

ENDURECIMIENTO DE ALEACIONES

● Endurecimiento por solución sólida

Tenemos dos mecanismos fundamentales.

[A] Distorsión de la red

La presencia de partículas de soluto genera distorsiones locales de la red por diferencias de tamaño, que llevan asociadas campos de tensiones. Estas tensiones interactúan con los campos de tensiones asociados a las dislocaciones, que producen la aparición de fuerzas, entorpecimiento del movimiento y el consiguiente endurecimiento.

- Átomos en sustitución: los diámetros de soluto y disolvente son diferentes, y en función de la magnitud de esa diferencia se generarán tensiones de mayor o menor intensidad.

• soluto mayor que disolvente: los átomos de alrededor han de desplazarse para que quepa, con lo que han de salirse de su posición de equilibrio, creando un campo de compresión

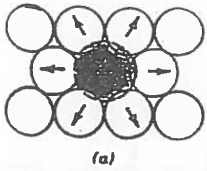
• soluto menor que disolvente: los átomos de disolvente también se desplazan de su posición de equilibrio, tratando de llenar el hueco que no termina de cubrir el soluto al ser de menor tamaño \Rightarrow campo de tracción

\hookrightarrow se generan tensiones normales en cualquier caso

Por la forma del campo de tensiones generado (t. normales) interaccionan con las dislocaciones en pista (con las helicoidales poco o nada)

- Átomos intersticiales. cuando el soluto se cobra en el hueco de unos átomos se generan unas tensiones locales muy grandes (mayores en general que las que se producen por sustitución). Además, no sólo se producen tensiones normales (generalmente de compresión, pues tratan de meterse donde no cabe) si no también de cortadura. se produce, por tanto, una fuerte interacción con las dislocaciones en pista pero también con las helicoidales. Esta forma es mucho más efectiva que la sustitución, incluso con pequeñas cantidades de soluto; tanto, que generalmente no se emplean, pues producen demasiada fragilidad (frenan tantísimo las dislocaciones que las impide moverse!). Esta fragilidad generada por el endurecimiento, puede "amejorarse" mediante el temple, que ya veremos, un segundo tratamiento necesario para poder manejar el material.

↑ cantidad soluto : ↑ campo tensiones → mayor endurecimiento
↑ diferencia tamaños: " "



sustitución:
soluto > disolvente
→ COMPRESIÓN

ENDURECIMIENTO POR
SOLUCIÓN SÓLIDA

11/80

Distorsión de la red

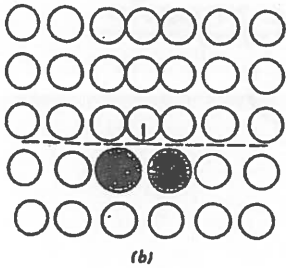
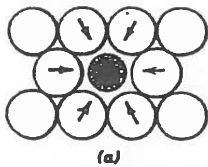


Figure 7.18 (a) Representation of compressive strains imposed on host atoms by a larger substitutional impurity atom. (b) Possible locations of larger impurity atoms relative to an edge dislocation such that there is partial cancellation of impurity-dislocation lattice strains.



sustitución:
soluto < disolvente
→ TRACCIÓN

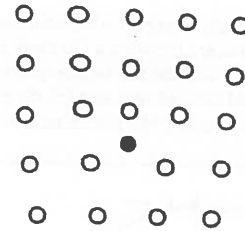


Fig. 6.1 a. Interstitial atom in a dislocation.

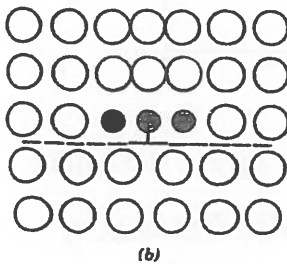
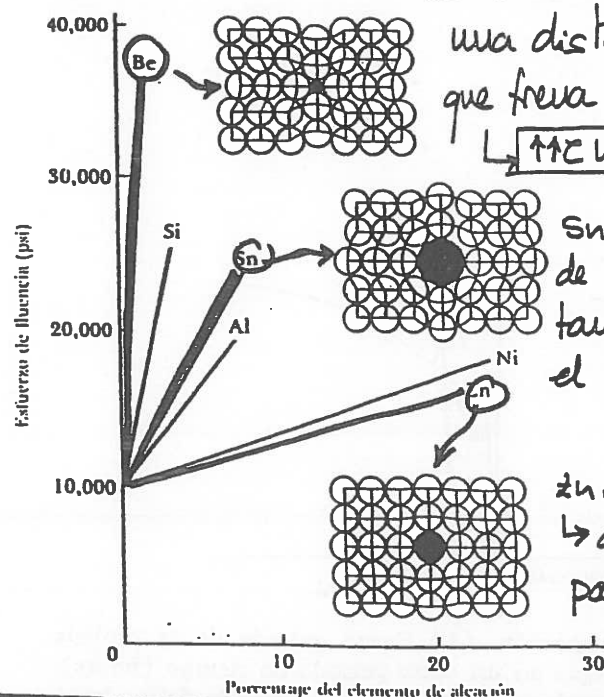


Figure 7.17 (a) Representation of tensile lattice strains imposed on host atoms by a smaller substitutional impurity atom. (b) Possible locations of smaller impurity atoms relative to an edge dislocation such that there is partial cancellation of impurity-dislocation lattice strains.



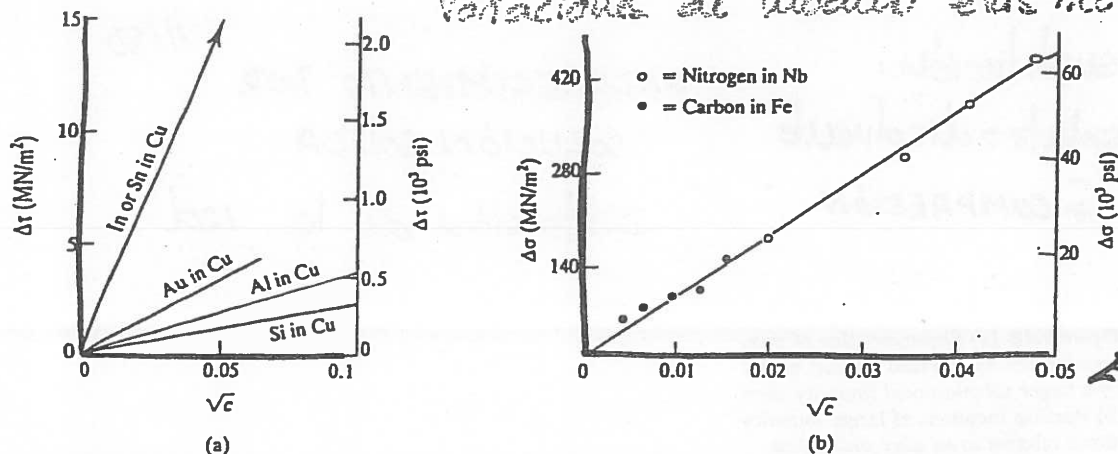
Be: átomo muy pequeño; genera una distorsión enorme en la red que frena mucho las disloc. → ↑↑↑ necesidad

Sn: átomo mayor que el de disol. (Cu), pero no hay tanta diferencia como con el Be (↑↑ pero no ↑↑↑)

Zn: tamaño similar al Cu → distorsión poco, frena poco ⇒ endurece poco

FIG. 8-12 Efecto de varios elementos de aleación en el esfuerzo de fluencia del cobre. Los átomos de níquel y de zinc son aproximadamente del mismo tamaño que los átomos de cobre, pero los átomos de berilio y de estaño tienen tamaños muy diferentes a los átomos de cobre. Incrementando unión la diferencia de tamaño atómico como el elemento de aleación se incrementa el endurecimiento por solución sólida.

Variaciones de módulo elástico.



Ventajoso
sobre todo para
c pequeño

FIGURE 5.14

The $c^{1/2}$ dependence of solid-solution hardening is verified for (a) the increase of the critical resolved shear stress for a Cu alloy single crystal hardened by substitutional atoms (spherical distortions) and for the tensile yield stress increase due to (b) interstitial atoms in Fe and Nb (tetragonal distortions) and (c) divalent Ca ions in NaCl (tetragonal distortion). Tetragonal distortions harden the lattice to a much greater degree than do spherical ones.

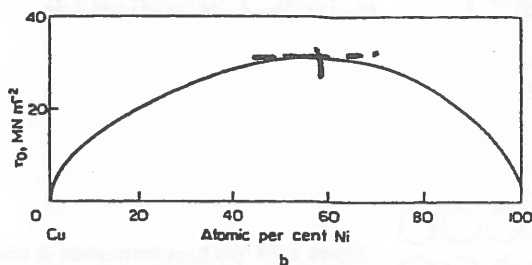
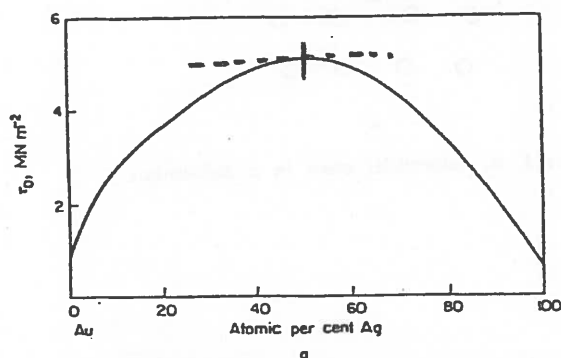


Fig. 6.9 Critical shear stresses of solid solution crystals. a, Critical shear stress of Au-Ag solid solution crystals. (After Sachs and Weerts, 1930, *Z. Phys.*, 62, 473). b, Critical shear stress of Cu-Ni solid solution crystals. (After Osswald, 1933, *Z. Phys.*, 83, 55)

Por sustitución. ~ 50% : máximo
endurecimiento
por sustitución.

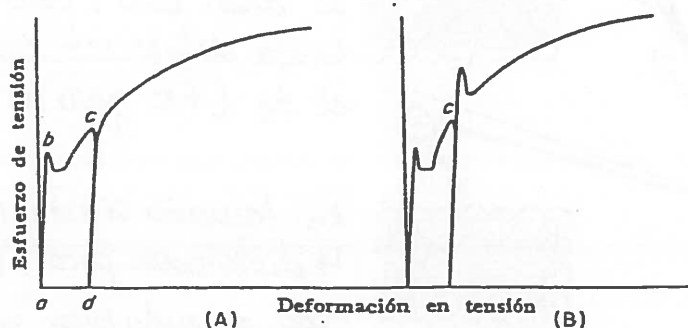
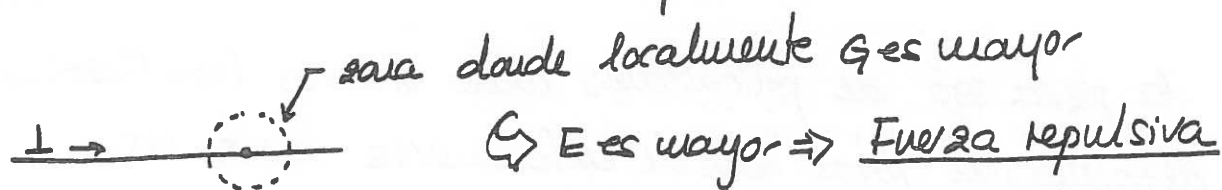


FIG. 8.9. Envejecimiento por deformación. (A) Carga quitada de la probeta en el punto c y probeta vuelta a cargar en un corto periodo de tiempo (horas). (B) Carga quitada en el punto c y probeta vuelta a cargar después de un largo periodo de tiempo (meses)

B) Variaciones de módulo elástico

Cuando quitamos un átomo de la red, y ponemos otro diferente, las fuerzas interatómicas cambian, luego cambia el módulo elástico local, G es diferente $\Rightarrow E = \alpha G b^2$ es diferente, y la dislocación ha de cambiar su energía para pasar.



Si el soluto eleva $G \rightarrow$ fuerza repulsiva

Si el soluto baja G , cuando la dislocación se acerca, va a "notar" una fuerza atractiva, pues una menor energía es bueno para ella termodinámicamente.

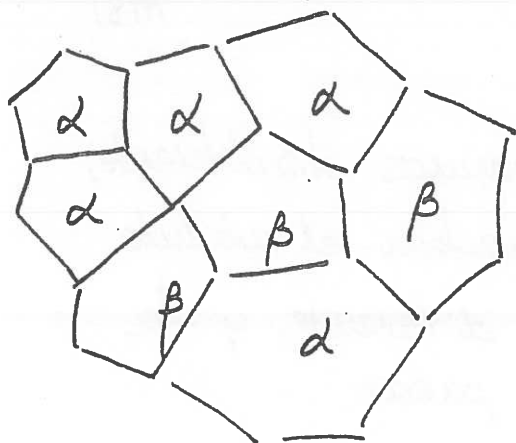
\rightarrow En general, producen un frenado significativo de las dislocaciones, aumentando al hacerlo la cantidad de soluto. Para pequeñas proporciones de soluto:

$$\Delta R_p = A \cdot \sqrt{c}$$

$c \equiv$ concentración soluto

• Endurecimiento por segunda fase

Cuando tenemos una mezcla de dos fases, en una de ellas se moverán mejor las dislocaciones (la que mantiene la red del metal original) y en la otra peor



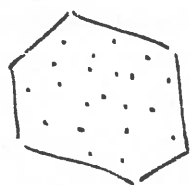
$\alpha \rightarrow$ misma fase metal
 $\beta \rightarrow$ la que hemos metido para que sea más dura: por ella el movimiento de las dislocaciones es más complicado

Como la pieza será de policristales, como vimos (Von Mises...) para la deformación total han de deformarse tanto los cristales de α como los de β , y como en este último es más complicado, aunque por α puedan moverse, no se alcanzará el límite elástico hasta que no se muevan por β , de manera que aumenta el límite elástico.

Este comportamiento depende mucho de cómo se distribuyan las fases; no es lo mismo que sea aleatorio, como hemos dibujado, a que sea matriz-disperso, pues será completamente diferente si la matriz es la fase dura o la blanda.

La mejor combinación de propiedades se consigue con la fase matriz la más deformable, blanda, y la fase disperso la más dura.

Un caso especial se presenta cuando la segunda fase precipita finamente dentro de los cristales de la matriz, obteniéndose el denominado endurecimiento por precipitación.



muchas partículas pequeñas dispersas en la matriz.

● Endurecimiento por precipitación

Este es un sistema muy eficaz para conseguir buenas propiedades, grandes niveles de dureza y límite elástico sin perder demasiada plasticidad. Consiste básicamente en introducir partículas duras, de tamaño muy pequeño, en la matriz del material a endurecer, el blando:

- La matriz es blanda, de forma que permite el movimiento de dislocaciones
- Los precipitados, duros, entorpecen ese movimiento

Controlando el tipo, cantidad y tamaño de precipitados se pueden variar mucho las propiedades. Se emplean, además, tratamientos térmicos para alcanzar la dispersión óptima y mejorar aún más las propiedades

El comportamiento de una dislocación en movimiento depende mucho de cómo sea la relación entre las redes de la matriz y las partículas. Estas pueden ser:

- Partículas coherentes: tienen red análoga a la matriz y con su misma orientación; existe una continuidad cristalográfica entre planos y direcciones a través de la interfase. Aunque la red y la orientación sean iguales, no quiere decir que la distancia interatómica sea la misma, generalmente no lo será!

. Partículas incoherentes: la matriz y las partículas tienen redes (o parámetros de red) diferentes o diferentemente orientadas, no existiendo conexión alguna entre planos y direcciones cristalográficas.

. Partículas semicoherentes: redes parcialmente semejantes con continuidad de planos y direcciones sólo en algunas zonas de la interfase.

Cuando una dislocación que desliza se encuentra con un precipitado puede:

- Atravesarlo internamente (aisallándolo)
- Esquivarlo sin atravesarlo.

Si la partícula es coherente, la dislocación puede elegir entre ambos casos (el plano por el que viene la dislocación tiene continuidad, luego puede seguir por él, lo hará o no, pero tiene esa opción) y se decantará por el que precise menor esfuerzo. Si el precipitado es pequeño suele atravesarlo, si es grande suele esquivarlo.

Sin embargo, si la partícula es incoherente, nunca podrá pasar la dislocación por dentro (no existe continuidad de planos), luego deberá esquivarla.

En cualquier caso, la presencia del precipitado supone un freno a la dislocación.

ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACIÓN

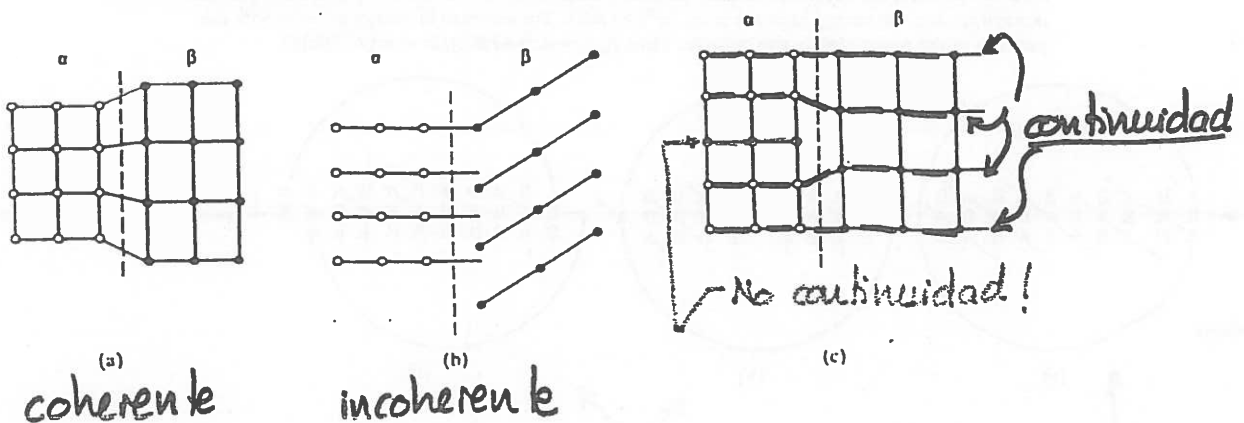
→ Tipos de precipitados

Según sea la relación entre las redes de la matriz y las partículas, éstas pueden ser

- partículas coherentes tienen red análoga a la matriz y con su misma orientación. Existe una continuidad cristalográfica entre planos y direcciones a través de la entrecara.
- partículas incoherentes la matriz y las partículas tienen redes (o parámetros de red) diferentes o diferentemente orientadas, no existiendo conexión alguna entre planos y direcciones cristalográficas.
- partículas semicoherentes: Redes parcialmente semejantes con continuidad de planos y direcciones sólo en algunas zonas de la entrecara.

FIGURE 5.17

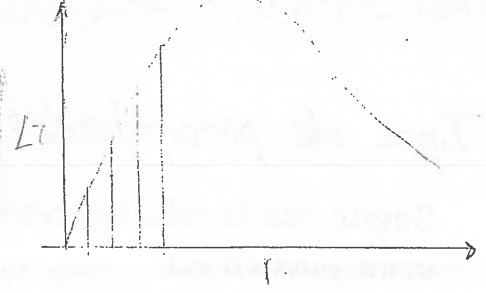
Three types of interphase boundaries (IPBs). In (a) a coherent or ordered boundary is formed between α and β phases. The atoms match up, one to one, along an IPB. Owing to differences in lattice parameters between the phases, a coherency strain energy accompanies such a boundary. In (b) a fully disordered IPB is shown. Here, there are no coherency strains. A dislocation can penetrate an ordered IPB, but not a disordered one. An intermediate type of boundary (a partially coherent one) is shown in (c). Here, coherency strains are relieved by the periodic introduction of dislocations along the IPB.



MECANISMOS DE ENDURECIMIENTO EN PARTICULAS CIZALLABLES.

$$\Delta\tau_c = K \cdot \sqrt{f \cdot r}$$

coherente



aumento de la superficie del precipitado al entrar la dislocación

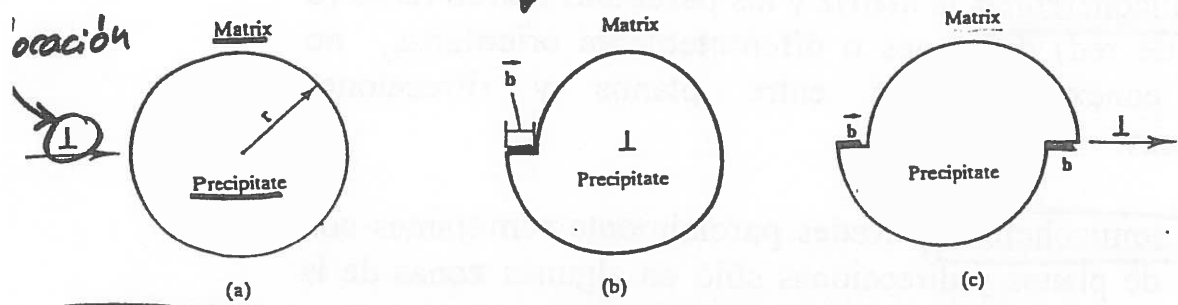
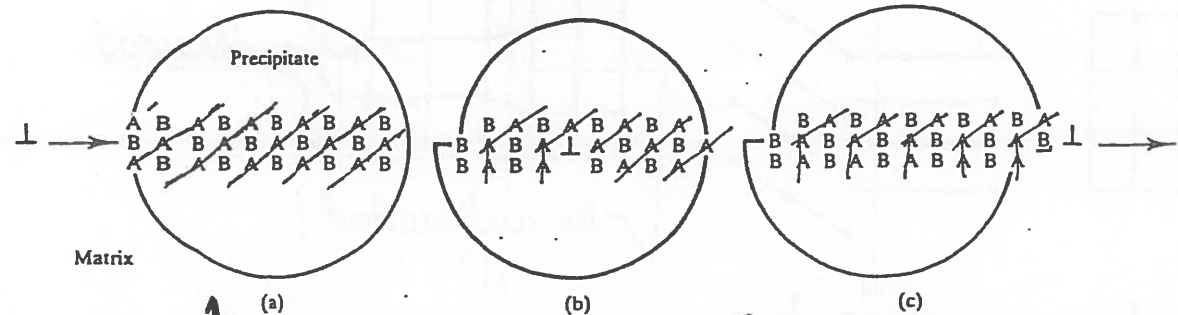


FIGURE 5.18 View of an edge dislocation penetrating a deformable precipitate. (a) The dislocation is approaching the precipitate. (b) It is within the precipitate and an offset, b of the upper half of the precipitate with respect to the lower half accompanies the dislocation entering the precipitate. (c) A similar offset is effected when the dislocation reenters the matrix. The complete transit is accompanied by creation of matrix-precipitate surface area of approximate magnitude $2\pi rb$.

FIGURE 5.20 A view of an edge dislocation penetrating an ordered precipitate (the crystal structure of the precipitate is simple cubic and its composition is AB). In (a) the dislocation has not yet entered the precipitate. In (b) it is partially through. Slip in the precipitate is accompanied by the formation of an antiphase domain boundary (A-A and B-B bonds) across the slip plane. After the dislocation exits the particle, the antiphase domain surface occupies the whole of the slip plane area of the precipitate and the energy increase is ca. $\pi r^2(APBE)$. The increase in energy is linear with the position of the dislocation in the particle. Thus $F_{max} = \pi r^2(APBE)/2r = \pi r(APBE)/2$.



red del precipitado ordenada

se desordena: gasto energético.

Tenemos hasta 4 mecanismos responsables del frenado de una dislocación por parte de partículas coherentes, es decir, mecanismos de endurecimiento en partículas cizallables:

- Distorsión de la red en la interfaz. Alrededor de la partícula precipitada, hay una masaria distorsión para acoplar las dos redes que genera un campo de tensiones local. Cuando se acerca la dislocación, se produce una interacción entre esos dos campos de tensiones, luego si quiere pasar, la dislocación habrá de vencerla.
- Al cizallarse, aumenta la superficie → energía adicional. Cuando la dislocación ha entrado en la partícula, para desplazarse ha de ir moviendo átomos, de manera que aumenta la superficie total de precipitado; aumenta, por tanto la energía acumulada. he "gastado" una energía adicional (ver fig 5.18 - b)
- Los precipitados tienen un módulo elástico mayor, por lo general, que el del metal, luego, al igual que ocurre en el caso de la solución sólida, he tenido que hacer "esfuerzo adicional".
- Si la partícula tiene una red ordenada, cuando pase la dislocación se va a desordenar lo que supone un gasto de energía extra.

Estos son los cuatro mecanismos de frenado del precipitado (aunque el último se da menos), que provocan que a la dislocación le cueste mucho atravesarla.

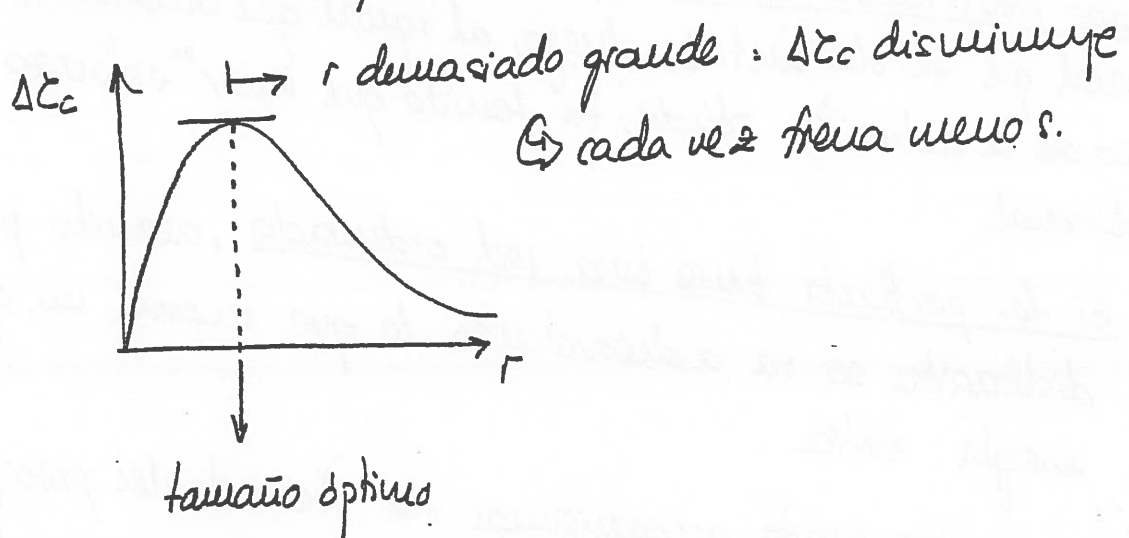
la tensión adicional precisa para que las dislocaciones superen una distribución de precipitados es:

$$\Delta\sigma_c = k \cdot \sqrt{f \cdot r}$$

k = constante que depende del precipitado
 f = fracción de precipitado (cuanto hay: 2% $\rightarrow f = 0.02$)
 r = radio del precipitado

↪ Fórmula válida para valores de f y r pequeños

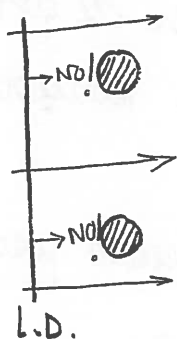
• Para un mismo valor de f , si r aumenta, la dislocación se frena más, pero si es muy grande, significa que hay pocos precipitados, luego muchas dislocaciones no los van a encontrar en su camino. Sin embargo, si r es demasiado pequeño, no van a hacer nada, tendremos que elegir una solución de compromiso.



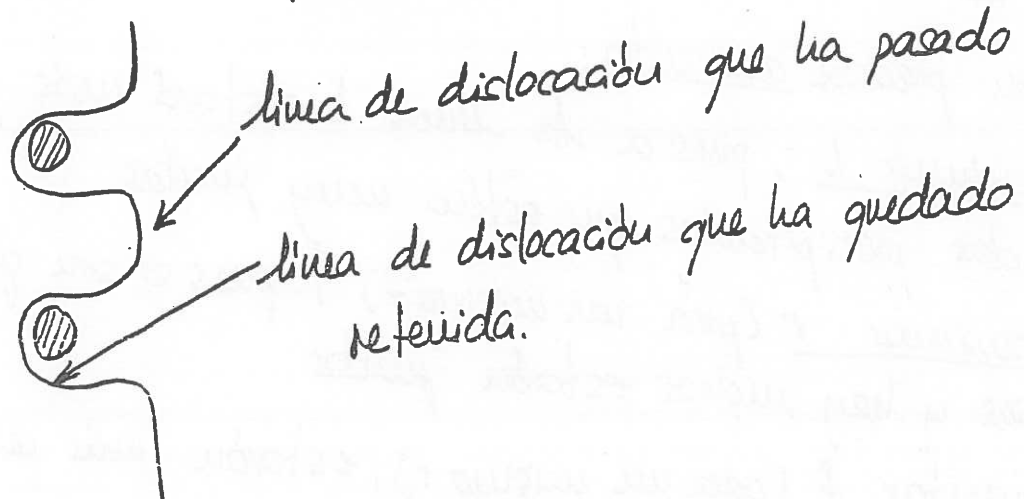
→ Alternativa: que la dislocación esquive el precipitado (si es incoherente no le queda otra!). Puede hacerlo de las siguientes formas.

- Mediante deslizamiento cruzado, aunque, como vimos, sólo accesible a dislocaciones helicoidales.
- Mediante trepado, para dislocaciones en pista a alta T.
- Formando un bucle alrededor: mecanismo de Orowan.

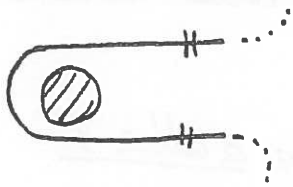
El mecanismo de Orowan es en general el primero que "intenta" la dislocación a baja T, y el proceso se ve muy bien en la figura 5.23



la dislocación, al encontrarse con un precipitado, lo primero que va a intentar es pasar como si no estuviera. Hay portes que evidentemente no van a poder, pero la línea que queda entre medias de los precipitados sí puede pasar, en principio

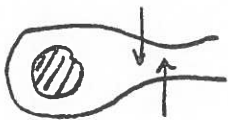


Si aplicamos una tensión mayor, la línea de dislocación se va a quedar enganchada en el precipitado, por el resto avanza, tirando de esta zona.



va a llegar un momento en que los tramos de línea que rodean al precipitado van a quedar paralelos, en el mismo plano, y son del mismo tipo y sentidos opuestos

⇒ se va a producir una fuerza de atracción que va a terminar con la autodestrucción:



Para que esto ocurra es necesaria una tensión de corte muy grande; la tensión adicional para formar bucles alrededor de los precipitados es

$$\Delta\sigma = \frac{k}{L-2r} = \frac{k' \cdot \sqrt{f}}{r}$$

L = distancia entre precipitados en el plano.

la tensión precisa aumentar:

- Al disminuir L , pues a la línea le costará más pasar entre dos precipitados que estén muy juntos
- Al disminuir r (para un mismo f), pues si son granos pequeños y hay muchos estarán juntos
- Al aumentar f (para un mismo r); estarán más cerca!

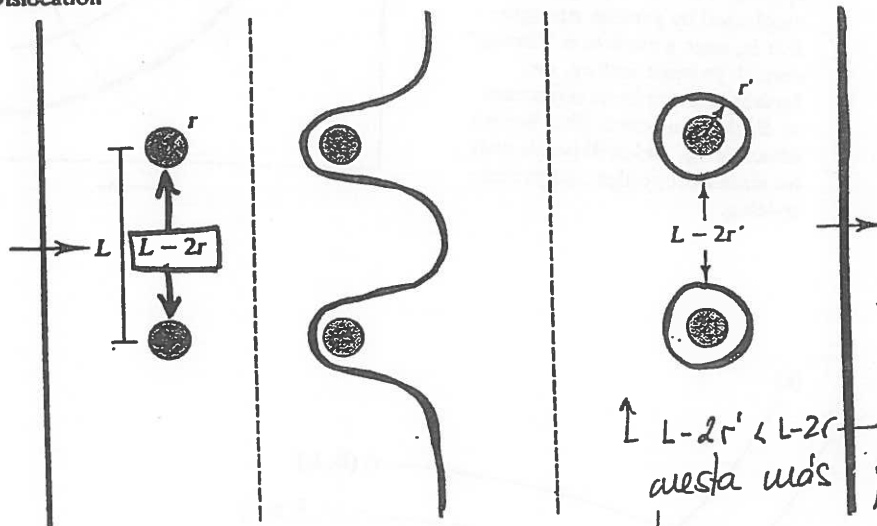
A DISLOCACIÓN ESQUIVA EL PRECIPITADO

$$\Delta\tau = \frac{K_1}{L - 2r} = \frac{K_2 \cdot \sqrt{f}}{r}$$

FIGURE 5.23

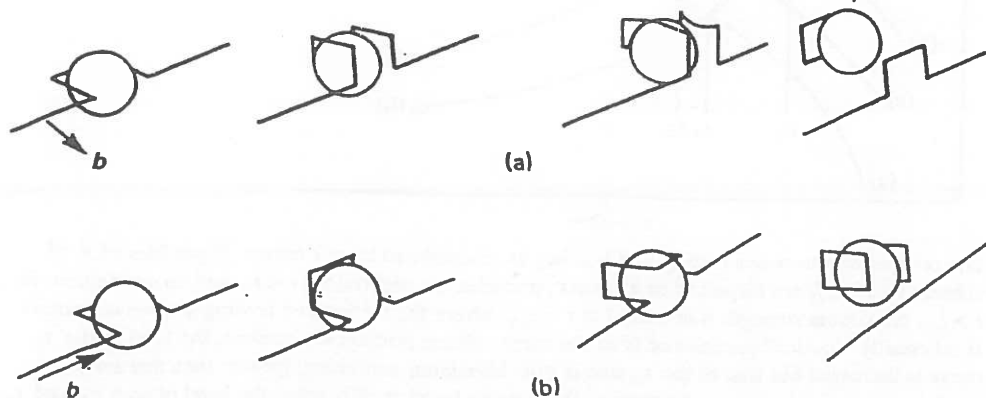
(a) A view looking down on a slip plane as a dislocation approaches nondeformable particles. (b) The dislocation bows around the particles ($\phi_c \approx 0$); the stress required to cause bypassing is inversely proportional to the particle spacing ($L - 2r$), where r is the radius of the particle on the slip plane). (c) Dislocation loops encircle the particles after the bypass operation. A subsequent dislocation would have to be extruded between the loops. Thus, the effective particle spacing for the second dislocation is reduced to $(L - 2r')$, and the bowing stress for this dislocation will be greater than for the first one.

Dislocation



(a)

(b)



(a)

(b)

Figure 11.11 Cross-slip of (a) edge, (b) screw dislocation over a particle producing prismatic loops in the process

FIGURE 5.21

la dislocación
traviesa el
recipitado

Schematic of the stress required for dislocations to cut through precipitates as a function of the particle size. The stress increases approximately with $r^{1/2}$ at small r . However, for a fixed particle volume fraction, the cutting stress decreases at larger values of r owing to an increase in the spacing of the particles. The overall level of the τ_c - r curve is increased by increases in either the inherent particle strength or the particle volume fraction.

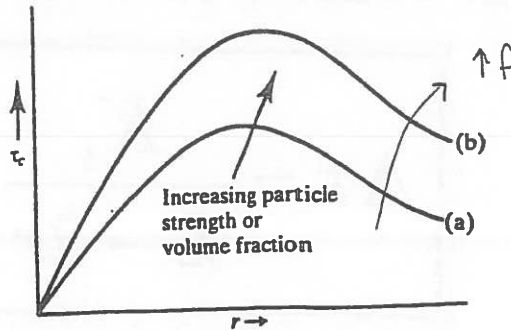


FIGURE 5.24

la dislocación
supera el precipi-
tado por el meca-
nismo de Orowan

The bowing stress-particle size relationship. For a fixed particle volume fraction, τ_B decreases with increasing r as this is accompanied by an increase in the particle spacing. Increasing f increases the overall level of the curve as a result of a finer particle spacing. The level of τ_B is unaffected by particle strength; that is, once a particle is "strong" enough to resist cutting, any further increase in its resistance to dislocation penetration has no effect on τ_B , which depends only on matrix properties and particle spacing.

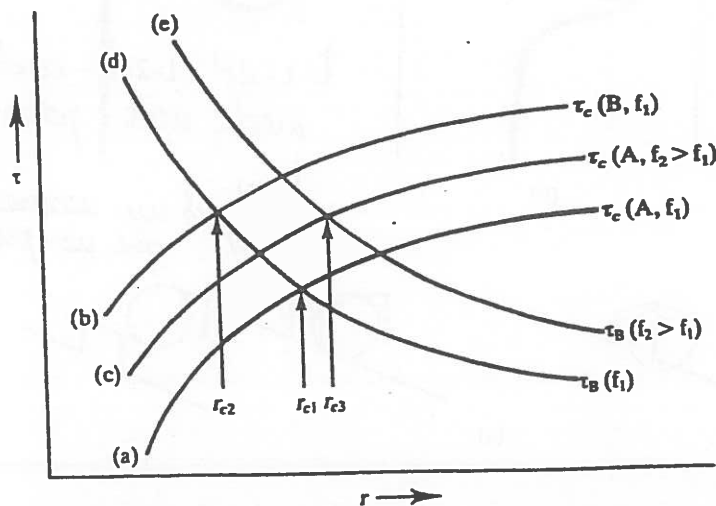
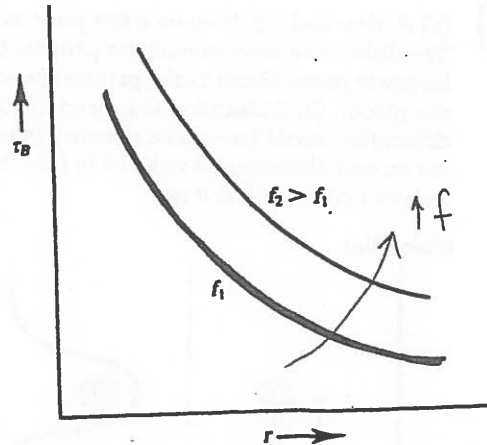
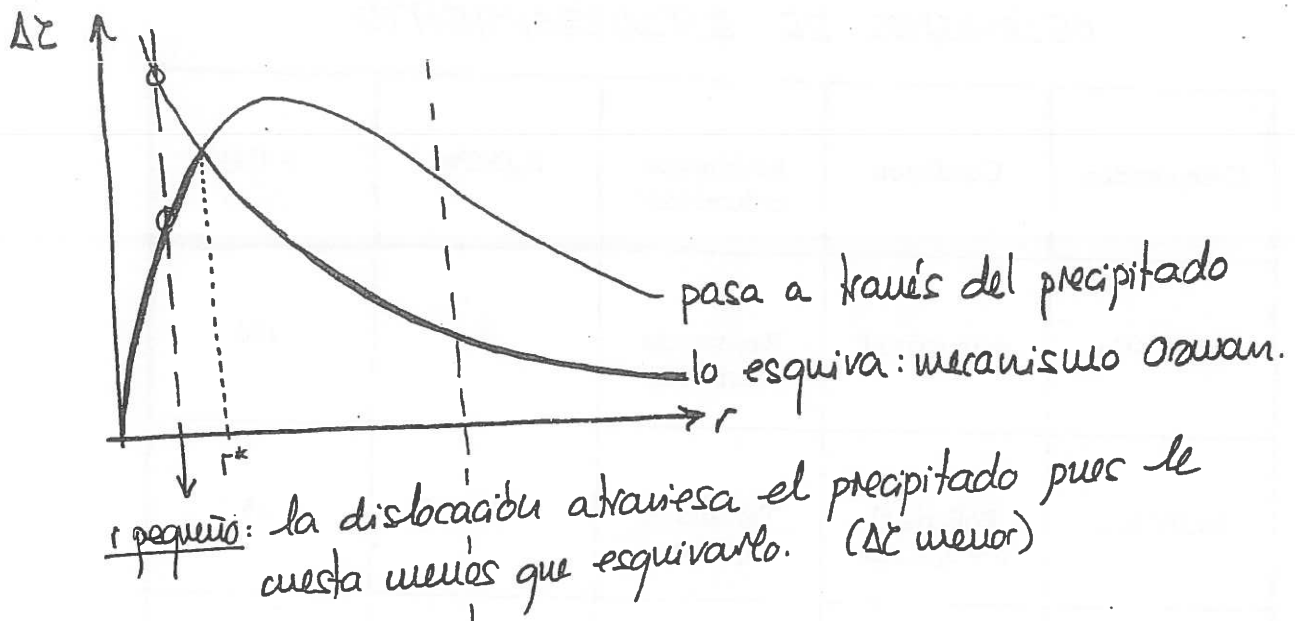


FIGURE 5.25

The competition between cutting and bowing as schematized by τ - r curves. If particles of A of volume fraction f_1 are dispersed in a matrix, particles are sheared for $r < r_{c1}$ and do not deform for $r > r_{c1}$. Maximum strength is obtained at $r = r_{c1}$, where the cutting and bowing stresses are equal. If inherently "harder" particles of B of the same volume fraction are present, the level of the τ_c curve is increased but that of the τ_B one is not. Maximum hardening, greater than that for A particles, accrues at $r_{c2} < r_{c1}$. Increasing the volume fraction of A raises the level of both τ_B and τ_c and the maximum hardness. The latter is obtained at r_{c3} , which may be either less than or greater than r_{c1} , depending on the shape of the τ_c - r curves.

Curves: (a) $\tau_c(A; f = f_1)$; (b) $\tau_c(B; f = f_1)$; (c) $\tau_c(A; f_2 > f_1)$; (d) $\tau_B(f = f_1)$; (e) $\tau_B(f = f_2)$.



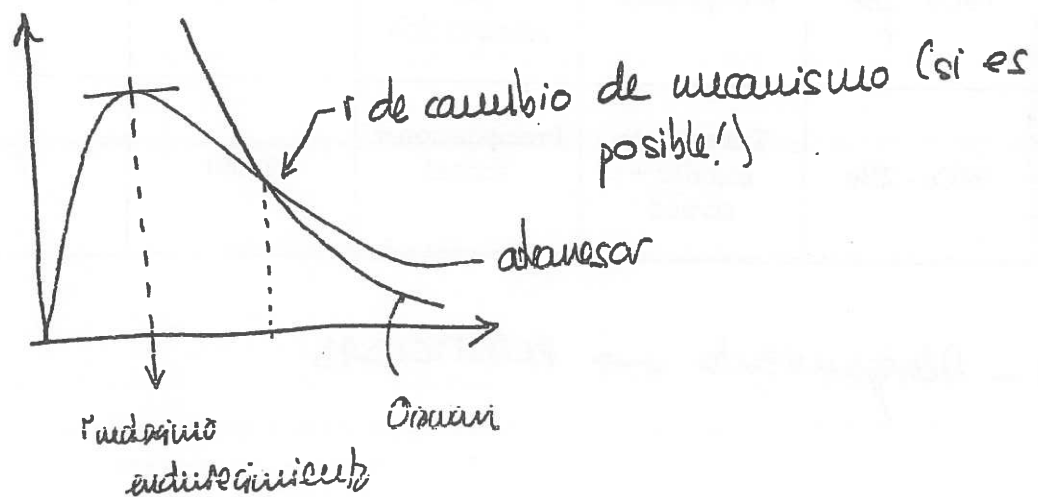
r grande: lo esquiva $\rightarrow \Delta G$ menor

r^* : r que produce el máximo endurecimiento - tamaño crítico.

\uparrow máximo frenado.

$\left\{ \begin{array}{l} r < r^* \rightarrow \text{atraviesa} \\ r > r^* \rightarrow \text{esquiva} \end{array} \right.$

\rightarrow Mucha ojo! no siempre el máximo endurecimiento se produce en el caso de ambas curvas; si por ejemplo r^* es mayor que el r del ^{máximo} extremo de la curva de paso a través, ya no será el de máximo endurecimiento! :



**TABLA COMPARATIVA DE LOS EFECTOS DE LOS DISTINTOS
MECANISMOS DE ENDURECIMIENTO**

	Composición	Condición	Mecanismo endurecedor	R_p (MPa)	A (%) (Plasticidad)
(1)	99,99%Cu	monocristal	Resistencia intrínseca	10	100
(2)	99,99%Cu	Policristal $d = 0,01\text{mm}$	Tamaño de grano	60	55
(3)	99,99%Cu	Deformado en frío	acritud	325	4
(4)	75Cu - 25Ni ↑	Recocido	Solución sólida	140	40
(5)	75Cu - 25Ni ↑	Deformado en frío	Acritud + solución sólida	390	15
(6)	98Cu - 2Be ↑	Solución	Solución sólida	185	45
(7)	98Cu - 2Be ↑	Tratamiento de precipitación	Endurecimiento por precipitación	1.100	5
(8)	98Cu - 2Be	Tratamiento anterior + acritud	Precipitación + acritud	1.260	2

A(1.) - Alargamiento \leftrightarrow PLASTICIDAD

- (1) Cu monocristal : $R_p = 10$. Éste es un valor medio, pues como sabemos dependerá de la orientación.
- (2) Cu policristal. Vemos cómo ha aumentado el límite elástico, al tener que moverse las dislocaciones por varios planos... Disminución de plasticidad.
- (3) Tenemos el mismo policristal que en (2) pero endurecido por acritud. Aumento enorme del límite elástico y la consiguiente disminución de plasticidad.
- (4) Endurecimiento por solución sólida (aleación por sustitución). Aumenta el límite elástico y disminuye la plasticidad respecto a (2) pero no demasiado; no es muy efectivo pues Cu y Ni tienen tamaños similares.
- (5) Endurecimiento por solución sólida más acritud : aumento gigante del límite elástico.
- (6) El Be tiene una diferencia de tamaño con el Cu mayor de la que tiene el Ni, luego endurece mucho más que este último con muchísima menos cantidad (ver las proporciones de cada uno)
- (7) Be precipitado. Aumento gigantesco del límite elástico, con algo de plasticidad
- (8) Precipitado más acritud : obtenemos una plasticidad prácticamente nula.

Vemos con estas relaciones la extraordinaria efectividad del endurecimiento por precipitado, tanto, que no se usa, pues deja el material en un estado demasiado frágil!

Todo lo expuesto hasta ahora es válido a bajas temperaturas. Cuando ésta sube, las dislocaciones tienen una facilidad enorme de movimiento, cambios de plano, ... pues hay mucha energía disponible (térmica), muchas vacantes, ... cosas como el límite elástico, por ejemplo, dejan de tener sentido, y aparece el fenómeno de fluencia.