio de energía libre por núcleo requerido por la deformación elástica y plástica de las fases a y b constreñidas a transformar acomodando el cambio de volumen.

ΔG^S como la energía requerida por la creación de la superficie interfacial de un núcleo.

Tanto los términos $\Delta G^{a \rightarrow b}$ como ΔG^E dependen del volumen del núcleo si bien ΔG^E además depende de la forma del núcleo. El término ΔG^S incluye las variaciones debidas a los cambios de densidad de defectos que resultan en la fase producto, es decir, la energía de deformación almacenada en la fase producto. ΔG^S depende de la superficie total del núcleo y por ende de la orientación del mismo y de la orientación de las interfases núcleo-matriz.

Definido un sistema que transforma $a \rightarrow b$, en principio $\Delta G^{a \rightarrow b}$ es independiente y ΔG^E y ΔG^S son dependientes de la orientación del núcleo. ΔG^E ha sido analizado por F.N. Nabarro (22) en cuanto a ser factor determinante de la forma de los núcleos pero hasta ahora no se ha analizado la dependencia de ΔG^S con la orientación y forma del núcleo considerando requerimientos de energía para la deformación plástica que muchos núcleos requieren en casos reales.

El término considerado más importante es ΔG^S y así se ha usado inclusive para explicar formas de cristales creciendo en estado sólido como allotriomorfos de ferrita en austenita (23).

La minimización de ΔG^S requiere una relación de orientación racional entre fase producto y matriz y esta relación se ha comprobado en gran cantidad de transformaciones en los más variados sistemas (24). Esa es, evidentemente, la base de los argumentos de H. Aaronson y asociados (21).

Si ΔG^S se minimiza para ciertas orientaciones éstas serán más probables. Este argumento es válido si bien debe tenerse en cuenta que el número de orientaciones que pueden dar valores de ΔG^S próximos unos a otros puede ser grande. Es decir, en un sistema podrían darse n orientaciones entre a y b que den valores de ΔG^S en un entorno de ΔG^S pequeño, esto tendría como consecuencia que la orientación de b en a apareciera al azar. Es evidente que si disminuimos el tamaño del núcleo a dimensiones atómicas ΔG^S se transforma en el término determinante de ΔG^t , pero en ese caso la definición misma de interfase deja de tener validez y el cálculo de las orientaciones para las que ΔG^S se minimiza no puede realizarse con precisión. De esto se puede concluir que, a partir de cálculos teóricos, aún no se puede resolver si la transformación masiva se produce o no a partir de núcleos con orientación determinada.

Existe además una dificultad para estudiar experimentalmente la etapa de nucleación en estas transformaciones, dificultad que, por otra parte, existe también en la transformación martensítica; esto es, que el número de núcleos presente por unidad de volumen es muy pequeño. Los estudios de nucleación en sólidos en sistemas como Al 4% Cu o AlZn están facilitados porque la fracción en volumen de las zonas de Guinier-Preston es apreciable. En casos de transformación masiva dicha fracción es indetectable durante las etapas de nucleación y esto implica que sólo se puede inferir sobre la etapa de nucleación a partir del análisis de muestras transformadas en una fracción importante.

En conclusión se puede decir que los datos experimentales obtenidos no son aún suficientes para resolver este problema que creemos permanecerá aún sin aclarar hasta que sean realizadas nuevas y más precisas determinaciones de relaciones de orientación cristalográfica

en muestras parcialmente transformadas.

b) Está aceptado, prácticamente por todos los autores, que el crecimiento en una transformación masiva resulta de la transferencia térmicamente activada de átomos que pasan individualmente en la interfase de transformación de las posiciones que ocupan en la fase inicial a las que corresponden a la fase final. Se acepta también que la interfase de transformación activa, es decir que avanza, es equivalente a una interfase desordenada o de gran ángulo.

La velocidad de avance de la interfase de transformación se puede calcular usando el mismo formalismo desarrollado por Burke y Turnbull para recristalización (25). Este formalismo está basado en la teoría del "complejo activado" desarrollada por Eyring antes de 1939 para reacciones químicas (26). Esencialmente, se calcula la probabilidad dada por la estadística de Boltzmann de que un átomo pase del estado inicial al final a través de un estado intermedio de mayor energía denominado estado activado. La diferencia de energía libre entre el estado inicial y el final $\Delta G^{a \rightarrow b}$ es la fuerza impulsora de la reacción. La expresión que resulta es (10):

$$V = \frac{kT}{h} A' D \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G^{a \rightarrow b}}{RT}\right)\right]^2$$

donde

v = velocidad de la interfase

k, h = constantes de Boltzmann y Planck

$\Delta H^*, \Delta S^*$ = entalpía y entropía de activación

D = distancia promedio de avance por salto

A' = Fracción de átomos que intentan saltar con respecto al total de átomos que están en la interfase

T = temperatura en °K

A partir de los datos experimentales de velocidad de interfases a distintas temperaturas se pueden calcular H^* y $A' \exp(\Delta S^*/R)$. Esto se realiza a partir de la ecuación 2 re- agrupada de la manera siguiente:

$$\frac{V}{\frac{kT}{h} A' \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G^{a \rightarrow b}}{RT}\right)\right]} = Y = \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad 3$$

representando $\ln Y$ como función de $1/T$. Estos valores de ΔH^* difieren poco de los valores de Q como los ya indicados en la Fig. 4. Además se puede obtener $A' \exp(\Delta S^*/R)$ que parece variar según las transformaciones vayan o no acompañadas de cambio de orden (27) (11).

La comparación de los ΔH^* de transformación con los de difusión en bordes de grano para las mismas aleaciones ha sido hecha en los sistemas CuZn (14), AgZn (11) y AgCd (10) y todo parece indicar que ambos valores son similares. Esto indica que el proceso de transferencia en esta transformación es el mismo que para difusión en bordes de grano. Debe hacerse notar sin embargo que estas comparaciones no fueron realizadas utilizando medidas de difusión obtenidas en condiciones similares a las de transformación y que por lo tanto sus conclusiones sólo corresponden a un orden de magnitud del problema faltando aún experimentos que permitan una comprobación más completa.

Al mecanismo atómico indicado debe sobreimponerse las condiciones macroscópicas de la transformación. Factores macroscópicos van modificando la transformación. Los factores más importantes que al cabo de n saltos van variando las condiciones microscópicas del proceso, son:

a) el cambio progresivo de estructura interfacial que puede modificar $A' \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right)$ y

así frenar o acelerar una interfase dada.

b) El efecto del cambio de volumen que puede generar vacancias en la vecindad de la interfase si es una transformación con contracción de volumen (10). Este cambio puede resultar en una aceleración de la difusión en esta zona y así acelerar efectos de segregación de solutos y aniquilación o trepado de dislocaciones.

c) Las tensiones generadas por el cambio de volumen pueden producir deformación plástica en la fase inicial que rodea a los granos de fase producto. Parte de las dislocaciones generadas podrán ser eliminadas al avanzar la interfase de transformación y parte se incorporará a la fase producto. Alternativamente este avance tendrá sólo el efecto de aumentar las dislocaciones en la fase producto.

Todos estos efectos conducen a variaciones de la subestructura final de la fase producto que tiene importancia en lo que hace a las propiedades mecánicas de muestras transformadas.

EPIGRAFE DE LAS FIGURAS

- Figura 1** Tipos de diagramas de equilibrio binarios donde se han observado transformaciones masivas.
- | | | |
|-------------------|------------------------------|---|
| a) Transformación | $\beta \rightarrow \alpha_m$ | en diagramas tipo CuZn (2) (18) |
| b) Transformación | $\beta \rightarrow \gamma_m$ | en diagramas tipo CuGa (5) (9) |
| c) Transformación | $\gamma \rightarrow \alpha$ | en diagramas tipo aleaciones de hierro (8) (17) |
- Figura 2** Esquema de un producto de transformación masiva creciendo en varios granos: no se requiere una relación de orientación dada para este crecimiento.
- Figura 3** Transformación masiva en una aleación Cu 23.7 (9)
- muestra después de la transformación, se indican con flechas las direcciones de crecimiento.
 - Interferometría de la misma zona mostrando la depresión en la superficie que resultó de la transformación.
- Figura 4** Esquema de obtención de energía de activación de crecimiento en AgZn (11).
- Figura 5** Equipo de templado rápido.
- Figura 6** Temperaturas de arresto térmico como función de la velocidad de temple para una aleación Cu 23.7 at% Ga (16).
- Figura 7** Aleación Cobre 24% atómico de Galio, templada desde fase γ y transformada en γ_m (luz polarizada).
- Figura 8** Microfotografía electrónica por transparencia de la fase γ_m en una aleación cobre galio templada (27).
- Figura 9** Aleación cobre-galio templada en salmuera a 0°C. Obsérvese la microestructura en el centro de la muestra.

REFERENCIAS

- (1) GRENINGER A.B. Trans. AIME, 133, 204 (1939).
- (2) HULL, D. y GARWOOD, R. D. "The mechanism of phase transformation in Metals" Institute of Metals, London (1956), p. 219.
- (3) POPS, H. y MASSALSKI, T.B. Acta Met., 13, 1021 (1965).
- (4) AYERS, J.D. y MASSALSKI T.B. Trans. AIME 242, 1182 (1968).
- (5) MASSALSKI, T.B. Acta Met., 6, 243 (1958).
- (6) HAWBOLT, E.B. y BROWN L.C., Trans. AIME, 242, 1182 (1968).
- (7) ARIAS, D. y KITTL, J.E. Trans. AIME.
- (8) GILBERT, A. y OWEN, W.S. Acta Met. 10, 45 (1962).
- (9) KITTL, J.E. y MASSALSKI, T.B. Acta Met., 15, 161 (1967).
- (10) KITTL J.E., SEREBRINSKI, H. y GOMEZ, M.P. Acta Met., 15, 1703 (1967).
- (11) KITTL, J.E. y CABO A. "Symposium on Phase Transformations", Institute of Metals, London (1969), 260.
- (12) SARCE, A., CABO, A., y KITTL, J.E. Metalurgia (Brasil), a ser publicado.
- (13) KITTL J.E., RODRIGUEZ, C., MARCONE, N. y VASSALLO, D.I. Metalurgia (Brasil), 23, 429 (1967).
- (14) KARLYN, D. , CAHN, J.W. y COHEN, M. Trans. AIME, 245, 197 (1969).
- (15) AYERS, J.D. Thesis Carnegie Mellon University (1970).
- (16) KITTL, J.E. y RODRIGUEZ, C. Acta Met., 17, 925 (1969).
- (17) BIBBY, M.J. y PARR, J.G. J.Iron & Steel Inst., 202, 100 (1964).
- (18) MASSALSKI, T.B. y HAWBOLT, E.B. Trans. AIME, a ser publicado.
- (19) CARETTI, A. RODRIGUEZ, C y KITTL, J.E. Reunión AFA (1970).
- (20) SARGENT, G.A., DELAYE, L. y MASSALSKI, T.B. Acta Met. 16, 723 (1968).
- (21) AARONSON H.I., LAIRD, C y KINSMAN K.R. Scripta Met. 2, 259 (1968).
- (22) NABARRO, F.R.N. Proc. Phys. Soc. (London), 52, 90 (1940) - AARONSON, H.I. Decomposition of austenite by diffusional processes, 453, John Wiley & Sons, New York, (1962).
- (23) AARONSON H.I. Decomposition of Austenite by diffusional processes, 462, John Wiley & Sons, New York (1962).
- (24) BARRETT, C.S. "The Structure of Metals", 2d. Ed. McGraw Hill, 548 (1952).

- (25) BURKE, J.E. y TURNBULL, D. Prog. Metal Phys. 3, 244 (1952).
- (26) GLASSTONE, S., LAIDLER, K. y EYRING, H. The theory of rate processes. McGraw Hill, New York (1941). CHRISTIAN, J.W. The theory of transformations in Metals and Alloys. Pergamon Press, London, 80 (1965).
- (27) MASSALSKI, T.B. Symposium on Phase Transformations, ASM (1969), a ser publicado.

PROCESOS TERMICAMENTE ACTIVADOS

I) La experiencia muestra que en procesos térmicamente activados, tanto reactivos como productos (matriz y fase producto en los metales) coexisten durante la reacción. En general se define como velocidad de reacción a $\frac{d\gamma(t)}{dt}$, donde $\gamma(t)$ es la fracción transformada o sea, el número de átomos por unidad de volumen que forman el producto dividido por el número de átomos disponible al tiempo $t = 0$.

Para que una reacción se pueda producir, es condición necesaria que el sistema evolucione hacia un estado de menor energía libre, es decir que si:

G_I = energía libre en estado inicial (matriz)

G_F = energía libre en estado final (producto)

resulta:

$$\Delta G = G_F - G_I \quad ; \quad \Delta G < 0$$

donde ΔG se denomina fuerza impulsora de la reacción.

Experimentalmente se observa que en algunos casos aún siendo ΔG negativo, la reacción no se produce, es decir que existen otros factores que controlan la reacción. Para analizar estos factores es necesario considerar los estados por los que evoluciona el sistema durante la reacción.

Los estados iniciales y finales del sistema son estados de equilibrio y por lo tanto permiten aplicar la termodinámica y estadística en principio sin mayores problemas; en cambio los estados "intermedios" por los cuales pasa el sistema durante la reacción, no son estados de equilibrio y por lo tanto no permiten ser descriptos por funciones termodinámicas bien definidas.

Una forma de superar esta dificultad esencial es considerar la aproximación de quasi-equilibrio, donde se supone que uno de los estados intermedios, el estado de transición o estado activado, es un estado de quasi-equilibrio y por lo tanto posee funciones termodinámicas unívocamente determinadas. El problema cinético de la reacción, se reduce a considerar el equilibrio entre el estado inicial y el estado activado.

II) El estado activado y la energía libre de activación

El sistema a causa de la reacción pasa a un estado de menor energía libre, y es razonable suponer que la mayoría de los átomos que participan de la reacción pasan a un estado también de menor energía libre, atravesando estados de energía libre mayor que la correspondiente a ambos estados de equilibrio. Los diferentes estados por los cuales pasa el sistema durante la reacción se indican esquemáticamente en (Fig. 1).

Un átomo en el estado activado está en un estado inestable y tenderá a "avanzar" o "retroceder" a alguno de los estados de equilibrio más estables. La configuración asociada al máximo en la energía libre (Fig. 1) se supone que es el estado activado. Evidentemente una condición necesaria para que un átomo pueda participar de la reacción, es que tenga (o adquiera) la energía G_A la cual se denomina energía libre de activación. La energía G_A le puede ser transmitida al átomo por las vibraciones térmicas de los átomos vecinos, este proceso de transferencia de energía térmica se denomina activación térmica. De lo antedicho se puede esperar, que la velocidad de reacción del sistema dependerá tanto de la magnitud de G_A como del espectro de energía térmica de los átomos que participan en la reacción.

Aunque el concepto de estado activado fue definido en términos de G , suele ser más conveniente discutir la termodinámica del estado activado en términos de una energía interna de activación U_A y de una entropía de activación S_A , donde:

$$G_A = U_A - TS_A$$

U_A es definida como la diferencia entre la energía interna del átomo en su estado activado, y la energía interna del átomo en su estado inicial. La energía interna de un sistema puede suponerse compuesta, por la energía potencial de la interacción de los átomos con sus vecinos y por la energía cinética inducida en los átomos por acción térmica. Habitualmente se supone que estas dos componentes de la energía potencial son aditivas (independientes).

Por condición de equilibrio mecánico, se requiere que los átomos del sistema en su configuración inicial y final ocupen mínimos de la energía potencial, con estas condiciones es posible suponer que el cambio de energía potencial durante la reacción es como se indica esquemáticamente en (Fig. 2), donde:

U_I = energía interna (potencial) del átomo en su estado inicial.

U_F = energía interna (potencial) del átomo en su estado final.

U_A = energía interna (potencial) de activación.

La parte térmica de la energía interna de activación se "suma" a la energía inter-

na de los átomos tanto en su estado inicial como en su estado activado; si se supone que el incremento de energía es aproximadamente el mismo en ambos estados, resulta que la energía interna de activación (total) no depende de la temperatura.

En cuanto a la entropía de activación S_A , es la diferencia de entropía entre el estado activado y el estado inicial.

III) Distribución de Energía térmica en un sistema de muchas partículas

Cada estado macroscópico del sistema definido por presión, temperatura, energía interna, etc., corresponde a un número muy grande de estados microscópicos. En mecánica estadística cada estado microscópico distinguible se denomina compleción, y el número total de compleciones W asociado a un estado termodinámico dado es la probabilidad de ese estado. Por ejemplo, si se trata de un metal puro a una temperatura de 0°K , los átomos están en su nivel fundamental (mínima energía) ubicados en sus posiciones de la red, y si ciertos átomos se intercambian de posición, se obtendrá otro estado microscópico indistinguible del anterior, con lo que resulta para este estado termodinámico macroscópico $W = 1$.

En el caso de estar el sistema constituido por dos tipos de átomos, y siendo n_1 y n_2 las respectivas cantidades, el número total de compleciones a una temperatura de 0°K resulta:

$$W = \frac{(n_1 + n_2)!}{n_1! n_2!}$$

Una suposición básica de la mecánica estadística, es que todas las compleciones tienen la misma probabilidad de producirse; además es más probable el estado macroscópico que tenga asociado el mayor número de compleciones, lo cual ocurre para el estado de equilibrio.

La ecuación de Boltzmann establece la relación de W con la entropía S

$$S = k \ln W \quad (1)$$

k = constante de Boltzmann

Esta ecuación establece que la entropía S es máxima para el estado de equilibrio, condición requerida por la termodinámica.

La entropía total del sistema puede suponerse compuesta de la siguiente manera:
a) una parte de entropía configuracional asociada a la distribución de los átomos en la

red y b) una parte térmica asociada a los diferentes modos en que la energía térmica puede estar distribuida entre los átomos.

En un sistema de N partículas idénticas, en el que se supone que n_0 partículas tienen energía ϵ_0 , n_1 partículas tienen ϵ_1 y así sucesivamente, se trata de encontrar la distribución más probable, es decir el número más probable n_i de partículas con una dada energía ϵ_i . El sistema mencionado cumple con las dos condiciones siguientes:

$$N = \sum_i n_i$$

$$U_T = \sum_i n_i \epsilon_i$$

El número total de compleciones en dicho sistema está dado por:

$$W = \frac{N!}{n_0! n_1! \dots n_i!}$$

Y como se dijo anteriormente, la distribución más probable será aquella para la cual W es máximo. Usando la relación de Stirling:

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

la ecuación (1) y la relación termodinámica

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U_T} \right)_V = \frac{1}{T}$$

se puede demostrar que se cumple la siguiente ecuación:

$$n_i = \left(\frac{N}{\sum_i e^{-\epsilon_i/kT}} \right) \cdot e^{-\epsilon_i/kT}$$

El factor $e^{-\epsilon_i/kT}$ se denomina Factor de Boltzmann.

IV) Número de Partículas que tienen energía suficiente para pasar la barrera de energía potencial

Considerando al sistema como un sólido que puede ser descrito por el modelo de Einstein, que considera que los N átomos del sólido se comportan como $3N$ osciladores lineales independientes, y cada oscilador lineal tiene niveles de energía igualmente espaciados, se llega a establecer que la fracción de átomos f , con energía U_A o mayor está dada por

$$f = e^{-U_A/kT}$$

La simplicidad de este resultado proviene de que el oscilador armónico tiene sus niveles separados uniformemente. Para distribuciones más complejas de la energía, la expresión de f además del factor de Boltzmann incluye términos preexponenciales que a su vez contienen U_A y T . Sin embargo la variación de estos factores preexponenciales con U_A y T es mucho menor que la variación de la exponencial, y en buena aproximación su variación puede despreciarse.

Si la energía de activación no depende de la temperatura, la velocidad de la reacción será proporcional a:

- La frecuencia ν con que cada átomo "intenta" atravesar la barrera de potencial.
- La fracción de átomos f que en el estado inicial tienen la suficiente energía para atravesar la barrera.
- La probabilidad p de que se cumplan las condiciones, por ejemplo, geométricas para que el proceso tenga lugar.

La velocidad de reacción a temperatura constante se puede expresar:

$$\frac{dy}{dt} = p \cdot \nu \cdot e^{-U_A/kT} \quad (2)$$

La probabilidad p está dada por

$$p = \frac{W_A}{W_I}$$

donde W_A es el número de complejiones del estado activado, y W_I es el número de complejiones del estado inicial. Usando la ecuación (1) se obtiene:

$$p = e^{S_A/k}$$

y reemplazando en la ecuación (2) resulta para la velocidad de reacción la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} &= \nu \cdot e^{S_A/k} \cdot e^{-U_A/kT} \\ &= \nu \cdot e^{-G_A/kT} \end{aligned} \quad (3)$$

La ecuación (3) es el resultado más concreto de la teoría de quasi-equilibrio.

V) Teoría del Estado de transición o del complejo activado

La teoría del complejo activado es también una teoría de quasi-equilibrio que supone equilibrio entre el estado inicial de los átomos y el estado activado de los mismos. Se define como estado de transición a todas las configuraciones correspondientes en una distancia arbitraria δ como se indica esquemáticamente en la figura 2. El estado de transición se supone un estado real con funciones termodinámicas bien definidas. En la teoría del estado de transición, la velocidad de reacción resulta dada por el producto de la concentración de "complejo activado" C_A por la frecuencia con que cruza la barrera, es decir:

$$\frac{dy}{dt} = C_A \cdot \frac{\bar{v}}{\delta}$$

donde

$\bar{v}$ = velocidad media del complejo activado en la distancia δ .

δ = distancia arbitraria sobre la curva de energía libre en la dirección en que se produce la reacción (coordenada de reacción).

A partir de estos conceptos se llega a la siguiente expresión:

$$K = \frac{kT}{h} e^{-G_A/kT} \quad (4)$$

donde

K = velocidad absoluta de reacción.

$\frac{kT}{h}$ = constante universal, frecuencia con que el complejo activado cruza la barrera.

h = constante de Planck.

La ecuación (4) también puede expresarse de la siguiente forma:

$$K = \frac{kT}{h} \cdot e^{S_A/k} \cdot e^{-H_A/kT}$$

Si se supone que en un sólido el cambio de energía interna es muy aproximadamente igual al cambio de entalpía o calor total, resulta:

$$K = \frac{kT}{h} \cdot e^{S_A/k} \cdot e^{-U_A/kT} \quad (5)$$

Se destaca que el resultado de la teoría del estado de transición, ecuación (5), es muy similar al de la simple teoría de quasi-equilibrio previa, ecuación (3). La diferencia en el resultado final de ambas teorías es el término dependiente de la temperatura fuera de la exponencial en la ecuación (5).

VI) Aplicación de la Teoría del Complejo activado para describir la cinética de migración de una interfase

La energía libre de cada átomo que participa en la reacción, en sus diferentes configuraciones se representa esquemáticamente en la figura 3. En esta figura **a** y **b** representan lugares a ambos lados de la interfase.

De acuerdo a la teoría del complejo activado, se supone que la frecuencia de salto en la dirección **b-a** es:

$$f_{b-a} = \frac{kT}{h} e^{-G_A/kT}$$

y la frecuencia de salto en la dirección $a-b$ es:

$$f_{a-b} = \frac{kT}{h} e^{-\frac{(G_A + G)}{kT}}$$

de donde la frecuencia con que los átomos se transfieren a través de la interfase, resulta:

$$f = f_{b-a} - f_{a-b} = \frac{kT}{h} [1 - e^{-G/kT}] e^{-G_A/kT}$$

Si se supone que la interfase avanza una distancia δ por cada salto atómico a través de la interfase, y A' es la fracción de átomos que participa de la reacción en la interfase, la velocidad de avance V de la interfase se puede expresar en la forma siguiente:

$$V = A' \delta \frac{kT}{h} [1 - e^{-G/kT}] e^{-G_A/kT}$$

VII) Valor Experimental de la energía de activación

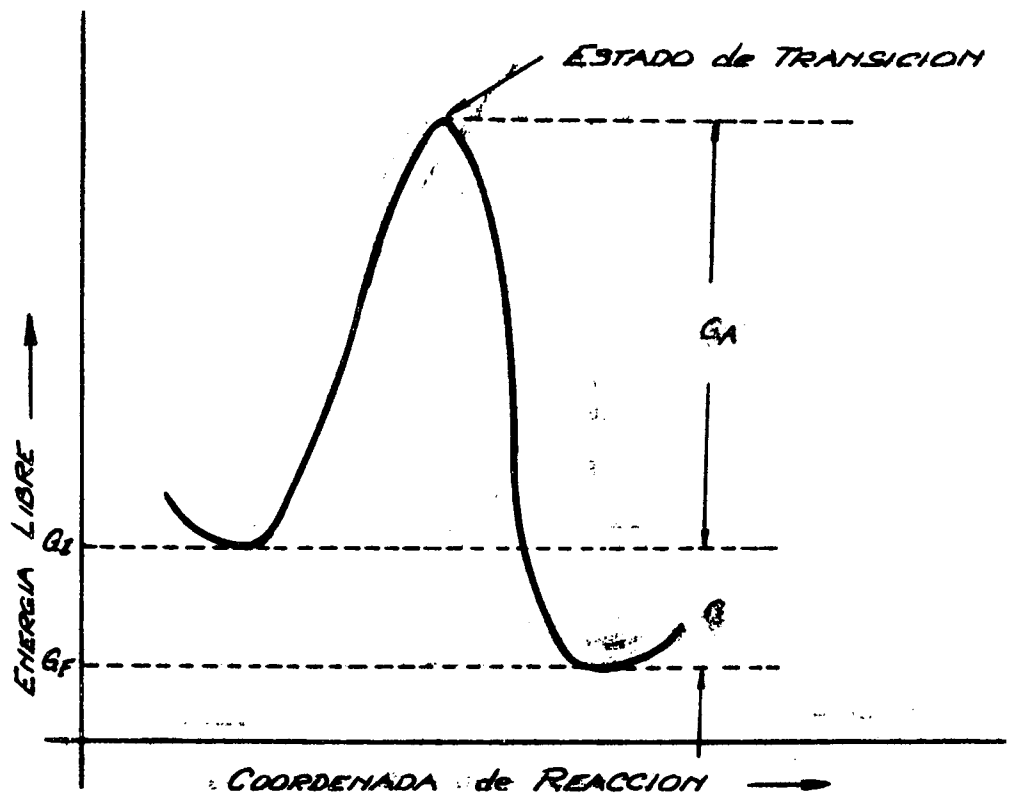
Representando gráficamente

$$\ln V \text{ vs. } \frac{1}{T}$$

se obtiene un valor experimental Q de la energía de activación, a partir de medidas de la pendiente. El valor de Q se puede considerar como el valor de U_A , sólo si en la reacción opera un tipo único de proceso térmicamente activado en el rango de temperaturas considerado. En caso en que varios procesos térmicamente activados actúen simultáneamente, Q resulta ser una función de las diferentes energías de activación y debe tenerse especial cuidado al comparar su valor con el de U_A .

En cuanto a la entropía de activación S_A , su cálculo resulta difícil, especialmente para el estado activado, dado que no es posible precisar la configuración atómica en el estado activado.

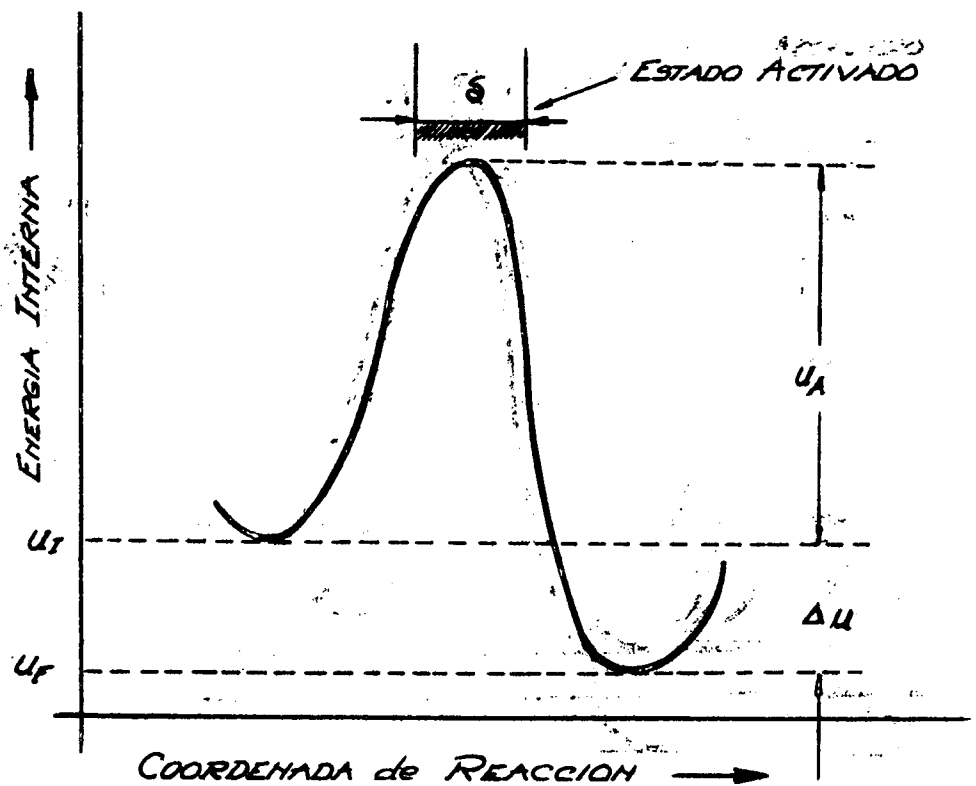
La evaluación de S_A a partir de los datos experimentales es también difícil, dado que depende de la ordenada al origen en el gráfico mencionado anteriormente, y ésta es dependiente de la temperatura y de la técnica usada en la medición de las velocidades de reacción.



G_A : Energía libre de activación

G : Fuerza impulsora

Figura 1-a



U_A : Energía interna de activación

ΔU : diferencia de energía interna entre productos y estado inicial

Si

la reacción es exotérmica

la reacción es endotérmica

Figura 2-a

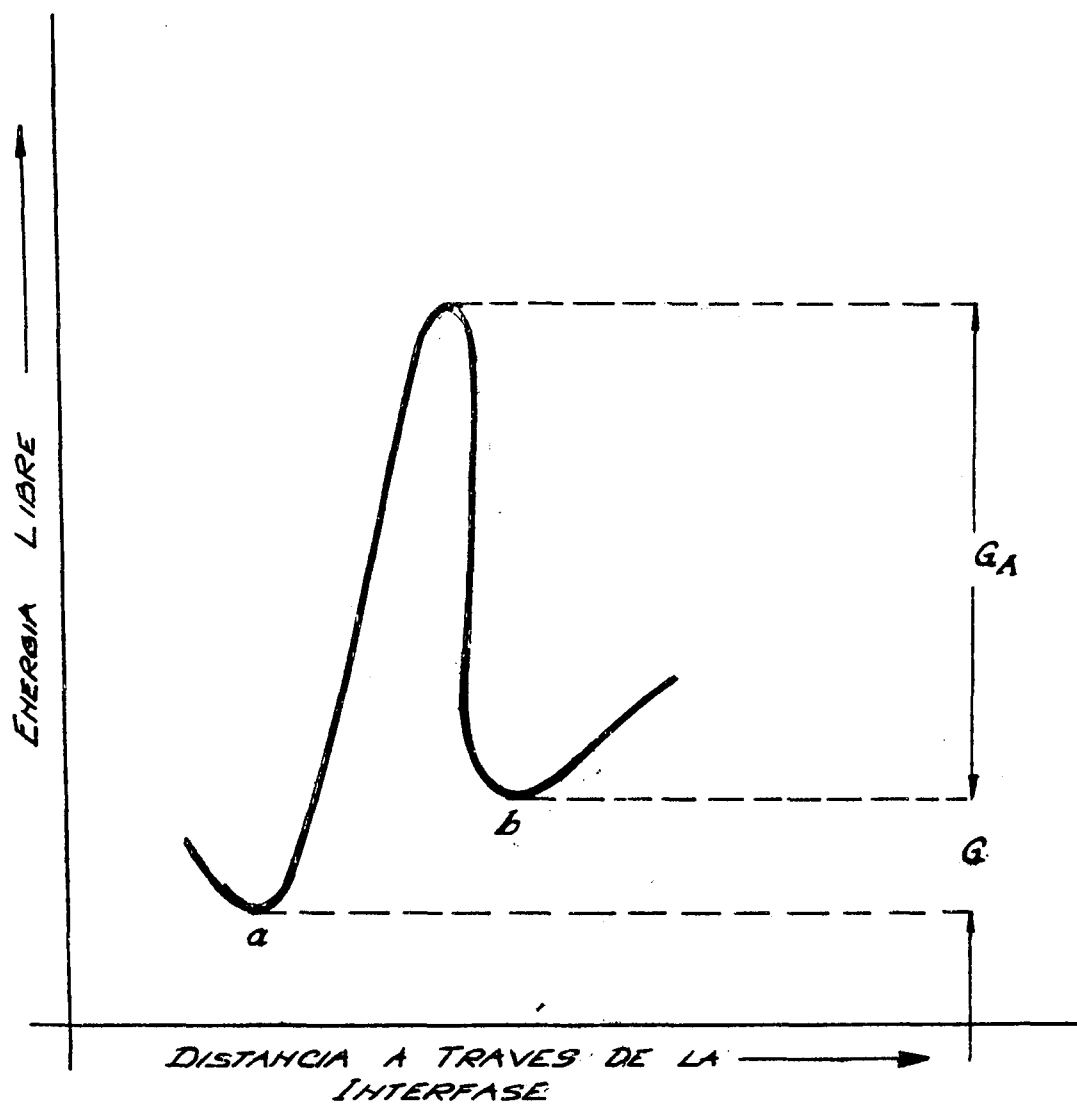


Figura 3-a

DIFUSION EN SOLIDOS

Se denomina difusión al transporte térmicamente activado de los átomos, en una muestra macroscópica este transporte puede tener lugar por los siguientes mecanismos:

- difusión en volumen, o sea, desplazamiento de los átomos en la red.
- difusión en la superficie.
- difusión en borde de grano.
- difusión a lo largo de dislocaciones u otros defectos lineales.

Cada uno de estos procesos está caracterizado en general, por un valor de la energía de activación. Desde el punto de vista teórico y experimental, la difusión en volumen es más fácil de estudiar, por la regularidad atómica (configuracional) que presenta.

La difusión es formalmente similar a la conducción del calor, y consecuente con esta analogía, Fick propuso que el flujo de difusión es proporcional al gradiente de concentración, de la misma forma que el flujo de calor es proporcional al gradiente de temperatura.

Para una dirección (por ejemplo X) el flujo se describe por la ecuación siguiente:

$$J_x = -D_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{primera ley de Fick}) \quad (1)$$

donde:

J_x = flujo de átomos en la dirección X (número de átomos que pasan a través de una superficie de 1 cm^2 normal a la dirección X , por segundo)

C = concentración de la sustancia que difunde (átomos/ cm^3)

D_x = coeficiente de difusión en la dirección X , sus unidades son (cm^2/seg).

El signo negativo indica que el flujo es en la dirección que tiende a reducir el gradiente.

La ley de Fick fue propuesta en forma empírica, pero también puede ser deducida a partir del siguiente modelo:

Se supone que la difusión es el resultado de los saltos, sin ninguna correlación, de cada átomo en la red, y que A y B, como se indica esquemáticamente en la fig. 1, son dos planos transversales a la dirección X, donde b_x es la distancia de salto. Si la concentración en el plano A es C_A , el número de átomos en el plano A será $C_A \cdot b_x$, de la misma forma, la concentración en el plano B será $C_B \cdot b_x$. Se supone también que la frecuencia de salto en cualquier dirección de cada átomo es ν , y que p_x es la probabilidad de que el salto sea en la dirección X.

De esta manera el flujo resulta:

$$J_x = p_x \cdot \nu \cdot b_x (C_A - C_B)$$

Si $C_A - C_B$ es muy pequeño, se puede aproximar:

$$C_A - C_B = - \frac{\partial C}{\partial x} dx = - \frac{\partial C}{\partial x} \cdot b_x$$

$$J_x = - p_x \nu b_x^2 \frac{\partial C}{\partial x}$$

$$D_x = p_x \cdot \nu \cdot b_x^2$$

Los valores de p_x y b_x son características de la estructura, el valor de ν depende del mecanismo que opere durante el proceso de difusión.

La primera ley de Fick puede ser aplicada experimentalmente, sólo si existe flujo estacionario, es decir, que en cada punto se cumple la condición siguiente:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_x = 0$$

La ecuación para flujo no estacionario se deriva de la ecuación (1), considerando la relación del incremento del número de átomos

$$\frac{\partial C}{\partial t}$$

en la unidad de volumen de la muestra. Este incremento es igual a la diferencia entre el flujo que entra y el flujo que sale de dicho volumen. Si se toma una muestra con sección transversal unitaria, como se indica esquemáticamente en la fig. 2, la unidad de volumen queda determinada por dos planos separados por una distancia unitaria, $dx = 1$.

La ecuación para flujo no estacionario se puede escribir:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial J_x}{\partial x} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (\text{segunda ley de Fick})$$

En forma generalizada, la segunda ley de Fick se puede escribir:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial c}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial c}{\partial z} \right)$$

En caso de tratarse de un medio isotrópico, se tiene:

$$D_x = D_y = D_z = D$$

El problema puramente matemático de dar soluciones a la segunda ley de Fick, para diferentes condiciones iniciales y de contorno, ha sido desarrollado para difusión atómica y también para conducción de calor. En difusión se distinguen varios coeficientes de difusión, así, en un metal puro el coeficiente de difusión se denomina coeficiente de autodifusión, y para determinarlo se usa un trazador radioactivo, o isótopo del metal es estudio. En una aleación homogénea, la autodifusión de cada componente también se puede medir usando trazadores radioactivos, que dan para una dada composición los coeficientes de difusión de cada elemento.

La difusión en aleaciones no homogéneas se denomina difusión química, y se manifiesta por la gradual desaparición de los gradientes de concentración. Aunque técnicamente la difusión química es el fenómeno de difusión más importante, desde el punto de vista experimental y teórico es el más difícil de entender. La velocidad de difusión en un gradiente químico, es una función tanto de los coeficientes de difusión de los componentes, como de la composición y propiedades termodinámicas del sistema. Pero dado que existen soluciones matemáticas para las ecuaciones de Fick, es conveniente expresar también la difusión química por medio de ecuaciones que tienen la "forma" de las leyes de Fick.

Experimentalmente el principal objeto en difusión, es la determinación del coeficiente de difusión y su dependencia con ciertas variables (composición, temperatura, etc.). Los coeficientes de autodifusión son los que permiten ser determinados con mayor precisión usando trazadores radioactivos. Un método muy usado consiste en depositar en la superficie de la muestra, una capa muy delgada del material que va a difundir, y provocar la difusión recociendo la muestra a una temperatura T adecuada durante un tiempo t .

Después del recocido se mide la concentración del trazador en función de la pe-

netración a partir de la superficie depositada antes del recocido. Si la muestra es suficientemente larga en la dirección del flujo, la solución de la ecuación (1) es:

$$C(x,t) = M e^{-\left(\frac{x^2}{4Dt}\right)}$$

donde:

$C(x,t)$ = es la concentración a la distancia x después del tiempo t a una dada temperatura.

M = es una constante.

Representando gráficamente $\ln C(x,t)$ vs. x^2 se obtiene un gráfico con pendiente

$$-\frac{1}{4Dt}$$

a partir de la cual se calcula el valor del coeficiente de difusión D .

La dependencia con la temperatura de los coeficientes de difusión, es en general de la forma Arrhenius:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{kT}}$$

donde:

T = temperatura en $^{\circ}K$

D_0 = factor de frecuencia

Q = energía de activación experimental

Los valores de Q y D_0 son determinados a partir del gráfico

$$\ln D \text{ vs. } \frac{1}{T}$$

Modelos atómicos de difusión:

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

a) Mecanismo de intercambio por anillo: en este modelo el átomo que difunde, intercambia posiciones en la red, mediante una rotación correlacionada de dos o más átomos. El flujo de átomos en una dirección es balanceada por un flujo en la dirección opuesta. En la fig. 3a, se muestran ejemplos del mecanismo de anillo para el caso de dos y cuatro átomos.

b) Difusión por intersticiales: en este modelo la difusión se realiza por medio de defectos intersticiales. El átomo que difunde se mueve ocupando posiciones intersticiales o desplazando otros átomos vecinos a posiciones intersticiales, como se indica esquemáticamente en la fig. 3b.

c) Difusión por vacancias: el átomo que difunde, intercambia posiciones con vacancias en la red. La velocidad de salto a la vacancia puede ser diferente para los diferentes átomos que componen el metal (Fig. 3c.).

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

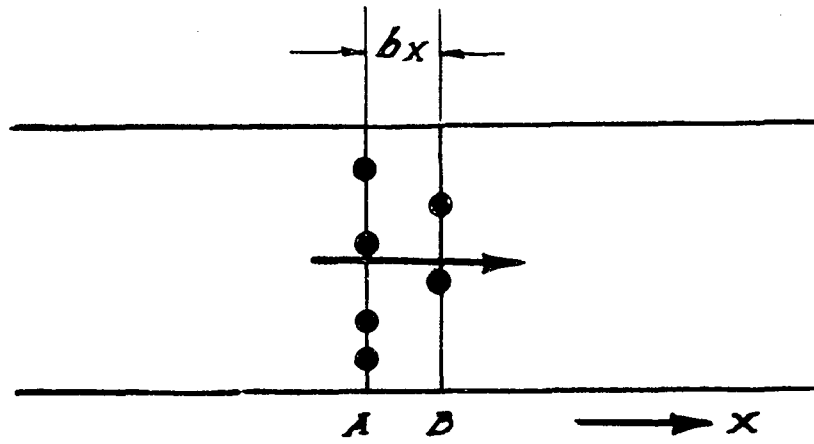


Figura 1

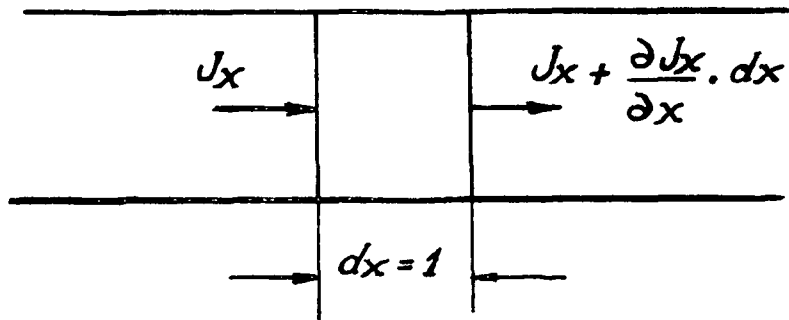


Figura 2

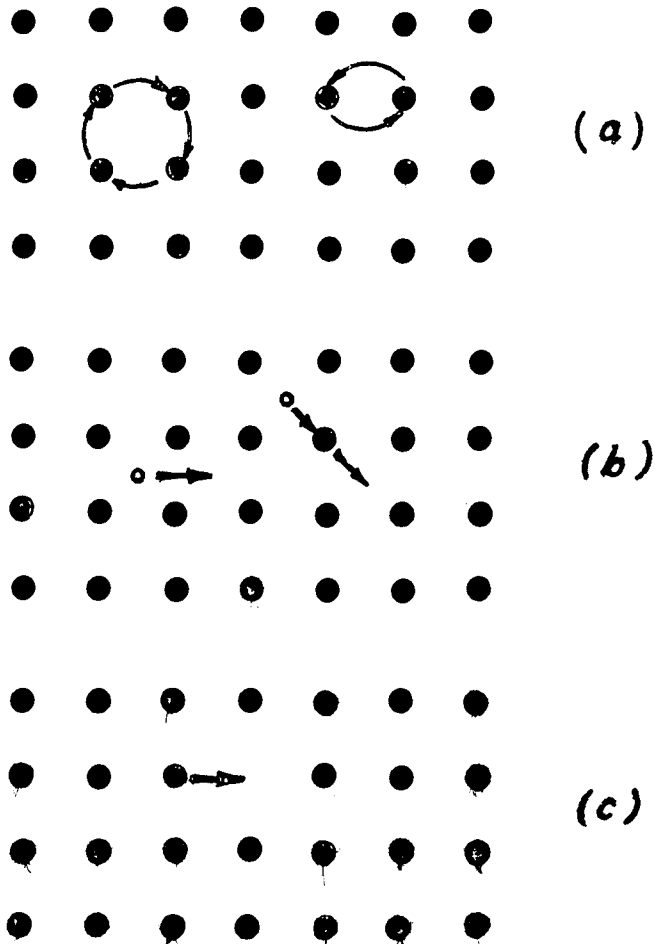


Figura 3

ESTRUCTURA DE BORDE DE GRANO E INTERFASES

La formación y movimiento de bordes de grano es de fundamental interés para el estudio de transformaciones (recristalización, cambio de fase, etc.), ya sea por su capacidad de almacenar energía como por su habilidad de permitir el cambio de regiones altamente deformadas en otras casi perfectas, o de estructura cristalina diferente. Estas propiedades varían mucho con la estructura del borde.

No se cuenta en la actualidad con un modelo de borde de grano que de cuenta de todos los fenómenos observados, sin embargo algunos intentos se han hecho teniendo en cuenta algún conjunto de propiedades en particular. A continuación enumeraremos los distintos tipos de borde de grano e interfase, y algunos de los modelos tentativos propuestos para su descripción.

Bordes de Grano

- I) De ángulo pequeño: Modelo de dislocaciones
- II) De ángulo grande: a) modelo de estructura amorfa intermedia; b) modelo de coincidencias; c) modelos de conjugación total
- III) Borde coherente de macla

Interfases

- I) Semicoherente
- II) Incoherente
- III) Coherente

Bordes de Grano

- I) Borde de grano de ángulo pequeño

La figura 1 a. muestra 2 cristales de simetría cúbica, rotados en $\theta/2$ en sentidos opuestos con respecto a un plano de simetría común. Estos dos cristales pueden ser unidos como se muestra en la figura 1 b., donde observamos zonas de coinciden-

cia de los dos cristales, y zonas de desarreglo constituidas por dislocaciones de borde que corren a lo largo del borde, normalmente al dibujo. El espaciado entre dislocaciones está relacionado con el ángulo de rotación de los cristales por

$$\frac{b}{d} = 2 \sin \frac{\theta}{2} \quad (1)$$

que para ángulo pequeño se reduce a

$$\frac{b}{d} = \theta \quad (2)$$

Dado que la única perturbación del borde es debida a la presencia de dislocaciones, la energía del mismo puede ser fácilmente calculada en función del ángulo θ . Como sabemos la energía (E) por unidad de longitud de una dislocación cuyo campo de tensiones tiene una distancia de alcance efectivo R es

$$E = \alpha + \beta \ln R \quad (3)$$

donde α representa la energía del núcleo de la dislocación y β es una cte. que depende del material. Si suponemos que el campo elástico de cada dislocación en el borde tiene un alcance efectivo hasta una distancia $R = d$, y como se tiene $1/d$ dislocaciones por unidad de longitud del borde normalmente a las mismas, la energía por unidad de área resulta

$$E_b = \frac{\alpha}{d} + \frac{\beta}{d} \ln d = \frac{\alpha \theta}{b} + \frac{\beta \theta}{b} \ln \frac{b}{\theta}$$

que puede tomar la forma más conocida

$$E_b = E_0 \theta (A - \ln \theta) \quad (4)$$

donde E_0 y A son constantes.

El modelo de borde de grano de ángulo pequeño como pared de dislocaciones fue postulado (1) al comienzo de los estudios teóricos sobre arreglo de dislocaciones, y tuvo gran verificación experimental entre 1950 y 1960, (2) (3).

En la figura 2 a., se muestran los datos de tensión superficial para granos rotados alrededor de $[\infty]$ en Cu (4). Estos valores se obtuvieron midiendo el ángulo diedro que se produce cuando un borde de grano aflora a la superficie del metal, y es térmicamente atacado, (ver figura 2 b.).

II) Borde de grano de ángulo grande

Si bien la ecuación (4) da un aumento de energía con la desorientación entre granos, deja de dar el valor correcto para desorientaciones mayores que 8° , esto es debido a que al aumentar la desorientación, la distancia entre dislocaciones disminuye tanto que el concepto del borde como dislocaciones aisladas carece de sentido.

Tampoco este modelo permite describir otras propiedades de un borde de ángulo grande, como ser: alta difusividad atómica y velocidad de migración; fuerte dependencia de la velocidad de migración con el contenido de impurezas, y la orientación del borde; comportamiento de fluido viscoso a alta temperatura; poca variación de la energía superficial con la orientación del borde, como así también los descensos bruscos de la misma para ciertas orientaciones; etc.

La falta de observaciones más o menos directas que permitan tener una descripción precisa de la estructura atómica del borde de grano, obligan a probar los distintos modelos, algunos de los cuales transcribiremos a continuación.

II a) Describiremos primero el modelo dado por Bolling (6), en el cual se supone que el borde de grano consiste en una región altamente perturbada con una energía libre similar a la del líquido. La energía libre de cada zona del cristal relajado, interactuante con esta región se forma como la de interfase sólido-líquido. Se incluye además un término ($\phi(m)$) que sirve para compensar el error cometido en las aproximaciones anteriores, y que eventualmente pueda expresar la posibilidad de que los dos cristales "se vean el uno al otro".

$$\gamma = 2\gamma_{SL} + mLa \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) \bar{V}^{-2/3} + \phi(m) \bar{V}^{-2/3} \quad (5)$$

γ : energía libre superficial por unidad de área

La : Calor latente de fusión por átomo de volumen atómico

T_m : temperatura de fusión

m : ancho del borde de grano en número de átomos

El autor aporta argumentos empíricos que le permiten acotar el valor de $\phi(m)$ y obtener una expresión de γ para el caso de borde estático. El modelo permite además un mecanismo de migración que implica un proceso de fusión y solidificación en la interfase.

Si bien el modelo se adaptaría a la descripción de varias de las propiedades de un borde de ángulo grande, el desconocimiento de $\phi (m)$, lo limita a ser una mera descripción fenomenológica, con determinación de ciertos parámetros.

Recientemente (7) se propuso un modelo basado en observaciones de microscopía electrónica (12) de una estructura f_{cc} . Según estas observaciones el borde de grano tiene una estructura como la indicada en la figura 3.

La "superficie de grano" está constituida por escalones formados por los planos (111). El autor no aclara nada sobre la naturaleza de lo que llama "borde de grano". Con este modelo se calcula una expresión para la velocidad de migración que depende de la orientación relativa de los granos y el borde, pero introduce un número demasiado grande de parámetros como para permitir una comparación simple con resultados experimentales.

II b) Al estudiarse las texturas de recristalización secundaria en Cu (9) se verificó que las prolongaciones de las redes de los granos viejos y nuevos tenían una sub-red común, obtenida por rotaciones alrededor de los ejes comunes $\langle 111 \rangle$ y $\langle 100 \rangle$, estas se denominaron redes de coincidencias.

Estas redes pueden encontrarse para cualquier grado de desorientación, pero sólo cuando la densidad de coincidencias es grande tienen significación especial, y se las denomina de Kromberg y Wilson. En la figura 4, se muestra un borde de coincidencia que es plano de simetría de los granos rotados alrededor del $\langle 100 \rangle$ (normal al dibujo) en 37° . Los círculos negros forman la sub-red de coincidencias común a los dos granos, con densidad 1 en 5.

Debido a la alta densidad de coincidencias, ancho pequeño, y mínima distorsión a larga distancia, cabe esperar que estos bordes de grano sean de baja energía. Por esta razón cuando el borde se ve obligado a tomar orientaciones diferentes, varios autores (10) (11) han propuesto que el mismo tenderá a tomar una estructura escalonada, tal que la mayor cantidad posible de área, esté constituida por planos de alta coincidencia, como se muestra en la figura 5, para un arreglo bidimensional de un bicristal b_{cc} , con una red de coincidencias de $1 \text{ en } 11$, correspondiente a una rotación de $50,5^\circ$ alrededor de un eje $\langle 110 \rangle$.

Observaciones en microscopio de campo iónico (11) parecen apoyar la hipótesis anterior.

También se ha medido la energía de un borde de grano entre dos cristales de Al-0,46 % p Cu rotados 71° alrededor $\langle 110 \rangle$, en función del ángulo de inclinación ϕ del borde con respecto a la dirección $\langle 100 \rangle$, figura 6, (12).

Puede observarse que para ciertas inclinaciones se presentan mínimos en la

energía del borde para inclinaciones donde se obtienen bordes simétricos de alta coincidencia. Se ha señalado también (13) que el modelo primitivo de coincidencias en el cual el borde contiene un arreglo periódico de sitios comunes a ambos granos no es necesariamente el más estable. La estructura puede relajarse sin cambiar la relación de orientación mediante traslaciones relativas a las dos redes y por ajuste atómico de las posiciones individuales, de los átomos. La estructura más estable sería la que minimiza la energía del borde mediante estos rearrreglos.

II c) Se ha descrito un modelo (14) que se basa en el cumplimiento de las siguientes condiciones:

- 1) El ajuste de dos cristales desorientados es completo a lo largo de todo el borde para todos los ángulos de desorientación.
- 2) Las distorsiones en la región de ajuste no exceden los rangos permitidos por la red, por ejemplo las producidas por una dislocación, vacancia o intersticial.
- 3) La longitud del borde debe ser la mínima posible para ajuste completo.
- 4) La forma del borde y su posición está sujeta a la condición de que las distorsiones en la red en la zona de ajuste sea mínima.

En la figura 8 se muestra la conjugación de dos redes cuadradas para una desorientación de 30° . El borde de grano fue construido siguiendo los puntos de coincidencias de las dos redes, donde el ajuste de las celdas fuera el más perfecto, produciendo los movimientos de modo necesarios para que la coincidencia de los dos granos en el borde sea completa.

Para el arreglo bidimensional se obtiene como borde una línea quebrada que se convierte en una recta para el caso de orientaciones con relación de macla.

Si se aplica este método para desorientaciones pequeñas automáticamente se arriba al modelo de dislocaciones de borde de grano.

Este modelo es el único que da una descripción precisa y unificada del borde de grano cualquiera sea el grado de desorientación entre granos.

Los autores lo han aplicado a la descripción de un mecanismo de creep de borde de grano.

III) Borde coherente de macla

Los bordes de coincidencias definidos anteriormente suelen denominarse maclas de alto orden, ya que son planos de simetría especular entre ambos granos, lo mismo puede decirse de un borde de simétrico de bajo ángulo.

En una macla de primer orden, la coincidencia de las redes en el plano de macla es muy grande, por esta razón se dice que estos bordes son completamente coherentes y se los suele denominar borde coherente de macla.

Incluimos separadamente este tipo de borde porque presenta propiedades muy diferentes que un borde de coincidencia como ser: muy baja energía libre superficial ($\sim 20 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$); muy baja movilidad normalmente a sí mismo.

Dos granos con relación de macla pueden estar unidos a través de una superficie que no sea borde coherente de macla, se los denomina borde incoherente de macla y podrá ser descrito por alguno de los modelos anteriores.

Interfases

I) Incoherente

Si bien es difícil asignar ángulos de desorientación cuando se trata de estructuras distintas, a estas interfases se les asocia una estructura similar a la de un borde de grano de ángulo grande en el sentido de que no hay ninguna correspondencia entre los cristales de las dos fases en contacto.

Si se asocia a estas interfases una energía superficial alta, sin embargo en la mayoría de casos presenta una energía menor que la de un borde entre granos distintos de la misma fase (Tabla I) (15). Este comportamiento es contradictorio a primera vista ya que además de la energía estructural hay que agregar a estos bordes un término de energía química debido al cambio de orden en la naturaleza química de los primeros vecinos para los átomos en la interfase. Se ha hecho notar, sin embargo (15), que no hay necesidad topológica para la existencia de dislocaciones en una interfase entre cristales con diferente número de coordinación. Aunque esto no significa que las mismas deban estar ausentes en tales interfases, es probable que el grado de ajuste sea mayor que en un borde de grano.

Las interfases incoherentes se asocian a gran cantidad de transformaciones térmicamente activadas (masivas, alótropicas, controladas por difusión, etc.).

* $\sim 400 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$

II) Semicohérente

Puede comparárselo con un borde de grano de ángulo pequeño. Consiste de zonas donde las estructuras se ven forzadas elásticamente a la coherencia, separadas por zonas de desajuste. Consideremos por ejemplo dos cristales α y β , de la misma estructura y orientación, pero distinto parámetro de red como se muestra en la figura 7 a. Vemos que para un cierto número de planos (n) en la fase β se verifica una coincidencia con un plano equivalente de la fase α , por lo tanto podemos poner

$$\begin{aligned} n a_{\beta} &= (n+1) a_{\alpha} \\ a_{\beta} - a_{\alpha} &= a_{\alpha} / n \\ \frac{a_{\beta} - a_{\alpha}}{a_{\alpha}} &= \frac{1}{n} = \delta \end{aligned}$$

A δ se lo denomina parámetro de desajuste.

Si unimos ahora ambas estructuras, el plano extra en la fase β define una dislocación que se llama de desajuste (misfit), como se muestra en la figura 7 b. La distancia (d) entre estas dislocaciones está dada por

$$d = \frac{a_{\beta}}{\delta}$$

Nótese que esta expresión es formalmente igual a la obtenida para un borde de ángulo bajo. Análogamente la energía de estas interfases ($\sim 120 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$) puede ser calculada en base al arreglo de dislocaciones, con el agregado del término de energía química.

Al igual que un borde de bajo ángulo tiene asociado un campo de tensiones cuyo alcance es inversamente a la diferencia entre parámetros de red.

Cuando el vector de Burgers de las dislocaciones yace en la interfase, ésta suele llamarse epitáctica. Se presenta en precipitados del tipo Wiedmanstätten y en general son favorecidos en la etapa de nucleación.

Si el vector de Burgers de las dislocaciones no yace en la interfase (o éstas son de hélice), y los planos de deslizamiento de las mismas, en ambas estructuras tienen una intersección común con la interfase, un frente constituido por un conjunto de dislocaciones, todas con el mismo vector, podrá moverse por deslizamiento de estas dislocaciones.

Este tipo de interfase constituye un ejemplo simple de lo que comúnmente se describe como interfase deslizante o de tipo martensítico.

En la figura 9 se muestra el modelo de interfase martensita-austenita debido, Franck (16).

IIH) Coherente

Es comparable con la unión de dos granos de macla a lo largo del plano de macla coherente. Las redes coinciden exactamente a lo largo de esta interfase. No es posible, en general, encontrar planos de coherencia entre estructuras arbitrarias. Los únicos casos de ajuste casi exacto son aquellos en que intervienen las estructuras fcc y hcp (cuando las distancias interatómicas son iguales), unidas a través del plano octaedral y basal respectivamente

$$(111)_{fcc} // (0001)_{hcp} \quad (*)$$

Si la condición de ajuste no se cumple exactamente, las dos fases pueden forzarse elásticamente hacia la coherencia. Esto es posible cuando uno de los cristales está incluído en el otro y es muy pequeño (caso de la nucleación). Cuando aumenta el tamaño es necesaria la existencia de dislocaciones de ajuste.

Es de baja energía y tiene asociados generalmente campos elásticos de largo alcance, que son directamente proporcionados a la diferencia de parámetros de red.

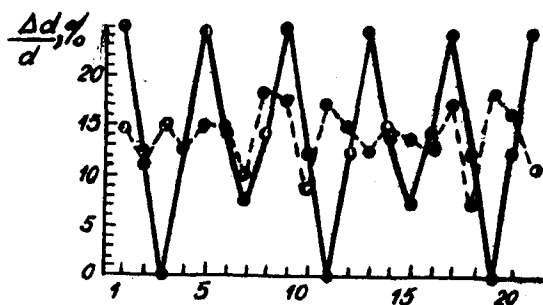
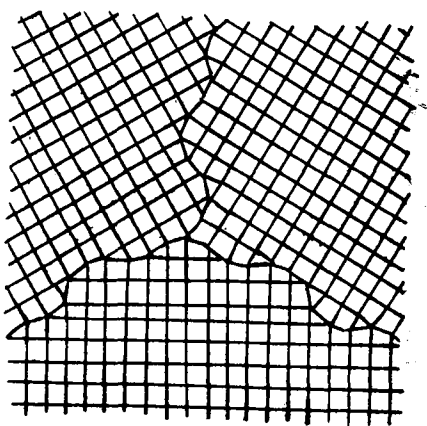


Figura 8

(*) por ejemplo

precipitación Widmanstätten

$\beta_{hcp} \rightarrow \alpha_{fcc}$ en Cu-Si

BIBLIOGRAFIA

- 1) BURGERS. *Proc. Phys. Soc.* 52, 23, 1940.
- 2) READ and SHOCKLEY. *Imperfection in nearly Perfect Crystals*, Wiley
- 3) S. AMELINCKX and W. DEKEYSER, *Solid State Physics*, 8, 325, 1959.
- 4) N. GJOSTEIN and F. N. RHINES, *Acta Met.*, 7, 319, 1959.
- 5) H. UDIM, *Trans. AIME*, 189, 63, 1951.
- 6) G. F. BOLLING, *Acta Met.* 16, 1147, 1968.
- 7) H. GLEITER, *Acta Met.* 17, 853, 1969.
- 8) H. GLEITER, *Acta Met.* 17, 565, 1969.
- 9) M. L. KRONBERG and F. H. WILSON, *Trans. AIME*, 185, 501, 1949.
- 10) G. H. BISHOP and B. CHALMERS, *Scripta Met.* 2, 133, 1968.
- 11) BRANDON et al. *Acta Met.* 12, 813, 1964.
- 12) H. GLEITER, *Acta Met.*, 18, 23, 1970.
- 13) M. WEIMS, B. CHALMERS, H. GLEITER and M. ASHBY, *Scripta Met.*, 3, 601, 1969.
- 14) M. F. LONGINOV, *Fiz Met. Metallurgy*, 17, 1, 95, 1969.
- 15) C. S. SMITH, *Imperfections in Nearly Perfect Crystals* (Wiley)

TABLA I

Sistema	T °C	Interfase entre		Borde de grano usado para composición C	
		fase A	fase B		
Cu-Zn	700	α fcc	β bcc	α/α	0,78
	"	α fcc	β bcc	β/β	1,00
Cu-Al	600	α fcc	β bcc	α/α	0,71
	"	β bcc	γ cc*	γ/γ	0,78
Cu-Sn	750	α fcc	β bcc	α/α	0,76
	"	α fcc	β bcc	β/β	1,00
Cu-Ag	750	$\alpha(\text{Cu})$ fcc	$\beta(\text{Ag})$ fcc	α/α	0,65
	"	$\alpha(\text{Cu})$ fcc	$\beta(\text{Ag})$ fcc	β/β	0,74
Cu-Si	845	α fcc	β bcc	α/α	0,53
	"	α fcc	β bcc	β/β	1,18
Fe-C	690	α bcc	Fe_3C or*	α/α	0,93
	750	α bcc	γ fcc	α/α	0,71
	950	β bcc	γ fcc	γ/γ	0,74

(*) cc = cúbica compleja

or = octorrómbica

Figura 1

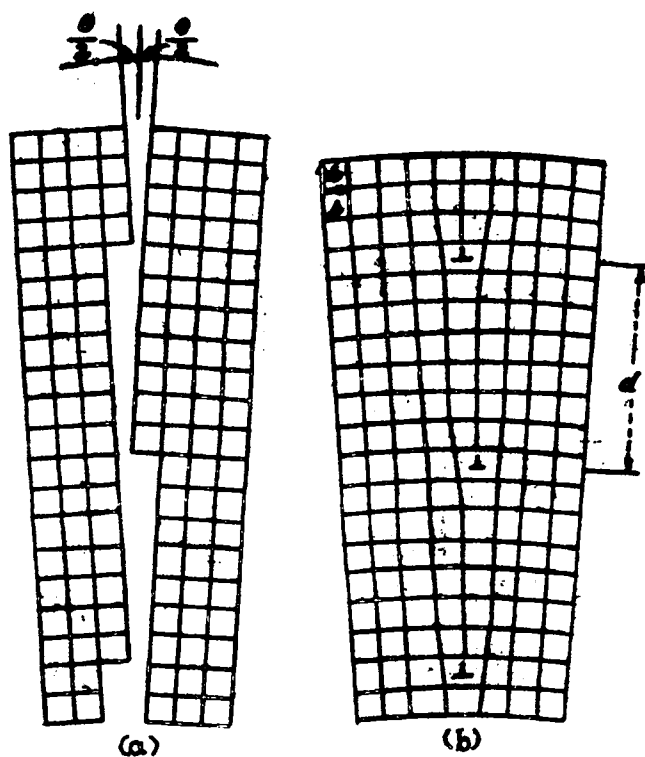
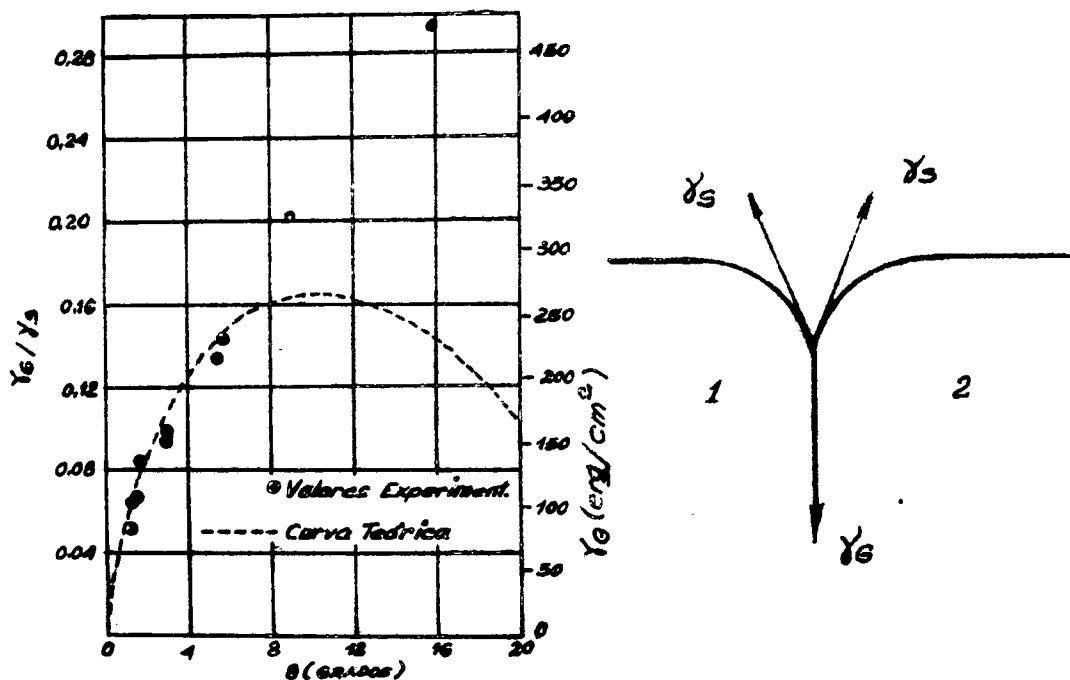


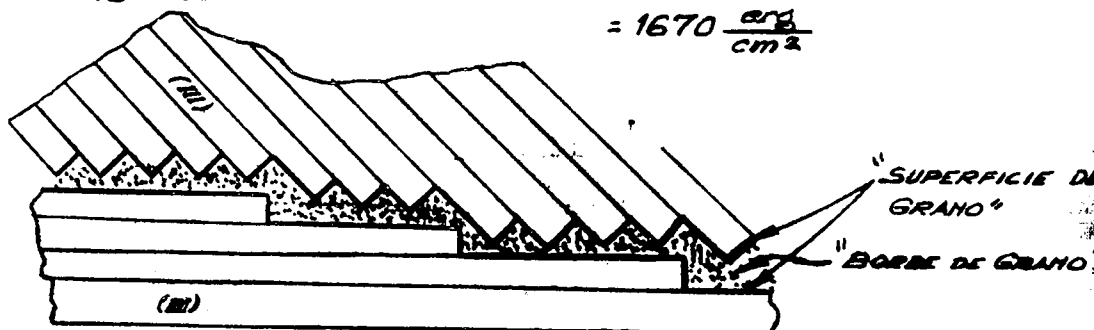
Figura 2



$$\frac{E_b}{\gamma_S} = \frac{\gamma_G}{\gamma_S} = \frac{E_0}{\gamma_S} \theta (A - \ln \theta)$$

γ_S : TENSION SUPERFICIAL DE LA SUPERFICIE LIBRE DEL CU.
 $= 1670 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$

Figura 3



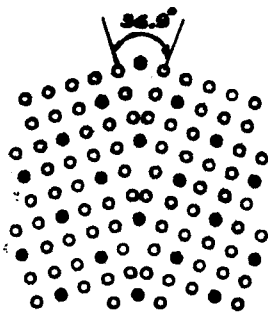


Figura 4

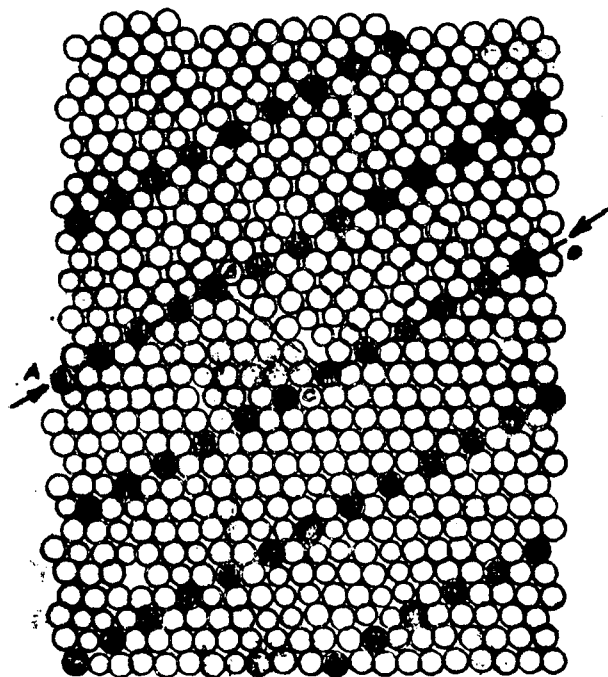
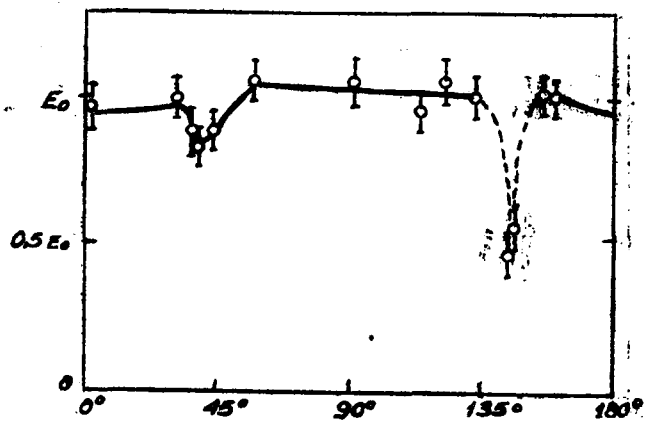


Figura 5

ENERGIA DE BORDE DE GRANO



INCLINACION ϕ
 $E_0 = 518 \text{ erg/cm}^2$

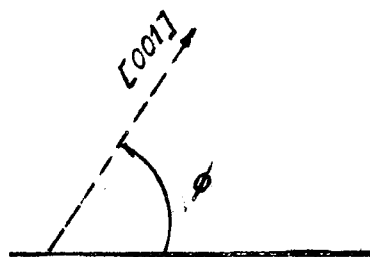
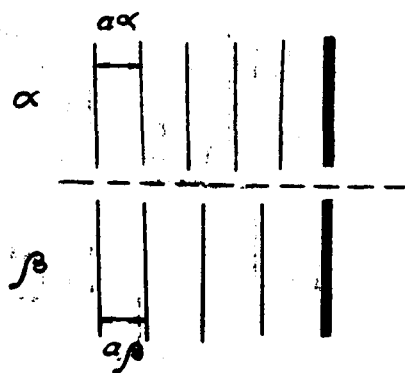
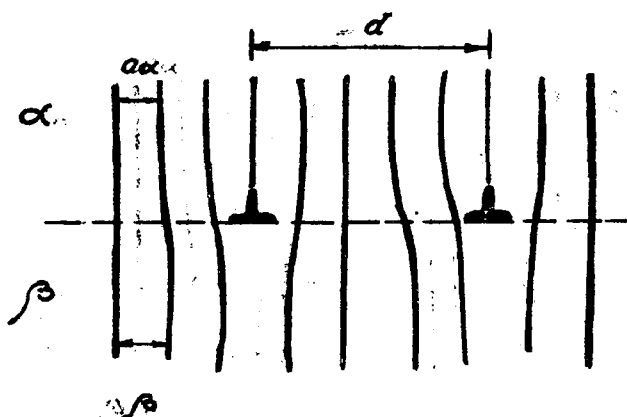


Figura 6



(a)



(b)

Figura 7

MIGRACION DE BORDES DE GRANO E INTERFASES

I) Borde de ángulo pequeño

Se ha observado que un borde de ángulo pequeño en Zn puede migrar por la acción de una tensión (1), y que esta migración se invierte al invertir la tensión. A baja temperatura (-196°C) el movimiento es discontinuo, el borde se hace quebrado y disminuye la desorientación entre los granos al avanzar el borde. Cuando el borde se detiene hace falta un nuevo incremento de la tensión para continuar el movimiento.

A alta temperatura (400°C), el movimiento se hace estacionario manteniendo la tensión constante, el borde conserva su carácter plano y no disminuye la desorientación entre los granos con el avance del borde.

Estas propiedades, que son similares a las de deformación de cristales de Zn por deslizamiento, a las mismas temperaturas, puede explicarse por el movimiento de una pared de dislocaciones bajo la acción de una tensión, cuando además el proceso está asistido por salto térmicamente activado de barreras a alta temperatura.

Un caso especial de migración de borde de grano de pequeño ángulo corresponde a la migración producida cuando en el cristal existen impurezas capaces de formar una atmósfera de Cottrell en dislocaciones. Ejemplo de esto es el caso de hierro con carbono, donde las dislocaciones están rodeadas de una atmósfera de átomos de carbono en posiciones intersticiales. Esta atmósfera consiste en una variación de la concentración de átomos de carbono cerca de una dislocación debida a la interacción entre átomos de carbono y el campo elástico de la dislocación. Esta concentración depende de u energía de interacción dislocación-impureza.

Cuando una dislocación o un grupo de dislocaciones se mueve en un cristal conteniendo átomos de impureza si suponemos la condición de steady-state, es decir que la posición de la atmósfera relativa al grupo de dislocaciones no cambie con el tiempo, será:

$$v = -\frac{D}{kT} \frac{du}{dx} - \frac{D}{C} \frac{dC}{dx} - v_x \quad (1)$$

donde el primer término corresponde a una velocidad por la interacción dislocación-impureza (Movilidad x gradiente = $\frac{D}{kT} \cdot \frac{du}{dx}$); el segundo al mismo efecto dado por el gradiente de concentración y v_x, v , velocidades de una dislocación y un átomo de impureza respectivamente, la condición de steady-state nos da $\frac{dv}{dx} = \frac{dv}{dt}$ y en (1):

$$\frac{d \left[C \left(\frac{du}{dx} + \frac{kT}{D} v_x \right) + kT \frac{dC}{dx} \right]}{dx} = 0 \quad (2)$$

que se podrá resolver si se conoce $U(x,y)$ es decir la energía de interacción en el plano x, y y suponiendo como hemos hecho dislocaciones paralelas al eje Z . La ecuación (2) puede así resolverse y dar el perfil de concentración como función de la velocidad. Si se define como atmósfera la zona donde $U(x,y)$ es mayor que la energía térmica kT , se podrá encontrar integrando las interacciones "átomos de impureza-dislocación" en toda la atmósfera, la fuerza sobre una dislocación. De esto se puede obtener una relación fuerza-velocidad para el movimiento de una dislocación o de un grupo de dislocaciones en un cristal conteniendo átomos de impureza. Esta relación muestra un máximo como se puede ver en la figura 1. (8).

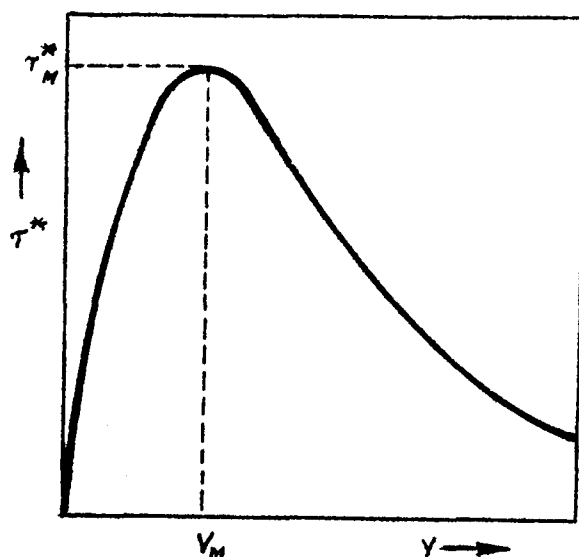


Figura 1

II) Borde de ángulo grande

La velocidad de migración estacionaria de un borde de ángulo pequeño bajo la acción de una tensión constante disminuye a medida que aumenta la desorientación entre los granos, hasta que el mismo permanece inmóvil. Sin embargo, sabemos que un borde de grano de ángulo grande es capaz de migrar en presencia de gradientes de energía libre (que llamaremos fuerza impulsora).

Comenzaremos por obtener una expresión para la velocidad de avance de un borde de ángulo grande (o interfase incoherente), suponiendo que los átomos puedan cruzar el borde para agregarse al nuevo cristal, mediante saltos independientes y simultáneos a lo largo de toda la superficie (2). Supondremos que cada salto atómico sigue un camino de reacción que implica sobrepasar una barrera de energía libre como la indicada en la figura 2.

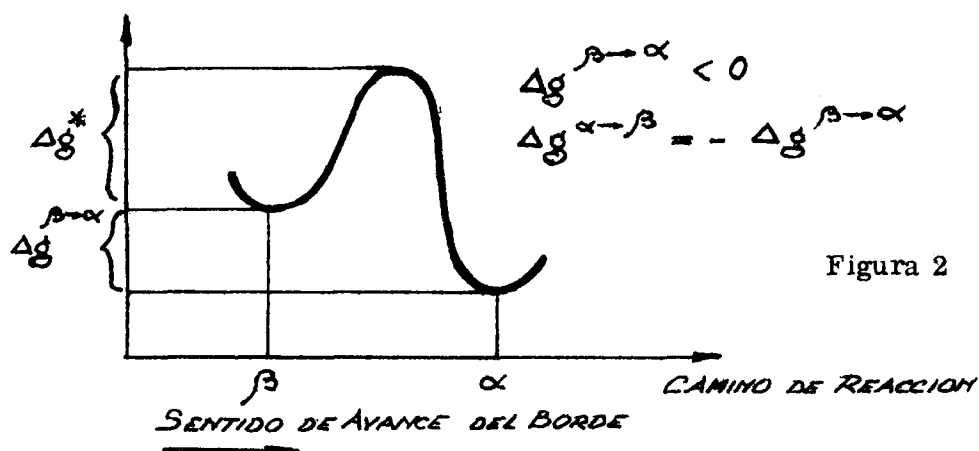


Figura 2

De acuerdo con la teoría de procesos térmicamente activados, la frecuencia con que un átomo es transferido individualmente entre las posiciones $\beta \rightarrow \alpha$ proporcional a

$$\rho \gamma \exp(-\Delta g^*/kT) \quad (1)$$

donde Δg^* es la energía libre de activación por átomo; γ es una frecuencia de salto, que en la Teoría de Eyring toma el valor (kT/h) ; ρ es factor de probabilidad que tiene en cuenta la posibilidad geométrica del salto, como máximo puede tomar el valor 1. Para la transición inversa $\alpha \rightarrow \beta$ tenemos una expresión similar:

$$\rho \gamma \exp\{-\Delta g^* + \Delta g^{\alpha \rightarrow \beta}\} \quad (2)$$

La diferencia entre (1) y (2) dará la frecuencia neta de transferencia entre β y α .

Finalmente si por cada salto atómico la interfase avanza una distancia λ , obtenemos para la velocidad de migración del borde la expresión

$$V = \lambda \rho \gamma \exp(-\Delta g^*/kT) [1 - \exp(-\frac{\Delta g^{\alpha \rightarrow \beta}}{kT})] \quad (3)$$

Si para valores pequeños de $\Delta g^{\alpha \rightarrow \beta}$ respecto de kT desarrollamos en serie la exponencial en (3) tenemos la expresión (4)

$$V = \lambda \rho \gamma \frac{\Delta g^{\alpha \rightarrow \beta}}{kT} \exp(-\Delta g^*/kT) \quad (4)$$

Como $\Delta g^* = \Delta h^* - T\Delta s^*$ reemplazando en (4) obtenemos (5)

$$V = \lambda \rho \gamma \frac{\Delta g^{\alpha \rightarrow \beta}}{kT} \exp \frac{\Delta s^*}{R} \exp \frac{\Delta h^*}{kT} \quad (5)$$

donde Δh^* se denomina energía de activación y Δs^* entropía de activación.

En el estado actual de esta teoría $\lambda, \rho, \Delta s^*$ y Δh^* son parámetros que se determinan mediante el ajuste de la ecuación (5) con mediciones experimentales de la velocidad de migración

.....

Se sugirió (1) que Δg^* debería tomar valores correspondientes a difusión en borde de grano. Sin embargo a partir de datos de (γ) obtenidos con metales de pureza ordinaria se verificó que la movilidad de un borde de grano es varias órdenes de magnitud mayor que las dadas por la energía libre de activación para difusión en volumen. A pesar de ésto la energía de activación ΔH^* en estos materiales es igual o mayor que la correspondiente a difusión en volumen. Se atribuyó esta anomalía a impurezas, que retardan la migración del borde relativamente más a baja temperatura que a alta, dando como resultado la medición de una "energía de activación aparente" mayor, (3).

De la comparación con valores más recientes obtenidos en materiales de alta pureza (fusión zonal), (Tabla I) se ve que efectivamente los valores de energía de activación para migración se aproximan bastante bien a los correspondientes a difusión en borde de grano.

Por otro lado la expresión (5) no describe la dependencia de γ con la desorientación entre granos, según observaciones en bordes de coincidencias simétricas. En la figura 3 se representa la energía de activación, y en la figura 4 la velocidad de migración, de un borde de grano correspondiente a dos granos rotados simétricamente alrededor de $\langle 100 \rangle$, en un bicristal de Pb de muy alta pureza (fusión zonal), en función del ángulo θ de desorientación entre los mismos, (4).

Tampoco tiene en cuenta la expresión (5) el efecto de frenado por impurezas, que según se observa en las figuras 5 y 6 tiene un efecto mucho mayor sobre un borde desordenado, que sobre un borde entre granos con alta coincidencia (especiales o KW) (5).

Según las ideas actuales un borde de gran ángulo es de alta velocidad, debido a la presencia de vacancias, que facilitan la movilidad atómica, mientras que un borde de alta coincidencia, debido a que su estructura no se aparta mucho la cristalina debería ser de baja velocidad ya que la movilidad atómica sería la de difusión en volumen. La dependencia de ambos bordes con el contenido de impurezas está de acuerdo con el esquema anterior, mientras que la dependencia con la orientación indicaría lo contrario. Si bien se ha hecho notar que en un borde de coincidencia puede existir movimiento atómico cooperativo en un dado plano, es difícil explicar la baja energía de activación de los mismos. Otros autores sostienen que los bordes de coincidencia son realmente lentos ya que las orientaciones de alta movilidad observadas se apartan de las relaciones de orientaciones ideales, y por lo tanto corresponderían a bordes desordenados.

La idea de que un borde de coincidencia debe ser de baja movilidad se apoya además en el hecho que los tipos de borde rápidos más frecuentes, no corresponden a las orientaciones de mayor coincidencia. Además un borde coherente de macla que puede considerarse como un borde de coincidencia especial (KW), de alta densidad, es virtualmente inmóvil (6).

Es interesante mencionar que existe una forma de evadir la alta barrera al crecimiento que presenta tanto un borde de grano e interfase coherentes, o interfases semicoherentes epitáxicas, al crecimiento normal a si mismas. Este es el mecanismo de crecimiento lateral por escalones, ya familiar en el crecimiento a partir de la fase líquida o vapor, Figura 7.

Las caras amplias del borde son del tipo de dislocaciones de ajuste o coherentes, y el escalón tiene estructura altamente desordenada.

Si el movimiento de los escalones es térmicamente activado, debido a la naturaleza indirecta de este proceso, el crecimiento esperado debe ser menor que el correspondiente a avance continuo de un borde o interfase, desordenados.

Se ha mencionado que el carácter de un borde de grano puede cambiar de acuerdo con la magnitud de la fuerza impulsora que produce el movimiento. (7)

Cahn divide a los bordes en crecimiento en difusos (desordenados) de crecimiento continuo (normal a sí mismo), o netos (ordenados) de crecimiento por migración lateral de escalones. Este último, señala, requiere la posibilidad de que el borde mantenga su estructura ordenada (en equilibrio altamente metaestable), en presencia de una fuerza impulsora. Si tal condición no se alcanza el borde tenderá a moverse en forma continua.

En general para una fuerza impulsora grande el movimiento tenderá a ser continuo, mientras que para crecimiento escalonado, ésta debe ser menor que cierto valor crítico.

Para un borde intrínsecamente desordenado este valor crítico puede ser muy bajo, mientras que para un borde coherente puede ser tan alto que el crecimiento continuo sea imposible de alcanzar en la práctica.

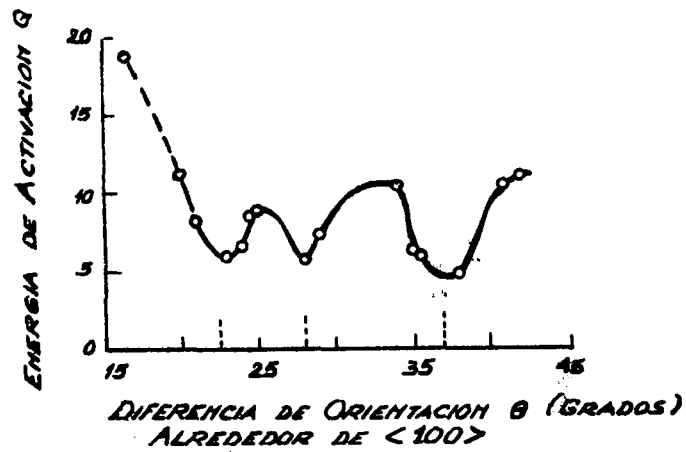
TABLA I

Metal	Tipo de experiencia						
Al	recrist.	4	4,66	6,23	15,0	34,0	16
Ni	migración de BG*	10	4,89	6,55	30,1	66,8	26,6
Pb	migración de BG	$2 \cdot 10^{-3}$	1,09	-1,57	6,0	25,7	15,7
Sn	crecimiento de BG	$1,6 \times 10^{-3}$	0,95	-0,47	6,0	24,5	9,55

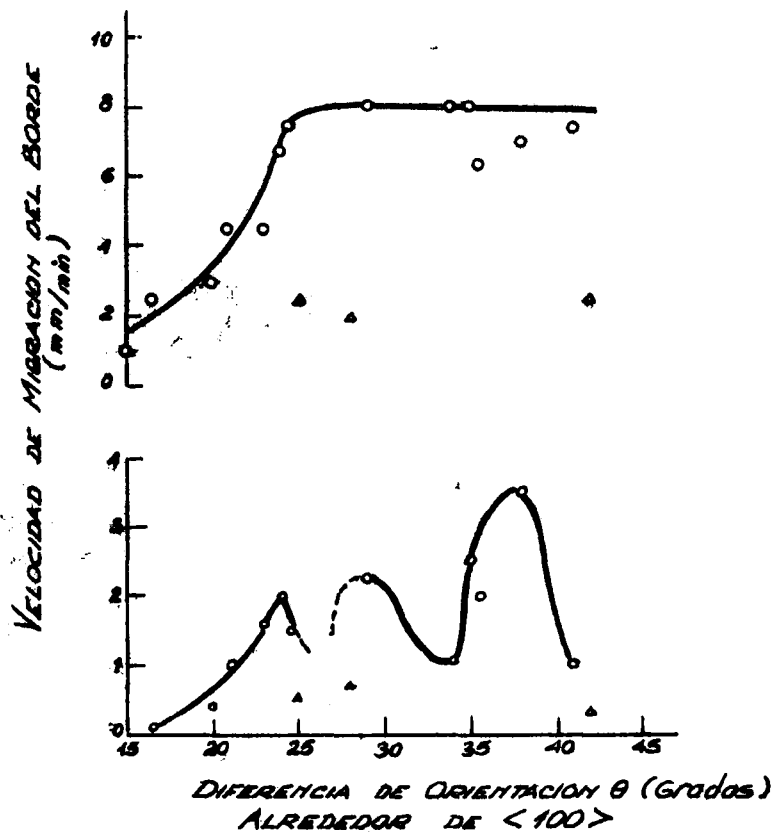
(*) BG : borde de grano

BIBLIOGRAFIA

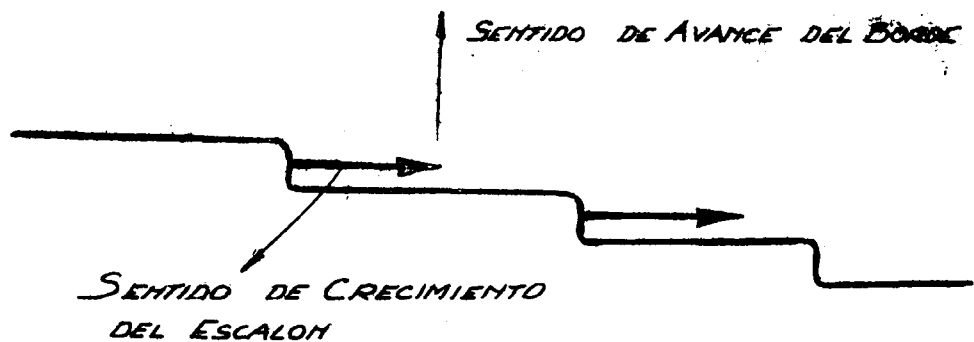
- (1) D.W. BAINDBRIDGE, Acta Met. 2, 322, 1954
- (2) D. TURNBULL, Trans. AIME 191, 661, 1951
- (3) Recrystalization, Grain growth and Textures, Seminar ASM, 1965
- (4) J.W. RUTTER and K.T. AUST, Acta Met. 13, 181, 1965
- (5) K.T. AUST and J.W. RUTTER, Trans. AIME 215, 119, 1959
" " 215, 820, 1959
- (6) C.D. GRAHAM, Trans. AIME 200, 517, 1956
- (7) J.W. CAHN, Acta Met. 8, 554, 1960
- (8) M.J. ROBERTS and W.S. OWEN, Met. Transactions, 1, 3203, Nov. 1970



Fg 3



Fg. 4



Fg. 7

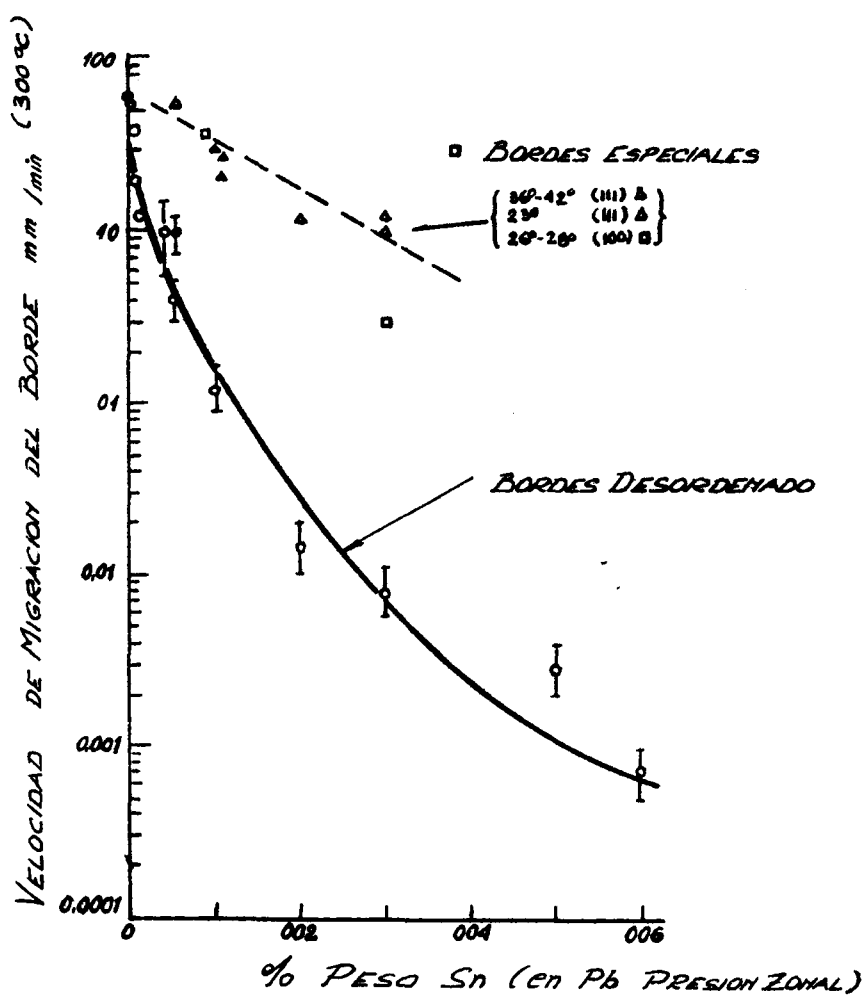


Fig. 5

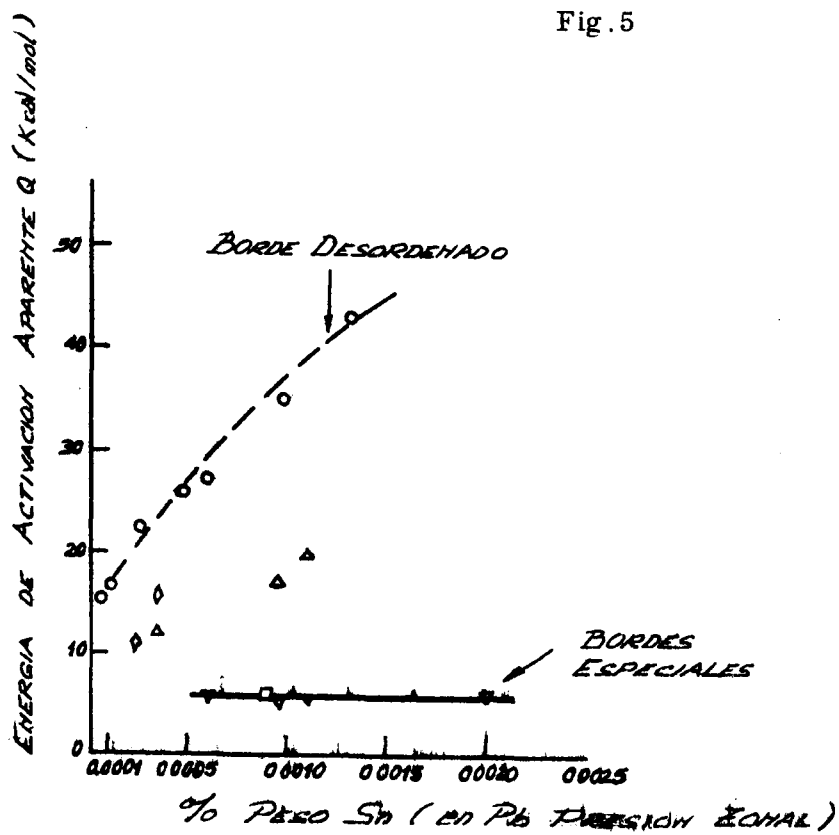


Fig. 6

NUCLEACION Y CRECIMIENTO

Se entiende por cinética de una reacción la descripción del progreso de dicha reacción en función del tiempo. En general (1) las experiencias y teorías corresponden al caso de reacciones a temperatura constante. Nos aproximaremos al problema a través del proceso más simple: una reacción isotérmica homogénea, donde la probabilidad de que cada zona pequeña transforme en un dado intervalo de tiempo será el mismo en todo el volumen no transformado. Es decir para un dado dt , la fracción transformada es proporcional al volumen de fase sin transformar al comienzo del intervalo. Para la transformación $\alpha \rightarrow \beta$:

$$\frac{dV^\beta}{dt} = k(V - V^\beta) \quad (1)$$

donde V = volumen total inicial

V^β = volumen de la fracción transformada

k = cte. de proporcionalidad

Integrando:

$$\frac{V^\beta}{V} = 1 - e^{-kt} \quad (2)$$

que podemos ver representada en la curva (a) de la figura 1.

Para las reacciones de nucleación y crecimiento la situación es más compleja. La región transformada comienza a formarse en $t = \tau$ (período de inducción para la nucleación), luego del cual comienza a crecer en forma aproximadamente lineal (si el producto de la transformación tiene igual composición que la fase inicial), hasta que comienza a decrecer por interferencia de granos que crecieron de distintos núcleos, curva (b) de la figura 1. En esta descripción se supone que todos los núcleos estables de la nueva fase están presentes en el comienzo de la transformación.

NUCLEACION

En el caso de Solidificación (2) fueron introducidos los conceptos de radio crítico, velocidad de nucleación, etc. Retomaremos el tema desde el punto de vista de la nuclea

ción en el estado sólido.

Casi todas las transformaciones de fase en el estado sólido van acompañadas de cambios de volumen generándose un campo de tensiones; esto lleva a tener en cuenta en el cálculo de la variación de energía libre, un término de energía elástica de deformación.

La variación de energía libre para la formación de un núcleo será: (1)

$$\Delta G = i(g^\beta - g^\alpha) + \frac{4}{3} \pi r^3 \sigma + i \Delta g_s \quad (3)$$

donde i = número de átomos en el núcleo

Δg_s = energía libre de deformación por átomo

$g^\alpha; g^\beta$ = energía libre por átomo

$\frac{4}{3}$ = factor geométrico

σ = energía libre superficial por

de la condición

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0 \quad (\text{ver figura 2})$$

obtenemos

$$\Delta G_c = \frac{4}{27} \sigma^3 \left(\frac{4}{3} \pi r_c^3 (g^\beta - g^\alpha) \right) = \frac{16}{3} \frac{\pi (r_c)^2 \sigma^3}{(g^\beta - g^\alpha)^2} \quad (4)$$

$$r_c = \frac{2 \sigma}{(g^\beta - g^\alpha)^2} \quad (5)$$

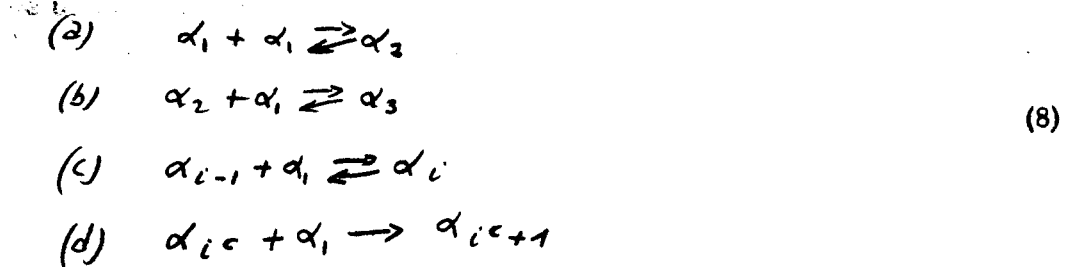
$$i_c = \left(\frac{2 \sigma}{3 (g^\beta - g^\alpha)} \right)^3 \quad (6)$$

Los núcleos de tamaño i_c están en equilibrio inestable en la matriz α , los de valor $i > i_c$ crecerán como fase β y ya no serán contados en el proceso de nucleación, los de valor $i < i_c$ tienen una probabilidad grande de desaparecer.

El número de núcleos críticos en equilibrio por u. de volumen es:

$$n_c = n \exp - \frac{\Delta G_c}{kT} \quad (7)$$

Usando estos resultados Volmer-Weber (3) desarrollaron una teoría cuantitativa de la velocidad de nucleación, suponiendo que los núcleos se forman como resultado de un gran número de fluctuaciones del tipo:



donde α_i es un embrión que contiene i moléculas o átomos. También suponen que el crecimiento del embrión es lo suficientemente lento como para que la distribución de embriones sea la correspondiente a un proceso de equilibrio, en una distribución de estados estacionaria.

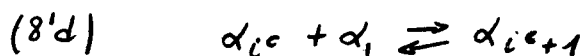
La velocidad de nucleación por unidad de volumen I , para embriones de tamaño crítico en esta teoría es:

$$I = Z_c S^* n \exp \left(- \frac{\Delta G_c}{kT} \right) \quad (9)$$

Z_c = factor de colisión por molécula por u. de área del núcleo

S^* = área del núcleo

Becker y Doring (4) supusieron una situación más real, que la distribución de embriones corresponde a un proceso metaestable y que embriones de tamaño crítico pueden crecer o colapsar con igual probabilidad y además que núcleos de tamaño mayor que el crítico tienen alguna probabilidad por pequeña que sea de desaparecer. 8 (d) será ahora



Usaron una función de distribución de embriones correspondiente a un proceso cuasi-estacionario, que no cae abruptamente a cero en $i = i^c$.

En la figura 3 se puede ver las diferentes distribuciones de ambas teorías: a) Volmer; b) Becker-Döring.

La velocidad de nucleación en la teoría de Becker-Döring está dada por

$$I = z_c s^* Z \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{kT}\right) \quad (10)$$

donde Z es un factor de no equilibrio, que en este caso está dado por:

$$Z = \left(\frac{\Delta G_c}{3\pi kT c_c^2}\right)^{1/2} \quad (11)$$

Las expresiones anteriores para la velocidad de nucleación valen para procesos desde el estado vapor; para los procesos de nucleación en los estados condensados (líquido-sólido; sólido-sólido) debemos tener en cuenta un término que contemple la interacción de los átomos con el medio, interacción que está dada por el producto de una frecuencia de vibración atómica y un término exponencial que contiene la energía de activación para el movimiento de un átomo. Luego la velocidad con que se forma un núcleo individual dependerá de la probabilidad de que los átomos adyacentes al núcleo puedan incorporársele, que es proporcional a

$$\exp\left(-\frac{\Delta g_d}{kT}\right)$$

donde Δg_d es la energía de activación del proceso de transferencia. Si las fases α y β tienen igual composición, Δg_d puede identificarse como la energía de activación para el movimiento de un átomo a través de la interfase, luego la energía de activación total para la nucleación será:

$$\Delta G^* = \Delta G_c + \Delta g_d \quad (\text{ver Fig. 4}) \quad (12)$$

Siguiendo un análisis similar al de Becker-Döring, Turnbull y Fisher (1949) obtuvieron para el caso de nucleación líquido-sólido la expresión

$$I = \frac{NkT}{h} \gamma^{2/3} (c_c)^{-1/3} \left(\frac{\Delta G_c}{3\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta g_d}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{kT}\right) \quad (13)$$

Nucleación heterogénea

En todos los tratamientos anteriores se ha supuesto nucleación homogénea, es decir, un proceso que ocurre con igual probabilidad en todas las regiones en que puede subdividirse la matriz. En realidad esto ocurre muy pocas veces, a menos de tener metales de muy alta pureza y casi libre de defectos. Lo que sucede es que la presencia de impurezas o regiones tensionadas en la red favorece la formación de núcleos con energías de activación mucho menores que en los procesos de nucleación homogénea.

Cuando la energía de deformación no es importante, la nucleación se vé favorecida en procesos donde hay reducción en la energía libre superficial. Supongamos (1) una fase α en contacto con una superficie sólida (S) -impureza por ejemplo- sobre la cual se crea un embrión β (Ver fig. 5), calculamos la energía libre de formación de dicho embrión

$$\Delta G^S = \frac{2^{\beta} r^3}{V^{\beta}} (g^{\beta} - g^{\alpha}) + r^2 \{ \gamma^{\alpha\beta} \sigma^{\alpha\beta} + \gamma^{\alpha S} (\sigma^{\beta S} - \sigma^{\alpha S}) \} \quad (14)$$

donde: $\gamma^{\beta} r^3$ = volumen del embrión

$\gamma^{\alpha\beta} r^2$ = area de la superficie de contacto del embrión con la matriz

$\gamma^{\alpha S} r^2$ = area de la interfase α - S (que se destruye cuando β se crea)

$\sigma^{\alpha\beta}$; $\sigma^{\alpha S}$; $\sigma^{\beta S}$ = energías libres por u. de area de las distintas interfases.

Y la energía libre para la formación de un núcleo crítico es:

$$\Delta G_c^S = \frac{4}{27} \frac{\{ \gamma^{\alpha\beta} \sigma^{\alpha\beta} + \gamma^{\alpha S} (\sigma^{\beta S} - \sigma^{\alpha S}) \}^3 (V^{\beta})^2}{(\gamma^{\beta})^2 (g^{\alpha} - g^{\beta})^2} \quad (15)$$

Si ahora analizamos el caso en que la impureza es una superficie plana y el embrión de fase β es de la forma de un casquete esférico (ver fig. 5), la condición de equilibrio estático es:

$$\sigma^{\alpha S} = \sigma^{\beta S} + \sigma^{\alpha\beta} \cos \theta \quad 0 \leq \theta \leq \pi \quad (16)$$

Y de consideraciones geométricas podemos hallar los distintos factores γ

$$\Delta G_c^S = \frac{4}{3} \pi \frac{(\sigma^{\alpha\beta})^3 (V^{\beta})^2 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)}{(g^{\alpha} - g^{\beta})^2} \quad (17)$$

Si la comparamos con (4) vemos que el efecto de la superficie S, es reducir la energía de formación de un núcleo crítico esférico en un factor

$$\frac{(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)}{4}$$

Consideremos ahora el caso en que la nucleación se produzca en un borde de grano (superficie que separa dos granos). Supongamos que dicha superficie sea plana y que el embrión sea de la forma de una lente biconvexa (ver fig. 6). Con la elección de esta geometría reducimos el problema al caso anterior (fig. 5), pero teniendo en cuenta que el equilibrio estático es ahora

$$\sigma^{\alpha\alpha} = 2 \sigma^{\alpha\beta} \cos \theta \quad (18)$$

y que la energía de formación del núcleo será el doble que la dada por la ecuación (17). La relación de la energía libre para la nucleación en borde de grano con la correspondiente a nucleación homogénea será:

$$\frac{\Delta G_c^B}{\Delta G_c^H} = \frac{1}{2} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (19)$$

con ΔG_c^B para borde de grano

ΔG_c^H para nucleación homogénea.

Para el caso de nucleación en arista (unión de tres granos), y suponiendo una configuración de equilibrio en la cual los 3 bordes de grano se encuentran entre sí en ángulos de 120° , la relación de la energía libre de nucleación en arista ΔG_c^F y la correspondiente a nucleación homogénea ΔG_c^H será:

$$\frac{\Delta G_c^F}{\Delta G_c^H} = \left(\frac{3}{4} \pi \right) \gamma^B \quad (20)$$

donde $\gamma^B = f_1(\theta)$ es una función de θ , que se obtiene a partir de consideraciones geométricas.

Para el caso de nucleación en esquina ΔG_c^E , se obtiene una expresión equivalente a (20) pero con $\gamma^B = f_2(\theta)$, que es una función de θ diferente que la anterior.

Representando la variación de energía libre para la nucleación en borde de grano,

arista o esquina -relativa a la nucleación homogénea- vs. relación de la energía superficial de borde de grano y energía de la interfase; podemos ver que mientras una disminuye la otra aumenta (Fig. 7).

Es decir, para un dado valor de $\cos \theta$, se cumple que

$$\Delta G_c^c < \Delta G_c^E < \Delta G_c^B < \Delta G_c^H$$

La velocidad de nucleación (I) no aumenta necesariamente de la forma como decrecen las energías de activación para la nucleación, pues la densidad de sitios disponibles para la nucleación decrece desde la situación homogénea, de borde, arista o esquina. Dicho de otra forma, el número de átomos que pueden participar del proceso disminuye con la dimensionalidad del sitio. Esto hace que haya que tener en cuenta ambas contribuciones y en cada caso analizar cuál de ellas es la más importante. J. W. Cohn (1956) (5) en un trabajo sobre cinética de la nucleación en borde de grano hizo una evaluación de dichas contribuciones.

Análisis de la contribución elástica

De la ecuación (3) se vé que la energía elástica disminuye la fuerza impulsora efectiva de la reacción ($g^\alpha - g^\beta$). No se tendrá nucleación a menos que

$$g^\alpha - g^\beta < \Delta g_s \quad (21)$$

Consideremos la formación de un núcleo incoherente β , si β es esférico, la energía de deformación por átomo del núcleo es:

$$\Delta g_s = \frac{2\mu^\alpha (V^\beta - V^\alpha)^2}{3V^\beta} \quad (22)$$

$V^\alpha; V^\beta$ = volúmenes específicos de la fase α y β

μ^α = módulo de corte de la fase α

$$C = \frac{3K^\beta}{(3K^\beta + 4\mu^\alpha)} \quad ; \quad K^\beta = \text{módulo de elasticidad del embrión } \beta$$

Esta fórmula (1) se obtiene usando un modelo para calcular calores de mezcla en soluciones sólidas a partir de parámetros tales como constantes elásticas, en estos tratamientos el sólido se lo considera como un continuo y se analiza la variación de energía elástica cuando un átomo de soluto -considerado como una esfera elástica- es introducido en dicho continuo. Para nuestro caso particular la anisotropía del cristal ha sido dejada de lado.

Nobeno (16) propone una expresión más general para núcleos en forma elipsoidal:

$$\Delta g_s = \left\{ \frac{2 \mu^\alpha (V^\beta - V^\alpha)}{3 V^\beta} \right\} E\left(\frac{\gamma}{R}\right) \quad (24)$$

donde γ ; R son los semiejes de las elipses

y obtiene valores de la función $E(\frac{\gamma}{R})$ para casos límites.

a) $\frac{\gamma}{R} \rightarrow \infty$ (elipsoide $\rightarrow$ cilindro) que es el caso de un precipitado en forma de aguja

$$E\left(\frac{\gamma}{R}\right) = \frac{3}{4}$$

luego

$$\Delta g_s = \frac{\mu^\alpha (V^\beta - V^\alpha)^2}{2 V^\beta} \quad (25)$$

b) $\gamma = R$; $E(\frac{\gamma}{R}) = 1$, caso de una esfera, se obtiene

$$\Delta g_s = \frac{2 \mu^\alpha C (V^\beta - V^\alpha)^2}{3 V^\beta} \quad (26) = (22)$$

c) $\frac{\gamma}{R} \ll 1$ (elipsoide $\rightarrow$ disco); $E\left(\frac{\gamma}{R}\right) \sim \frac{3}{4} \pi \frac{\gamma}{R}$

En la figura 8 se pueden visualizar los resultados del trabajo de Nabarro.

Crecimiento

Sea la transformación $\alpha \rightarrow \beta$ a una dada temperatura T. El volumen de la región transformada β en el tiempo $t = \tau$ es

$$\begin{aligned} V_{\tau} &= \frac{4}{3} \pi r^3 (t - \tau)^3 & t > \tau \\ V_{\tau} &= 0 & t < \tau \end{aligned} \quad (27)$$

donde V es la velocidad de crecimiento de la nueva fase, suponiendo que la misma es isotrópica y que la región transformada es esférica.

El número de nuevas regiones β nucleadas en un intervalo de tiempo comprendido entre τ y $\tau + d\tau$ es " $I V^{\alpha} d\tau$ ", donde I es la velocidad de nucleación por unidad de volumen y V^{α} es el volumen de la fase no transformada. Durante los primeros momentos de la transformación ($V^{\beta} \ll V^{\alpha}$) la interferencia de los núcleos es despreciable, pudiendo decirse que el volumen transformado al tiempo t de regiones nucleadas entre los tiempos τ y $\tau + d\tau$ es:

$$dV^{\beta} = V_{\tau} I V^{\alpha} d\tau \quad (28)$$

Si hacemos $V^{\alpha} \approx V_{t_0 t_1}$ resulta

$$V^{\beta} = \frac{4}{3} \pi V \int_{\tau=0}^t I r^3 (t - \tau)^3 d\tau \quad (29)$$

Para integrar (29) debemos saber la dependencia de I con el tiempo. Como primera aproximación supondremos $I = ct$, luego:

$$\frac{V^{\beta}}{V} = \frac{\pi}{3} I r^3 t^4 \quad (30)$$

En un tratamiento más riguroso se debe tener en cuenta la interferencia de las regiones que crecen desde núcleos separados, es decir encontrar la forma de contar los volúmenes transformados para poder aplicar sin dificultad la teoría cinética de las reac

ciones químicas (*) . Johnson-Mehl (7) y Avrami (8) en forma independiente fueron los primeros en abordar el problema.

Avrami introduce el concepto de volumen extendido, suponiendo que los granos de la nueva fase no detienen su crecimiento por contacto con otros granos, y que además se siguen nucleando y creciendo a la misma velocidad nuevos granos, ya sea en la región transformada como en la no transformada. Dicho volumen puede visualizarse como una serie de elementos de volumen que tienen la misma superficie límite que el volumen transformado real, pero que crecen unos dentro de otros, de manera tal que habrá zonas que se cuenten dos, tres..., n veces. Avrami define el volumen extendido del material transformado V_e^B por la relación

$$dV_e^B = V_2 I (V^A + V^B) d\tau$$

$$V_e^B = \frac{4}{3} \pi V \int_0^t \gamma^3 I (t-\tau)^3 d\tau \quad (31)$$

Para encontrar una relación entre V_e^B y V^B supone que la nucleación es al azar y escribe

$$dV^B = \left(1 - \frac{V^B}{V}\right) dV_e^B \quad (32)$$

$$V_e^B = -V \ln \left(1 - \frac{V^B}{V}\right) \quad (33)$$

llamando $\frac{V^B}{V} = X$, fracción transformada y substituyendo (33) en (31)

$$\ln(1-X) = \frac{4}{3} \pi \gamma^3 \int_0^t I (t-\tau)^3 d\tau \quad (34)$$

donde, suponiendo $I = k t^n$.

$$X = 1 - \exp \left(-\pi \gamma^3 I \frac{t^4}{3} \right) \quad (35)$$

(*) En estas teorías se supone que el proceso del movimiento de un átomo individual en la matriz, o a través de la interfase, es similar al movimiento de los átomos en una reacción química y en primera aproximación se usa el método estadístico de las velocidades de reacción.

En general I no es cte, para atacar este problema Avrami supone nucleación en sitios preferenciales. Sea N_0 = número de sitios por u. de volumen de la fase α inicial, y N los que restan después de un tiempo t ; el número de sitios que desaparecen en un pequeño intervalo de tiempo dt será

$$dN = -N\nu_1 dt \quad (36)$$

donde ν_1 , es la frecuencia con que un sitio individual se transforma en núcleo. Integrando

$$N = N_0 \exp(-\nu_1 t) \quad (37)$$

$$I = -\frac{dN}{dt} = N_0 \nu_1 \exp(-\nu_1 t) \quad (38)$$

Substituyendo (38) en (34) y haciendo tender $\nu_1 t$ hacia sus valores límites:

$$\nu_1 t \ll 1 \quad (\text{que implica } I \approx \text{cte})$$

$$\nu_1 t \gg 1 \quad (\text{que implica } N \rightarrow 0, \text{ muy rápidamente, es decir que los centros de nucleación se agotan al comienzo de la reacción})$$

obtenemos:

$$\nu_1 t \ll 1 \quad X = 1 - \exp\left(-\pi \gamma^3 I \frac{t^4}{3}\right) \quad (39)$$

$$\nu_1 t \gg 1 \quad X = 1 - \exp\left(-4\pi \frac{N_0}{3} \gamma^3 t^3\right) \quad (40)$$

Avrami propone para nucleación y crecimiento en tres dimensiones la relación general:

$$X = 1 - \exp(-k t^n) \quad ; \quad 3 \leq n \leq 4 \quad (41)$$

ecuación que puede generalizarse para dos y una dimensión, donde la ecuación (41) sigue siendo válida si $2 \leq n \leq 3$ para dos dimensiones y $1 \leq n \leq 2$ para una dimensión.

J. W. Cahn (5) calculó las curvas de reacción isotérmicas para núcleos que se forman preferencialmente en los bordes de grano (2 granos se tocan) y dedujo la expresión:

$$X = \left(1 - \exp\left(-\frac{I}{8(0^B)\gamma}\right)\right)^{4/3} \left(a^B \int_0^1 \left[1 - \exp\left\{-\frac{\pi}{3}(a^B)^3 \left(1 - 3\left(\frac{q}{\gamma t}\right)^2 - 2\left(\frac{q}{\gamma t}\right)^3\right)\right\}\right] d\left(\frac{q}{\gamma t}\right)\right) \quad (42)$$

con

$$a^B = (I^B \gamma^2)^{1/3} \cdot t$$

$$0^B = \text{area de borde de grano por u. de volumen}$$

$$I^B = \text{velocidad de nucleación en borde de grano por u. de volumen}$$

$$\text{Si } a^B \ll 1 \quad X = 1 - \exp\left(-\frac{\pi I^B \gamma^3}{3} t^4\right) \quad (43)$$

expresión idéntica con (35) para nucleación al azar en volumen, es decir X depende de la velocidad de nucleación por unidad de volumen, independientemente de donde se forman los núcleos.

$$\text{Si } a^B \gg 1 \quad X = 1 - \exp(-20^B \gamma t) \quad (44)$$

Si representamos $\ln \ln \frac{1}{1-X}$ vs $\ln t$ tendremos dos rectas de pendiente 4 y 1 y una región intermedia en la cual la pendiente decrece.

La interpretación física de este cambio de pendiente fué explicada por J. W. Cahn, suponiendo que los distintos sitios preferenciales pueden o no saturarse. Para t pequeños y antes de que la saturación ocurra, el hecho de que los núcleos estén distribuidos al azar en los bordes de grano no afecta mucho la fracción de volumen transformado, luego podemos usar (35); después de la saturación la reacción puede considerarse con velocidad de nucleación cero, luego la ecuación (41) puede ser obtenida considerando la ley de crecimiento de capas transformadas que crecen desde los bordes de

grano hacia el interior. Esto equivale al crecimiento en una sola dirección, correspondiendo al crecimiento lineal con $n=1$ en la teoría de Avrami.

De igual forma Cahn generaliza para el caso de nucleación en arista o esquina, y al analizar sus correspondientes expresiones para tiempos grandes o pequeños, obtiene valores de $n=2$ y $n=3$ coincidiendo con los propuestos por Avrami para crecimiento en dos y tres dimensiones.

BIBLIOGRAFIA

- 1) J.W. CHRISTIAN, The Theory of Transformations in Metals and Alloys. Pergamon Press. 1965.
- 2) D. FAINSTEIN y H. BILONI, Principios básicos de solidificación de metales y aleaciones (V Curso Panamericano de Metalurgia).
- 3) VOLMER-WEBER, Z. Phys. Chem., 119, 227. 1926.
- 4) BECKER-DORING, Ann. Phys., 24, 719. 1935.
- 5) J.W. CAHN, Acta Met., 4, 449. 1956.
- 6) F.R.N. NABARRO, Proc. Phys. Soc., 52, 90. 1940 a. Proc. Phys. Soc. A, 175, 519. 1940 b.
- 7) W.A. JOHNSON, R.F. Mehl., Trans. AIME, 135, 416 (1939).
- 8) M. AVRAMI, J. Chem. Phys., 7, 1103 (1939). J. Chem. Phys., 8, 212 (1940).

TEXTOS

- 1 - Physical Metallurgy. edited by R.W. Cahn, 1965, capítulo de Transformaciones de Fase.
- 2 - J. BURKE, The kinetics of phase Transformations in metals. Pergamon Press, 1965.
- 3 - M. FINE, Introduction to Phase Transformation in Condensed Systems. Mac-Millan Company, 1965.
- 4 - D. TURNBULL, Phase Changes. Solid State Physics, Vol. 3, 1965.

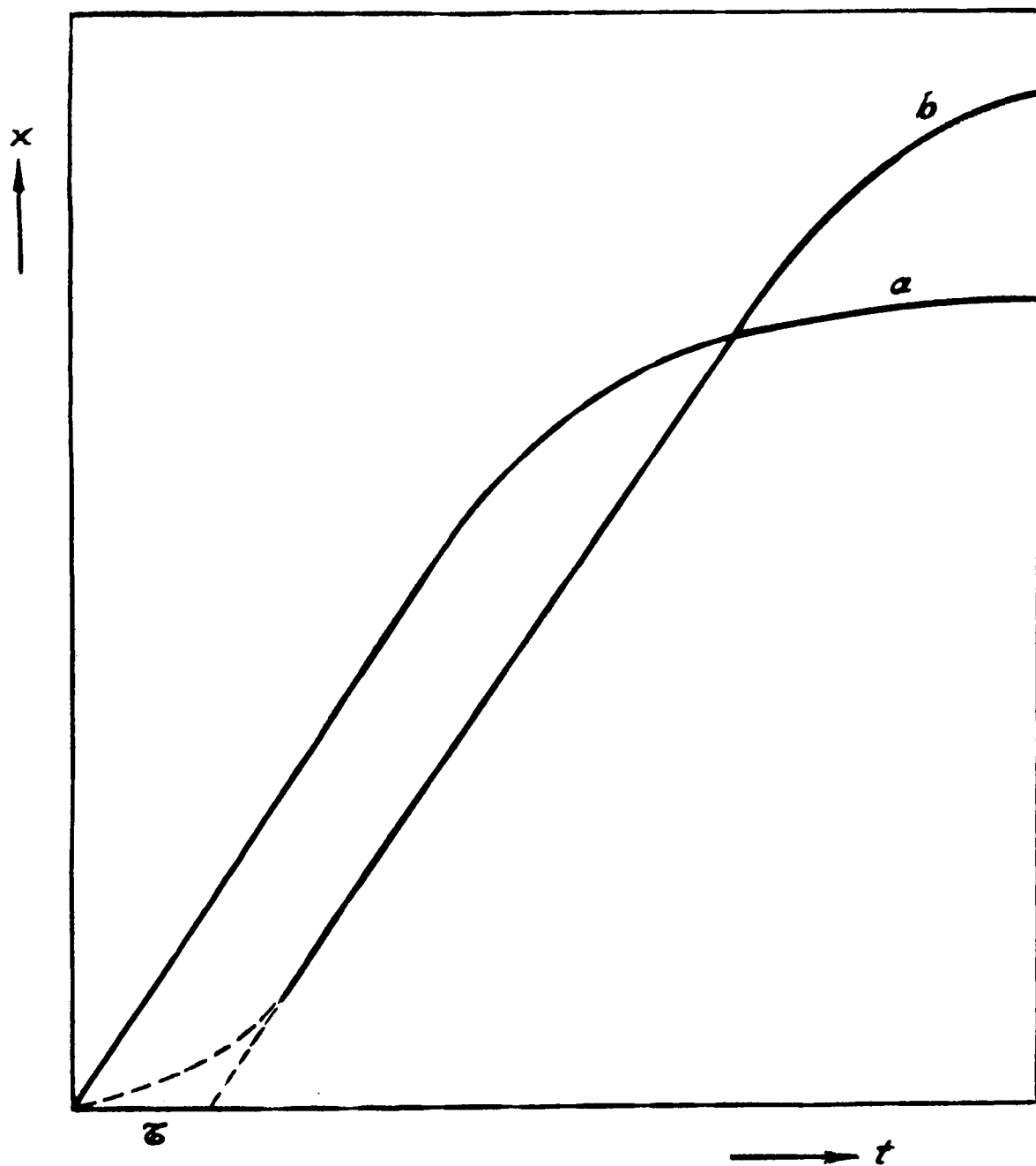


Figura 1-b

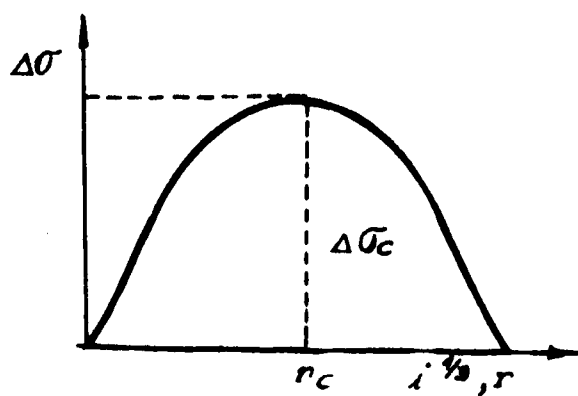


Figura 2-b

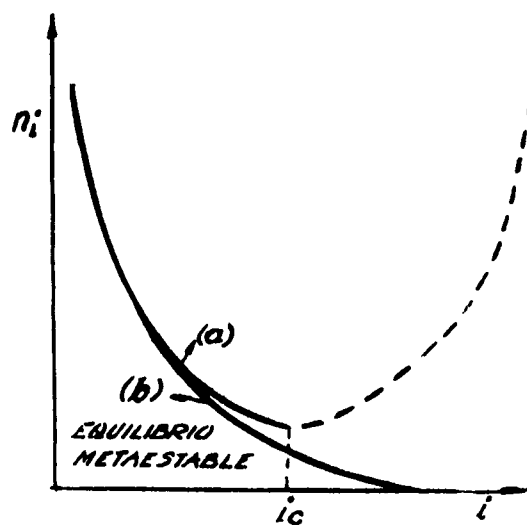
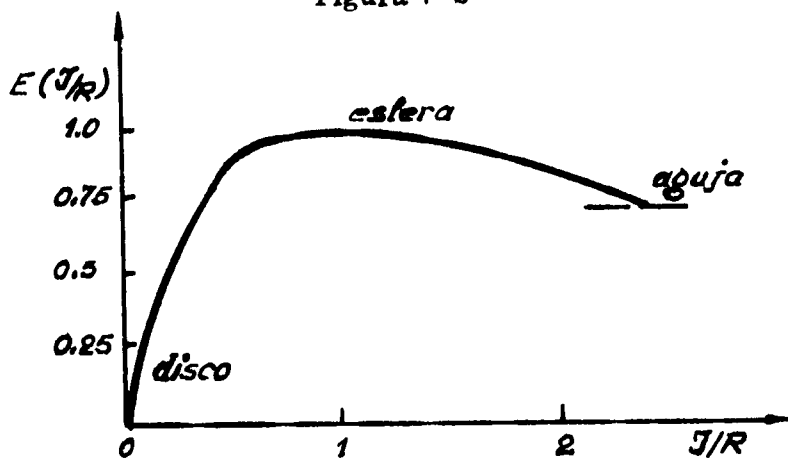
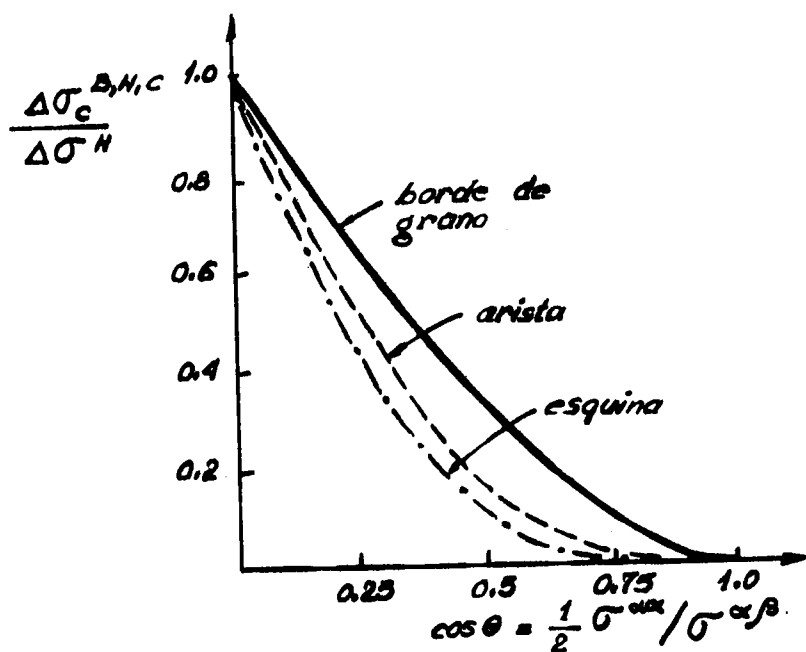
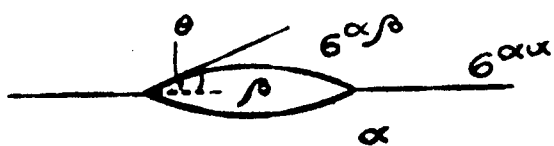
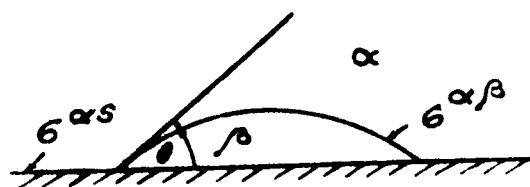
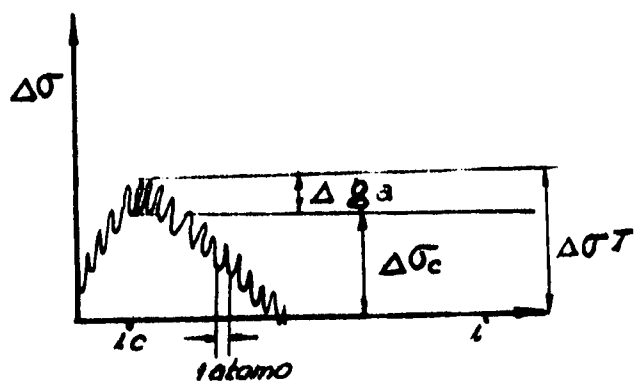


Figura 3-b



DEFORMACION POR MACLADO Y TRANSFORMACIONES MARTENSITICAS

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

El maclado puede producirse cuando se aplica tensión sobre la estructura, y también por la acción de tensión sobre la estructura pueden producirse transformaciones martensíticas, pero esto último es un efecto secundario. La analogía principal entre el maclado y la martensita reside en la manera similar en que ambos productos se forman. En ambos casos los átomos dentro de volúmenes finitos de la estructura inicial son reagrupados en una nueva estructura. Las maclas sólo difieren de la matriz original por su orientación, mientras que la martensita difiere de la matriz original, además de por su orientación por su simetría.

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

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

1) Deformación por maclado:

La formación de una macla de deformación puede visualizarse en la superficie de la probeta por sus efectos de corte, como se indica esquemáticamente en la figura 1. El corte producido por maclado se diferencia del producido por deslizamiento (slip) por su apariencia diferente en la superficie. En la figura 2 se representa esquemáticamente el aspecto que presenta la superficie de la probeta (monocristal) después del deslizamiento producido por "slip".

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

Un esquema en dos dimensiones de lo que puede ser el maclado, se indica en la figura 3. De las relaciones geométricas que pueden observarse en la figura 3, se de-

duce que es muy pequeño el desplazamiento de cada átomo con respecto a sus vecinos y que la estructura de la macla y de la matriz están orientadas simétricamente respecto a un plano llamado plano de maclado.

2) Cristalografía del Maclado:

En la teoría cristalográfica se supone que aplicando fuerzas de corte sobre un monocristal como se indica esquemáticamente en la figura 4, el monocristal se deforma por corte como se indica en la figura 5. También se supone que las zonas (a) y (b) tienen la misma estructura. De acuerdo a la teoría cristalográfica, el tamaño y la forma de la celda unitaria no cambiará si es posible encontrar tres vectores racionales, no coplanares de la red original, que después del maclado (corte), tienen las mismas longitudes y ángulos relativos.

Esquemáticamente la región que ha maclado se puede representar como se indica en la figura 6, donde e es la distancia que el plano superior se ha desplazado al inferior. En la figura 6 se han indicado tres planos: B, C y D, antes y después de ser rotados. Fácilmente se ve que sólo el plano C no ha cambiado dimensiones por causa del corte, la razón es que θ es igual antes y después del maclado. El plano que separa la matriz de la zona maclada se llama plano de maclado y contiene la dirección de corte. Este plano también se suele llamar primer plano no distorsionado (K_1). El otro plano no distorsionado llamado segundo plano no distorsionado (K_2) es el que esquemáticamente se indicó en la figura 6 como plano C. K_1 y K_2 se interceptan perpendicularmente a la dirección de corte (η_1) que a su vez es la dirección formada por la intersección del plano de corte y K_1 , como se indica esquemáticamente en la figura 7.

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

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

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

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

a) Cuando K_1 es un plano racional y η_2 es una dirección racional, se obtiene una

macla de primera clase.

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

Después del maclado se produce en la matriz un cambio de dirección equivalente al producido por determinada rotación, según se trate de maclas de primera o segunda clase. La rotación equivalente en el caso de una macla de primera clase se indica esquemáticamente en la figura 8. En el caso de una macla de segunda clase, se tiene una rotación equivalente de la red de 180° alrededor de η_1 .

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

3) Identificación de maclas de Deformación:

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

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

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

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

El plano K_1 es común a la macla y a la matriz, y sólo el plano de corte permanece perpendicular a K_1 después del maclado. Por lo tanto, con el objeto de que después del maclado la estructura mantenga su simetría, un plano de simetría perpendicular a K_1 en la matriz tiene que serlo también en la macla. Empíricamente η_1 puede medirse midiendo la dirección de corte a lo largo de la cual se forma la macla.

c) Determinación de K_2 y η_2 : La determinación de K_2 permite también obtener η_2 dado que esta dirección es la intersección de K_2 con el plano de corte. La magnitud del corte ϵ_s está determinada por la rotación de K_2 , como se indica esquemáticamente en la figura 9. La magnitud del corte se puede expresar por la ecuación (1), donde θ es el ángulo formado por K_1 y K_2

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

Cuando una delgada macla "placa" intercepta la superficie de un cristal, se produce una distorsión asociada a la acción de corte que produjo la macla. Si es posible medir con precisión esta distorsión, se puede con la ayuda de trigonometría llegar a determinar K_2 y η_2 . Debe tenerse en cuenta que si se ha producido deformación plástica durante el maclado, dicha deformación será una componente de la distorsión superficial observada. Debe recordarse también que la deformación superficial dependerá de la orientación de la macla respecto de la superficie.

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

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

4) Transformaciones Martensíticas:

En ciertos metales se produce transformación martensítica cuando son enfriados por debajo de una temperatura característica denominada M_s . Durante el cambio de

fase se puede observar en principio el movimiento de la interfase que separa la martensita de la fase matriz. Cuando la interfase se desplaza, los átomos de la matriz son realineados en una nueva estructura. La naturaleza de los desplazamientos atómicos individuales no es conocida (lo mismo que en el caso del maclado). Sin embargo, es muy posible que el desplazamiento de cada átomo respecto de sus vecinos sea muy pequeño (menor que el parámetro de red), y algo más complejo que en el caso del maclado. Dadas las características de la transformación, no es posible que se produzca difusión atómica, y es por esto que a las transformaciones martensíticas se las suele denominar transformaciones sin difusión.

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

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

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

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

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

A continuación se estudiará la transformación en el sistema In-Tl.

Distorsión de Bain:

Una estructura fcc puede ser considerada también como una estructura bct; en forma similar, una estructura bcc puede considerarse como una estructura bct con $c/a=1$, como se indica esquemáticamente en la figura 10.

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

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

En el caso del acero Fe-30 % Ni que transforma martensíticamente de fcc a bcc el eje $\underline{c}$ se acorta a un valor de aproximadamente $0.8 a_0$, y los ejes $\underline{a}$ se alargan aproximadamente a un valor de $1.14 a_0$.

En el caso del sistema In-Tl donde la transformación es de fcc a fct, el eje $\underline{c}$ resulta $1.0238 a_0$, mientras que los ejes $\underline{a}$ resultan $0.9881 a_0$.

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

5) La Transformación Martensítica en el Sistema In-Tl

En un monocrystal de In-Tl la transformación martensítica puede producirse por el desplazamiento de una sola interfase entre la fase fcc y la fase fct. Esto se puede provocar usando un gradiente de temperatura adecuado. La transformación en el sentido inverso, es decir fct $\rightarrow$ fcc se produce cuando se aumenta la temperatura. Se observa en general, que las transformaciones martensíticas avanzan con el cambio de temperatura y no a temperatura constante, esto ha hecho que también se denominen transformaciones atérmicas.

6) Teoría Fenomenológica de la Martensita:

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

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

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

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

La distorsión de Bain asociada a esta transformación se indica esquemáticamente en la figura 11.

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

En la figura 12, se considera que las líneas ab y cd no cambian su longitud en la transformación, o sea que en ambas figuras su longitud es la misma, por lo tanto todas las demás direcciones en la superficie cambiarán su longitud como consecuencia de la transformación. Se supone ahora que la distorsión posee un plano invariante que pasa por el frente en ambas figuras (Fig. 12), y que por ser invariante contiene una de las dos líneas que no cambia en su longitud, por ejemplo ab. La traza en el costado es bm, donde ésta es una dirección que tampoco cambia con la distorsión. El plano definido por abm tiene la característica de que antes y después de la distorsión, ab y bm no cambian, sin embargo el ángulo α obviamente cambia por causa de la distorsión. Como consecuencia el plano abm no puede ser un plano invariante.

Las direcciones que no son distorsionadas cuando se produce una distorsión de Bain, forman un cono cuya posición en la estructura cúbica y tetragonal se indica esquemáticamente en la figura 13. Las líneas op y oq están sobre el cono de Bain y por lo tanto no cambian su longitud con la distorsión, sin embargo cambian su posición angular relativa.

El plano $\sim (011)$ indicado en la figura 14, representa el plano de hábito o plano de interfase. Dado que el ángulo opq cambia durante la distorsión de Bain, éste no es un plano invariante. En la figura 14, que representa esquemáticamente la estructura tetragonal, (101) es el primer plano no distorsionado K_1 de corte, en la misma forma que cuando se produce maclado. Un segundo plano que pertenece a la misma zona que (101) es indicado como plano K_2 ($\bar{1}01$) el cual contiene la línea op. En la figura 14 también se ha indicado la posición que K_2 pasa a ocupar por la acción de corte, la cual lleva a su vez p a la posición p', sin cambiar la longitud de op. El corte se elige de tal forma que el ángulo opq del cono y op'q sean iguales, de esta forma el nuevo plano es un plano no distorsionado. En realidad op' no pertenece estrictamente al plano opq, pero el nuevo plano op'q es tan próximo al opq que puede considerarse a este último como el plano no distorsionado, después de la distorsión de Bain y del corte. Si se examina cuidadosamente op'q, todavía no satisface los requerimientos para ser un plano de hábito, ya que para serlo, además de ser no distorsionado debe ser no rotado. Por lo tanto, es necesario rotar la estructura de la martensita de forma tal que op'q vaya a coincidir con opq, más aún, op' tendrá que coincidir con op.

El corte necesario en la segunda etapa de la deformación martensítica puede ocurrir de dos formas diferentes: por slip o por maclado. En la figura 15 se ha indicado esquemáticamente el resultado del deslizamiento por slip en la estructura martensítica.

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

El maclado en In-Tl se produce en la fase fct en planos (110) con un corte alrededor de $0,06$; se debe notar que K_1 (101) es un plano de maclado. El corte que se necesita en este plano para hacer el ángulo $p'oq$ igual a $p'oq$ es un tercio del corte necesario para maclar. Se puede ver que si toda la red es maclada después de la distorsión de Bain, no podrá producirse el plano no distorsionado; esta dificultad es superada si sólo parte de la estructura en la red fct es maclada. En consecuencia, la distorsión macroscópica necesaria se obtendrá si el ancho de las áreas macladas es un tercio de las áreas no macladas, como se indica esquemáticamente en la figura 16.

El corte ha sido considerado paralelo a K_1 (fig. 16), en la red tetragonal. El otro corte es macroscópico de la transformación total, que se observa cuando se considera la resultante de las tres deformaciones y representa un movimiento paralelo al plano de hábito. Este corte macroscópico, más una distorsión normal al plano de hábito, es lo que se observa cuando se considera el metal como un todo. El corte asociado con el maclado se produce en una escala más fina que el corte macroscópico y es visible sobre la superficie en la estructura fct sólo cuando aparece como una serie de finas distorsiones paralelas. Este maclado interno va a tratar de reducir la energía de deformación en la interfase, dicha energía estará determinada en principio, por el espesor de las maclas.

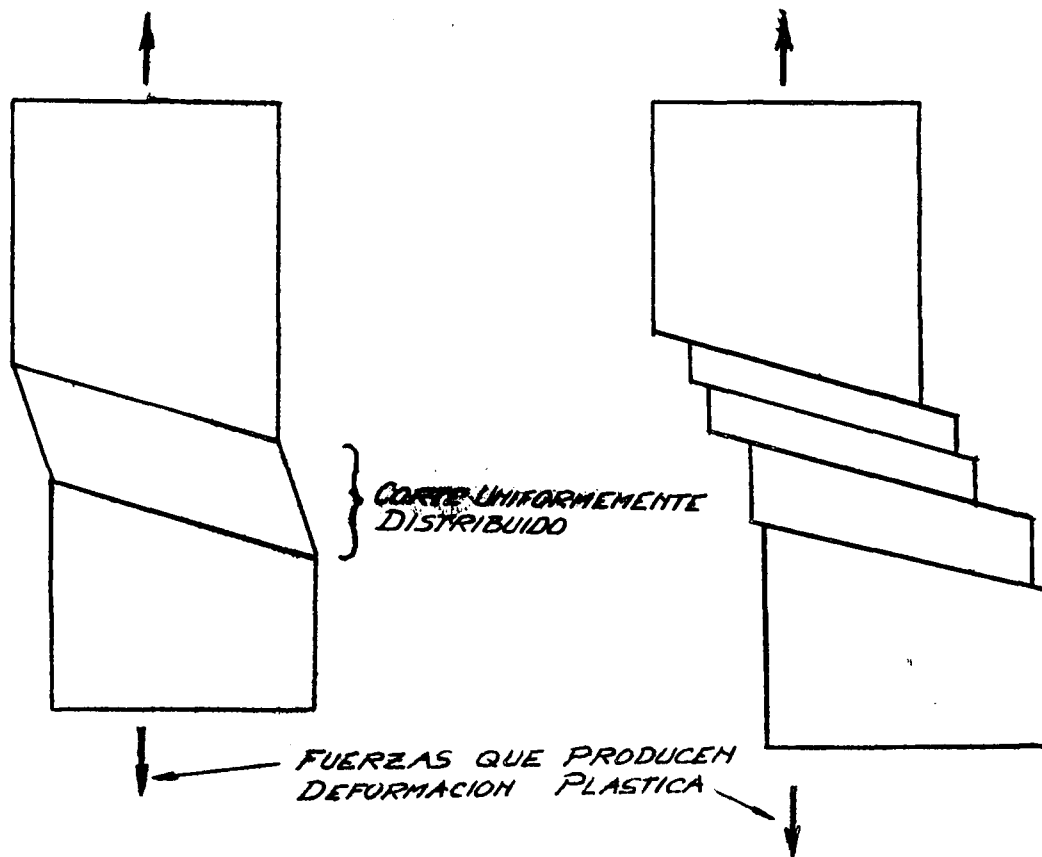


Fig. 1

Fig. 2

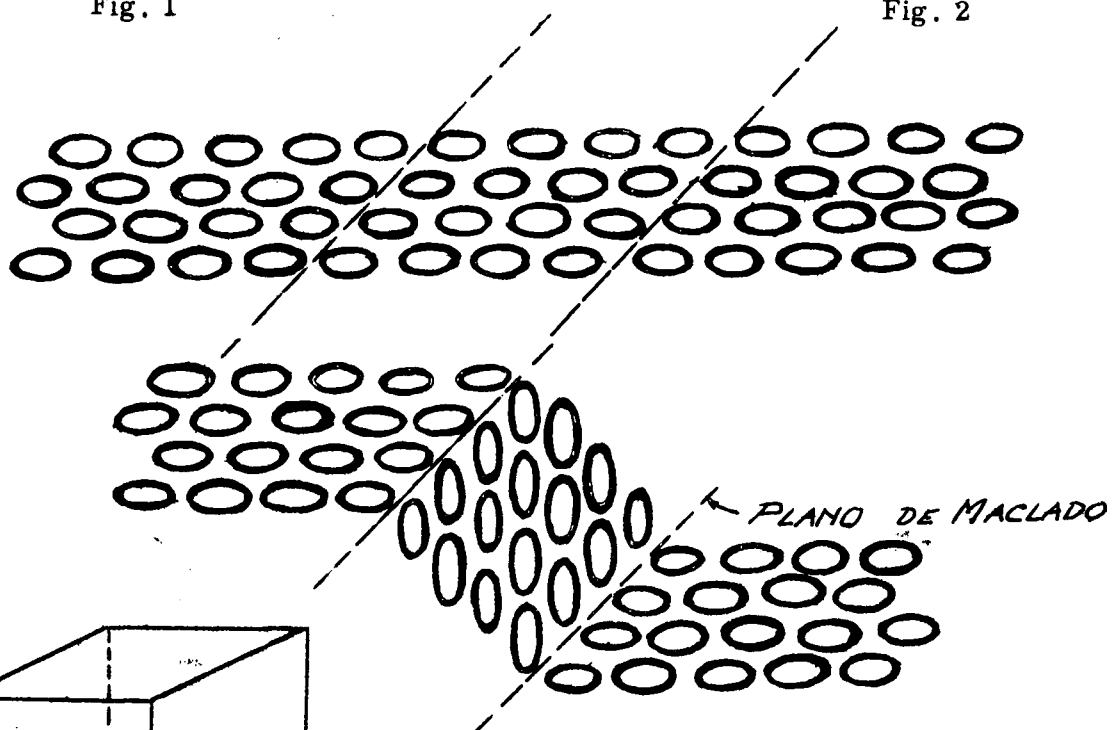


Fig. 3

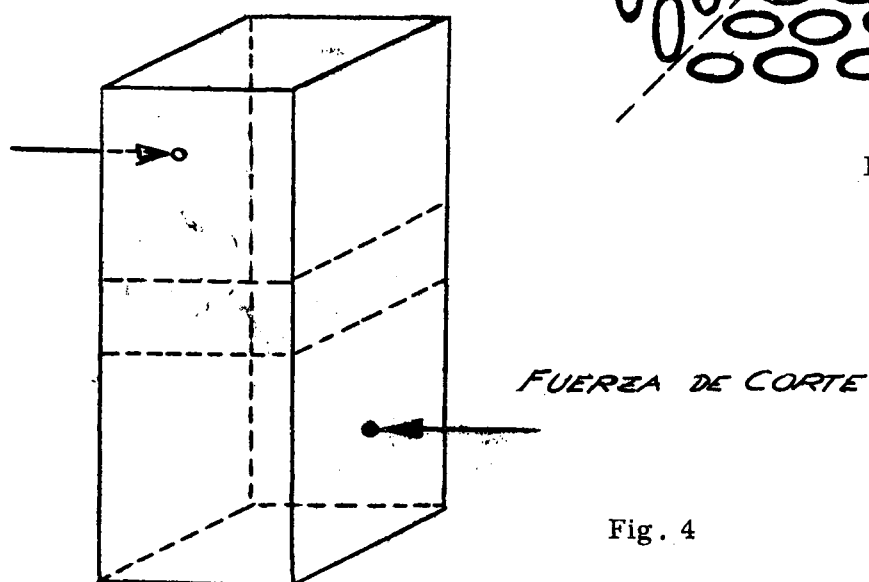


Fig. 4

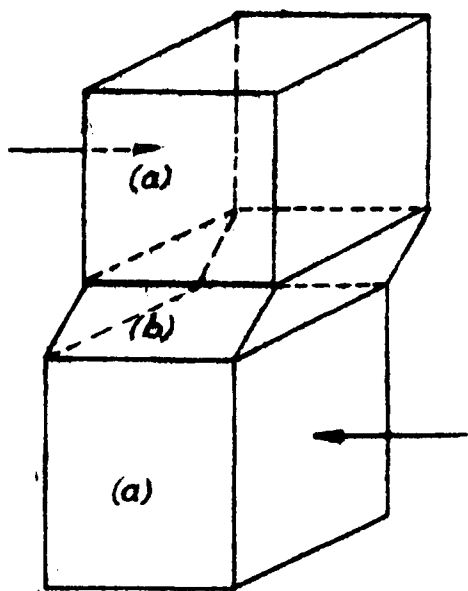


Fig. 5

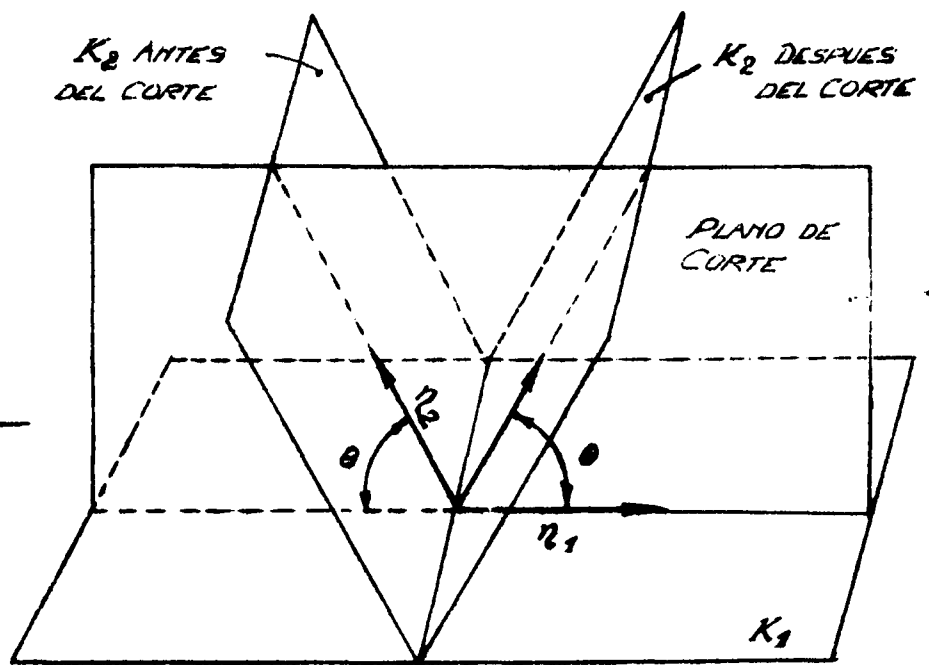


Fig. 7

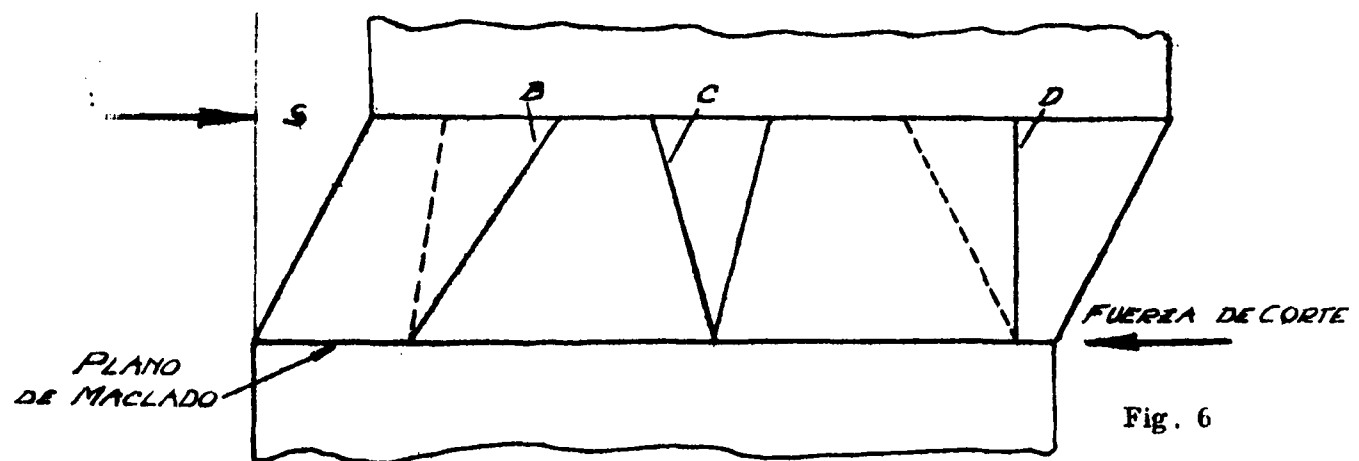


Fig. 6

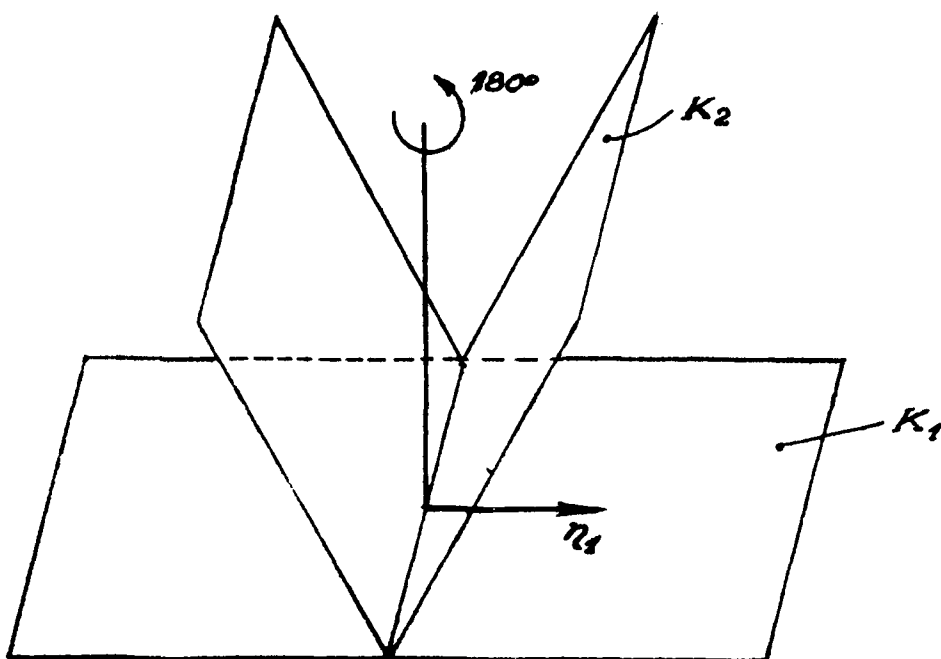
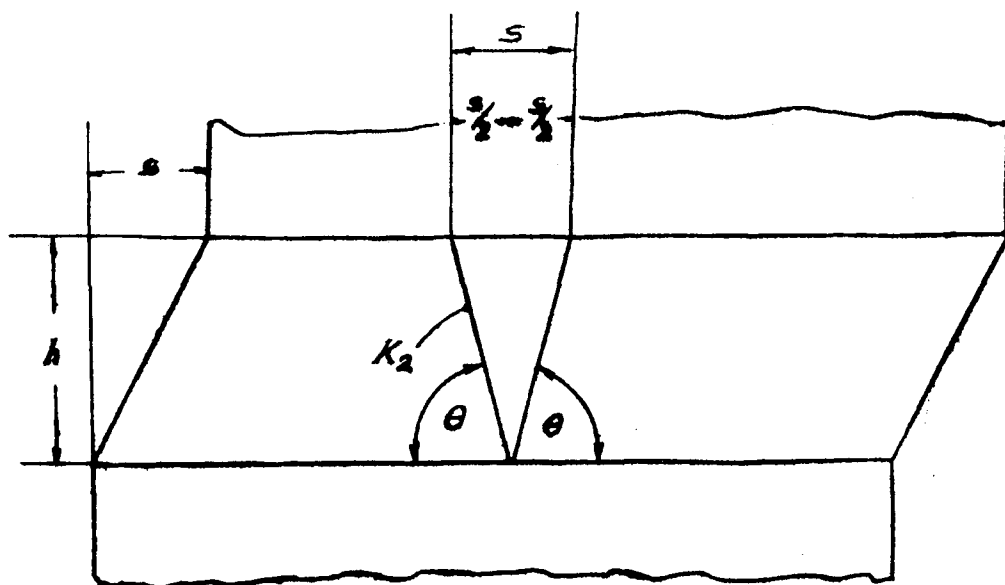


Fig. 8



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

$$E_s = \frac{S}{h} = 2 \tan(90 - \theta) = 2 \cot \theta$$

$$E_s = 2 \cot \theta$$

Fig. 9

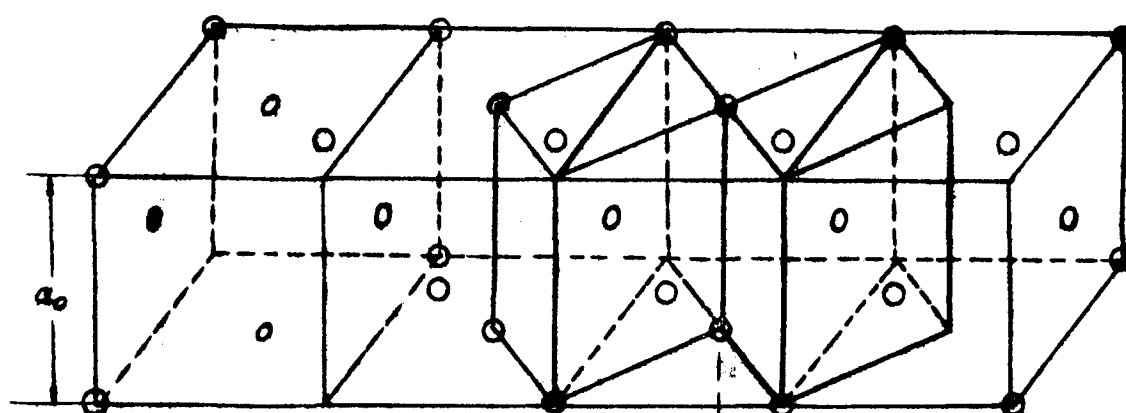


Fig. 10

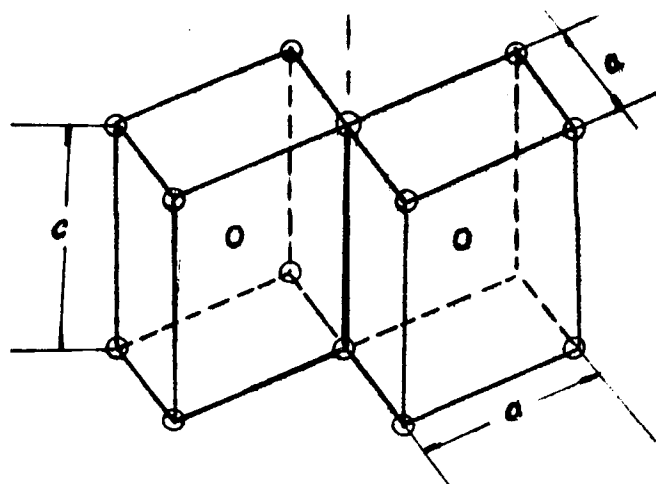
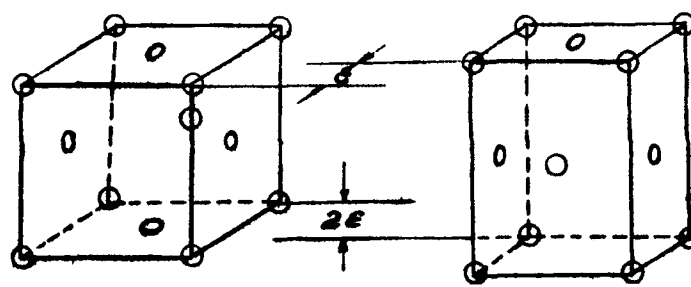


Fig. 11



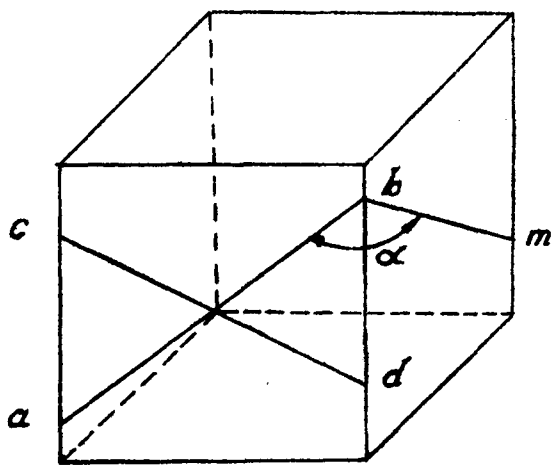


Fig. 12

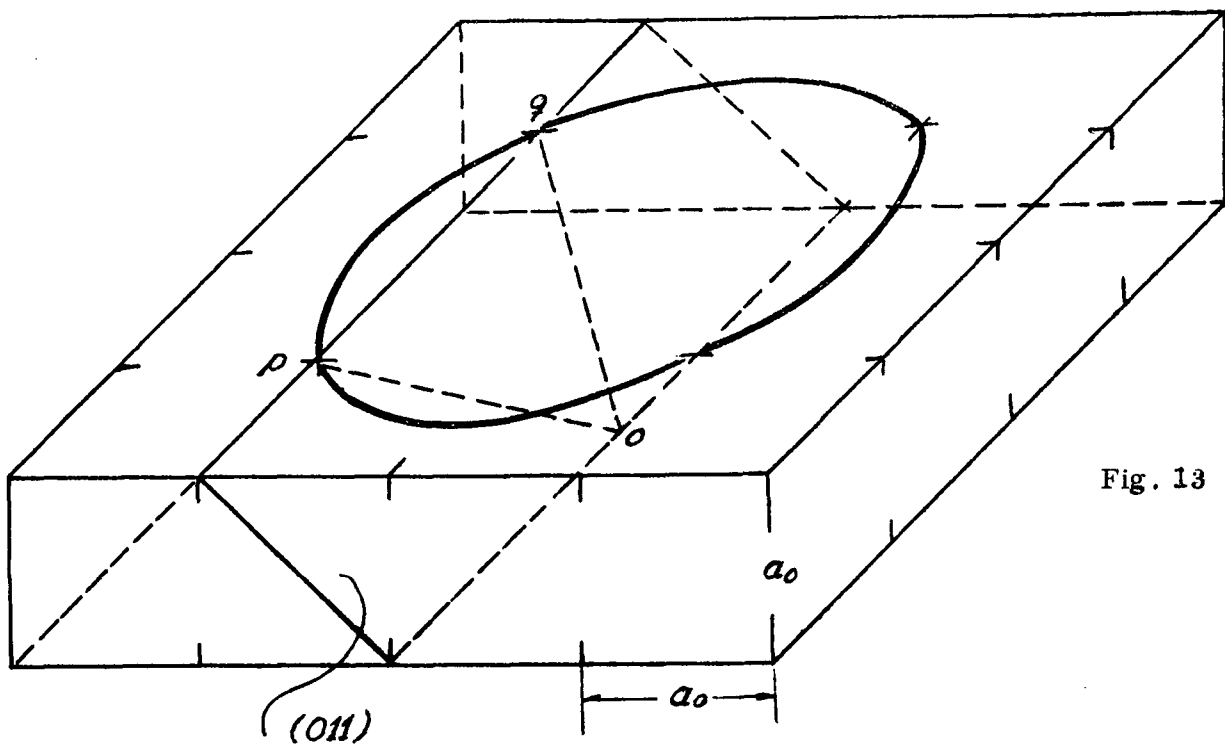
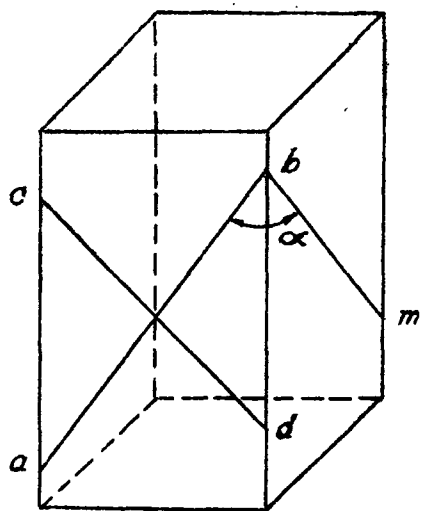


Fig. 13

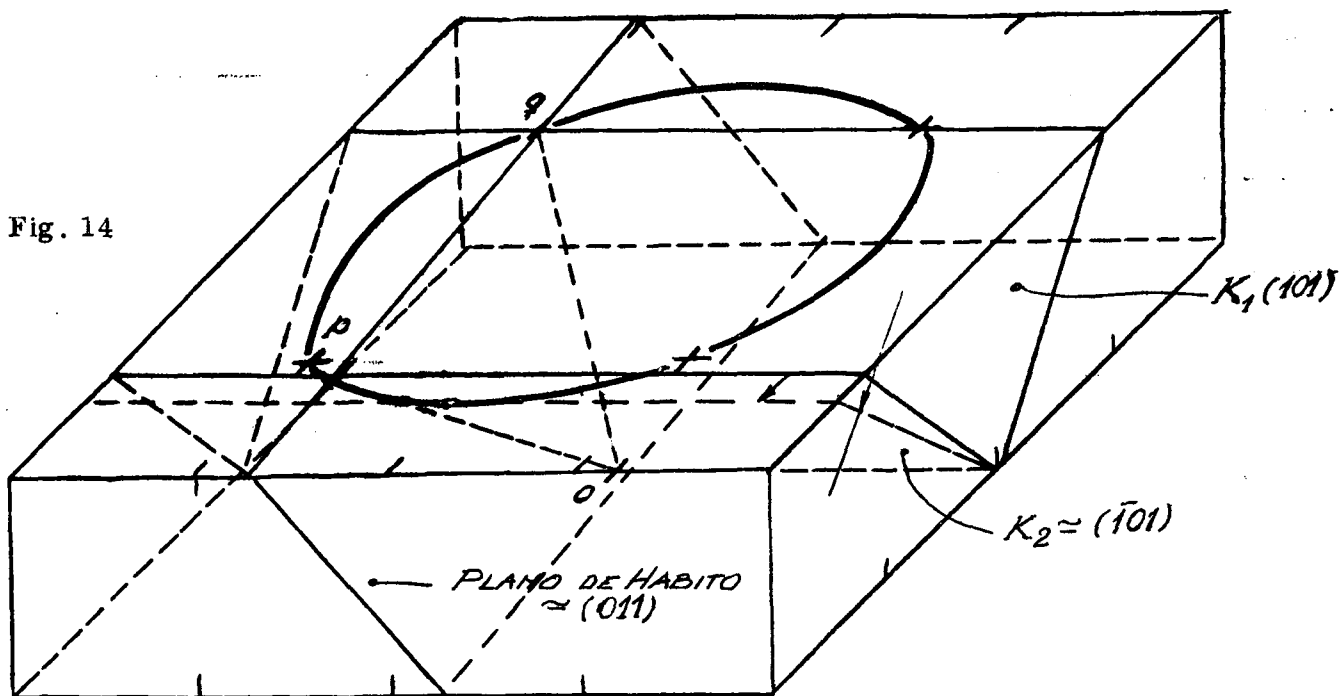


Fig. 14

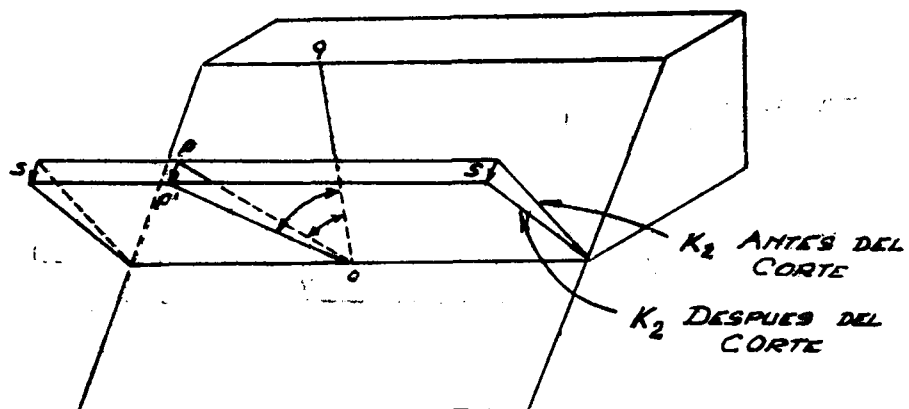


Fig. 15

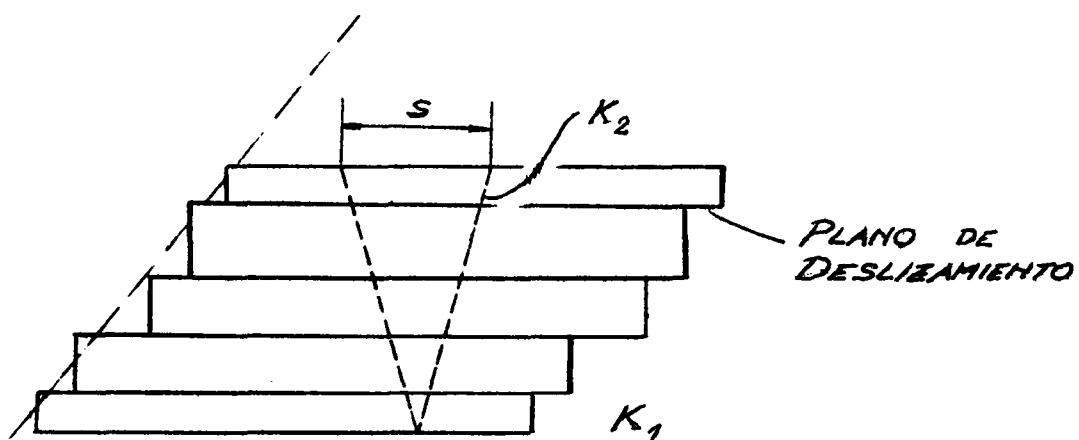


Fig. 16

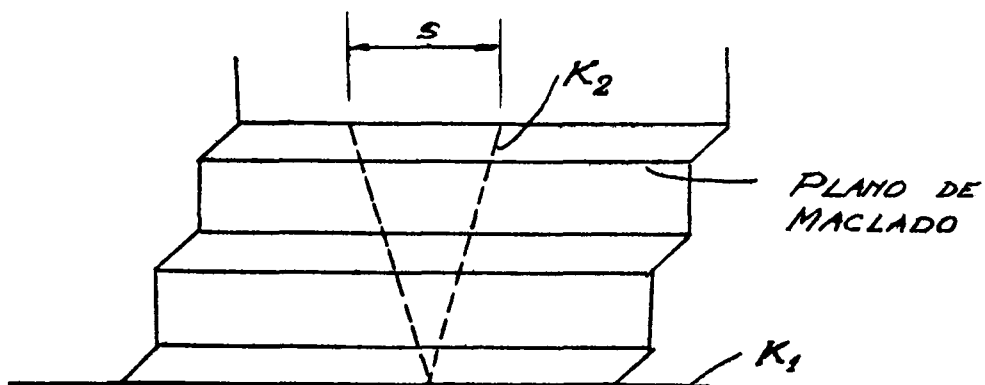


Fig. 17

ATMOSFERAS EN TRATAMIENTOS TERMICOS

OXIDACION Y DECARBURACION

1 - Reacciones de metales y aleaciones con el medio ambiente

La mayoría de los metales se encuentran en la naturaleza en forma de combinaciones, generalmente óxidos o sulfuros. Esto ocurre porque esos metales se combinan con el O_2 y el S con una disminución de energía libre. La diferencia de energía libre entre una mezcla de un metal y O_2 y una combinación de los dos elementos es un buen criterio termodinámico para medir la tendencia a la oxidación del metal. Si un metal y el óxido de otro reaccionan, el oxígeno se unirá al metal cuyo óxido tenga un valor más negativo de ΔG (variación de energía libre).

2 - Velocidad de oxidación

La velocidad de oxidación de una superficie metálica expuesta al aire depende de la velocidad de acceso mutuo de los átomos de metal y de oxígeno, lo que a su vez depende de la estructura de la película de óxido que se haya formado.

En el instante en que se ponen en contacto metal y O_2 , empieza a formarse una película de óxido. Su crecimiento está controlado por la velocidad con que difunden a través de ella los iones del metal o del O_2 . Como el desarrollo de esa película restringe el proceso de oxidación, la velocidad de crecimiento ($\frac{dx}{dt}$) es una función inversa de su espesor x :

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = f\left(\frac{1}{x}\right)$$

Se demuestra que esa función es una constante, tal que:

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{1}{x} \Rightarrow x \, dx = k \, dt$$

o bien

$$x^2 = 2 \, k \, t$$

donde k es llamada constante de corrosión y depende de la temperatura, del coeficiente de difusión y de la presión parcial de O_2 .

Si la película se mantiene adherida y no se agrieta ni alabea, puede ser completamente protectora y su crecimiento sigue la ley parabólica anterior.

Muchas veces suele detenerse el crecimiento cuando la película alcanza un espesor para el que todavía es transparente, por lo que el metal aparentemente no se oxida. Por ej.: Al, Pb, Ni, Cu, Cr, Sn.

Hay ciertos metales cuya película de óxido no los protege como en el caso anterior. Suele ocurrir que el volúmen específico del óxido es menor o mayor que el del metal. Si la relación de volúmenes específicos (relación de Pilling-Bedworth). $\frac{V_{\text{óxido}}}{V_{\text{metal}}} < 1$, el óxido no puede cubrir completamente al metal y tiende a no ser adherente. La oxidación progresa frecuentemente según una ley lineal, es decir a velocidad constante. Cuando la relación de Pilling-Bedworth es $\frac{V_{\text{óxido}}}{V_{\text{metal}}} \gg 1$, el óxido es demasiado voluminoso y tiende a descascararse, por lo que también se produce oxidación continua.

3 - Efecto de la temperatura

La velocidad de oxidación generalmente aumenta al aumentar la temperatura.

Esto es de esperar, ya que el control del proceso corresponde a difusión. Un segundo tipo de influencia de la temperatura ocurre cuando el óxido que se produce es volátil y se "escapa" de la superficie en lugar de protegerla.

4 - Oxidación de aleaciones

Hay dos casos importantes que merecen citarse i) aquel en el cual el metal solvente se oxida y ii) aquel en el cual el solvente no se oxida.

En el primer caso la adición de pequeñas proporciones de un elemento puede permitir la formación de una capa que proporciona una buena protección a toda la aleación. Un ejemplo es el de los aceros inoxidables, en los que un contenido de cromo superior al 8% permite la formación de una película muy protectora de óxido de cromo.

En el segundo caso se forman partículas de óxido del metal que se encuentra disuelto en la matriz metálica de la solución sólida. Sólo puede producirse si a) no aparece película protectora ya que es consecuencia de la difusión de oxígeno desde la superficie hacia el interior (la penetración aumenta proporcionalmente a la raíz cuadrada del tiempo) y b) el óxido del metal disuelto es más estable que el del metal solvente.

Se ha encontrado que la oxidación interna altera las propiedades de la aleación. En ciertos casos, por ejemplo, se consigue máxima resistencia a la deformación por una distribución de muchas partículas de óxido de tamaño muy pequeño.

5 - Carburación y decarburación

Una fase gaseosa adyacente no sólo puede reaccionar con un metal para formar óxido, sino que también puede producir un cambio de composición en la aleación. El caso más importante es la variación del contenido de C de capas

próximas a la superficie de una pieza de acero cuando se calienta en una atmósfera de determinada composición. Los cambios pueden producirse en cualquier dirección.

6 - Carburación (cementación)

La incorporación de C a una capa superficial de acero es un método muy utilizado para producir una superficie dura sobre un núcleo tenaz. El C puede incorporarse al acero mediante un tratamiento a temperatura, durante el que se produce la descomposición de una combinación, frecuentemente CO_2 o CH_4 . La distribución del C en el acero se produce durante el tratamiento por difusión. El contenido de C en la superficie y en sus proximidades se puede incrementar hasta un valor suficiente como para obtener una capa martensítica dura después de un adecuado tratamiento térmico. La profundidad de la capa depende del tiempo y de la temperatura del tratamiento de incorporación de C.

7 - Decarburación

Si la atmósfera no contiene C, pero es oxidante o reductora, el C de la superficie se combina con el O_2 o el H_2 para formar monóxido de C o hidrocarburos, reduciéndose así el contenido de C del acero. El carbono del interior de las piezas tratadas difunde hacia la superficie para disminuir el gradiente de concentración producido por dicha pérdida y el resultado es la formación de una capa superficial con un bajo contenido de C.

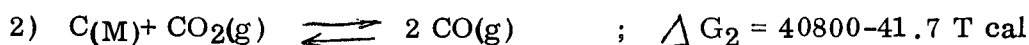
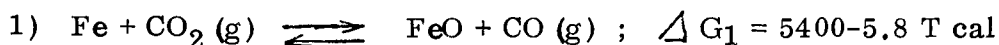
Tal capa es más blanda que el resto del acero, especialmente después de un tratamiento térmico de templado.

8 - Control de tratamientos térmicos

Mediante ejemplos vamos a analizar cómo, variando la atmósfera es posible que un acero, sometido a un tratamiento térmico, sufra distintos procesos. Es decir, sea carburizado, decarburizado o no altere su composición.

a) Consideremos primero el proceso de decarburización en una atmósfera de monóxido y dióxido de C a una temperatura de 1050°C .

Las reacciones que se producen son :



donde ΔG_i es la variación de energía libre que acompaña al proceso.

A 1050°C resulta $\Delta G_1 = 2220 \text{ Cal}$ y $\Delta G_2 = 14400 \text{ Cal}$

La relación $\left(\frac{a_{\text{CO}}}{a_{\text{CO}_2}}\right)$ en equilibrio con Fe puro y OFe a esa temperatura puede obtenerse a través de la constante de equilibrio para la reacción (1).

$$K = \frac{a_{\text{CO}} a_{\text{FeO}}}{a_{\text{Fe}} a_{\text{CO}_2}} = \frac{a_{\text{CO}}}{a_{\text{CO}_2}} \quad (*)$$

$$\text{además } \ln K = \ln \left(\frac{a_{\text{CO}}}{a_{\text{CO}_2}} \right) = \ln \left(\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \right) = - \frac{\Delta G_1}{RT}$$

donde p_i es la presión parcial del gas en cuestión

$$\therefore \ln \left(\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \right) = 0.366 \quad \text{y} \quad \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = 2.32$$

Como la presión total $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$ es $p_{\text{CO}} = 0.7 \text{ atm}$ y $p_{\text{CO}_2} = 0.30 \text{ atm}$

Cuando un acero es sometido a un tratamiento térmico a 1050°C en una atmósfera tal que $\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = 2.32$ sufre decarburación, formándose simultáneamente una capa de óxido de espesor x_o .

(*)

En una solución ideal la presión parcial de vapor de c/componente es proporcional a su fracción molar (x). En estas condiciones el potencial químico de una sustancia puede escribirse :

$$\mu_1 - \mu_2 = RT \ln \frac{p_1}{p_2} = RT \ln \frac{x_1}{x_2}$$

En soluciones reales las desviaciones de este comportamiento ideal pueden ser muy grandes y es necesario hacer correcciones a esas ecuaciones. Una manera de llevarlas a cabo es la de mantener su forma simple y multiplicar las concentraciones por coeficientes que tienen en cuenta esas desviaciones de la linealidad. La ecuación anterior se escribe :

$\mu_1 - \mu_2 = RT \ln \frac{f_1 x_1}{f_2 x_2}$, donde f_1 y f_2 son los coeficientes de actividad de la sustancia en la solución considerada. El producto del coeficiente de actividad y la concentración es llamada actividad (a) de la sustancia. Esta cantidad es formalmente definida por la ecuación $\mu_A - \mu_A^0 = RT \ln a_A$, donde μ_A^0 es el potencial químico de A cuando su actividad es 1. Es el estado standard de la sustancia.

b) Supongamos ahora un tratamiento térmico a 1050°C , en el cual exigimos que no se forme capa de óxido sobre la superficie del acero (en la práctica siempre se forma una película de óxido). De las reacciones 1) y 2), es esta última la que se va a producir. La actividad del C ** (que corresponde al equilibrio con la atmósfera) para la misma atmósfera del caso a) es :

$$\ln \left(\frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} a_{\text{C}}} \right) = - \frac{\Delta G_2}{RT} = 2.38 \quad \text{y} \quad a_{\text{C}} = 6.8 \times 10^{-3} \text{ (referida al grafito)}$$

Esta actividad del C varía con la concentración y temperatura según la ecuación :

$$\ln a_{\text{C}} = \ln \frac{N_{\text{C}}}{1 - N_{\text{C}}} + \frac{2207}{T} - 0.64^{(3)}, \text{ donde } N_{\text{C}} \text{ es la fracción molar de C y } T \text{ la temperatura absoluta.}$$

Reemplazando se obtiene $N_{\text{C}} = 6.2 \times 10^{-4}$ ó $C_{\text{S}} \approx 0.01\%$ en peso de C. Este valor de C_{S} es la concentración de C en la superficie del acero en contacto con la atmósfera. Es constante y queda determinado una vez fijada la atmósfera de trabajo.

c) Es posible calentar una aleación a 1050°C sin que sufra decarburación, si la atmósfera es correctamente buscada para estar en equilibrio con el contenido de C en aleación.

Consideremos una aleación de 0.85% de C. Esto corresponde a una fracción molar de 0.042 . De acuerdo con (3) resulta, a 1050°C una actividad $a_{\text{C}} = 0.58$.

La relación de presiones es :

$$\frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} a_{\text{C}}} = 240 \quad \text{y} \quad \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = 240 \times a_{\text{C}}$$

Como $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 1$ atmósfera, la composición de la atmósfera requerida es:

$$p_{\text{CO}} = 0.993 \text{ atm. y } p_{\text{CO}_2} = 7 \times 10^{-3} \text{ atm.}$$

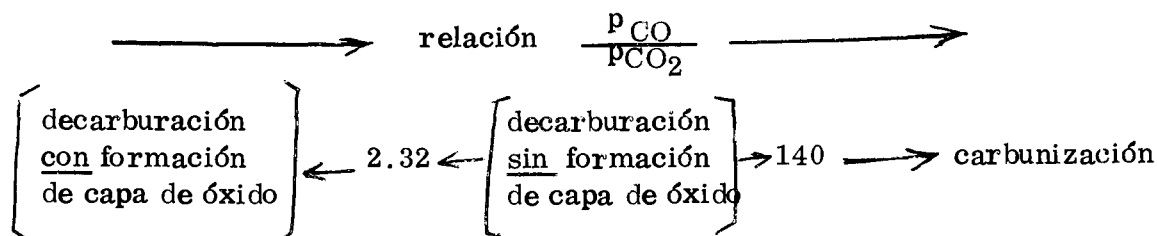
$$\text{y } \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = 140$$

Analicemos el primer valor de relaciones de presiones parciales de la atmósfera $\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = 2.32$. Si esa relación es < 2.32 , es la $p_{\text{CO}_2} > p_{\text{CO}_2}^{\text{equilibrio}}$ equilibrio y la reacción 1) se desplazará hacia la derecha. Si $\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} > 2.32$, la reacción 1) se desplazará hacia la izquierda.

**

A pesar de ser sólido no puede considerarse igual a 1 porque la concentración de C en la aleación es muy baja.

Analizando de la misma forma la relación $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} = 140$, la reacción 2) se desplazará para un lado o para otro y, sintetizando tendremos :



9 - Cálculo de la profundidad de decarburación

Consideremos un acero de bajo contenido de C en una atmósfera decarburante. Tal como se analizó antes, el acero es continuamente oxidado para formar una película de FeO, mientras que el C es oxidado para formar los gases CO y CO₂, que, pasando por la película supuesta permeable, escapan a la atmósfera. El contenido de C en la interfase película-metal puede calcularse en base a los ejemplos anteriores y el perfil de contenido de carbono es el mostrado en la fig.1. Las distancias (x) son medidas desde la superficie original del metal, y la posición de la interfase película-metal está en la posición x₀ a t₀. Esto significa que la oxidación ha consumido un espesor x₀ de metal durante ese tiempo t₀.

Para calcular la profundidad de decarburación es necesario analizar la distribución de C resolviendo la 2da. ley de Ficks

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \text{ para } x > x_0 \quad (i)$$

con las condiciones : C = C₀ para x > 0 a t = 0 (ii)

C = C_s para x = x₀ a t > 0 (iii)

(ii) indica que la concentración de C es uniforme en el instante inicial y (iii) indica que la concentración de C en la interfase es constante.

Se supone que la decarburación no se extiende hasta el centro del espécimen, que el coeficiente de difusión del C en austenita es constante e independiente de la composición y que no hay difusión en borde de grano. Bajo estas condiciones, la solución a (i), (ii) y (iii) es :

$$\frac{C_0 - C}{C_0 - C_s} = \frac{\text{erfc} \left[\frac{x/2}{\sqrt{\frac{k_c}{2D}}} \right]}{\text{erfc} \left[\frac{x_0/2}{\sqrt{\frac{k_c}{2D}}} \right]} \quad \text{donde } k_c = \frac{x_0^2}{2t_0} \text{ es la constante}$$

de corrosión, $\text{erfc} = 1 - \text{erfc}$, D el coeficiente de difusión del C en Fe, x la profundidad y t en tiempo para el cual, en x la concentración de C es C.

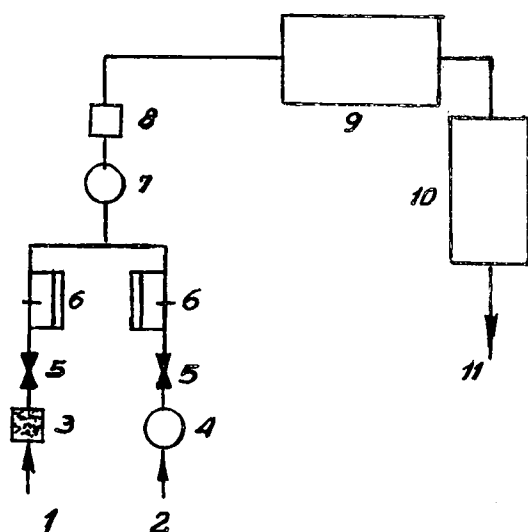
Metalográficamente se encuentra que el límite interior de la zona decarburada está en la posición donde el contenido de C es 92.5% del contenido original, es decir corresponde a una posición x⁺ para la cual c = c⁺ = 0.925 C₀. La profundidad de decarburación es, por lo tanto :

$$d = x^+ - x_0 = x^+ - \left(2 k_{ct} \right)^{\frac{1}{2}}$$

10 - Atmósferas protectoras para usar en tratamientos térmicos de metales y aleaciones

Las atmósferas más comunmente usadas en hornos de tratamientos térmicos se pueden agrupar en 4 tipos : atmósferas inertes, atmósferas de amoníaco disociado; atmósferas exotérmicas y atmósferas endotérmicas.

Por la facilidad de obtención y por el bajo costo, las dos últimas son las más usadas en los casos de tratamientos de volúmenes considerables ya sea de materiales ferrosos o no ferrosos; ambas se pueden obtener a partir de combustibles tales como : gas natural, gas de alumbrado, propano, butano, etc. El caso más común es el empleo de gas natural, y un esquema de los aparatos para la producción son los siguientes :



Generador de gas exotérmico

- 1 entrada de aire
- 2 entrada de gas
- 3 filtro de aire
- 4 regulador de presión de gas
- 5 llaves de regulación
- 6 medidores de caudal
- 7 bomba
- 8 protección de retroceso de llama
- 9 cámara de combustión
- 10 enfriador
- 11 salida del gas a purificadores y/o hornos

Generador de gas endotérmico

- 1 a 8 ídem que para el generador anterior
- 9 cámara de combustión
- 10 cámara del catalizador
- 11 calefactores
- 12 salida del gas al refrigerante

En cuanto a su producción, la diferencia entre estos dos tipos de atmósfera está dada por la relación aire/gas, que cuando es alta dá origen a las atmósferas exotérmicas, y cuando es más baja a las endotérmicas. En este caso la reacción necesita más calor que el que genera ella misma, calor que se suministra a la cámara del catalizador, de aquí el nombre de atmósfera endotérmica.

Los valores de la relación aire/gas varían según el gas que se utilice y como ejemplo tenemos, para gas natural, entre 2,4 y 3,5 para producir gas endotérmico y entre 6 y 10 para gas exotérmico rico y pobre respectivamente.

La atmósfera que se obtiene es de una composición aproximada a la siguiente:

gas exotérmico : 5 - 11,5 % de CO_2 ; 10 - 0,7 % de CO ; 15 - 0,7 % de H_2 ;
1 - 0 % de CH_4 ; 69 - 87,1 % N_2 .

gas endotérmico : 0 - 2 % de CO_2 ; 20 - 17 % de CO ; 38 - 28 % de H_2 ;
0,5 - 0 % de CH_4 ; 41,5 - 53 % de N_2 .

El punto de rocío del gas endotérmico varía entre $-23,3^\circ\text{C}$ y saturación. La atmósfera exotérmica si no se purifica y deseca estará saturada de H_2O . Purificada y seca puede llegar a tener 98,6 % N_2 y un punto de rocío de -40°C .

Las atmósferas exotérmicas son neutras o reductoras según la relación de combustión aire/gas. Se emplean generalmente en la zona rica para recocidos brillantes de acero de bajo C y en la zona pobre para los metales no ferreos. No es explosiva. No se puede usar donde hay peligro de decarburación.

El gas endotérmico es reductor. Se aplica en tratamientos térmicos de aceros, principalmente en la restauración de C en piezas decarburadas. Se puede elevar su potencial de C enriqueciéndolo con propano por ejemplo. Tiene como inconveniente que forma mezclas explosivas con el aire, es muy tóxico y al enfriarse deposita carbono sobre las superficies. No obstante es muy apropiado para recocidos y temple de aceros al carbono.

Control de atmósferas

Para poder utilizar la atmósfera adecuada a cada tratamiento; lo que interesa saber es la actividad de la misma (por ejemplo: actividad del C o del O_2 para el caso de aceros). Lo mejor en todo caso es el análisis de la composición; conocidos los porcentajes de cada componente y utilizando las ecuaciones de equilibrio respectivos, se calculan los potenciales (de C, H_2 etc.) y se puede predecir en que sentido se van a desplazar las reacciones metal-gas que tienen lugar a la temperatura del tratamiento, por ejemplo si habrá o no decarburación en un acero.

Para el caso de gas endotérmico rico se establece una correlación entre la cantidad de H_2O y el potencial de C del mismo, de manera que una posibilidad de controlar éste es midiendo el punto de rocío.

La mayoría de las plantas industriales utilizan este método para regular sus generadores de atmósfera endotérmica, existiendo aparatos simples para su operación manual, y también dispositivos automáticos que actúan directamente sobre las entradas de gas y aire, y que a la vez mantienen el caudal constante.

Hay una gran variedad de instrumentos para analizar y medir los componentes de una atmósfera; los más comunes son : para H_2O los medidores de

punto de rocío, para CO y CO₂ los analizadores infrarrojo. En la mayoría de los casos no es necesaria la determinación de todos los componentes.

Medidores de Punto de Rocío

Cuando una mezcla de gases con vapor de agua es enfriada hay una temperatura a la cual el vapor de agua empezará a condensar, es decir se alcanza "la saturación" de agua, por aumento de la humedad relativa hasta alcanzar 100%. Un posterior enfriamiento precipitará H₂O. Por definición, esta temperatura, "temperatura de saturación" se denomina punto de rocío.

Correspondiendo a cada Punto de rocío hay una presión de vapor y una densidad de vapor de agua. Usando curvas apropiadas se pueden obtener estos valores partiendo del punto de rocío tomado con un medidor de P.R. (fig.2 y3).

El principio de operación de un medidor de P.R. es simple. El gas a ser analizado se bombea en una cámara de observación a una presión superior a la atmosférica. Dicha cámara se comunica luego, rápidamente, con la atmósfera, resultando una expansión y enfriamiento del gas. Si el enfriamiento es suficiente para reducir la temperatura de la muestra de gas hasta, o por debajo del punto de rocío, el vapor de agua condensará en forma de niebla, esta niebla es fácilmente observable a través de la ventana de observación que tiene la cámara. Por la luz ubicada debajo de la cámara y focalizada en la parte superior de la misma, la niebla aparece como un cono iluminado.

Sucesivas determinaciones indicarán cuál es la presión mínima inicial para producir la niebla, en este caso el enfriamiento alcanza justamente para llegar al punto de rocío.

La temperatura al final de la expansión es mantenida un tiempo tan breve que no es posible medirla, luego debe calcularse por medio de las ecuaciones para una expansión adiabática (dado que se realiza rápidamente)

$$\text{temp. final} = \text{temp. inicial} \left(\frac{\text{Presión final}}{\text{P. inicial}} \right)^{\frac{K-1}{K}}$$

$$\text{donde } K = \frac{\text{calor específico a p. cte.}}{\text{" " a } \sqrt{\text{cte.}}}$$

Para cada gas que se trate el exponente $\frac{K-1}{K} = Q$ será constante y los cálculos anteriores se observan con la utilización de un calculador adecuado provisto con el aparato que se usa para medir el punto de rocío. La operación se reduce a tomar la temperatura inicial y la relación de presiones inicial y final dadas por el aparato, y con estos valores, en el calculador se obtiene directamente el punto de Rocío.

Ejercicios de aplicación

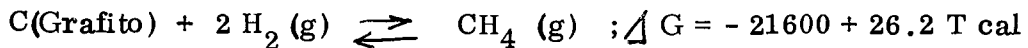
1) Una aleación binaria de Fe-C de composición eutéctica se somete durante unos pocos minutos a una temperatura un poco superior a la de transformación eutéctica pero menor que la de transformación alotrópica $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ de Fe puro en atmósfera decarburante, y luego se enfría lentamente hasta temperatura ambiente. Deducir la microestructura de la zona afectada del acero e indicar la profundidad de decarburación.

2) Un acero conteniendo 0.85 % en peso de C debe ser recocido a 1050°C en una atmósfera de CO y CO₂ tal que : $p_{CO} = 0.70$ atm. y $p_{CO_2} = 0.30$ atm. a esa temperatura. Calcular la máxima duración del tratamiento térmico si el contenido de C no debe ser menor que el 0.15 % en peso a una profundidad de 0.020 in debajo de la superficie (suponer que las reacciones en la superficie son rápidas comparadas con el proceso de difusión de C).

$$D_C \text{ en Fe} = 0.15 \exp. \frac{-32400}{RT} \quad \frac{\text{cm}^2}{\text{seg.}}$$

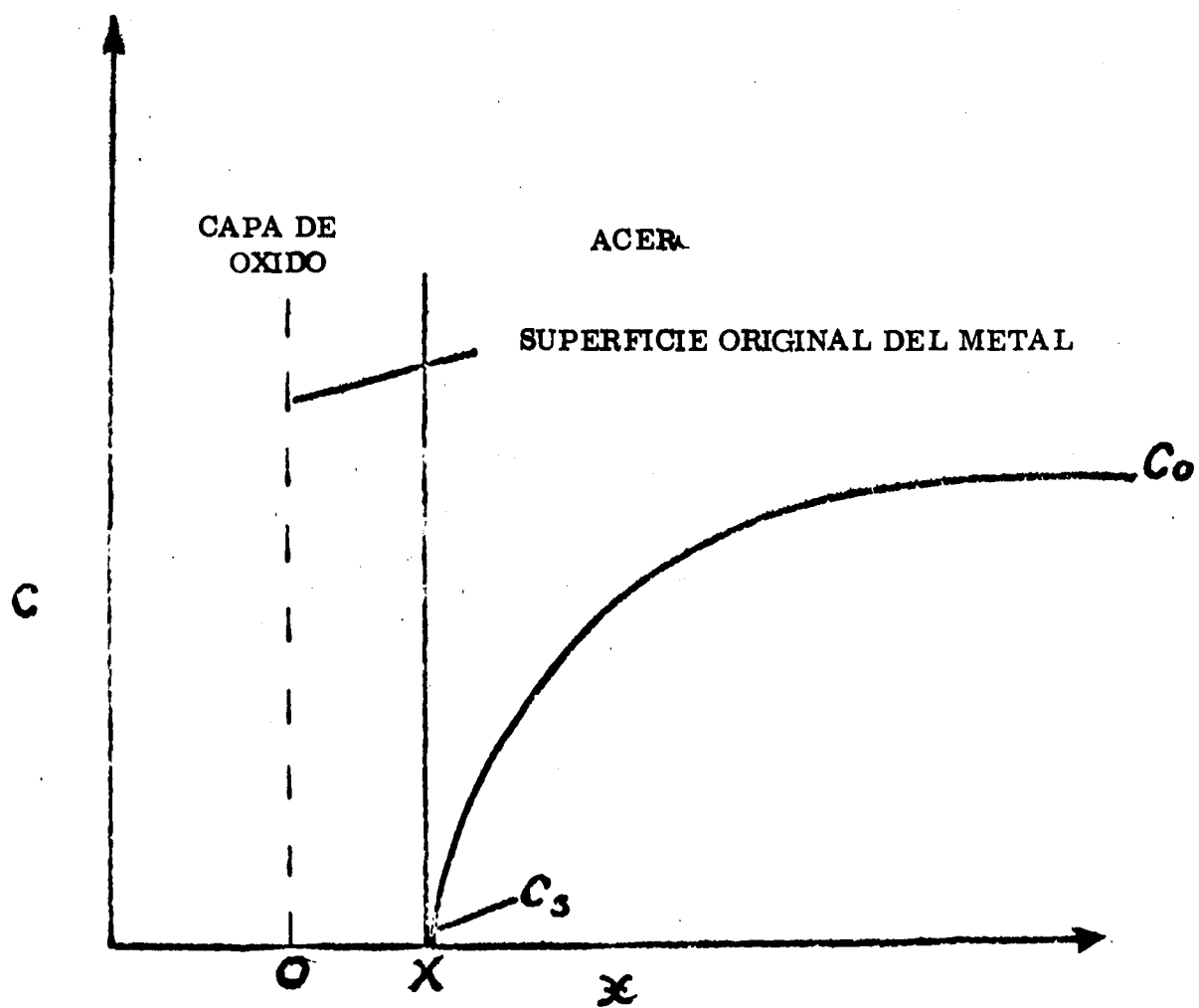
3) Una aleación Fe-C conteniendo 0.4% en peso de C está en equilibrio a 950°C con una mezcla de metano e hidrógeno a una atmósfera de presión conteniendo 0.40% de metano por unidad de volumen.

Escribir las presiones parciales del metano e hidrógeno en la atmósfera y calcular la actividad de C en la aleación referida al grafito como estado standard. Calcular la mezcla de monóxido y dióxido de C que estaría en equilibrio con el contenido de C de la aleación a la misma temperatura.



BIBLIOGRAFIA

- 1 - N.BIRKS, Termodinámica metalúrgica - Quinto Curso Panamericano de Metalurgia.
- 2 - N.BIRKS, The mechanism of decarburisation
- 3 - Metals Handbooks -Vol.2- Heat treating, cleaning and finishing
- 4 - VAN VLACK, Elements of materials science
- 5 - B.CHALMERS, Metalurgia Física
- 6 - A.G.HOTCHKISS and H.M.WEBBER, Protective Atmospheres-Wiley-New York 1953
- 7 - IVOR JENKINS, Controlled atmospheres for the heat treatment of metals - Chapman and Hall - Londres 1946
- 8 - Controlled Atmospheres, A.S.M. Simposium - Cleveland, Ohio 1942
- 9 - C.J.SMITHELLS, Controlled atmospheres for heat treatment. Metals Reference Book - Butterworths, Londres 1962
- 10 - ASM Committe on Gas Carburizing - 1946 Metals Park (Ohio)ASM
- 11 - Metal Handbook 1948



MODELO PARA DECARBURIZACION

FIGURA 1

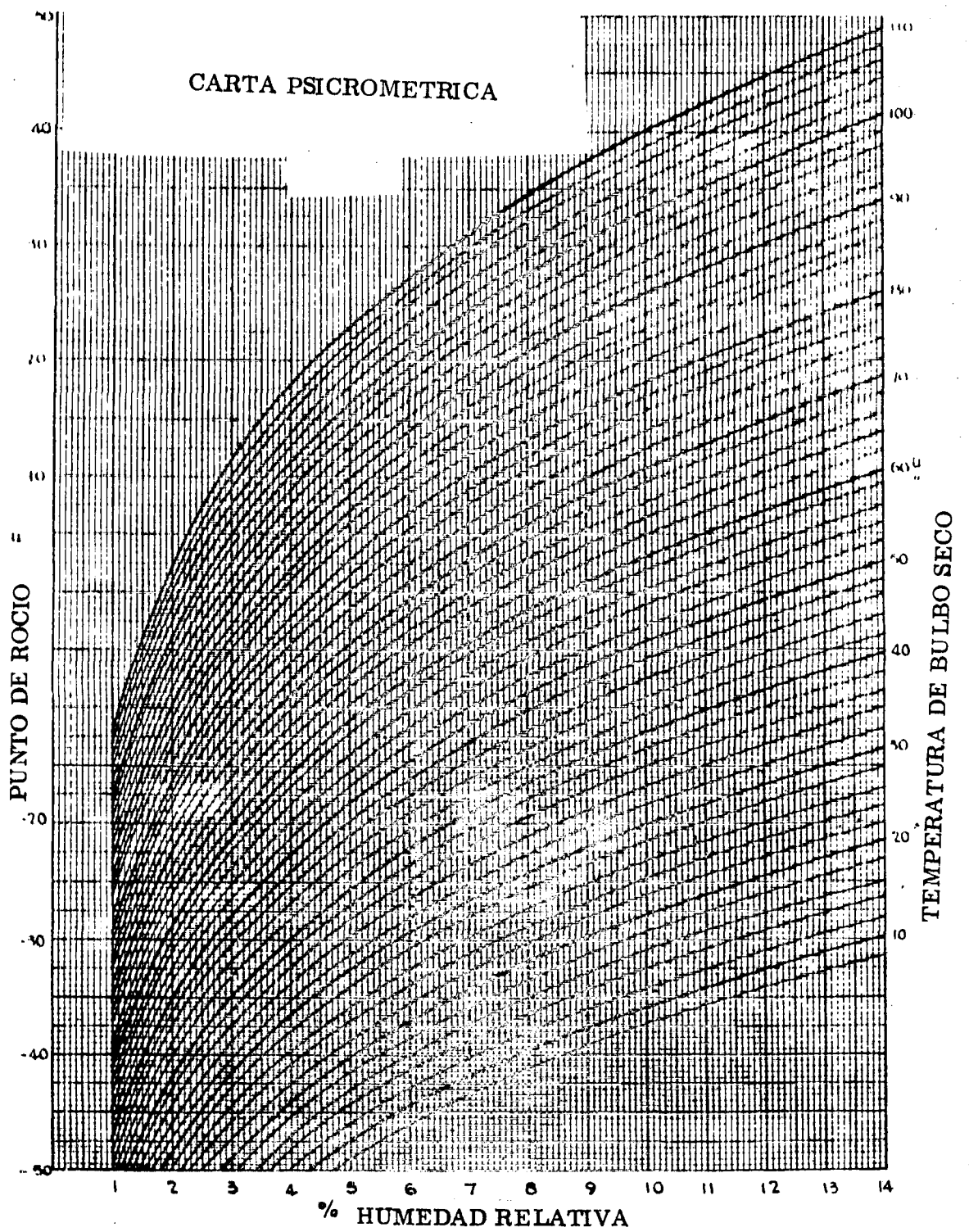


Fig. 2

CARTA PSICROMETRICA

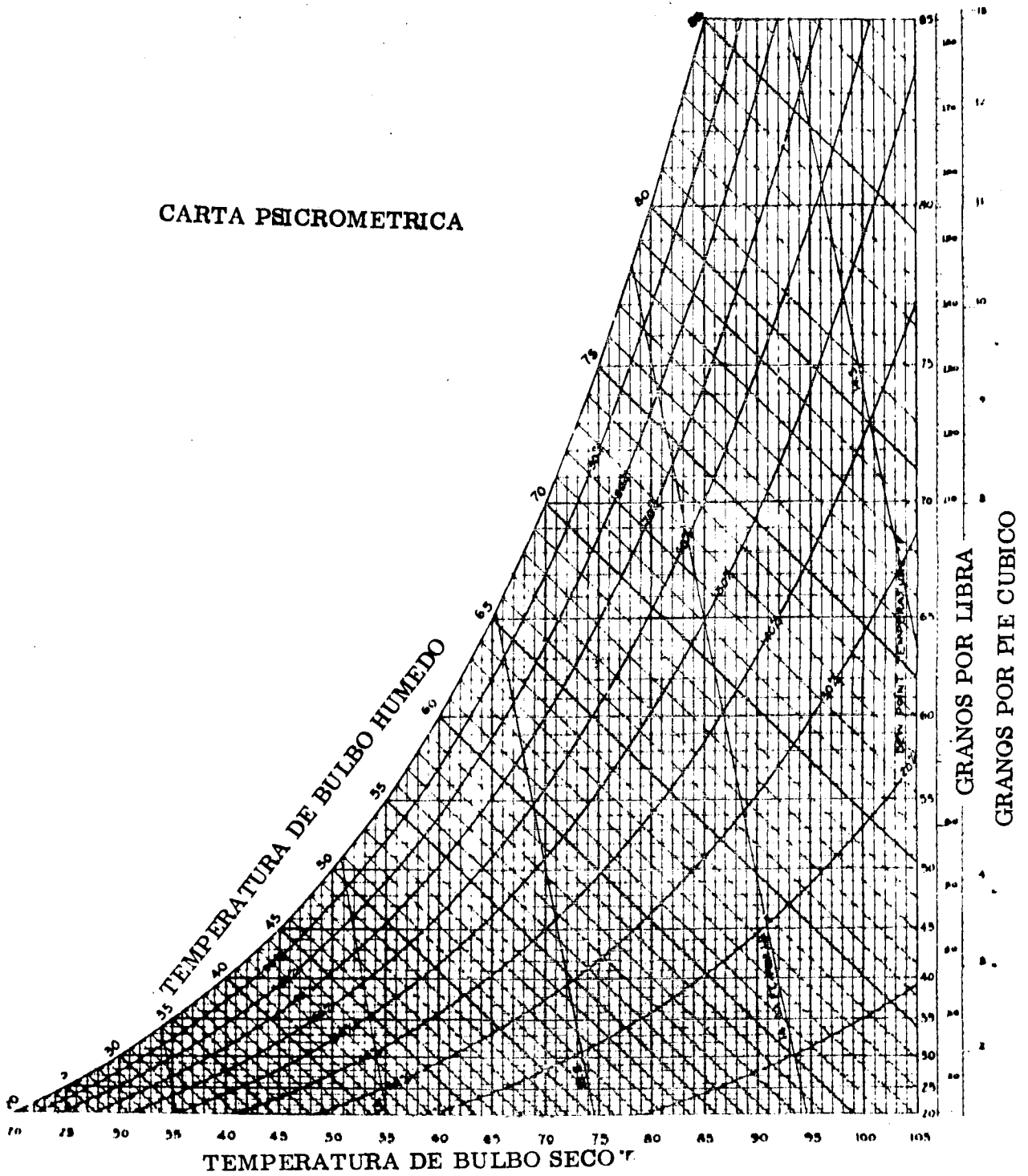


Fig. 3

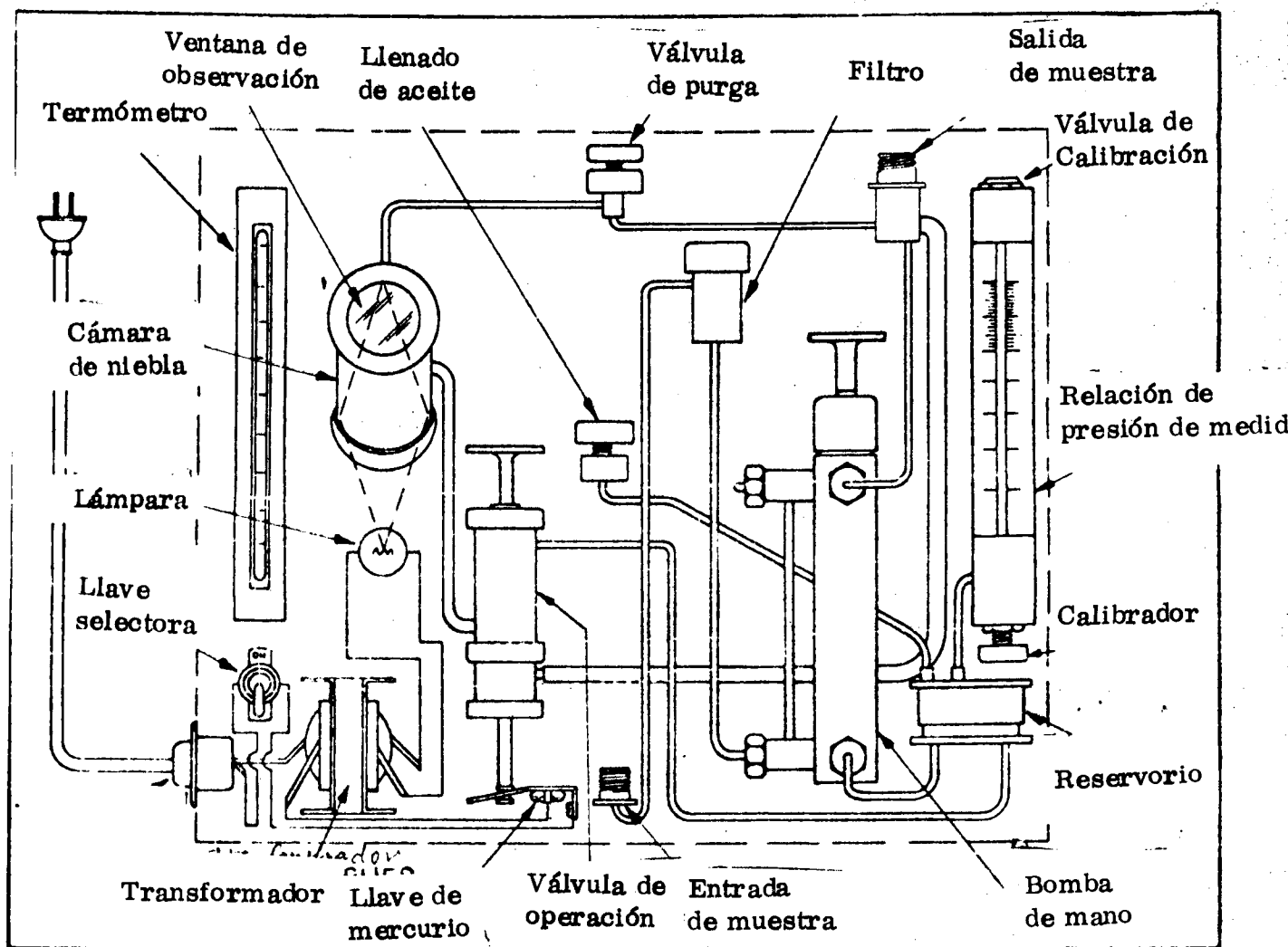


DIAGRAMA ESQUEMATICO

FIG 4