

VII. MECANISMOS DE ENDURECIMIENTO

Es innegable que la estructura es un factor primordial para definir el comportamiento mecánico de los sólidos. Este parámetro depende de la composición química y los procesamientos térmicos y mecánicos posteriores, entre los que se incluyen fundición, sinterización, trabajado en caliente, y tratamientos térmicos. Estas etapas de la producción afectan las propiedades mecánicas debido a su efecto en el tamaño de grano, gradientes de concentración, inclusiones, huecos, fases metaestables, fases dispersas y otros tipos de imperfecciones cristalinas.

VII.1. Afinamiento del grano

El endurecimiento por afino del grano (también denominado “de Hall-Petch”) es consecuencia de que los bordes de grano actúan como una barrera infranqueable para el movimiento de las dislocaciones, y que el número de dislocaciones dentro de un grano, afecta a cómo éstas pueden transmitir su efecto a granos vecinos a través de los bordes. El tamaño de grano de un material depende del tratamiento térmico posterior a la deformación plástica, o bien de la velocidad de solidificación.

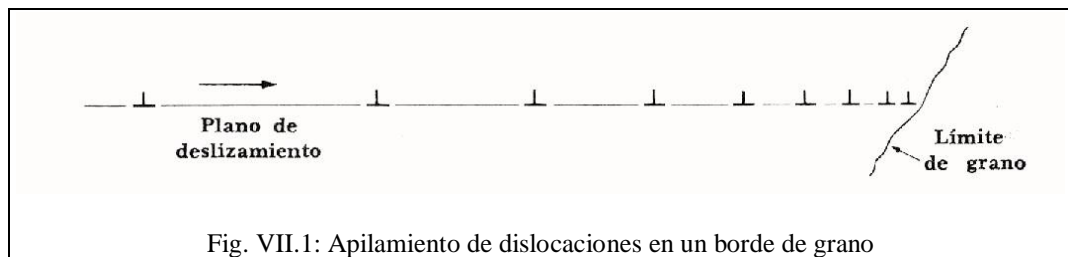


Fig. VII.1: Apilamiento de dislocaciones en un borde de grano

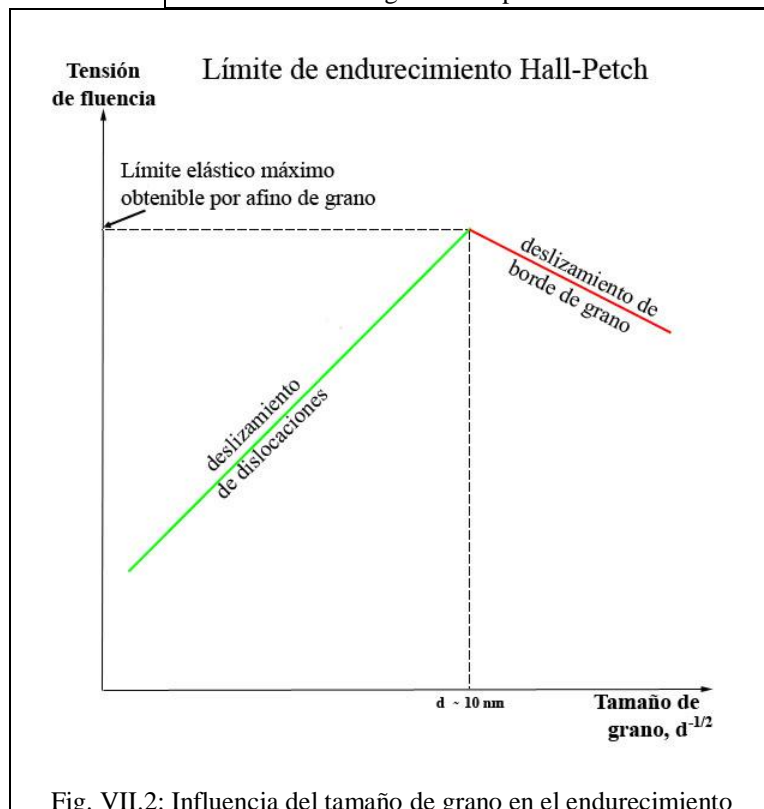


Fig. VII.2: Influencia del tamaño de grano en el endurecimiento

El borde de grano actúa como punto de fijación, impidiendo la propagación de las dislocaciones. Por un lado, la estructura reticular de los granos adyacentes difiere en la orientación, por lo que se requeriría más energía para cambiar de dirección de deslizamiento. Además, el límite de grano es una región desordenada con campos de tensión muy elevados. Cuando varias dislocaciones que se mueven en el sentido indicado en la Fig. VII.1 por efecto de un esfuerzo aplicado, se encuentran con esos campos elásticos y se detienen cada vez a mayor distancia provocando un apilamiento de las mismas. Esto aumenta la tensión interna acumulada y obstaculiza el inicio de la plasticidad, aumentando la resistencia a la fluencia del material.

La relación entre el tamaño de grano y la tensión de fluencia, está dada por la ecuación de Hall-Petch

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k_y}{\sqrt{d}}$$

donde σ_y es la tensión de fluencia, σ_0 es una constante del material relacionada con la tensión necesaria para iniciar el movimiento de las dislocaciones (o resistencia de la red cristalina al movimiento), k_y es el coeficiente de endurecimiento (constante para cada material), y d es el diámetro promedio de los granos.

No existen materiales infinitamente fuertes; este modo de endurecimiento tiene un límite. Los granos pueden variar aproximadamente entre 100 μm (granos grandes) y 1 μm (granos pequeños). Por debajo de este valor, el tamaño de las dislocaciones se aproxima al del grano; en uno de 10 nm sólo puede contenerse una o dos dislocaciones, evitándose el apilamiento. En este caso, como se observa en la Fig. VII.2, la tensión aplicada induce al deslizamiento de los bordes, resultando en una disminución de la resistencia del material.

VII.2. Deformación en frío

En la laminación, estirado y otros procesos de deformación en frío, aproximadamente el 90% de la energía aplicada se disipa como calor. El resto se almacena en la red cristalina aumentando así la energía interna entre 0,01 a 1,0 calorías/gramo, según el punto de fusión o el contenido de aleación en el material. La energía almacenada aumenta con la cantidad de deformación aplicada hasta alcanzar un valor de saturación, y es mayor cuando la temperatura de deformación es menor. Parte de este almacenamiento puede atribuirse a la formación de vacancias y parte a energía de maclado y de fallas de apilamiento, pero en su mayoría se debe a la generación e interacción de las dislocaciones. Su densidad aumenta de 10^6 a 10^{12} dislocaciones por centímetro cuadrado al pasar de un material totalmente recocido a uno severamente endurecido.

Por lo general, la dureza y el límite elástico aumentan con la deformación en frío. Los granos de un material deformado en frío tienden a alargarse y a adquirir una orientación cristalográfica preferente ("textura"). Si la deformación es elevada, la densidad disminuye ligeramente; al mismo tiempo disminuye la conductividad eléctrica y aumenta la expansión térmica (Fig. VII.3a). Además, produce un importante aumento en la reactividad química que conduce a una mayor velocidad de corrosión.

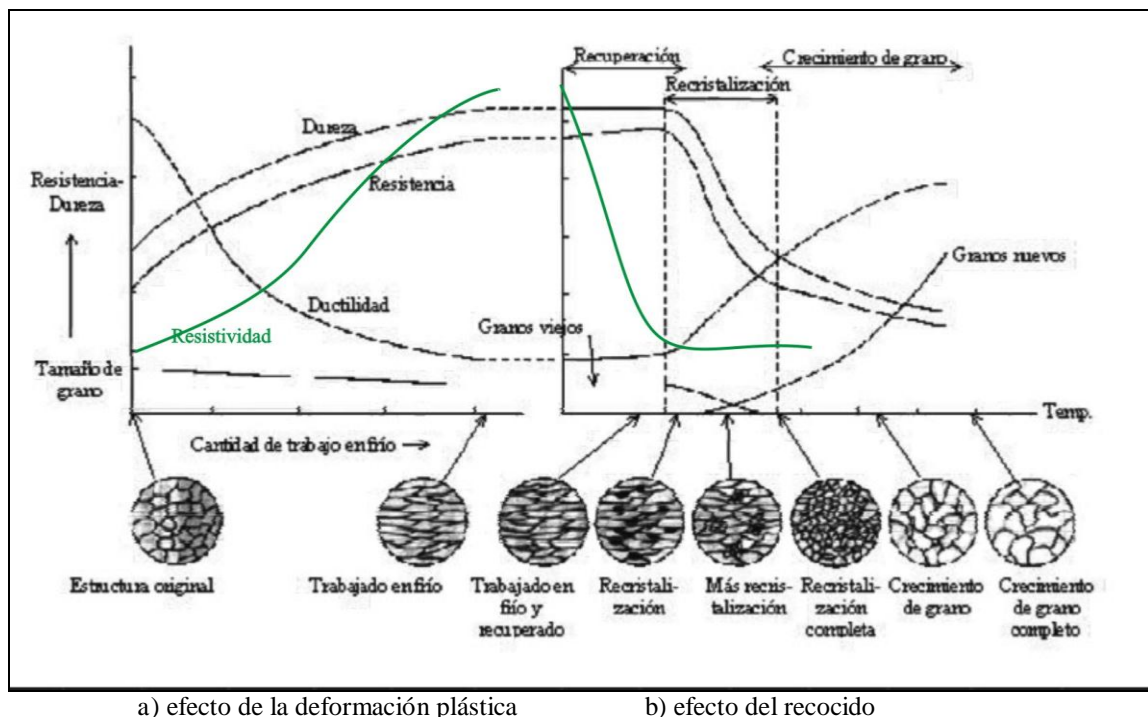


Fig. VII.3: Modificación de las propiedades durante la deformación y el recocido posterior

Los efectos nocivos de la deformación en frío pueden eliminarse por medio de un tratamiento térmico: **recocido de recristalización**. En este tratamiento se distinguen tres etapas: recuperación, recristalización y crecimiento de grano (Fig. VII.3b). Durante la recuperación no se observan cambios en la

estructura de los granos. La conductividad eléctrica se aproxima a la del metal recocido y los rayos X indican, sin lugar a dudas, la disminución de tensiones internas en la red cristalina. Esto explica por qué los tratamientos térmicos de recuperación tienen tanta aplicación industrial.

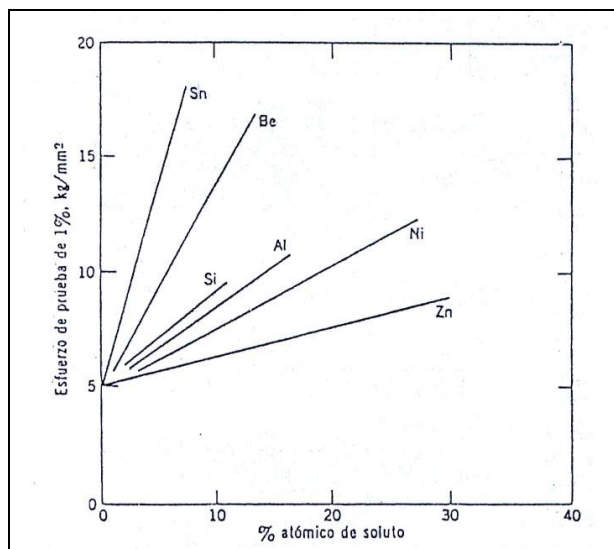
La fuerza promotora de los procesos de recuperación y recrystalización es la energía de deformación almacenada.

A una temperatura superior a la de recuperación, se inicia un proceso de sustitución de la estructura deformada, por granos totalmente libres de tensiones. Esto indica el comienzo de la recrystalización. Este valor se determina fácilmente por medios mecánicos ya que la dureza y la resistencia disminuyen muy rápidamente mientras que la ductilidad aumenta. Como es de esperar la densidad de dislocaciones disminuye también en forma apreciable. Un aumento de la temperatura de tratamiento térmico a niveles superiores a los del intervalo de recrystalización produce un aumento rápido en el tamaño de grano.

Desde un punto de vista práctico, la temperatura de recrystalización se define como aquella a la cual se obtiene una estructura de granos totalmente nueva (o bien, un 95% de granos recrystalizados) en un período de una hora. Normalmente se encuentra alrededor de 0,4 de la temperatura de fusión (en K) de la aleación.

VII.3. Endurecimiento por solutos

Un método común para aumentar la dureza y el límite elástico de un material, así como su velocidad de endurecimiento, es la aleación por soluciones sólidas. La fig. VII.4 indica el efecto de varios solutos en el



límite elástico del cobre (tensión convencional de 1%). La efectividad del soluto depende de la diferencia de tamaño con respecto al solvente, y del porcentaje agregado. Si el átomo de soluto es más grande que el del solvente, se inducen campos de compresión, mientras que si es más pequeño, son de tracción. La presencia de cualquiera de los dos obstruye el movimiento de las dislocaciones.

Fig. VII.4: Efecto de elementos aleantes sobre el límite elástico convencional (1%) para cobre policristalino a temperatura ambiente

VII.4. Endurecimiento por precipitación

En muchas aleaciones, incluyendo ciertos aceros, el principal mecanismo de endurecimiento disponible se basa en la posibilidad de fomentar el fenómeno de precipitación de forma adecuada.

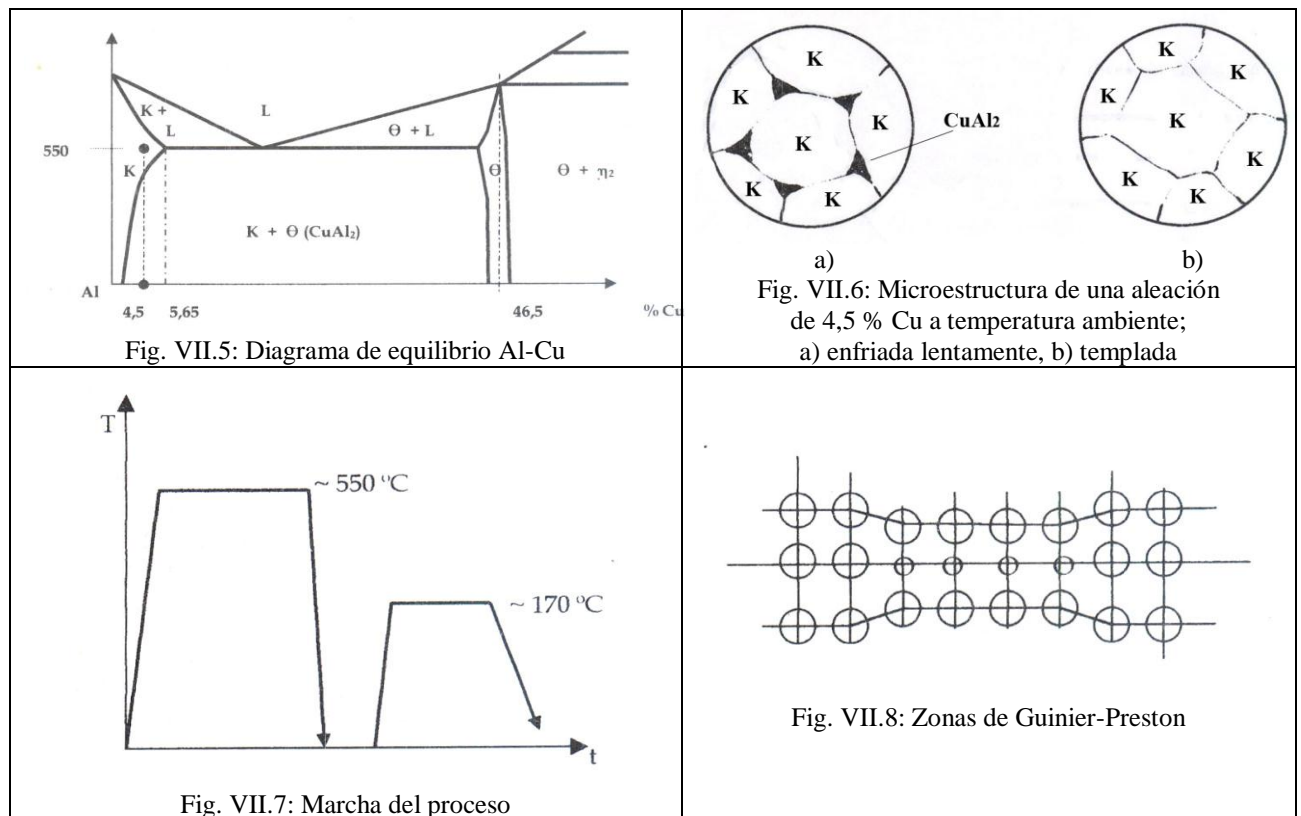
Un ejemplo típico se manifiesta en aleaciones de Al, cuya utilización en la industria aeronáutica es de capital importancia por su buena relación peso-resistencia, y que también se utiliza ampliamente en otros campos industriales. Se trata de aleaciones de Al, a la que se incorporan diversos elementos aleantes con la finalidad de generar una masa adecuada de precipitados, distribuidos homogéneamente en el interior de los granos de la aleación, de forma de alcanzar el máximo grado de endurecimiento posible.

Son aleaciones endurecibles por envejecimiento, de las que existen diversas marcas comerciales, siendo una de las más difundidas la que se conoce como "duraluminio". Los elementos aleantes incorporados, tales como Cu, Fe, Mg, Ti, Mn, etc., forman habitualmente compuestos con el Al, base de la aleación, o entre sí. Las piezas deseadas generalmente se procesan hasta obtener su geometría final, para luego ser sometidas al tratamiento de envejecimiento requerido para modificar sus propiedades. Contando con la composición adecuada y efectuando el tratamiento correcto, la dureza y resistencia de estas aleaciones se puede cuadruplicar respecto de esas mismas propiedades medidas antes del tratamiento.

A modo de ejemplo se analizará en el sistema Al-Cu (Fig. VII.5), el caso de una aleación de $\sim 4,5\%$ de Cu, que inicialmente se encuentra a temperatura ambiente en situación de equilibrio. En estas condiciones presentará una estructura como la de la Fig. VII.6a, con granos de la solución sólida **K** y el compuesto θ (CuAl_2) precipitado en bordes de grano.

El primer paso para obtener el endurecimiento por precipitación es denominado **disolución**, y consiste en elevar la temperatura hasta el campo monofásico correspondiente, en el diagrama 550°C , a fin de obtener, en primer lugar la disociación del compuesto θ y luego la solubilidad total en la solución sólida **K**, de todo el Cu procedente de la disociación. Entonces, a 550°C , y luego de transcurrido el tiempo necesario para que se completen las transformaciones aludidas, el aspecto de la aleación será el mostrado en la Fig. VII.6b. La aleación en equilibrio 550°C , es monofásica y con todo el Cu disuelto en la solución sólida **K**.

En estas condiciones, sometiéndola a un enfriamiento rápido que impida la difusión y por lo tanto, la precipitación de θ , resulta a temperatura ambiente la solución **K** sobresaturada en Cu. El sistema ahora no está en equilibrio y su posible evolución será la segregación del exceso de Cu, y la precipitación de θ . Esta precipitación debe ser controlada para obtener el objetivo buscado: precipitados en el interior de los granos, homogéneamente distribuidos y que cada uno constituya un obstáculo eficaz para el deslizamiento de las dislocaciones. En la Fig. VII.7 se propone realizar esta etapa de precipitación a aproximadamente 170°C . Puesto que la cantidad total de precipitado es fija (se puede calcular aplicando la ley de la palanca) la dureza máxima se obtendrá buscando un compromiso entre el tamaño, el número y la eficacia como obstáculo de las partículas. Para ello se hace necesario determinar los parámetros adecuados del tratamiento térmico (temperatura y tiempo).



Cuando se eleva la temperatura en la muestra monofásica sobresaturada en Cu, comienzan a actuar los mecanismos de precipitación. En este caso, lo primero que se detecta es la aparición de las llamadas Zonas de Guinier-Preston, constituidas por una deposición de iones de Cu sobre un plano cristalográfico, conformando un disco de pocas decenas de Å de diámetro. Como el ion Cu es de menor diámetro que el de aluminio, la presencia de estas zonas genera en la red una distorsión (Fig. VII.8), que provoca un suave pero creciente endurecimiento a medida que aumenta su número, y van creciendo y perdiendo coherencia entre las redes cristalinas.

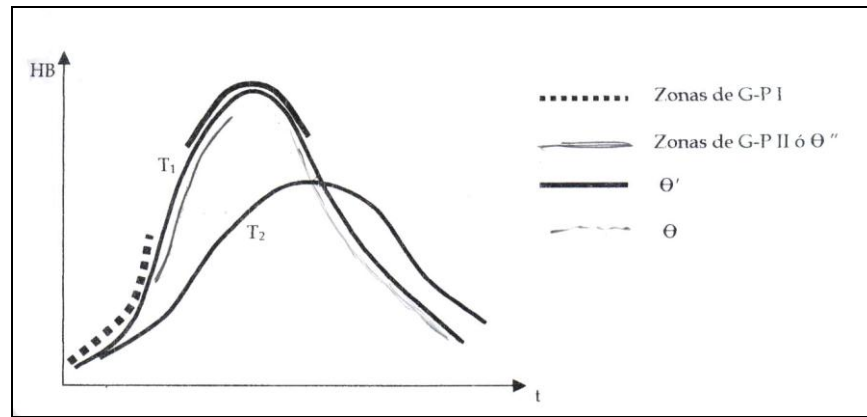


Fig. VII.9: Dureza obtenida para diferentes temperaturas y tiempos de tratamiento de precipitación.

En la Fig. VII.9 se han graficado curvas de dureza en función del tiempo de permanencia a la temperatura. Cada una de ellas se traza tomando un número adecuado de muestras, colocándolas en un horno a la temperatura seleccionada, T_1 por ejemplo, y retirándolas a intervalos de tiempo predeterminados. Se efectúa un ensayo de dureza en cada muestra y, con la cifra obtenida y los tiempos de permanencia a temperatura, se grafica la curva. Como se ha indicado precedentemente, al comienzo del tratamiento se observa el incremento de dureza debido a la presencia de las zonas de Guinier-Preston (G-P I) indicándose sobre la curva mediante un trazo de puntos.

Cuando el proceso prosigue, se continúan agregando iones Cu a las zonas; la composición se aproxima a la que presentará el precipitado final (CuAl_2) y adquiere volumen. El sector aun tiene la red del aluminio, por lo que no se ha producido todavía el precipitado, denominándose Zonas de G-P II o Θ'' . El correspondiente tramo de la curva de dureza se ha señalado mediante un trazo continuo gris.

Al aumentar el tiempo, la etapa siguiente es la formación del precipitado CuAl_2 , que implica la adopción del tipo de red que le es propio, y es semicoherente. Es Θ' , indicándose su presencia con trazo continuo negro. Como se observa en la curva, su presencia provoca el endurecimiento máximo.

Prolongando la permanencia de las muestras a la temperatura T_1 el precipitado continúa creciendo, perdiendo la coherencia debido a su tamaño. Dado que la cantidad total de precipitado que se puede obtener es fija, al crecer algunos, otros desaparecen, disminuyendo el número total de partículas. La presencia de Θ , indicada en la curva por medio de un trazo de puntos gris, conduce generalmente a una disminución de la dureza, que será tanto mayor cuanto mayor sea el tamaño alcanzado por el precipitado.

Como se observa en la curva trazada para T_1 , la extensión asociada a la misma de cada tipo de partícula no tiene un límite definido, además debe puntualizarse que según sea la temperatura elegida para el proceso de precipitación, alguna de las etapas descriptas puede no presentarse. La duración de la precipitación puede ser de varias horas, variando el tiempo en función de la composición específica de una aleación particular.

En los casos en que es necesario determinar los parámetros temperatura y tiempo para el tratamiento de un lote grande de piezas, es recomendable el trazado experimental de curvas de dureza a distintas temperaturas, lo que permite determinar para cada una el tiempo asociado a los máximos de dureza, el valor de ésta y consecuentemente estar en condiciones de adoptar la solución más conveniente desde el punto de vista técnico y económico.

Para las aleaciones de aluminio normalizadas, también se hayan standarizados los tratamientos térmicos correspondientes.

VII.5. Transformación martensítica

La transformación martensítica es una reacción por cizallamiento que ocurre sin difusión de materia, y se presenta en sistemas en los cuales existe una transformación invariante, controlada por difusión, que puede suprimirse por enfriamiento rápido. La fase martensítica se forma a partir de la fase de alta temperatura, la cual es retenida a temperaturas inferiores a la de equilibrio de la transformación invariante. Estas reacciones representan una tendencia en el sistema a formar una estructura cristalina que se aproxime a la del equilibrio.

Una muestra de martensita vista al microscopio aparece como placas lenticulares que dividen los granos de la matriz; estas partículas se tocan, mas nunca se cruzan una a otra, como se mostró en la Fig. V.6. La forma lenticular hace mínima la distorsión en la matriz que produjo la placa martensítica.

Otra característica de la reacción martensítica es la gran velocidad de crecimiento de las placas; casi un tercio de la velocidad del sonido. Esto indica que la energía de activación para el crecimiento de una placa es muy baja y, por lo tanto, es la energía de nucleación la que determina la cantidad de martensita formada bajo una condición determinada. La martensita empieza a formarse cuando la fase original se enfría por debajo de la temperatura crítica M_s , y la transformación termina a la temperatura inferior, M_f . Al disminuir la temperatura por abajo de M_s , aumenta la fuerza promotora para la transformación, con lo cual se incrementa la formación de núcleos que pueden crecer en ese momento determinado. La deformación mecánica promueve la formación de martensita a temperaturas superiores a M_s .

La transformación martensítica se presenta en un gran número de aleaciones entre las que se incluyen Fe-C, Fe-Ni, Fe-Ni-C, Fe-Mn, Cu-Zn, Au-Cd, y en algunos metales puros como Li, Zr, Co. **Pero sólo produce endurecimiento en los aceros con contenido de carbono superior al 0,3 %.**