

Diagramas y transformaciones de fase

4. Estructura de los sistemas metálicos

M^a Concepción Merino Casals

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.
Facultad de Ciencias Químicas. Ciudad Universitaria 28040 Madrid
cmerinoc@quim.ucm.es

Resumen: Se plantea el significado e importancia de la microestructura. Se explican los distintos tipos de interfases que pueden existir en los sólidos metálicos tanto las sólido/vapor como las sólido/líquido o las interfases entre sólidos. Se justifica la importancia de los límites de grano en la microestructura y en consecuencia en las propiedades de los sólidos. Al someter al sólido a tratamientos térmicos se producen modificaciones en la microestructura como el crecimiento de grano. Este crecimiento puede estar controlado por la difusión o por la interfase. Se establecen las características de las diferentes interfases que entre sólidos, interfases coherentes, semicoherentes e incoherentes. Se justifican las condiciones de formación de los precipitados así como el crecimiento de dichos precipitados por activación térmica.

Palabras clave: Microestructura. Límites de grano. Crecimiento de grano. Interfases coherentes, semicoherentes e incoherentes. Formación y crecimiento de precipitados.

INTRODUCCIÓN

La microestructura de un metal puro o aleación es la imagen de la forma de disponerse las fases y son casi siempre termodinámicamente inestables. Para cada aleación hay sólo una estructura completamente estable. Existe por tanto un número infinito de posibles microestructuras inestables.

Es de resaltar que las mejores propiedades se obtienen, normalmente, con estructuras más o menos inestables correspondiendo a la estructura a que se llega combinando tratamientos térmicos o termomecánicos, propiciando los fenómenos de difusión atómica, deteniéndola por temple, promoviéndola por revenido o interrumpiéndola, una vez lograda la microestructura óptima.

Cuando hablemos de microestructura nos referimos a los detalles o hechos estructurales de un sólido, cuyas dimensiones están entre la distancia interatómica (0,3 nm) y el tamaño propio de una muestra o probeta (mm o cm).

En una microestructura se puede identificar la estructura cristalina, el tamaño del grano, la naturaleza, tamaño, forma y disposición de las fases, las superficies interfases, la composición, etc.

Cuando se ha logrado una microestructura conveniente hemos de conocer su estabilidad debido a su tendencia a aumentar la entropía o disminuir su energía libre. Como ejemplo podemos ver el fenómeno de corrosión de los materiales metálicos. A partir de los minerales que se encuentran en la naturaleza, se obtienen los metales contenidos en la mena, que se llevaron a fuerza de energía e ingenio, a su forma elemental, químicamente inestable, y que por el proceso de corrosión tratan de recuperar la forma estable (oxidada).

El sólido metálico

El sólido metálico es un agregado de múltiples cristales (granos) que contienen una o varias fases por lo que es un material policristalino mono o multifásico. Los elementos estructurales que se describen en la microestructura son la naturaleza, número, forma y tamaño relativo de los cristales de cada fase y su disposición relativa o configuración de sólido multifásica.

La razón del estudio de la microestructura es la necesidad de relacionar esta con las propiedades del material. Las distintas fases se suelen caracterizar por su diferente reflectividad y este hecho nos permite revelar la microestructura de los sólidos. Podemos entonces decir que la microestructura es el resultado de la forma real de las transformaciones producidas desde el estado líquido o en el estado sólido.

La metalografía permite conocer el papel de la energía superficial e interfacial en la propia transformación y en el crecimiento de las fases. Los aspectos energéticos de las superficies interfase o entre granos dominan en la transición de los estados metaestables a estados estables, así como la morfología de las fases y su configuración en el sólido.

Estructuras policristalinas

En la figura 1 se muestra la imagen microscópica de un agregado policristalino monofásico en una sección al azar. En ella se representa una sección plana de un agregado de monocristales que como vemos en la figura 2 rellenan todo el espacio. Las formas idealizadas de los granos individuales deben satisfacer los requerimientos que deben llenar completamente el espacio conforme a las restricciones topológicas y el balance de las tensiones superficiales en las interfases e intersecciones.

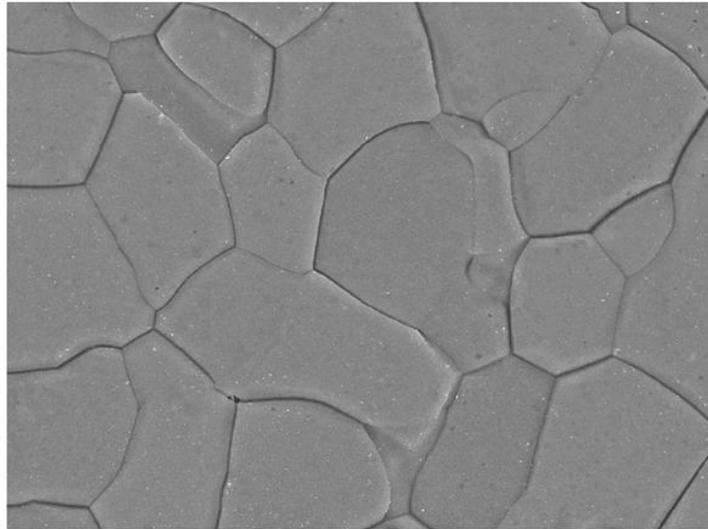


Figura 1. Material monofásico. Estructura de granos equiaxiales de una aleación de magnesio.

Se puede observar un ajuste perfecto de los cristales para ocupar por completo todo el espacio. Las superficies que unen y separan los granos son los límites o fronteras de grano.

Podemos ver los granos individuales, figura 2, si martilleamos una aleación de titanio moldeada. Se ha producido una rotura intercrystalina de los granos por la presencia de una película de bajo punto de fusión que favorece la decohesión de los granos como vemos en la figura 2.

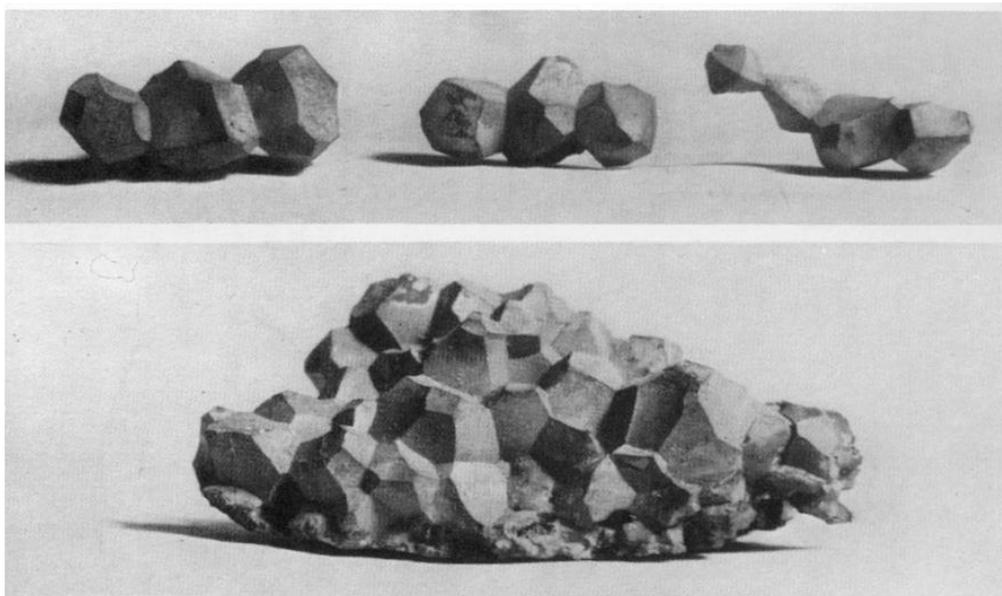


Figura 2. Granos individuales de una aleación de Ti moldeado. Se observan las caras de unión con granos muy grandes. La rotura intercrystalina se debe a la presencia de una película de bajo punto de fusión entre los granos. (Rostoker W. 1977).

Una muestra suficientemente grande y representativa de polígonos en disposición bidimensional debe satisfacer la siguiente relación topológica, donde P es el número de polígonos y n el número de lados de cada polígono:

$$\sum (6 - n) P_n = 6$$

Existe una relación similar para la agregación de B poliedros con P_n caras poligonales cada una de las cuales tiene n lados:

$$\sum (6 - n) P_n = 6 (B + 1)$$

No es necesario que ni los polígonos ni los poliedros tengan el mismo tamaño o forma. Pero los granos en un material metálico no solo están dispuestos así por razones geométricas. Las superficies que les unen y separan, las interfaces, contienen una energía interfacial. Excepto en los casos de interfaces entre cristales con orientación casi coincidente o los límites de macla, las energías interfaciales entre los granos orientados al azar son prácticamente iguales. Esto significa que a lo largo de la línea de intersección de tres granos adyacentes los vectores que representan la tensión superficial en cada plano interfacial deberán disponerse en un ángulo de 120° entre sí. Se ha observado que la distribución estadística de los ángulos, en un material monofásico y recocido, da un máximo para 120° . Los granos reales tienen distinto tamaño y forma, por lo que en la unión los granos se ven "obligados" a curvar sus caras poliédricas, para incidir en el vértice a 120° y equilibrar las tensiones superficiales.

La curvatura inherente de los límites de grano es la razón (energía) determinante de su evolución hacia la forma hexagonal de las caras y la homogeneización del tamaño de los granos, de esta forma se reduce la curvatura y por tanto la energía total del sistema.

Existe otra relación topológica a satisfacer para llenar el espacio con poliedros: la función $\frac{n}{6 - \bar{n}}$ debe ser tan grande como sea posible (\bar{n} es el número medio de aristas o de lados). Para que esta función tenga significado físico y un valor muy grande, \bar{n} deberá valer 6 o estar muy próximo a este valor. El número de lados de los granos de la micrografía de la figura 1 tiene un $\bar{n} \approx 6$.

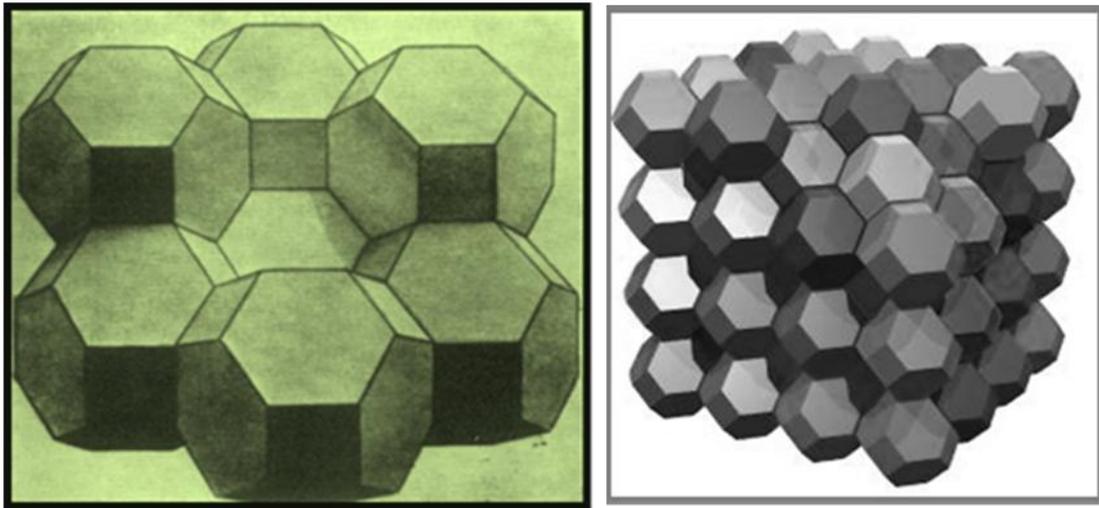


Figura 3. Tetracaidecaedro de Lord Kelvin.

La forma poliédrica que cumple los requisitos es el tetracaidecaedro de Lord Kelvin, que tiene caras hexagonales y caras cuadradas, de forma que ocupa todo el espacio sin dejar huecos como vemos en la figura 3.

Durante los procesos de crecimiento de grano, se produce la reducción de la curvatura en las interfaces, la eliminación de las energéticamente menos favorecidas conduciendo a esta estructura ideal.

LAS INTERFACIES Y LA MICROESTRUCTURA

Llamamos interfaz o intercara a la superficie límite entre dos cristales. Existen tipos de interfaces: la superficie libre o superficie sólido/vapor, los límites de grano o interfase α/α e intercara entre fases o interfase entre dos fases α/β o sólido/líquido. La mayoría de las transformaciones de fase se producen por nucleación y crecimiento, en dichas transformaciones las interfaces entre fases influyen en la cinética de dichas transformaciones, como veremos más adelante.

Energía interfacial

Se define la energía libre interfacial o tensión superficial γ como el exceso de energía libre de Gibbs que aparece como consecuencia de la existencia de una intercara de área A . Podemos definir la energía libre de un sistema por unidad de área G como la suma de la energía libre del sistema sin superficie (interior) o G_0 y el producto del área de la intercara A por γ , donde gamma es el trabajo que habrá que hacer para crear una unidad de área de interfaz a temperatura y presión constante.
 $G = G_0 + A\gamma$.

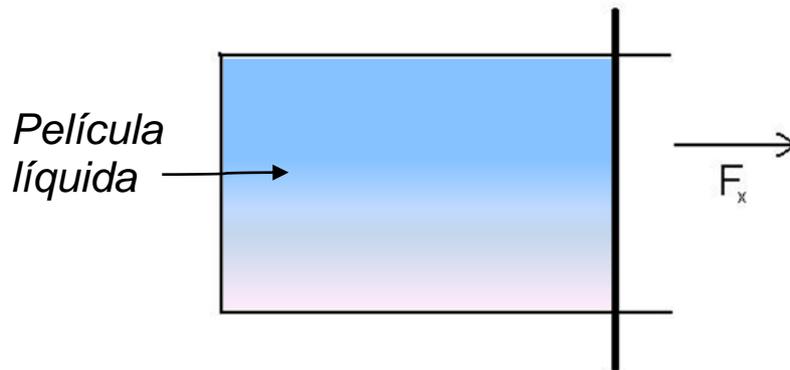


Figura 4 Una película líquida en un marco de alambre

Suponemos que tenemos una estructura formada por cuatro alambres de los cuales solo uno es libre, es decir, se puede desplazar, y que define un área A que contiene una película de líquido. Para que el alambre libre no se mueva habrá que aplicar una fuerza F por unidad de longitud.

Si se desplaza el lado móvil una distancia dx , se incrementaría el área de la superficie líquida en dA y el trabajo realizado sería FdA que dará lugar a un aumento de energía libre de Gibbs en dG . La ecuación que define la variación de energía libre superficial será: $dG = \gamma dA + Ad\gamma = FdA$, y si dividimos por dA , tenemos que $F = \gamma + A d\gamma/dA$.

Hemos de considerar la variación de la tensión superficial γ en $d\gamma$ ya que la tensión superficial varía en sólidos pero no en líquidos, ya que en los líquidos los átomos se redistribuyen bajo el esfuerzo aplicado y mantienen una estructura superficial. Para los líquidos la tensión superficial es independiente del área de la superficie por lo que la variación de la tensión superficial respecto al área es cero, $\frac{d\gamma}{dA} = 0$ y por tanto $F = \gamma$. Este hecho equivale a que en una superficie con una energía libre G que es igual a la tensión superficial $\gamma \text{ Jm}^{-2}$ que equivale a una fuerza por unidad de longitud $\gamma \text{ Nm}^{-1}$.

En los sólidos, al introducir una fuerza los átomos inferiores no pasan a aumentar la superficie como en el líquido, debido a su elevada viscosidad, por lo que se produce una variación de la tensión superficial γ . En las intercaras entre sólidos, γ puede no ser independiente del área y no se cumple la igualdad anterior. Esto se debe a que al ser la viscosidad elevada, los átomos necesitan mucha más energía para reordenarse, por lo que es más difícil que se produzca la transferencia de átomos entre la superficie y el interior, necesaria para que se mantenga la estructura superficial. Pero teniendo en cuenta que en muchos casos de interés la movilidad de los átomos no será tan reducida debido a que se producen a altas temperaturas cercanas a la de fusión, es

posible aceptar que la fuerza $F = \gamma$, pero siempre recordando que se mantenga esta condición.

Intercaras sólido/vapor

El origen atómico de la energía interfacial, se basa en el hecho de que los átomos de las capas atómicas próximas a la superficie no tienen todos los vecinos que deberían, y por tanto la energía interna de cada átomo de la superficie aumenta con respecto a los átomos internos en el material.

La densidad atómica disminuye al aumentar los índices de los planos de acuerdo con la ecuación $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$, donde d es la densidad atómica y h, k y l los índices de Miller. La energía superficial se debe a que los átomos de las capas próximas a la superficie les falta algún átomo vecino. Así por ejemplo, a los átomos de los planos $\{111\}$ les faltan 3 de los vecinos más próximos como vemos en la figura 5.

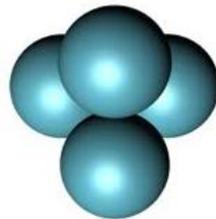


Figura 5 Enlaces libres del átomo superficial de un plano (111)

Si consideramos una red ccc en la que el número de vecinos próximos es 12 y la energía de enlace en el metal es ϵ , cada enlace satisfecho reducirá la energía interna en $\epsilon/2$. En la superficie del plano octaédrico $\{111\}$ faltarían 3 de esos átomos, por lo que la energía del resto se ve aumentada una cantidad de $3\epsilon/2$ con respecto a los átomos internos. Podemos ver que por cada mol de material que se sublima se rompen $12 \cdot N_a$ enlaces, (N_a es el número de Avogadro) por lo que podemos considerar el calor de sublimación, $L_{sub} = 12 \cdot N_a \cdot \epsilon/2$. A partir de esta estimación, la energía superficial para el plano $\{111\}$ descrita anteriormente, sería $\gamma_{sv} = 0,25 L_{sub} / N_a$, que tendría de unidades J/átomos superficiales, que nos daría un valor aproximado al no tener en cuenta los segundos átomos.

Si por definición tenemos que la tensión superficial γ es igual a $U + PV - TS$, podemos despreocupar el término PV pero no el término entrópico. Tendremos entropía superficial S que supone una mayor movilidad de los átomos de la superficie que en el interior. Podemos pues expresar que $S_{t\acute{e}rmica \text{ átomos superficiales}} > S_{t\acute{e}rmica \text{ átomos interior}}$. Por otra parte será mayor el número de vacantes en la superficie que en el interior por lo que $S_{conFiguracional \text{ átomos superficiales}} > S_{conFiguracional \text{ átomos interior}}$. Tendremos por tanto un exceso de entropía que estará en parte compensado por la mayor energía interna U .

No es fácil determinar el valor de la tensión superficial γ_{sv} . Los valores medios encontrados para metales puros a temperaturas próximas a la de fusión es $\gamma_{sv} = 0,15 L_{sub} / N_a$ J/átomos superficiales, donde consideramos que γ_{sv} es una función de la temperatura por el efecto sobre la entropía.

Las diferentes superficies cristalinas tendrán diferentes energías superficiales según el número de enlaces no satisfechos; el número de estos enlaces en la superficie aumentará del plano {111} a otros planos con índices de Miller mayores y sin tener en cuenta posibles variaciones en la entropía, γ_{sv} aumentará en el mismo sentido.

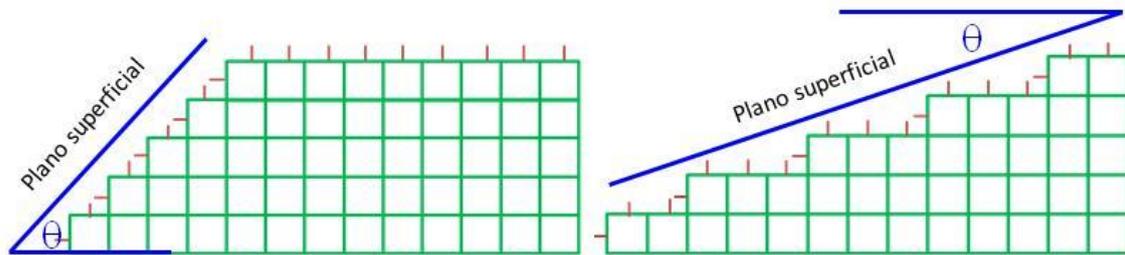


Figura 6. El modelo de enlaces rotos de la energía superficial.

Cuando un plano superficial macroscópico tiene un índice {hkl} irracional, la superficie se presentará como escalonada en capas, siendo cada capa un plano de empaquetamiento compacto. De esta forma, vemos que la energía interfacial depende del tipo de estructura que estudiemos y del plano en el que se encuentra la superficie, puesto que el número de enlaces rotos varía mucho. Como mostramos en la figura 6, el número de enlaces rotos es mucho mayor en la imagen de la izquierda ya que el plano superficial cada átomo tiene dos enlaces rotos frente a la figura de la derecha en la que solo algunos átomos tienen dos enlaces rotos, por lo que la energía interfacial será mayor

Si nos vamos ahora al límite macroscópico, el plano superficial tiene índices de Miller irracionales, estará compuesto por una serie de terrazas (horizontales), con alto grado de empaquetamiento, y escalones (verticales). Por tanto, si definimos θ como el ángulo que forma el plano superficial con la dirección normal de la estructura atómica, vemos que los enlaces rotos en las terrazas son $\cos \theta/a$ y en los escalones $\sin \theta/a$, siendo a el parámetro de red, por lo que aplicando las ecuaciones anteriores: $\gamma_{sv} = ((\cos \theta + \sin \theta)\epsilon)/2 \cdot a^2$.

Lo que nos da una primera aproximación para la energía interfacial en función del ángulo. Si representamos la ecuación anterior, figura 7, podemos observar que existe un mínimo para $\theta = 0$, que evidentemente corresponde a un corte paralelo a la dirección natural de la estructura atómica, en el que no se habrán formado terrazas y la orientación coincide con la de empaquetamiento denso donde se produce un mínimo de energía. La energía será máxima en la superficie libre cuando el ángulo sea

de 45° , en donde se habrá formado el mayor número de escalones posible. La energía superficial total será el sumatorio de los diferentes $A_i \cdot \gamma_i$, y la superficie de equilibrio será la que haga de este sumatorio un valor mínimo. Las formas que adquieren los cristales cuando se alcanza el equilibrio se pueden determinar experimentalmente recociendo a elevadas temperaturas pequeños monocristales en una atmósfera inerte. Los cristales ccc, toman precisamente la forma del tetrakaidecaedro que muestra caras poligonales cuadradas planos $\{100\}$ y hexagonales planos $\{111\}$.

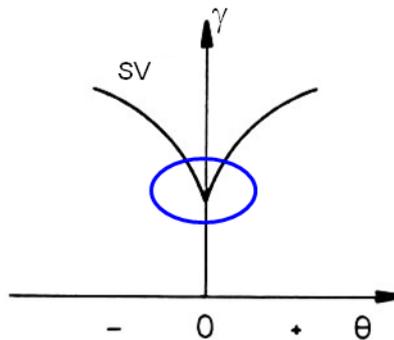


Figura 7. Variación de la energía superficial como una función de θ .

Límites de los cristales (granos) en los sólidos monofásicos y policristalinos

Los cristales en una muestra de un agregado policristalino monofásico presentan muchas orientaciones diferentes y muchos diferentes tipos de límites de grano. La naturaleza de un determinado límite de grano depende de la desorientación o desacoplamiento de los dos granos adyacentes, y de la orientación del propio límite en relación con ambos granos (cristales). Las redes de los dos cristales pueden coincidir por la rotación de uno sobre el otro, aunque lo probable es que uno de los granos no va a estar orientado de forma simple con respecto al otro, por lo que los ejes de rotación son complicados. Hay dos tipos de límites de grano especiales que son relativamente simples. Uno de ellos es el límite por inclinación pura, cuando el eje de rotación es paralelo al plano del límite, figura 8 A y el segundo es el límite por giro puro, cuando el eje de rotación es perpendicular al plano del límite, figura 8 B.

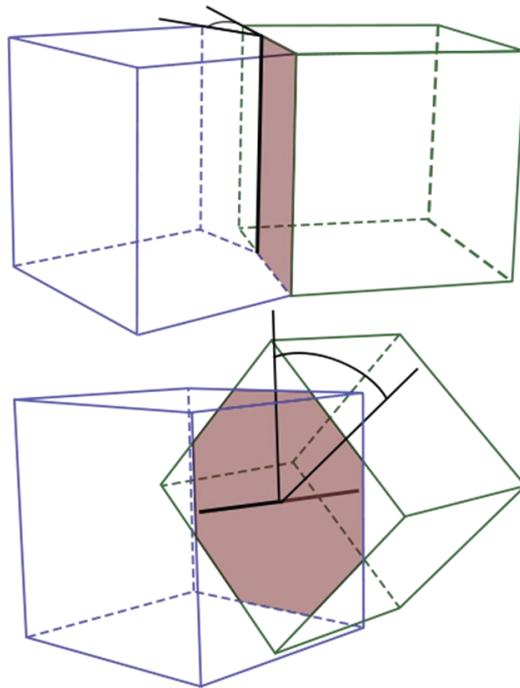


Figura 8 Orientaciones relativas de los granos y del límite formado A) límite con inclinación B) límite con giro.

Límites entre granos con poca diferencia en su orientación relativa

Es conveniente evaluar que ocurre cuando la desorientación entre dos cristales es pequeña. Hay dos formas idealizadas se muestran en la figura 9 y 4.10. La figura 9 A corresponde a un límite de bajo ángulo con inclinación y la figura 10 a un límite de bajo ángulo con giro.

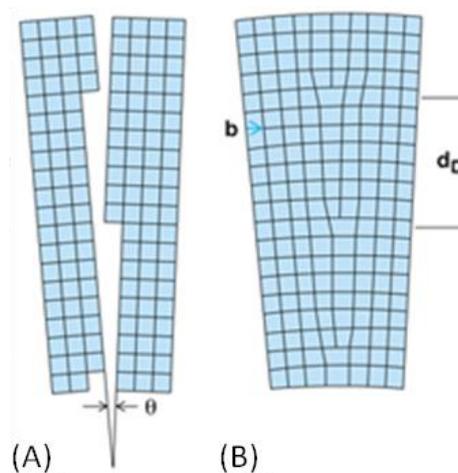


Figura 9. A) Límite de grano de bajo ángulo de inclinación con los granos separados B) apilamiento de dislocaciones.

El límite de bajo ángulo con inclinación se puede considerar como una serie de dislocaciones de borde paralelas al borde de la dislocación, figura 9 B. Los átomos entre dislocaciones se ajustan perfectamente, pero el núcleo de la dislocación tiene mal ajuste en la red y hace que esta esté muy distorsionada. Los límites de inclinación no son simétricos respecto a los dos granos adyacentes, pudiendo entonces formarse dislocaciones con vectores de Burgers diferentes para acomodar el desacoplamiento. En el caso de los límites de giro se forman unas redes cruzadas de dislocaciones helicoidales en las que en las regiones entre dislocaciones hay un ajuste perfecto entre los granos adyacentes. Los límites reales son una mezcla de inclinación y giro con series de dislocaciones de ambos tipos, figura 10 B.

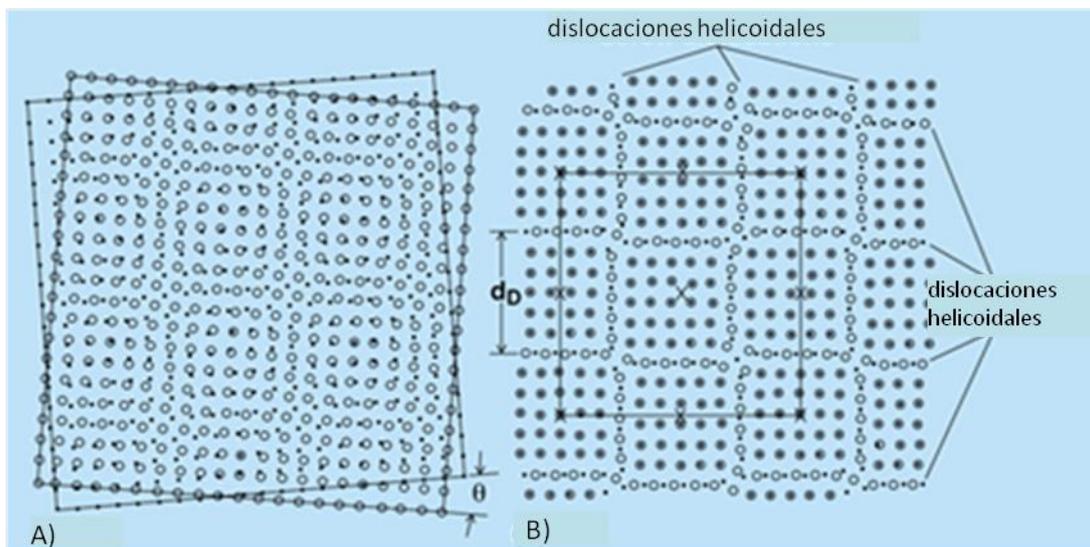


Figura 10. A) Límite de grano de bajo ángulo de giro B) Apilamiento de dislocaciones.

La energía de los límites de grano de bajo ángulo es la energía total de las dislocaciones por unidad de área de límite. Este valor depende del espaciado de las dislocaciones en las que para una serie de dislocaciones simples $d_D = \frac{b}{\sin\theta}$, que al ser el ángulo pequeño es aproximadamente igual a b/θ , donde b es el vector de Burgers de la dislocación y θ el ángulo de desacoplamiento a través del límite. Cuando el ángulo es muy pequeño, el espaciado entre dislocaciones es muy grande y la energía del límite de grano γ es aproximadamente proporcional a la densidad de dislocaciones en el límite ($1/d_D$) por lo que $\gamma \propto \theta$.

Cuando el ángulo aumenta el campo de deformación de las dislocaciones se anula a la vez que γ aumenta a una velocidad que va decreciendo como vemos en la figura 11. Cuando el ángulo θ es mayor de unos $10-15^\circ$ el espaciado entre dislocaciones es tan pequeño que su efecto se solapa y resulta imposible identificar las dislocaciones individuales. A partir de este valor de θ la energía del límite de grano se

hace casi independiente de la desorientación. Cuando el ángulo es mayor de este valor 10-15°, el límite se conoce como límite de grano de gran ángulo y al azar.

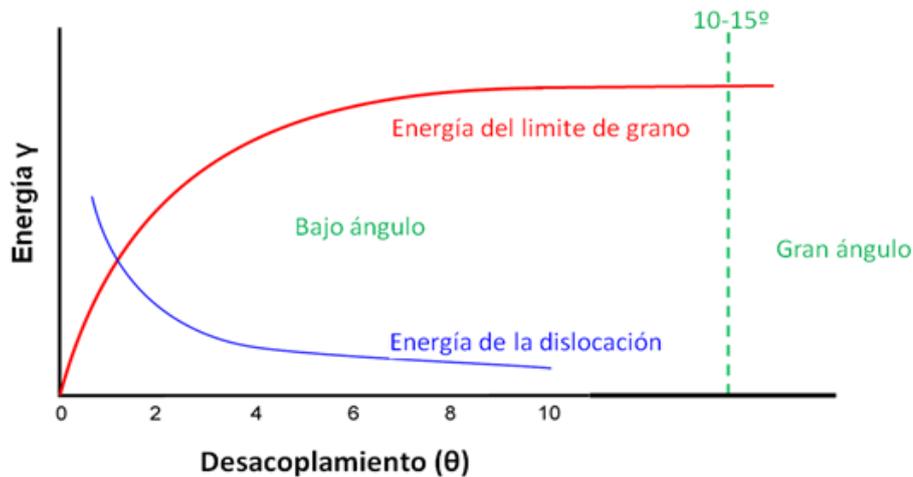


Figura 11. Variación de la energía del límite de grano con la desorientación.

La diferencia estructural entre límites de ángulo pequeño y de ángulo grande se ve en el modelo de pompas de jabón de Bragg, mostrado en la figura 12. Los límites de gran ángulo tienen grandes áreas de gran falta de ajuste y son estructuras muy abiertas, flecha roja en la figura 12, donde vemos que los enlaces entre los átomos están "rotos" o muy forzados lo que implica que el límite grano debe asociarse a una gran energía. En la figura 13, se muestra la estructura de un límite de grano de gran ángulo y se marca la zona de transición entre los dos granos.

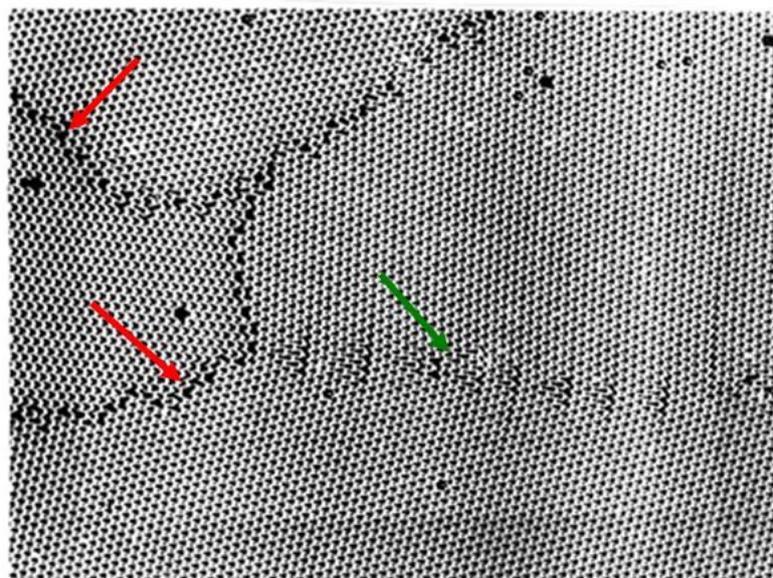


Figura 12. Modelo de burbujas de Bragg. Las flechas rojas indican los límites de grano de gran ángulo y las verdes las de bajo ángulo

Cuando θ el ángulo es menor de 10° hay buen ajuste de la mayoría de los átomos en ambos granos, quedan pocos espacios libres y los enlaces interatómicos solo están ligeramente distorsionados. Las regiones de mal ajuste quedan limitadas a las de cada dislocación, figura 12 flecha verde

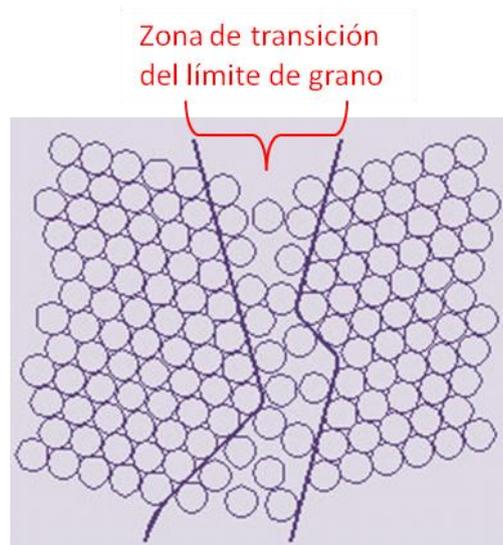


Figura 13. Modelo esquemático del límite de grano de gran ángulo mostrando una estructura desordenada.

Las medidas de la energía de los límites de grano de gran ángulo (γ_L) permiten relacionarla con la de la interfaces sólido/vapor (γ_{sv}) dando una ecuación como $\gamma_L \cong \frac{1}{3}\gamma_{sv}$ En la tabla 1 de dan algunos datos de las energías libres interfaciales medias de algunos metales así como las energías de los límites de grano.

| Cristal | T_f °C | γ_{sv} mJm^{-2} | γ_L mJm^{-2} | T °C | γ_L/γ_{sv} |
|--------------|----------|------------------------------------|---------------------------------|------|------------------------|
| Sn | 232 | 680 | 164 | 223 | 0.24 |
| Al | 660 | 1080 | 324 | 450 | 0.30 |
| Ag | 961 | 1120 | 375 | 950 | 0.33 |
| Au | 1063 | 1390 | 378 | 1000 | 0.27 |
| Cu | 1084 | 1720 | 625 | 925 | 0.36 |
| γ -Fe | - | - | 756 | 1350 | 0.40 |
| δ -Fe | 1536 | 2080 | 468 | 1450 | 0.23 |
| Pt | 1769 | 2280 | 660 | 1300 | 0.29 |
| W | 3407 | 2650 | 1080 | 2000 | 0.41 |

Tabla 1 Energías libres interfaciales medias y del límite de grano de los metales seleccionados.

Casos especiales de límites de grano de gran ángulo

No todos los límites de gran ángulo tienen estructuras tan abiertas y desordenadas, como la mostrada en la figura 13. Existen casos especiales de límites de grano de gran ángulo, con notablemente menores energías que los límites formados al azar. Este límite se produce con una desorientación particular y un plano límite que permiten el ajuste de las redes de los cristales adyacentes con una distorsión muy pequeña de los enlaces interatómicos.

Este límite es el que se produce entre dos maclas. Si el límite de macla es paralelo al plano de maclado, los átomos en el límite se ajustan perfectamente en ambos granos dando como resultado un límite de macla coherente como se ve en la figura 14 A, que en los metales (ccc) es el plano compacto {111}. Los átomos del límite están prácticamente en sus propias posiciones y su energía es muy pequeña. Cuando el límite de macla no es paralelo al de maclado los átomos no se ajustan perfectamente en ambos granos y la energía en la interfaces es mucho mayor dando un límite de macla incoherente como vemos en la figura 14 B. La energía asociada a un límite de macla es muy sensible a la orientación del plano límite de forma que se produce un mínimo muy acusado para la posición del límite coherente, como se ve en la figura 14 C donde representamos la energía del límite de macla en función de la orientación del límite y que aumenta rápidamente para la macla incoherente. En la tabla 2 de dan una serie de valores de las energías de los límites de grano y macla.

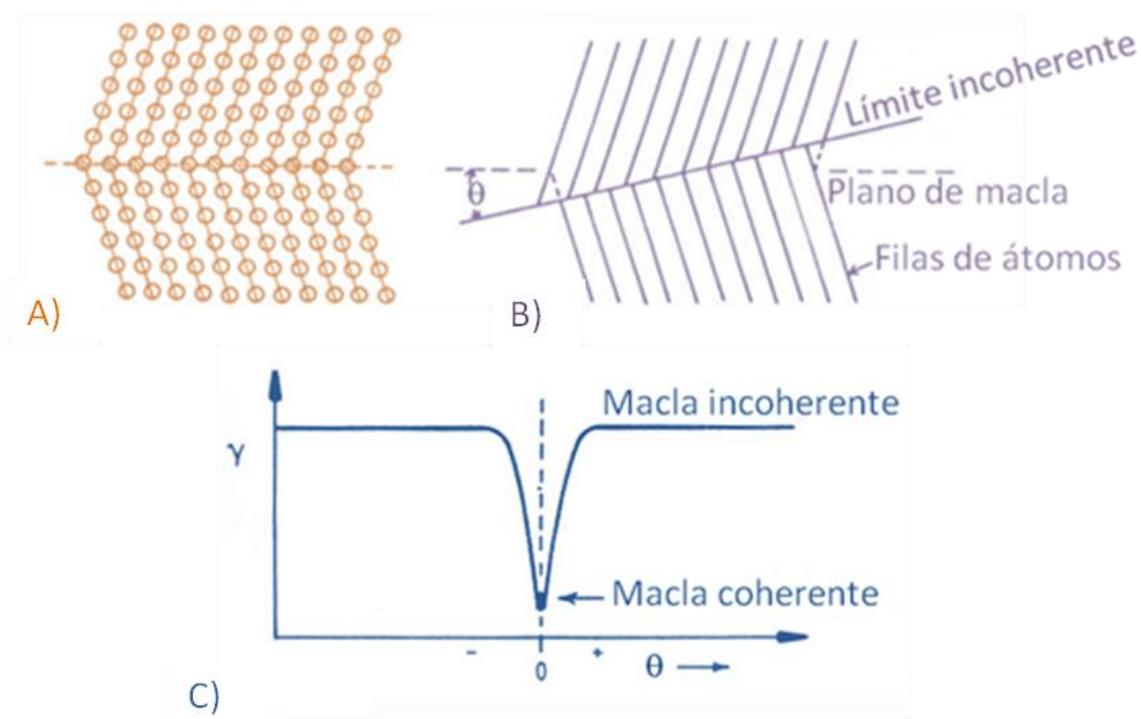


Figura 14. A) límite de macla coherente. B) límite de macla incoherente C) energía del límite de macla en función de la desorientación del límite

| Cristal | Energía de límite de macla coherente | Energía de límite de macla incoherente | Energía de límite de grano |
|----------------------|--------------------------------------|--|----------------------------|
| Cu | 21 | 498 | 623 |
| Ag | 8 | 126 | 377 |
| Fe-Cr-Ni (AISI 304) | 19 | 209 | 835 |

Tabla 2. Medida de la energía libre de grano y macla (mJm^{-2}).

Equilibrio en materiales policristalinos

Vamos a examinar la posibilidad de que la energía de los límites de grano afecte a la microestructura de un material policristalino. En la figura 15 se muestra la microestructura de un acero austenítico de estructura ccc. El material contiene límites de grano de gran ángulo, de pequeño ángulo y límites de macla, coherentes e incoherentes. La microestructura se establece por como los diferentes límites de grano llenan el espacio. Observamos solo la imagen en dos dimensiones de la microestructura y es importante resaltar que los granos tienen tres dimensiones y que en la imagen vemos el entramado interno de una sección del material.

Dos granos se encuentran en una superficie (límite de grano), que tres granos lo hacen en una arista común (borde de grano), y que cuatro granos se encuentran en un punto (esquina de grano). Vamos a considerar que factores controlan la forma de los granos en un material policristalino recristalizado.

La primera pregunta es porqué existen límites de grano en todos los materiales recocidos. Los límites de grano son regiones de elevada energía que aumentan la energía libre de una estructura policristalina con respecto a un monocristal, por tanto un sólido policristalino no es una estructura en verdadero equilibrio. Sin embargo, los límites entre cristales se ajustan durante el recocido para alcanzar, al menos, un equilibrio metaestable en las intersecciones de esos límites.

Las condiciones de equilibrio en la confluencia de los granos se obtienen: considerando la energía total del límite asociada a una determinada configuración, o, más sencillamente, considerando las fuerzas que cada límite de grano ejerce en el punto de encuentro.

Hemos visto en las figuras 4.11 y 4.14 que la energía asociada a las interfaces es función del ángulo de desacoplamiento. Cuando se produce la confluencia de tres granos, se debe aplicar una fuerza que impida que el ángulo gire a valores mayores de θ . Habrá que aplicar una fuerza ($d\gamma/d\theta$) en los extremos del límite y así se mantendrá el equilibrio. Si la energía no dependiese del ángulo de desacoplamiento θ , el límite se comportaría como una lámina de jabón y la fuerza aplicada ($d\gamma/d\theta$) sería cero. Bajo estas condiciones, el requerimiento para que se produzca un equilibrio metaestable en

el encuentro de tres granos será que las tensiones de los límites de grano γ_{12} , γ_{23} y γ_{31} se equilibren, como vemos en la figura 16.

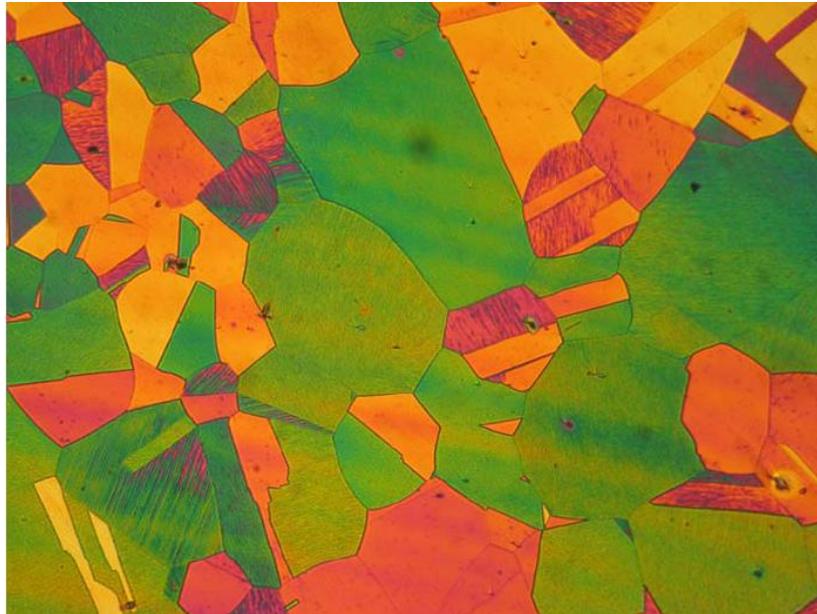


Figura 15. Microestructura de un acero austenítico.

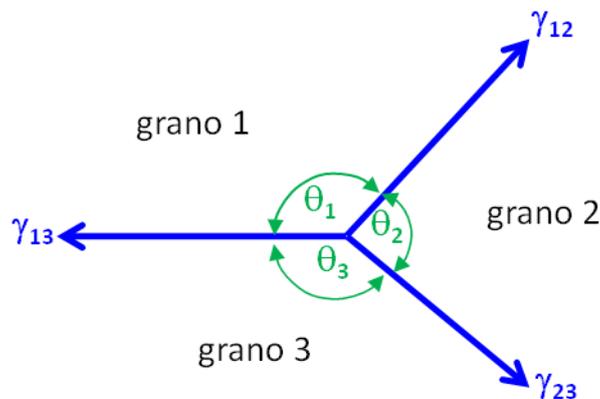


Figura 16. El equilibrio de las tensiones de los límites de grano en la intersección de tres granos.

Este hecho se expresa matemáticamente por la ecuación $\frac{\gamma_{23}}{\text{sen}\theta_1} = \frac{\gamma_{13}}{\text{sen}\theta_2} = \frac{\gamma_{12}}{\text{sen}\theta_3}$ en la que se debe cumplir que los ángulos han de ser iguales y de 120° . Esta condición se cumple para la confluencia tres límites cualesquiera, el grano 1 puede ser de una fase distinta de los 2 y 3, e incluso el grano 1 puede ser, por ejemplo, la fase vapor, en cuyo caso γ_{13} , y γ_{12} serían las energías superficiales del sólido.

Un método para medir la tensión superficial γ , es recocer una probeta a temperatura elevada y medir el ángulo θ en la intersección de la superficie libre con el límite. En la figura 17 A vemos una imagen de microscopía de fuerza atómica, de un límite de grano donde se aprecia claramente el ángulo que forman los granos. En la figura 17B se representan las tensiones que se producen en este caso.

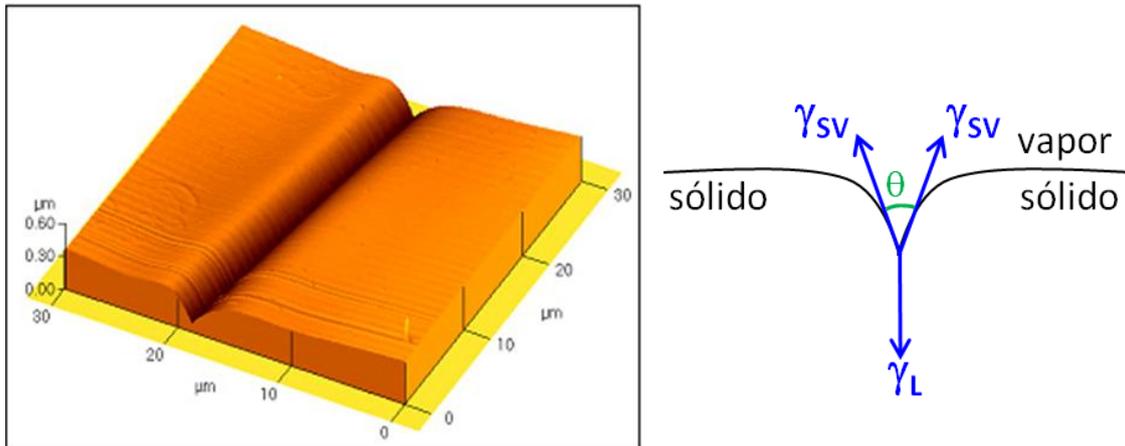


Figura 17. A) Imagen de AFM de un límite de grano. B) El equilibrio de las tensiones de la superficie y el límite de grano en la intersección de un límite de grano con la superficie libre.

Si la tensión entre el sólido y el vapor γ_{sv} es la misma para ambos granos, el equilibrio de las tensiones interfaciales será $2\gamma_{sv} \cos \frac{\theta}{2} = \gamma_L$. De esta forma conociendo γ_{sv} se puede calcular la tensión del límite de grano γ_L .

Migración de límites de grano por activación térmica

Si suponemos en un material policristalino que todos los límites de grano tienen la misma energía y que esta es independiente de la orientación del límite, los ángulos han de ser iguales $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = 120^\circ$. Análogamente se puede demostrar que cuando los límites de grano se encuentran una esquina formarán ángulos de $109^\circ 28'$. Si se llega a establecer que se cumplen éstas o parecidas condiciones angulares se puede pensar, que entre los límites de grano se ha establecido un equilibrio metaestable.

Pero para que una estructura policristalina se encuentre en completo equilibrio metaestable, también deberán equilibrarse las tensiones superficiales en todas las caras límite entre los puntos de encuentro. Si un límite de grano es curvo en forma cilíndrica, actuará sobre él una fuerza de magnitud γ/r hacia el centro de curvatura, figura 18 A.

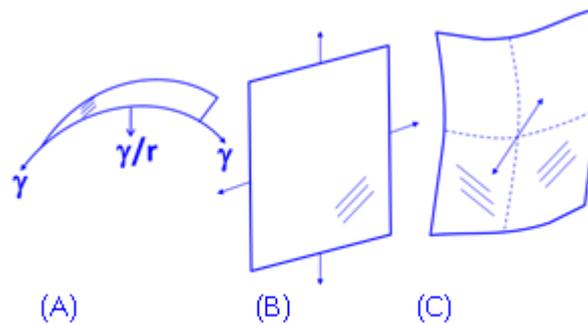


Figura 18. A) Límite de grano cilíndrico con un radio de curvatura r que actúa con una fuerza γ/r . B) Límite planar sin fuerza. C) Un límite doblemente curvado sin fuerza.

La única manera de que las fuerzas de tensión en el límite puedan equilibrarse en las tres direcciones es que el límite sea planar ($r = \infty$), figura 18 B o que tenga el mismo radio de curvatura en direcciones opuestas, figura 18 C.

Teóricamente es posible construir un sólido policristalino tridimensional en el que las fuerzas de tensión en los límites se equilibren en superficies y en líneas o puntos de intersección o encuentro, pero en un agregado real con cristales al azar hay siempre límites de grano con curvatura neta en una dirección. Una estructura policristalina con granos orientados al azar es intrínsecamente inestable y si se realiza un tratamiento térmico de recocido a elevadas temperaturas, las fuerzas no equilibradas determinarán que los límites se desplacen hacia sus centros de curvatura. Si un grano tiene seis caras las superficies límite serán planas y la estructura será metaestable. Si el número total de caras que encierran un grano es menor que seis, las superficies límite deberán ser cóncavas hacia el interior; estos granos colapsarán y desaparecerán durante el recocido. Los granos más grandes, tendrán más de seis caras y crecerán. El resultado final de esta migración de límites de grano será la reducción del número de granos, que provoca el aumento de su tamaño medio y se reduce la energía total del sólido debida a límites de grano, figura 19.

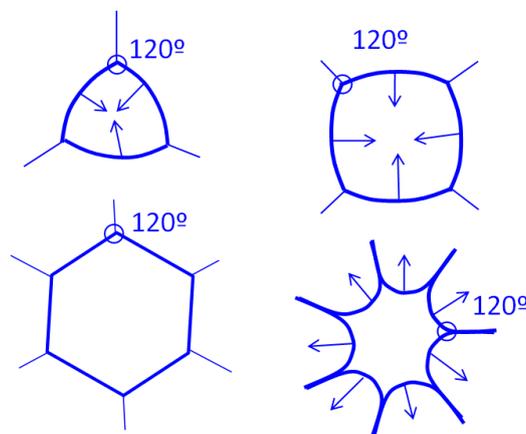


Figura 19. Configuración de límites en dos direcciones. Las flechas indican la dirección de migración durante el crecimiento de grano.

Este fenómeno se conoce como crecimiento de grano o engrosamiento de grano, y tiene lugar por calentamiento de los metales a temperaturas superiores a la mitad del punto de fusión. Es fácil observar este fenómeno en espumas de jabón, figura 20. Cuando un grano de lados cóncavos colapsa, desaparece, los átomos en sus límites se desprenden de la red en el lado de mayor "presión" y pasan a ocupar una posición de la red en el otro lado del límite.

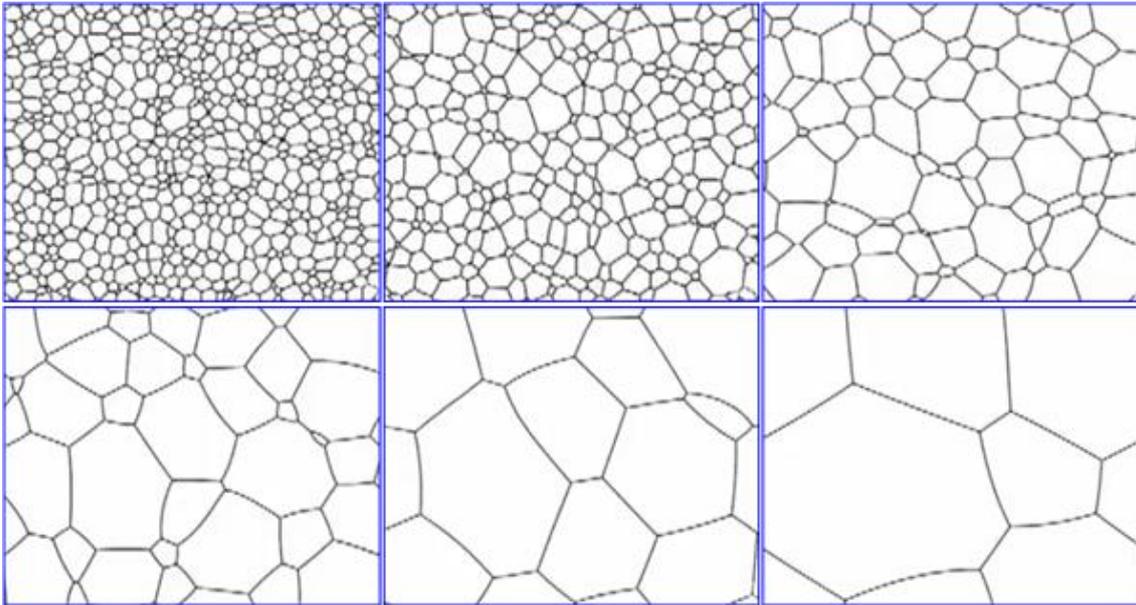


Figura 20. Celdas de jabón que ilustran el crecimiento de grano en dos dimensiones.

El efecto de la diferencia de presión que se produce por la curvatura de los límites de grano, da lugar a una diferencia de energía libre o potencial químico en los granos adyacentes que permite que los átomos atraviesen los límites de grano para hacer que desaparezcan unos y crezcan otros. El resultado es que la migración de los límites de grano provoca una disminución de la energía libre.

Durante la recristalización, los límites entre los nuevos granos libres de deformación y los originalmente deformados están también sometidos a una fuerza que viene dada por la variación de energía libre entre los granos deformados y los no deformados, por unidad de volumen. En el caso de la recristalización, el área total de límites de grano aumenta, lo que implica que la fuerza motriz para la recristalización debe ser mucho mayor que las fuerzas que se tienen en los límites de grano.

La migración de límites de grano y la difusión en límites de grano son procesos muy relacionados. La única diferencia es que la difusión incluye transporte a lo largo del límite mientras que la migración requiere desplazamiento atómico a través del límite.

Una estructura de límite de grano abierta debería conducir a una gran movilidad mientras que un mayor empaquetamiento iría asociado a una menor movilidad, de forma que un límite de macla coherente es inmóvil.

Los límites con características especiales pueden ser más móviles que los de gran ángulo y orientados al azar, y ello debido a su asociación con elementos impureza o de aleación. La velocidad de desplazamiento de los límites dispuestos al azar disminuye rápidamente al aumentar el contenido de aleantes; sólo muy bajas concentraciones de impurezas se necesitan para cambiar esta velocidad en varios órdenes de magnitud.

Si los metales fuesen perfectamente puros los límites de gran ángulo y al azar serían los de mayor movilidad. La razón de este comportamiento debe buscarse en la diferente interacción de los elementos impureza y los diferentes tipos de límites de grano.

Cinética del crecimiento de grano

Cuando la temperatura es suficientemente elevada los límites de grano en un sólido metálico recristalizado migrarán porque así se reduce la energía libre al reducir el número de granos y por tanto aumentando su tamaño medio. En una estructura monofásica la velocidad de crecimiento dependerá de la movilidad del límite y de la barrera energética para la migración.

Además de un crecimiento normal, suele a veces ocurrir un crecimiento anormal en el que solo unos pocos granos crecen mucho "consumiendo" a los que les rodean; se conoce como crecimiento discontinuo o recristalización secundaria, figura 21. Suele ocurrir cuando cesa el crecimiento normal debido a la presencia de un precipitado fino. Los límites al desplazarse se encontrarán con las partículas de la fase precipitada y se asociarán a ellas de manera que las partículas "tirarán" del límite restringiendo su desplazamiento.

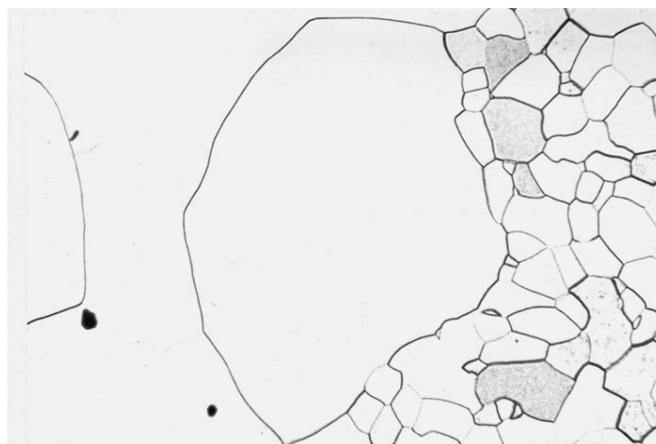


Figura 21. Microestructura de una muestra de cinc donde se observa el crecimiento anormal de grano. X 100

El efecto de una fase dispersa sobre el crecimiento de grano se ve en la figura 22. En ellas vemos que la presencia de partículas esféricas pueden tener tres efectos distintos. Uno de ellos es que se produzca el anclaje de los límites de grano, lo que impide que el grano crezca durante el proceso de calentamiento del material. El segundo efecto es que las partículas no lleguen a “detener” los límites de grano y el avance de estos produzca un arrastre de las partículas. El tercer caso sería cuando las partículas no ejercen ningún efecto sobre la migración de los límites de grano, el limite se “evade” de las partículas.

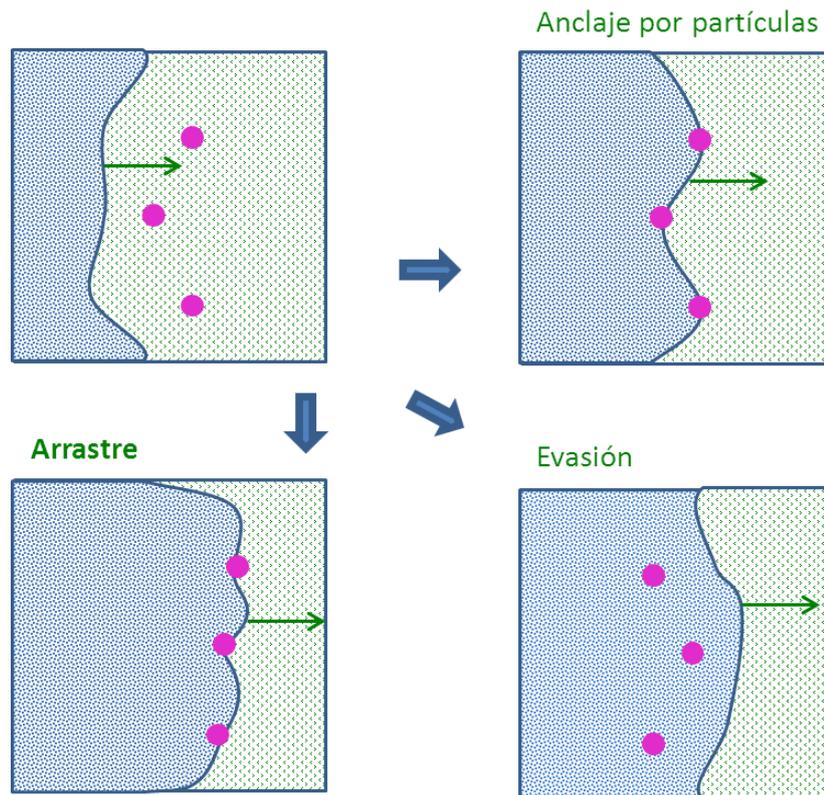


Figura 22. El efecto de partículas esféricas en la migración del límite de grano.

El efecto de una dispersión de partículas podemos verla en la figura 23. Si \bar{D} es el tamaño de grano medio r el radio de las partículas y f su fracción volumétrica, podemos ver que para conseguir una estructura de grano fino durante calentamiento a temperaturas elevadas, se requiere que exista una gran fracción de partículas muy pequeñas. Pero si la temperatura es muy elevada, las partículas tenderán a engrosar o a disolverse. Cuando esto ocurre, algunos límites se pueden "evadirse" antes que otros y se produce un crecimiento anormal dando una estructura de grano muy grueso en vez de fino.

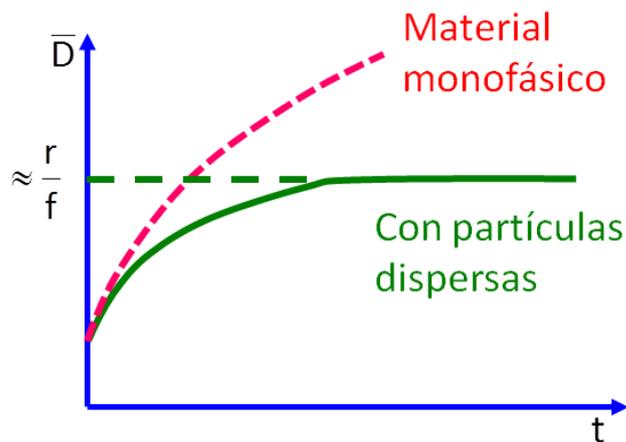


Figura 23. Efecto de las partículas de segunda fase sobre el crecimiento de grano.

Este es el caso de los aceros calmados con aluminio. Se forman partículas de nitruro de aluminio que estabiliza el tamaño de grano austenítico durante el calentamiento. Su efectividad desaparece por encima de 1000°C, ya que a esas temperaturas, el precipitado de nitruro empieza a disolverse.

Interfases entre fases en sólidos

Vamos a considerar los límites entre cristales de diferentes fases que pueden tener distintas composiciones y/o estructuras. En función de su estructura atómica distinguiremos en estos límites entre fases tres tipos: interfases coherentes; interfases semicoherentes e interfases incoherentes.

Interfases completamente coherentes

Una interfase es coherente cuando los cristales adyacentes se ajustan completamente en el límite entre ambos cristales de manera que sus redes se continúan al otro lado de la interfase, este caso se produciría si las dos fases adyacentes tuvieran la misma estructura cristalina y los mismos parámetros de red, en cuyo caso todos los planos serían idénticos.

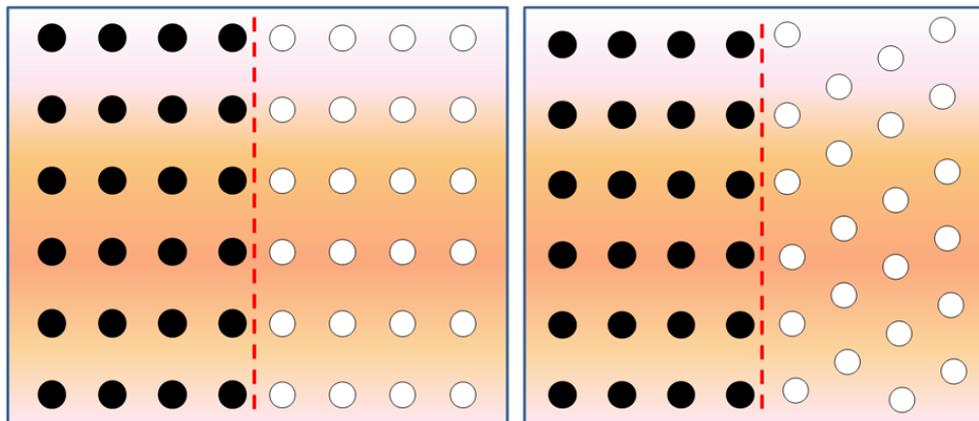


Figura 24. Interfases coherentes sin deformación. A) Cada cristal tiene diferente composición química pero la misma estructura cristalina, B) Las dos fases tienen diferentes redes.

En un caso real, representado en la figura 24, donde la fase α está formada por átomos negros y la fase β por los blancos y considerando que ambas fases tienen distinta composición. En el caso de la figura 24 A, las fases tienen la misma estructura cristalina y en el caso de la figura 24B las fases tienen diferentes redes, pero los parámetros de red de las fases α y β deben ser iguales para que exista coherencia.

Esto sólo es posible si, prescindiendo de la composición química el plano interfase tiene la misma configuración atómica en ambas fases, lo cual requiere que ambos cristales se orienten entre sí de forma especial.

Es el caso de coherencia en el sistema Cu/Si en el que la interfase entre la fase κ (hcp) rica en Si y la matriz α (fcc) rica en Cu. Los parámetros de estas dos fases son tales que los planos $(111)_{fcc}$ y $(0001)_{hcp}$ son idénticos (planos compactos) e incluso, en este caso, también son idénticas las distancias interatómicas. De ahí la completa coherencia. El que se produzca coherencia provoca un aumento de la energía de los átomos interfaciales y supone una contribución química a la energía interfacial. En el caso de una interfase (hcp) y (fcc), sólo hay un plano que pueda formar interfase coherente.

Cuando la distancia entre los átomos en la interfase no sea idéntica, es posible conseguir coherencia por la adecuada deformación de una o ambas redes, como vemos en la figura 25. Las distorsiones de la red que de ello se deriva se conocen como deformaciones de coherencia, elevando la energía total del sistema.

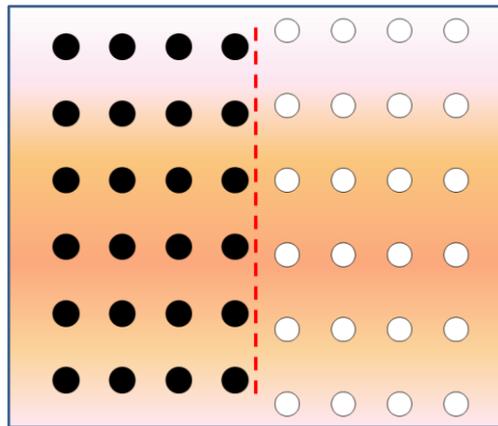


Figura 25. Una interfase coherente con un ligero desacoplamiento que da lugar a deformaciones de coherencia en las redes adyacentes.

Interfases semicoherentes

Las deformaciones asociadas a una interfase coherente elevan la energía total del sistema y cuando la falta de correspondencia o ajuste atómico es grande (área de la interface) resulta energéticamente más favorable que la interfase sea semicoherente en la que se compensa la falta de acoplamiento introduciéndose dislocaciones adecuadamente espaciadas, figura 26.

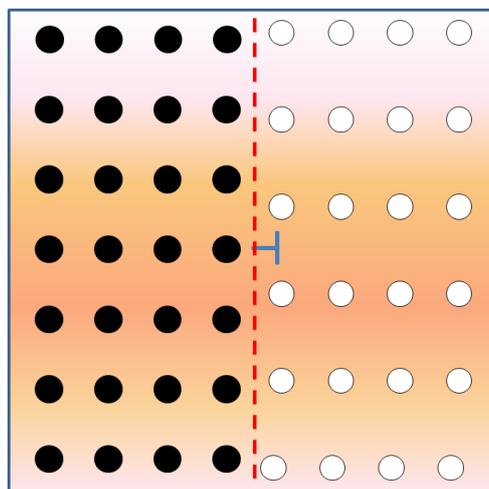


Figura 26. Interfase semicoherente. El desacoplamiento paralelo a la interfase se acomoda por una serie de dislocaciones de borde.

La energía de una interfase semicoherente se puede considerar suma de otras dos: por una parte la energía de origen químico como en la interfase coherente, debido a la distinta composición de las fases y otra de carácter estructural que representa a la energía extra debida a distorsiones estructurales (dislocaciones de

ajuste). Cuando los "campos" afectados por las dislocaciones de ajuste se solapan porque su espaciado se acorta, la interfase se vuelve incoherente.

Interfases incoherentes

Cuando el plano interfacial tiene una configuración atómica muy diferente en ambas fases adyacentes no hay posibilidad de buen ajuste entre ambos cristales. La disposición de los átomos en las dos fases es muy diferente o, siendo similares, las distancias interatómicas difieren mucho (más de 25%), figura 27

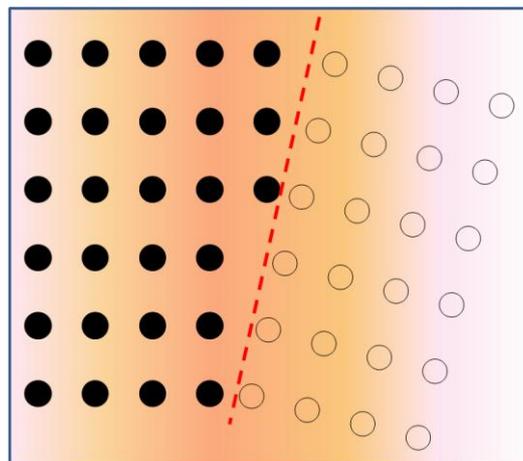


Figura 27. Interfase incoherente.

La interfase resultante es incoherente en el encuentro de dos cristales orientados al azar. Pueden también presentarse entre cristales con relación de orientación sí la interfase tiene diferente estructura en ambos cristales. No se conocen detalles estructurales a nivel atómico en las interfaces incoherentes, pero tienen mucho en común con los límites de grano de gran ángulo. Tienen gran energía y ésta no depende de la orientación del plano interfacial. Presentan un gran desorden atómico ya que no presentan coincidencia o acoplamiento de largo alcance como la coherente ni la periodicidad de dislocaciones de la semicoherente y pueden tener una estructura escalonada por tener en la interfase planos de índices bajos, al igual que los límites de gran ángulo.

Factores que afectan a la forma de la segunda fase

En la estructura de una aleación bifásica una de las fases (precipitado) está dispersa en la otra (matriz). Puesto que la matriz y precipitado han de tener una interfase las características de dicha interfase van a condicionar la forma en la que la segunda fase precipite. Como se ha comentado en el apartado anterior tendremos por una parte una energía libre interfacial y por otra las deformaciones de acoplamiento en la interfase.

Vamos a analizar estos dos factores de forma independiente. En primer lugar vemos el efecto de la energía interfacial. Consideremos que la fase β es el precipitado y la α la matriz, y supongamos que una y otra fase no están deformadas. Un sistema así tendrá un mínimo de energía libre cuando la forma del precipitado y su relación de orientación con la matriz sean los óptimos para obtener de mínima energía libre interfacial ($\sum A_i \gamma_i$).

Precipitados completamente coherentes

Si el precipitado (β) tuviera la misma estructura cristalina y parámetros que la matriz (α) las dos fases podrían formar una interfase coherente de baja energía en todos sus lados (con orientación paralela).

Esta situación se da en los primeros estados de muchos tratamientos de endurecimiento por precipitación; la fase β se la denomina entonces precipitado totalmente coherente o zona GP (Guinier y Preston las descubrieron por rayos X y posteriormente se han confirmado por TEM). Puesto que las dos formas cristalinas se ajustan o acoplan más o menos perfectamente a través de los planos de la interface, la zona puede tener cualquier forma y ser totalmente coherente.

La representación de la tensión superficial γ para la interface α/β será esférica ya que supone que si no contamos con las deformaciones de coherencia, la forma de equilibrio que tiene el mayor volumen con la menor superficie es la esfera. Como ejemplo tenemos que en la aleación AA7050 las zonas son regiones ricas en Zn y Cu, en una matriz rica en Al, las deformaciones necesarias para la coherencia son muy pequeñas y su contribución a la energía libre total es despreciable, figura 28.

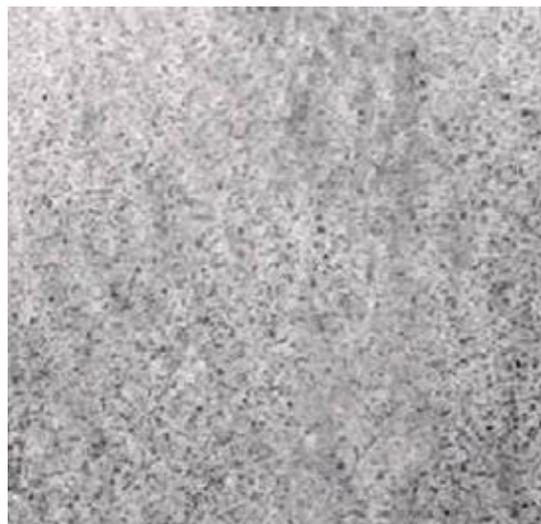


Figura 28 Microscopía electrónica de zonas ricas en Zn y Cu en una aleación AA7xxx. 75.000 X.

Precipitados parcialmente coherentes

Desde el punto de vista de la energía interfacial, es favorable para un precipitado, que esté rodeado de interfaces coherentes de baja energía. Cuando el precipitado y la matriz tienen diferentes estructuras cristalinas, es difícil encontrar un plano en la red que sea común. Para ciertas combinaciones de fases puede haber un plano en cada cristal que sea más o menos parecido, y si se elige una orientación relativa adecuada es posible formar una interfase semicoherente o coherente de baja energía. Si no tenemos planos de buen ajuste el precipitado estará también limitado por interfases de gran energía.

En este caso la forma de equilibrio es un disco cuya relación espesor/diámetro = γ_c/γ_i (γ_c energía interfacial coherente o semicoherente y γ_i incoherente), figura 29 A, donde se muestra la estructura de disco para una aleación Al4Cu0.3Mg2Ag. También se pueden dar formas de placas poligonales como vemos en la figura 29 B para la aleación Al4Cu0.3Mg0.5Ag.

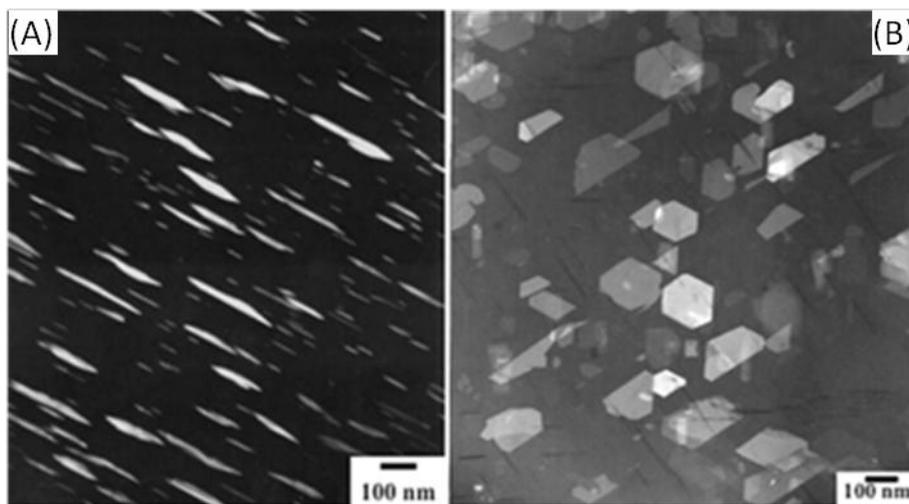


Figura 29. A) Micrografía de la aleación Al4Cu0.3Mg0.5Ag. B) Micrografía de la aleación Al4Cu0.3Mg2Ag (D.P Robles 2008).

Las formas de los precipitados observadas en la práctica pueden ser distintas de las comentadas por dos razones. La primera porque se ha prescindido en el modelo del efecto de la energía de deformación de acoplamiento; y el segundo porque el precipitado puede estar impedido para alcanzar la forma de equilibrio debido a impedimentos en los mecanismos de crecimiento.

Los precipitados en forma de placas se observan en muchos sistemas. Como la fase tetragonal θ' en las aleaciones Al4%Cu envejecidas, en cuyo caso las caras mayores de las placas (planos de hábito) son paralelos a los planos $\{100\}_\alpha$ de la matriz que son casi idénticos a los planos $\{001\}_\theta$ del precipitado, como vemos en la figura 30 A y B.

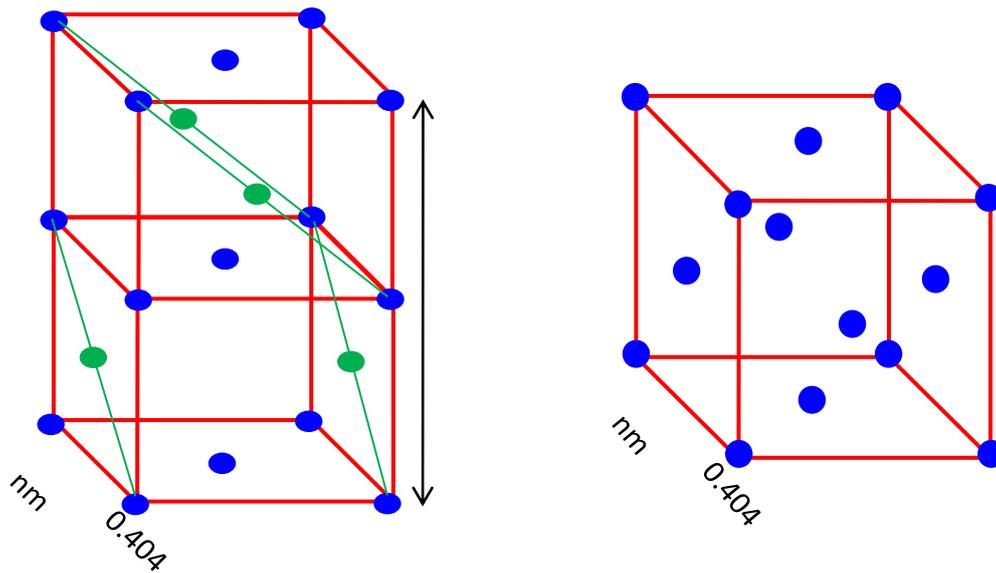


Figura 30. A) La celda unidad del precipitado θ' en aleaciones Al-Cu B) La celdilla unidad para la matriz α .

En estas aleaciones, la matriz presenta una estructura ccc siendo ésta rica en Al, donde hay muchas orientaciones posibles para las placas precipitadas dentro de un mismo grano. Este hecho origina la microestructura conocida como de Widmanstätten en la que las partículas del precipitado en forma de pequeñas agujas muestran tres direcciones de precipitación, mostradas en rojo en la figura 31

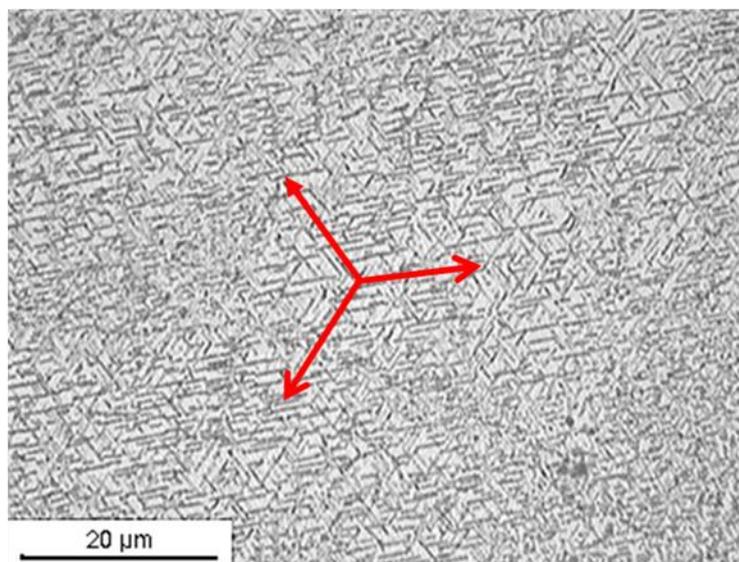


Figura 31. Micrografía electrónica mostrando la morfología Widmanstätten del precipitado θ' en la aleación Al-4%Cu. Se muestran las tres direcciones de precipitación (Dr. J. Marrow. Department of Materials Science, University of Manchester and UMIST, cortesía de DoltPoms).

Además de la forma de placa los precipitados pueden adoptar formas de lámina como en el caso de las aleaciones Al/Cu/Mg (placa alargada en una dirección) y formas aciculares o agujas como en las aleaciones Al/Mg/Si. En las estructuras del tipo Widmanstätten los precipitados mantienen relaciones de orientación con la matriz.

Precipitados incoherentes

Cuando ambas fases tienen diferentes estructuras cristalinas o cuando las dos redes están orientadas al azar, es muy improbable que se formen interfases coherentes o semicoherentes y el precipitado se dice incoherente. La interfase tendrá una elevada energía interfacial en todos los planos, y la forma que adquiera el precipitado será esferoidal o poliédrica, aunque esta no suponga la existencia de interfases coherentes o semicoherentes.

Sería el caso del precipitado de (Ti,Mo)C en un acero inoxidable austenítico estabilizado con titanio que es incoherente, figura 32. Existe cierta orientación relativa entre el carburo precipitado y la matriz.

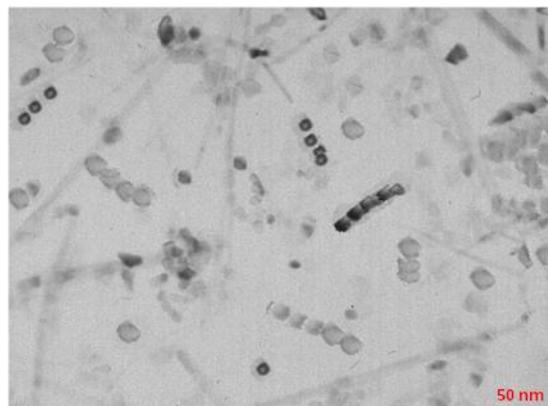


Figura 32. Micrografía electrónica de transmisión mostrando los precipitados de la fase de equilibrio (Ti,Mo)C en una aleación Fe-Cr-Ni-Mo-Ti que es incoherente con la matriz.

Precipitados en límites de grano

Otro caso que se ha de tener en cuenta es cuando una partícula de segunda fase aparece en un límite de grano, ya que hay que considerar por separado las interfases frente a dos granos que tienen necesariamente diferente orientación. Tendríamos tres posibilidades: la primera es que las interfases sean incoherentes con ambos granos, la segunda que tengamos una interfase coherente o semicoherente con un grano e incoherente con el otro y la tercera que ambas interfases sean coherentes o semicoherentes con ambos granos.

Los dos primeros casos son frecuentes; el tercero es muy improbable debido a que las condiciones que se han de cumplir en la orientación de las redes de la matriz y precipitado no se satisfacen simultáneamente en ambos granos.

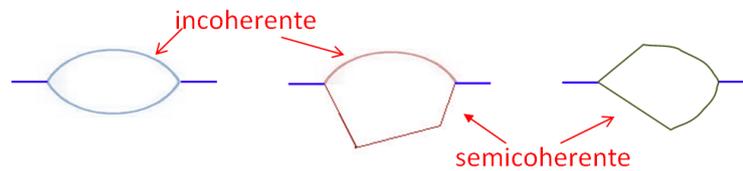


Figura 33. Morfologías posibles de precipitados en límite de grano. Las interfaces incoherentes están curvadas. Las coherentes o semicoherentes son planas.

En la micrografía de la figura 34 vemos un precipitado en límite de grano de la fase σ en un acero inoxidable Fe-Cr-Ni-Ti donde se puede observar que la interfase marcada como A es semicoherente (plana) y la B es incoherente (curva).

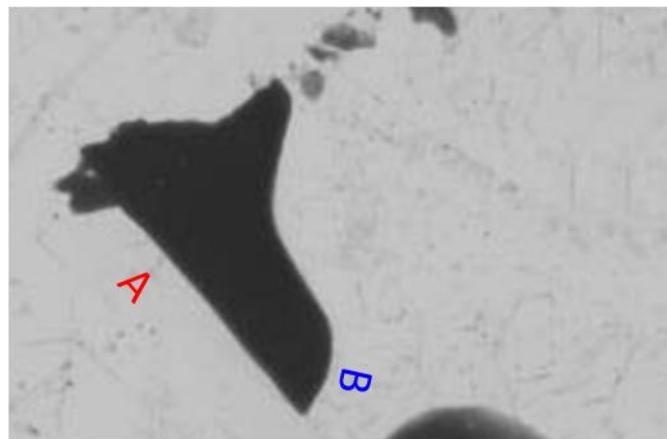


Figura 34. Precipitado de fase σ en un punto triple de un límite de grano en una aleación Fe-Cr-Ni-Ti. La interfase A es semicoherente y la B es incoherente.

Vamos a considerar el segundo aspecto a tener en cuenta sobre la forma que van a adoptar los precipitados de una segunda fase en una matriz que es el efecto de la deformación sobre la forma de la segunda fase. Este hecho se basa en que la matriz y el precipitado no ocupan el mismo volumen. Por lo que han de existir tensiones de acoplamiento entre ambos.

Precipitados coherentes

La forma de equilibrio de los precipitados o zonas solo puede predecirse cuando la falta de ajuste o acoplamiento es pequeña. Si es importante, la formación de interfaces coherentes eleva la energía libre del sistema debido a las deformaciones necesarias por lo que este tipo de interfaces no se podrán formar.

Si se designa por ΔG_d este aumento, la condición de equilibrio sería la suma de la energía debida a las interfaces $\sum A_i \gamma_i$ y la energía debida a las deformaciones ΔG_d , debe ser un mínimo.

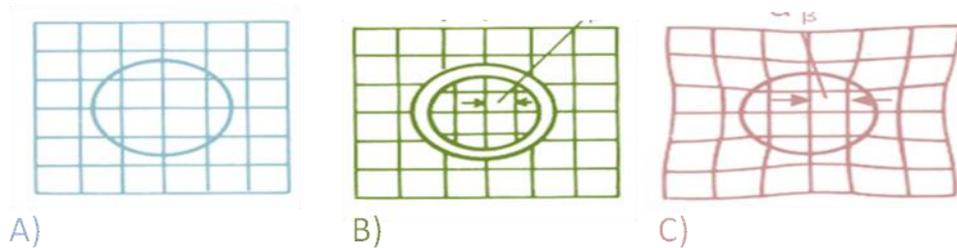


Figura 35. Origen de las deformaciones de coherencia. Se conserva el número de posiciones en la red.

Observamos en la figura 35 A una matriz y un precipitado que ocupan el mismo volumen por lo que ambos son iguales. Si el volumen encerrado en el círculo marcado en la figura 34 B se recortase y los átomos se reemplazasen por otros más pequeños, el volumen vaciado experimentará una deformación por dilatación uniforme negativa hacia el precipitado con parámetros de red más pequeños.

Para que un precipitado sea completamente coherente, la matriz y el precipitado deberán deformarse por fuerzas iguales y de sentido contrario. Si los parámetros de red de la matriz y el precipitado sin forzar son a_α y a_β , el desacoplamiento sin deformación δ será:
$$\delta = \frac{a_\beta - a_\alpha}{a_\alpha} .$$

Las tensiones para mantener la coherencia en la intercara producen una distorsión de los parámetros de red del precipitado. Si el precipitado es esférico, la distorsión es hidrostática, uniforme en todas direcciones, dando un nuevo parámetro del precipitado a'_β , figura 34 C. El desacoplamiento in situ, o forzado será:
$$\varepsilon = \frac{a'_\beta - a_\alpha}{a_\alpha}$$

Cuando el precipitado es un disco delgado, la falta de ajuste no es igual en todas las direcciones, sino que es mayor en sentido perpendicular y casi cero en el plano de las caras mayores del disco, figura 36.

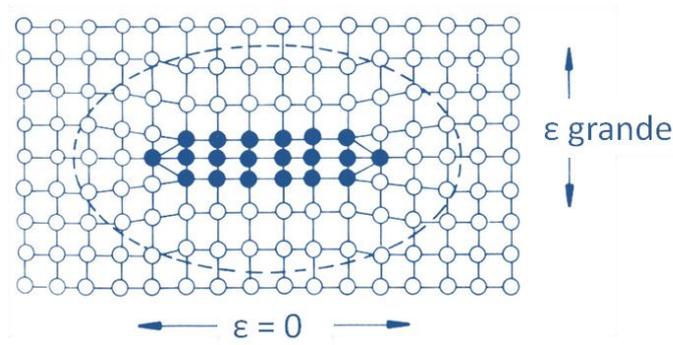


Figura 36. Para un disco delgado coherente hay un ligero desacoplamiento paralelo al plano del disco. El desacoplamiento máximo es perpendicular al disco.

La energía elástica total dependerá de la forma y propiedades elásticas tanto de la matriz como del precipitado. Cuando la matriz sea elásticamente isótropa, y el precipitado y la matriz tengan el mismo módulo de elasticidad, la energía libre debida a la deformación ΔG_d es independiente de la forma del precipitado, teniendo como expresión $\Delta G_d \cong 4\mu\delta^2 \cdot V$. Donde μ es el módulo de cizalladura y V el volumen de la matriz sin forzar.

Si el módulo de elasticidad del precipitado es distinto del de la matriz la ΔG_d no es independiente de la forma, ya que es mínima para una esfera si el precipitado es duro y un disco si es blando.

Precipitados incoherentes

Cuando el precipitado es incoherente con la matriz, no coinciden sus redes cristalinas y no hay correspondencia en las posiciones de la red a través de la interfase. No hay deformaciones para la coherencia pero puede haber deformaciones por falta de acoplamiento si el precipitado tiene distintas dimensiones que el hueco en que se aloja, pudiendo tener menor figura 37 A o mayor volumen figura 4,37 B.

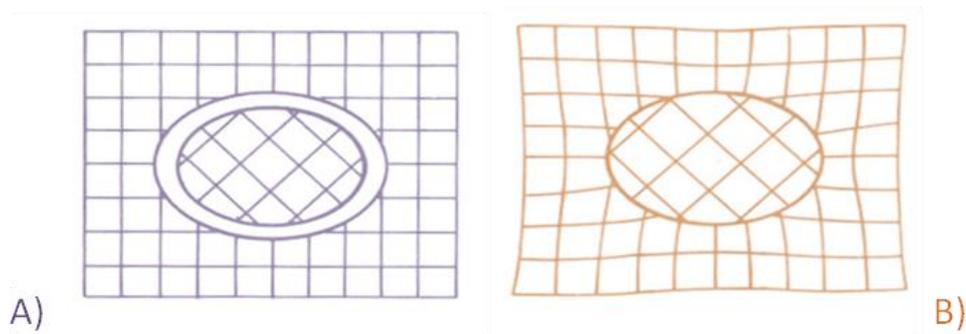


Figura 37. Origen de la deformación por desacoplamiento en una inclusión incoherente.

El desacoplamiento δ no tiene sentido, y se considera el desacoplamiento en volumen Δ que se define como $\Delta = \frac{\Delta V}{V}$ donde V es el volumen del hueco de la matriz sin forzar y la diferencia $(V - \Delta V)$ el volumen del precipitado sin forzar.

El valor de la energía elástica para un precipitado homogéneo e incompresible en una matriz isótropa, ΔG_d es $\Delta G_s = \frac{2}{3}\mu\Delta^2 \cdot V \cdot f(c/a)$ donde $f(c/a)$ es un factor que tiene en cuenta el efecto de la forma. (ecuación de Nabarro). En la ecuación vemos que la energía elástica de deformación es proporcional al cuadrado del desacoplamiento en volumen Δ^2 . La función $f(c/a)$ es el factor que tiene en cuenta el efecto de la forma del precipitado, como se observa en la figura 38.

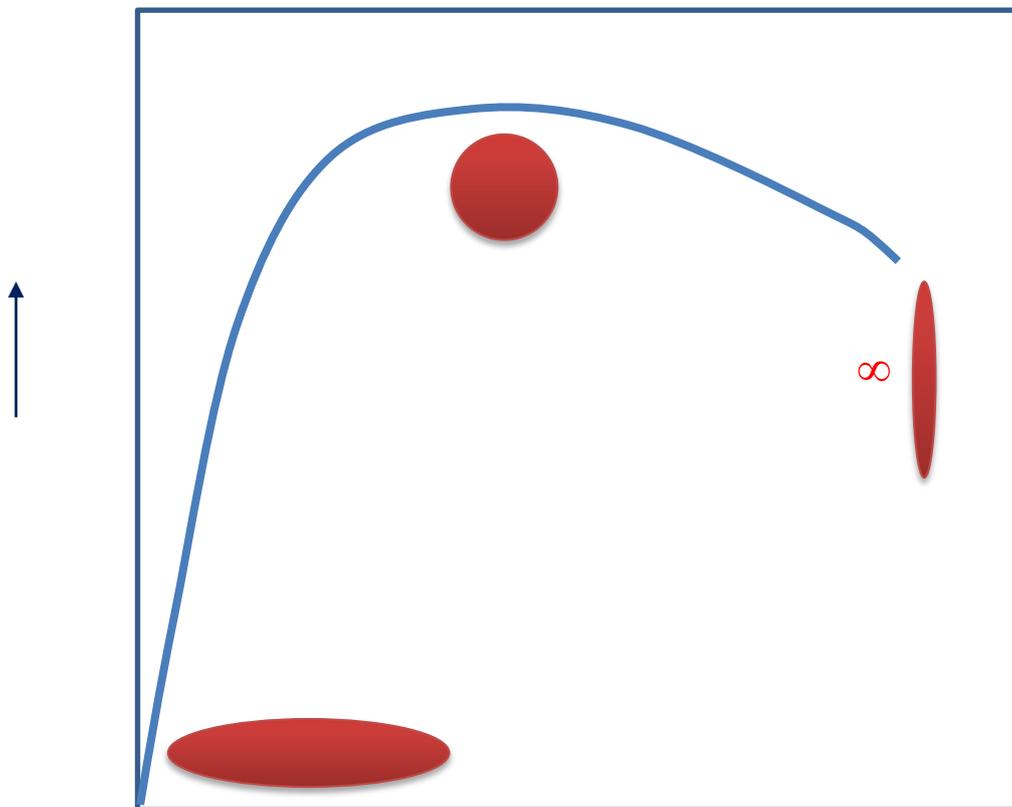


Figura 38. Variación de la energía de deformación por desacoplamiento con la forma elipsoide, $f(c/a)$.

Para un volumen dado la esfera que tiene una $c/a = 1$; tiene la mayor energía de deformación, corresponde al máximo de la curva de la figura 38. Si es un disco delgado la relación c/a tiende a 0, lo que da lugar a energía muy baja y por último, si la forma del precipitado es de aguja la relación c/a es infinito, el factor de forma se sitúa entre la esfera y el disco.

La forma de equilibrio para un precipitado incoherente será una oblea (lenteja) con una relación c/a que tenga en cuenta por un lado los efectos opuestos de la energía interfacial y por otro la energía de deformación. Cuando el desacoplamiento Δ es pequeño, los efectos de la energía interfacial pueden dominar y el precipitado toma la forma de una esfera con caras ($\sim 35\mu\text{m}$), como se observa en la figura 39.

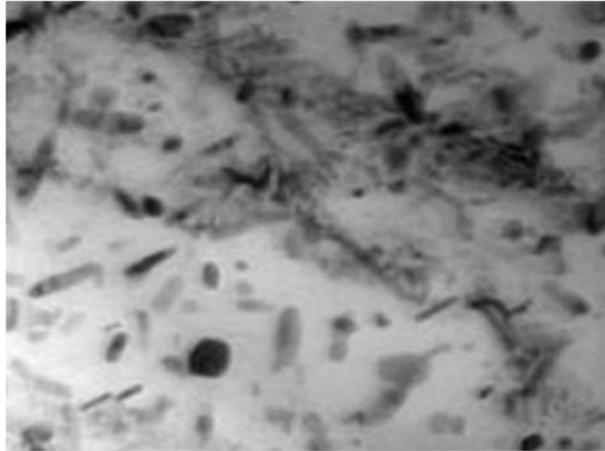


Figura 39. Imagen de pequeñas partículas de precipitado η en una aleación AA7075. (Cardoso E. K., 2010)

Precipitado en forma de placas

Consideramos un precipitado con las caras largas coherentes y las cortas incoherentes o semicoherentes. El desacoplamiento de las caras largas da lugar a una gran deformación de coherencia paralela a la placa pero no en las caras cortas.

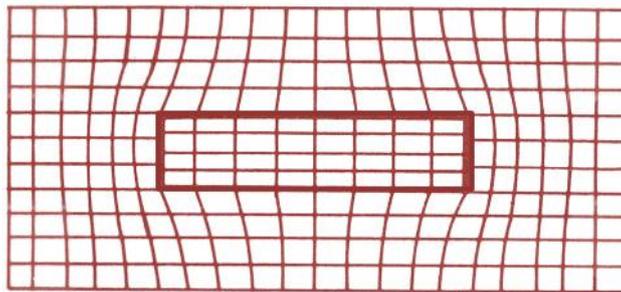


Figura 40. Deformaciones de coherencia en las caras largas coherentes del precipitado θ' en aleaciones Al-Cu.

El desacoplamiento in situ de las caras largas aumenta con el ensanchamiento de las placas, lo que conduce a una mayor deformación de la matriz y mayores tensiones de cizalladura en los bordes de las placas. Será energéticamente favorable que las placas tengan sus caras largas semicoherentes. Caso del precipitado θ' en aleaciones Al-Cu, como vemos en la figura 40. En otros casos las placas forman agujas con

extremos en punta que minimizan las tensiones en los bordes de las placas como es el caso de las agujas Widmanstätten, figura 41.

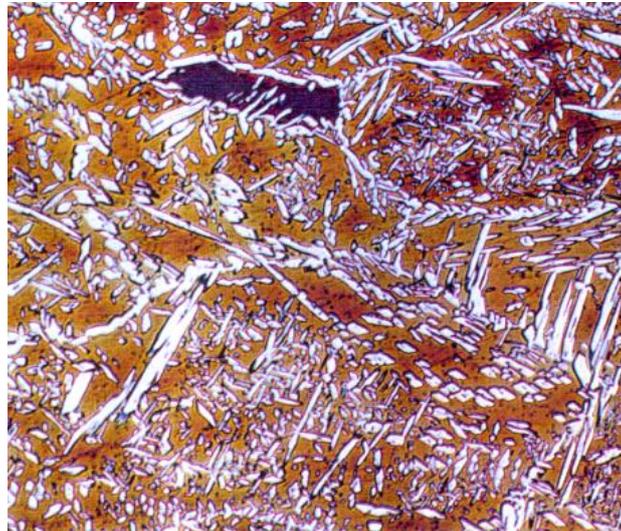


Figura 41. Precipitado en forma de placas y agujas en un acero inoxidable dúplex.

Pérdida de coherencia

Los precipitados coherentes tienen baja energía interfacial, pero debido al desacoplamiento tienen asociada una energía de deformación debida a la coherencia. Por otro lado, si el mismo precipitado tiene caras no coherentes, tendrá una elevada energía interfacial pero no tendrá energía de deformación por coherencia.

Tendremos que establecer en qué condiciones se produce la menor energía total para un precipitado esférico con un desacoplamiento δ y un radio r . La variación de energía libre coherente $\Delta G_{\text{coherente}} = 4\mu\delta^2 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 + 4\pi r^2 \cdot \gamma_q$ donde γ_q es la energía interfacial química. En el caso de la energía no coherente $\Delta G_{\text{no coherente}} = 0 + 4\pi r^2 \cdot (\gamma_q + \gamma_{es})$ donde γ_{es} es la energía interfacial estructural. Para un desacoplamiento δ dado $\Delta G_{\text{coherente}}$ y $\Delta G_{\text{no coherente}}$ varían con el radio r de la partícula. Cuando el radio es pequeño, la forma coherente tiene la menor energía total, mientras que es más favorable que los precipitados grandes sean coherentes o incoherentes ya que el efecto del desacoplamiento es muy importante $f(\delta)$. En la figura 42 se representa la energía libre en función del radio crítico. Donde se cortan las dos curvas se establece el radio crítico, se observa que cuando la partícula es pequeña es coherente y al aumentar de tamaño se hace no coherente.

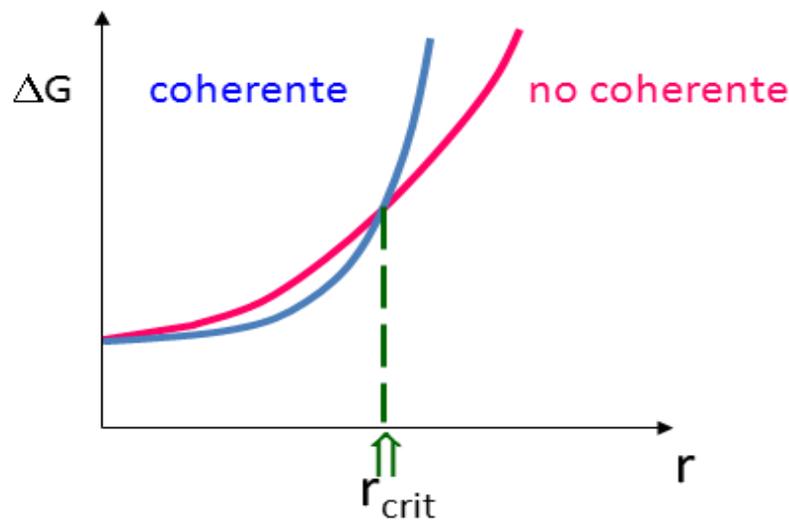


Figura 42. La energía total matriz y precipitado frente al radio del precipitado para precipitados esféricos coherentes o no coherentes (semicoherentes o incoherentes).

Cuando el tamaño de la partícula adquiere el tamaño crítico, la $\Delta G_{\text{coherente}}$ es igual a la $\Delta G_{\text{no coherente}}$ adquiriendo el valor $r_{\text{crítico}} = \frac{3\gamma_{\text{es}}}{4\mu\delta^2}$. Si se asume que el desacoplamiento δ es pequeño la tensión superficial estructural γ_{es} es proporcional a δ lo que implica que el $r_{\text{crítico}} \propto \frac{1}{\delta}$

Si el precipitado es coherente y crece (durante el envejecimiento) puede perder la coherencia si se supera $r_{\text{crítico}}$. La pérdida de coherencia requiere la introducción de un anillo de dislocación alrededor del precipitado, por lo que le será difícil perder dicha coherencia, y nos podemos encontrar con precipitados coherentes cuyo radio sea superior al $r_{\text{crítico}}$.

Interfases sólido/líquido

Este tipo de interfase es análoga a la interfase sólido/vapor. El vapor tiene pequeña densidad y el líquido gran densidad lo que provoca un efecto muy importante sobre la estructura y energía de la interfase. Existen dos tipos de estructuras para las interfases sólido/líquido. Al ser similar al caso sólido/vapor, la interfase puede ser atómicamente plana de empaquetamiento compacto, figura 43 A. La transición del líquido al sólido se produce en una zona muy estrecha de aproximadamente igual a un átomo de espesor. El segundo caso es el de la interfase atómicamente rugosa en la cual la transición tiene lugar con la participación de varias capas de átomos, figura 43 B y detalle de las capas de átomos en figura 43 C.

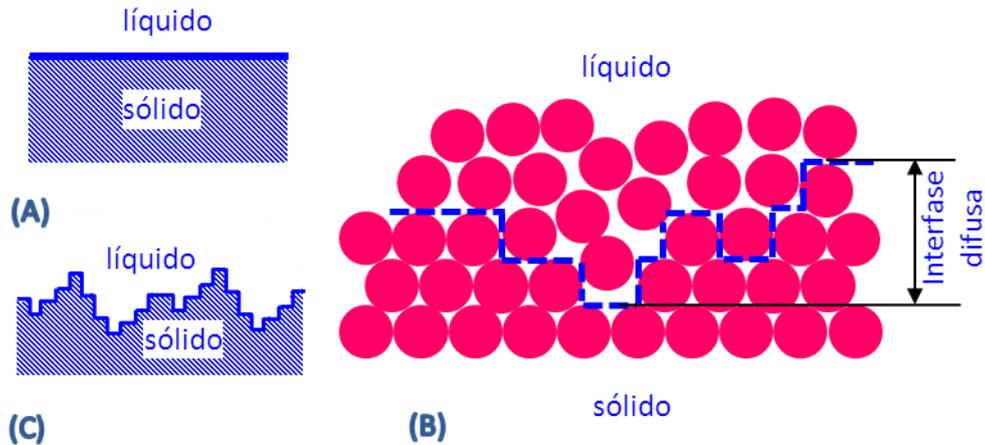


Figura 43. Interfases sólido/líquido. A) atómicamente plana. B) y C) atómicamente rugosas o difusas.

Se va produciendo un gradual debilitamiento de los enlaces interatómicos de los átomos cerca de la interfase y un aumento del desorden a través de la interfase hacia la fase líquida. En términos termodinámicos se diría que la entalpía H y la entropía S varían gradualmente del interior del sólido al interior del líquido, figura 44. A la temperatura de fusión, T_f , el sólido y el líquido están en equilibrio. La mayor entalpía de la fase líquida H^L está equilibrada por su también mayor entropía S^L , de tal manera que ambas fases tienen la misma energía libre G .

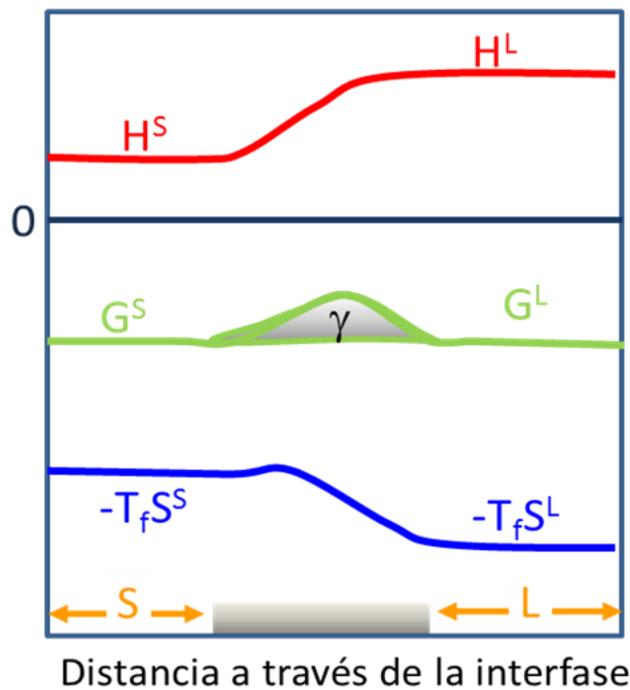


Figura 44. Variación de H , $-T_f S$ y G a través de la interfase sólido/líquido a T_f . Se observa el origen de la energía interfacial γ .

En la interfase, el equilibrio se rompe dando lugar el exceso de energía libre que representa la energía de la interfase S/L. Las interfaces rugosas se conocen también como no facetadas o difusas. La línea de puntos de la figura 42 C separa los átomos en el sólido y en el líquido. El tipo de estructura de la interfase será aquel que haga mínima la energía libre interfacial.

La disposición atómica óptima depende principalmente de la relación del calor latente de fusión y de la temperatura de fusión. El valor crítico viene dado por el cociente entre el calor de fusión y la temperatura de fusión, L_f/T_f que es igual a $4R$, donde R es la constante de los gases, por encima del cual la interfase será plana y por debajo rugosa.

Para la mayoría de los metales este cociente $L_f/T_f \cong R$ y por lo tanto se predicen interfaces rugosas, figura 45 A. Por otra parte algunos compuestos intermetálicos y ciertos elementos como Si, Ge, Sb, así como la mayor parte de los no metales tienen elevados valores de la relación L_f/T_f y generalmente presentan interfaces planas, figura 45 B.

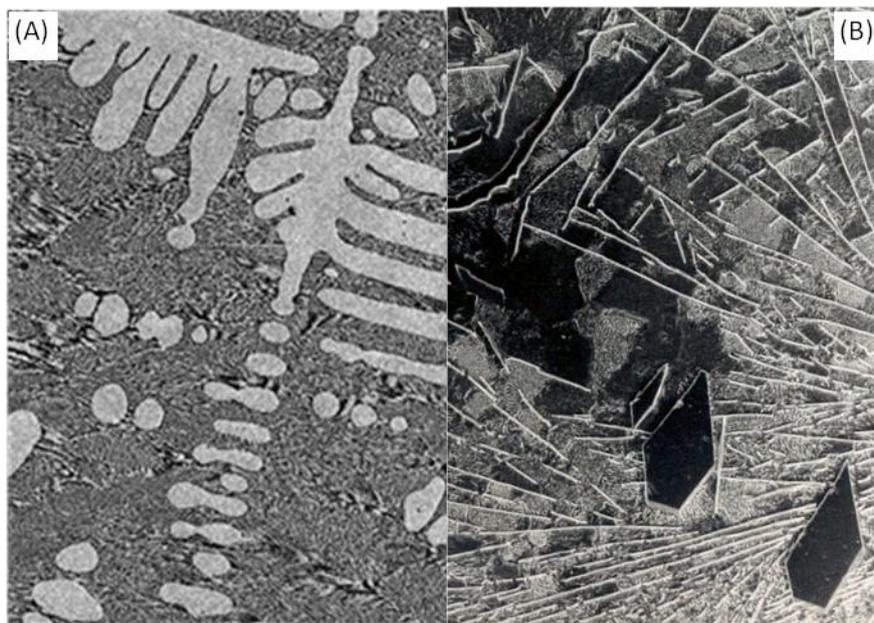


Figura 45. Ejemplos de interfaces sólido/líquido en metales. A) dendritas no facetadas de Nb en una matriz eutéctica Nb-Si 500x. B) cuboides facetados del compuesto Ag_3Sn en una matriz eutéctica rica en Sn 180x.

Migración de las interfaces

La inmensa mayoría de las transformaciones de fase en metales y aleaciones tienen lugar por procesos de nucleación y crecimiento. La formación de una nueva fase, β , aparece primero en ciertos puntos de la fase matriz metaestable α .

constituyendo el proceso de nucleación. Una vez formada la partícula, el proceso continúa mediante el crecimiento de estos núcleos hacia la matriz que los rodea.

Durante la nucleación se crea una interfase que posteriormente se desplaza hacia la fase matriz durante el crecimiento. El proceso de nucleación determina la transformación, pero la mayor masa del producto de la transformación se forma durante la etapa de crecimiento por transferencia de átomos a través de la interfase, fase matriz/ fase formada.

Existen dos tipos de interfases las deslizantes y las no deslizantes. Las deslizantes migran por el deslizamiento de las dislocaciones que se producen por la cizalladura de la red de la matriz al formar el precipitado. Estas interfases son insensibles a la temperatura y se conocen como interfases de migración atómica.

La mayoría de las interfases son no deslizantes y se desplazan por saltos de átomos a través de la interfase, de forma análoga a la migración de un límite de grano de gran ángulo. La energía extra que un átomo necesita para librarse de una fase e incorporarse a la otra, la aporta la activación térmica. La migración de estas interfases son muy sensibles a la temperatura.

Las transformaciones que se producen por nucleación y crecimiento se pueden clasificar según la forma en que crece la nueva fase:

1. transformaciones por migración atómica (glissile) o transformaciones militares (por el movimiento coordinado de los átomos).
2. transformaciones civiles producidas por la no coordinada transferencia de átomos a través de la interfase.

En las primeras (militares) los vecinos más próximos de cualquier átomo no cambian esencialmente. El metal base y la fase producida, deben tener la misma composición y no hay difusión en la transformación. La transformación martensítica y la formación de maclas por deformación mecánica son ejemplos de este tipo de transformación.

En las transformaciones civiles la fase matriz y el producto de la transformación pueden tener o no la misma composición. Si la composición es la misma, como el caso de la transformación alotrópica del Fe $\alpha \rightarrow \gamma$ la nueva fase puede crecer tan deprisa como los átomos sean capaces de cruzar la interfase. A estas transformaciones se les dice que están controladas por la interfase. Cuando las fases matriz y la que se forma tienen diferente composición, el crecimiento de la nueva fase requerirá una difusión de largo alcance. Por ejemplo, el crecimiento de fase β (rica en B) hacia la fase α (rica en A), como se ve en la figura 46, sólo podrá ocurrir si, por difusión, se puede transportar A desde la interfase y B hacia la interfase que avanza. En la figura 45 vemos como la fase β tiene que avanzar hacia la fase matriz si consigue que aumente la

composición en B delante de la interfase, lo que se consigue por difusión desde la matriz α .

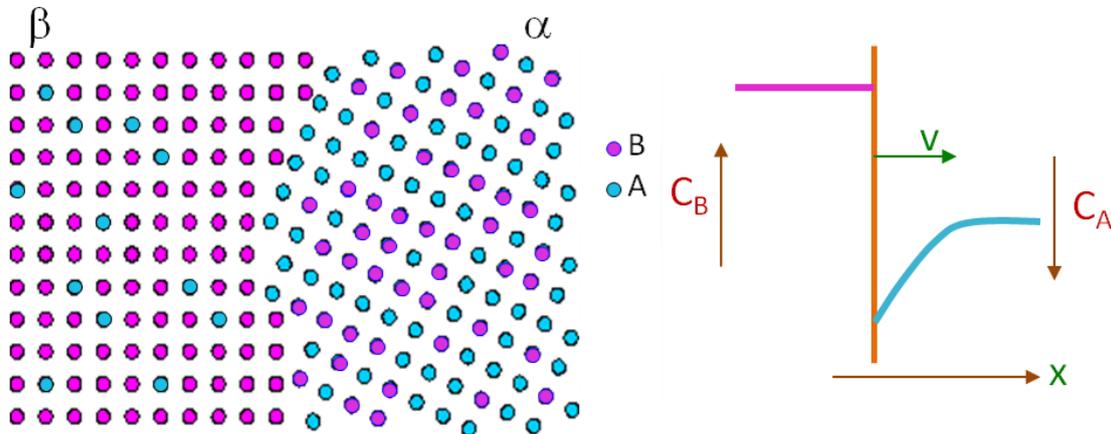


Figura 46. Crecimiento de fase β , rica en B hacia la fase α rica en A. Los cambios de composición en la aleación sustitucional provoca la migración de la interfase cuando las dos fases adyacentes tienen distinta composición.

Si la reacción en la interfase es rápida, es decir si la transferencia de átomos a través de la interfase es un proceso sencillo, la velocidad a que puede crecer la fase β estará determinada por la velocidad a que la difusión por la red pueda retirar el exceso de átomos de A que se acumulan delante de la interfase a la vez que aumenta la cantidad de átomos de B en dicha interfase. Se dice entonces que el crecimiento está controlado por la difusión.

Sin embargo, si por alguna razón la reacción interfacial es mucho más lenta que la velocidad de difusión a través de la red la velocidad de crecimiento estaría gobernada por la cinética en la interfase y el crecimiento estaría controlado por la interfase. Es posible que la reacción en la interfase y la difusión se produzcan a velocidades similares, en cuyo caso la interfase migra bajo control mixto.

La migración de las interfases y la clasificación de las transformaciones de nucleación y crecimiento se muestran en la tabla 4.3. Vemos que la solidificación y la fusión pueden incluirse entre las transformaciones controladas por difusión. Dentro de las interfases no deslizantes se incluyen las transformaciones sólido/líquido y sólido/vapor así como las interfases sólido/sólido, coherentes, semicoherentes e incoherentes, aunque otras transformaciones, como la bainítica, no están aún aclaradas ya que tiene lugar tanto por crecimiento activado térmicamente como también se produce un cambio de forma similar al que se produce por movimiento de interfases deslizantes.

Hay un tipo muy reducido conocido como transformaciones homogéneas que no ocurren por creación y migración de una interfase, es decir, no hay nucleación. La

transformación tiene lugar homogéneamente en todo el metal base; es el caso de la descomposición espinodal y ciertas reacciones de ordenación.

Crecimiento controlado por la difusión y por la interfase

Vamos a considerar como se produce la migración de una interfase que separa dos fases de distinta composición. Consideramos para simplificar, un precipitado β cuya composición es B puro creciendo hacia una interfase plana rica en A α con una composición inicial X_0 . Como se muestra en la figura 47 A la composición de la fase β se denomina X_β .

Cuando se inicia el crecimiento del precipitado β , la fase α adyacente comienza a empobrecerse en B, con lo que su composición se sitúa en X_i pegada a la interfase lo que implica que disminuye por debajo de la composición global X_0 .

Como el precipitado crece se necesita un flujo neto de átomos de B desde la fase α a la fase β . Este flujo neto se produce porque existe una fuerza motriz positiva a través de la interfase que viene dado por la diferencia de potencial químico del componente B en la fase α y cuando esta alcanza la composición i , $\Delta\mu_B^i$ como vemos en la figura 47 B

El origen de esta fuerza motriz la encontramos en las curvas de energía libre composición, figura 46 C. Vemos que cuando la composición de la fase α es inicialmente X_0 , no se ha formado el precipitado. Una vez nucleado el precipitado la composición de este es B puro y la de la fase α pasa a ser X_i . En estas condiciones los potenciales químicos del componente B en la fase α de composición i y de composición de equilibrio X_e son distintos lo que hace que el sistema tienda a que se igualen dichos potenciales.

| Tipo | Militar | Civil | | | |
|--|---|--|---|---|--|
| | | | | | |
| Efecto del cambio de Temperatura | Atérmica | Activada térmicamente | | | |
| Tipo de interfase | Deslizante (coherente o semicoherente) | No deslizante (coherente, semicoherente, incoherente, sólido/líquido sólido/vapor) | | | |
| Composición de la matriz y producto | Misma composición | Misma composición | Diferente composición | | |
| Naturaleza de los procesos de difusión | No difusión | Difusión de corto alcance (a través de la interfase) | Difusión de largo alcance (a través de la red) | | |
| Control de interfase, difusión o mixto | Control interfase | Control interfase | Sobre todo control interfase | Sobre todo control difusión | Control mixto |
| Ejemplos | Martensita Maclaje Giro de límites simétricos | Masivas Ordenación Polimórficas Recristalización Crecimiento de grano Condensación Evaporación | Precipitación Disolución Bainita Condensación Evaporación | Precipitación Disolución Solidificación Fusión | Precipitación Disolución Eutectoide Precipitación celular |

Tabla 3. Clasificación de las transformaciones de nucleación y crecimiento.

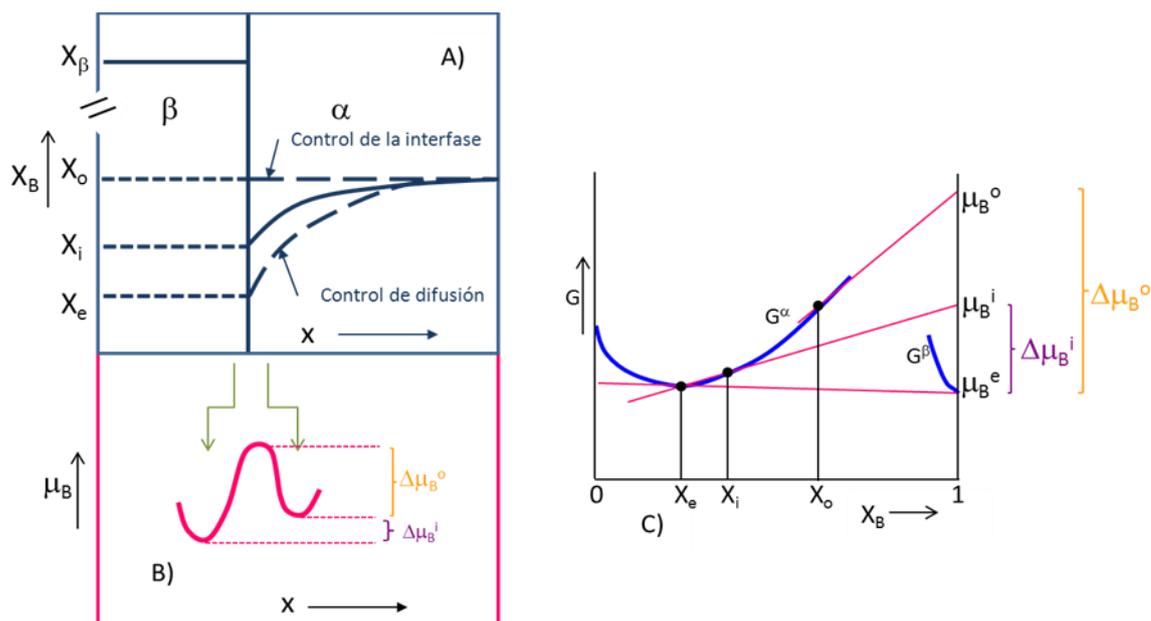


Figura 47. Migración de la interfase con difusión de largo alcance. A) Perfil de composición a través de la interfase. B) El origen de la fuerza motriz para la migración del límite en la fase α . (c) Diagrama esquemático de la energía libre molar mostrando la relación entre $\Delta\mu_B^i$, X_i y X_e .

Para que se produzca el crecimiento la composición de la fase α delante de la interfase debe ser mayor que la composición de equilibrio X_e . El flujo neto de B a través de la interfase se producirá a una velocidad v que viene dado por $v = \frac{M\Delta\mu_B^i}{V_m}$. Donde M es la movilidad de la interfase y V_m el volumen molar de la fase β

$$\text{El flujo a través de la interfase será } J_b^i = \frac{M\Delta\mu_B^i}{V_m^2} \text{ moles de B m}^{-2}\text{s}^{-1}$$

Como consecuencia del gradiente de composición habrá un flujo de átomos hacia la interfase J_B^α que será $J_B^\alpha = D \left(\frac{\partial C_B}{\partial x} \right)_{\text{interfase}}$

En estado estacionario el balance de flujos será el mismo $J_B^i = J_B^\alpha$ y si la movilidad de la interfase es muy alta, interfase incoherente, la diferencia de potenciales químicos $\Delta\mu_B^i$ puede ser muy pequeño y por tanto la composición de la fase α X_i será aproximadamente igual a la de equilibrio X_e existiendo, por tanto, un equilibrio local de la interfase.

Si la interfase se mueve tan rápido como permite la difusión el crecimiento tiene lugar por control de difusión. Cuando la interfase tiene baja movilidad se requiere un valor elevado del gradiente de potencial químico $\Delta\mu_B^i$ para que se produzca la reacción de la interfase y habrá una pérdida local del equilibrio en la interfase. El crecimiento se hará bajo control mixto.

En el límite, cuando tengamos una muy baja movilidad es posible que X_i sea aproximadamente igual a la composición inicial X_0 y $(\partial C/\partial x)_{\text{interfase}}$ sea 0. Controlará la interfase y tendremos el máximo posible de $\Delta\mu_B^i$ a través de la interfase.

BIBLIOGRAFÍA DE CONSULTA

Cardoso E. K., Guido V., Silva G., Botta Filho W., Jorge Junior A. 2010. Microstructural evolution of AA7050 al alloy processed by ECAP. *Matéria (Rio J.)*, 2010, vol.15, no.2, p.291-298.

Chadwick, G.A.. 1972. Metallography of phase transformations. Butterworths.

Coy A.E. 2006. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.

Martin, J.W., Doherty, R.D. 1980. Stability of microstructure in metallic systems. Cambridge University.

Porter, D. A., Easterling, K. E. 1982. Phase transformation in metals and alloys Chapman and Hall. 1982.

Rostoker, W., Dvorak, J. R. 1977. Interpretation of metallographic structures. Academic Press.

Robles D.P. 2008. IPN. Tesis de Maestría. México.

Recibido: 5 mayo 2011.

Aceptado: 25 febrero 2012.