

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1 Los vidrios metálicos y su estructura

2.1.1 Definición de sólidos no cristalinos

Los sólidos amorfos constituyen un caso particular de una categoría más amplia de sistemas desordenados en la que se incluyen gases y líquidos, estos últimos de densidad próxima a los amorfos pero con una movilidad atómica muy superior. El concepto de desorden es intuitivo y difícil de definir, por lo que se describen estos sistemas en términos de sus desviaciones respecto al sólido cristalino ideal. De este modo, se puede precisar que los materiales amorfos no presentan un orden de largo alcance como es característico de los sólidos cristalinos. Este desorden topológico no implica necesariamente una distribución caótica, sino que cabe esperar la existencia de un orden de corto alcance (*SRO*), donde cada átomo posee un número dado de primeros vecinos a distancias y en direcciones definidas, quedando limitada la correlación a algunos espaciados interatómicos ($< 5 \text{ \AA}$).

Dentro de los materiales amorfos, se emplea el término vidrio para aquellos materiales que exhiben la denominada transición vítrea, que será comentada más

adelante. La producción de los vidrios metálicos se consigue bien mediante una reacción en estado sólido, como es el caso del aleado mecánico, o a través de un cambio de fase líquido-sólido con una velocidad de enfriamiento suficientemente elevada para evitar la formación de cristales, método utilizado en este trabajo.

2.1.2 Procedimiento convencional para fabricación de vidrios metálicos

El proceso de vitrificación se expone partiendo de la curva de solidificación isoterma TTT (tiempo-temperatura-tasa de cristalización), que representan los lugares geométricos correspondientes a una fracción cristalizada constante, en un diagrama temperatura-tiempo (Fig. 2.1).

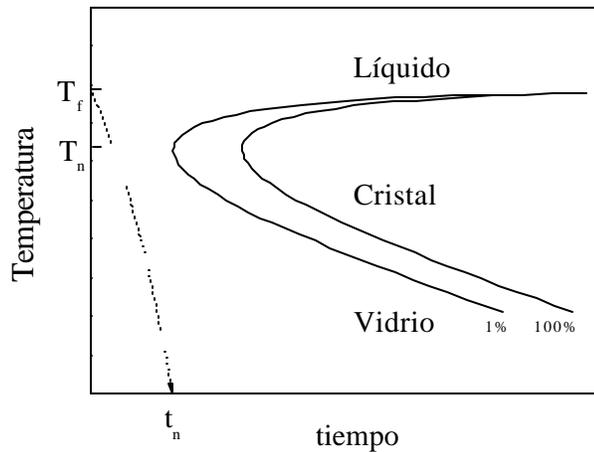


Fig. 2.1: Esquema de las curvas TTT (líneas continuas) para fracciones cristalizadas del 1% y 100 %. T_f corresponde con la temperatura de fusión del material y T_n la temperatura a la que se alcanza el máximo de la curva de cristalización.

Esta peculiar forma en C, característica de la zona cristalizada, se explica a través de los dos mecanismos que intervienen en la cristalización. Uno de ellos, la formación de núcleos, aumenta claramente cuanto mayor sea el grado de subenfriamiento desde la temperatura de fusión. Por otro lado, el crecimiento de granos a partir de los núcleos ya existentes necesita una buena difusión de las partículas desde la solución líquida hasta el cristal en crecimiento. Dicha difusión

disminuye para altos grados de subenfriamiento, con motivo del aumento de la viscosidad. La combinación de ambos procesos conduce a un máximo en la curva de solidificaciones isotérmicas, de modo que un material que se enfríe desde la temperatura de fusión T_f , necesita como mínimo un tiempo t_n para iniciar la cristalización. Si es esto lo que se pretende evitar, será necesaria una elevada velocidad de enfriamiento cuando solidificamos desde una temperatura superior a la de fusión. Los valores típicos de la velocidad de enfriamiento se encuentran en un amplio rango en función de la posición de la curva TTT en el eje del tiempo, como se ilustra en la Fig. 2.2, yendo desde 1 K/s en los vidrios clásicos (silicatos) hasta valores del orden de 10^4 a 10^7 K/s para los vidrios metálicos obtenidos mediante laminado por rotación [3], velocidad que se ha visto disminuida a 1-100 K/s con la producción de vidrios masivos [32] a partir de fundiciones cuya curva de cristalización C se ve trasladada a tiempos mayores. En este último caso, al ser más fácilmente amorfizables, los vidrios se obtienen en dimensiones de hasta varios centímetros [33, 34, 35]. La velocidad crítica de enfriamiento vendrá definida en consecuencia, por el tiempo mínimo de inicio de la cristalización t_n , y el salto térmico $T_f - T_g$, donde T_g se refiere a la temperatura de transición vítrea, concepto que será definido a continuación.

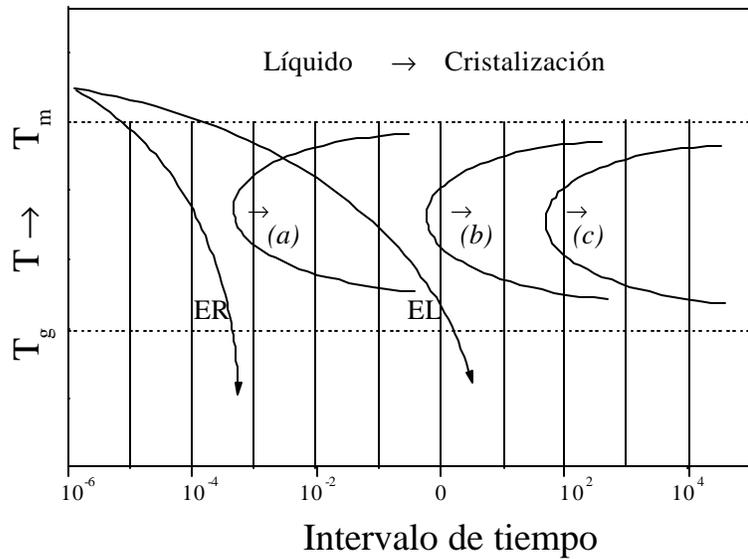


Fig. 2.2: Diagrama esquemático de las curvas TTT de distintas aleaciones. Se compara la cinética de cristalización de las curvas C que se obtienen por (a) enfriamiento rápido (ER) como los vidrios metálicos ó lento (EL) como en (b) silicatos y en (c) vidrios metálicos masivos [32].

2.1.3 La transición vítrea

Los vidrios metálicos muestran una característica cuando son calentados desde el estado sólido, conocida como transición vítrea, concepto al que anteriormente se ha hecho referencia y que ha continuación es abordado junto al estudio termodinámico de la vitrificación.

En torno a la temperatura de transición vítrea T_g , el vidrio pasa desde un estado metaestable de no equilibrio, a una solución líquida subenfriada en equilibrio metaestable [36, 37, 38]. También se habla en la literatura [39, 40] de un estado inestable termodinámico del vidrio que evoluciona estructuralmente de manera continuada para minimizar la energía libre. En cualquier caso, este proceso se observa en cambios continuos con la temperatura de algunas variables termodinámicas extensivas, como el volumen específico V , la entalpía H o la entropía S , que será la utilizada para evidenciar la existencia de la transición vítrea [39].

En la Fig. 2.3(a), se observa cómo durante un proceso de enfriamiento la entropía del líquido $(S_{liq} = 1/T \cdot \int C_p^l dt)$ decrece monótonamente al disminuir la temperatura, pero al alcanzar ésta el valor T_f se produce la solidificación en el sólido cristalino, con un cambio abrupto de entropía, característico de un cambio de fase de primer orden. Sin embargo, como ya se ha comentado, si el enfriamiento es muy rápido con un valor de dT/dt superior a un cierto valor característico, el sistema evoluciona disminuyendo su entropía constantemente y, en lugar de solidificar, permanece como líquido subenfriado. Si prosigue el enfriamiento llega un momento en que el sistema se aparta del comportamiento de líquido subenfriado por haberse producido la vitrificación. La razón de ello estriba en el aumento de la viscosidad al disminuir la temperatura. Se conoce T_g a través de la intersección de la línea de líquido subenfriado con la del amorfo. El valor de ésta depende de la velocidad de enfriamiento, lo que la convierte en una magnitud cinética. Como se ilustra en la fig.2.3(a) con las curvas 1 y 2, para menor velocidad de enfriamiento se obtienen una menor T_{g2} , lo que proporciona a la aleación un mayor margen para la transformación vítrea.

Con motivo de la problemática asociada a la definición de T_g , visible en la ya comentada Fig.2.3, se define como aquella temperatura para la que la

disminución de viscosidad alcanza un valor de $\mathbf{h} = 10^{12} \text{Pa} \cdot \text{s}$ con temperaturas decrecientes.

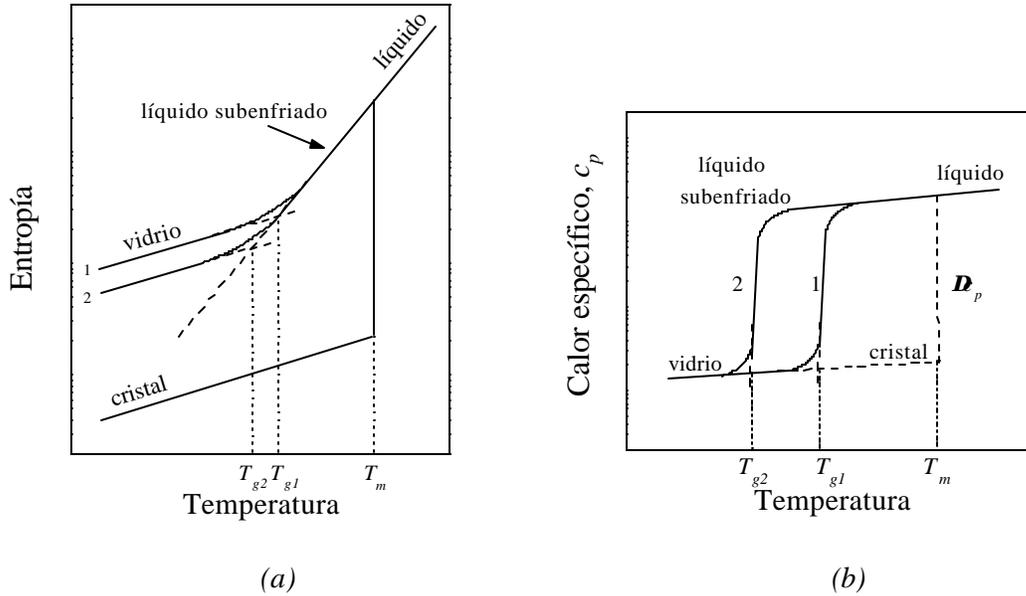


Fig. 2.3: (a) Entropía del líquido para un sólido cristalino y un vidrio metálico, en función de la temperatura, para distintas velocidades de enfriamiento. (b) Cambios del calor específico como función de la temperatura en torno a la transición vítrea.

En torno a T_g , a pesar de que las magnitudes V , S ó H son continuas, se produce un cambio de pendiente que se traduce en una discontinuidad en la primera derivada de estas propiedades. Por consiguiente, a veces se habla de que la transición vítrea es un cambio de fase termodinámico de segundo orden [41, 42], ya que se producen discontinuidades en la segunda derivada de la energía libre de Gibbs, y por tanto en las magnitudes que a partir de esta 2ª derivada se definen, tales como el calor específico C_p , el coeficiente de dilatación térmico \mathbf{a} o la compresibilidad \mathbf{k} . Pero esta conclusión obtenida de la termodinámica clásica no es del todo correcta, como se pone de manifiesto en la observación experimental, por ejemplo del calor específico $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -T \cdot \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p$.

Para bajas temperaturas son comparables el C_p del vidrio y del cristal (véase Fig. 2.3(b)), ya que éste se calcula a partir de las oscilaciones de la red (modos de vibración y de rotación) del sólido cristalino. Con la transición vítrea, aumentan los grados de libertad configuracionales hasta los propios del fluido, lo que

provoca un aumento en la entropía. Como consecuencia se observa una subida escarpada en el valor de C_p , pero se mantiene la continuidad en todo el proceso. Por tanto, la pendiente de la curva de C_p en la transición vítrea no se hace infinita.

Tal y como se expuso en la introducción, se comprueba la controversia que suscitan estas nuevas situaciones, como es en este caso el esclarecimiento de la naturaleza real de la vitrificación. Hasta el día de hoy, no existe en la literatura un modelo que reproduzca completamente las propiedades observadas en la transición vítrea [38].

2.1.4 Facilidad para la vitrificación

Turnbull [43] descubrió, que materiales con una alta facilidad para la vitrificación (*glass forming ability*) y una alta estabilidad térmica presentan una elevada temperatura reducida de transición vítrea $T_{rg} = T_g/T_f$, siendo para las aleaciones empleadas en este proyecto, del orden de 0.6. El valor de esta temperatura reducida aumenta para aleaciones con bajas temperaturas de solidificación T_f , como lo son aquellas que presentan un eutéctico profundo donde T_f es mínima, reduciendo el intervalo entre T_f y T_g . Además, las aleaciones eutécticas cristalizan dando lugar, simultáneamente, a dos fases que se distribuyen alternativamente, y este proceso tiene lugar mediante un mecanismo de difusión de largo alcance, para la distribución de los componentes en las dos fases, lo que requiere un mayor tiempo para el inicio de la cristalización. Para la producción de vidrios metálicos con esta tendencia a la amorfización, Inoue [44] estableció en los años 90 tres reglas empíricas, según las cuales es necesario:

1. Aleaciones multicomponentes con más de tres elementos.
2. Los elementos principales deben mostrar una diferencia significativa de radios atómicos, aproximadamente $\Delta r > 12\%$, para que resulte una alta densidad de empaquetamiento.
3. Los tres componentes principales deben poseer una elevada entalpía de mezcla negativa.

En la figura 2.4 se aprecia la relación para vidrios metálicos entre la velocidad de enfriamiento R_c necesario para la vitrificación, la temperatura reducida del vidrio y la máxima dimensión posible t_{max} en la producción de probetas amorfas. Por comparación también se muestran los datos de las aleaciones amorfas más comunes.

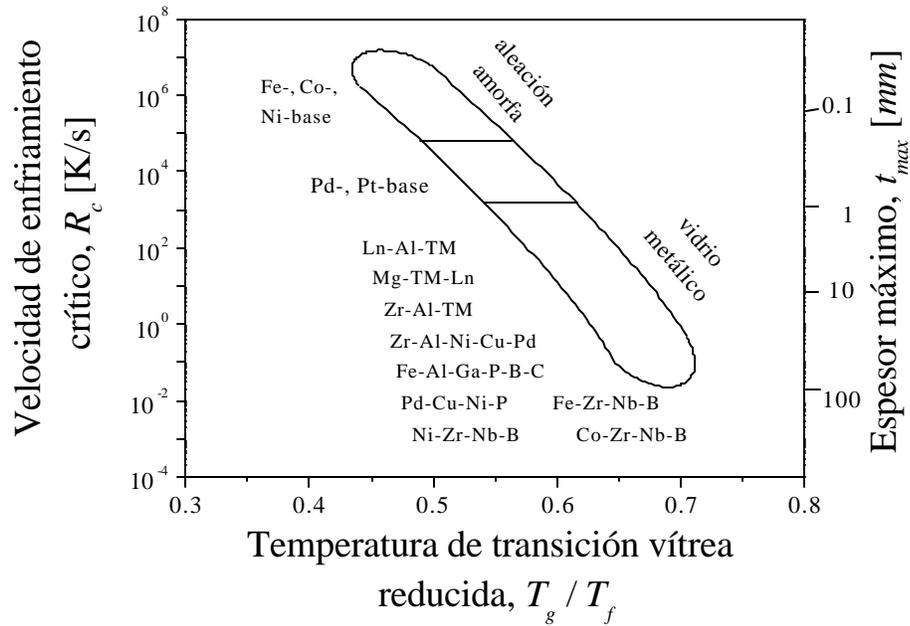


Fig. 2.4: Relación entre la velocidad crítica de enfriamiento R_c , el espesor máximo de la probeta amorfa t_{max} y la temperatura reducida de transición vítrea $T_{rg} = T_g/T_f$ para los vidrios metálicos masivos. Las abreviaturas usadas corresponden a Ln = metales lantánidos, M = Ni, Cu ó Zn y TM = grupos VI-VIII de los metales de transición.

Las aleaciones empleadas en el presente Proyecto necesitan una velocidad de enfriamiento de aproximadamente 10 K/s y las probetas amorfas obtenidas cuentan con algunos milímetros.

En función de la velocidad de enfriamiento, se congelará en el material en la transformación vítrea una cantidad distinta de volumen libre. A pesar de que el concepto de volumen libre será explicado a nivel microscópico en el capítulo 2.4, se añade seguidamente la relación de éste con la temperatura de transición vítrea y la relajación estructural, con el fin de completar la descripción de la transición

vítrea. Dado que el sistema en lo que corresponde al volumen libre no se encuentra en equilibrio, pretenderá con ayuda de la relajación aniquilar el volumen libre existente para alcanzar un mínimo de entropía. Por debajo de la temperatura de transición, la viscosidad del sistema es demasiado elevada, por lo que el tiempo de observación para la medida de la relajación es inaceptable. En el dominio de la transición vítrea, el intervalo de tiempo en el que se produce la relajación ocupa desde unos minutos a algunas horas, lo que entra dentro de la lógica experimental. Superada T_g , los tiempos de relajación son despreciables y el volumen libre se encuentra en un equilibrio metaestable [39].

2.2. Mecanismos de cristalización

2.2.1 Evolución estructural

Como se ha venido comentando, las aleaciones metálicas amorfas son sistemas fuera del equilibrio o metaestables, por lo que sometidas a tratamientos térmicos, al aumentar la difusividad atómica, se provoca una evolución estructural hacia el estado cristalino termodinámicamente estable. Podemos distinguir, en lo que atañe a este Proyecto, entre tratamiento isotérmico y tratamiento por calentamiento continuo. Con el primero se alcanza la configuración de equilibrio correspondiente a la temperatura del tratamiento tras un determinado tiempo, tanto más largo cuanto menor es la temperatura de recocido; por otra parte podemos someter al material a un calentamiento continuo, produciéndose para $T > T_g$ la desvitrificación del sistema, formándose una o varias fases cristalinas. Existe, sin embargo, un tiempo de relajación necesario para el establecimiento de nuevas configuraciones, que disminuye al aumentar la temperatura. La continuación del tratamiento conduce a la cristalización para una temperatura T_x , produciendo un conjunto de compuestos intermetálicos y/o soluciones sólidas metálicas, en forma de un agregado policristalino polifásico de microestructuras muy diversas (cuasi-cristales, nanocristales, etc).

En ambos tratamientos podemos hablar de relajación estructural, término que se aplica genéricamente a todos aquellos cambios configuracionales que mantienen la situación no cristalina del sistema y que representan la evolución a lo

que podría denominarse amorfo ideal, con disminución de volumen libre, que se ha explicado en el apartado anterior. La reducción de volumen libre, con una densificación del orden del 1%, afecta en mayor o menor grado a múltiples propiedades físicas como la resistividad eléctrica, temperatura de Curie, etc. Se podría pues esquematizar la evolución estructural de un vidrio como el paso de amorfo a amorfo ideal mediante un proceso de relajación, para llegar durante la fase final de cristalización a la configuración de cristal. En general, la temperatura de cristalización T_x es del orden de 0.4 a 0.6 veces la temperatura de solidificación T_f para velocidades de calentamiento b entre 5 y 50 K/min [45] siendo un aspecto a destacar que T_x no corresponde con una temperatura de equilibrio sino que es una magnitud cinética que aumenta con b . También se producen variaciones de esta temperatura con la composición de la aleación así como con el contenido de oxígeno en la muestra.

Debido al papel fundamental que jugará en el desarrollo de este actual trabajo el tratamiento térmico al que se somete a la aleación motivo de estudio, así como el proceso de desvitrificación que se desencadena, se expone a continuación las reacciones de cristalización en los vidrios metálicos.

2.2.2 Reacciones de cristalización en vidrios metálicos

Las reacciones de cristalización que acontecen en los vidrios metálicos pueden clasificarse en tres categorías, polimórfica, eutéctica y primaria.

La cristalización polimórfica es aquella que se produce sin cambio de composición, y la fase cristalina resultante es un intermetálico o una solución sólida supersaturada. Esta reacción sólo tiene lugar para composiciones próximas a las de los elementos puros o compuestos y sólo exige pequeños desplazamientos de los átomos para ser incorporados al frente de la transformación, por lo que transcurre muy rápidamente y el vidrio es relativamente inestable, descomponiéndose las fases generadas por subsiguientes reacciones de precipitación en compuestos metaestables que derivan finalmente en fases de equilibrio estables.

Si la composición del vidrio no corresponde a ninguna fase cristalina, la cristalización requiere procesos de segregación atómica mediante fenómenos de

difusión, lo que ralentiza el curso de la transformación, que puede constar de una etapa, en el caso de la cristalización eutéctica, o de una secuencia de etapas, como en la precipitación primaria.

En la reacción eutéctica se forman simultáneamente dos fases cristalinas, que crecen acopladas entre sí, no existiendo cambio de composición global entre el vidrio y la colonia eutéctica.

La cristalización primaria se caracteriza por la formación de una fase cristalina de composición diferente a la de la matriz amorfa, generándose una diferencia de composición a ambos lados del frente de la transformación. En general, la fase cristalina primaria es metálica, produciéndose un enriquecimiento de la matriz amorfa remanente en metaloides. El crecimiento de los cristales primarios viene limitado, en general, por dos factores: la velocidad de transferencia de átomos a través de la interfase y la velocidad de difusión de los átomos hacia o desde la fase que crece. El proceso se detiene al alcanzarse un equilibrio metaestable entre la fase precipitada y la matriz amorfa remanente. Si se perturban estas condiciones de equilibrio, la matriz amorfa puede sufrir posteriores transformaciones, pudiendo actuar los cristales de la fase precipitada, dispersos en la matriz, como centros de nucleación preferente.

2.3 Cinética de cristalización isotérmica

La cinética de cristalización describe la evolución temporal del proceso global en términos de la fracción cristalizada, $x(t)$, magnitud que representa la razón entre el volumen cristalizado en el instante t y el correspondiente al final de la transformación. Dicha fracción cristalizada será, en general, función de la temperatura y del tiempo y dependerá de la frecuencia de nucleación de los dominios que constituyen las fases, de la velocidad de su crecimiento y del efecto de interferencia entre dominios vecinos, bien por la obstrucción directa entre ellos o bien por la competición en incorporar átomos de otras fases.

Los métodos desarrollados para el tratamiento de la cinética de las transformaciones isotérmicas se basan generalmente en el principio de separación

de variables de la dependencia de la velocidad de reacción, dx/dt , con la temperatura y la fracción cristalizada.

Bajo las hipótesis de nucleación no preferencial y velocidad de crecimiento dependiente sólo de la temperatura y no del tiempo o de la fracción cristalizada, se acepta, como modelo para la cristalización isotérmica de aleaciones amorfas, la ecuación de transformación de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) [46, 47, 48]:

$$x(t) = 1 - \exp[-k(t - t_o)^n] \quad (\text{Ec. 2.1})$$

donde k es la constante de velocidad que depende sólo de la temperatura, t_o el tiempo de incubación y n es el denominado índice de Avrami. El valor del exponente de Avrami n , constante real de la reacción correspondiente, está relacionado con las características y dimensionalidad de los procesos de nucleación y crecimiento, estando comprendido entre $1,5 \leq n \leq 4$. Se puede expresar n como $n = n_n + n_g$, donde n_n describe la dependencia temporal de la frecuencia de nucleación y n_g la dependencia temporal de la velocidad de crecimiento [49]. Típicamente, n_n nulo representa un crecimiento de núcleos preexistentes y frecuencia de nucleación nula; con $n_n = 1$ se define un proceso de nucleación estacionaria. Para n_g se esperan valores de 1.5 en una cristalización primaria y de 3 para crecimientos eutécticos o polimorfos. Valores totales de n superiores a 4 pueden aparecer para frecuencias de nucleación crecientes. En la tabla 2.1 se resumen estos valores.

Para la obtención de los parámetros cinéticos característicos de la transformación se puede expresar la ecuación de JMA, tomando dos veces logaritmos, como:

$$\ln[-\ln(1-x)] = \ln k + n \cdot \ln(t - t_o) \quad (\text{Ec. 2.2})$$

La representación del primer miembro de la ecuación frente a $\ln(t - t_o)$, nos dará una recta de pendiente n , y de ordenada en el origen $\ln k$.

Frecuencia de nucleación homogénea, I	Dimensión del crecimiento	n Controlado por la interfase	n Controlado por difusión
Creciente: $dI/dt > 0$ $n_n > 1$	3	>4	$>5/2$
Constante: $dI/dt = 0$ $n_n = 0$	3	4	$5/2$
	2	3	2
	1	2	$3/2$
Decreciente: $dI/dt < 0$ $0 < n_n < 1$	3	3-4	$3/2-5/2$
Nula: $I = 0$ (Saturación de la nucleación)	3	3	$3/2$
	2	2	1
	1	1	$1/2$

Tabla 2.1: Posibles valores del índice de Avrami n , en función de la frecuencia de nucleación.

Sin embargo, en general, la morfología del crecimiento y la frecuencia de nucleación, pueden cambiar a medida que evoluciona el proceso de cristalización, lo que da lugar a la desviación de la linealidad de la representación de esta ecuación, como ocurre en el caso de la cristalización primaria. Por tanto, para evitar al asociar la pendiente promedio como un valor absoluto del coeficiente de Avrami, es interesante representar $\partial \{ \ln[- \ln(1 - x)] / \partial(\ln t)$ frente a x [50, 51]. Aquí n ya no se interpreta como el exponente de Avrami, sino como la pendiente local de la curva JMA para cada x , y se denomina índice de Avrami local $n(x)$.

2.4 Mecanismo de deformación

A pesar de que los ensayos de deformación realizados en este trabajo se llevaron a cabo a temperatura ambiente, se describirá también a continuación a grosso modo el mecanismo de deformación de los vidrios metálicos para altas temperaturas, ya que ambos procesos se estudian en conjunto en la literatura disponible. De cualquier modo, resulta de utilidad esta introducción sobre las

propiedades mecánicas en función de la temperatura, para aclarar un pequeño paréntesis que se hará en el capítulo 4. en relación a la viscosidad.

Emulando al mapa empírico de mecanismos de deformación que Ashby desarrolló para distintos materiales cristalinos [52, 53] en los años 70, Spaepen configura igualmente en 1977, un diagrama [31] con las propiedades mecánicas que se derivan de la deformación de vidrios metálicos. Como se aprecia en la Fig. 2.5, se puede distinguir entre dos mecanismos de deformación:

1. Deformación homogénea: Este mecanismo transcurre para bajas tensiones y altas temperaturas, donde la tensión aplicada es directamente proporcional a la velocidad de deformación, lo que se conoce como fluencia de Newton. En un ensayo de tracción uniaxial la probeta se deforma regularmente a lo largo de toda la longitud, alcanzándose la fractura cuando la sección de ésta es cercana a cero. Esta región de deformación homogénea se divide a su vez en tres partes, en función de la viscosidad:

a. En estado líquido, es decir para T mayor que T_f , el ensayo de deformación se realiza en forma de medidas de viscosidad, que aquí alcanza un valor de 10^{-3} Pa·s, modificándose ligeramente con la temperatura.

b. En torno a T_g , muestra el material una viscosidad entre 10^{15} y 10^{10} Pa·s, definiéndose como viscoso. Se observa una fuerte dependencia de la viscosidad con la temperatura. El ensayo de fluencia realizado será de termofluencia ó Creep.

c. Por último, en estado sólido trabajando en un rango de temperaturas inferiores a T_g con viscosidad mayor a 10^{15} Pa·s, debido a procesos de relajación, se hace muy difícil la medida de la deformación. La variación de la viscosidad con la temperatura es muy lenta.

2. Deformación inhomogénea: Este mecanismo de deformación irrumpe para ensayos realizados a bajas temperaturas y elevadas velocidades de deformación $\dot{\epsilon}$. En este ámbito, el exponente de tensión n , definido como $n = \Delta \log \epsilon / \Delta \log \sigma$ muestra un valor mucho mayor que uno, lo que revela una independencia de la tensión con la

velocidad de deformación. Debido a las condiciones de deformación a las que son sometidas las muestras en esta investigación, $\dot{\epsilon} = 10^{-4} s^{-1}$ y temperatura ambiente, este será el mecanismo de deformación que gobernará los ensayos aquí realizados. La deformación se encuentra localizada en una banda oblicua muy delgada. Se alcanza la fractura en condiciones ideales bajo un ángulo de 45° con el eje de tracción, en el plano de máxima tensión cortante. Las dos mitades de la probeta deslizan en la banda de deformación una sobre otra, de manera que la sección transversal que soporta la carga va disminuyendo paulatinamente hasta alcanzar la rotura. La superficie por donde se agota el material presenta una estructura en forma de panel de abeja o venosa si se prefiere. La formación de la banda de deformación se consigue a partir del ablandamiento local del material debido a una transformación estructural que sufre el material entre dicha banda, provocando que la deformación transcurra rápidamente. La estructura venosa que se observa es un signo de que la viscosidad debe ser inferior en la banda, fenómeno comparable al desplazamiento entre dos placas con un medio viscoso de separación.

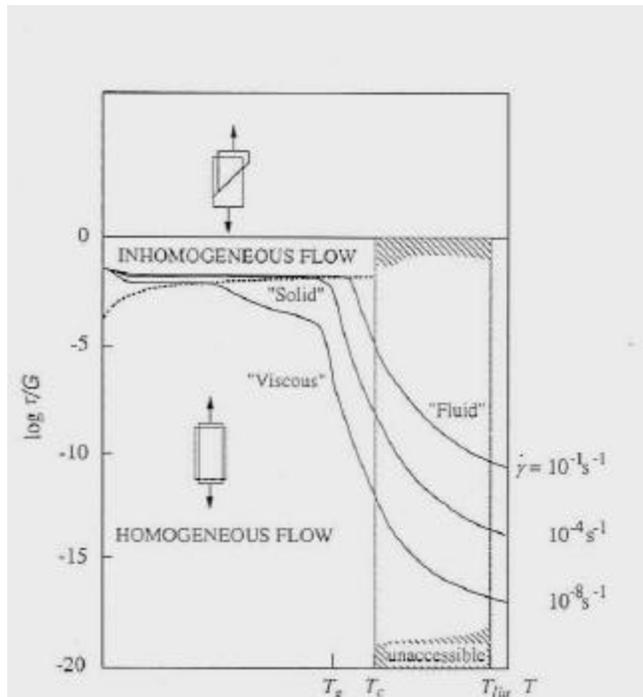


Fig. 2.5: Esquema del mapa de los mecanismos de deformación para vidrios metálicos, dado por Spaepen [31]. La línea discontinua corresponde a la línea de separación entre flujo homogéneo e inhomogéneo en función de la temperatura.

Para describir tanto la fluencia homogénea como inhomogénea, Spaepen parte de la idea de que este proceso macroscópico de deformación se ve causado por el salto de un número determinado de átomos. En la Fig. 2.6(a) se describe como se produce la difusión a través del salto de un átomo de volumen u^* a un agujero vecino de al menos la misma dimensión. Se asume que la posición del átomo es relativamente estable antes y después del salto, es decir, se encuentra en un mínimo local de energía libre. Para activar este proceso es necesario una energía ΔG^m , que sin la aplicación de una fuerza exterior sólo sería alcanzable por fluctuaciones térmicas; en este caso, el número de átomos que sortean la barrera de potencial es igual en ambos sentidos, siendo éste el mecanismo microscópico básico para la difusión. Con la aplicación de una fuerza externa, por ejemplo una tensión cortante, este equilibrio se ve desplazado en la dirección de dicho esfuerzo un valor $\Delta G = t \cdot \Omega$, lo que implica estados energéticos diferentes para la nueva situación de equilibrio del átomo antes y después del salto, expresándose como $\Delta G^m - \Delta G/2$ ó bien $\Delta G^m + \Delta G/2$. Si ésta fuera la disposición de los átomos, coincidente con lo que se ilustra en la Fig. 2.6(a), el número de saltos hacia adelante será mayor que en sentido inverso, ya que éstos últimos tendrían que atravesar una barrera de potencial mucho mayor.

Éste será el proceso básico del mecanismo de fluencia, que puede ser expresado cuantitativamente como sigue. Considerando la proporción de átomos que encuentran en su entorno el volumen libre necesario para ocupar tras un salto una nueva posición, y la probabilidad de que éste salto se produzca realmente, se deriva la ecuación general de flujo:

$$\dot{g} = \Delta f \exp\left(-\frac{gu^*}{u_f}\right) 2n \sinh\left(\frac{t\Omega}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^m}{kT}\right) \quad (\text{Ec. 2.3})$$

donde \dot{g} es la velocidad de deformación por cortante, Δf la porción de la probeta donde se producen los saltos atómicos, g la deformación por cortante, u^* el volumen efectivo de un átomo (considerado como una esfera rígida), u_f el volumen libre medio por átomo, n la frecuencia de la vibración atómica, t la tensión cortante, Ω el volumen del átomo, ΔG^m la energía de activación y k la constante de Boltzmann.

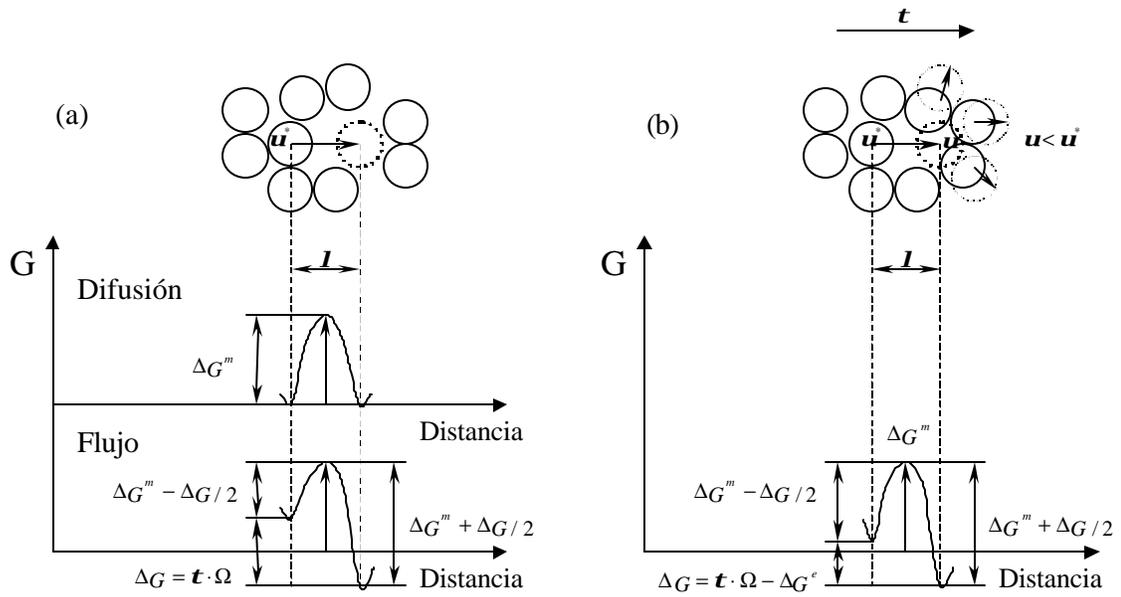


Fig.2.6: Descripción de (a) un salto individual de un átomo, base de los procesos de difusión y flujo; (b) creación de volumen libre mediante la introducción forzada de un átomo con volumen u^* en un hueco vecino de menor volumen u . Para ambos modelos de bolas se añade el diagrama de la energía libre $G(r)$.

En el caso de la deformación homogénea con pequeñas tensiones, se aproxima $\Delta f \approx 1$ y $\mathbf{t}\Omega \ll 2kT$, de lo que se deriva $2 \sinh(\mathbf{t}\Omega / 2kT) \approx \mathbf{t}\Omega / kT$, obteniéndose una ecuación para el cálculo de la viscosidad:

$$\mathbf{h} = \frac{\mathbf{t}}{\mathbf{g}} = \frac{\mathbf{s}}{3\dot{\epsilon}} = \frac{kT}{\mathbf{n}\Omega} \exp\left(\frac{\mathbf{g}u^*}{u_f}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^m}{kT}\right) \quad (\text{Ec. 2.4})$$

Para explicar el proceso de reblandecimiento en la fluencia inhomogénea a través de transformaciones estructurales en las bandas de deslizamiento, Polk y Turnbull [54] desarrollaron el siguiente modelo. Dichas transformaciones acaecidas durante la deformación se basan en dos procesos concurrentes: un desorden inducido por la tensión tangencial y un proceso de reordenación controlado por difusión. Como parámetro de orden se empleará el volumen libre, con lo cual, al ser equivalente a otros parámetros de orden, como la entropía, el resultado de esta derivación es válido en general.

La ecuación general de fluencia (Ec. 2.3) contiene como parámetro estructural el volumen libre medio, que se encuentra en relación directa con la viscosidad del material. Si en estado de flujo inhomogéneo, la viscosidad entre bandas debe ser más baja, entonces debería aumentar el volumen libre. Como es observable en la Fig. 2.6(b) , se produce volumen libre mediante saltos de átomos con volumen u^* hacia huecos demasiado pequeños de volumen u , oprimiendo a los átomos colindantes, pudiendo hacer una analogía de este proceso con la energía elástica de distorsión necesaria para introducir una esfera de volumen u^* en un hueco esférico de dimensión u de la misma matriz. En contraposición a este fenómeno, el volumen libre puede ser aniquilado por un efecto de relajación, que también se genera por difusión de saltos atómicos. Se hablará de un flujo en equilibrio estacionario, cuando se alcance un equilibrio entre la generación y la aniquilación de volumen libre. Este mecanismo de deformación protagonizado por el flujo de volumen libre nos servirá para entender en el capítulo dedicado a resultados el diagrama tensión-deformación de las aleaciones estudiadas.