

## Diagramas y transformaciones de fase

### 7. Transformaciones en estado sólido. Difusionales y no difusionales

**M<sup>a</sup> Concepción Merino Casals**

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.  
Facultad de Ciencias Químicas. Ciudad Universitaria 28040 Madrid  
[cmerinoc@quim.ucm.es](mailto:cmerinoc@quim.ucm.es)

**Resumen:** Las transformaciones en estado sólido se pueden clasificar como difusionales y sin difusión. Dentro de las difusionales se estudia en primer lugar las transformaciones que tienen lugar sin cambio de fase como la recristalización y el crecimiento de grano. Se plantea la nucleación en sólidos tanto la homogénea como la heterogénea. A continuación se analiza el crecimiento de precipitados para trazar el diagrama de la transformación completa TTT. Se estudia el proceso de endurecimiento por precipitación de las aleaciones y se aplica al caso de las aleaciones aluminio cobre, la descomposición espinodal, el engrosamiento de precipitados y la precipitación de la ferrita desde la austenita. Se explican las razones de la precipitación celular y la reacción eutectoide. Además se analiza la reacción bainítica. Por último y ya dentro de las transformaciones sin difusión se explica la transformación martensítica.

**Palabras clave:** Transformaciones en estado sólido sin cambio de fase. Recristalización. Transformaciones con cambio de fase. Reacción de precipitación. Transformación espinodal. Precipitación celular. Reacción eutectoide. Transformación bainítica. Transformación sin difusión. Transformación martensítica.

## INTRODUCCIÓN

La justificación de las distintas propiedades que pueden presentar los materiales y en especial de los metales y aleaciones se basa en las distintas posibilidades que presentan de poder sufrir transformaciones en estado sólido. Estas transformaciones se producen por cambios debidos a la temperatura, composición y deformación. Es la variación de la composición (añadir elementos de aleación) la forma más importante de modificar las propiedades de un metal puro. Sin embargo y estableciendo que tengamos ya una composición determinada son los tratamientos térmicos la forma más común de modificar estas. En este tema vamos a ver como los tratamientos térmicos pueden cambiar las fases presentes en un sistema de aleación o bien cambiar, la forma, tamaño y distribución y con ello las propiedades que les hacen útiles.

## RECRISTALIZACIÓN

El proceso de recristalización se produce cuando en un metal al que se le ha sometido a un proceso de deformación plástica (laminación, extrusión, forja, trefilado, etc.) se le somete a un tratamiento térmico de calentamiento a temperaturas altas, y como consecuencia de ello el material sufre una transformación en estado sólido, sin cambio de fase, en la que la estructura deformada, recristaliza, formando nuevos granos libres de deformación.

El proceso se puede representar de forma reversible en la que:



Cuando de una pieza de un metal en estado blando mediante un proceso de conformación plástica o trabajo en frío se obtiene un metal en estado duro, ha aumentado su resistencia mecánica, se ha modificado la estructura interna del metal a la vez que se ha cambiado la forma de la pieza. Como consecuencia de ello la estructura está deformada y para poder recuperar la estructura y las propiedades que tenía el metal antes de la deformación en frío, se realiza un proceso de recocido que permite obtener una estructura sin deformar. Esta transformación de una estructura deformada a la estructura sin deformar es lo que llamamos recristalización.

### La energía almacenada de trabajo en frío

Al deformar plásticamente un metal a temperaturas bajas con respecto a su punto de fusión, se dice que el metal se ha trabajado en frío. Para considerar que la deformación es en frío, la temperatura máxima que se debe producir la deformación es normalmente menor que la mitad del punto de fusión en grados Kelvin aunque esta se modifica en función de la composición y del grado de deformación a que someta al material.

De la energía suministrada por el trabajo en frío al metal, una parte se disipa en forma de calor y otra, la energía de deformación, se almacena y la llamamos energía almacenada ( $E_A$ ), a la vez que se produce la deformación o cambio de forma del metal. La cantidad de energía almacenada es por tanto función del proceso de deformación, de la composición y de la temperatura de deformación.

La energía libre de un metal deformado  $G_{def}$  es mayor que la energía libre del metal en estado de recocido  $G_{rec}$  en una magnitud que llamamos energía de deformación  $E_A$ . Al ser  $G_{def}$  mayor que  $G_{rec}$  se podrá ablandar espontáneamente, liberando esa energía, requiriéndose varias reacciones o pasos, ya que son necesarios

movimientos atómicos que son sensibles a la temperatura. Si se realiza el calentamiento de un metal deformado se apresura su vuelta al estado recocido o blando.

### Naturaleza del proceso

La naturaleza del proceso está asociada a las dislocaciones. En un metal recocido el número de dislocaciones es aproximadamente del orden de  $10^6$ – $10^8$  dislocaciones por  $\text{cm}^2$  y en un metal muy deformado de  $10^{12}$  por  $\text{cm}^2$ , por lo que el aumento del número de dislocaciones en  $10^4$ – $10^6$  por  $\text{cm}^2$  aumentará la energía almacenada.

Podemos ver como es el proceso de deformación plástica en frío o reducción de sección en la figura 1. Tenemos una pieza de sección plana recocida, cuya microestructura estará formada por granos equiaxiales, a la que somete a un proceso de laminación mediante unos rodillos. A medida que se produce la deformación plástica los granos se alargan en la dirección del esfuerzo, obteniéndose una pieza más larga y más estrecha.

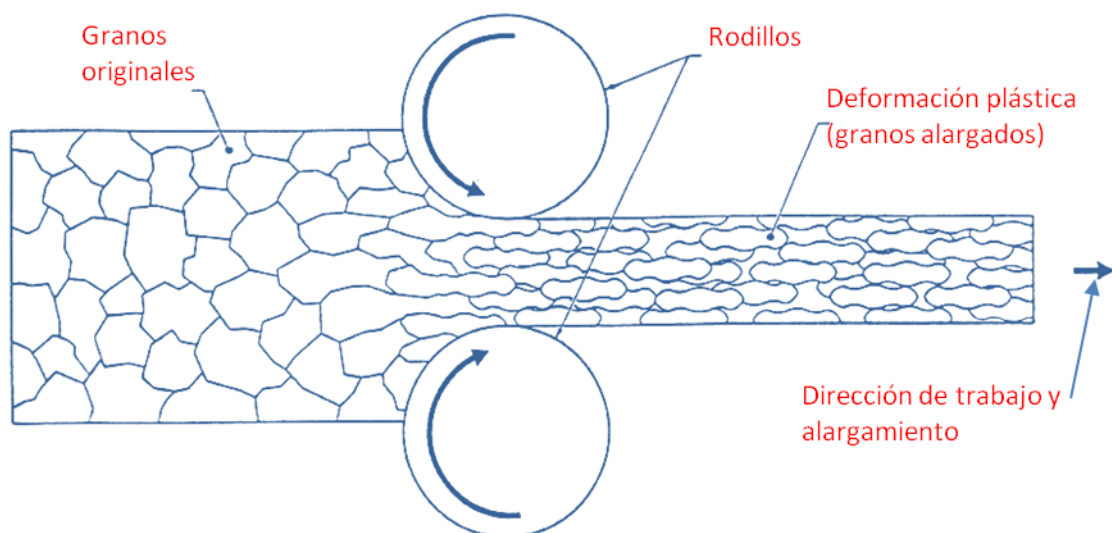


Figura 1. Al aumentar el trabajo en frío o la reducción de sección los granos se alargan en la dirección de la deformación.

### Variables que afectan a la magnitud de la energía almacenada

La cantidad de energía almacenada en un material depende de varios factores. Que pasamos a enumerar:

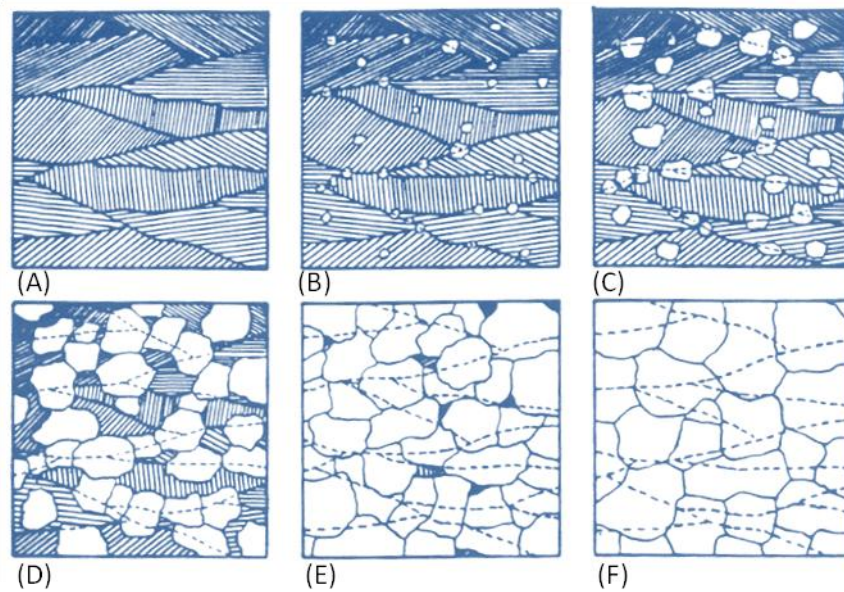
1. Pureza. La adición de átomos extraños a un metal eleva la cantidad de energía almacenada,  $E_A$  por trabajo en frío. Podemos poner un ejemplo para entender mejor la influencia. En el caso del Cu de 99,96% de pureza, la energía almacenada es 398 J/mol y para el cobre de 99,98% de pureza, la energía

almacenada es 80 J/mol.

2. Tipo de proceso. Los procesos que producen el estado de acritud varían en complejidad con los gradientes de tensión, velocidades de deformación y efectos de fricción. Así en el Cu deformado por tensión, la energía almacenada varía entre 13,4 – 23,9 J/mol, por compresión 15,9 – 37,7 J/mol y por trefilado 398 J/mol. El modo más simple de deformación está asociado a la menor energía almacenada y cuanto más complicado es el proceso, mayor es el valor de la energía  $E_A$ .
3. Temperatura. La temperatura influye fuertemente en el proceso de deformación. La densidad de dislocaciones es mucho mayor cuanto menor es la temperatura de deformación, asociada a la menor energía de las faltas de apilamiento y a la menor distancia entre dislocaciones. La energía almacenada, a bajas temperaturas es mayor que a temperatura ambiente para la mayoría de los metales.
4. Tamaño de grano. En un material de tamaño de grano fino la energía almacenada  $E_A$  aumenta ya que lo hace la densidad de dislocaciones  $\rho$ . Por el contrario, si el tamaño de grano es grueso la energía almacenada disminuye al hacerlo  $\rho$ .
5. Material. Para grandes magnitudes de deformación plástica, la estructura cristalina no es un factor fuertemente influyente, existiendo una relación entre energía almacenada y temperatura de fusión.

### **Eliminación de la energía almacenada**

El estudio de la eliminación de la energía almacenada como consecuencia del calentamiento (recocido) proporciona información de las reacciones que tienen lugar cuando el metal trabajado en frío regresa a su estado original. El proceso se realiza en varias etapas que se muestran en la figura 2. En A) vemos la microestructura del material deformado con los granos alargados. En B) comienza la formación de nuevos núcleos libres de deformación que progresa hasta E). En F) tenemos ya el metal recristalizado.



**Figura 2. Representación esquemática de la recrystalización de un metal. A) Metal en estado de deformación en frío, B) Comienza la recrystalización con la formación de un nuevo núcleo. Los núcleos crecen a expensas de los cristales antiguos hasta E). En F) se ha completado la recrystalización.**

El proceso se desarrolla en cuatro etapas y comienza en la primera con una gran liberación de energía. Posteriormente en la segunda etapa la energía liberada se utiliza en la recuperación o restauración, llamada así porque se recuperan las propiedades físicas como la resistividad, no existiendo nucleación y crecimiento de nuevos granos. Posteriormente se produce la nucleación y crecimiento de nuevos cristales libres de deformación que crecen a expensas de los cristales originales fuertemente deformados, llamado propiamente recrystalización, hasta que toda la matriz deformada se consume. Por último en la cuarta etapa y suponiendo que se continúa con el recocido posterior a la recrystalización, se consigue el crecimiento de grano donde los cristales crecen, aumentan de tamaño, a expensas de otros más pequeños que desaparecen.

En la figura 3 podemos ver cómo cambian las propiedades físicas de un metal antes y después de la deformación como consecuencia de someter al material a un proceso de recocido. A la izquierda de la figura tenemos el valor de la tensión residual, ductilidad, dureza y resistencia mecánica así como la microestructura de granos equiaxiales del material. Al someterle a una deformación plástica en frío, los granos se alargan en la dirección del esfuerzo, aumentando de forma importante tanto la tensión residual, como la dureza y resistencia y disminuyendo la ductilidad. El metal se dice que está “duro o agrio”.

Si a partir de ese punto el metal se somete a un tratamiento térmico de recocido, el hecho más relevante es la disminución de la tensión residual que desciende bruscamente cuando comienza el calentamiento. Las otras tres propiedades, dureza, resistencia mecánica y ductilidad permanecen prácticamente constantes. A este

primer proceso se le denomina recuperación. A partir de ahí se producen ya modificaciones en las cuatro propiedades, disminuyendo, excepto la ductilidad que aumenta, a la vez que van nucleando y creciendo nuevos granos libres de deformación hasta que desaparece toda la estructura deformada. A este proceso se le llama propiamente recrystalización. A partir de él el metal ha alcanzado los valores de las propiedades que tenía inicialmente.

Como se observa en la figura 3 el tamaño de los nuevos granos parten de cero hasta alcanzar valores pequeños, inferiores al tamaño original durante la recrystalización. Si a partir de este punto prosigue el recocido, el metal tiende a disminuir la energía almacenada en forma de límites de grano, por lo que se produce el crecimiento de grano. Los valores de ductilidad, aumentan ligeramente, la tensión residual permanece constante y la resistencia y dureza disminuyen muy poco.

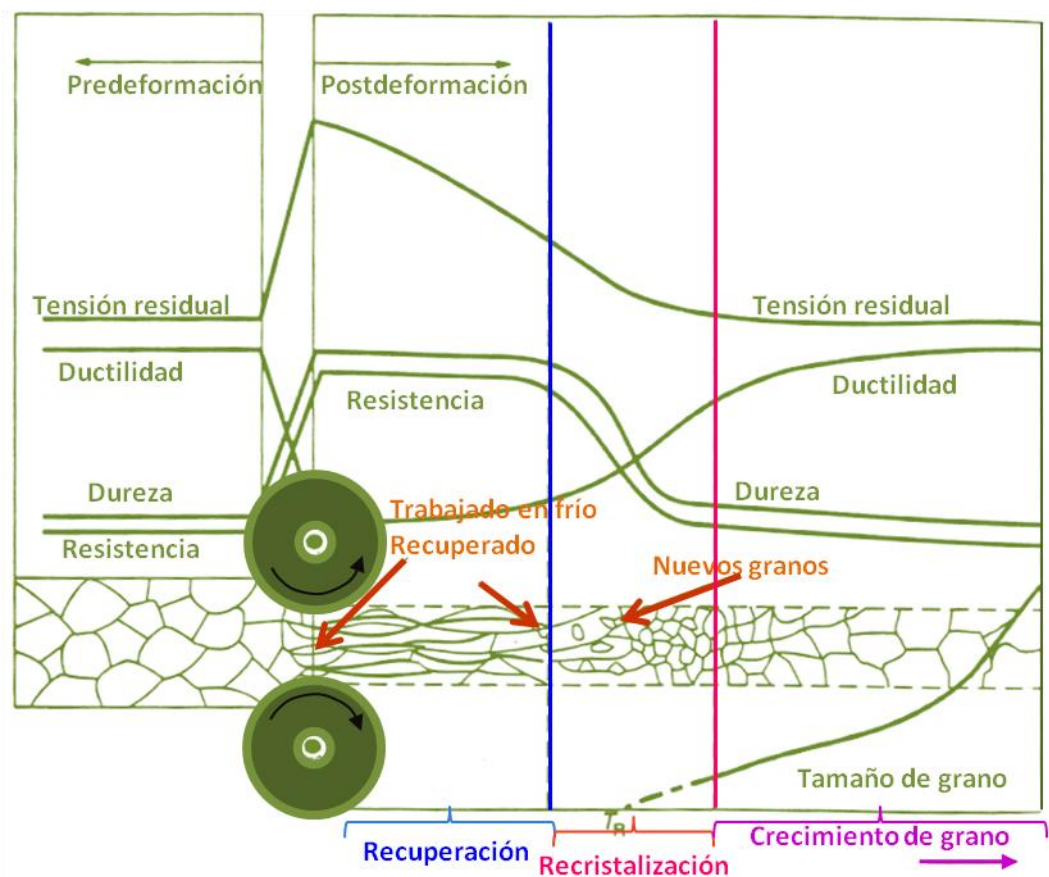


Figura 3 Evolución esquemática de la estructura, resistencia, dureza y ductilidad de metales trabajados en frío y recocidos a diferentes temperaturas y tiempos fijos.

La fuerza motriz que provoca esta transformación en los dos primeros casos es la reducción de la elevada energía interna asociada con el estado de acritud y en el crecimiento la fuerza motriz es la mayor energía asociada tanto a la mayor área de límite de grano como a la elevada energía de los límites de grano de gran ángulo.

### Factores que influyen en la recristalización

La recristalización se produce por procesos de nucleación y crecimiento y como todos estos procesos comienzan lentamente, llega a una velocidad de reacción máxima, después de la cual termina con lentitud. La recristalización está regida por las leyes básicas de Burke y Turnbull que las podemos resumir en estos puntos:

1. Es necesario un mínimo de deformación para iniciar la recristalización ya que la fuerza motriz es la energía almacenada.
2. Cuanto menor es la cantidad de deformación, mayor es la temperatura requerida para la recristalización.
3. Un aumento del tiempo de recocido disminuye la temperatura necesaria para la recristalización.
4. El tamaño de grano recristalizado es función del grado de deformación y en menor extensión de la temperatura de recocido, siendo éste menor a mayor grado de deformación y menor temperatura de recocido.
5. Cuanto mayor es el tamaño de grano original, mayor es la cantidad de deformación en frío que es necesaria para obtener un tiempo y temperatura de recristalización deseado.
6. La cantidad de trabajo en frío requerido para dar un endurecimiento apreciable aumenta con la temperatura de trabajado.

A partir de estas leyes podemos establecer que los factores más importantes que influyen en el proceso de recristalización, son la temperatura y el tiempo de recristalización. Cuanto mayor es la temperatura menor es el tiempo para completar la recristalización.

Se define la temperatura de recristalización como aquella a la cual un metal particular con una cantidad determinada de deformación en frío recristaliza por completo en un periodo de tiempo finito, normalmente una hora. Para que tenga significado la temperatura de recristalización se necesita la especificación del tiempo. Un hecho claro es que la recristalización se produce a una temperatura mínima definida y esta se acelera al aumentar la cantidad de trabajado en frío.

Para el caso del Zr podemos ver en la figura 4, en la que se representa la velocidad a la que se completa la recristalización. Se han calentado muestras a 557°C con dos grados de trabajo en frío. Vemos que para completar la recristalización se necesitan 16 h cuando la deformación es del 51% y necesitaríamos 40 horas cuando la deformación es solo del 13 %.

Además se observa que la temperatura en la que recristaliza completamente el circonio en una hora es 567 °C para el 51% de deformación y 627°C para el 13%. Hemos de hacer notar que las líneas rectas no son paralelas, no tienen la misma pendiente, ya que definen el calor de la recristalización  $Q_r$  que es función del grado de deformación y que probablemente tiene una naturaleza compleja debido a que hay



más de un proceso implicado en la recristalización.

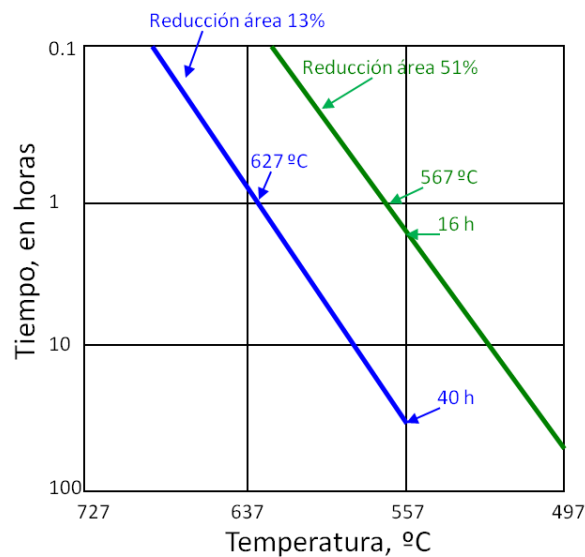


Figura 4. Relación temperatura - tiempo para la recristalización completa del Zr para dos cantidades de deformación en frío.

### El tamaño de grano recristalizado

Otro factor importante en la recristalización es el tamaño de grano recristalizado. Se define así al tamaño de grano que tiene la muestra inmediatamente finalizado el proceso de recristalización y antes de que tenga lugar el crecimiento de grano. El tamaño de grano medio  $\bar{D}$  es función del grado de deformación, independiente de la temperatura y aumenta cuando la deformación disminuye.

Si la deformación es muy pequeña no es posible la recristalización, en un periodo de tiempo razonable, existiendo una deformación crítica definida como la mínima cantidad de deformación que permite a la probeta recristalizar y que es aproximadamente un 3% en la mayoría de los metales. El hecho importante es que el tamaño de grano recristalizado no depende de la temperatura de recristalización y que cuando la deformación es pequeña el tamaño de grano recristalizado es muy grande, como se observa en la figura 5 para el caso del cobre recristalizado.

El tamaño de grano inicial también influye en la deformación. Si este es muy pequeño la deformación plástica ocurre sin rugosidad, pero si el tamaño de grano inicial es muy grande la deformación plástica ocurre con rugosidad dando el llamado efecto de cáscara de naranja debido a que cuanto mayor es el tamaño del cristal más acusada se hace la naturaleza no homogénea de la deformación.



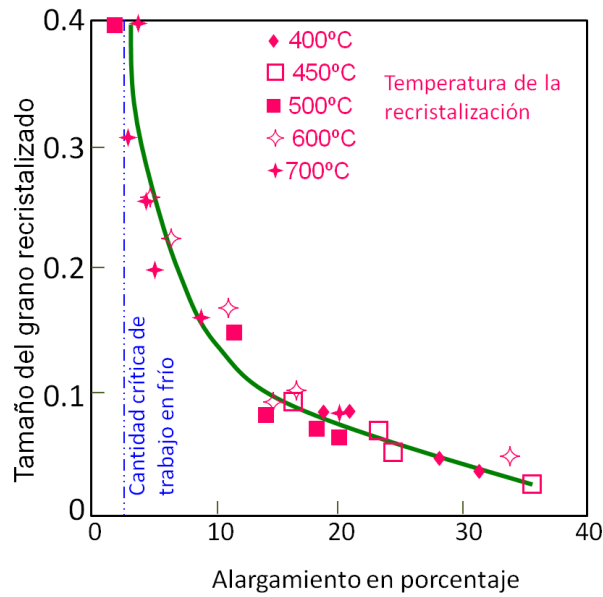


Figura 5. Efecto del trabajo en frío anterior sobre el tamaño de grano recristalizado en cobre.

Si sólo se deforma parte de un objeto metálico, puede haber una porción intermedia asociada a la cantidad crítica de deformación, lo que puede provocar un crecimiento anormal de grano localizado conduciendo a propiedades indeseables.

Además del tamaño de grano inicial un efecto importante lo tiene la pureza o composición del metal. Es conocido que los metales extremadamente puros tienen velocidades de recristalización muy rápidas. Impurezas en solución sólida en cantidades tan pequeñas como 0.01 % atómico pueden elevar la temperatura de recristalización en varios cientos de grados. Se ha comprobado también que este aumento de la temperatura de recristalización también depende de la naturaleza de los átomos. Como se observa en la tabla 1, vemos que con el Ni como impureza, no varía la temperatura de recristalización del cobre puro, pero con la plata aumenta en 80° y con el telurio en 240°C.

Elemento añadido	Aumento de la temperatura de recristalización
Ni	0
Co	15
Fe	15
Ag	80
Sn	180
Te	240

Tabla 1. Aumento de la temperatura de recristalización del cobre puro por la adición de un 0.01 % atómico de los elementos indicados.

### Crecimiento de grano

En un metal completamente recristalizado la fuerza motriz para el crecimiento de grano es la energía de las superficies de los límites de grano. Según crece el tamaño medio de grano  $\bar{D}$ , su número decrece y tanto el área de límite grano como la energía total de superficie disminuyen.

A partir de suposiciones de cómo las espumas de jabón van aumentando el tamaño de las celdas, y en cuanto a que la razón de este hecho se basa en la disminución de la curvatura de las celdas, podemos establecer una similitud con el crecimiento de grano en metales, y por tanto una ecuación del crecimiento de grano. La ley ideal del crecimiento de grano será  $D = k t^{1/2}$  donde D el diámetro medio de grano y k una constante de proporcionalidad que puede expresarse como una ecuación de tipo Arrhenius en la que depende de la energía de activación y del inverso de la temperatura.

### TRANSFORMACIONES EN ESTADO SÓLIDO DIFUSIONALES CON CAMBIO DE FASE

La mayoría de las transformaciones de fase que se producen en estado sólido tienen lugar por movimientos atómicos activados térmicamente. Estas transformaciones se inducen por un cambio de temperatura en una aleación que tiene una composición fija. La mayoría de las ocasiones son transformaciones desde una región monofásica de un diagrama binario de fases a una región donde una o más fases son estables. Los tipos de transformaciones de fases que son posibles podemos englobarlas dentro de los cinco grupos que figuran a continuación y de los que en la figura 6 se muestran ejemplos de diagramas que tienen cada tipo de transformación.

- a. reacciones de precipitación, (A, B, C).
- b. transformación eutectoide, (D).
- c. reacciones de ordenación (E, F).
- d. transformaciones masivas (G, H).
- e. cambios polimórficos (I).

**Precipitación.** La reacción de precipitación supone que desde una solución sólida de composición determinada, estable a elevada temperatura (punto rojo de la flecha), al descender la temperatura, se cruza la línea de solvus se separa, precipita otra fase, cambiando la composición de la fase original. Podemos expresarla como  $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ , donde  $\alpha'$  es una solución sólida sobresaturada metaestable,  $\beta$  es un precipitado estable o metaestable y  $\alpha$  es una solución sólida más estable que  $\alpha'$  con la misma estructura cristalina, pero con la composición de equilibrio que le corresponde a la temperatura ambiente.

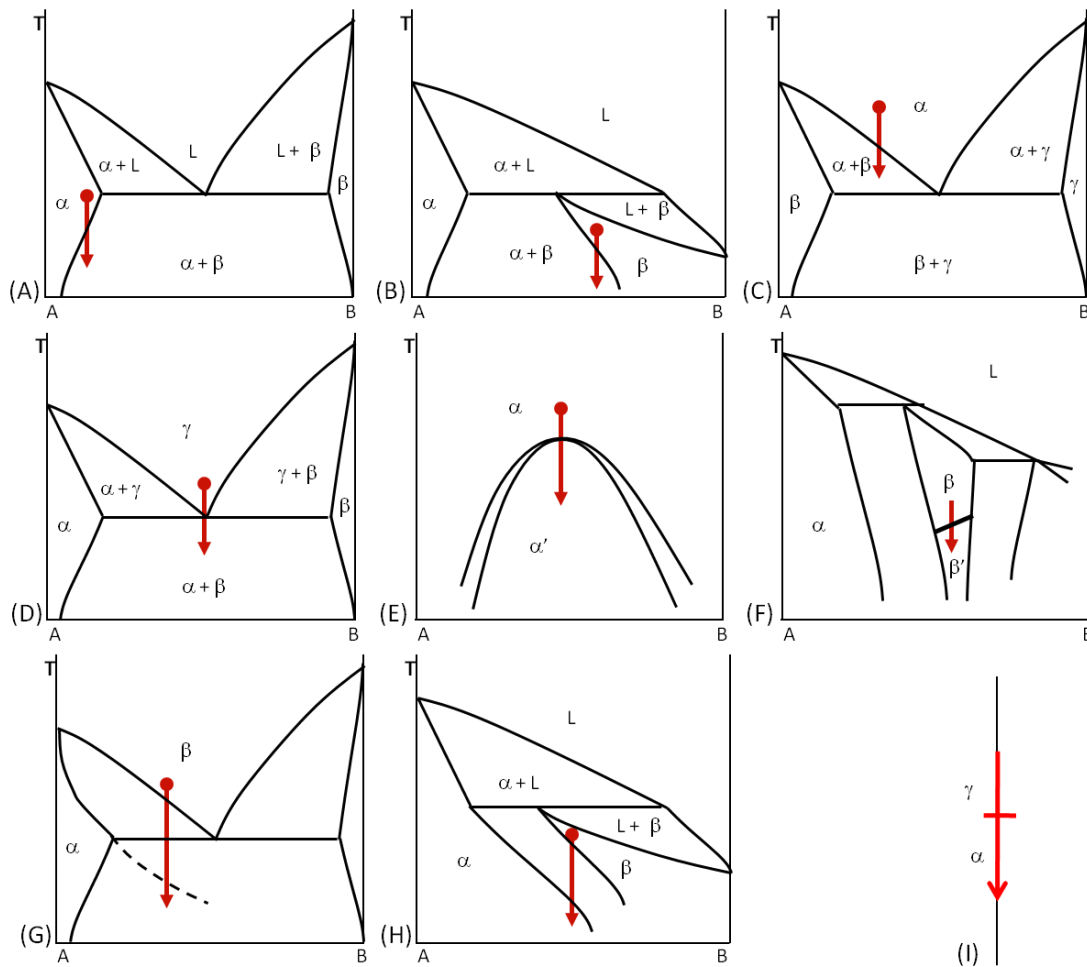


Figura 6. Ejemplos de diferentes categorías de transformaciones de fase difusionales. A, B, C) Precipitación. D) Eutectoide. E, F) Ordenación. G, H) Masiva. I) Polimórfica (monofásica).

**Transformación eutectoide.** La reacción eutectoide es un equilibrio trifásico en el que una fase sólida se desdobra en otras dos fases sólidas a la temperatura constante  $T_E$ . Se puede representar por  $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$ . Tanto la precipitación como la reacción eutectoide forman fases con distinta composición de la matriz, lo que supone difusión de largo alcance. Los otros tipos de transformaciones se pueden producir sin cambio de composición o difusión de largo alcance.

**Reacciones de ordenación.** Reacción en la que una solución sólida desordenada se transforma en la misma solución sólida pero ordenada. Se puede representar como  $\alpha$  (desordenada)  $\rightarrow \alpha'$  (ordenada).

**Transformación masiva.** En este caso la fase original se descompone en una o más fases con la misma composición de la fase de partida, pero con diferente estructura cristalina. La nueva fase  $\alpha$  puede ser estable o metaestable. Podemos escribir la transformación como  $\beta \rightarrow \alpha$ .

**Transformación polimórfica** se produce en sistemas de un único componente con diferentes estructuras cristalinas que son estables en diferentes intervalos de temperaturas. Caso del hierro que pasa de estructura cc a ccc.

Todas estas transformaciones se producen por nucleación y crecimiento controlados por la difusión. Como ocurría en la solidificación, la nucleación será heterogénea, pero para simplificar el razonamiento comenzaremos considerando la nucleación homogénea.

### Nucleación homogénea en sólidos

Estudiamos el proceso de nucleación considerando la precipitación de la fase  $\beta$  rica en B desde una solución sólida sobresaturada  $\alpha$  rica en A figura 6 A. Para la nucleación de la fase  $\beta$ , los átomos de B de la matriz  $\alpha$  deben primero difundir para formar un pequeño volumen con la composición de la fase  $\beta$ . Una vez que haya suficientes átomos juntos, los átomos deberán reorganizarse en la estructura cristalina de la fase  $\beta$ . Además se debe formar una interfase  $\alpha/\beta$  durante el proceso, lo que hace que exista una barrera energética de activación para la nucleación.

El cambio de energía libre que se pone en juego durante el proceso de nucleación tiene asociada tres contribuciones. La primera es debida a que a la temperatura donde la fase  $\beta$  es estable, la creación de un volumen  $V$  de fase  $\beta$  provocará una reducción de energía libre que vendrá dada por  $V\Delta G_v$ , donde  $\Delta G_v$  es la variación de energía libre asociada a la formación del volumen de fase  $\beta$ . Por otra parte, asumiendo que la energía interfacial  $\alpha/\beta$  es isótropa, la creación de un área  $A$  de interfase dará lugar a un aumento de energía libre  $A\gamma$  en la que  $\gamma$  es la tensión superficial. Como las fases  $\alpha$  y  $\beta$  tienen distinta estructura cristalina y ocupan distinto volumen, el volumen transformado de la fase  $\beta$  es distinto al espacio original ocupado por la matriz lo que da lugar a un desacoplamiento de las redes con una energía de deformación  $\Delta G_s$  por unidad de volumen de fase  $\beta$  formado. La ecuación que define la nucleación tendrá esas tres contribuciones y se puede escribir como:

$$\Delta G = -V\Delta G_v + A\gamma + V\Delta G_s$$

Ecuación que salvo el término de energía de deformación por desacoplamiento es similar a la de formación de un núcleo sólido en un líquido. Podemos representar los términos de la ecuación. Tanto la variación de la energía libre de la nucleación como la del desacoplamiento son función del volumen y por tanto del radio al cubo. La tensión superficial es función del área y por tanto del radio al cuadrado. La suma de los términos nos muestra una curva similar a la de la nucleación en la solidificación. La variación de la energía libre puesta en juego define la barrera energética para la nucleación  $\Delta G^*$  y el radio crítico  $r^*$ . Vemos que hasta el máximo de la curva la transformación se puede disminuir la energía libre disolviéndose o bien incorporando un átomo más y aumentando de tamaño. Por tanto para que se produzca la nucleación es necesario alcanzar una barrera energética para dicha nucleación.

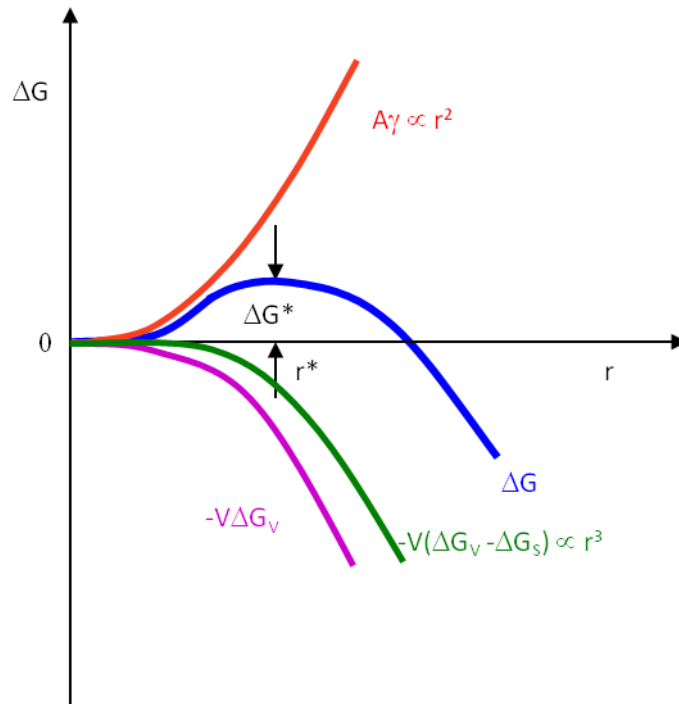


Figura 7. La variación de  $\Delta G$  con el radio  $r$  para un núcleo homogéneo. Hay una barrera energética de activación  $\Delta G^*$ .

En las interfaces sólido/líquido, la tensión superficial  $\gamma$  puede considerarse como rugosa e igual para todas las interfaces de este tipo, pero para la nucleación en sólidos la tensión superficial  $\gamma$  varía ampliamente desde valores muy bajos para las interfaces coherentes a muy altos para las interfaces incoherentes. En este caso el término  $A\gamma$  se reemplaza por el sumatorio de los valores de la tensión superficial por el área  $\sum \gamma_i A_i$ . Si ignoramos la variación de  $\gamma$  con la orientación de la interfase y consideramos que el núcleo es esférico con un radio de curvatura  $r$  podemos escribir la ecuación de la energía libre sustituyendo el volumen y área de la esfera.

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi r^3 (\Delta G_v - \Delta G_s) + 4\pi r^2 \gamma$$

Como vemos la energía asociada al desacoplamiento reduce la barrera energética para la transformación a  $(\Delta G_v - \Delta G_s)$ . Se podrían obtener curvas similares para cualquier forma de núcleo en función de su tamaño, más o menos complicadas, pero vamos a considerar que el núcleo es esférico.

Si diferenciamos la ecuación anterior respecto al radio tenemos el valor del radio crítico  $r^*$  y de la barrera energética para la nucleación  $\Delta G^*$ .

$$r^* = \frac{2\gamma}{(\Delta G_v - \Delta G_s)}$$

$$\Delta G^* = \frac{16 \pi \gamma^3}{3 (\Delta G_v - \Delta G_s)^2}$$

Además podemos establecer la concentración de núcleos que alcanzan un tamaño crítico  $C^*$  que estará dada por  $C^* = C_0 \exp(-\Delta G^*/kT)$ ; donde  $C_0$  es el número de átomos por unidad de volumen en la fase. Si cada núcleo puede ser supercrítico, es decir cuando al núcleo crítico se añade un átomo más, a una velocidad  $f$  por segundo la velocidad de nucleación homogénea vendrá dada por una relación como  $N_{hom} = f C^*$ , donde  $f$  depende de la frecuencia con que un núcleo crítico puede recibir un átomo de la matriz  $\alpha$ . Esto dependerá del área de la superficie del núcleo y de la velocidad a la cual se produce la difusión.

Si la energía de activación para la migración atómica es  $\Delta G_m$  por átomo,  $f$  puede escribirse como  $\omega \exp(-\Delta G_m/kT)$ , donde  $\omega$  es un factor que incluye la frecuencia de vibración de los átomos y el área del núcleo crítico.

La velocidad de nucleación será entonces de la forma

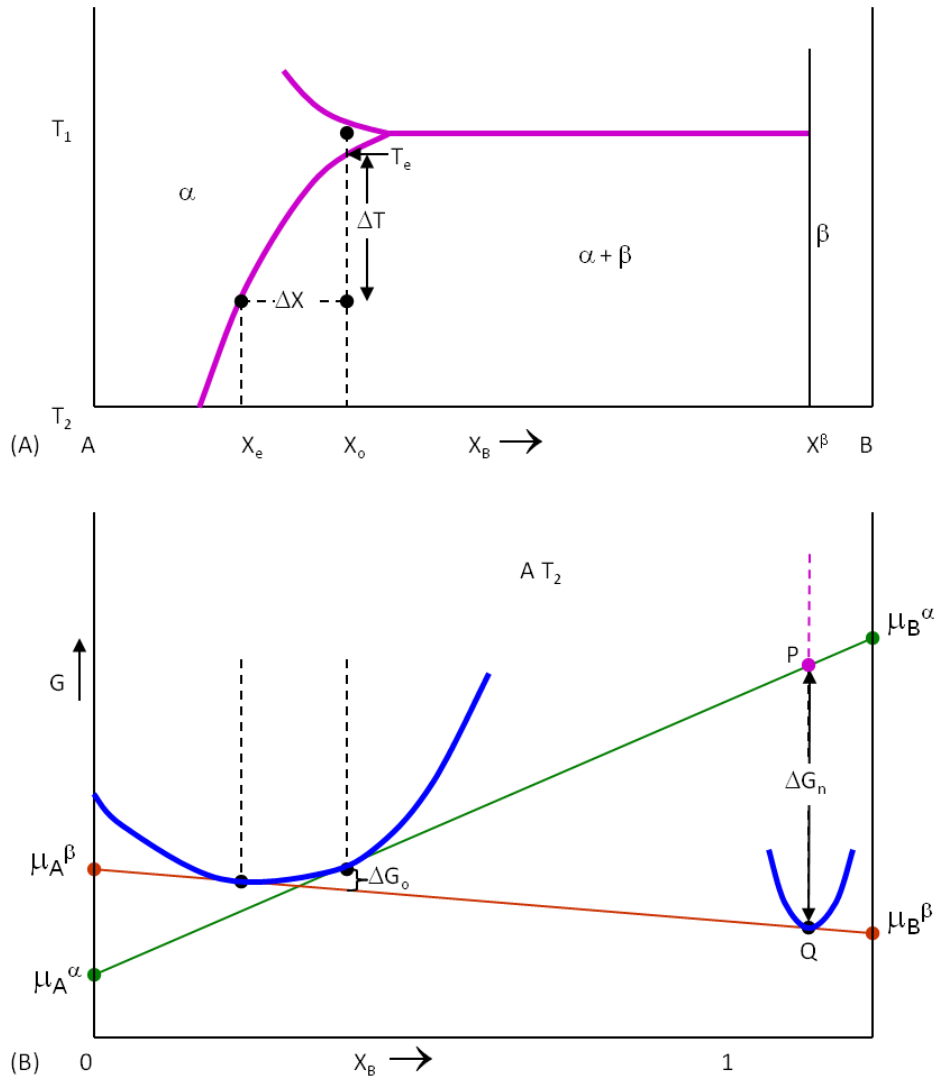
$$N_{hom} = \omega C_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$$

Puede asumirse que tanto  $\omega$  como  $\Delta G_m$  son constantes pero la barrera energética para la nucleación,  $\Delta G^*$  depende fuertemente de la temperatura.

El factor controlante de la barrera energética para la nucleación,  $\Delta G^*$  es la fuerza motriz para la precipitación  $\Delta G_v$ , es decir la diferencia entre la energía libre de la matriz metaestable sin precipitado y la matriz estable, con la composición que le corresponde a la temperatura que consideremos, y el precipitado. Vamos a analizar cómo podemos ver cuál es el valor de  $\Delta G_v$ . Como la composición de la aleación es variable, el valor de  $\Delta G_v$  debe obtenerse a partir de los diagramas energía libre-composición. Si consideramos una aleación de composición  $X_0$  y se trata a solución a la temperatura  $T_1$ , y posteriormente se enfría rápidamente a la temperatura  $T_2$ , la aleación estará sobresaturada en B e intentará precipitar  $\beta$ , para alcanzar la composición  $X_e$ , como vemos en la figura 8 A.

Cuando la transformación de la matriz  $\alpha$  de composición  $X_0$  se complete para dar  $\alpha$  (de composición  $X_e$ ) +  $\beta$ , la energía libre de la aleación habrá disminuido en una cantidad  $\Delta G_0$  por mol como vemos en la figura 8 B. Esta diferencia  $\Delta G_0$  es la fuerza total para la nucleación. Sin embargo, la formación del primer núcleo que aparece no cambia significativamente la composición de  $\alpha$  en  $X_0$  por lo que habrá otra razón que justifique la precipitación. Vamos a considerar que una pequeña cantidad de material con la composición del núcleo ( $X_B^\beta$ ) se separa desde la fase  $\alpha$ , punto P del diagrama energía libre – composición, figura 8 B, produciendo un cambio total de energía del sistema que

disminuirá en un valor como  $\Delta G_1$  donde  $\Delta G_1 = \mu_A^\alpha X_A^\beta + \mu_B^\alpha X_B^\beta$  (por mol de  $\beta$  separado), este valor  $\Delta G_1$  es la cantidad representada por el punto P.



**Figura 8. A) Parte del diagrama de equilibrio que muestra la precipitación de la fase  $\beta$ . B) Cambios de energía libre durante la precipitación. La fuerza motriz para precipitar el primer núcleo es  $\Delta G_n = \Delta G_v V_m$ .  $\Delta G_o$  que es la disminución total de la energía libre cuando se completa la precipitación y se alcanza el equilibrio.**

A medida que transcurre la precipitación estos átomos se reorganizan en la estructura cristalina de la fase  $\beta$  formando ya el núcleo, y la energía total del sistema se verá disminuida en un valor como  $\Delta G_2 = \mu_A^\beta X_A^\beta + \mu_B^\beta X_B^\beta$  (por mol de  $\beta$  formado), que está dado por el punto Q de la figura 8 B. La fuerza motriz para la nucleación es por tanto  $\Delta G_n$  que es el valor de la diferencia  $P-Q$  o que es igual a  $\Delta G_2 - \Delta G_1$  por mol de  $\beta$  formado.

La energía libre de volumen disminuye a la vez que se produce la nucleación y



vendrá dada por  $\Delta G_v = \frac{\Delta G_n}{V_m}$  por unidad de volumen de  $\beta$  formado, donde  $V_m$  es el volumen molar de  $\beta$ .

Para soluciones diluidas puede considerarse que la energía libre de volumen  $\Delta G_v$  es proporcional a la diferencia de concentración  $\Delta X$ , que vemos que es  $X_0 - X_e$ , figura 8 A. En estas condiciones la fuerza motriz para la precipitación aumenta con el aumento del subenfriamiento,  $\Delta T$  por debajo de la temperatura de equilibrio de solvus  $T_e$  ya que cuanto mayor es el subenfriamiento mayor es la sobresaturación o  $\Delta X$ .

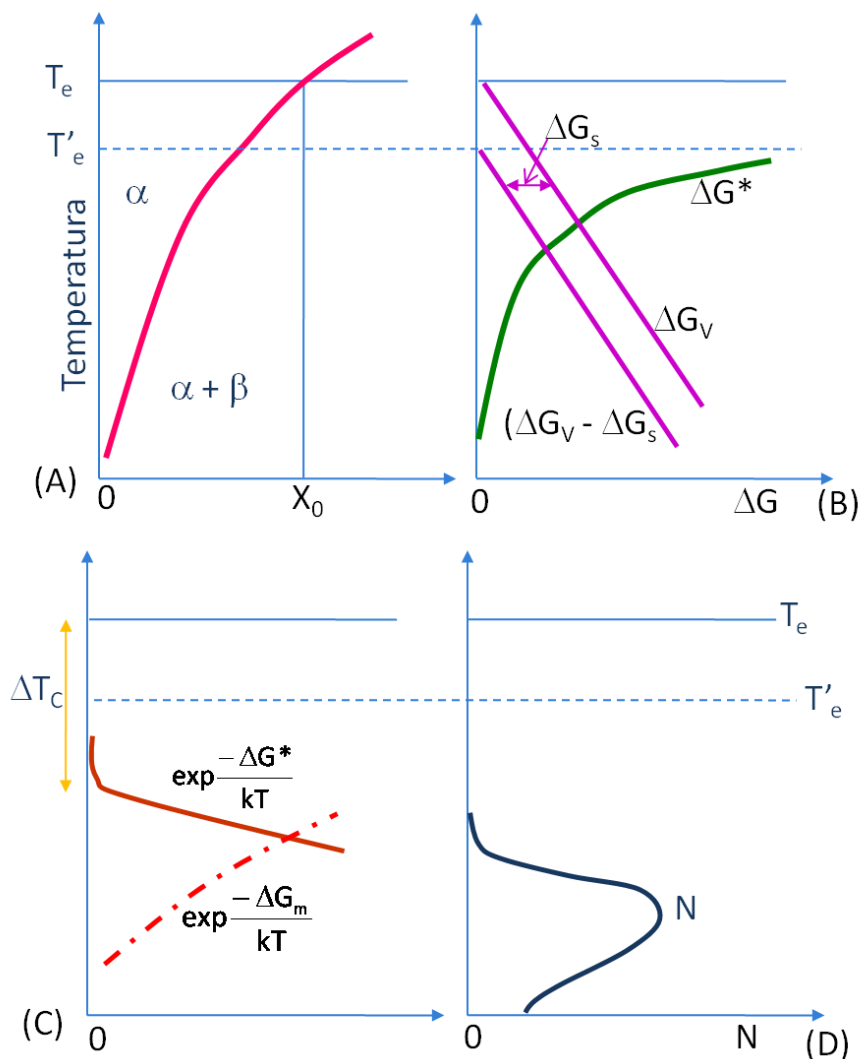


Figura 9. Variación de  $N_{hom}$  con  $\Delta T$ , para una aleación  $X_0$ . A) Diagrama de fases. B) El efecto de  $(\Delta G_v - \Delta G_s)$  y  $\Delta G^*$ . C) Los dos términos que determinan  $N$  como se ve en D).

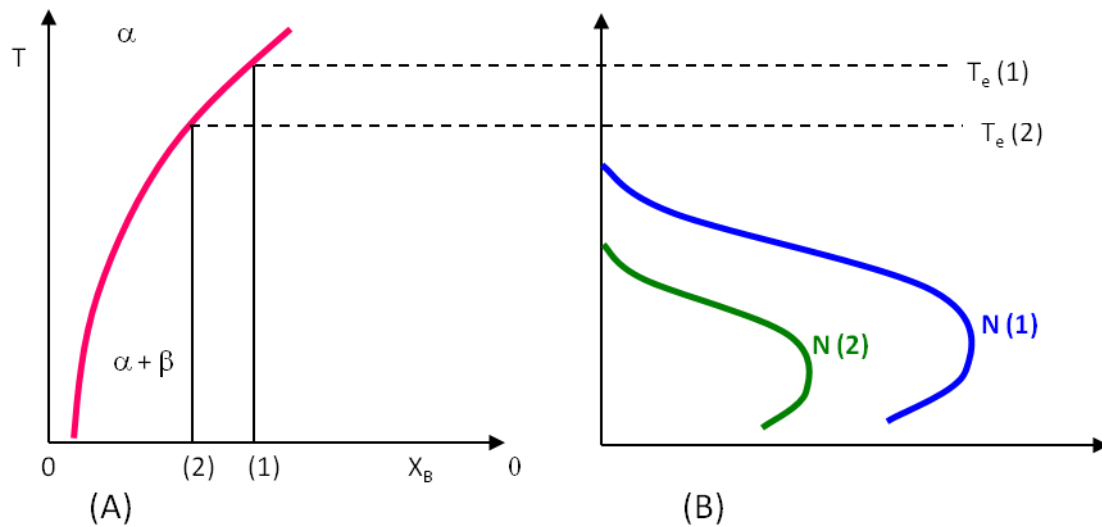
Vamos a analizar la influencia de la temperatura en la variación la velocidad de nucleación homogénea. Para ello representamos la figura 9 en la que en el apartado A tenemos una representación de un diagrama de equilibrio en la que vemos la

precipitación de una fase  $\beta$  a partir de la matriz de  $\alpha$  para una aleación de composición  $X_0$ . En la figura 9 B tenemos la variación de la energía libre con la temperatura. Representamos  $\Delta G_v$  como una línea que parte desde la temperatura de equilibrio  $T_e$ . Al tener que introducir el término del desacoplamiento el trazado de la línea se desplaza en el valor de  $\Delta G_s$  por lo que la temperatura a la que empieza la transformación ya no es  $T_e$  sino  $T'_e$ . Debido al término  $\Delta G_s$  la temperatura del equilibrio se reduce a  $T'_e$  y si conocemos ( $\Delta G_v - \Delta G_s$ ) la energía de activación  $\Delta G^*$  puede calcularse a partir su ecuación.

Vemos en la figura 9 C en la que representamos los dos términos exponenciales de la ecuación de la velocidad de nucleación homogénea  $N_{hom}$ , por una parte  $\exp(-\Delta G^*/kT)$  es debido a la potencial formación del núcleo, que es cero hasta que se alcanza un subenfriamiento crítico  $\Delta T_c$ , después de lo cual aumenta rápidamente, y el término  $\exp(-\Delta G_m/kT)$ , que representa la movilidad atómica, siendo  $\Delta G_m$  constante y que decrece rápidamente con el descenso de la temperatura. En la figura 9 D vemos la combinación de estos términos que nos dan la velocidad de nucleación homogénea  $N_{hom}$ .

El trazado de la ecuación nos permite decir que cuando el subenfriamiento es muy pequeño, menor que el crítico  $\Delta T_c$ , la velocidad  $N$  es despreciable ya que la fuerza motriz  $\Delta G_v$  es muy pequeña mientras que a muy altos subenfriamientos  $N$  es despreciable porque la difusión es muy lenta. La máxima velocidad de nucleación se consigue a subenfriamientos intermedios.

Si la aleación contiene menos soluto, es decir si es más diluida, el subenfriamiento crítico puede no alcanzarse hasta que la temperatura sea tan baja que la difusión es lentísima y puede no producirse, como se observa en la figura 10. En ella vemos el efecto de la composición de la aleación sobre la velocidad de nucleación homogénea. En la figura 10 A se muestra el diagrama de equilibrio mostrando dos composiciones (1) y (2). En la figura 10 B vemos como la velocidad de nucleación de la aleación 2 es siempre menor que en la aleación 1.



**Figura 10.** El efecto de la composición de la aleación sobre la velocidad de nucleación. A) Diagrama de equilibrio mostrando dos composiciones (1) y (2). B) La velocidad de la aleación 2 es siempre menor que en la aleación 1.

La velocidad de nucleación homogénea  $N_{\text{hom}}$  no es constante, y su trazado muestra que puede ser inicialmente lenta, aumentar gradualmente para finalmente disminuir otra vez cuando el primer núcleo formado empieza a crecer y se reduce la sobresaturación de la fase  $\alpha$ . Se ha supuesto que el núcleo es esférico con la composición de equilibrio y la estructura cristalina de la fase  $\beta$ .

La nucleación está condicionada por aquellos núcleos que tienen la mínima energía de activación  $\Delta G^*$ . La forma más efectiva de minimizar la energía de activación  $\Delta G^*$ , es por la formación de un núcleo con la menor energía interfacial total, siendo este criterio el que domina en el proceso de nucleación. Si se forma un núcleo incoherente que tiene un mayor valor de  $\gamma$ , haciendo que la nucleación homogénea incoherente sea prácticamente imposible.

Si por el contrario el núcleo tiene una relación de orientación con la matriz, se forman interfases coherentes y la barrera energética para la nucleación  $\Delta G^*$  se reduce considerablemente y la nucleación homogénea se hace factible. En muchos sistemas las fases  $\alpha$  y  $\beta$  tienen diferentes estructuras cristalinas y es imposible formar interfases incoherentes de baja energía y la nucleación de la fase  $\beta$  de equilibrio es imposible. A menudo es posible formar núcleos coherentes de alguna otra fase, denominadas uno prima, dos prima, etc., como la fase  $\beta'$  que es metaestable y que no aparece en el diagrama de equilibrio o bien se forman las denominadas Zonas GP.

### Nucleación heterogénea

Por las razones argumentadas anteriormente, la nucleación en sólidos es casi

siempre heterogénea. Los sitios para la nucleación son los defectos tales como el exceso de vacantes, las dislocaciones, los límites de grano, las faltas de apilamiento, las inclusiones y superficies libres con más o menos exceso de energía libre. Si la creación de un núcleo se produce con la desaparición de un defecto, algo de la energía asociada al defecto,  $\Delta G_d$  se perderá lo que conducirá a reducir la barrera energética para la nucleación  $\Delta G^*$ . La ecuación para la nucleación heterogénea es ahora  $\Delta G = -V(\Delta G_v - \Delta G_s) + A\gamma - \Delta G_d$ , ecuación que se diferencia de la de la nucleación homogénea en el término  $-\Delta G_d$ . Vamos a considerar las características de los distintos sitios de nucleación.

### Nucleación en límites de grano

En el proceso de nucleación hemos visto que los núcleos se han de formar eliminando parte de la energía asociada a un defecto ya que de esta forma se minimiza el valor total de la energía necesaria para la nucleación y se dispone de la energía suficiente para vencer la barrera energética para la nucleación. La forma óptima del embrión será aquella que minimice la energía libre interfacial. En el caso de la nucleación en límites de grano, la forma óptima para un núcleo de fase  $\beta$  en un límite de grano incoherente que separa dos cristales de fase  $\alpha$ , será el que tenga forma de dos casquetes esféricos con un ángulo  $\theta$  como el mostrado en la figura 11 y que esta dado por  $\cos \theta = \gamma_{\alpha\alpha}/2\gamma_{\alpha\beta}$ , Tendremos dos tensiones superficiales, la que se tienen entre los dos granos de la fase  $\alpha$ ,  $\gamma_{\alpha\alpha}$ , y la de la interfase  $\alpha/\beta$ ,  $\gamma_{\alpha\beta}$ , asumiendo que  $\gamma_{\alpha\beta}$  es isótropa en todo el límite e igual para ambos granos.

El cambio de energía libre asociado con el embrión estará dado por  $\Delta G = -V\Delta G_v + A_{\alpha\beta}\gamma_{\alpha\beta} - A_{\alpha\alpha}\gamma_{\alpha\alpha}$ , donde  $V$  es el volumen del embrión,  $A_{\alpha\beta}$  es el área de la interfase  $\alpha/\beta$  de energía  $\gamma_{\alpha\beta}$  creada, y  $A_{\alpha\alpha}$  es el área del límite de grano  $\alpha/\alpha$  de energía  $\gamma_{\alpha\alpha}$  eliminada durante el proceso, es decir  $\Delta G_d$ .

El radio crítico de un casquete esférico será independiente del límite de grano y vendrá dado por  $r^* = 2\gamma_{\alpha\beta}/\Delta G_v$ , y la barrera energética para la nucleación heterogénea estará dada por  $\frac{\Delta G_{het}^*}{\Delta G_{hom}^*} = \frac{V_{het}^*}{V_{hom}^*} = S(\theta)$ , donde  $S(\theta)$  es un factor de forma dado por  $S(\theta) = 1/2 (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2$ .

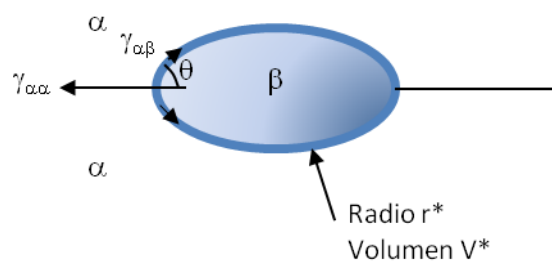


Figura 11. El tamaño del núcleo crítico  $V^*$  para la nucleación en límite de grano.

La capacidad de un límite de grano para reducir  $\Delta G^*_{het}$  es una medida de la posibilidad para ser sitio de nucleación y depende de  $\cos \theta$  es decir de la relación entre las tensiones superficiales  $\gamma_{\alpha\alpha}/\gamma_{\alpha\beta}$ . Si es la relación es mayor que 2, entonces  $\cos \theta$  es uno, por lo que el ángulo es cero y no hay barrera para la nucleación. Este tipo de comportamiento se podría dar en algunas ocasiones.

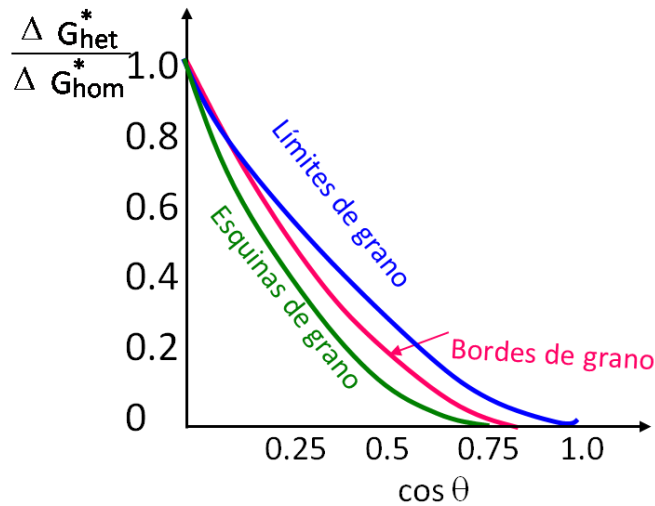


Figura 12. El efecto de  $\theta$  sobre la energía de activación para la nucleación en límite de grano frente a la nucleación homogénea.

Una posibilidad de disminuir tanto  $V^*$  como  $\Delta G^*$  es si la nucleación se produce en la confluencia de tres granos o borde de grano o en la de cuatro granos, o esquina de grano. La relación entre  $\Delta G^*_{het}/\Delta G^*_{hom}$  es una función de  $\cos \theta$  para los sitios de nucleación en los límites de grano. En la figura 13 vemos como el núcleo crítico se puede formar en borde o esquina de grano, al ser zonas de mayor energía asociada al defecto, por lo que la barrera energética para la nucleación es menor.

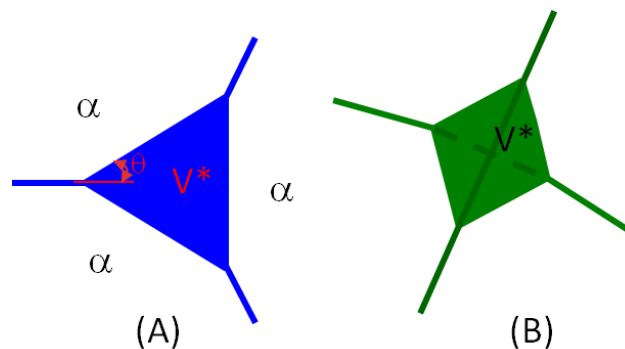


Figura 13. Forma del núcleo crítico para la nucleación en A) Borde de grano B) Esquina de grano.

Los límites de grano de gran ángulo son muy efectivos como sitios de nucleación para precipitados incoherentes con alto valor de la tensión superficial  $\gamma_{\alpha/\beta}$ . Si la matriz y el precipitado son suficientemente compatibles para permitir la formación de caras de baja energía, tanto el volumen crítico  $V^*$  como y la barrera energética para la nucleación heterogénea,  $\Delta G^*_{het}$  pueden reducirse y el núcleo tendrá relaciones de orientación con uno de los granos. Existirá una interfase coherente o semicoherente con uno de los granos e incoherente con el otro. Al tener distintos mecanismos de crecimiento la morfología de los dos lados del núcleo podrá ser muy diferente. En la figura 14 se muestran varias de las posibilidades para la formación de un núcleo. En la figura 14 A se muestra como la nucleación se produce por la formación de una interfase coherente o semicoherente (cara plana) hacia uno de los granos e incoherente (cara curva) hacia el otro, ya que el límite de grano separa cristales con distinta orientación. Cuando el precipitado se forma en una aleación con baja sobresaturación, figura 14 B el crecimiento en esas condiciones favorece la propagación de la interfase incoherente. Si por el contrario tenemos una aleación con una alta sobresaturación, figura 14 C, el crecimiento ahora da lugar a la migración de la interfase semicoherente. En la figura 14 D podemos ver que se las dos interfasas son semicoherentes crecen a ambos lados del límite.

Cuando la sobresaturación es pequeña, lo es también el subenfriamiento  $\Delta T$ , figura 14 B y la interfase semicoherente es estática pero la incoherente es móvil y se desplazará perpendicular a sí misma. Por el contrario cuando el subenfriamiento,  $\Delta T$ , es elevado, figura 14 C, la interfase incoherente se desplazará perpendicular a si misma pero la semicoherente desarrollará agujas o placas manteniendo las relaciones de orientación con la matriz.

Si las dos interfasas son semicoherentes desarrollarán agujas o placas manteniendo las relaciones de orientación con ambos granos.

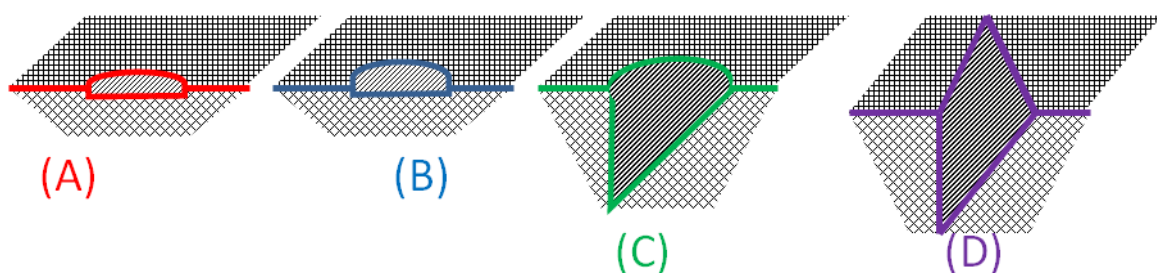


Figura 14. Secuencia de nucleación y crecimiento en un límite de grano. A) La nucleación se produce por la formación de una interfase semicoherente con uno de los granos e incoherente con el otro. B) El crecimiento a baja sobresaturación favorece la propagación de la interfase incoherente. C) El crecimiento a alta sobresaturación da lugar a la migración de la interfase semicoherente. D) Si las dos interfasas son semicoherentes se desarrollan a ambos lados del límite.

Otros defectos planares como interfases entre una inclusión y la matriz, las faltas de apilamiento y las superficies libres pueden comportarse de forma similar a los límites de

grano para reducir la barrera energética para la nucleación  $\Delta G^*$ . Las faltas de apilamiento son mucho menos efectivas debido a su menor energía comparada con los límites de gran ángulo.

### **Nucleación en dislocaciones**

La distorsión en la red en la vecindad de una dislocación puede ayudar a la nucleación de diferentes formas. El principal efecto de una dislocación es reducir la contribución de la energía de desacoplamiento,  $\Delta G_s$ , al valor de  $\Delta G^*$  para reducir la energía total de deformación del embrión. Un núcleo coherente con un desacoplamiento negativo, provocado porque el volumen del núcleo sea menor que el volumen de la matriz, puede reducir su  $\Delta G^*$  por formación en la región de deformación por compresión por encima de una dislocación de borde. Para un desacoplamiento positivo en el que el volumen del núcleo sea mayor que el de la matriz, es energéticamente favorable para el núcleo formarse por debajo de la dislocación, en la zona de tensión. La nucleación puede ayudarse por la segregación de soluto en las dislocaciones que puede aumentar la composición de la matriz cerca del precipitado.

Las dislocaciones ayudan también al crecimiento del embrión hasta que se alcanza el tamaño crítico ya que proporciona tuberías de difusión pero no tienen influencia en la disminución de la contribución de la energía interfacial al valor de la barrera energética para la nucleación,  $\Delta G^*$ .

La nucleación sobre dislocaciones normalmente requiere buen acoplamiento entre el precipitado y la matriz por lo que se formaran interfases de baja energía coherentes o incoherentes. Cuando la matriz y el precipitado tienen distinta estructura cristalina, el núcleo crítico tendrá la forma de un disco o de aguja.

### **Exceso de vacantes**

Cuando una aleación envejecible se temple desde alta temperatura se retiene durante el temple el exceso de vacantes. Estas vacantes ayudan a la nucleación por aumento de la velocidad de difusión o disminuyendo las energías de deformación. Su influencia puede ser individual o de forma colectiva agrupadas en clusters de vacantes. Como en el caso de los cluster de vacantes, la energía de deformación asociada a este tipo de defectos  $\Delta G_d$ , es pequeña para las vacantes, la nucleación solo tendrá lugar con una combinación de las condiciones siguientes: que se tenga una baja energía interfacial lo que hará que el núcleo sea completamente coherente, que se produzca una pequeña energía de deformación y que se disponga de una elevada fuerza motriz. Todas estas condiciones son las mismas que necesitábamos para la nucleación homogénea.

### **Velocidad de nucleación heterogénea**

Podemos establecer un orden de los posibles sitios de nucleación en función de cómo aumenta la energía asociada al defecto,  $\Delta G_d$  es decir disminuyendo la barrera



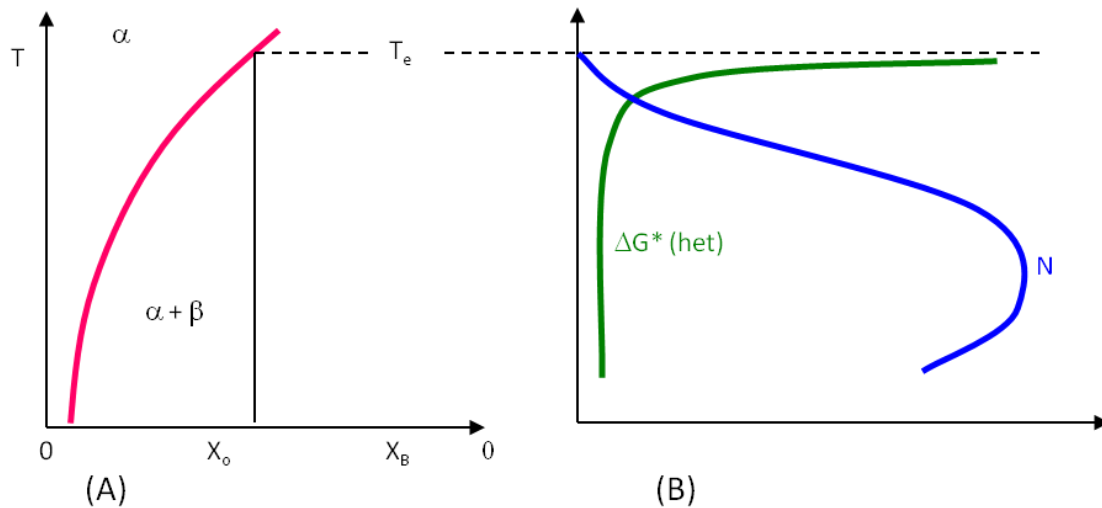
energética para la nucleación  $\Delta G^*$

1. Sitios homogéneos
2. Vacantes
3. Dislocaciones
4. Faltas de apilamiento
5. Límites de grano y límites de fase
6. Superficies libres

La nucleación se producirá siempre más rápidamente en los sitios del final de la lista. Sin embargo la importancia relativa de estos sitios determina la velocidad total a la cual la aleación se transforma y depende de la concentración relativa de sitios. Si la concentración de sitios de nucleación heterogénea es  $C_1$  por unidad de volumen, la velocidad de nucleación heterogénea vendrá dada una ecuación de la forma.

$$N_{het} = \omega C_1 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \text{ nucleos m}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Se pueden obtener altas velocidades de nucleación con pequeñas fuerzas motrices en función de la energía asociada al defecto que se elimina y formando interfases con bajas tensiones superficiales.



**Figura 15. A) Parte del diagrama de equilibrio que muestra la precipitación desde una aleación  $X_0$ . B) La velocidad de nucleación heterogénea como una función del subenfriamiento en una aleación  $X_0$  durante la precipitación de la fase  $\beta$ .**

Las magnitudes relativas de las velocidades de nucleación heterogéneas y homogéneas pueden calcularse dividiendo sus ecuaciones, dando una ecuación como

$$\frac{N_{het}}{N_{hom}} = \frac{C_1}{C_0} \exp\left(\frac{\Delta G_{hom}^* - \Delta G_{het}^*}{kT}\right) \text{ (las diferencias en } \omega \text{ y } \Delta G_m \text{ no son importantes y se han$$

ignorado).

Como la barrera energética para la nucleación  $\Delta G^*$  es siempre menor para la nucleación heterogénea, el factor exponencial de la ecuación anterior es siempre una cantidad grande que favorece altas velocidades de nucleación heterogénea.

El factor  $C_1/C_0$  representa el número de átomos en los sitios de nucleación heterogénea con respecto al número en la matriz. En el caso de la nucleación en límite de grano tiene el valor  $C_1/C_0 = \delta/D$ , donde  $\delta$  es el espesor del límite de grano y  $D$  el tamaño de grano. Para la nucleación sobre bordes y esquinas de grano  $C_1/C_0$  se hace menor al ser igual a  $(\delta/D)^2$  y  $(\delta/D)^3$ .

El tipo de sitio que da el mayor volumen de nucleación es función de la fuerza motriz  $\Delta G_v$ . Si  $\Delta G_v$  es muy pequeña y la barrera energética para la nucleación,  $\Delta G^*$ , es alta darán elevadas velocidades de nucleación como es en el caso de las esquinas de grano.

Al aumentar la fuerza motriz para la nucleación,  $\Delta G_v$  los bordes de grano y los límites dominan la transformación. Si llega a ser muy alta,  $\Delta G_v$ , el término  $C_1/C_0$  domina el proceso y la nucleación homogénea proporciona altas velocidades de nucleación.

### Crecimiento de precipitados

Los núcleos tienen una combinación de interfases coherentes o semicoherentes lisas e interfases incoherentes ligeramente curvadas. Para que crezca el precipitado la interfase debe migrar y la forma final dependerá de la velocidad a la cual migren las interfases. Las interfases semicoherentes tienen baja movilidad (migran por mecanismos de escalones), pero las incoherentes son muy móviles. Las interfases incoherentes migran a mayor velocidad que las semicoherentes y un núcleo con un plano de buen acoplamiento puede crecer en forma de disco o placa, siendo este el origen de la estructura de Widmanstätten. En la figura 16 tenemos que a partir de un núcleo que presenta dos tipos de interfases, la A interfase lisa y la B interfase curva, el crecimiento se produce a distinta velocidad. Las interfases curvas, incoherentes, crecen rápidamente ya que son muy móviles, pero las interfases lisas crecen más lentas, lo que hace que el desarrollo del núcleo alcance formas alargadas.

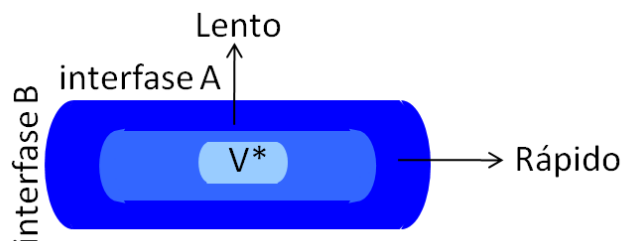


Figura 16. El efecto del tipo de interfase en la morfología de crecimiento de un precipitado. A) Interfase semicoherente de baja movilidad B) Interfase incoherente de alta movilidad.

### Crecimiento desde interfaces planas incoherentes

Como hemos visto en la nucleación en límite de grano se producen interfaces planas incoherentes. Si se forman muchos núcleos sobre un límite de grano, pueden crecer juntos y formar una placa o barra de precipitado  $\beta$ . La placa de precipitado rico en soluto está creciendo desde espesor cero a una velocidad de crecimiento instantánea  $v$  como vemos en la figura 17, tenemos una barra de precipitado  $\beta$  de composición  $C_\beta$  en la figura 17 A, que avanza a la velocidad  $v$ . A partir de la composición inicial de la matriz de fase  $\alpha$ ,  $C_0$ , se separa el precipitado de fase  $\beta$ , más concentrado en soluto B, consiguiendo que la matriz de fase  $\alpha$  llegue a tener la composición de equilibrio  $C_E$  en contacto con el precipitado y mostrando un gradiente de concentración desde la interfase del precipitado hacia el interior de la matriz, figura 17 B.

Como la concentración del precipitado  $C_\beta$  es mayor que la de la matriz  $C_0$ , la matriz adyacente al precipitado se empobrecerá en soluto. Al ser la interfase incoherente y su crecimiento estar controlado por la difusión, la concentración de soluto en la matriz adyacente a  $\beta$  será el valor de equilibrio  $C_E$ .

La velocidad a la que ensancha el precipitado es función del gradiente de concentración en la interfase  $dC/dx$  por unidad de área de interfase que avanza una distancia  $dx$ , un volumen de material  $1 \cdot dx$  debe convertirse de fase  $\alpha$  con concentración  $C_E$  a fase  $\beta$  con  $C_\beta$  moles de B por unidad de volumen, que será  $(C_\beta - C_E)dx$  moles de B, que se tendrán que suministrar por difusión a través de  $\alpha$ . El flujo de B a través de la unidad de área en el tiempo  $dt$ , estará dado por  $D(dC/dx)dt$ . Si igualamos las dos ecuaciones anteriores y despejamos  $dx/dt$  que será la velocidad de avance de la interfase

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{D}{C_\beta - C_E} \cdot \frac{dC}{dx}$$

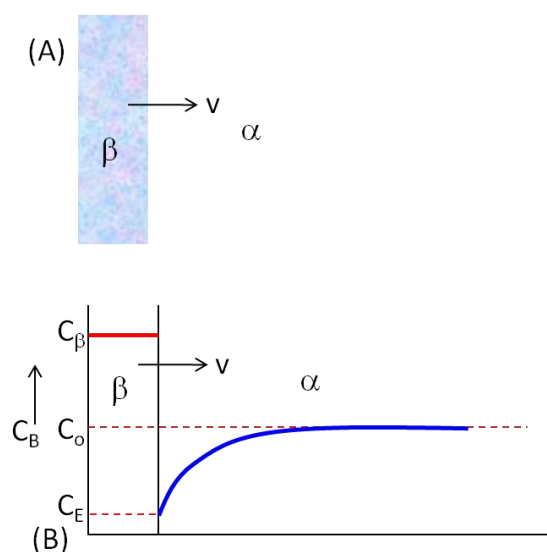
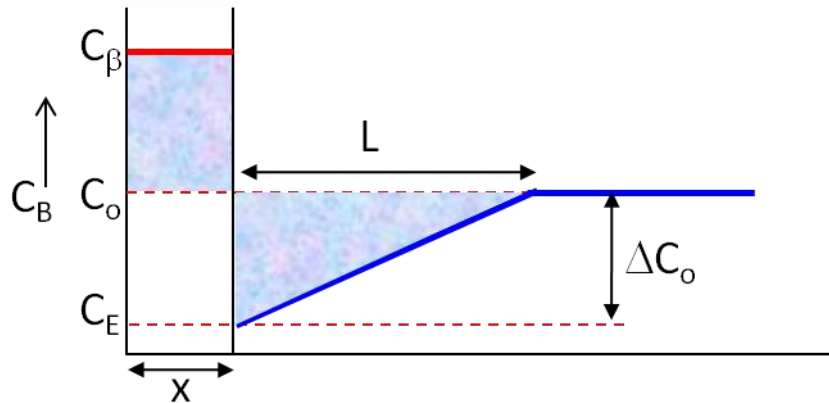


Figura 17. A) Placa de precipitado en la matriz de  $\alpha$ . B) Ensanchamiento controlado por la difusión de una placa de precipitado.

Al crecer el precipitado, la matriz se empobrece en soluto a medida que aumenta el volumen del precipitado. Si simplificamos el perfil de concentración la variación  $dC/dx$ , estará dada por  $\Delta C_0/L$  donde  $\Delta C_0 = C_0 - C_E$ , siendo  $L$  el espesor de la zona de difusión, como vemos en la figura 18, en la que la conservación de soluto requiere que las áreas marcadas sean iguales.



**Figura 18. Simplificación del perfil de concentración.**

En estas condiciones  $(C_\beta - C_0) x = L \Delta C_0/2$ , donde  $x$  es el espesor de la barra o placa. Podemos sustituir en la ecuación de la velocidad en la que  $v$  es  $dC/dx = \Delta C_0/L$  y tenemos

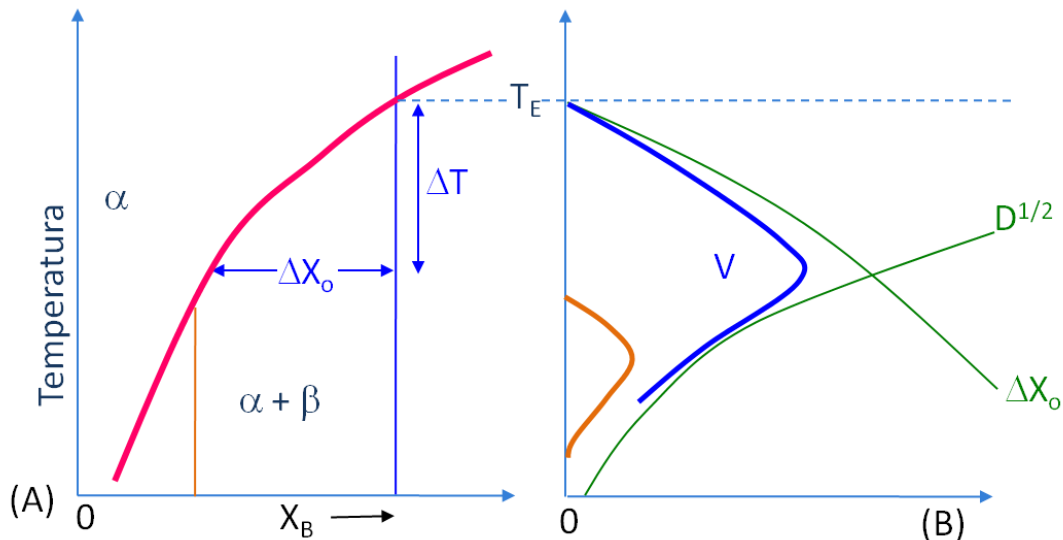
$$v = \frac{D \Delta C_0}{2 (C_\beta - C_e) (C_\beta - C_0) x}$$

Integrando tenemos que  $x = \frac{\Delta X_0}{(C_\beta - X_c)} \sqrt{Dt}$  y  $v = \frac{\Delta X_0}{2 (C_\beta - X_c)} \sqrt{\frac{D}{t}}$

Donde  $\Delta X_0 = X_0 - X_E$  o sobresaturación y tenemos que el espesor del precipitado  $x$  es proporcional a  $\sqrt{Dt}$ . El precipitado ensancha de acuerdo con una ley parabólica. Por otra parte la velocidad de ensanche de las placas también es proporcional a  $\Delta X_0$  para un tiempo dado y por último es proporcional a  $\sqrt{D/t}$ .

Las dos variables que tienen una influencia importante en la velocidad de crecimiento son la temperatura y la composición. En la figura 19 A tenemos un diagrama de equilibrio con la parte de la precipitación de una fase cuando la aleación tiene alta y baja concentración. De acuerdo con esa situación podemos representar en la figura 19 B tanto la sobresaturación  $\Delta X_0$  como el efecto de la temperatura expresado en la raíz cuadrada del coeficiente de difusión. Vemos que la sobresaturación aumenta rápidamente con el descenso de la temperatura y por otra

parte el coeficiente de difusión aumenta al hacerlo la temperatura. La evaluación de la velocidad de crecimiento la podemos hacer en función del efecto que las dos variables tienen sobre el crecimiento. Cuando el subenfriamiento es pequeño la velocidad de crecimiento es pequeña ya que la sobresaturación es pequeña. Cuando el subenfriamiento es grande la velocidad de crecimiento es pequeña debido a la baja difusión, la máxima velocidad de crecimiento se consigue a valores intermedios de subenfriamiento a la temperatura a la que se cruzan las dos curvas.



**Figura 19. El efecto de la temperatura y composición sobre la velocidad de crecimiento.**

En el caso de que la aleación sea más diluida, el trazado de la curva es similar, pero al tener baja difusión la máxima velocidad se alcanza a menores temperaturas.

Quando los campos de difusión de los precipitados se solapan no podemos aplicar la ecuación anterior y el crecimiento se desacelera rápidamente y se detiene cuando la matriz llega a la concentración de equilibrio  $X_E$ . Podemos ver este hecho en la figura 20 en la que tenemos la representación de la variación de la concentración con la distancia. En la figura 20 A, se muestra como en la matriz se solapan los campos de difusión de soluto a los dos lados del precipitado. El proceso termina cuando se ha formado todo el precipitado de composición  $C_\beta$  y la matriz alcanza la composición de equilibrio  $C_E$ , figura 20 B.

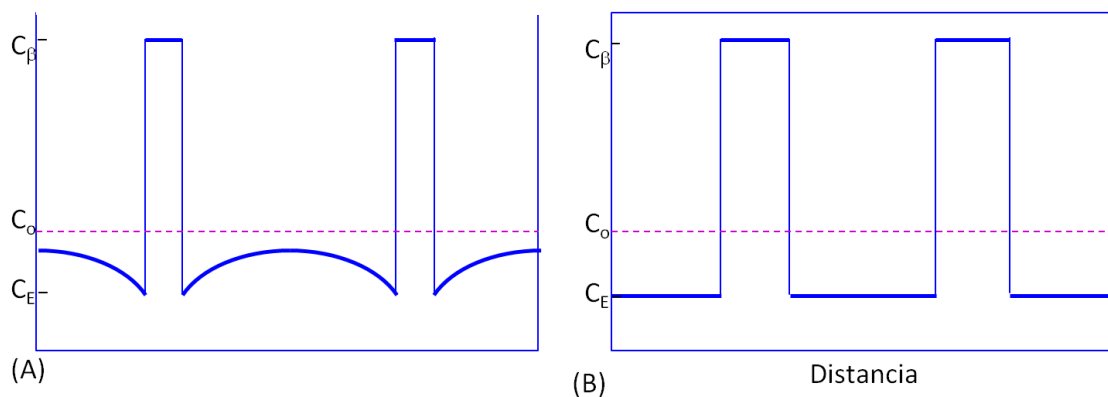


Figura 20. A) Interferencia del crecimiento de los precipitados debido al solapamiento de los campos de difusión en las últimas etapas del crecimiento. B) El precipitado ha detenido su crecimiento.

Si las interfases matriz/precipitado son curvas las dimensiones de un precipitado esférico aumentan con la  $\sqrt{Dt}$  migrando todas las interfases bajo control de difusión por la red. Normalmente los precipitados no forman una capa continua en el límite sino que permanecen como partículas aisladas. El crecimiento de estas partículas es más rápido de lo que permite la difusión por la red. En este caso los límites de grano actúan como colector de soluto permitiendo que el soluto se desplace por los límites y que lleguen antes al precipitado como se muestra en la figura 21. Este proceso tiene bastante importancia cuando la difusión implica a átomos sustitucionales, ya que en el caso de los intersticiales la difusión por la red es muy rápida.

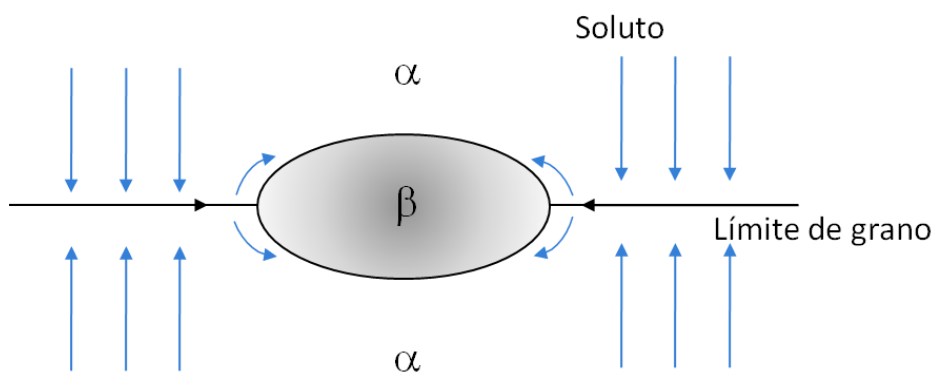


Figura 21. La difusión por límites de grano puede conducir a aumento de espesor y anchura de los precipitados en los límites de grano.

En los sistemas en los que el precipitado crece a partir del límite de grano de esta forma, se llama crecimiento en límite de grano alotriomórfico. El precipitado avanza hacia el grano sin presentar formas de placas o agujas. En la figura 22 se muestra un esquema del crecimiento de la fase  $\alpha$  del hierro, ferrita, en la fase  $\gamma$  o austenita. Para que se

produzca este tipo de crecimiento se tienen que producir varios procesos: que haya difusión por la red de soluto hacia el límite de grano que además haya difusión de soluto a lo largo del límite de grano y que también haya difusión por la interfase  $\alpha/\beta$  permitiendo un ensanchamiento acelerado. En este caso se pueden dar tanto el crecimiento en forma de agujas Wismanstättén como el crecimiento en límite de grano alotriomórfico.

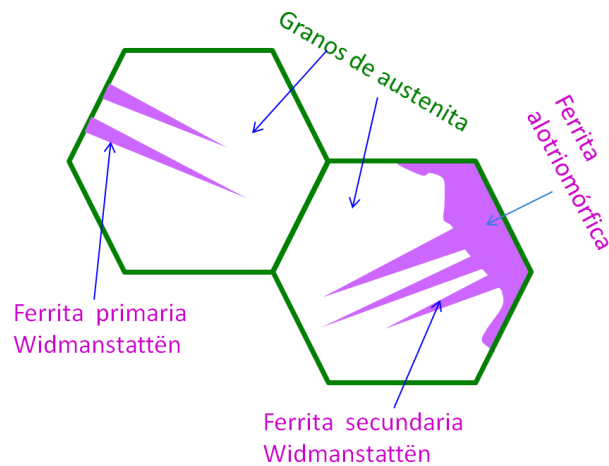


Figura 22. Crecimiento de distintas formas de precipitar la ferrita a partir de la austenita.

### Diagramas T-T-T. Cinética de la transformación total

Una vez conocidas las condiciones del proceso de nucleación y crecimiento de la reacción de precipitación podemos evaluar cómo se produce la transformación. Una transformación isotérmica puede conocerse representando la fracción de la fase transformada,  $f$ , como una función del tiempo y de la temperatura. Ese tipo de representación se denomina diagrama TTT o diagrama temperatura-tiempo transformación, figura 23 A.

En la transformación isotérmica de una fase  $\alpha$  para dar otra fase  $\beta$ ,  $f$  será la fracción de volumen del precipitado  $\beta$  a cualquier tiempo. En las reacciones de precipitación donde la transformación es  $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ ,  $f$  se define como el volumen de  $\beta$  en un tiempo  $t$  dividido por el volumen final de  $\beta$ . En ambos casos  $f$  varía desde 0 a 1 desde el principio al final de la transformación.

En la figura 23 B tenemos la representación de la fracción de fase transformada  $f$  en función del logaritmo del tiempo para las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ . Para obtener los datos de esta representación hemos partido de una serie de muestras de la aleación que después de una solubilización en el campo monofásico  $\alpha$ , figura 19 A, se introducen en un horno a la temperatura considerada. Después de transcurrido el tiempo las muestras se van sacando del horno a tiempos sucesivos y se templan en agua para detener la transformación. Mediante un análisis de imagen se contabiliza la cantidad de fase transformada. Obtenemos en ambos casos dos curvas en forma de "S". Vemos que existe



un tiempo, mayor para la temperatura más baja,  $T_2$ , que no se produce la transformación, llamado tiempo de incubación. La razón de este retraso está el tiempo necesario para formar núcleos estables visibles. La reacción progresa más o menos rápidamente y terminan en ambos casos lentamente.

A partir de los datos de estas curvas a distintas temperaturas trazamos el diagrama TTT. Se establece que el inicio de la transformación se obtiene cuando se alcanza el 1% de la fase transformada y que esta termina cuando se llega al 99% de la transformación. Si no se puede detectar nada de fase transformada no se puede conocer cuánto tiempo será necesario hasta que se observen los núcleos estables y en el caso del final de la transformación, si ya ha terminado tampoco podríamos saber cuánto tiempo hace que finalizó. Por ello las curvas trazadas en la figura 23 B representan el lugar geométrico de los puntos de inicio de la transformación como el 1% y el 99% como el final de la transformación. Nótese que la escala de tiempo es logarítmica.

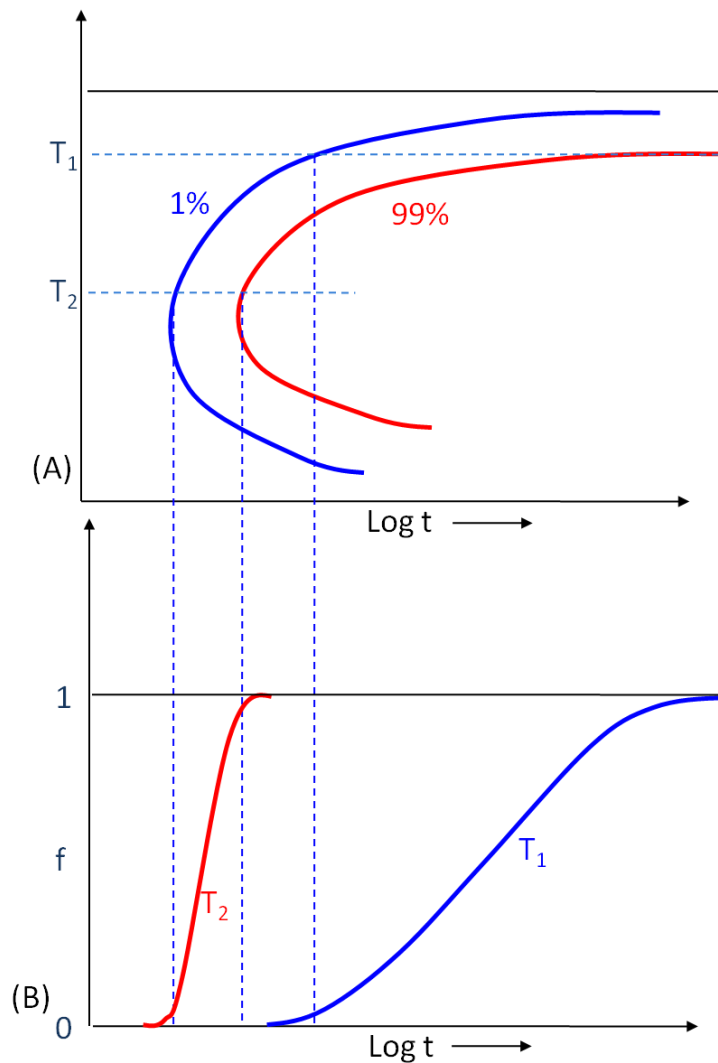


Figura 23. A) Diagrama TTT. B) El porcentaje de transformación frente al tiempo para diferentes temperaturas de transformación.

Los factores que determinan el trazado de las curvas TTT son función del tiempo y de la temperatura así como de la posibilidad de que la fase  $\alpha$  metaestable tenga sitios de nucleación (heterogénea). Una vez que se realiza el temple de la aleación existen muchos sitios de nucleación. Una posible secuencia de proceso la tenemos esquematizada en la figura 24 A. Suponemos que solo algunos de los sitios de nucleación se utilizan y los primeros núcleos formados se desarrollan a la vez que nuclean otros. La fracción de fase transformada  $f$  es función de velocidad de nucleación y de la velocidad de crecimiento, lo que conduce a partículas del precipitado de diferentes tamaños.

Otra posibilidad es la mostrada en la figura 24 B, en la que todos los sitios de nucleación se utilizan al principio de la transformación, provocando la saturación de sitios. En este caso  $f$  depende del número de sitios de nucleación y de la velocidad de crecimiento, obteniéndose partículas del precipitado del mismo tamaño. Si la transformación es del tipo  $\alpha \rightarrow \beta$  o bien  $\alpha \rightarrow \beta + \gamma$  (llamada precipitación celular), donde toda la fase matriz se consume en la transformación, figura 24 C, la transformación no finaliza por la disminución de la velocidad de crecimiento, pero si por el solapamiento de los campos de difusión de los volúmenes adyacentes transformados. La reacción perlítica, la precipitación celular, las transformaciones masivas y la recristalización pertenecen a este último grupo.

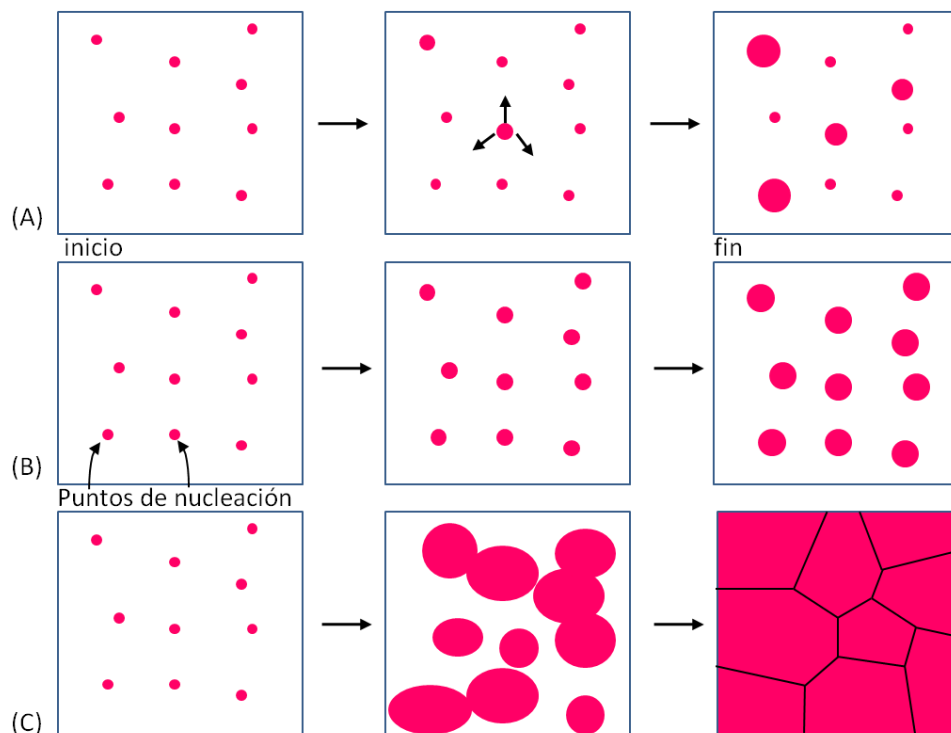


Figura 24. A) Nucleación a velocidad constante durante la transformación. B) Saturación de sitios, toda la nucleación se produce al principio de la transformación. C) Una transformación celular.

Las curvas TTT de las transformaciones que durante el enfriamiento se producen con difusión o transformaciones civiles, tienen forma de C. Se debe a que a la temperatura cerca de  $T_E$  la fuerza motriz para la transformación es pequeña y tanto la nucleación como el crecimiento están impedidos y se requieren largos tiempos para la transformación. Cuando el subenfriamiento es muy grande, se tienen bajas velocidades de difusión que limitan la velocidad de la transformación. La máxima velocidad se obtiene a temperaturas intermedias. Estas curvas son características de todas las transformaciones que se producen por nucleación y crecimiento.

### Precipitación en aleaciones envejecibles

La teoría de la nucleación y crecimiento proporciona las guías generales para el conocimiento de transformaciones civiles. Una de estas transformaciones es la de envejecimiento. Estas aleaciones se caracterizan por tener un diagrama como el de la figura 6 A. Vamos a estudiar con detalle este tipo de transformación en las aleaciones Al-Cu, ya que en ellas se descubrió la posibilidad de envejecimiento y son unas aleaciones de las que más datos se dispone de cómo se produce la transformación además de ser unas aleaciones con gran interés industrial.

### Precipitación en aleaciones Al-Cu

#### Zonas GP

Si una aleación con 4% en masa de Cu, figura 25 se calienta hasta la temperatura de aproximadamente 540 °C todo el Cu que está en la aleación, formará una solución sólida estable  $\alpha$  de estructura cristalina ccc. Si posteriormente se temple la muestra en agua, no hay tiempo para que se produzca ninguna transformación y la solución sólida  $\alpha$  se retiene, (sin variar la composición) a temperatura ambiente. En estas condiciones la solución sólida  $\alpha$  está sobresaturada en Cu y habrá una tendencia a la precipitación de la fase  $\theta$  de equilibrio,  $\text{CuAl}_2$ .

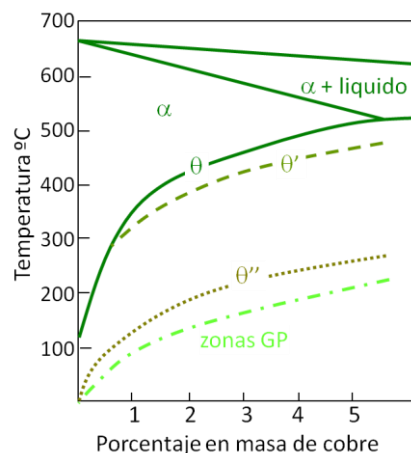
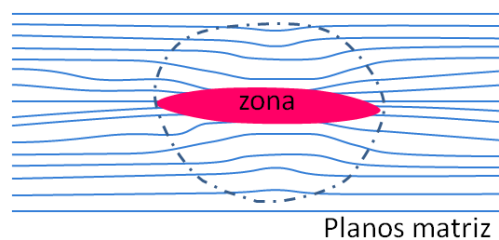


Figura 25. Diagrama Al-Cu mostrando las zonas GP metaestables y las curvas de solvus de las fases  $\theta'$  y  $\theta''$ .

Si la aleación se envejece manteniéndola un tiempo a temperatura ambiente o otra temperatura inferior a 180 °C el primer precipitado que nuclea no es  $\theta$  sino las llamadas zonas GP ricas en Cu. La razón para que se produzca esto se basa en el valor de la barrera energética para la nucleación,  $\Delta G^*$ . Las zonas GP son completamente coherentes con la matriz y tienen muy baja energía interfacial  $\gamma$ , mientras que la fase  $\theta$  tiene una estructura cristalina tetragonal compleja que solo se puede formar con interfases incoherentes de alta energía.

La formación de las zonas minimiza la energía de deformación adquiriendo estas formas de disco perpendiculares a las direcciones elásticamente "blandas"  $\langle 100 \rangle$  de la matriz ccc, como vemos en la figura 26.



**Figura 26.** Distorsión de los planos de la matriz por la precipitación de la zona GP.

Sin embargo, a pesar del hecho que la fuerza motriz para la precipitación de las zonas GP es menor que para la fase de equilibrio, la barrera para la nucleación es también menor, y las zonas nuclean más rápidamente. Las zonas GP se forman como el primer precipitado durante el envejecimiento a bajas temperaturas de muchas aleaciones de importancia tecnológica, sobre todo las de base aluminio como se ve en la tabla 2. Además en la tabla se recogen las formas que adoptan las distintas fases de transición. Vemos que no siempre el primer precipitado que se forma son las ZGP y que pueden formarse además unas dos fases de transición

METAL BASE	ALEACIÓN	SECUENCIA DE PRECIPITACIÓN
Aluminio	Al-Ag	ZGP(esferas) $\rightarrow$ $\gamma'$ (placas) $\rightarrow$ $\gamma$ (Ag <sub>2</sub> Al)
	Al-Cu	ZGP(discos) $\rightarrow$ $\theta''$ (discos) $\rightarrow$ $\theta'$ (placas) $\rightarrow$ $\theta$ (CuAl <sub>2</sub> )
	Al-Cu-Mg	ZGP(varillas) $\rightarrow$ S'(listones) $\rightarrow$ S(CuMgAl <sub>2</sub> ) (listones)
	Al-Zn-Mg	ZGP(esferas) $\rightarrow$ $\eta'$ (placas) $\rightarrow$ $\eta$ (MgZn <sub>2</sub> ) (placas o varillas)
	Al-Mg-Si	ZGP(varillas) $\rightarrow$ $\beta'$ (varillas) $\rightarrow$ $\beta$ (Mg <sub>2</sub> Si) (placas)
Cobre	Cu-Be	ZGP(discos) $\rightarrow$ $\gamma'$ $\rightarrow$ $\gamma$ (CuBe)
	Cu-Co	ZGP(esferas) $\rightarrow$ $\beta$ (Co)(placas)
Hierro	Fe-C	carburo $\epsilon$ (discos) $\rightarrow$ Fe <sub>3</sub> C(placas)
	Fe-N	$\alpha''$ (discos) $\rightarrow$ Fe <sub>4</sub> N
Níquel	Ni-Cr-Ti-Al	$\gamma'$ (cubos o esferas)

**Tabla 2.** Algunas secuencias del endurecimiento por precipitación.

### Fases de transición

La formación de zonas GP esta seguida de la formación de las llamadas fases de transición. En el caso de las aleaciones Al-Cu, la fase de equilibrio  $\theta$  está precedida por las fases  $\theta''$  y  $\theta'$ . El proceso total de precipitación puede escribirse como una reacción en la que a partir de la matriz de composición  $\alpha_0$ , se produce la formación de las zonas GP y la matriz alcanza la composición  $\alpha_1$ , donde  $\alpha_0$  es la composición de la solución sólida original sobresaturada,  $\alpha_1$  es la composición de la matriz en equilibrio con las zonas GP, menor que la inicial, al separarse el precipitado rico en Cu. Posteriormente esta fase  $\alpha_1$  sigue modificando su composición hasta  $\alpha_2$  y precipitando  $\theta''$ , siendo  $\alpha_2$  la composición en equilibrio con  $\theta''$ . La reacción prosigue formando  $\alpha_3 + \theta'$  y finalmente se alcanzan las condiciones de equilibrio. La matriz llega a la composición  $\alpha_4$  y el precipitado es la fase  $\theta$  de equilibrio.  $\alpha_0 \rightarrow \alpha_1 + \text{ZGP} \rightarrow \alpha_2 + \theta'' \rightarrow \alpha_3 + \theta' \rightarrow \alpha_4 + \theta$ .

Podemos establecer la secuencia de precipitación mediante la evolución de las curvas de energía libre composición para la matriz y las fases de transición. Como las zonas GP tienen la misma estructura cristalina que la matriz se encuentra sobre la misma curva de energía libre, figura 27. Las fases de transición  $\theta''$  y  $\theta'$  son menos estables que la fase de equilibrio  $\theta$  y en consecuencia tienen mayor energía libre y varían ligeramente su composición. Las composiciones de la matriz en equilibrio con cada una de las fases,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$ , están dadas por las tangentes comunes.

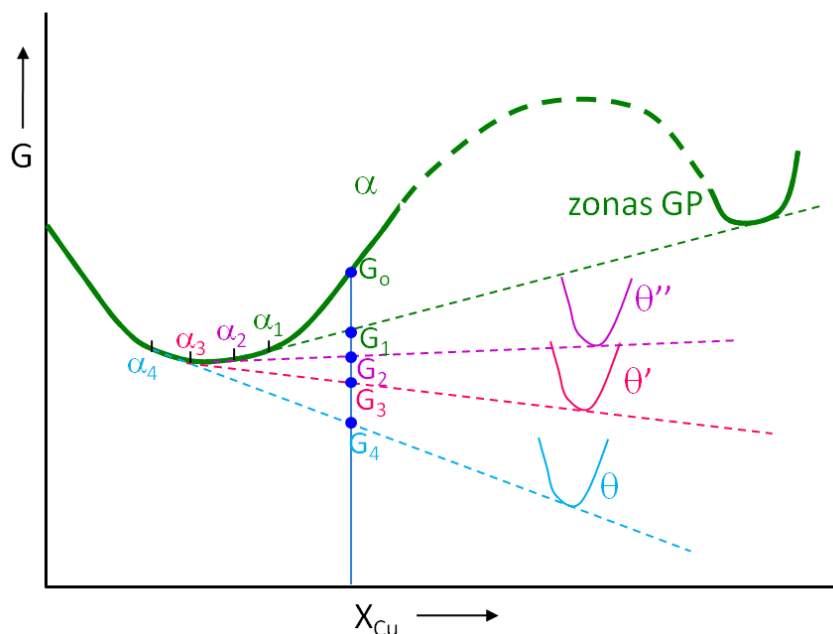


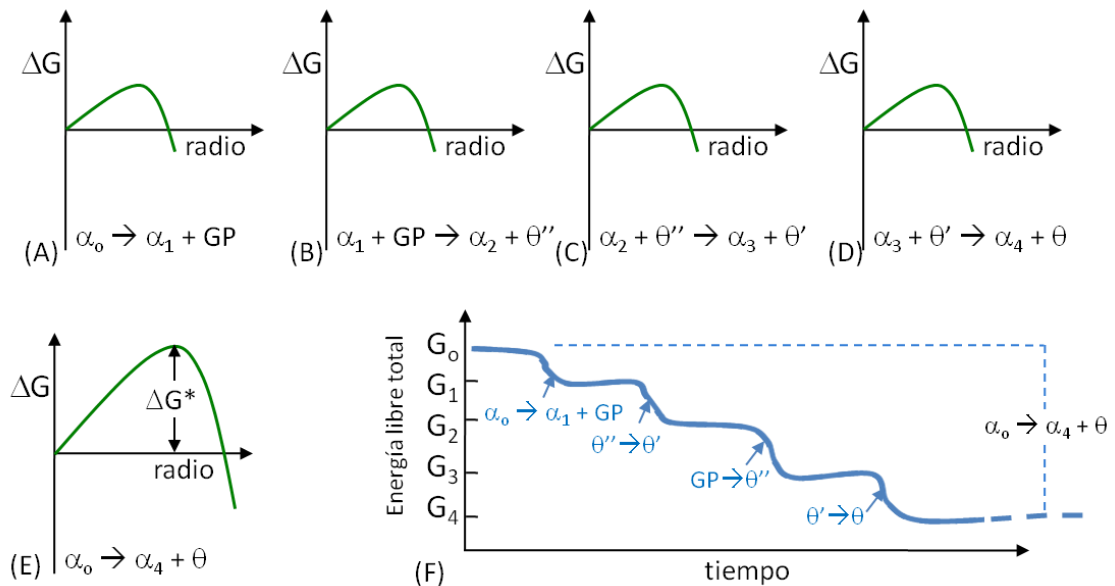
Figura 27. Representación esquemática del diagrama energía libre-composición de la secuencia de precipitación.

De esta forma la energía libre de la secuencia de precipitación disminuye desde  $G_0$

→  $G_1 \rightarrow G_2 \rightarrow G_3 \rightarrow G_4$ , como vemos en la figura 27. La transformación se detiene cuando se alcanza el estado de equilibrio de mínima energía, es decir  $\alpha_4 + \theta$ .

Las fases de transición se forman porque tienen menor barrera energética para la nucleación que la fase de equilibrio, figura 28 A-E. Cada una de las transformaciones tiene que vencer una barrera energética, que es en todos los casos mucho menor que la barrera energética para la transformación de equilibrio. Podemos ver que la energía libre de la aleación disminuye más rápidamente vía las fases de transición, que por transformación directa a la fase de equilibrio, figura 28 F.

La menor barrera energética para la nucleación,  $\Delta G^*$  hace que la estructura cristalina de las fases de transición es intermedia entre la de la matriz y la de la fase de equilibrio. Las fases de transición alcanzan un elevado grado de coherencia y una contribución de la energía interfacial baja a  $\Delta G^*$ .



**Figura 28. A-D) Barrera energética fases de transición. E) Barrera energética para la precipitación directa. F) Diagrama esquemático de energía libre total frente al tiempo.**

La fase de equilibrio tiene una estructura cristalina compleja que es incompatible con la matriz y da como resultado una elevada energía interfacial y por tanto elevada  $\Delta G^*$ . Podemos explicar la transformación mediante los esquemas de la figura 29. Se representan las estructuras cristalinas de las dos fases de transición  $\theta'$  y  $\theta''$  así como las de la fase de equilibrio  $\theta$ .

$\theta''$  tiene una celdilla unidad tetragonal que es una estructura ccc distorsionada en la que los átomos de cobre y aluminio se ordenan sobre los planos (001). Estos planos (001) idénticos a los de la matriz  $\alpha$  y los planos (010) y (110) son similares con una pequeña distorsión en la dirección [001], dando un precipitado completamente coherente en

forma de placas. Las relaciones de los planos de la matriz y precipitado son para los planos  $(001)_\theta \parallel (001)_\alpha$  y las direcciones  $[100]_\theta \parallel [100]_\alpha$ . La fase  $\theta''$  tiene un espesor de aproximadamente 10 nm y unos 100 nm de diámetro.

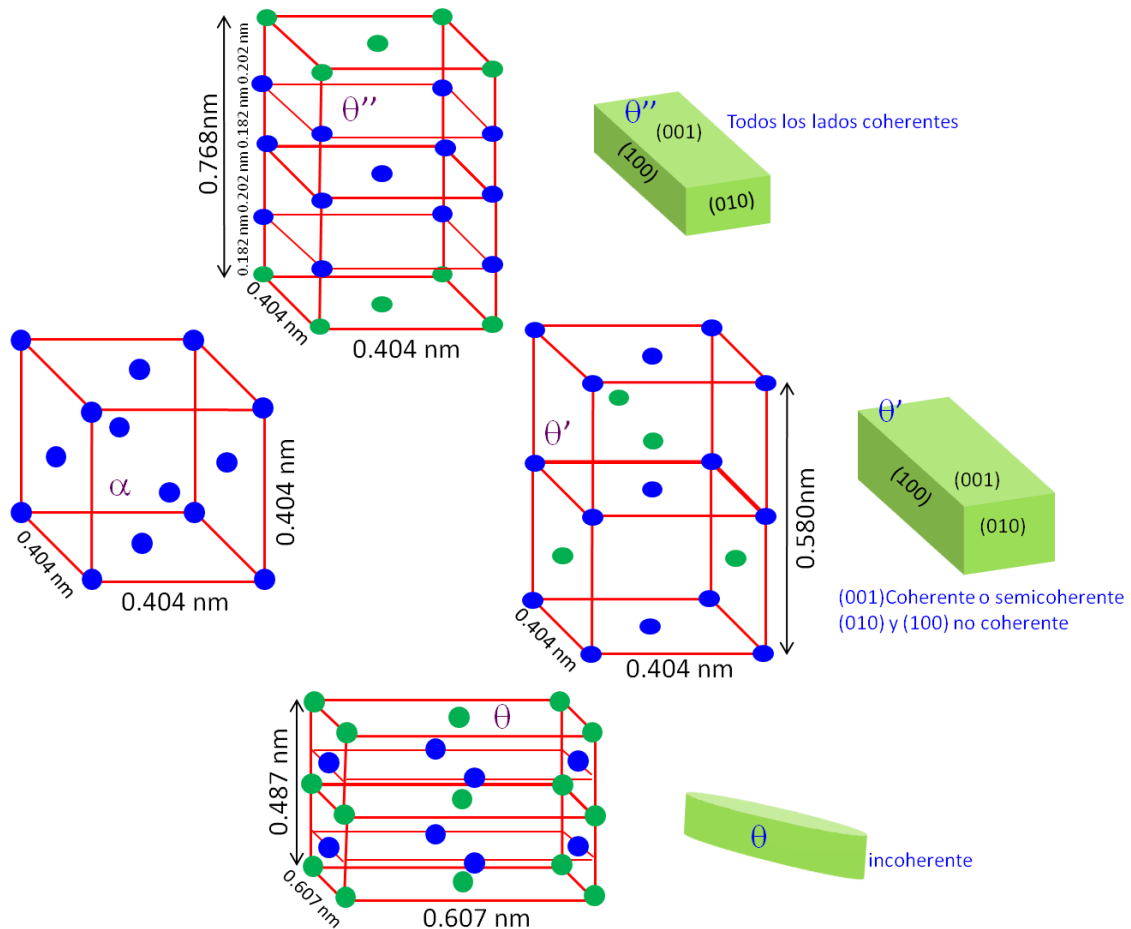


Figura 29. Estructuras y morfologías de  $\theta''$ ,  $\theta'$  y  $\theta$  en Al-Cu (• Al, • Cu).

La fase  $\theta'$  es también tetragonal con una composición aproximada  $\text{CuAl}_2$  y también los planos  $(001)$  del precipitado son idénticos a los  $\{001\}_\alpha$ . Los planos  $(100)$  y  $(010)$  tienen distinta estructura que la matriz con un gran desacoplamiento en la dirección  $[001]$ . La fase  $\theta'$  se forma como placas sobre  $\{001\}_\alpha$ . Las caras anchas de las placas son inicialmente coherentes, pero pierden la coherencia cuando crecen, mientras que los bordes de las placas son incoherentes o tienen una estructura semicoherente compleja.

La fase de equilibrio  $\theta$ , tiene la composición  $\text{CuAl}_2$  y una estructura compleja tetragonal centrada. No tiene planos de acoplamiento con la matriz y es incoherente o es posible que sea una interfase semicoherente compleja, teniendo un gran tamaño y una distribución grosera. La transformación de las zonas GP a  $\theta''$  se produce por la transformación in situ de las zonas, que pueden considerarse como los sitios preferentes de nucleación de la fase  $\theta''$ . Después de largos tiempos de envejecimiento la fase  $\theta'$

nuclea sobre las dislocaciones de la matriz. El campo de deformación de la dislocación es capaz de reducir el desacoplamiento en dos direcciones  $\langle 100 \rangle$  de la matriz.

Al crecer  $\theta'$  en los alrededores de la fase menos estable  $\theta''$  puede disolverse. A más largos tiempos de envejecimiento la fase de equilibrio  $\theta$  nuclea sobre los límites de grano, o en las interfases  $\theta'$ /matriz ya que se necesita reducir la gran contribución de la energía interfacial a  $\Delta G^*$  de esta fase.

La secuencia completa de la precipitación de las zonas GP y las fases de transición es solo posible cuando la aleación se envejece a temperatura por debajo de la curva de solvus de las zonas GP, como se observa en la figura 30 A y B. Si el envejecimiento se lleva a cabo a temperaturas por encima de la curva de solvus de  $\theta''$  pero por debajo de  $\theta'$  el primer precipitado será  $\theta'$ , nucleado heterogéneamente sobre las dislocaciones.

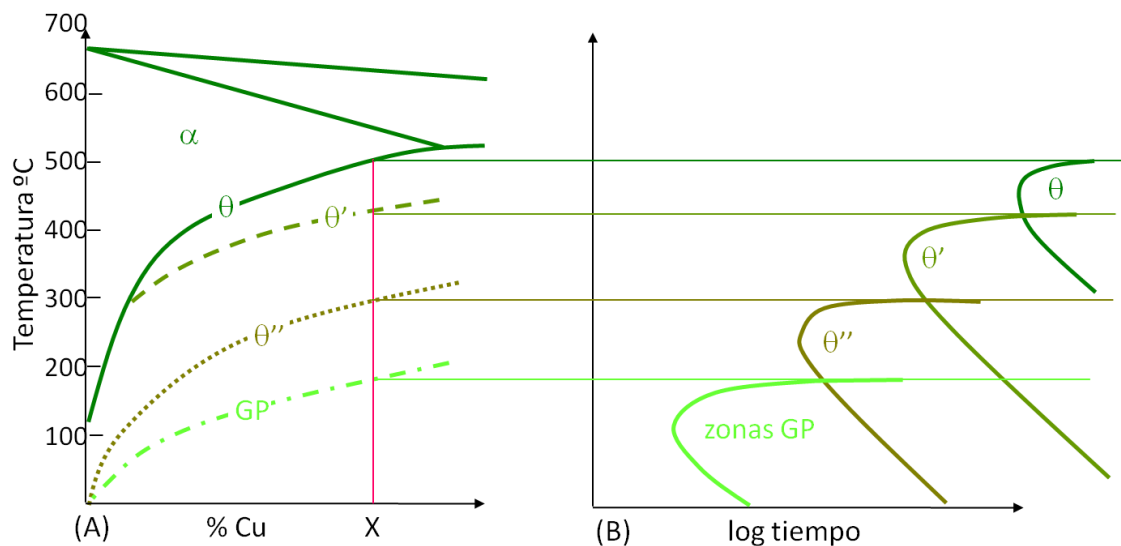
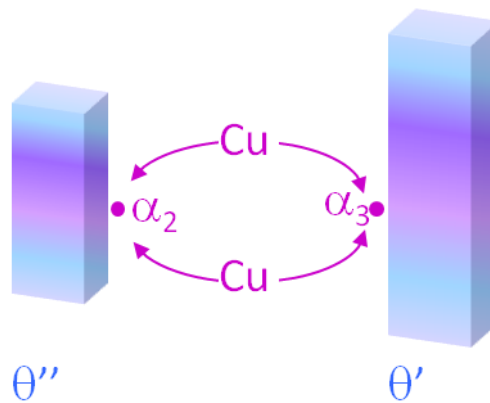


Figura 30. A) Líneas de solvus metaestables en Al-Cu (esquemático). B) Tiempo para empezar la precipitación a diferentes temperaturas para la aleación X en A).

Si el envejecimiento se lleva a cabo por encima de la curva de solvus de  $\theta'$  solo es posible que precipite  $\theta$  el cual nuclea y crece en los límites de grano. Si una aleación que contiene zonas GP se calienta por encima de la línea de solvus de GP las zonas se disolverán.





**Figura 31.** Matriz en equilibrio con  $\theta''(\alpha_2)$  conteniendo más Cu que la matriz en equilibrio con  $\theta'(\alpha_3)$ . El Cu difunde y provoca la disolución de  $\theta''$  y el engrosamiento de  $\theta'$ .

La transformación de la fase  $\theta''$  en  $\theta'$  se produce por difusión atómica en la matriz. En el esquema de la figura 31 podemos ver como se produce la difusión del cobre. La composición de Cu en la matriz delante del precipitado  $\theta''(\alpha_2)$  es mayor que la que está delante de la fase  $\theta'(\alpha_3)$ , por lo que el cobre difundirá de la zona de mayor concentración a la menor, provocando la disolución de  $\theta''$  y el engrosamiento de  $\theta'$ .

### Temple de vacantes

Como la concentración de vacantes en un material en equilibrio aumenta exponencialmente con la temperatura, cuando se realiza el tratamiento de solubilización, la concentración de vacantes es mucho mayor a la temperatura del tratamiento a solución que a la temperatura de envejecimiento. Si la aleación se enfría rápidamente desde altas temperaturas, no habrá tiempo para que se produzca la nueva concentración de vacantes en equilibrio por lo que la concentración de vacantes se templará.

Dando tiempo, estas vacantes en exceso sobre la concentración de equilibrio tenderán a desaparecer. Habrá una tendencia de las vacantes a agruparse en clusters de vacantes, pudiendo algunos de estos clusters desaparecer dentro de los bucles de dislocaciones al incorporar más vacantes. Las dislocaciones absorberán vacantes ascendiendo. De esta forma las dislocaciones helicoidales se convertirán en largos ejes helicoidales de dislocación.

Las vacantes en exceso desaparecen en los límites de grano e interfases ya que estos actúan como sumideros de vacantes. En la matriz próxima al límite de grano, al desaparecer los clusters de vacantes desaparecen estos puntos como sitios de nucleación, por lo que al envejecer, en estas aleaciones se produce la zona libre de precipitados (ZLP), y aunque la concentración de soluto es la adecuada no se produce la nucleación. Se necesita por tanto superar una sobresaturación crítica de vacantes para que se produzca la nucleación. En la figura 32 A, vemos como varía la concentración de vacantes en equilibrio  $X_v^E$  y como está es muy pequeña en el límite de grano.

En la figura 32 B tenemos la concentración de vacantes que tiene después del temple  $X_V$ . La anchura o espesor de la ZLP es también función de la velocidad de temple e indirectamente de la concentración de vacantes  $X_V^c$ . Si la velocidad de enfriamiento es muy rápida el perfil de vacantes es mucho más acusado, solo en una zona estrecha se pueden eliminar las vacantes por lo que la concentración crítica de vacantes, necesaria para nuclear el precipitado, se alcanza a una menor distancia del límite y se obtiene una ZLP muy estrecha. Además a bajas temperaturas donde la fuerza motriz para la precipitación es alta, la sobresaturación crítica de vacantes es baja y se forma una estrecha ZLP. A altas velocidades de temple también se produce una estrecha ZLP al reducirse el espesor del perfil de concentración de vacantes.

Si el temple es menos rápido, la ZLP presenta mayor espesor ya que hay más tiempo para la eliminación de las vacantes y una zona más ancha, pierde las vacantes alcanzando una ZLP más ancha. En la figura 32 C, se observa una microestructura de una aleación de aluminio donde se observa claramente la ZLP. Alrededor de las inclusiones y dislocaciones también se forma ZLP similares.

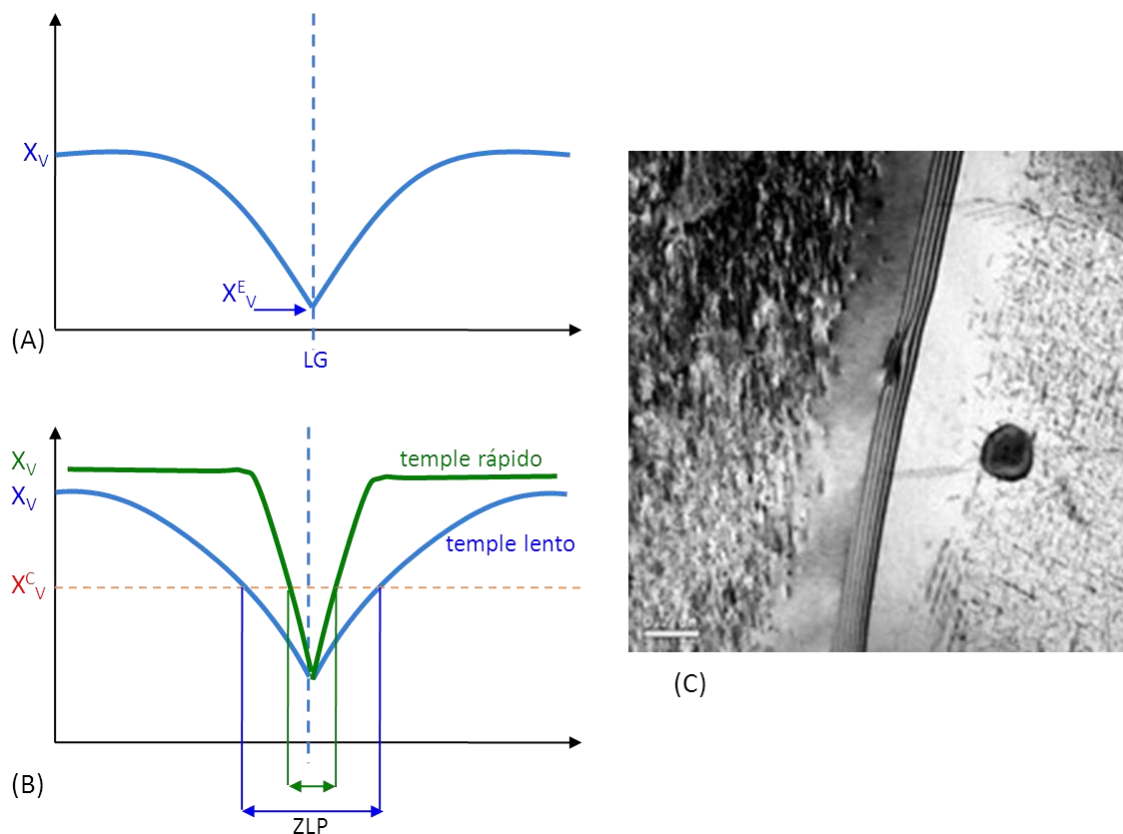


Figura 32. ZLP debida a la difusión de vacantes hacia el límite de grano durante el temple. A) Perfil de concentración de vacantes. B) Dependencia de la anchura de la ZLP sobre la concentración crítica de vacantes  $X_V^c$  y la velocidad de temple. C) Una ZLP en una aleación de aluminio. (cortesía Dr. Bernardi).

## Mecanismos de endurecimiento

El endurecimiento o la resistencia de una aleación a la deformación es el resultado del impedimento que las partículas de precipitado presentan al deslizamiento de los planos cristalinos. El máximo endurecimiento está asociado con un tamaño de partículas crítico. El endurecimiento de una aleación envejecida está controlado por la interacción del movimiento de las dislocaciones con el precipitado. Obstáculos al movimiento de las dislocaciones en las aleaciones envejecidas son las tensiones internas alrededor de los precipitados, muy importantes en las zonas GP, así como en el precipitado en sí mismo.

El mayor endurecimiento, es decir el mayor impedimento al movimiento de las dislocaciones se produce cuando el espaciado entre las partículas es igual a unos 50 espaciados atómicos o unos 10 nm. En esta etapa el precipitado dominante son las zonas GP, pero cada zona GP individual solo tiene un pequeño efecto en el impedimento para el movimiento de las dislocaciones y el gran incremento en el límite elástico que provocan estas zonas se debe a su alta fracción volumétrica.

## Endurecimiento por envejecimiento

El tratamiento térmico de envejecimiento requiere un tratamiento a solución seguido de un temple y posterior revenido puede proporcionar una gran mejora en las propiedades mecánicas. El tratamiento completo consiste en que las aleaciones se tratan primero a solución o solubilización de los posibles precipitados formados en la solidificación, en la región de la fase  $\alpha$  del diagrama de fases, posteriormente se temple a temperatura ambiente y después se envejecen a 130 °C ó 190 °C. Vamos también analizar la influencia de la concentración de la aleación en la mejora de las propiedades mecánicas, variando la concentración de cobre desde 2 al 4.5%.

La variación de la dureza con el tiempo de tratamiento a la temperatura de envejecimiento, dan unas curvas que muestran como la dureza de las probetas varían en función de las variables tiempo y temperatura así como la fase que se forma. Inmediatamente después del temple, la mayor resistencia al movimiento de las dislocaciones lo produce el endurecimiento por solución sólida. Así vemos que cuanto mayor es la concentración de cobre de la aleación la dureza inicial es mayor. Las aleaciones son fácilmente deformables y la dureza es baja, figura 33.

Cuando el envejecimiento se realiza a 130°C, figura 33 A, el proceso comienza con la formación de las zonas GP, que da lugar a un aumento de dureza debido a la tensión extra necesaria para anclar las dislocaciones de las zonas coherentes. La dureza continua aumentando con la formación del precipitado coherente  $\theta''$  ya que ahora las dislocaciones se anclan en la matriz muy deformada. Al formarse  $\theta'$ , el espaciado entre las partículas se hace mayor por lo que las dislocaciones son capaces de doblarse entre el precipitado y la dureza comienza a descender. La máxima dureza se asocia a una combinación de  $\theta''$  y  $\theta'$ .

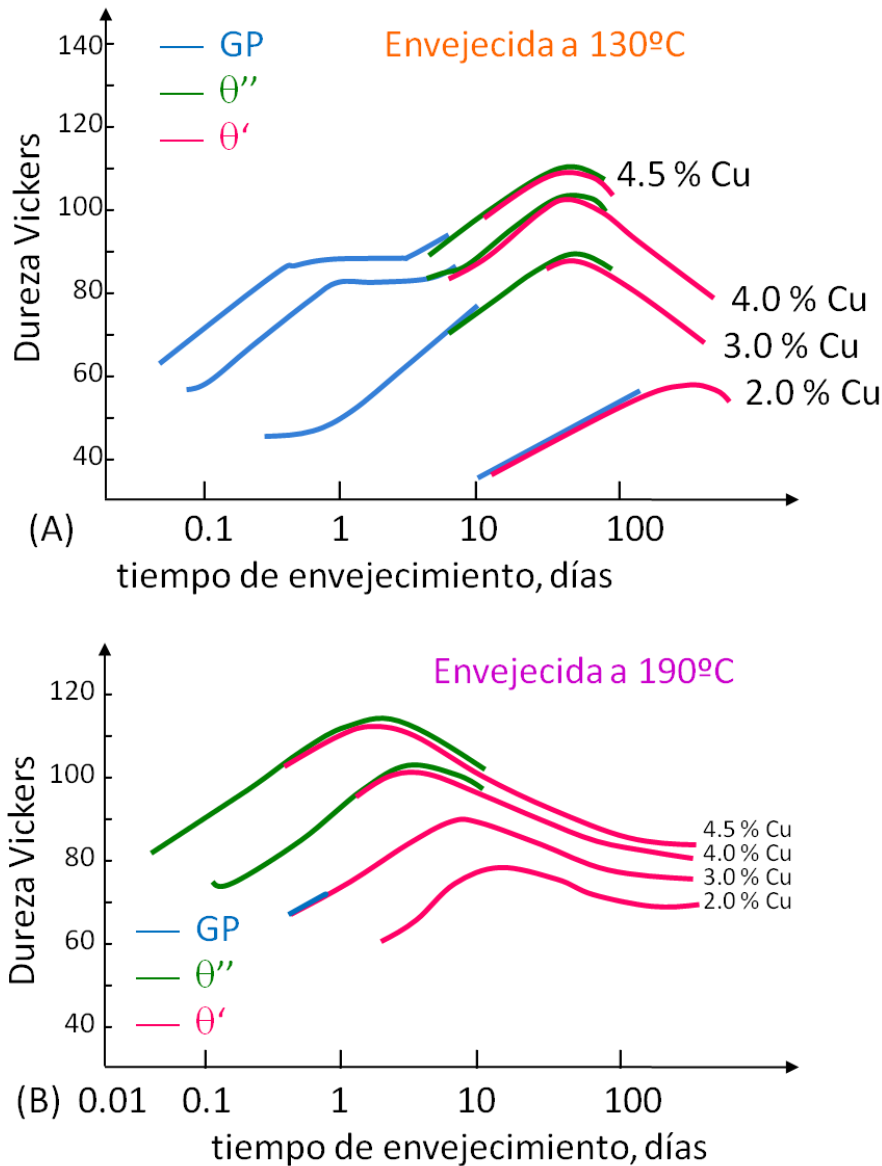


Figura 33. Representación de la dureza frente al tiempo de varias aleaciones de Aluminio. A) 130 °C. B) 190 °C.

El envejecimiento posterior, es decir el aumento de tiempo a la temperatura de tratamiento, aumenta la distancia entre los precipitados, haciendo que las dislocaciones se doblen fácilmente y disminuya la dureza. Las muestras envejecidas más allá del máximo valor de dureza se las llama sobre-envejecidas.

Si una aleación Al-4.5%Cu se envejece a 190 °C, las zonas GP son inestables y el primer precipitado que se forma es  $\theta''$ , figura 33 B En este caso la fracción volumétrica de  $\theta''$  aumenta con el tiempo y la dureza aumenta. A esa temperatura, 190 °C, la fase  $\theta''$  nuclea con una menor barrera energética que a 130 °C por lo que el precipitado es más grosero y la fracción volumétrica es menor lo que conduce a un menor pico de dureza a la

temperatura más alta.

Las velocidades de difusión son mayores cuanto mayor es la temperatura y el pico de dureza se consigue a tiempos de envejecimiento menores. Cuando la temperatura es de 130 °C el pico de dureza para la aleación Al-4.5%Cu no se alcanza hasta después de algunas decenas de días. Para que el tratamiento de envejecimiento sea factible comercialmente, los tiempos de tratamiento han de estar alrededor de 24 h.

Cuando se pretende conseguir elevadas resistencias en las aleaciones se realiza un doble tratamiento térmico que consiste en que se calienta primero a relativamente baja temperatura por debajo de la curva de solvus de la zona GP, y posteriormente se calienta a alta temperatura. Se obtiene así una fina dispersión de las zonas GP durante la primera etapa que actúan de sitios de nucleación heterogénea para la precipitación a alta temperatura.

Otra posibilidad es que junto con el tratamiento térmico se someta a una deformación plástica controlada que se puede realizar o antes del tratamiento de envejecimiento en una etapa o bien entre las dos etapas de un doble tratamiento térmico. La resistencia de las aleaciones así tratadas aumenta por una mayor densidad de precipitados como consecuencia de una mayor velocidad de nucleación y por las redes de dislocaciones que actúan de barrera para la posterior deformación.

La deformación antes del envejecimiento no siempre conduce a una mejora de las propiedades y en algunos casos la deformación, puede conducir a una distribución de groseros precipitados. Es posible llegar a la máxima resistencia teórica de la matriz. Las aleaciones de ingeniería no se tratan hasta el máximo de su resistencia, pues se debe conocer la tenacidad, resistencia a la corrosión bajo tensión, fatiga, etc. para decidir el mejor tratamiento térmico.

En la tabla 3 podemos ver para varios metales base, cuales son las composiciones de las fases que provocan el envejecimiento, así como los valores del límite elástico, resistencia a tracción y alargamiento.

Metal base	Aleación	Composición % masa	Precipitado	$\sigma_0$ MPa	$R_T$ MPa	A %
Al	2024	Cu4.5,Mg1.5,Mn0.6	S'(Al <sub>2</sub> CuMg)	390	500	13
	6061	Mg1.0,Si0.6,Cu0.25,Cr0.2	$\beta'$ (Mg <sub>2</sub> Si)	280	315	12
	7075	Zn5.6,Mg2.5,Cu1.6,Mn0.2,Cr0.3	$\eta'$ (MgZn <sub>2</sub> )	500	570	11
Cu	Cu-Be	Be1.9, Co0.5	Zonas GP	770	1160	5
Ní	Nimonic 105	Co20,Cr15,Mo5,Al4.5,Ti1.0,C0.15	$\gamma'$ (Ni <sub>3</sub> TiAl)	750	1160	25
Fe	Acero Maraging	Ni18,Co9,Mo5,Ti0.7,Al0.1	$\alpha$ (FeMo) + Ni <sub>3</sub> Ti	1000	1900	4

**Tabla 3. Propiedades mecánicas de algunas aleaciones comerciales endurecidas por precipitación.**

### Descomposición espinodal

La descomposición espinodal es una transformación que no tiene barrera para la nucleación. Se produce en aquellos sistemas que presentan una laguna de miscibilidad en el diagrama de equilibrio, (línea azul continua) como se observa en la figura 34 A.

Si una aleación de composición  $X_0$  y de valor de la energía libre  $G_0$  se calienta a temperatura  $T_1$  y después se temple hasta  $T_2$  la composición será la misma, figura 34 A. La aleación será inestable y como vemos en la curva de energía libre composición, se producirán pequeñas fluctuaciones en la composición que darán regiones unas ricas en A y otras ricas en B disminuyendo la energía libre. Se producirá difusión "hacia arriba", es decir el enriquecimiento de algunas zonas en A y otras en B dan lugar a que se alcancen las composiciones de equilibrio  $X_1$  y  $X_2$ , figura 34 B.

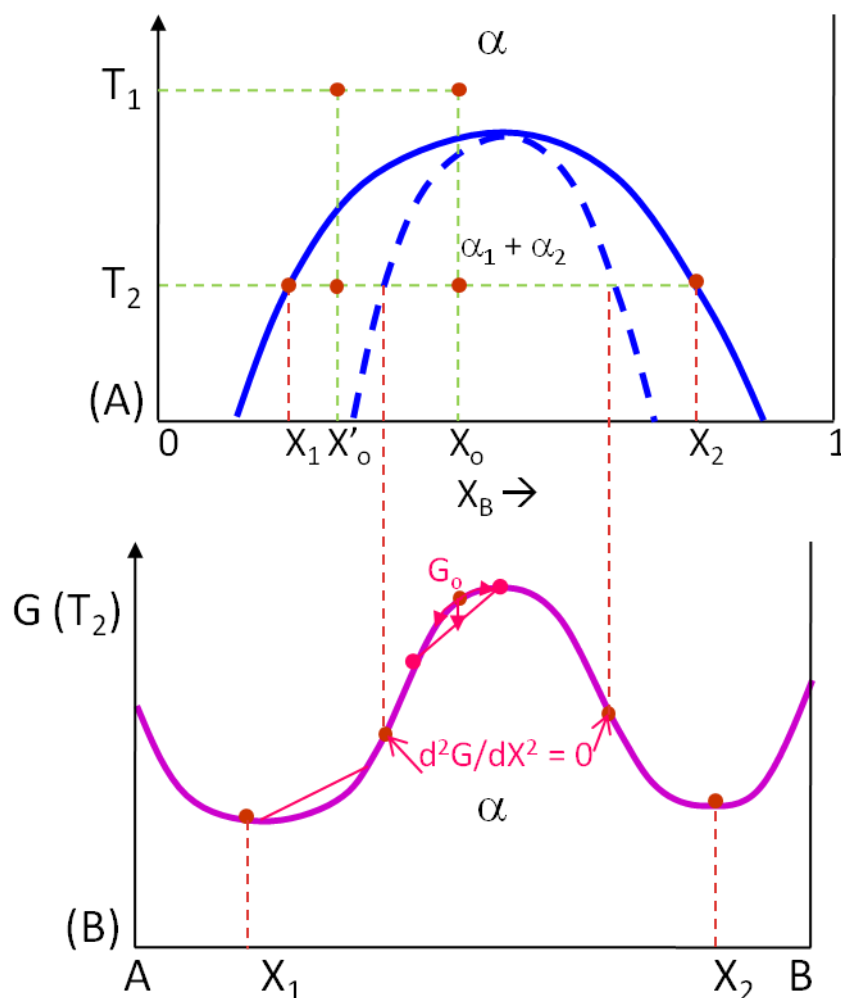


Figura 34. A) Aleaciones entre los puntos espinodales son inestables y pueden descomponerse en dos fases coherentes  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  sin necesidad de alcanzar la barrera energética de nucleación. Aleaciones entre la laguna de miscibilidad coherente y la espinodal son metaestables y pueden descomponerse solo después de la nucleación de la otra fase. B) Diagrama energía libre-composición mostrando la difusión hacia arriba.

Este proceso se produce para aleaciones cuyas composiciones estén situadas en la parte de la curva de energía libre-composición con curvatura negativa, es decir cuando  $\frac{d^2G}{dX^2} < 0$ . Estarán entre los dos puntos de inflexión de la curva de energía libre como vemos en la figura 34 B. La localización de estos puntos sobre el diagrama de fases se conoce como espinodal química (línea azul puntos). Fuera de la espinodal pequeñas variaciones de composición producen aumento en la energía libre y la aleación es metaestable. La energía libre del sistema solo disminuirá si el núcleo formado tiene distinta composición que la matriz y la transformación se producirá por nucleación y crecimiento.

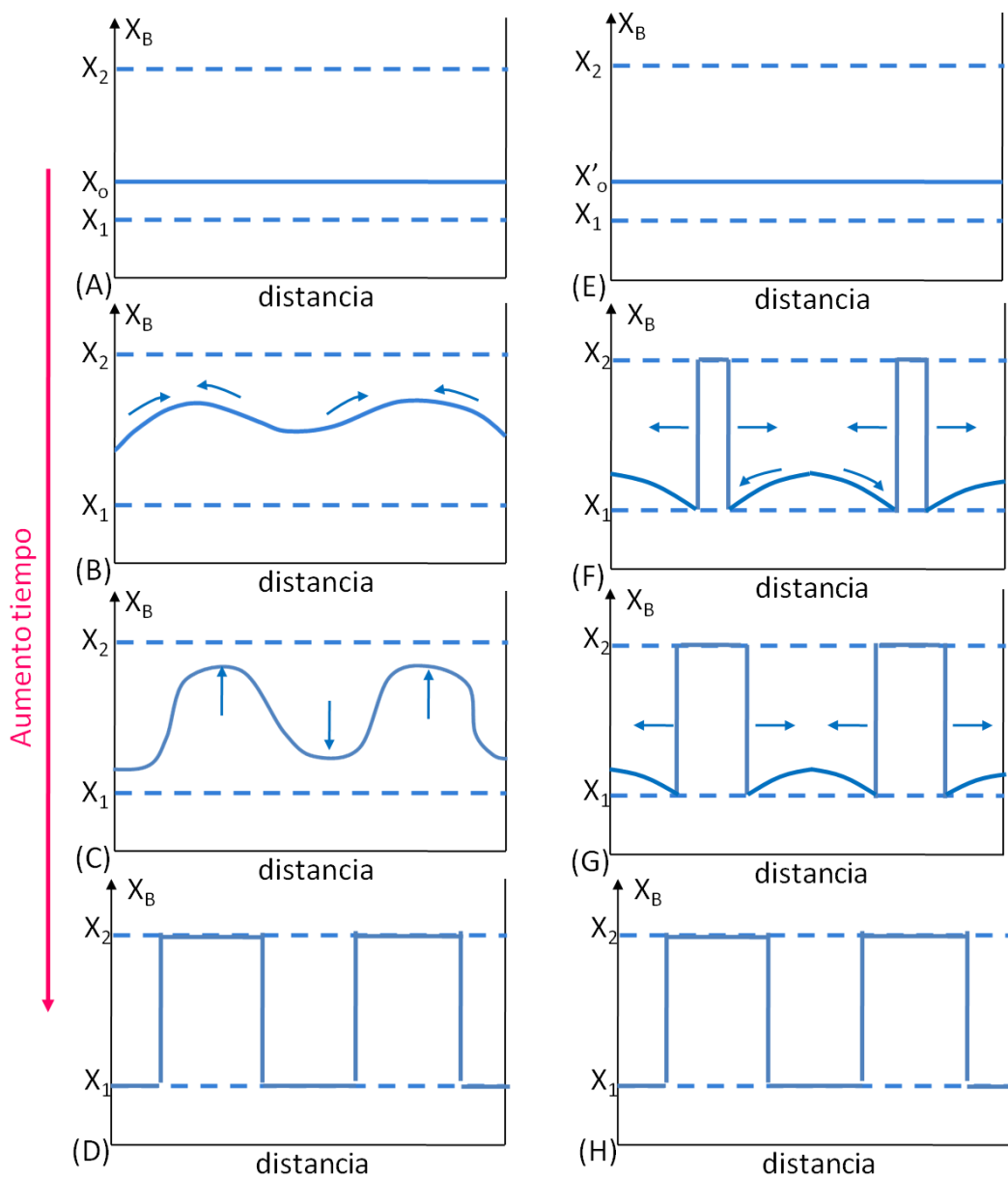


Figura 35. A-D) Perfiles de composición esquemáticos al aumentar el tiempo para una aleación templada en la región espinodal ( $X_0$ ). E-H) Fuera de la región espinodal ( $X'_0$ ).

En la figura 35 A-D vemos los perfiles de composición esquemáticos al aumentar el tiempo para una aleación de composición  $X_0$ , templada en la región espinodal y en la figura 35 E-H) fuera de la región espinodal  $X'_0$ . Las transformaciones se inician y finalizan con los mismos perfiles de composición de las dos fases. Sin embargo en la descomposición espinodal no se necesita nucleación y la transformación evoluciona con pequeñas fluctuaciones de la composición de ambas fases. En el caso de la aleación fuera de la espinodal química, las modificaciones de composición son solo de una de las fases ya que la otra mantiene su composición durante todo el proceso de transformación. La velocidad de la transformación espinodal dependerá del coeficiente de interdifusión  $D$ . Dentro de las composiciones de la espinodal el coeficiente de interdifusión es menor que cero y las fluctuaciones de composición aumentarán exponencialmente con el tiempo.

### Engrosamiento de precipitados

La microestructura de un sistema bifásico no es estable si no tiene el mínimo de energía. Cuando exista una elevada densidad de precipitados pequeños tenderán a engrosar disminuyendo su número y aumentando el tamaño, reduciendo de esta forma el área interfacial total. En esas condiciones se puede producir una disminución indeseable de propiedades.

En una aleación endurecida por precipitación existe un rango de tamaños de partículas debido a los diferentes tiempos de nucleación y crecimiento. En la figura 36 A vemos dos partículas de diferentes tamaños y tenemos que la concentración de la matriz delante de cada una de ellas es también diferente. Por el efecto Gibbs-Thomson la concentración de soluto en la matriz adyacente a cada partícula aumenta al disminuir el radio de curvatura.

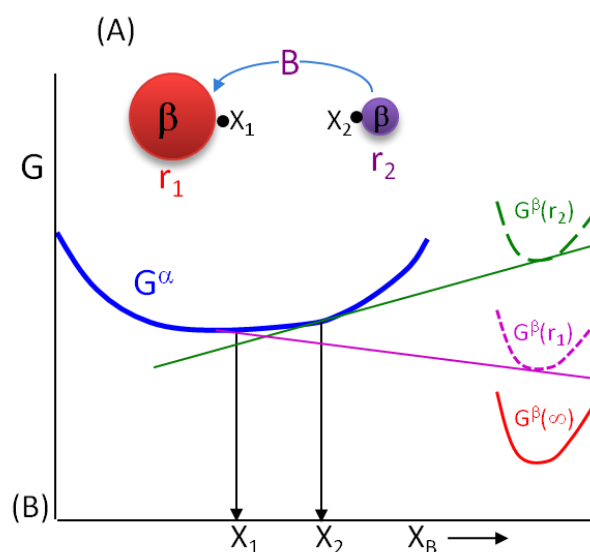


Figura 36. El origen del engrosamiento de los precipitados. A) Dos partículas de la fase  $\beta$  de distinto tamaño. La concentración de soluto es mayor al lado de las partículas pequeñas. B) La partícula con el menor radio de curvatura ( $r_2$ ) tiene mayor energía libre molar que  $\beta$  con mayor radio ( $r_1$ ).



Este hecho se refleja en el diagrama energía libre–concentración, figura 36 B. La partícula de menor radio tiene mayor energía interfacial por unidad de volumen por lo que su curva de energía libre estará situada a mayores valores de G. El menor valor de G lo tendría la partícula que tuviera el radio infinito. Vemos que cada partícula está en equilibrio con una matriz de distinta composición, siendo mayor la de la matriz en contacto con la partícula más pequeña y dando lugar a que existan gradientes de concentración en la matriz. Estos gradientes provocan la difusión de soluto desde la matriz cerca de las partículas pequeñas hacia la matriz cerca de las grandes. Si la concentración de la matriz en equilibrio con cada partícula se modifica el sistema tenderá a equilibrarse y la partícula pequeña cederá soluto a la matriz y la matriz cerca de la partícula grande cederá soluto a la partícula. Las partículas pequeñas desaparecerán y engrosarán las de mayor tamaño. El resultado es que disminuirá el número de partículas y aumentará, con el tiempo, el radio medio.

Si asumimos que la difusión controla el proceso tendríamos una ecuación de la forma  $(\bar{r})^3 - r_0^3 = kt$ , donde  $\bar{r}$  es el radio medio,  $r_0$  es el radio a tiempo cero, k es una constante que es proporcional al coeficiente de difusión, D, a la energía interfacial  $\gamma$  y a  $X_e$  que es la solubilidad de equilibrio de las partículas muy grandes. Como D y  $X_e$  aumentan exponencialmente con la temperatura la velocidad de engrosamiento aumenta rápidamente, pudiendo expresarse como la variación del radio medio con el tiempo  $\frac{d\bar{r}}{dt} \propto \frac{k}{\bar{r}^2}$ .

La velocidad de engrosamiento depende de D,  $\gamma$  y  $X_e$  y para las aleaciones que trabajen a alta temperatura es necesario que la velocidad de engrosamiento sea la mínima posible para mantener las propiedades del material. Vamos a ver en que aleaciones para alta temperatura, se cumple que estos tres factores sean lo más bajos posibles. Aleaciones con baja tensión superficial  $\gamma$ ; las aleaciones llamadas Nimonic (Ni, Cr con Al y Ti) forman un precipitado fino del compuesto  $Ni_3(AlTi)$  que tiene muy baja energía interfacial  $\gamma$ . Bajos valores de  $X_e$  lo presentan los óxidos como la toria ( $ThO_2$ ) dispersos en W o Ni ya que estos óxidos son insolubles. Por último bajos coeficientes de difusión. Se pueden obtener en aceros donde el precipitado es el carburo de hierro,  $Fe_3C$  que engrosa rápidamente ya que el coeficiente de difusión del carbono es elevado, si se les añaden elementos sustitucionales que impiden la difusión.

### **Precipitación de la ferrita desde la austenita**

Vamos a ver el ejemplo de la formación de una fase por reacción de precipitación, en la que no hay fases de transición. Los sitios de nucleación son los límites de grano y las superficies de las inclusiones. Bajo condiciones de equilibrio, la ferrita proeutectoide se formará en aleaciones Fe-C que contengan menos del 0,8%C. La reacción tiene lugar entre 723 y 910°C, figura 37. Nos encontramos que se pueden formar varias morfologías de la ferrita en función de la temperatura a la que la transformación  $\gamma \rightarrow \alpha$  se produce.

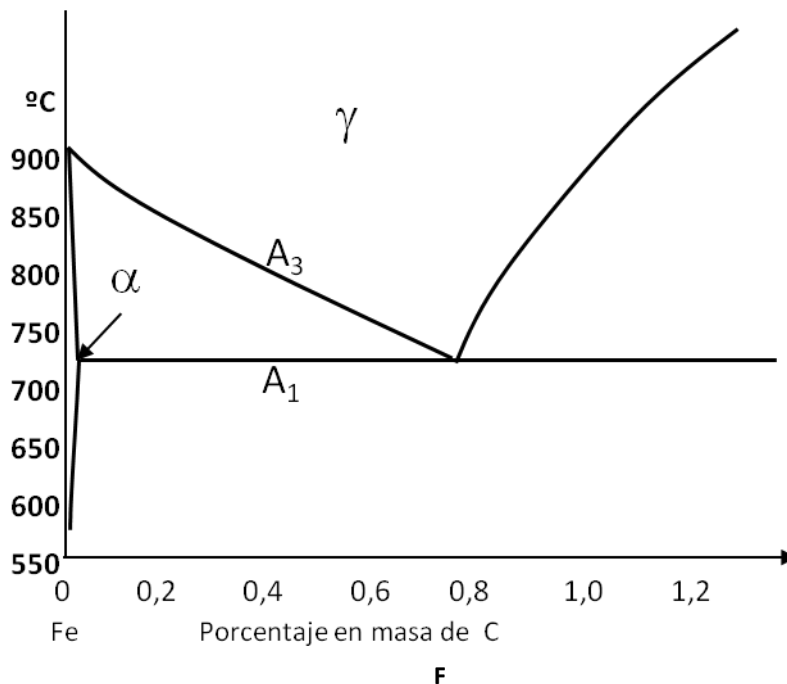
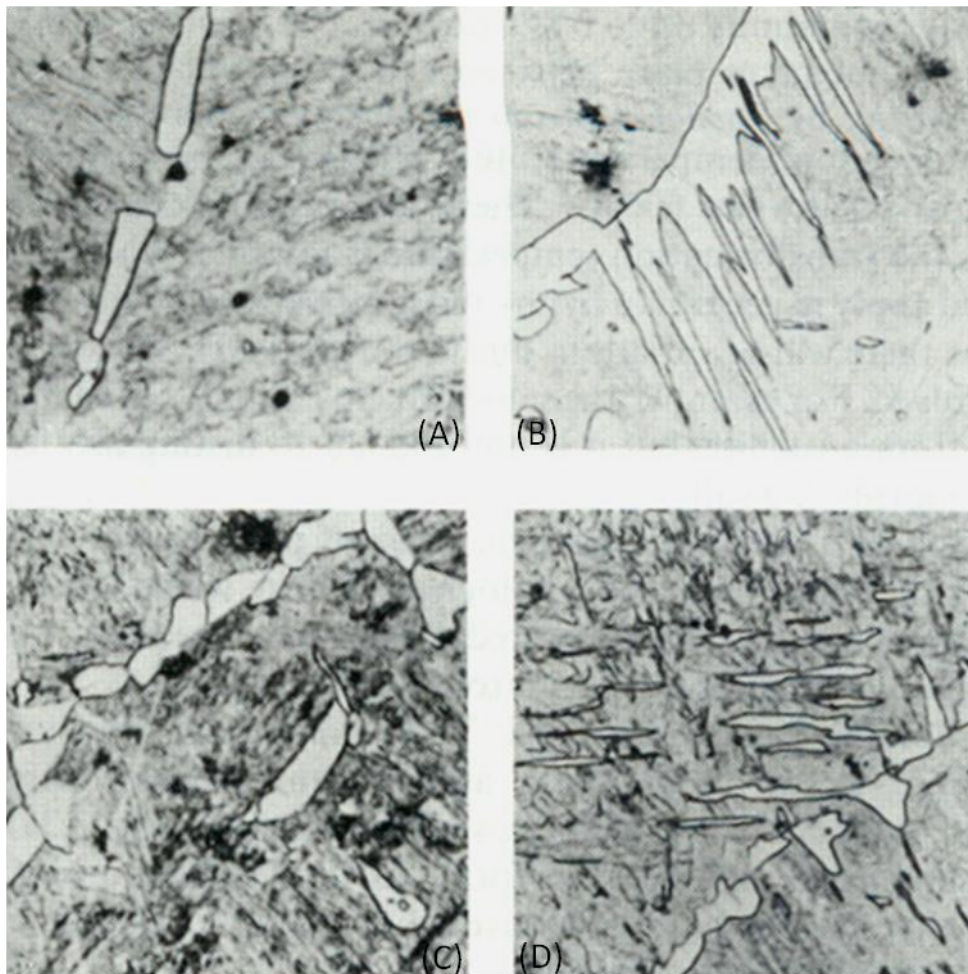


Figura 37. Parte del diagrama Fe-C mostrando la transformación eutectoide del acero.

1. Limite de grano alotriomórfico. Los cristales nuclean en los límites de grano de la austenita y a elevadas temperaturas (800-850°C) las interfases con la austenita son incoherentes (curvas), figura 38 en las que las áreas blancas son de ferrita  $\alpha$ . La ferrita muestra formas lenticulares o equiaxiales. A medida que la temperatura desciende estos cristales desarrollan caras, al menos sobre un lado, pero a menudo sobre los dos lados del límite.
2. Placas o listones Widmanstätten. Estas placas nuclean sobre los límites de grano de la austenita, pero crecen a lo largo de planos bien definidos. Este crecimiento se produce directamente desde el límite de grano o bien a partir de ferrita alotriomórfica nucleada anteriormente, figura 38 B.
3. Idiomórfica intragranular. Se forman cristales equiaxiales que nuclean dentro de los granos de austenita, figura 38 C, y tienen límites irregulares curvos o límites con características cristalográficas bien definidas.
4. Placas intragranulares. Estas placas son similares a las que nuclean en los límites de grano de la austenita, pero nuclean dentro de la fase  $\gamma$ , figura 6.38 D.

La morfología más común que se forma en un amplio margen de temperaturas es la ferrita en limite de grano alotriomórfico o ferrita equiaxial. Predomina sobre todo a elevadas temperaturas, por encima de 800°C, donde está favorecido el crecimiento a lo largo de los límites de grano.



**Figura 38.** Microestructuras de las morfologías de la ferrita en un acero de 0,34%C. Las probetas se mantuvieron a la temperatura indicada y se templaron en agua a temperatura ambiente. 500X. A) 12 min a 790°C, límite de grano alotriomórfico de ferrita. B) 15 min a 725°C, ferrita Widmanstätten creciendo desde la ferrita en límite de grano. C) 12 min a 790°C, ferrita en límite de grano alotriomórfico e idiomórfica intragranular. D) 15 min a 725°C, placas de ferrita Widmanstätten intragranular. (adaptado de Honeycombe RWK 1981).

Al aumentar el subenfriamiento aumenta la tendencia a formar placas en el límite de grano dando lugar a ferrita en placas Widmanstätten, que son más finas cuando mayor es el subenfriamiento. Existen relaciones de orientación de las placas Widmanstätten definidas por Kurdjumov-Sachs (K-S). La presencia simultánea de interfases semicoherentes e incoherentes se debe a la necesidad de minimizar la barrera energética para la nucleación. De esta forma el núcleo crítico puede presentar interfases semicoherentes o incoherentes o bien para ciertas orientaciones, facetas en ambos granos que tiene baja movilidad frente a las interfases curvas de alta movilidad. A bajos subenfriamientos ambas interfases tienen la misma velocidad de crecimiento. Al aumentar el subenfriamiento solo las interfases incoherentes pueden migrar por lo que se obtiene una fina estructura de Widmanstätten.

La velocidad de nucleación el interior del grano es mucho menor que en los

límites, siendo función del tamaño de grano ASTM. Si el grano es fino, no se alcanza la sobresaturación necesaria en el centro y no se forma la ferrita. Si el tamaño de grano es grande se forma ferrita intragranular. El diagrama TTT para la precipitación de ferrita en un acero hipoeutectoide muestra la forma de C. Se puede trazar una curva de temperatura de formación de ferrita Widmanstätten,  $T_w$  por debajo de la cual la ferrita se forma principalmente como placas Widmanstätten y por encima como límite de grano alotriomórfico como vemos en la figura 39 B. Para aleaciones con otra composición de carbono la  $T_w$  varía aproximadamente de forma paralela a  $A_3$ , como vemos en la figura 39 B.

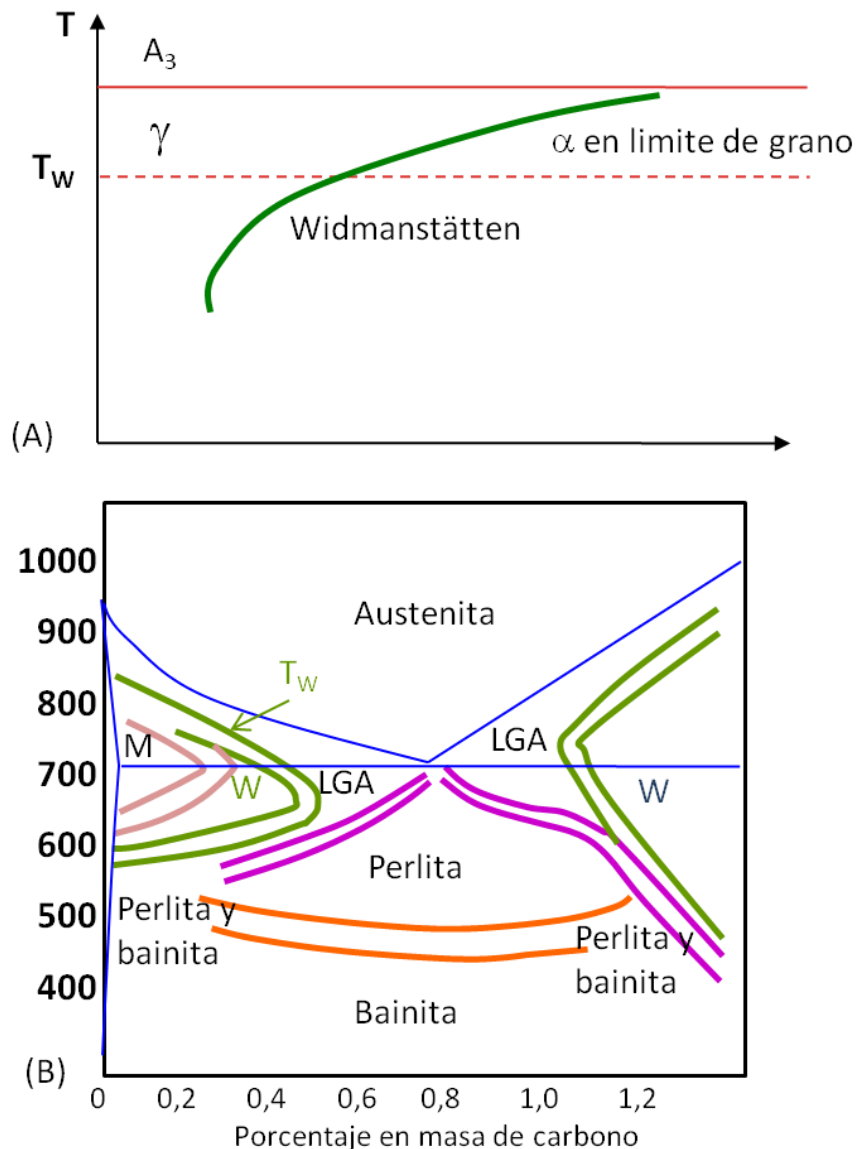


Figura 39. A) diagrama TTT típico para la transformación  $\gamma \rightarrow \alpha$ . B) Porción del diagrama temperatura-composición en la que se muestran las morfologías predominantes para largos tiempos de reacción con tamaño de grano ASTM nº 0-1. LGA = límite de grano alotriomórfico, W = placas Widmanstätten y/o placas intergranulares, M = ferrita masiva.

La microestructura que se obtiene es función del tamaño de grano ASTM y de la velocidad de enfriamiento. Si la velocidad de enfriamiento es muy elevada, no se forman núcleos hasta que el subenfriamiento es muy alto. En estas condiciones, grandes zonas del límite de grano se llenan de núcleos. Por otra parte cuando el tamaño de grano es pequeño hay gran cantidad de bordes, esquinas y límites de grano que favorecen una elevada nucleación. Al contrario, cuando el tamaño de grano es grande, la nucleación está más impedida.

En los tratamientos térmicos como el recocido o normalizado la transformación se produce durante el enfriamiento continuo. Si este es muy lento la ferrita nuclea a bajos subenfriamientos en bordes o esquinas de grano. Como hay tiempo la difusión hace que la austenita tenga una composición homogénea. Se alcanza la temperatura eutectoide y se forma perlita.

En la figura 40 observamos las microestructuras obtenidas de diferentes tratamientos térmicos de aceros corrientes al carbono. Un acero de 0,35%C por un recocido, enfriado en horno, presenta una microestructura de ferrita alotriomórfica o equiaxial, en forma de grandes cristales, figura 40 A. Cuando este mismo acero, de 0,35%C se enfría al aire mediante un tratamiento térmico de normalizado, algunos cristales de ferrita adquieren formas alargadas, correspondiendo a las dos formas de precipitación, tanto en límite de grano alotriomórfico como Widmanstätten, figura 40 B. Las figuras 7.40 C y D corresponden a un acero de 0.40 %C normalizado en ambos casos, donde podemos evaluar la influencia del tamaño de grano. Para ello la micrografía C corresponde a una austenización a 950°C y el D a 1100°C. La mayor temperatura de austenización hace que se obtenga mayor tamaño de grano, por lo que tendremos menor superficie de límites de grano y por tanto menor nucleación de ferrita. Las cantidades teóricas de cada constituyente se obtienen de la regla de la palanca.

En aceros con contenidos en carbono superiores al 0.8% primero nuclea  $Fe_3C$ . La cementita nuclea y crece con relaciones de orientación con la fase  $\gamma$ , similar a la ferrita, en límite de grano alotriomórfico a elevadas temperaturas y como placas Widmanstätten a bajas temperaturas.

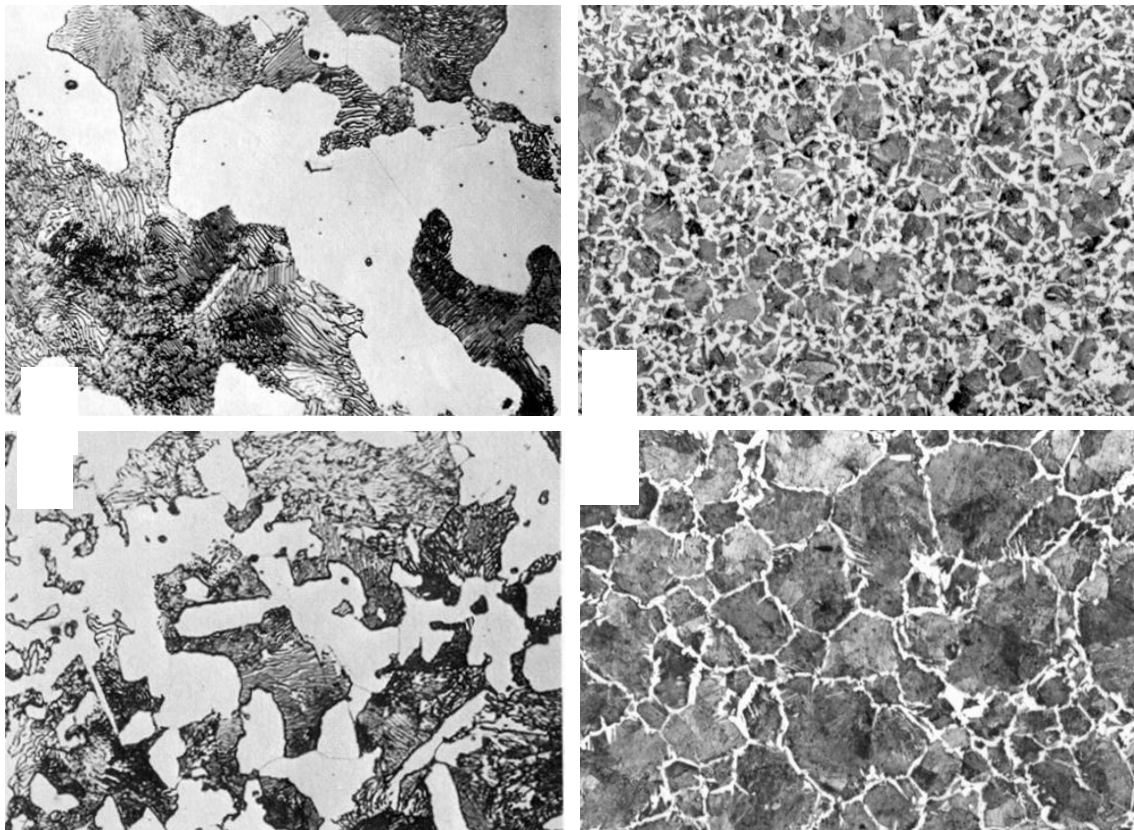


Figura 40. Microestructuras obtenidas de diferentes tratamientos térmicos de aceros corrientes al C. A) acero 0,35%C enfriado en horno (recocido) X750. B) acero 0,35%C enfriado en aire (normalizado) X750. C) Acero 0.40 %C enfriado al aire, mostrando la influencia del tamaño de grano austenítico, austenizada a 950°C. X300. D) Acero 0.40 %C enfriado al aire austenizada a 1100°C (X300).

### Precipitación celular

La precipitación el límite de grano no siempre es alotriomórfica o en forma de placas o agujas Widmanstätten. La transformación se puede producir de otro modo, llamada precipitación celular. En esta precipitación el límite de grano se mueve con el crecimiento de los extremos de precipitado. Morfológicamente es muy similar a la reacción eutectoide., pero en este caso la fase matriz  $\alpha'$  se transforma en  $\alpha + \beta$ , donde  $\alpha'$  es la matriz sobresaturada,  $\alpha$  es la misma fase pero con menor exceso de soluto y  $\beta$  el precipitado de equilibrio.

El mecanismo de la precipitación celular difiere de unas aleaciones a otras y no se conoce bien y no se sabe porqué se produce en algunas aleaciones y en otras no. Un caso típico es el de las aleaciones Mg-Al. En la figura 41 se muestra una parte del diagrama de equilibrio Mg-Al y señala una aleación Mg con 9% atómico de Al. La fase  $\beta$  es el precipitado de equilibrio, cuya composición corresponde al compuesto intermetálico  $Mg_{17}Al_{12}$  que se forma como láminas embebidas en una matriz rica en Mg. El límite de grano, figura 42 A se ha desplazado desde la izquierda a la derecha,

pero la matriz de la celda y el grano de la izquierda es el mismo.

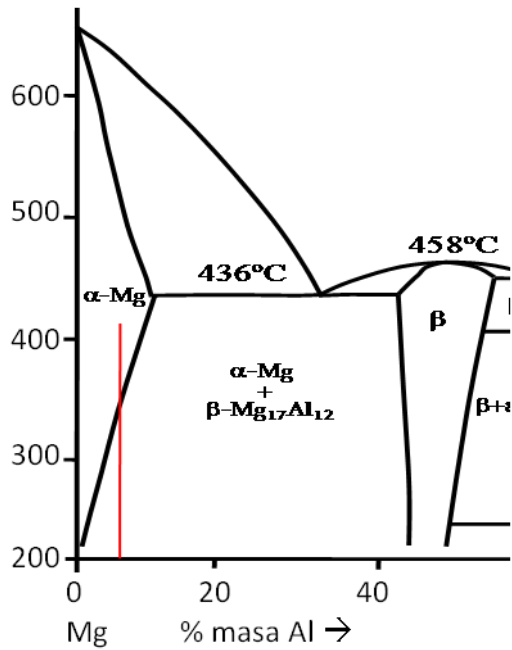


Figura 41. Parte del diagrama Mg-Al.

La precipitación celular continúa, figuras 7.42 B-D, de acuerdo con el esquema mostrado. La apariencia final se asemeja a una estructura eutectoide, como se observa en la figura 42 E que corresponde a la microestructura de una aleación Mg-9%Al.

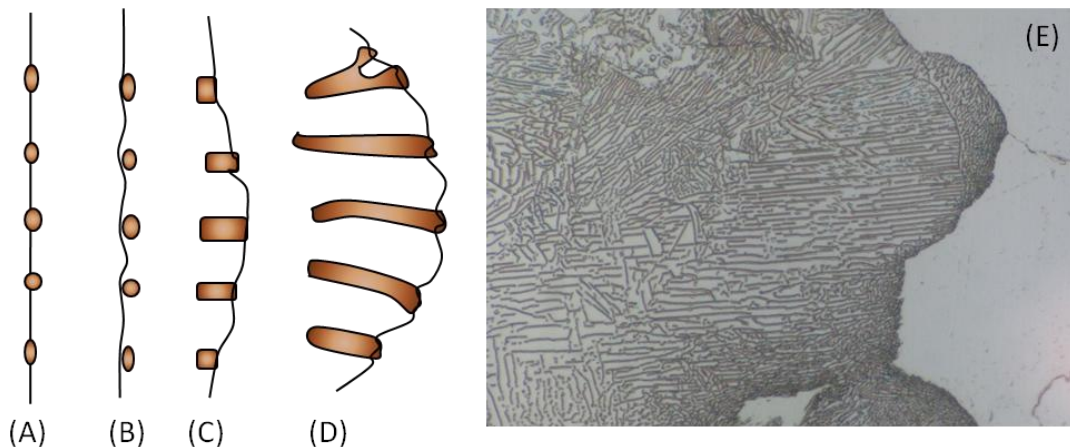


Figura 42. A-D) Un diagrama esquemático mostrando una posible secuencia de las etapas del desarrollo de la precipitación celular. E) Precipitación celular del Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> en una aleación Mg-9%atAl tratada a solución y enfriada en horno.

El crecimiento del precipitado celular implica el reparto del soluto en la matriz alrededor de los extremos de las láminas del precipitado que avanza. Por difusión en la



red de la matriz delante de la celda que avanza se produciría un crecimiento lento, provocando que se mantengan gradientes de concentración en la matriz. Sin embargo, por difusión en el límite de grano que avanza la difusión es rápida por lo que no se producen modificaciones en la composición de la matriz. Si no cambia la composición de la matriz delante de la celda se produce una precipitación discontinua. La composición de la matriz sobresaturada se modifica después de pasar la celda

## TRANSFORMACIÓN EUTECTOIDE

### La reacción perlítica en aleaciones Fe-C

Cuando la austenita que contiene 0.8%C se enfría por debajo de  $A_1$  se sobresatura simultáneamente con respecto a la ferrita y a la cementita y se produce la reacción eutectoide que podemos escribir como  $\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$ . Esta reacción es similar a la reacción eutéctica. En esta reacción la microestructura que tenía la fase matriz  $\gamma$ , antes de la reacción eutectoide (granos equiaxiales), se mantiene después de la transformación. Podemos apreciar que las colonias perlíticas están dentro de los límites de grano de la austenita original, figura 43 A. La transformación da lugar a una estructura laminar o de hojas de cementita embebidas en ferrita, llamada perlita, estando ambas en contacto con la austenita. La figura 43 B muestra un detalle de las láminas.

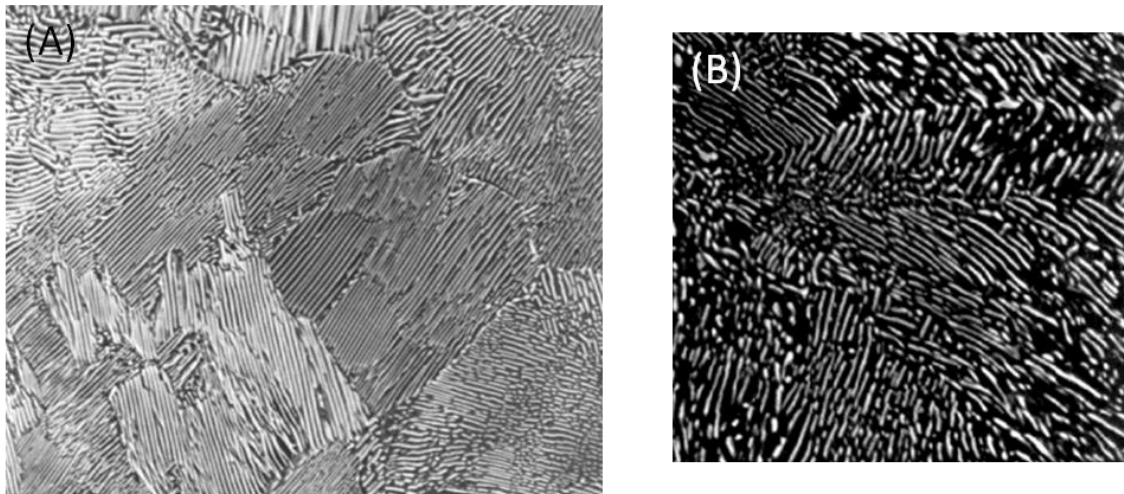


Figura 43. A) Colonia perlítica dentro de los granos austeníticos 1000X. B) Detalle de las láminas de la perlita 9000X.

Los nódulos de la perlita nuclean en los límites de grano de la austenita. Cuando el subenfriamiento es bajo, nuclean pocos nódulos y se desarrollan y crecen, como esferas o semiesferas sin interferencias de unos sobre otros. Si el subenfriamiento es elevado la velocidad de nucleación es mucho mayor y se produce la saturación de



sitios, todos los límites se llenan rápidamente de núcleos que crecen juntos formando capas de perlita delineando los límites de grano de la austenita original, figura 44.

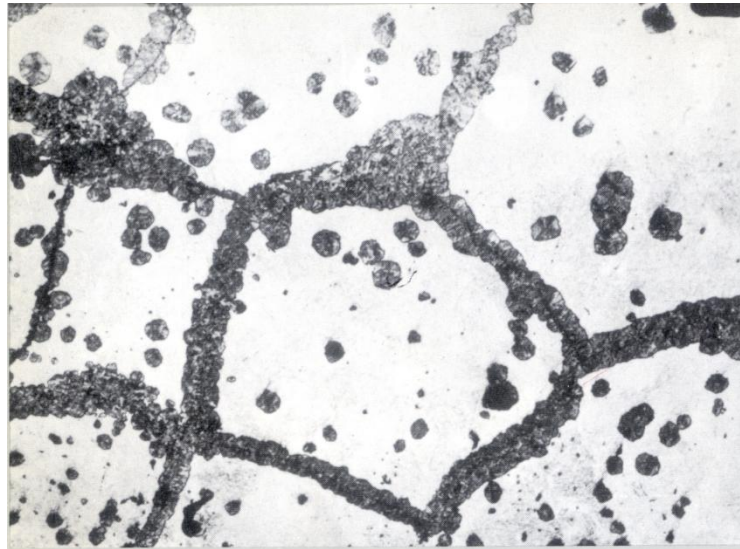
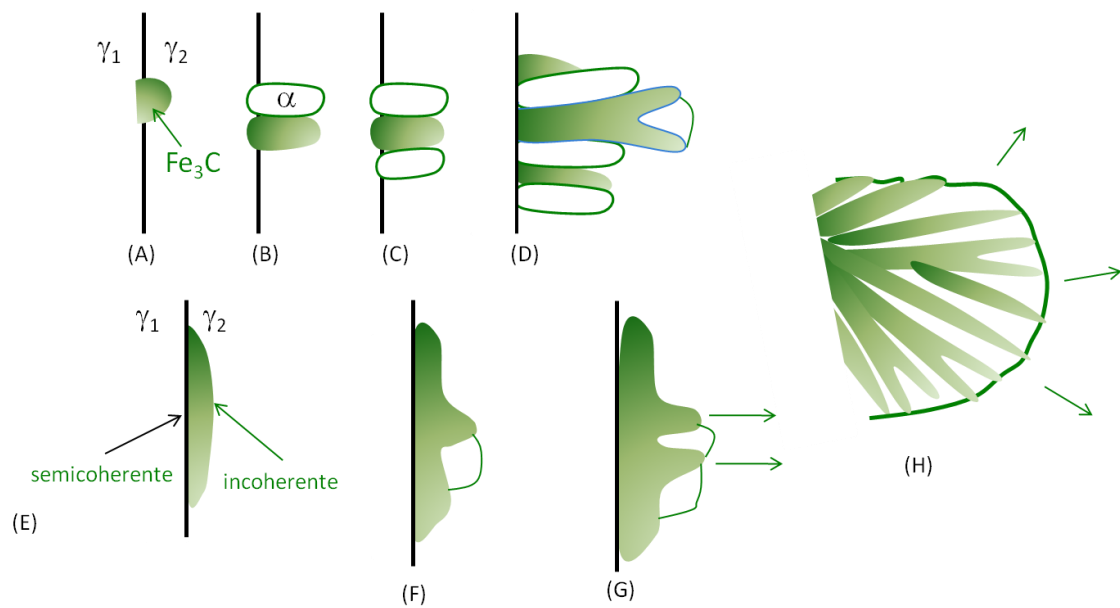


Figura 44. Acero eutectoide parcialmente transformado. La perlita nuclea sobre el límite de grano e inclusiones. (A este tipo de estructura se le denominaba troostita, denominación en desuso).

### Nucleación de la perlita

La primera etapa en la formación de la perlita es la nucleación de una de las fases ferrita o cementita en el límite de grano. Cuál de las fases nuclea depende de la estructura y composición del límite de grano. Suponemos que es la cementita, figura 45 A. La nucleación de la cementita se hará de tal forma que intentará minimizar la barrera energética para la nucleación,  $\Delta G^*$  formándose con relaciones de orientación con uno de los granos de austenita del límite como  $\gamma_1$ .

La cementita, con estructura ortorrómbica, tiene las relaciones de orientación con la austenita siguientes  $(100)_c \parallel (1\bar{1}0)_\gamma$ ,  $(010)_c \parallel (110)_\gamma$ ,  $(001)_c \parallel (\bar{1}12)_\gamma$ . Este hecho hace que el núcleo formado tenga una interfase semicoherente de baja movilidad con  $\gamma_1$  e interfase incoherente móvil con  $\gamma_2$ . Cuando se forma el núcleo de cementita, la austenita que le rodea se empobrece en carbono y aumenta la fuerza motriz para la precipitación de ferrita, pobre en carbono. Esto conduce a que nuclee la ferrita adyacente a la cementita con relaciones de orientación (K-S) con el grano de austenita  $\gamma_1$ , figura 45 B. Este proceso se repite a los lados del núcleo de cementita y a lo largo del límite de grano, figura 45 C. Después de la nucleación, ambas fases se mueven por interfasas incoherentes sin relaciones de orientación con la austenita, figura 45 D, que se ramifican por el mecanismo de punteo, manteniendo el espaciado interláminar, sin necesidad de nueva nucleación.



**Figura 45. Nucleación y crecimiento de la perlita.** A) Sobre un límite de grano limpio, la cementita nuclea sobre el límite de grano con interfase coherente y relaciones de orientación hacia  $\gamma_1$  e interfase incoherente hacia  $\gamma_2$ . B)  $\alpha$  nuclea adyacente a la cementita con interfase coherente y relaciones de orientación con  $\gamma_1$  (produciendo relaciones de orientación entre ferrita y cementita). C) La nucleación se repite a los lados, mientras la interfase incoherente crece hacia  $\gamma_2$ . D) se forman nuevas placas por el mecanismo de puenteo. E) Si existe fase proeutectoide (ferrita o cementita) en el límite. F) La perlita nuclea y crece por el lado incoherente. G) Se dan diferentes relaciones de orientación entre ferrita y cementita. H) Una colonia perlítica en las últimas etapas de crecimiento.

Si existe fase proeutectoide (ferrita o cementita) nucleada en el límite, como puede ser la cementita, figura 45 E, la ferrita nuclea con relación de orientación con la cementita sobre el lado incoherente móvil del límite alotriomórfico figura 45 F. La perlita crece hacia la austenita por las interfaces incoherentes sin relación de orientación, figura 43 G. el crecimiento de la perlita supone que este sea un crecimiento cooperativo de las dos fases. Si no se establece el crecimiento cooperativo la perlita adopta una forma degenerada de forma no laminar. En la figura 45 H vemos la última etapa de crecimiento de una colonia perlítica.

### Crecimiento de la perlita

El crecimiento de la perlita es similar al crecimiento de los eutécticos laminares. En este caso el carbono difunde intersticialmente desde la austenita hacia el extremo de la lámina de cementita que avanza. El mínimo espaciado interláminar posible  $S^*$  variará inversamente proporcional con el subenfriamiento por debajo de  $A_1$  y como el espaciado que se obtiene  $S_0$  es proporcional al crítico  $S^*$  tendremos que  $S_0$  es proporcional a  $S^*$  que a su vez es proporcional a  $(\Delta T)^{-1}$ .

La velocidad de crecimiento de las colonias perlíticas será constante con una relación que viene dada por  $V = k D_c^\gamma (\Delta T)^2$ ; donde  $k$  es un término termodinámico,  $S_0$

varía desde aproximadamente 10nm a altas temperaturas a aproximadamente 1nm a baja temperatura,  $D_C^\gamma$  es el coeficiente de difusión del carbono en la austenita y  $\Delta T$  el subenfriamiento.

Cuando el perímetro de la colonia de perlita aumenta se necesita nuclear nuevas láminas de cementita o ramificarse las existentes, siendo este proceso más sencillo al no requerir nuevas nucleaciones. La velocidad de crecimiento está controlada por la difusión de C en la austenita  $\gamma$ . Los datos teóricos que se obtienen son inferiores a los experimentales por lo que debe haber difusión de carbono por las interfases  $\gamma/\alpha$  y  $\gamma$ /cementita que aumenten la llegada del carbono a la interfase de crecimiento.

El diagrama TTT para la reacción perlítica tiene forma de "C", figura 46, lo que indica una transformación por nucleación y crecimiento. La máxima velocidad de la transformación se produce alrededor de los 550°C. Cuando la temperatura es alta, o los subenfriamientos bajos, el tiempo para comenzar finalizar la transformación es muy alto a pesar de que a esas temperaturas la difusión del carbono es muy elevada. En esas condiciones la barrera energética para la nucleación es muy elevada por lo que la transformación total está muy impedida. Por el contrario cuando la temperatura es baja, es también baja la difusión, y aunque la nucleación es rápida, de nuevo la transformación total es lenta. La máxima velocidad se alcanza a temperaturas intermedias, cuando tanto la nucleación como el crecimiento están favorecidos.

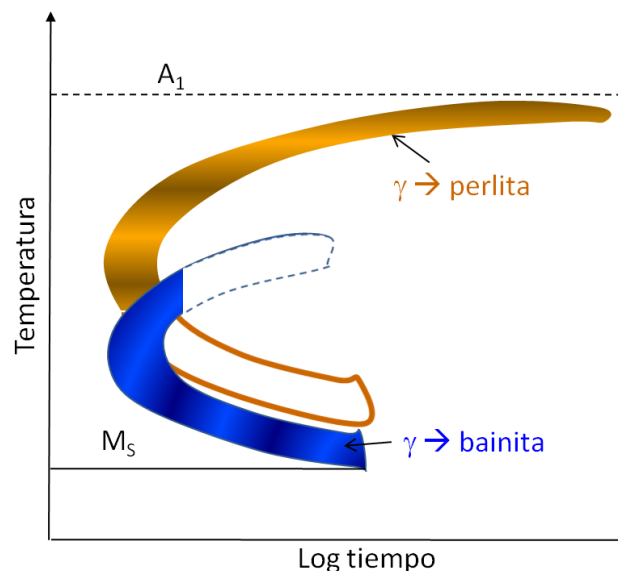


Figura 46. Diagrama esquemático mostrando las posiciones relativas de las curvas para la transformación perlítica y bainítica en un acero al carbono eutectoide

A menores temperaturas se produce otra transformación llamada bainítica, que comentaremos más adelante. En otras aleaciones con solutos sustitucionales la difusión por la red es muy lenta, por lo que está favorecida la difusión por las interfases colonia perlítica /matriz.

### La perlita en aleaciones hipo o hipereutectoides

Cuando el acero contiene más o menos carbono que el eutectoide, la transformación perlítica va precedida por la formación de ferrita o cementita proeutectoide. Si el subenfriamiento es muy elevado, altas velocidades de enfriamiento, es posible que la austenita se transforme directamente en perlita.

La región de composición donde se puede producir es aquella donde la austenita esta simultáneamente sobresaturada con respecto a la cementita y a la ferrita. En la figura 47 A, hemos señalado la composición sobre el diagrama de equilibrio Fe-C, para el acero de 0,6%C y la zona rallada, que muestra los intervalos de temperaturas y composiciones para la formación de perlita. Podemos también apreciar las temperaturas donde se puede evitar la formación de ferrita, por lo que este acero de 0,6%C puede transformarse en 100% perlita si la temperatura es suficientemente baja para entrar en la zona rallada (sin formar bainita). Si el subenfriamiento es intermedio, algo de ferrita se formará, como vemos en la figura 47 B, en la que el diagrama TTT muestra que por encima de la temperatura marcada algo de ferrita se formará. Consideraciones similares podemos hacer si el enfriamiento es continuo.

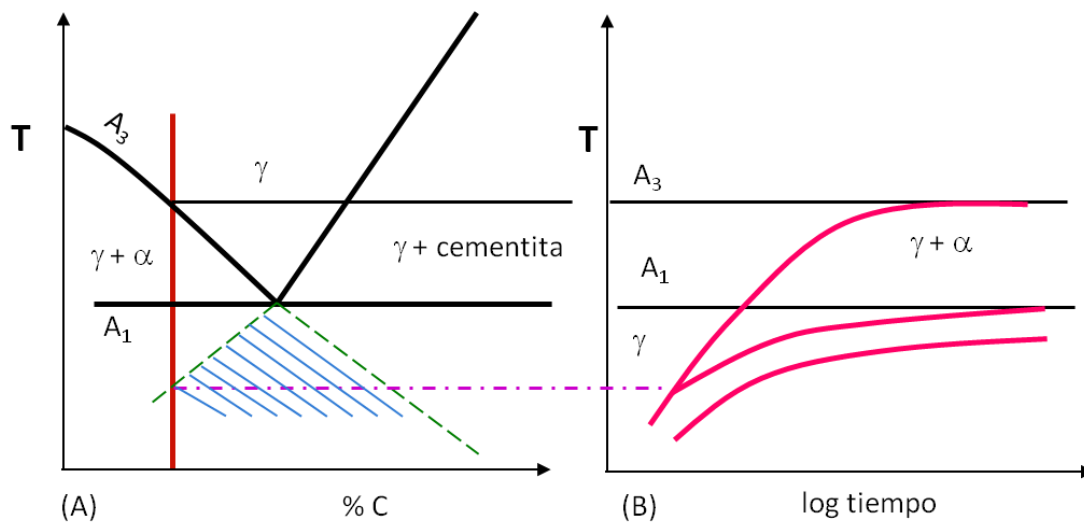
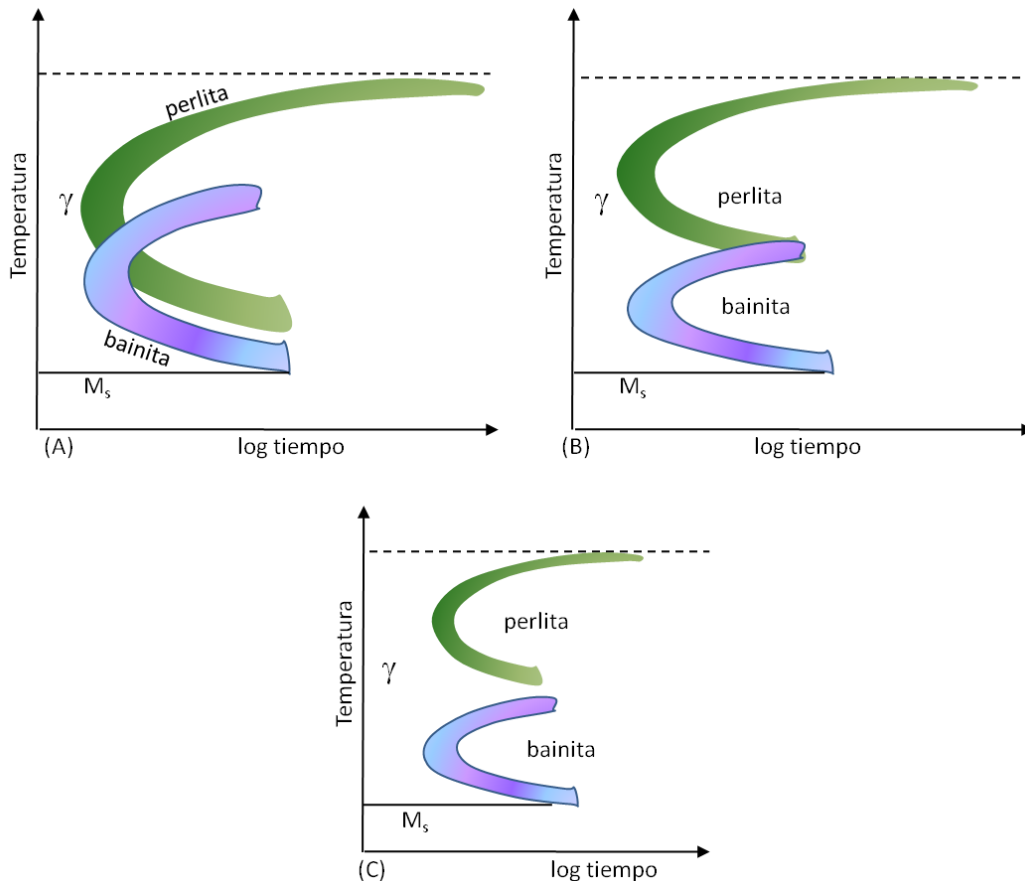


Figura 47. Efecto de la temperatura de transformación sobre la fracción de volumen de ferrita proeutectoide. A) Parte del diagrama Fe-C con la zona rallada mostrando la formación de 100% de perlita. B) Diagrama TTT para acero hipoeutectoide, mostrando la temperatura mínima para que se forme ferrita.

### La transformación bainítica

Esta reacción es la menos comprendida dentro de las transformaciones de la austenita. La reacción bainítica presenta una doble naturaleza. Por una parte participa de los procesos de nucleación y crecimiento como la perlita y por otra tiene características de reacción martensítica. Como vemos en la figura 48 A, en aleaciones simples Fe-C las curvas de transformación de austenita en perlita y austenita en bainita

se solapan, lo que hace que no sea fácil estudiar esta reacción en los aceros corrientes al carbono. En algunos aceros aleados la presencia de ciertos elementos de aleación en solución sólida en la austenita, tienen el efecto de separar las zonas de temperatura en las que pueden ocurrir los dos tipos de transformación, figuras 7.48 B y C siendo más fácil estudiar esta reacción en estos aceros aleados.



**Figura 48.** A) Esquema de la curva de la "C" mostrando que está formada por dos curvas solapadas para la ferrita y la bainita. B) Curvas desplazadas pero todavía solapadas. C) Curvas de la "C" no solapadas.

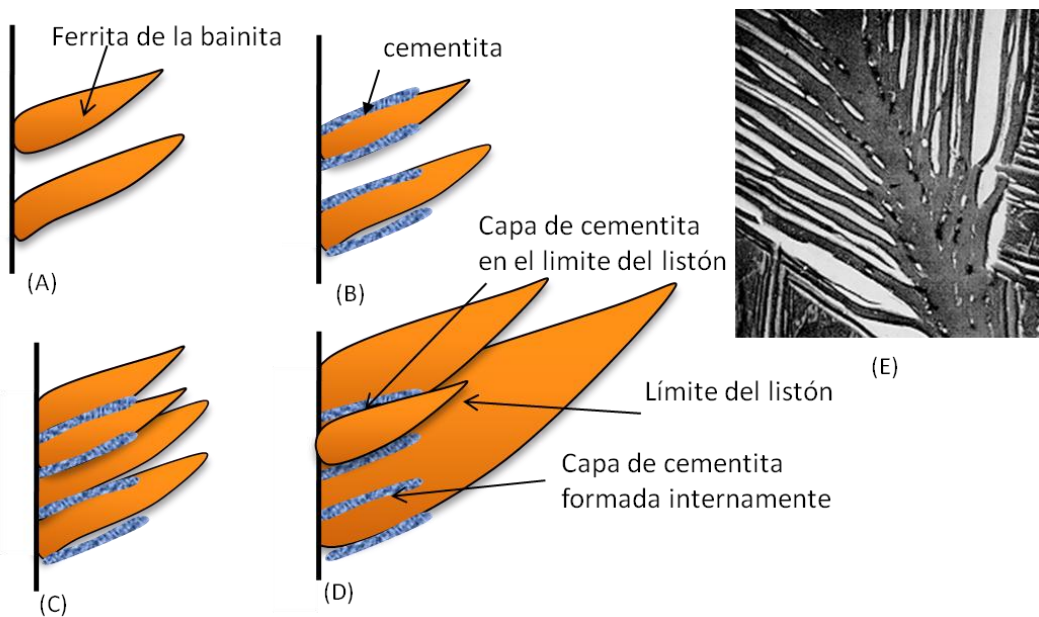
La bainita no es una fase sino una mezcla de ferrita y carburo de hierro al igual que la perlita. La reacción bainítica requiere cambios de composición, difusión de C y tiempo. Es una reacción que se produce por nucleación y crecimiento, aunque puede no llegar a completarse, y la austenita remanente es capaz de permanecer como tal por períodos de tiempo indefinidamente largos.

Aunque la bainita y la perlita son mezclas de ferrita y carburo, sus mecanismos de formación difieren de una a otra. La bainita crece como placas con apariencia acicular (similar a la martensita) acompañada por distorsiones superficiales, sin embargo, hay una diferencia básica de estas placas con las de martensita, las placas de

bainita crecen lenta y continuamente y las de martensita crecen a grandes velocidades.

La micromorfología de la bainita depende de la temperatura a la cual se forme. A temperaturas elevadas ( $\approx 400^{\circ}\text{C}$ ) se obtiene una forma arborescente a la que se denomina bainita superior. Si se transforma a temperaturas de  $\approx 270^{\circ}\text{C}$ , tiene una forma más regular y se le llama bainita inferior.

La bainita superior puede a su vez adoptar diversas formas en función del contenido en C del acero. En aceros de bajo contenido en C, menor o igual a 0.3%, la primera etapa de la transformación es la formación de una placa de ferrita similar a la ferrita Widmanstätten, figura 49 A, nucleada en los límites de grano o en el centro del grano de la austenita. La austenita remanente en las regiones entre las placas de ferrita comienza a sobresaturarse con respecto al carbono y nuclea el carburo en la intercara ferrita/austenita, figura 49 B. El proceso continua nucleando más placas de ferrita, como vemos en las figuras 7.49 C y D. En la micrografía de la figura 49 E tenemos una bainita superior con un 0.1%C.



**Figura 49. A-D) Esquema de la transformación a bainita superior en un acero de bajo %C mostrando la nucleación de las placas de ferrita y la posterior precipitación del carburo en la interfase ferrita/austenita. E) Micrografía de bainita superior con 0.1%C. (Rebello. J.M.A. 1996).**

Con contenidos en carbono medios y altos, mayores o iguales a 0.4%C, el mecanismo de crecimiento es ligeramente diferente. El aumento del contenido en C facilita la nucleación del  $\text{Fe}_3\text{C}$ , figura 50 A, y el crecimiento de la bainita sigue ahora la secuencia de una rápida alternancia en la nucleación de ferrita y placas de carburo, figura 50 B. A esta bainita se le suele denominar "plumas de bainita". En la figura 50 C se muestra una micrografía de una bainita de medio carbono en la que se observan las plumas de bainita.



La ferrita y el carburo en la perlita tienen relaciones de orientación con respecto a la austenita cuando nuclean, pero no cuando crecen. Las dos mismas fases, en la bainita superior, tienen relaciones de orientación con respecto a la austenita, cuando crecen.

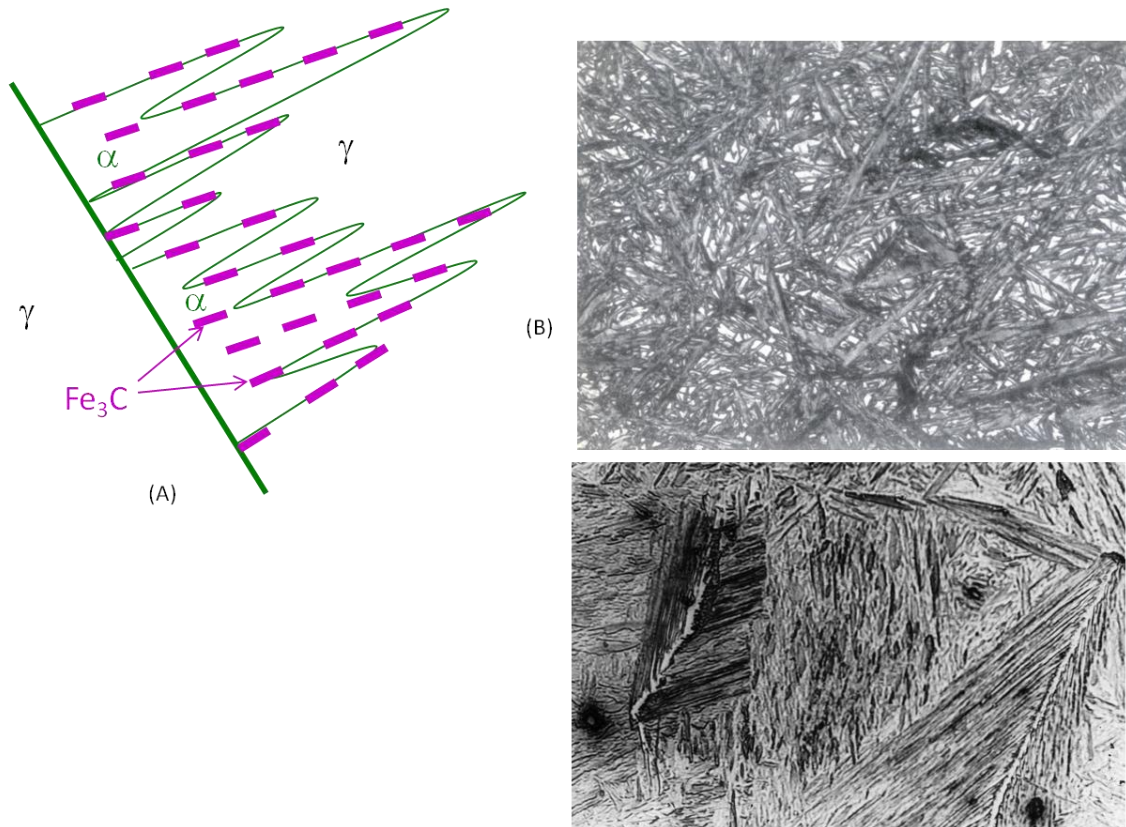
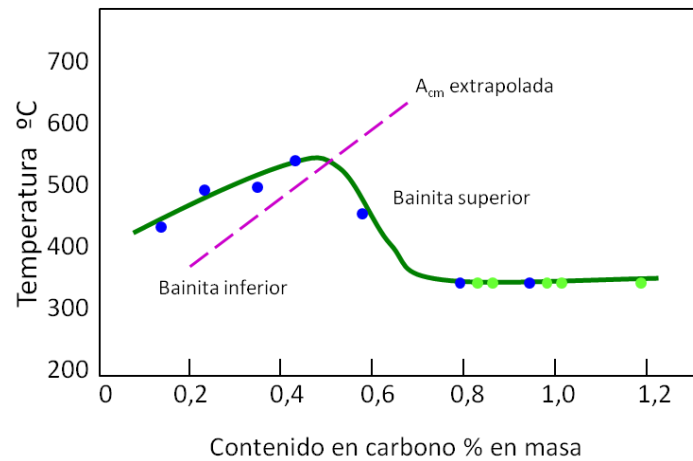


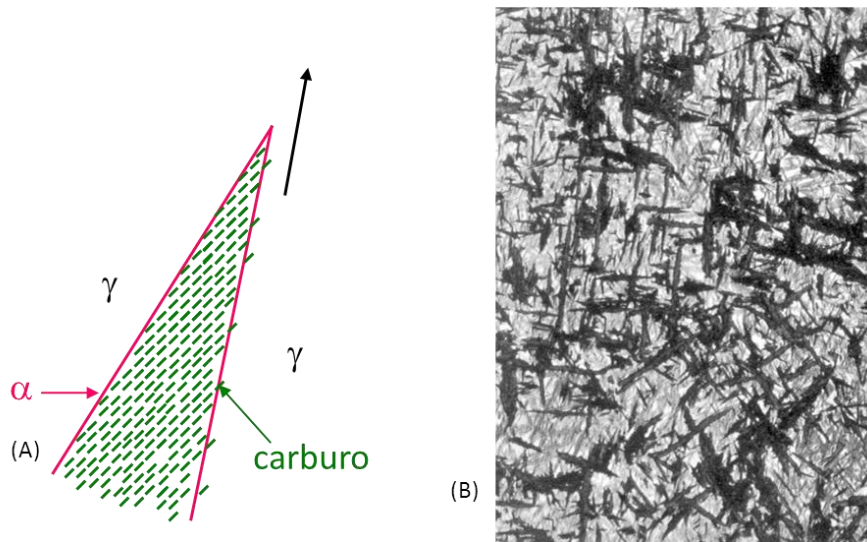
Figura 50. A) Esquema de la nucleación y crecimiento de la bainita superior en un acero de C medio, finas placas de ferrita Widmanstätten y nucleación de las partículas de carburo en la intercara ferrita/austenita. B) Micrografía de la bainita superior, con fondo de martensita blanca. C) Plumitas de bainita en una matriz de martensita.

El mecanismo de formación de la bainita inferior y su morfología son relativamente independientes del contenido en carbono aunque la temperatura a la cual se produce el cambio de un tipo de bainita a otro es función del contenido en carbono, como vemos en la figura 51.



**Figura 51.** Diagrama mostrando los diferentes rangos de temperatura de la bainita superior e inferior como una función del contenido en C.

La primera etapa en la formación de la bainita inferior es la nucleación de una placa de ferrita en la austenita. Debido a la disminución de la difusividad del carbono en el intervalo de temperatura en el cual se forma la bainita inferior, las placas de ferrita son muy finas, figura 52 A. El carbono es rechazado a las intercaras de crecimiento de la ferrita, produciéndose la nucleación del carburo en estas zonas sobresaturadas. Investigaciones recientes han demostrado que este carburo es el denominado carburo  $\epsilon$  (hexagonal) con un contenido en carbono de 8.4%.



**Figura 52.** A) Representación esquemática mostrando la nucleación y crecimiento de una placa de bainita inferior en un acero de contenido en C medio. B) Micrografía de la bainita inferior

En la transformación bainítica, se produce cizalladura de la superficie que la asemeja a la transformación martensítica. La superficie está en relieve, como resultado



del crecimiento de la bainita. Se sugiere que las placas de bainita se forman por un mecanismo de cizalladura de la misma forma que lo hace la martensita. En este caso, los átomos de hierro que atraviesan la interfase ferrita/austenita lo hacen de forma militar. Sin embargo, el crecimiento de la ferrita está controlado por velocidad a la cual el carbono puede difundir a través de la interfase o por la velocidad en que los carburos pueden precipitar delante de la interfase, mientras que las placas de martensita pueden avanzar sin difusión de carbono, y las placas pueden crecer tan rápido como avanzan las interfases. La figura .52 B muestra la micrografía de bainita inferior en un acero de alto carbono.

### Transformaciones masivas

El cambio polimórfico de la fase  $\gamma$  en  $\alpha$  en el hierro se produce bajo ciertas condiciones como una transformación masiva. Esta transformación implica cambio de la estructura pero no de su composición. En el caso del hierro puro, la transformación  $\gamma \rightarrow \alpha$  puede producirse por diferentes mecanismos. Así la transformación cerca de la temperatura de equilibrio  $\approx 910^\circ\text{C}$  y con enfriamientos lentos se produce la nucleación orientada y el crecimiento de la fase  $\alpha$  por procesos difusionales. Si la velocidad de enfriamiento es muy rápida, del orden de  $10^4$ - $10^5^\circ\text{C/s}$ , y si el hierro es suficientemente puro se puede producir martensita, y a velocidades de enfriamiento intermedias,  $5000$ - $30000^\circ\text{C/s}$ , puede aparecer de forma masiva. En este caso los átomos se desplazan de una estructura a otras través de una interfase de elevada energía. Como son necesarios pocos saltos para recolocar cada átomo desde la estructura de la fase matriz a la nueva estructura, no hay difusión de largo alcance y el límite de grano puede moverse muy rápidamente.

Hay soluciones sólidas que pueden transformarse de forma similar para dar una nueva estructura monofásica sin cambio en su composición. La transformación masiva se parece a la transformación polimórfica. Vamos a ver este tipo de transformación en una aleación Cu-37.5 % atómico Zn. De acuerdo con el diagrama de equilibrio mostrado en la figura 53, la forma más estable por encima de unos  $800^\circ\text{C}$  es fase  $\beta$ , por debajo de unos  $500^\circ\text{C}$  será la fase  $\alpha$  y tendremos una mezcla de  $\alpha + \beta$  entre ambas temperaturas con las composiciones dadas por el diagrama de equilibrio.

El tipo de transformación que sufre la fase  $\beta$  es una función de la velocidad de enfriamiento. Cuando la velocidad de enfriamiento sea entre lenta y moderada precipita la fase  $\alpha$  como hemos visto que lo hace la ferrita a partir de la austenita. Los enfriamientos lentos dan lugar a bajos subenfriamientos y en esas condiciones se forma la fase  $\alpha$  en forma equiaxial. Cuando los enfriamientos son rápidos el subenfriamiento es elevado, y en estas condiciones la fase  $\alpha$  precipita en forma de agujas Widmanstätten.

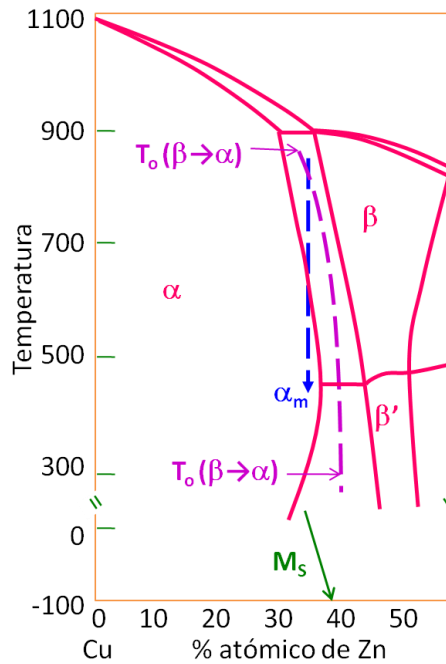


Figura 53. Parte del diagrama de fases del sistema Cu-Zn mostrando el equilibrio entre  $\alpha/\beta$ . La temperatura a la cual  $G^\alpha = G^\beta$  es  $T_o$ .  $M_s$  marca el comienzo de la transformación masiva en muestras enfriadas rápidamente.

La fase  $\alpha$  que precipita tiene una composición más rica en Cu que la fase matriz  $\beta$ . El crecimiento de la fase  $\alpha$  requiere difusión de largo alcance del Zn delante de la interfase  $\alpha/\beta$  que avanza. Este es un proceso lento en aleaciones sustitucionales. La nariz de la curva de la "C" en el diagrama TTT o CCT para la precipitación de  $\alpha$  esta situada a tiempos largos, como vemos en la figura 54.

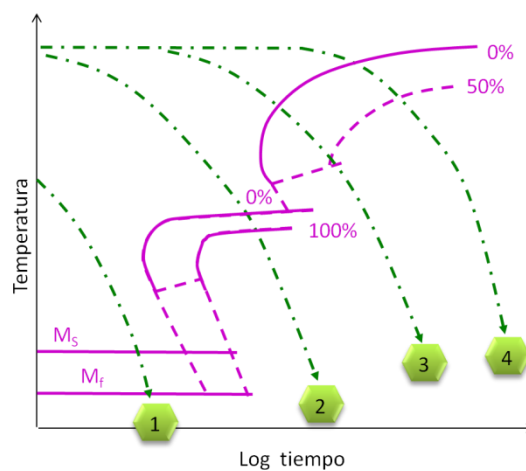


Figura 54. Un posible diagrama CCT para sistemas que muestren una transformación masiva. Enfriamiento lento (4) produce  $\alpha$  equiaxial. Morfologías Widmanstätten para enfriamientos más rápidos (3). Temple moderadamente rápido (2) produce la transformación masiva, mientras que el temple rápido (1) produce la transformación martensítica.

Si la aleación se enfría suficientemente rápido (hielo) no hay tiempo para que precipite  $\alpha$  y se puede retener la fase  $\beta$  hasta temperaturas inferiores a 500°C donde la fase  $\beta$  se puede transformar en  $\alpha$  con la misma composición. El resultado de esta transformación es un nuevo producto producido por transformación masiva.

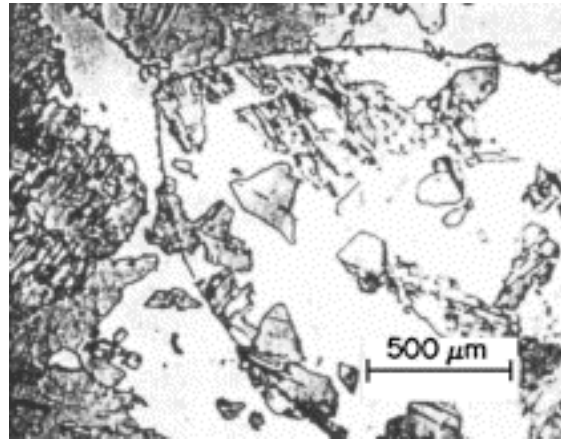


Figura 55. Microestructura de una aleación Cu-38%Zn que ha sufrido transformación masiva (cortesía Massalski, T.B., 2003).

Las interfases  $\alpha/\beta$  formadas suelen tener una apariencia irregular debido a su rápido crecimiento, como vemos en la figura 55. Como las dos fases tienen la misma composición,  $\alpha$  masiva ( $\alpha_m$ ) puede crecer tan rápido como los átomos de Cu y Zn atraviesan la interfase  $\alpha/\beta$  sin necesidad de difusión de largo alcance. La fase  $\alpha$  está orientada al azar con respecto a la fase  $\beta$ .

La transformación masiva se puede definir como una transformación sin difusión, ya que se requieren saltos activados térmicamente a través de la interfase  $\alpha/\beta$ . Esta transformación es similar a la migración de límites de grano en la recristalización, aunque la fuerza motriz para esta transformación es varios órdenes de magnitud superior, lo que explica su rapidez. No se deben confundir con la transformación martensítica en la que también hay cambio de estructura cristalina y no de composición.

Termodinámicamente, para que se produzca la transformación masiva la energía libre de la nueva fase debe ser menor que la de la fase de partida, teniendo ambas la misma composición. En el caso de la aleación Cu-37.5%Zn a partir de 700°C la  $G^\alpha$  es menor que la de la fase beta,  $G^\beta$ , a la temperatura como  $T_0$ . Por debajo de  $T_0$  es posible producir la transformación masiva.

## TRANSFORMACIONES EN ESTADO SÓLIDO ADIFUSIONALES

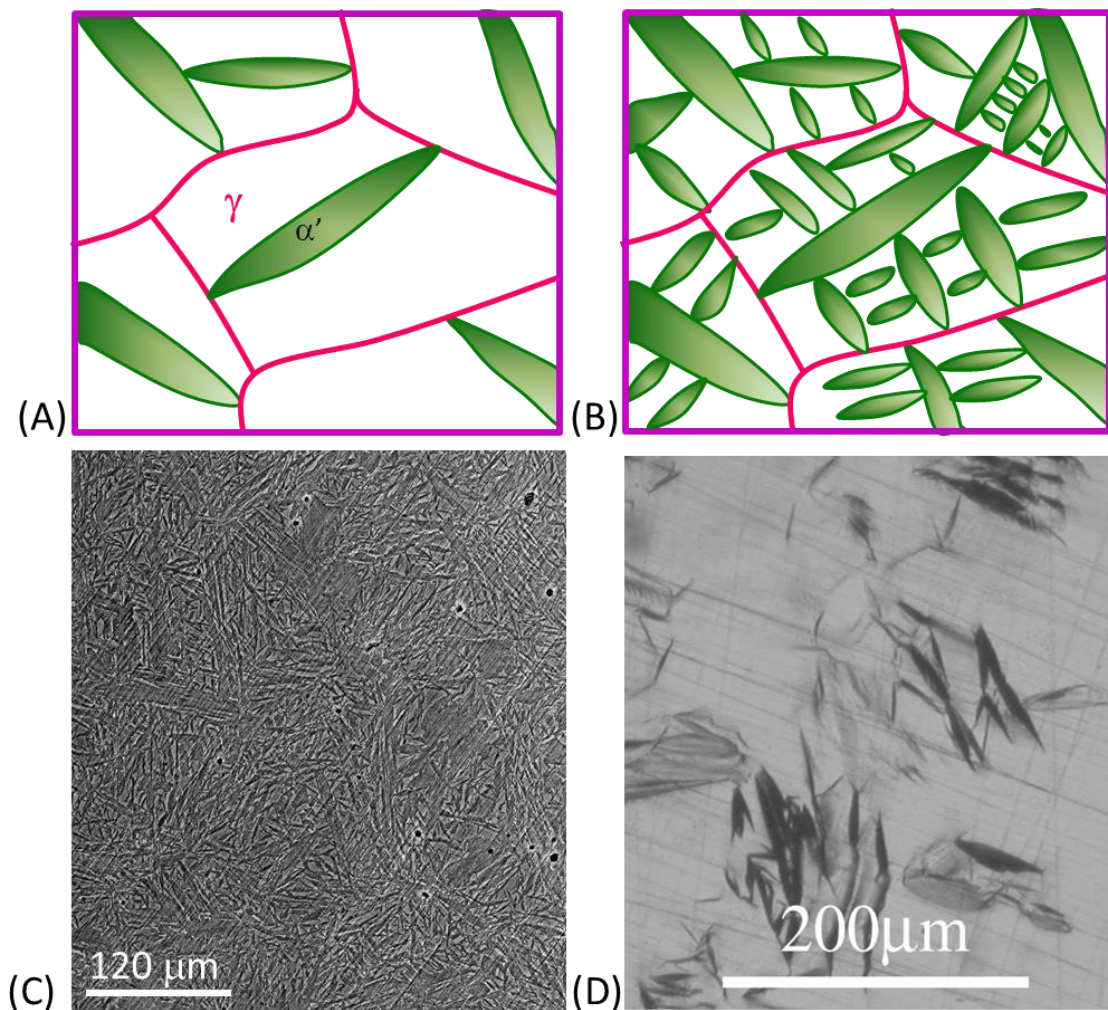
Este tipo de transformación suponen un proceso tecnológicamente muy importante para endurecer los aceros. Templando lo suficientemente rápido, desde el campo austenítico, para evitar que la transformación eutectoide controlada por la difusión se produzca, el acero se transforma en martensita.

La martensita describe al producto de la transformación sin difusión. Se llama martensita al producto de cualquier transformación en la que desde el comienzo hasta completarse los movimientos atómicos individuales son menores de un espaciado interatómico. Por la forma tan rápida en que cambian de posición los átomos en esta transformación se la denomina militar, en contraposición a las controladas por la difusión que se denominan civiles.

Cualquier material, metales, aleaciones, cerámicos y compuestos, si se les enfría suficientemente rápido, para evitar una transformación de difusión, pueden dar transformación martensítica. En el caso de los aceros, la velocidad de enfriamiento es tal que todo el carbono en solución en el hierro  $\gamma$  ccc, permanece en solución en la fase  $\alpha$  del Fe. Un acero martensítico es una solución sobresaturada de carbono en Fe  $\alpha$ . La forma en la que se produce la transformación es compleja y todavía no está completamente conocida.

### Características de las transformaciones sin difusión

La formación de martensita es un proceso al azar y que se desarrolla como vemos a continuación. La fase martensita (denominada  $\alpha'$ ) tiene forma de lentejas o granos (trigo), inicialmente del tamaño del diámetro de grano, figura 56 A. La densidad de placas va aumentando a medida que avanza el enfriamiento, figura 56 B, pero no parece ser función del tamaño de grano de la austenita. Cuando las placas intersectan la superficie producen una deformación elástica, o rotación de la superficie. Las figuras 7.56 C-D muestran dos micrografías de dos estructuras martensíticas. La primera de ellas corresponde a un acero aleado de bajo carbono y la segunda a una aleación Fe-Ni.



**Figura 56. A-B) Crecimiento de la martensita al aumentar el enfriamiento por debajo de  $M_s$ , C y D) Diferentes morfologías de la martensita en aceros aleados: C) Acero de bajo C en forma de listones (lath)- D) Aleación Fe-0,3C-30Ni en forma de placas (plates). (Prof T W Clyne Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge por cortesía de DoltPoms).**

La región transformada aparece macroscópicamente coherente con la austenita que la rodea. La intersección de las lantejas no son una discontinuidad, las líneas sobre la superficie pulida están desplazadas pero permanecen continuas después de la transformación. Un grano de austenita puede llenarse por completo de lantejas de martensita en un tiempo de aproximadamente en  $10^7$ s, lo que significa que la interfase  $\alpha'/\gamma$  alcanza la velocidad del sonido en el sólido.

La martensita no necesita activación térmica. La gran velocidad de la transformación hace que no sea fácil estudiar su nucleación y crecimiento. La primera placa de martensita se forma a la temperatura de comienzo de transformación llamada  $M_s$  (martensita start). Esta temperatura está asociada a la fuerza motriz de las transformaciones sin difusión de austenita  $\gamma$  en martensita  $\alpha'$ , figura 57 A. En el diagrama de energía libre-composición a la temperatura  $M_s$ , vemos también como

para una determinada composición la energía libre de la fase  $\alpha'$  es menor que la de la fase  $\gamma$ . Por lo que la diferencia de energía libre entre las dos fases es la fuerza motriz de la transformación, figura 57 B. El diagrama de equilibrio, figura 57 muestra como varían las temperaturas de las transformaciones en función del porcentaje de carbono. La temperatura  $M_s$  disminuye al aumentar el porcentaje de C. Muestra además la composición en carbono del acero para el que se traza el diagrama TTT de la figura 57 D.

La temperatura de final de transformación martensítica,  $M_f$  (martensita finish) corresponde a la temperatura por debajo de la cual posteriores enfriamientos no aumentan la cantidad de martensita.  $M_f$  puede no corresponder al 100% de la transformación quedando austenita retenida.

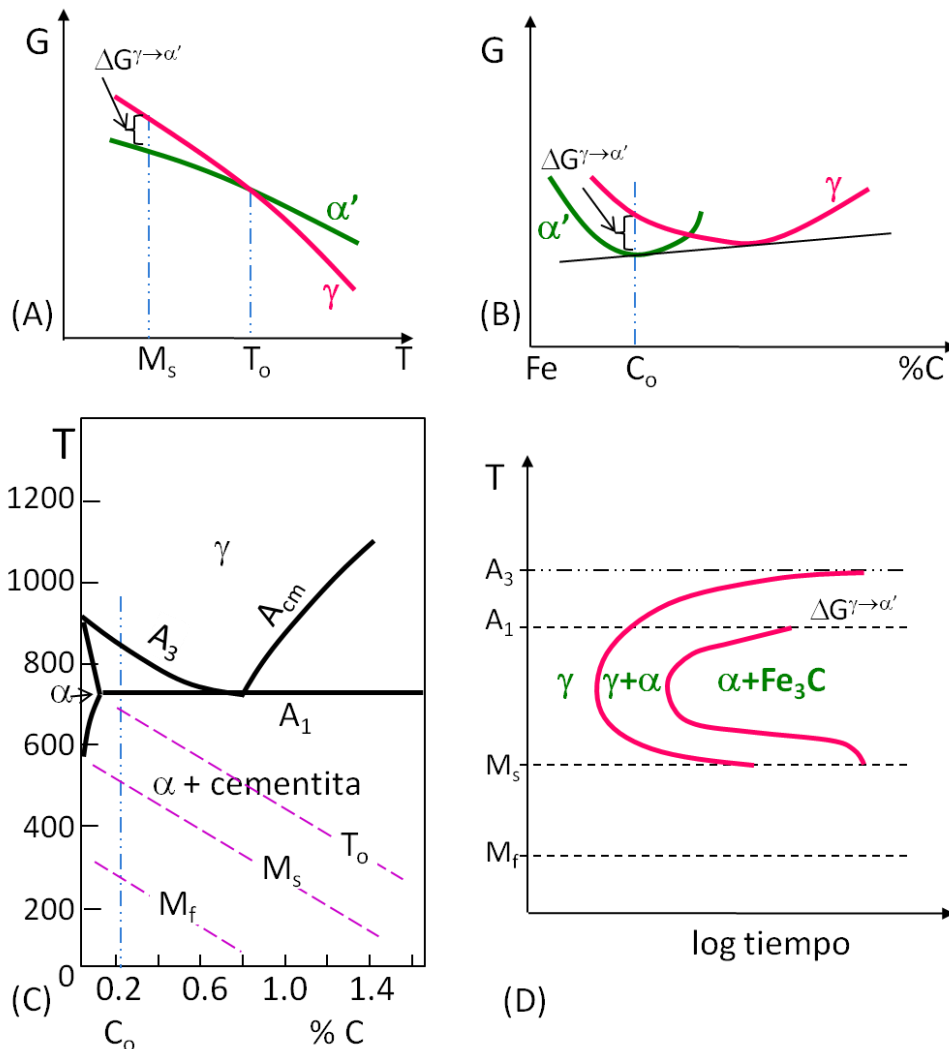


Figura 57. Distintas formas de ver la transformación martensítica. A) Diagrama energía libre-temperatura para la austenita y la martensita con una concentración fija de carbono ( $C_0$  en B). B) Diagrama energía libre-composición para las fases austenita y martensita a la temperatura  $M_s$ . C) Diagrama de fases Fe-C con la  $T_0$  definida en A),  $M_s$  y  $M_f$  sobrepuestas. D)  $M_s$  y  $M_f$  en relación con el diagrama TTT para la aleación  $C_0$  en C).

La formación de placas de martensita da lugar a esfuerzos de tensión y cizalladura sobre el material lo que da lugar a mecanismos de maclado y de deslizamiento. En la figura 58 se observan las componentes de las tensiones y las dos formas diferenciadas de conformación de la placa por maclado o por deslizamiento. La formación de placas por deslizamiento sólo requiere la existencia de tensiones cortantes. La formación de placas macladas requiere además la existencia de tensiones axiales.

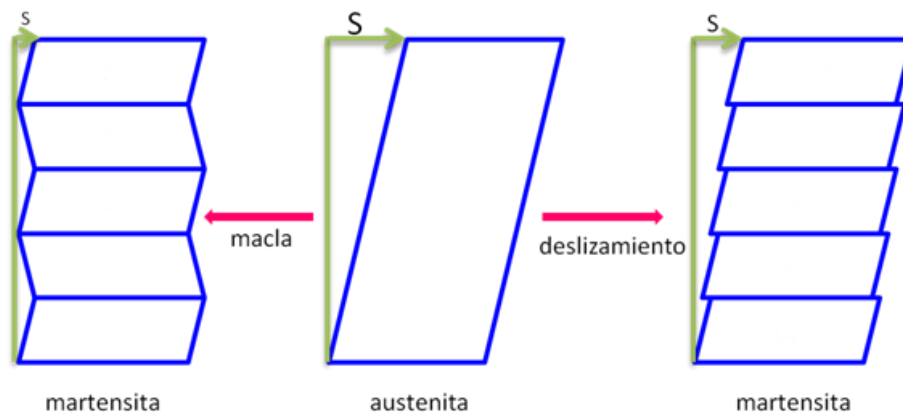


Figura 58. Una dislocación deslizante o el maclado de la martensita pueden compensar la deformación pura de la red como una deformación de Bain y, por tanto, reducir la deformación de la austenita que la rodea. La transformación de cizalladura S puede reducirse por deslizamiento o maclado

En la figura 59 A se observa el relieve superficial que da lugar a la formación de placas de martensita por deslizamiento o en la figura 59 B placas de martensita macladas.

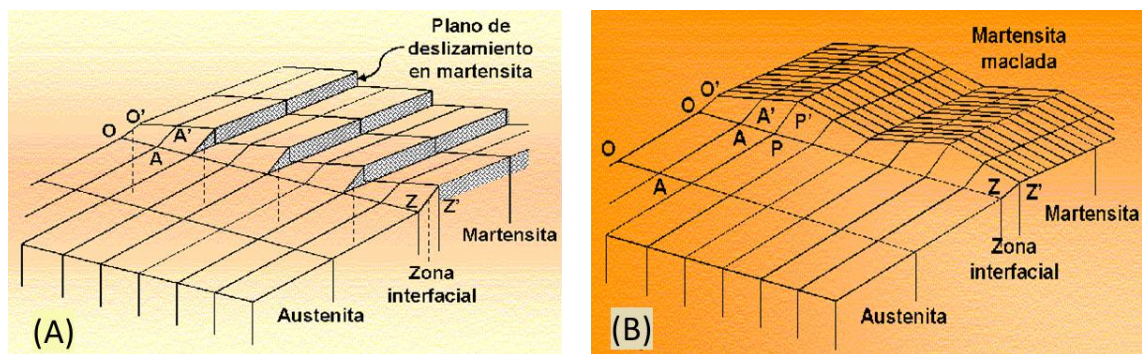


Figura 59. A) Ilustración de cómo unas placas de martensita permanecen macroscópicamente coherentes con la austenita que la rodea hasta la superficie que intersecta. B) Esquema de cómo la martensita se macla.

Las tensiones elásticas que introduce la transformación evitan que crezcan o ensanchen las últimas lenticillas formadas de martensita y por ello la transformación no finaliza al cien por cien. La fuerza motriz para la nucleación de la martensita a la

temperatura  $M_s$  es  $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'} = \Delta H^{\gamma \rightarrow \alpha'} \frac{(T_0 - M_s)}{T_0}$ . En la tabla 3 podemos ver los datos termodinámicos que nos permitirían obtener el valor de la energía libre de la transformación.

Aleación	$\Delta H^{\gamma \rightarrow \alpha'} (\text{Jmol}^{-1})$	$(T_0 - M_s) (\text{K})$	$-\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'} (\text{Jmol}^{-1})$
Ti-Ni	1550	20	922
Cu-Al	170	20	19.3±7.6
Au-Cd	270	60	11.8
Fe-28%Ni	290	10	840
Fe-C	1930	140	1260
Fe-24%Pt	340	10	17
(ordenada)	2390	~150	~1260
Fe 24%Pt (desordenada)			

**Tabla 3. Medidas calorimétricas de entalpía y subenfriamiento para algunas aleaciones martensíticas.**

Podemos ver que existen grandes diferencias entre las aleaciones ordenadas y desordenadas

### La solución sólida de carbono en hierro

La martensita posee una forma cristalográfica característica, si bien suele presentar similitudes con la estructura estable. Este es el caso de la transformación martensítica del acero, transformación alotrópica de ccc a cc, que adopta una estructura tetragonal, tc. Analizaremos la cinética de esta transformación estudiando un caso particular, la del acero citado. Identificada la rapidez de crecimiento que caracteriza la transformación martensítica, parece lógico que el cambio de posiciones cristalinas desde la estructura ccc a la tc sea mínimo.

En la red ccc hay dos posibles posiciones intersticiales de los átomos de carbono. Por una parte los sitios tetraédricos rodeados de 4 átomos cuyo  $d_4 = 0,225D$ , figura 60 A, y los sitios octaédricos rodeados de 6 átomos cuyo  $d_6 = 0,414D$ , figura 60 B y donde D es el diámetro del átomo de la fase matriz y  $d_4$  y  $d_6$  el máximo diámetro del hueco intersticial.



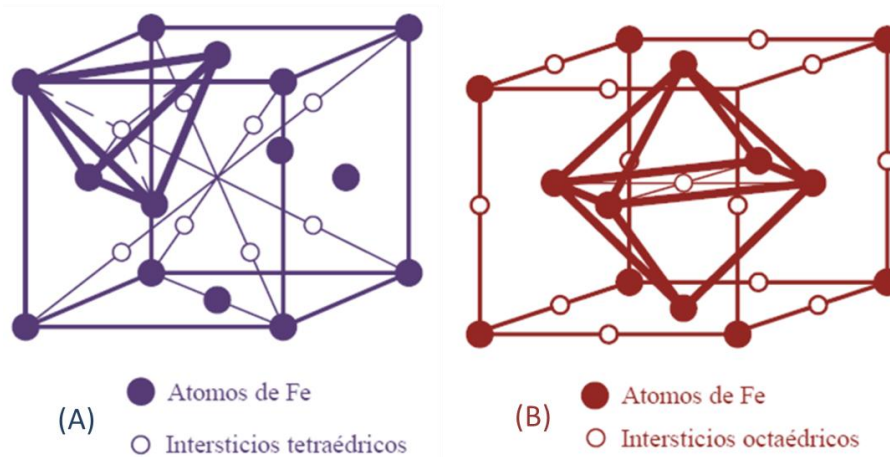


Figura 60. Sitios posibles para los átomos intersticiales en redes ccc o hcp. A) Sitios tetraédricos B) Sitios octaédricos.

Para el hierro  $\gamma$  a temperatura ambiente el diámetro del átomo  $D$  es  $0,252\text{nm}$  lo que indica que los átomos intersticiales de diámetros  $d_4 = 0,0568$  y  $d_6 = 0,1044$  nm cabrán sin distorsionar la red. El diámetro de  $C$  es  $0,154$  nm lo que provoca una considerable distorsión en la austenita, siendo los sitios octaédricos los más favorables. En la red  $cc$  también hay posiciones octaédricas y tetraédricas en las que  $d_4 = 0,0291$  y  $d_6 = 0,0155$  nm respectivamente. La red  $cc$  es menos compacta que la  $ccc$  y, sin embargo, los huecos intersticiales son más pequeños y ocupará posiciones tetraédricas ya que  $d_6$  es menor que  $d_4$ .

Los átomos de carbono se situarán en los mayores huecos de la red, como vemos en la figura 61 A. Al tener los átomos de carbono tamaño mayor que el hueco, provocarán una gran distorsión en la red, siendo las direcciones  $\langle 100 \rangle$  más blandas al tener menor número de vecinos próximos y cercanos que las posiciones tetraédricas. La relación  $c/a$  en la red  $cc$  está dada por la ecuación  $c/a = 1.005 + 0.045(\% \text{ masa } C)$  que como vemos depende del contenido en carbono. La distorsión de la red en la dirección  $z$  provoca la contracción en las normales  $x$  e  $y$ . Podemos ver como se modifican las distancias en la figura 61 B. Además tenemos la representación de la variación del parámetro de red tanto de la austenita como de la martensita en función del contenido en carbono del acero, figura 61 C.

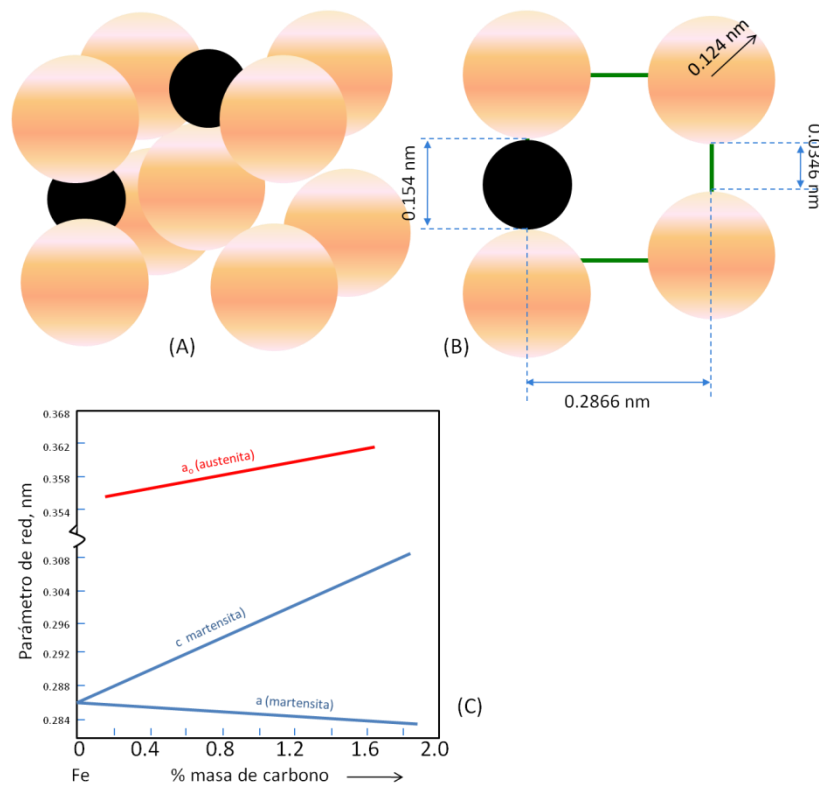


Figura 61. A) Sitios posibles para átomos intersticiales en la red cc. B) La gran distorsión necesaria para acomodar los átomos de C (0.154nm) comparado con el espacio disponible (0,0346nm). C) Variación de a y c como una función del contenido en carbono.

### Cristalografía de la martensita

Si la martensita es capaz de crecer a la velocidad del sonido se necesita algún tipo de interfase muy móvil. Cómo se explica la alta movilidad de una interfase que se mueve por la austenita que no siempre está asociada con dislocaciones deslizantes. El plano de crecimiento o de hábito de la martensita no está distorsionado, existiendo un plano común a la austenita y a la martensita y no cambia en ninguna dirección durante la transformación. En este caso no se produce deformación plástica, no hay rotación del plano de hábito, pero ha de haber deformación para mantener la coherencia entre la austenita y la martensita. Se ha de producir una deformación por cizalladura homogénea, paralela al plano de hábito. La transformación martensítica en aceros está asociada a una expansión de aproximadamente un 4%, lo que implica que la dilatación ha de ser normal al plano de hábito.

Para justificar estas observaciones en aceros se explica la transformación por la distorsión de Bain. Bain demostró que se puede obtener una estructura tetragonal centrada tc a partir de una ccc con un movimiento mínimo de los átomos y la mínima deformación de la fase origen. Por este camino, Bain desarrolló la idea por la que una red cúbica centrada en las caras puede ser considerada también como una red

tetragonal centrada en el cuerpo. Véase la figura 62 A en la que se delinea una celda unitaria tetragonal en la estructura cúbica centrada en las caras. Al pasar a una estructura tetragonal, los ejes cristalográficos quedan en ángulos rectos unos con otros, como en una estructura cúbica, pero la constante reticular  $c$  difiere en magnitud de las otras dos, figura 62 B. Estas últimas dimensiones de la celda unitaria se designan usualmente por el símbolo "a". Cuando se la considera como una estructura tetragonal centrada, la estructura centrada en las caras normal tiene una relación  $c/a$  de aproximadamente 1.4. Una red cc alargada se puede representar como dos celdas ccc en la que la transformación a la red cc se llega por una contracción en un 20% en la dirección  $z$  y expansión de un 12% a lo largo de  $x$  e  $y$ .

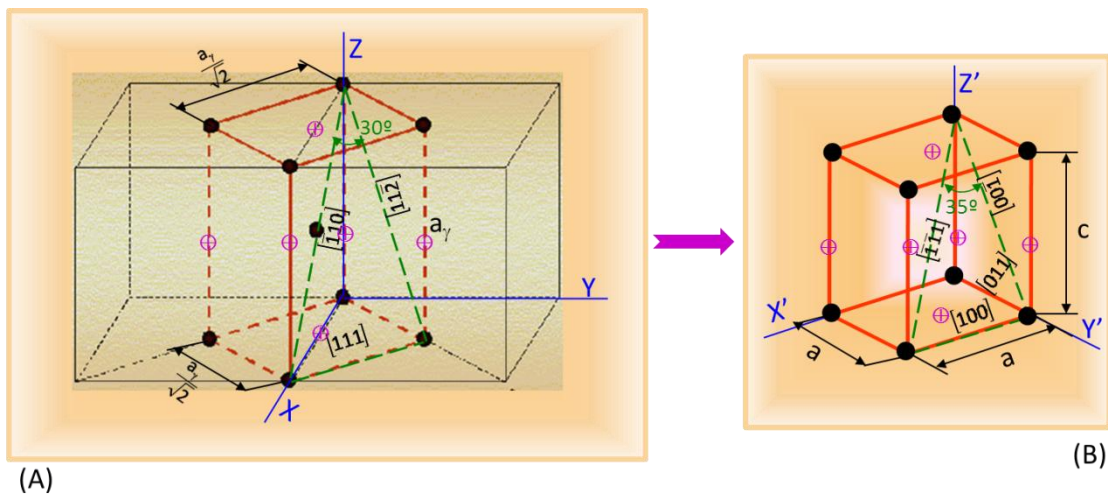


Figura 62. Correspondencia de Bain para la transformación  $\alpha \rightarrow \alpha'$ . A) Dos redes ccc con una red marcada en naranja. Los posibles sitios intersticiales del carbono se muestran por cruces. B) Para obtener  $\alpha'$  la celda unidad de  $\gamma$  se contrae un 20% sobre el eje  $c$  y se expande un 12 % sobre el eje  $a$ .

Existe una correspondencia de planos entre las dos redes dada por  $(111)_{\gamma} \rightarrow (011)_{\alpha'}$ ;  $[\bar{1}01]_{\gamma} \rightarrow [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$ ;  $[1\bar{1}0]_{\gamma} \rightarrow [110]_{\alpha'}$ ;  $[11\bar{2}]_{\gamma} \rightarrow [01\bar{1}]_{\alpha'}$ .

Cualquier distorsión pura, homogénea y simple, de esta naturaleza, que convierte una estructura reticular en otra por una expansión o contracción a lo largo de los ejes cristalográficos, pertenece a una clase conocida como distorsiones de Bain. Como consecuencia de las distorsiones de Bain aparecen en la fase matriz grandes esfuerzos cortantes o multiaxiales que determinan en las placas las características martensíticas dentro de la matriz original, con velocidades de crecimiento del orden de 1/3 de la velocidad del sonido, determinando lo que se conoce como deformación macroscópica.

### Teorías de la nucleación de la martensita

La nucleación de la martensita tiene influencia sobre la resistencia y tenacidad del acero martensítico lo que indica que para un tamaño de grano dado si el número de núcleos es grande la martensita es más fina y, por tanto, más resistente. Una forma de

evaluar la nucleación de la martensita  $\alpha'$ , es mediante las medidas de resistividad, que permiten estudiar la nucleación de  $\alpha'$  indicando que tiene menor resistividad que  $\gamma$ . Se explica que el ligero aumento de la resistividad de la austenita para un Fe-Ni se debe a la deformación inicial de la red de la austenita por el núcleo coherente de martensita, como vemos en la figura 63.

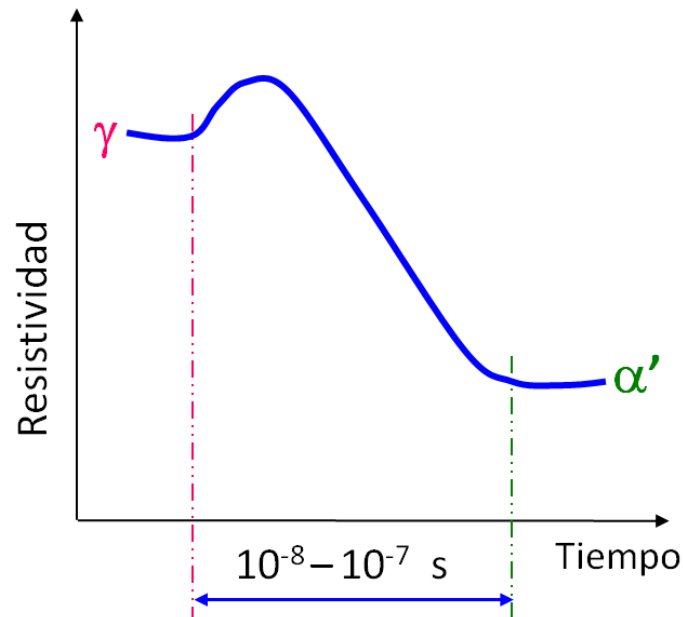


Figura 63. Cambios de resistividad durante el crecimiento de placas de martensita en un grano de Fe-Ni. A partir de ella se puede calcular la velocidad de crecimiento es  $\sim 1000$ m/s.

### Formación de un núcleo coherente de martensita

La variación de la energía libre asociada a la formación de un núcleo coherente de martensita viene dada por  $\Delta G = A\gamma + V\Delta G_s - V\Delta G_v$ . En esta expresión deberíamos contar con la posible energía adicional debida a las tensiones térmicas durante el enfriamiento, las tensiones externas aplicadas y las tensiones producidas delante de las placas que crecen rápidamente. En esta transformación la deformación del núcleo coherente es mucho mayor que la energía superficial y la tensión superficial de un núcleo coherente es relativamente pequeña. Consideramos un núcleo elipsoidal de radio  $a$ , semiespesor  $c$  y volumen  $V$ .

La nucleación no se va a producir necesariamente en el límite de grano. La nucleación será homogénea sin la ayuda de algún otro defecto de la red.

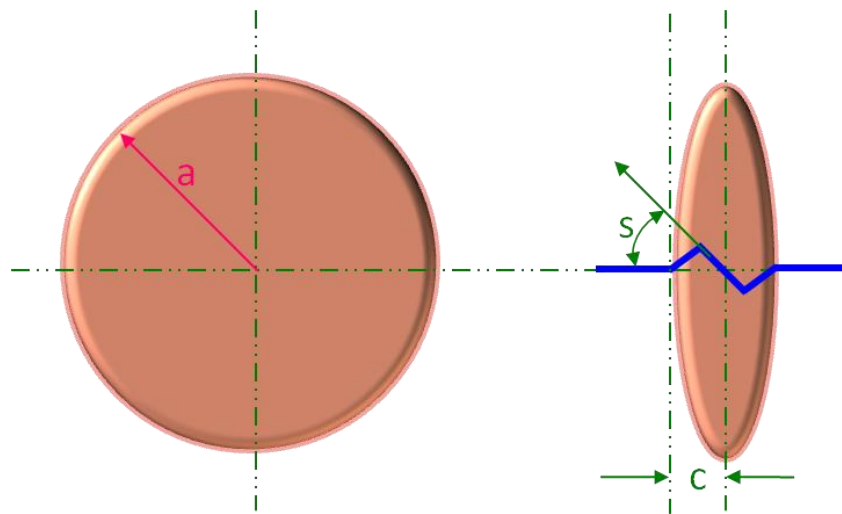


Figura 64. Representación esquemática de un núcleo de martensita.

El núcleo formado tendrá una cizalladura  $s$  paralela al plano del disco y la interfase será completamente coherente. La ecuación de la energía libre podemos expresarla como  $\Delta G = 2\pi a^2 \gamma + 2\mu V (s/2)^2 \frac{2(2-\nu)}{8(1-\nu)} \pi c/a - \frac{4}{3} \pi a^2 c \cdot \Delta G_v$ , donde  $\gamma$  es la energía interfacial coherente,  $\nu$  es la relación de Poisson de la austenita que es  $1/3$  y  $\mu$  el módulo de cizalladura.

$$\Delta G = \underbrace{2\pi a^2 \gamma}_{\text{superficie}} + \underbrace{\frac{16\pi}{3} (s/2)^2 \mu a c^2}_{\text{elástica}} - \underbrace{\frac{4\pi}{3} a^2 c \cdot \Delta G_v}_{\text{volumen}}$$

El término  $\Delta G_v$  es la diferencia de energía libre a la temperatura  $M_s$  entre la austenita y la martensita. El término del medio es la energía de deformación debida a la componente de cizalladura de la deformación sin olvidar la pequeña contribución de la deformación por dilatación.

Diferenciando la ecuación con respecto a  $a$  y  $c$  y sustituyendo tenemos que  $\Delta G^* = \frac{512}{3} \cdot \frac{\gamma^3}{(\Delta G_v)^4} \cdot (s/2)^4 \mu^2 \pi$  julios/núcleo;  $c^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v}$  y  $a^* = \frac{16\gamma \mu (s/2)^2}{(\Delta G_v)^2}$

Utilizando datos experimentales se ha comprobado que  $\Delta G^*$  es demasiado elevada y otras evidencias han demostrado que la nucleación de la martensita es heterogénea. Las contribuciones a la nucleación de la martensita son:

- ✓ Dislocaciones: el movimiento de una dislocación parcial durante el maclado permite la formación de una región cc.
- ✓ Energía elástica de deformación asociada a las dislocaciones: El campo de deformación de la dislocación puede compensar uno de las componentes de la

deformación de Bain y, por tanto, reducir la energía total para la nucleación.

### Crecimiento de la martensita

Al aumentar el término de volumen de la ecuación de  $\Delta G$  las placas de martensita crecen rápidamente hasta que chocan con otras placas o con un límite de grano de gran ángulo. En vista de las elevadas velocidades de crecimiento la interfase entre  $\gamma/\alpha'$  ha de tener un límite semicoherente deslizante con una serie de dislocaciones o maclas paralelas con vectores de Burgers comunes a las dos fases.

La martensita crece con dos tipos de morfologías que podemos definir como:

1. Cintas o listones, en los que la dimensión a es mayor que b y mucho mayor que c. En aceros de bajo C crecen sobre planos  $\{111\}_\gamma$  y engrosan por un mecanismo de deslizamiento de las dislocaciones sobre los bordes en la dirección del frente de crecimiento. Debido al desacoplamiento entre cc y ccc las dislocaciones pueden autonuclearse en la interfase de la cinta.
2. Placas. En aceros con medios y altos carbonos cambia la morfología. Al aumentar el porcentaje en carbono disminuye la  $M_s$  aumenta la cantidad de austenita retenida. Crecen sobre planos  $\{225\}_\gamma$  a  $\{229\}_\gamma$  en función del porcentaje en carbono. La martensita suele estar maclada y además suelen ser más finas que las cintas o la bainita. El crecimiento de las placas de martensita maclada es muy rápido. En la figura 65 vemos la variación del volumen de listones en función del contenido en carbono del acero. Se observa que a partir del 0,8%C, prácticamente no se forma listones. Por otra parte a medida que aumenta el contenido en C, lo hace la cantidad de austenita retenida. Como hemos comentado, la temperatura  $M_s$  disminuye al aumentar el contenido en carbono.

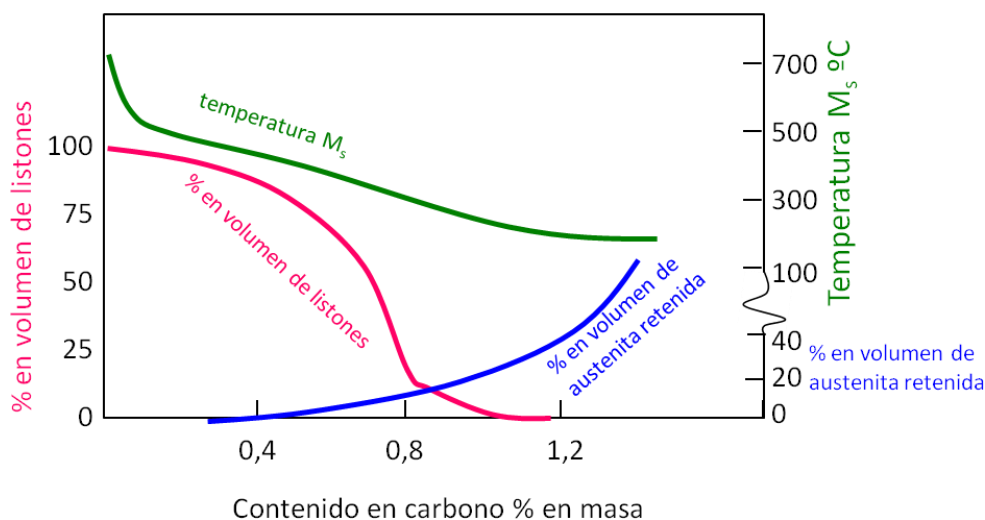


Figura 65. Porcentajes aproximados de martensita en cintas y austenita retenida en función del contenido en carbono del acero.

### **Estabilización**

Es un fenómeno asociado con las muestras que se enfrían hasta una temperatura comprendida entre  $M_s$  y  $M_f$  por un periodo de tiempo y posteriormente se enfrían. La transformación no continúa inmediatamente y el porcentaje de martensita obtenida es menor que si el enfriamiento se hubiera realizado continuo. Las placas de martensita detienen su crecimiento en la estabilización pero se nuclean nuevas. El grado de estabilización es función del tiempo de permanencia y es posible que el carbono tenga tiempo para difundir a la interfase debida a la gran tensión asociada con el crecimiento de las placas y que exista una relajación atómica en la interfase que aumente la barrera para la nucleación de nuevas dislocaciones.

### **Efecto de las tensiones externas**

En vista de que el crecimiento de la martensita depende de la nucleación de dislocaciones, es de esperar que al aplicar una tensión externa ayude a la generación de dislocaciones y, por tanto, al crecimiento de la martensita. Pequeñas tensiones externas disminuyen la barrera para la nucleación con lo que se pierde coherencia en los precipitados de segundas fases. Las tensiones externas ayudaran a la transformación martensítica si la componente elástica externa contribuye a la deformación de Bain. Si se produce deformación plástica, hay un valor límite superior para  $M_s$  definida como  $M_d$  y al contrario la temperatura  $M_s$  puede disminuir, con lo que se suprime la transformación, manteniendo la muestra bajo presión hidrostática. Los aumentos de presión estabilizan la fase con menor volumen atómico lo que conduce a que la austenita  $\gamma$  sea más compacta, disminuyendo así la fuerza motriz  $\Delta G_v$  de la transformación a martensita. La presencia de grandes campos magnéticos puede aumentar la  $M_s$  ya que favorece la formación de la fase ferromagnética.

La deformación plástica favorece la nucleación y crecimiento de la martensita, pero si es demasiado elevada puede suprimir la transformación. Aumentan la densidad de dislocaciones por lo que aumentan los sitios potenciales de nucleación pero la gran deformación restringe el crecimiento del núcleo. La deformación plástica anterior a la transformación proporciona sitios de nucleación y afina el tamaño de las placas de martensita. Este será el caso del tratamiento de ausforming. Las altas resistencias de los aceros así tratados se basa en la martensita muy fina, endurecimiento por solución sólida (carbono) y el endurecimiento por dislocaciones.

### **Papel del tamaño de grano**

Como la martensita crece manteniendo una cierta coherencia con la austenita que la rodea, los límites de grano de gran ángulo son una barrera al crecimiento de la martensita. El tamaño de grano no afecta al número de núcleos formados, pero sí lo hace sobre el tamaño final de la martensita. También afecta el tamaño de grano sobre las tensiones residuales después de la transformación. En tamaños de grano grandes las tensiones de dilatación provocan una gran cantidad de tensiones residuales entre átomos

adyacentes y que pueden dar lugar a la rotura por los límites de grano. Para pequeños tamaños de grano, las tensiones se acomodan mejor y junto con placas más finas hace que la martensita sea más tenaz.

### Revenido de las martensitas férricas

Como la transformación martensítica es fundamental a la hora de endurecer a los aceros, la mayoría de los aceros se calientan después de la transformación para mejorar la tenacidad. Como resultado de la transformación martensítica se obtiene una ferrita sobresaturada en carbono y otros elementos de aleación que permanecen en las posiciones que ocupaban en la austenita. El envejecimiento o revenido tiene ya una fuerza motriz para la precipitación. A las temperaturas bajas de revenido el precipitado más estable no es el primero que aparece. La secuencia de precipitación es desde la martensita  $\alpha' \rightarrow \alpha + \text{carburo } \varepsilon \text{ o } \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$  dependiendo de la temperatura. El carburo  $\varepsilon$  ( $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$ ) no se descompone en  $\text{Fe}_3\text{C}$  pero si es necesario que se disuelva. La presencia de elementos como Ti, Nb, Mo, Cr, W o V pueden formar carburos más estables que la cementita. Los cambios que se producen durante el revenido se resumen en la tabla 4. En la práctica los tiempos de tratamiento están limitados a pocas horas y las fases que aparecen dependen de la temperatura de revenido.

Temperatura °C	Transformación	Observaciones
25-100	Segregación de carbono en las dislocaciones; pre-precipitación de embriones	Los embriones predominan en los aceros de alto carbono
100-250	Precipitación del carburo $\varepsilon$ (1ª etapa del revenido)	Puede no formarse en aceros de bajo carbono y de baja aleación
200-300	La austenita retenida se transforma en bainita (2ª etapa)	Solo se produce en aceros de medio o alto carbono
250-350	Precipitación de $\text{Fe}_3\text{C}$ en forma de cintas (3ª etapa)	
400-600	Recuperación de la subestructura de dislocaciones. Las cintas de $\text{Fe}_3\text{C}$ se aglomeran en forma esferoidal de $\text{Fe}_3\text{C}$	Se mantiene la estructura de listones
500-600	Formación de carburos aleados (endurecimiento secundario o 4ª etapa)	Se produce solo en aceros conteniendo Ti, Cr, Mo, V, Nb o W; puede disolverse el $\text{Fe}_3\text{C}$
600-700	Recristalización y crecimiento de grano; engrosamiento del $\text{Fe}_3\text{C}$ esferoidal	En aceros de medio y alto carbono la recristalización se inhibe; se forma ferrita equiaxial

**Tabla 4 Transformaciones que se producen durante el revenido de las martensitas férricas.**



Aleación (%masa)	Secuencia de precipitación
Fe-C	Carburo (*) → Fe <sub>3</sub> C (→ grafito)
Fe-2V-0,2C	Fe <sub>3</sub> C → VC o V <sub>4</sub> C <sub>3</sub>
Fe-4Mo-0,2C	Fe <sub>3</sub> C → Mo <sub>2</sub> C → M <sub>6</sub> C(**)
Fe-6W-0,2C	Fe <sub>3</sub> C → W <sub>2</sub> C → M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> → M <sub>6</sub> C
Fe-12Cr-0,2C	Fe <sub>3</sub> C → Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> → Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>

(\*) no se forma cuando C ≤ 0,2%

(\*\*) M es la mezcla de los elementos de aleación sustitucionales, en este caso Fe y Mo

**Tabla 5. Secuencia de precipitación de carburos.**

En la tabla 5 podemos ver las secuencias de precipitación de algunos aceros. Estas composiciones son experimentales para evitar la presencia simultánea de varios elementos de aleación que pueden interactuar.

Carburo	Estructura cristalina	Forma	Relación de orientación	Temperatura de formación °C
Carburo ε (Fe <sub>2,4</sub> C)	Hcp	Listones	(10 $\bar{1}$ 1) <sub>ε</sub>    (010) <sub>α</sub> [0001] <sub>ε</sub>    [011] <sub>α</sub>	100-250
Cementita (Fe <sub>3</sub> C)	Ortorrómbica	Listones	(001) <sub>c</sub>    (211) <sub>α</sub> [100] <sub>c</sub>    [0 $\bar{1}$ 0] <sub>α</sub>	250-700
VC-V <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	Cúbica (NaCl)	Placas	(100) <sub>c</sub>    (100) <sub>α</sub> [011] <sub>c</sub>    [010] <sub>α</sub>	~550
Mo <sub>2</sub> C	Hcp	-	(0001) <sub>c</sub>    (011) <sub>α</sub> [11 $\bar{2}$ 0] <sub>c</sub>    [100] <sub>α</sub>	~550
W <sub>2</sub> C	Hcp	Agujas	Como Mo <sub>2</sub> C	~600
Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Hexagonal	Esferas	-	~550
Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> )	Cúbica	Placas	(100) <sub>c</sub>    (100) <sub>α</sub> [010] <sub>c</sub>    [010] <sub>α</sub>	
M <sub>6</sub> C (Fe <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> C Fe <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C)	Cúbica	-	-	~700

**Tabla 6. Datos de los carburos precipitados durante el revenido de la martensita.**

En el caso de los distintos carburos que se pueden formar en el revenido de la martensita, en la tabla 6, tenemos los datos de las estructuras cristalinas, las formas de precipitar, así como las relaciones de orientación con la matriz y las temperaturas a las que se produce la precipitación de cada uno. En función de los elementos de aleación del acero la precipitación de uno u otro estará favorecida, modificándose en muchos casos tanto sus propiedades mecánicas como de resistencia a la corrosión.

### **BIBLIOGRAFÍA**

Chadwick G.A. 1972. Metallography of phase transformation. Butterwoths. London

Honeycombe R.W.K. 1981. Steels microstructure and properties. Edward Arnold. London

Porter, D.A. and Easterling, K.E. 1992. Phase transformations in metals and alloys. 2nd edition. Chapman & Hall, London.

### **BIBLIOGRAFÍA DE CONSULTA**

Bernardi J. USTEM. Vienna University of Technology

Calvo F.A. 1972. Metalografía práctica. Ed. Alhambra. Madrid

Chalmers B. 1964. Principles of solidification. John Wiley & Sons. New York

Martin J.W., Doherty R.D. 1976. Stability of microstructure in metallic systems. Cambridge Solid State Series. Cambridge

Massalsky T.B. 2003. Massive Transformations Revisited. Metallurgical and Materials Transactions A, vol 33, (8), 2277-2283.

Rebello J.M.A., Sauer A. 1996. O constituinte austenita-martensita (AM). On the internet Materia, vol 1 (1).

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

Recibido: 5 mayo 2011.

Aceptado: 25 febrero 2012.