MARTENSITA EN ALEACIONES BINARIAS BASE METALES NOBLES

Ing. Israel Murgas de la Paz
Profesor Jornada Completa
Departamento de Metalurgia UTE.

La transformación martensítica en aleaciones binarias base cobre, es descubierta por varios investigadores en forma casi simultánea, allá por los años 30 de este siglo. Desde entonces, muchos investigadores han dedicado sus esfuerzos para conocer los aspectos cristalográficos, metalográficos, cinéticos y termodinámicos involucrados en la transformación.

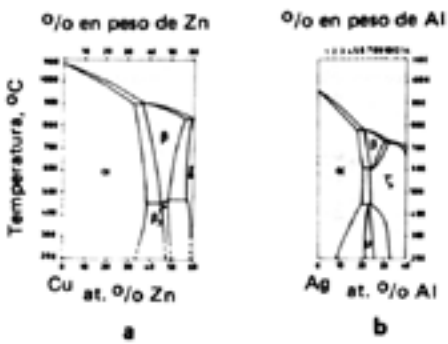
En el curso de los últimos 15 años, características comunes, pero muy complejas, han sido halladas en aleaciones binarias base cobre, oro y plata, denominadas aleaciones base metales nobles.

Por consiguiente, el objetivo de este artículo es mostrar algunas de estas características comunes, pero atacadas desde un punto de vista estructural.

Todas las martensitas tratadas corresponden a fases obtenidas por temple de la fase β desde su rango de estabilidad y como la estructura de la fase matriz influye fuertemente sobre las características estructurales del producto, en este caso la martensita, es imprescindible conocer algunas características acerca de la estructura de la fase matriz.

1. La fase matriz

La fase β es común a todos aquellos sistemas binarios que se forman entre los metales Au, Cu y Ag y elementos de los subgrupos B en la tabla periódica o con elementos que se comportan en forma similar. Tanto la estructura cristalina, como la composición química de las fases existentes en estos sistemas (fases de Hume-Rothery o fases electrónicas) están relacionadas a una cierta razón de electrones-átomos. Así, por ejemplo, la fase β ocurre a una razón de electrones-átomos igual a 3/2. Sin embargo, otros factores conducen a considerables variaciones en los diagramas de fases. Algunos diagramas característicos son dados en la Fig. 1. Los elementos que forman aleaciones binarias con Ag, Au y Cu que presentan una fase estable son dados en la Fig. 2, donde las posiciones de los elementos solventes y solutos están referidas a la tabla periódica.



Continuación Fig. 1 ⟶

Continuación Fig. 1

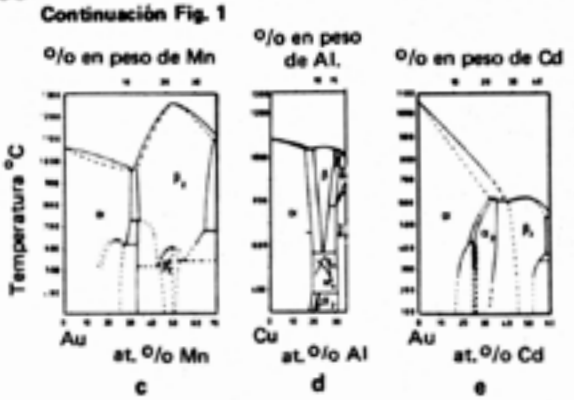


Fig. 1. **Diagramas de fases correspondientes a las partes ricas en metales nobles a) Cu-Zn, b) Ag-Al, c) Au-Mn, d) Cu-Al e) Au-Cd.**

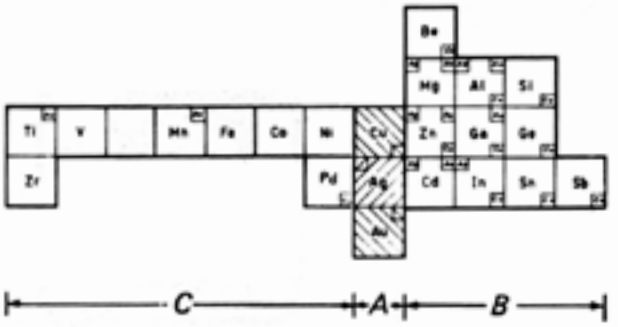


Fig. 2. **Posiciones de los solventes (A) y solutos (B) en la tabla periódica. Los pequeños cuadrados muestran el solvente que forma una fase β con el respectivo elemento soluto.**

1.1 Estructura cristalina de β

La fase β se presenta en algunos casos como una fase ordenada y en otros como una fase desordenada. En este último caso su estructura es cúbica centrada en el cuerpo (bcc), mientras que cuando está ordenada, su superestructura adopta la estructura del CsCl (B2; símbolo: β_2) con composición estequiométrica AB o del Fe_3Al (DO_3, símbolo: β_1) con composición estequiométrica A_3B (Fig. 3).

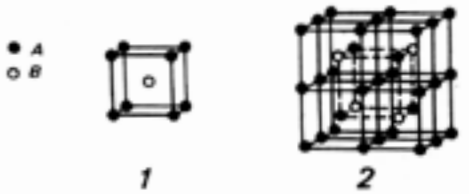


Fig. 3. **Celdas unitarias de las estructuras ordenadas tipo 1) CsCl y 2) Fe_3Al.**

Desviaciones desde la composición estequiométrica y desde el orden perfecto por parte de las superestructuras mencionadas anteriormente pueden ocurrir por:

a) Un exceso de átomos de un componente en las posiciones de la subred del otro componente al azar o en forma ordenada.
b) Una distribución de vacancias ordenadas o al azar en una de las subredes y
c) Una mezcla de dos fases; precipitados ordenados en una matriz desordenada (Fig. 4).

Fig. 4. **Cu-12%/o Al en peso. Templada desde 900°C en un baño de plomo a 508°C, mantenida ahí por 120 seg. y luego templada en agua. Se observan dominios ordenados (Cu_3Al) en una matriz desordenada. En el interior de la zona ordenada que nace del borde de grano se aprecian pequeños precipitados de la fase α x 1000.**

Si el enlace es predominantemente metálico, la composición estequiométrica no es necesariamente la más estable, pero a medida que el enlace gana en carácter iónico la composición estequiométrica gana en estabilidad, por ejemplo: AgMg.

Nakanishi ha señalado que el ordenamiento atómico en la matriz no solamente determina la superestructura de la martensita, sino también por virtud de efectos de tamaño y cambios en los enlaces, la simetría y empaquetamiento exacto de la martensita. Lauteuschlager et al. han afirmado que la razón de tamaños atómicos R_A/R_B controla el empaquetamiento de la estructura B2. Con una razón de $R_A/R_B = 1$ la estructura tiene un empaquetamiento tipo B2 con átomos distintos en contacto a lo largo de las direcciones cristalográficas <111> (Fig. 5A). A medida que R_A/R_B disminuye, este contacto es mantenido, mientras los átomos más grandes se aproximan unos a otros a lo largo de las direcciones <100>.

A $R_A/R_B = 0.732$, los átomos más grandes están en contacto a lo largo de <100> y los átomos distintos están en contacto a lo largo de <111> (Fig. 5B). Este caso límite ha sido designado como la "estructura compacta B2" La razón R_A/R_B no solamente afecta la deformación aso-

ciada con la transformación martensítica, sino también la dependencia entre concentración y Ms.

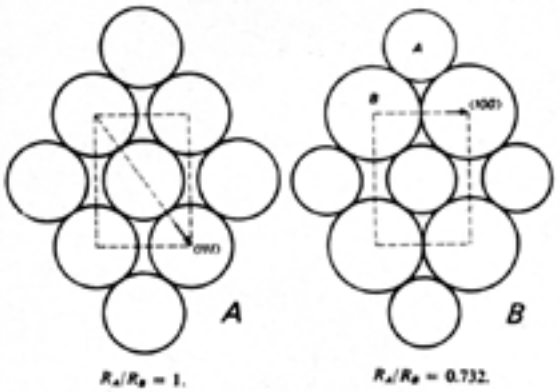


Fig. 5. **Empaquetamiento atómico en los planos {110} de la estructura CsCl como función del tamaño relativo de los átomos.**

Efectos de tamaños análogos existen en las martensitas del diagrama hierro carbono, en donde los átomos de carbono están distribuidos al azar en sitios intersticiales equivalentes de la austenita. Ellos son transferidos a sitios intersticiales de una subred particular en la martensita debido a la correspondencia de la red. Así, básicamente, se produce una distorsión tetragonal a lo largo de sólo uno de los ejes cúbicos.

1.2 Transformaciones de fases previas a la transformación martensítica.

En muchas aleaciones se producen transformaciones previas a la transformación martensítica, que no pueden evitarse y que en consecuencia afectan las propiedades y cristalografía de la martensita. Como un ejemplo de este tipo de transformaciones, consideramos la transformación desorden-orden en el sistema Cu-Al. La temperatura de inicio del ordenamiento (Tc) y la temperatura de inicio de la martensita (Ms) como función de la composición son mostradas en el diagrama de fases Cu-Al de la Fig. 1. Resultados experimentales en aleaciones con más de un 21%/o atómico de Al han mostrado que previo a la reacción martensítica, estas aleaciones se transforman parcialmente o completamente (e inhomogéneamente u homogéneamente) a una superestructura tipo DO_3 con defectos, dependiendo de la composición y velocidad de enfriamiento. Ya que la distribución ordenada es retenida en la martensita, y ya que el cizalle inhomogéneo, es decir la deformación invariante de la red, está predominantemente asociada con vectores de Burguers que son vectores de traslación completos de la superred, la estructura de dominios de antifase es preservada a través de la transformación.

CLARK
CLARK INTERNATIONAL MARKETING S.A.
Grúas hidráulicas y mecánicas.

CHICAGO
CIARRAPICO HNOS. S.A.I.C.
Ventiladores industriales.

LINCOLN ELECTRIC
LINCOLN ELECTRIC
Soldadoras

TRW MISSION
MISSION MANUFACTURING CO.
Bombas, válvulas, martillos, brocas.

LOCKWOOD
LOCKWOOD Y CIA. S.A.I.C.
Plantas para tratamientos agua.

PHOENIX
PHOENIX ENGINEERING CO. LTD.
Esparcidores gravilla, asfalto.

JCB
J.C.B. SALES LTD.
Excavadores, palas, cargadores.

GARDNER-DENVER COMPANY
GARDNER-DENVER CO.
Equipos de perforación y aire comprimido.

Parker Plant
FREDERIK PARKER LTD.
Chancadoras y plantas asfálticas.

dmd
DRESSER INDUSTRIES, INC.
Uniones, medidores.

Blaw Knox Limited
BLAW KNOX LTD.
Pavimentación asfáltica.

DYNAPAC
DYNAPAC
Vibradores y compactación.

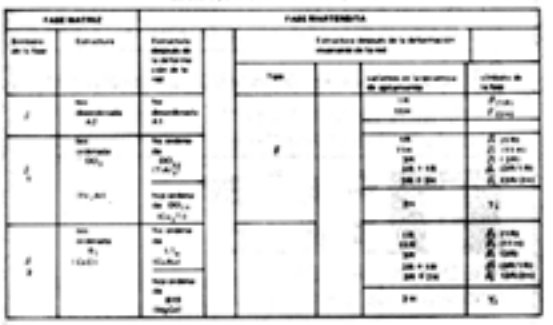
Consúltenos en todo lo relacionado a Equipos de Minería, Construcción e Industria.
Servicio Técnico y Repuestos
DISTRIBUIDOR EXCLUSIVO

MAURICIO HOCHSCHILD S.A.I.C.
Av. P. de Valdivia 295
Teléfono 227522
Casilla 453 - D, Santiago

2. Las fases martensíticas

Los diferentes tipos de fases martensíticas caracterizadas por su estructura y símbolo son agrupadas en la Tabla 1. La principal división vertical en esta figura, corresponde al tipo de deformación asociado con la transformación. La deformación de plano invariante que define la deformación macroscópica total en la formación de una placa de martensita ha sido dividida en dos componentes de deformación de acuerdo a Wechsler et al. a) deformación de la red y b) deformación invariante de la red. Las estructuras obtenidas por ocurrencia de la deformación de la red solamente son dadas en la tercera columna, mientras que las estructuras finales obtenidas después de la acción combinada de ambos componentes de deformación y sus respectivos símbolos son dadas en las dos últimas columnas.

Las estructuras de las fases martensíticas son



todas esencialmente compactas, pero pequeñas distorsiones monoclínicas y ortorrómbicas que no han sido tenidas en cuenta en la Tabla 1 serán tratadas más adelante.

La principal división horizontal corresponde a las martensitas tipo β y tipo γ. Esta distribución se basa en la transición estructural asociada con la deformación de la red: bcc→fcc y bcc→hcp.

Por su parte, la deformación invariante de la red determina la estructura cristalina final de la martensita en algunos casos y la microestructura en todos. La estructura fcc producida por la deformación de la red no ocurre realmente, porque cambios de apilamiento están distribuidos periódicamente en la red, tal que se obtiene una estructura generalmente descrita mediante simetría ortorrómbica martensita tipo β, mientras que la estructura hcp producida por la deformación de la red no es alterada por la deformación invariante de la red, porque las maclas (elementos de la deformación invarante de la red) no cambian la estructura (martensita tipo γ). En muchos sistemas de aleaciones base metales nobles, ambos tipos de martensitas se encuentran presentes, por ejemplo: en aleaciones Cu-Al.

Fuera de los cambios de apilamiento y/o maclas, las posiciones atómicas ordenadas deben ser consideradas si la matriz está ordenada. Efectos de ordenamiento son responsables de las distorsiones monoclínicas y ortorrómbicas de la estructura martensítica, que pueden ser comparados a los efectos de distorsión anisotrópica debido a los átomos de carbono ubicados en la estructura de la martensita Fe-C. Es necesario, además, una diferenciación adicional para describir la superestructura de la martensita, a causa de los diferentes ordenamientos que puede presentar la matriz. Así, por ejemplo, si la martensita se deriva de una matriz con superestructura DO_3 y el producto de la transformación posee sólo una estructura, el símbolo β'_1 es usado para la martensita tipo β y γ'_1 para la martensita tipo γ.

2.1 Estructuras cristalinas de las fases martensíticas.

2.1.1 La estructura fundamental

El término fundamental "estructura" será aplicado a la estructura de las martensitas desestimando sus superredes y distorsiones. Los tres tipos fundamentales de estructuras que ocurren son fcc, hcp y ortorrómbica "compacta" con cambios periódicos en la secuencia de apilamiento. En la literatura, numerosas notaciones diferentes son usadas para describir las secuencias de apilamiento. En este artículo, se usa la notación recientemente introducida por H. Sato en el campo de las aleaciones base metales nobles, por la conveniencia de su brevedad. Una relación de este tipo de notación con la nomenclatura convencional tipo ABC es resumida en la tabla 2.

Tabla 2

Diferentes notaciones para las variaciones de empaquetamiento de las estructuras martensíticas

Símbolos convencionales de las posiciones de empaquetamiento	Símbolos después de L.S. Ramsdell (H. Sato)
ABC	1 R
AB	2 R
ABCBCACAB	3 R
ABCBCACABAB	11 H
ABCACB	6 H
ABCBAB	6 H^1
ABCB	4 H^2

Las estructuras fundamentales de las martensitas tipo β obtenidas por temple y que se derivan de una transición bcc→fcc son fcc u ortorrómbica compacta. Esta última consiste en un arreglo de planos compactos, con una más o menos bien definida, pero complicada secuencia de apilamiento. La secuencia de apilamiento que ocurre más frecuentemente es 3R. Comenzando con un plano A como plano basal los otros planos basales son obtenidos desplazando el plano basal sobre una distancia (00z); siendo z igual a n/m donde n es el número de rango del plano concerniente y m el número total de planos del período en la dirección c. Las posiciones B y C son obtenidas por desplazamientos x en el plano a-b y por desplazamientos z. Las posiciones de un punto de referencia en el plano a-b son: $\frac{1}{3}$ 0, $-\frac{1}{3}$ en fracciones de las dimensiones de la celda unitaria a lo largo de a. Así, las posiciones de empaquetamiento son: A(00z), B($\frac{1}{3}$ 0z) y C($\frac{1}{3}$ 0z). El plano basal es compacto despreciando posibles distorsiones pequeñas y está representado en la Fig. 6. Los ejes a y b de la celda unitaria ortorrómbica yacen en el

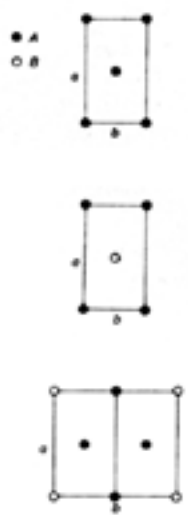


Fig. 6.1. **Derivada desde A2 (bcc).**
Fig. 6.2. **Derivada desde B2 (tipo CsCl)**
Fig. 6.3. **Derivada desde DO_3 (tipo Fe_3Al)**

Fig. 6. **Planos basales de las estructuras martensíticas derivados desde planos {110} de la fase matriz de acuerdo a la correspondencia de Bain.**

plano basal y el eje c es perpendicular a éste. Un modelo de la celda unitaria de la estructura ortorrómbica fundamental con la secuencia de apilamiento 3R se muestra en la Fig. 7, junto con un modelo de la estructura fcc, la cual tiene sus planos {111} orientados paralelos al plano basal del modelo de la estructura 3R. Los cambios de apilamiento con respecto a la estructura fcc son indicados por las flechas.

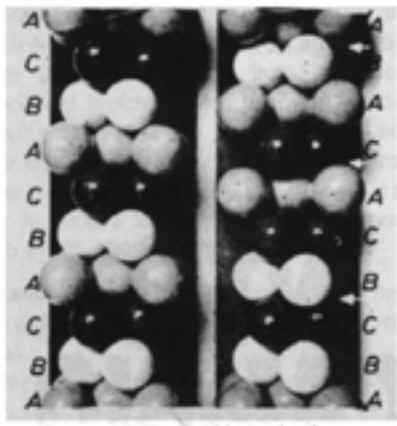


Fig. 7. **Un modelo de la celda unitaria ortorrómbica (estructura fundamental) con la secuencia de empaquetamiento 3R (ABCBCACAB) y un modelo de las posiciones atómicas en una estructura fcc que muestra un conjunto de sus planos compactos orientados paralelamente al plano basal de la estructura 3R. Las flechas indican los cambios de apilamiento.**

La martensita tipo β'' es una variación especial entre las martensitas tipo β. Esta consiste en una fina mezcla laminar de dos estructuras compactas alternadas que tienen el mismo plano basal, pero diferente secuencia de apilamiento. Las secuencias de apilamiento son 3R y 2H o 3R y 1R, y están caracterizadas por m'_{3R}, m'_{2H} y m'_{1R} que representan el número promedio de celdas unitarias por lámina de cada estructura.

La deformación invariante de la red que acompaña la transformación de la fase β a martensita γ es una deformación de maclado. Las maclas son tan anchas (≈ 50 a 500 A°) que no modifican la estructura resultante de la deformación de la red. Por lo tanto, la estructura fundamental es hexagonal compacta en todos los casos. El símbolo usado es γ'.

En el caso de que la fase matriz esté ordenada, la distribución de átomos en la fase martensita también lo estará. El estado ordenado de la martensita es el mismo estado que estaba presente en la fase matriz, es decir la microestructura homogénea o heterogénea, el grado de ordenamiento en la fase ordenada y la distribución de bordes de antifase se preservan. Esto sucede debido a la naturaleza no-difusional de la transformación martensítica. ■

REFERENCIA

H. Warlimont and L.Delaey, Martensitic Transformations in copper-silver and gold based alloys. Progress in Materials Science. Vol 18. Pergamon Press, New York. 1974.