



Línea de Investigación: Sólidos Particulados

Programa Educativo: Ingeniería en Ciencia de los Materiales

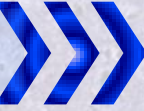
Nombre de la Asignatura: Tratamientos Térmicos

Tema: Transformación Sólido - Sólido
Aspectos Básicos

Ciclo: Agosto-Diciembre 2011

Profesor(a): Dra. Ana María Bolarín Miró





Tema: Transformación en estado sólido: aspectos básicos

Abstract: En este tema se presentan los aspectos teóricos de la termodinámica asociada a los procesos de transformación de fase en estado sólido, necesarios para entender los tratamientos térmicos.

Keywords: Thermodynamic, "C" curve, diffusion process, critical radius of transformation, solid state transformation

Palabras Clave: Termodinámica, curva "C", proceso difusivo, radio crítico de transformación, transformación en estado sólido





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES



TRANSFORMACIONES SÓLIDO- -SÓLIDO

MATERIA: TRATAMIENTOS TÉRMICOS
CURSO ESCOLAR: JULIO-DICIEMBRE 2011

CATEDRÁTICO: ANA MA. BOLARÍN MIRÓ





TIPOS DE TRANSFORMACIONES EN ESTADO SÓLIDO

- **DIFUSIVAS:** aquellas que dependen de la difusión. → producen curvas de transformación tipo "C" en un diagrama T vs t.
- **NO DIFUSIVAS:** aquellas que son independientes de la difusión (atérmicas) → producen curvas de transformación horizontales en un diagrama T vs t.





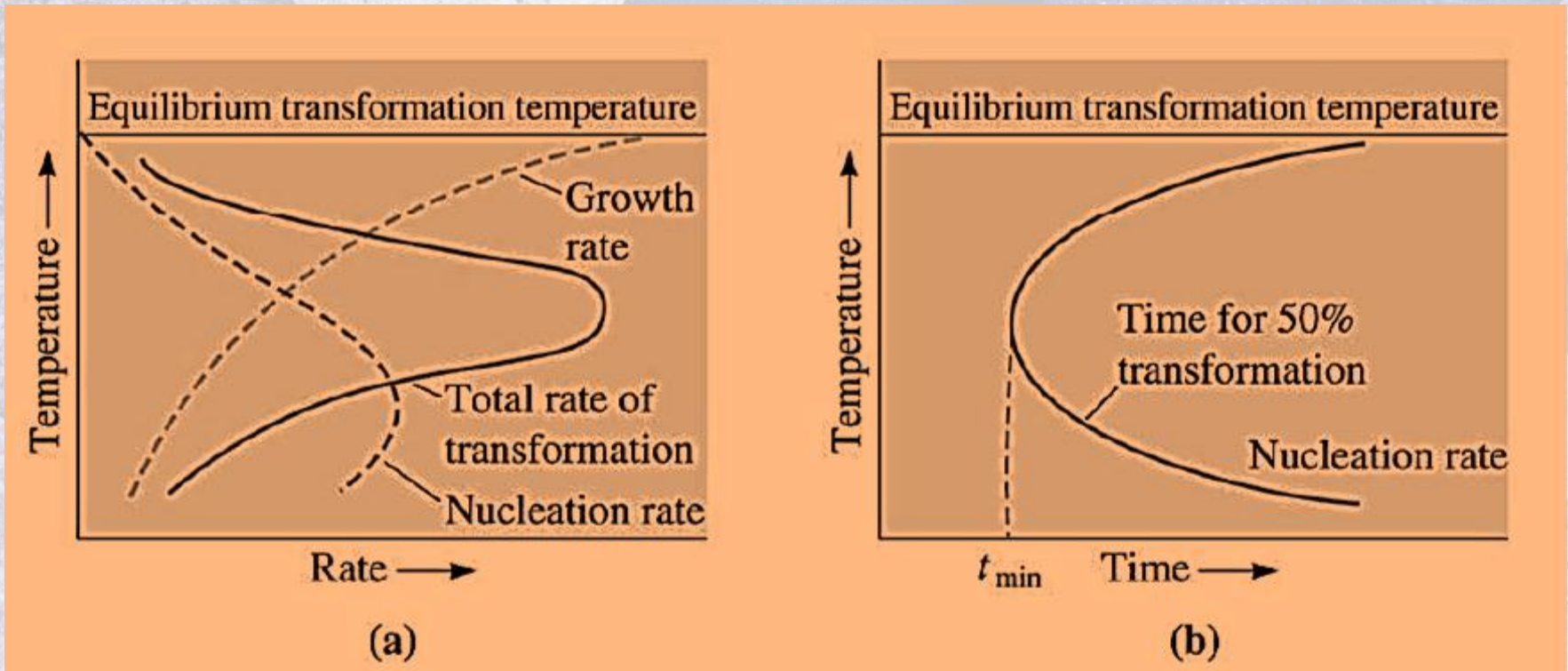
Transformación por difusión: curva “C”

La curva en forma de “C” surge del análisis cinético del proceso de transformación de dos fases en estado sólido





CINÉTICA DE TRANSFORMACIÓN: NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE UNA SEGUNDA FASE





□ La velocidad de enfriamiento crítico necesario para conservar la composición de alta temperatura depende de las características de transformación de cada aleación.

□ La transformación de solución sólida, sobresaturada y templada, es una transformación de sólido a sólido, en contraposición a la transformación de líquido en sólido durante la solidificación.

□ También es un proceso de nucleación y crecimiento en el que se forman agrupamientos (núcleos) de la segunda fase o precipitado y después crecen.

□ Al igual que en la solidificación, la formación de los núcleos depende de un cambio de energía libre favorable (termodinámica), y su crecimiento, del movimiento de los átomos, o difusión: *un proceso de velocidad (cinética) que, a su vez, depende tanto de la temperatura como del tiempo.





❑ Los efectos de estos dos factores dan origen a una curva de transformación en forma de C.

❑ La curva con forma de C, que es característica de un proceso de transformación por nucleación y crecimiento, surge de la interacción de la termodinámica y de los factores de difusión durante la transformación.

❑ Empezando con la termodinámica indicamos que, al igual que en la solidificación, la termodinámica del cambio debe ser favorable (es decir, el cambio neto de energía libre, ΔG_{neto} debe ser negativo). El cambio neto de energía libre de las transformaciones de fase de sólido en sólido es:

$$\Delta G_{\text{neto}} = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_{\epsilon}$$

❑ donde los subíndices neto, v, s y ϵ significan los cambios de energía libre total, volumétrico, de superficie y de deformación.





Durante la solidificación, el líquido tiene una estructura mas abierta y, cuando un agrupamiento de átomos forma un núcleo sólido, no encuentra resistencia alguna.

En cambio, cuando se forma un agrupamiento de átomos de soluto en el sólido, la red anfitrión debe acomodarlo.

Por lo regular este acomodamiento se consigue alargando o contrayendo las distancias interatómicas del anfitrión, con arreglo a las diferencias del tamaño atómico y de estructura cristalina.

Ésta es una resistencia a la transformación que se manifiesta como energía de deformación que la energía libre volumétrica debe suministrar.





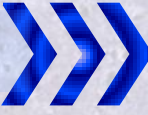
□ Por tanto, para que la transformación prosiga debe haber un ΔG_v (que es negativo) suficiente para vencer las energías positivas de superficie y de deformación.

□ Un ΔG_{neto} negativo en la ecuación 9-2 significa que, potencialmente, la transformación de fase puede ocurrir. Sin embargo, no indica cuando ocurrirá esta transformación.

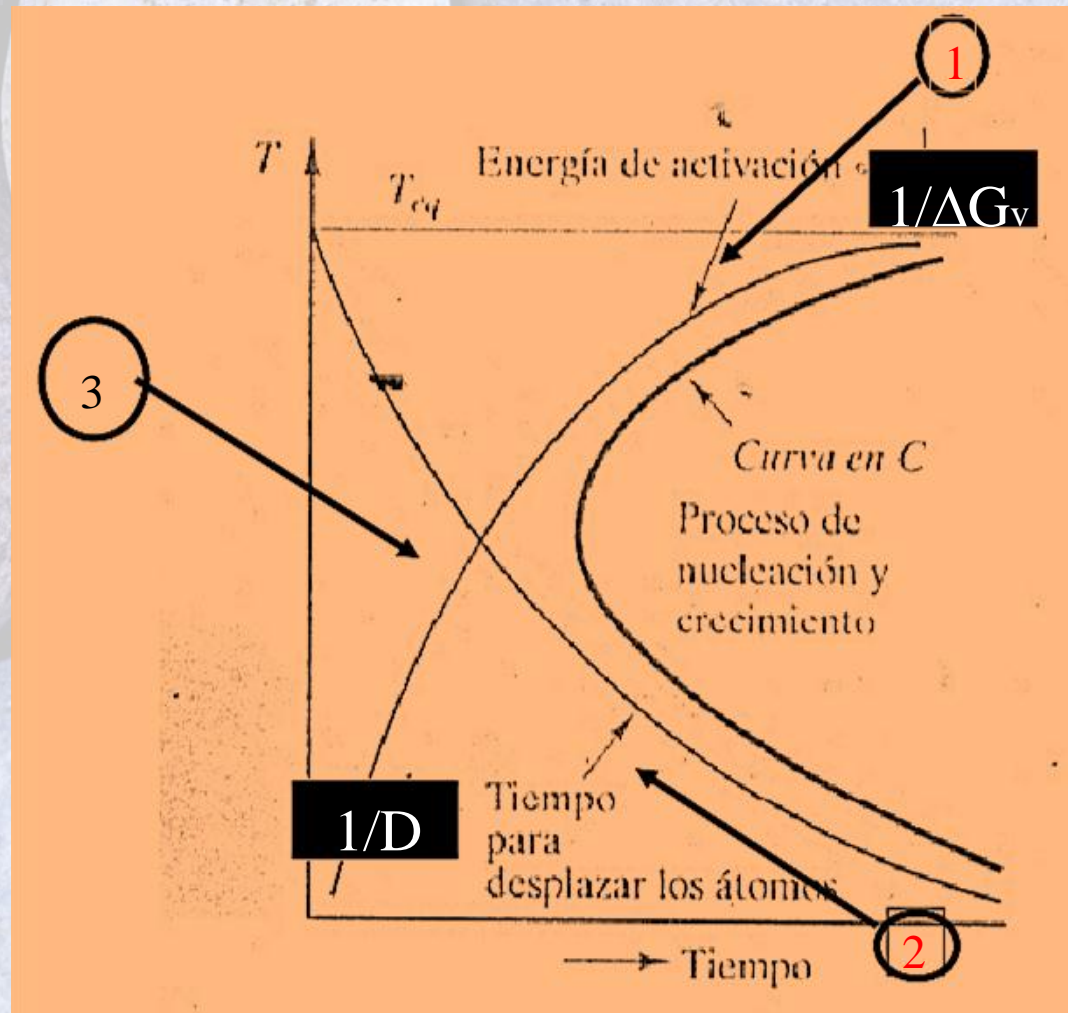
□ El momento en el que se inicia la transformación a una temperatura determinada depende tanto del ΔG_{neto} como de la difusión de los átomos para formar los agrupamientos de átomos de soluto.

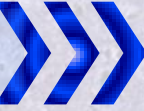
□ La interacción de estos dos factores origina la curva en C o el diagrama de transformación isotérmica (I-T).





TRANSFORMACIONES EN ESTADO SÓLIDO





TERMODINÁMICA

$$\Delta G_{\text{neto}} = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_e$$

CINÉTICA

Ecuación de Avrami

$$f = 1 - \exp(-ct^n)$$





Zona 1 de la curva:

❑ A temperaturas inmediatamente por debajo de la temperatura de equilibrio, el ΔG_v es relativamente pequeño, y en consecuencia, la energía de activación es grande.



❑ Por lo tanto, se necesita tiempo para formar los núcleos y se forman en número relativamente reducido (pocos).



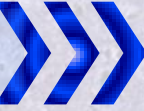
1. ¿Cómo será el nuevo sólido?

❑ Los núcleos se forman de manera preferente en los límites de grano o sobre la superficie de las inclusiones (nucleación heterogénea).

❑ A estas temperaturas, la difusión de los átomos es relativamente grande y el tiempo que los átomos tardan en desplazarse es corto. Por tanto el factor que gobierna el inicio de la transformación es el ΔG_v pequeño para formar unos pocos núcleos estables.

2. ¿Por qué en estas zonas?





(1) Cuando se permite que el cambio de fase se complete, sólo se forman unas pocas fases o partículas grandes, localizadas principalmente en los límites de grano o en las superficies de contacto de las partículas de impurezas.

(2) Estas superficies son sitios de nucleación heterogénea porque reducen las energías necesarias, tanto de superficie como de deformación.





Zona 2 de la curva:

A temperaturas de transformación bajas, el ΔG_v es grande y la energía de activación es pequeña. Por tanto se pueden formar muchos núcleos y la gran fuerza impulsora induce una transformación homogénea dentro del cristal o grano.

□ Sin embargo, a temperaturas bajas, la difusión de los átomos es relativamente lenta y la formación de núcleos estables esta gobernada por la velocidad con la que los átomos de soluto se agrupan, por consiguiente, el tiempo necesario para iniciar la transformación también es largo.





La estructura de transformación resultante presenta un número mucho mayor de partículas o fases pequeñas, distribuidas de modo uniforme dentro de la red de la matriz.

Con mucha frecuencia, las fases o precipitados que se separan a estas bajas temperaturas de transformación son coherentes con la matriz (red anfitrión).





□ Los agrupamientos o generación del primer núcleo sólido a partir de otro sólido: son las partículas de transición que deforman y endurecen la matriz, y la forma de estos agrupamientos depende de cómo se llevó a cabo el proceso de transformación en estado sólido.

1. Coherente

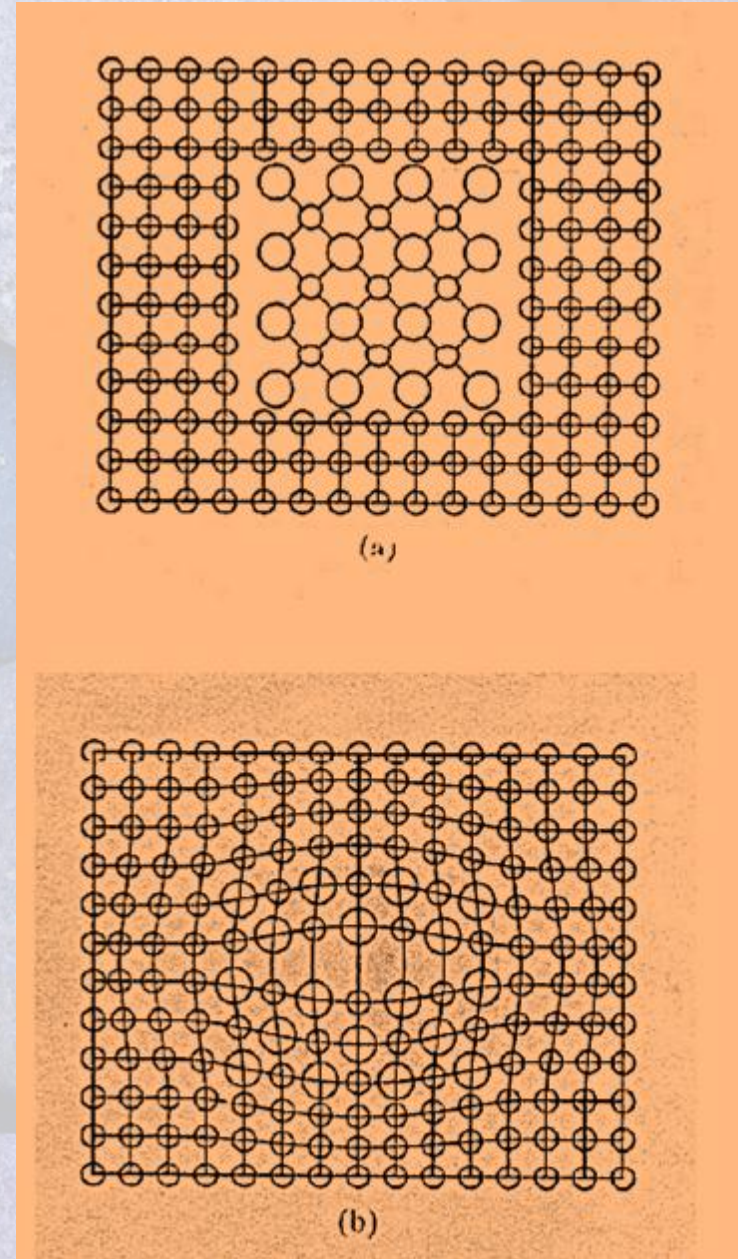
2. Incoherente





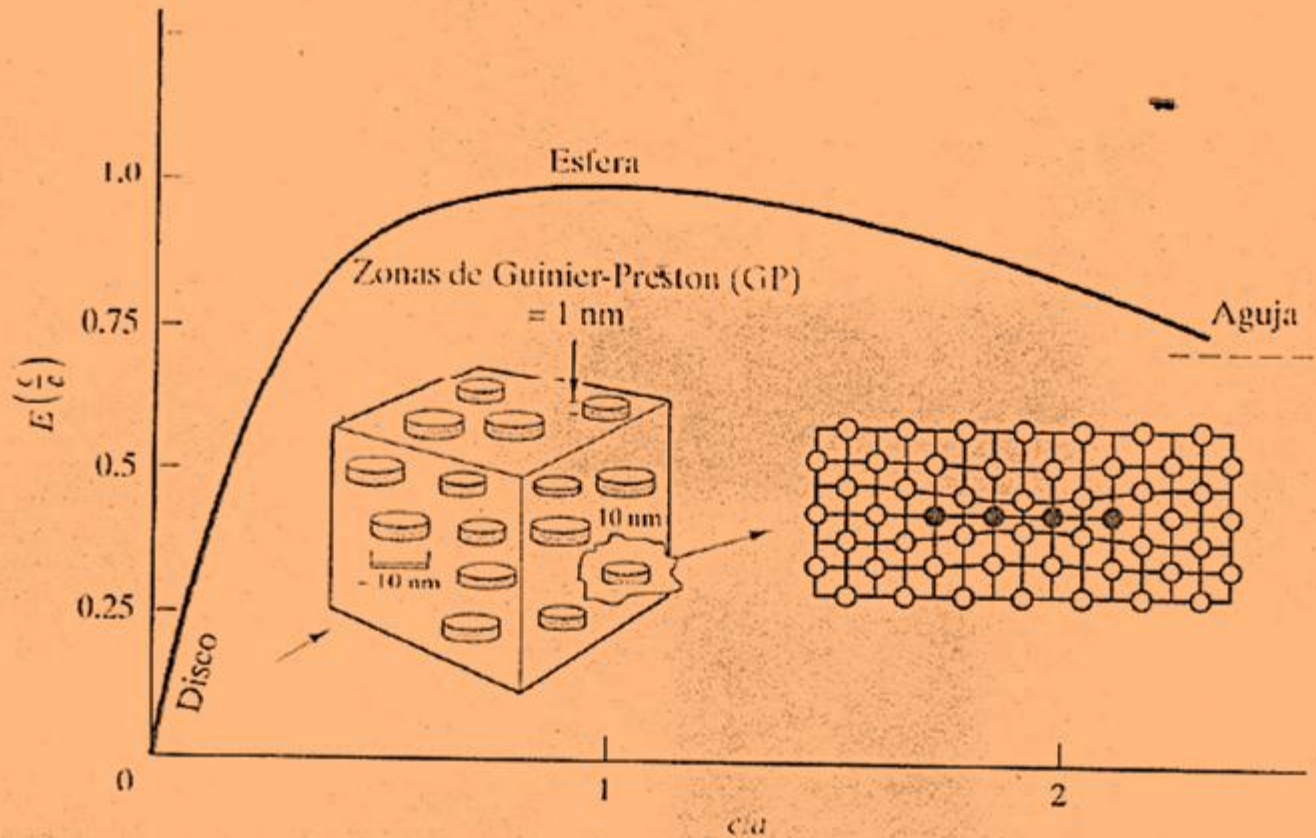
□ Esquema de la formación de un precipitado a partir de la matriz en *formas incoherentes* con interface para reducir al mínimo la energía de deformación.

□ *Formas coherentes* sin interface para reducir al mínimo la energía de superficie, pero como incrementa la energía de deformación.





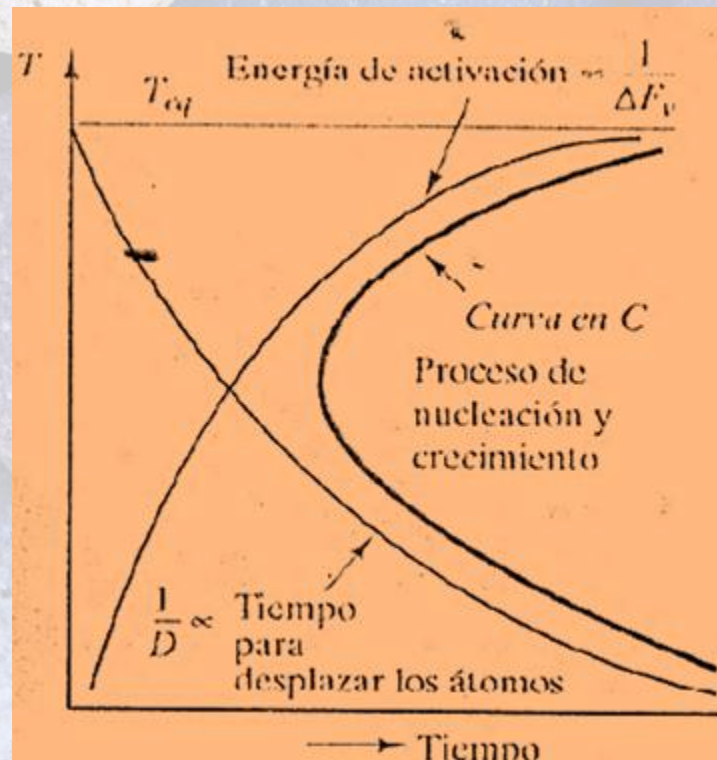
□ La energía de deformación de la matriz, debida a la precipitación coherente, se reduce al mínimo cuando el precipitado tiene forma de disco (como las monedas del recuadro).





Zona 3 de la curva:

- A temperaturas intermedias, la fuerza impulsora, ΔG_v es suficiente y la movilidad de los átomos aún es alta. Estos factores contribuyen a iniciar la transformación más pronto y, por tanto, la curva en C se forma:





□ La curva en C también se conoce como diagrama de transformación isotérmica (IT), porque la transformación se lleva a cabo a una temperatura constante.

□ El diagrama IT se establece llevando la solución sólida de una sola fase de la etapa de tratamiento de disolución a una temperatura situada en el campo de dos fases, y advirtiendo los tiempos necesarios para comenzar y para concluir la transformación como se muestra en un acero eutectoide en la parte inferior:

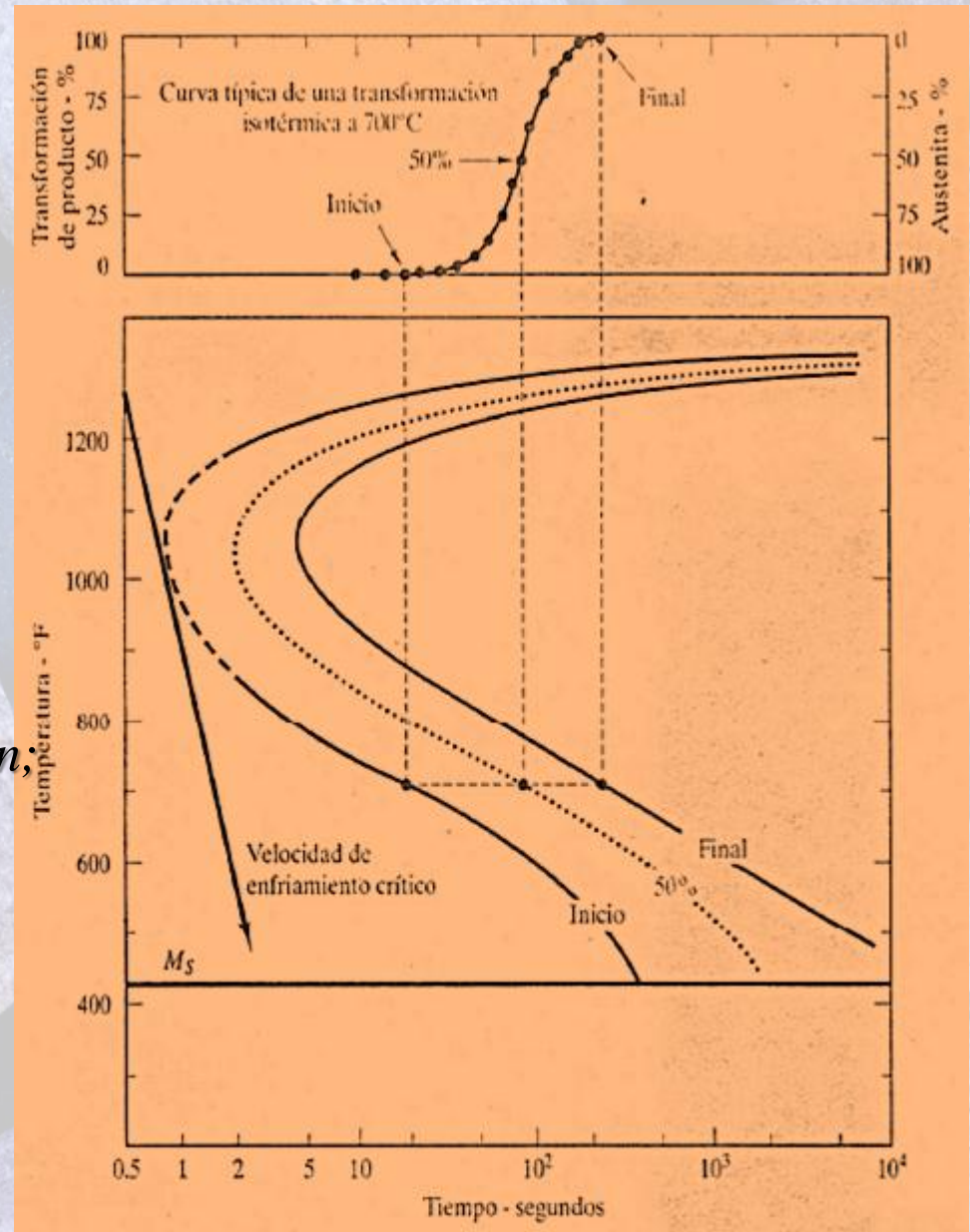




□ Ejemplo de transformación isotérmica a 700°C en un acero eutectoide.

Arriba: curva sigmoideal que muestra la cantidad transformada.

Abajo: muestran los tiempos inicial y final. Las curvas C corresponden al inicio y al final de la transformación, también se muestran la velocidad de enfriamiento crítica y la temperatura martensítica.

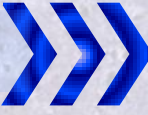




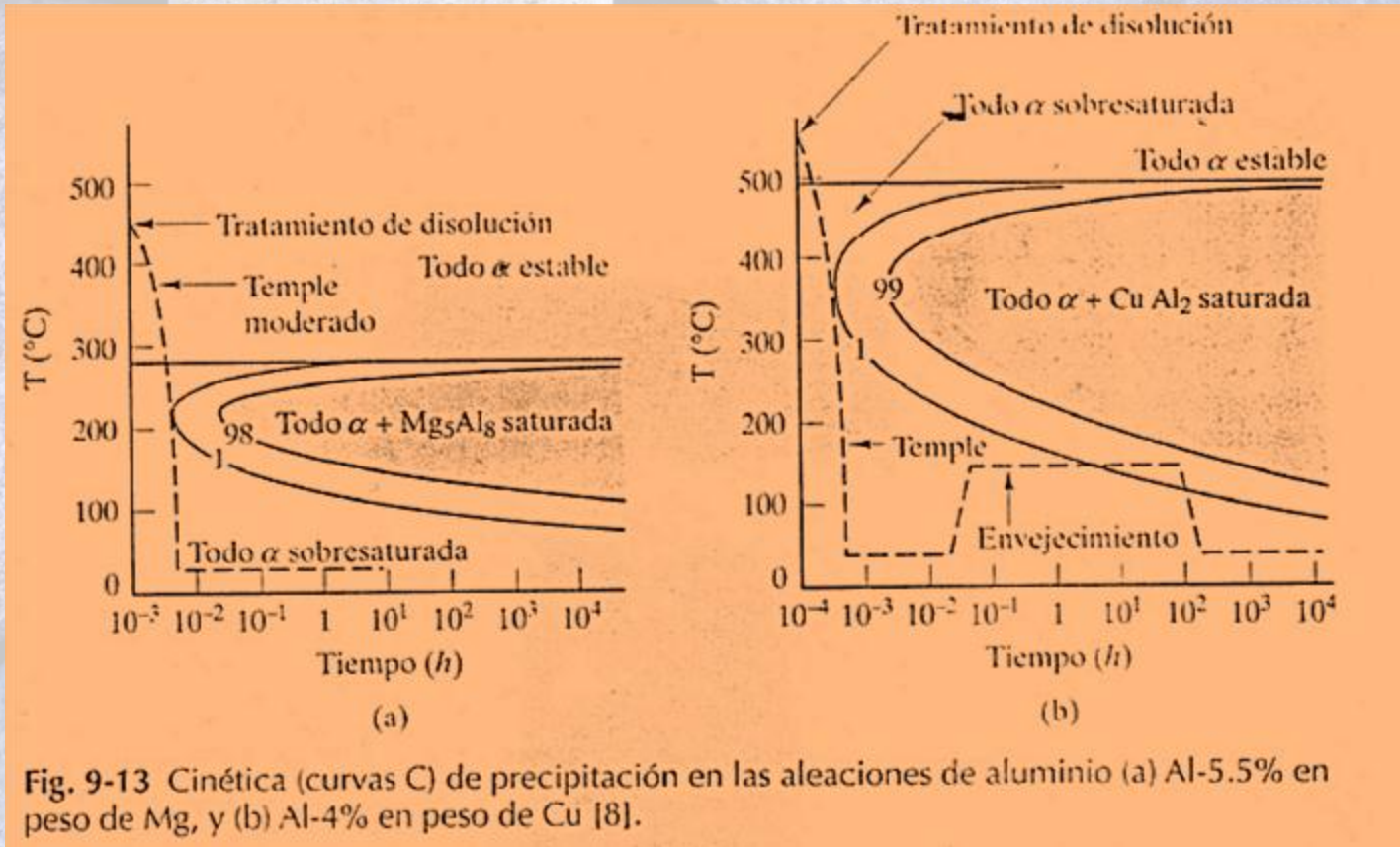
***□ El diagrama IT completo se establece llevando a cabo transformaciones isotérmicas a diferentes temperaturas, registrando los tiempos de inicio y de terminación de la transformación a cada una de estas temperaturas, para después poder conectar todos estos tiempos para dibujar las dos curvas en C.
¿es lo mismo hablar del diagrama IT que TTT?***

***□ Puesto que este es un proceso de nucleación y crecimiento, el avance de la transformación isotérmica sigue una curva sigmoideal.
¿ cómo justifican esta afirmación?***





□ En las figuras se muestran ejemplos de diagramas I-T de aleaciones de aluminio y titanio.



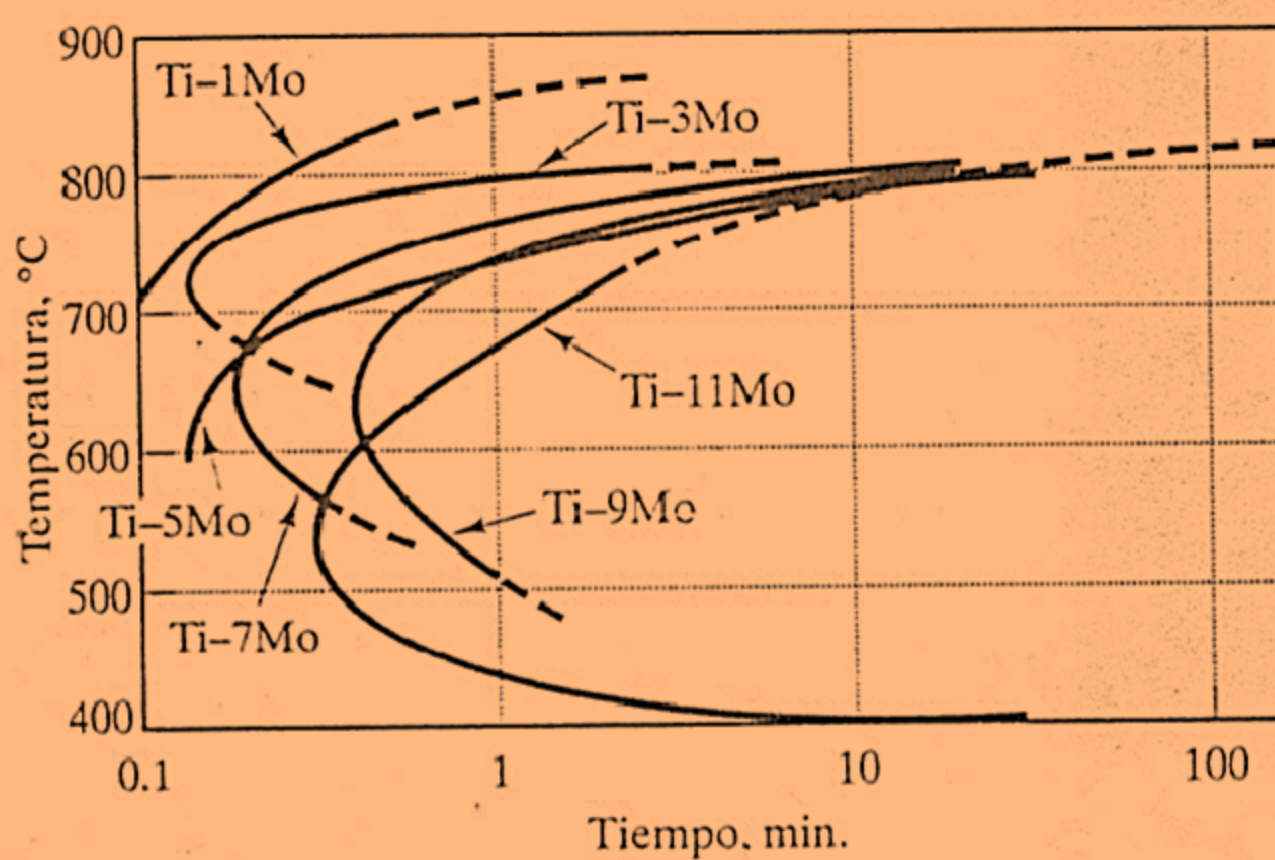
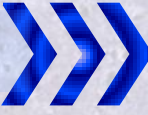


Fig. 9-14 Curvas en C (tiempos iniciales) de la transformación de beta a alfa de diversas aleaciones de titanio con molibdeno [18].





□ El tiempo de inicio de la transformación en estos diagramas I-T se conoce como la “nariz” o “rodilla” de la curva en C.

□ La nariz del diagrama indica la velocidad de enfriamiento mínimo que se debe aplicar al material a partir de la temperatura de homogeneización o tratamiento de disolución (etapa 1 del procedimiento de tratamiento térmico) a fin de mantener el soluto en solución a la temperatura de tratamiento de disolución para obtener una solución sobresaturada a la temperatura ambiente o por debajo de ella.





□ La velocidad de enfriamiento mínimo es la velocidad de enfriamiento crítico que se muestran en los diagramas anteriores I-T.

□ Un tiempo corto en la nariz demanda una velocidad de enfriamiento rápida; un tiempo más largo significa una velocidad de enfriamiento relativamente mas lenta.

□ La dureza o la resistencia máxima que se puede alcanzar en el material depende de que se converse toda o la mayor parte de la sobresaturación, antes de la etapa de envejecimiento o revenido, evitando toda transformación a altas temperaturas.





□ Una velocidad de enfriamiento alta significa más sobresaturación y mayor resistencia del material:

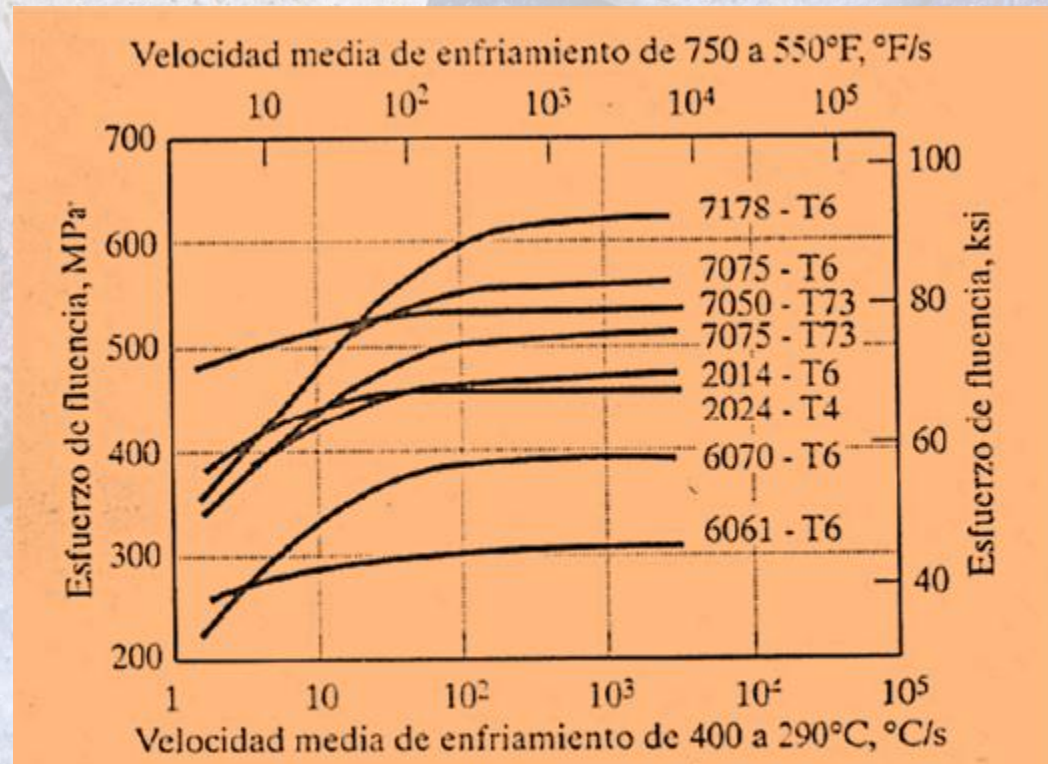
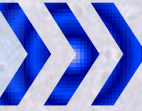


Fig. 9-15 Efecto del enfriamiento de 400 a 290°C en la resistencia de las aleaciones de aluminio térmicamente tratadas [4].



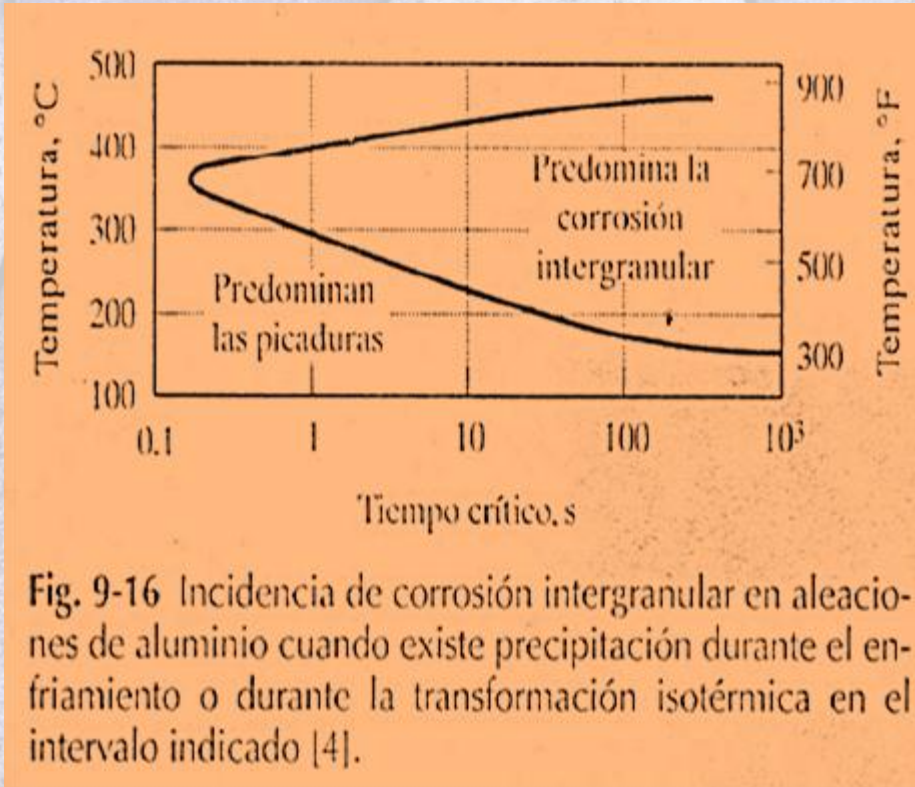


□ La resistencia también es mayor si las partículas son pequeñas o están situadas dentro de la matriz. Esto se consigue a temperaturas bajas de transformación isotérmica.



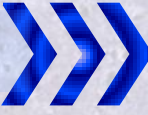
□ En cambio, las partículas relativamente grandes y en menor número situadas en los límites de grano se obtienen a temperaturas altas de transformación isotérmicas. Éstas originan poca resistencia, mala tenacidad y escasa ductilidad.





En las aleaciones de aluminio esto produce corrosión intergranular, en contraste con la corrosión por picadura que se produce cuando se impide la precipitación o transformación.





*Transformación sin difusión: Transformación
Martensítica: una transformación por
desplazamiento*

*Es la curva horizontal en la parte inferior del diagrama
“TTT”*



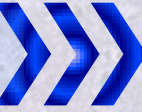


□ Se trata de una transformación cortante o por desplazamiento que se produce cuando la transformación de la solución sobresaturada implica un cambio en la estructura cristalina de la red anfitrión, ejemplo, de la estructura cúbica centrada en las caras (FCC) a la cúbica centrada en el cuerpo (BCC) en el hierro y en los aceros.

□ La diferencia entre ésta y la transformación por difusión es la posibilidad de transformar un volumen mayor del material durante una transformación cortante.

□ Ésta última ocurre cuando un subenfriamiento importante proporciona un ΔG_v suficiente para suministrar la energía de deformación cortante que impulsa la transformación de un gran volumen de la fase original de una sola vez y atrapa el soluto en la fase de producto sobresaturada.





□ En los aceros la retención de los átomos de soluto (carbono) deforma la red a una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (BCT) en vez de la FCC, y proporciona el endurecimiento primario.

□ La transformación martensítica también se produce en sistemas de aleaciones no ferrosas y en las cerámicas, y en el producto de esta transformación en estos sistemas también se denomina martensita porque las características de la transformación son las mismas que en los aceros.





1) **Sin difusión:** *el movimiento de los átomos en la transformación es de muy corto alcance (menos de una distancia interatómica). Ésta característica implica que la composición de la fase original y la del producto de transformación son iguales.*

2) **De tipo cortante:** *la transformación implica una deformación cortante*





3) Cambio de la estructura cristalina de la solución sobresaturada..
La transformación martensítica se produce solo cuando hay un cambio de estructura cristalina a medida que la fase original (solución sobresaturada) se transforma en la fase de martensítica.

4) Proceso Atérmico

Esto significa que la transformación no se activa térmicamente y no requiere tiempo para llevarse a cabo





□ Sin embargo también se observa que la martensita se forma isotérmicamente. Por tanto, la transformación atérmica no es una propiedad peculiar de la transformación martensítica.

□ Las martensitas isotérmicas también presentan las tres características peculiares de la transformación martensítica, así como las curvas en C que se muestran en la figura, las cuales indican un proceso activado térmicamente. La cantidad de martensita transformada en función del tiempo a una temperatura dada también presentan la curva sigmoideal.

