Ciencia de materiales para ingenieros

Alfredo Güemes Gordo
Nuria Martín Piris

ALWAYS LEARNING
PEARSON

http://fullengineeringbook.blogspot.com 2 of 503.

Ciencia de materiales para ingenieros

http://fullengineeringbook.blogspot.com 3 of 503.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 4 of 503.

Ciencia de materiales para ingenieros

Autores coordinadores

Alfredo Güemes Gordo
Nuria Martín Piris
Doctores en Ingeniería Aeronáutica
Universidad Politécnica de Madrid

Coautores

Carmen Arribas Arribas
Doctora en Ciencias Químicas

José María Badía Pérez
Doctor en Ingeniería Aeronáutica

Antonio Fernández López
Doctor en Ingeniería Aeronáutica

Margarita González Prolongo
Doctora en Ciencias Químicas

José María Pintado Sanjuanbenito
Doctor en Ingeniería Aeronáutica

Catalina Salom Coll
Doctora en Ciencias Químicas

Universidad Politécnica de Madrid

PEARSON

http://fullengineeringbook.blogspot.com 5 of 503.

Datos de catalogación bibliográfica

Ciencia de materiales para ingenieros
Alfredo Güemes Gordo y Nuria Martín Piris
PEARSON EDUCACIÓN, S.A., Madrid, 2012
ISBN: 978-84-8322-719-0
Materia: 620. Materiales
Formato: 195 × 250 mm Páginas: 504

Cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública o trasformación de esta obra solo puede ser utilizada con la autorización de sus titulares, salvo excepción prevista por la ley. Diríjase a CEDRO (Centro Español de Derechos Reprográficos) si necesita fotocopiar o escanear algún fragmento de esta obra (www.conlicencia.com: 91 702 19 70/93 272 04 47).

Todos los derechos reservados.

© 2012 PEARSON EDUCACIÓN, S.A.
C/ Ribera del Loira, 28
28042 Madrid (España)

ISBN: 978-84-8322-719-0
Depósito Legal:

Equipo de edición:
Editor: Miguel Martín-Romo
Técnico editorial: Esther Martín

Diseñadora: Elena Jaramillo

Equipo de producción:
Directora: Marta Illescas
Coordinadora: Tini Cardoso

Diseño de cubierta: Copibook, S.L.
Composición: Copibook, S.L.
Impreso por:

IMPRESO EN ESPAÑA - PRINTED IN SPAIN

Nota sobre enlaces a páginas web ajenas: este libro incluye enlaces a sitios web cuya gestión, mantenimiento y control son responsabilidad única y exclusiva de terceros ajenos a PEARSON EDUCACIÓN, S.A. Los enlaces u otras referencias a sitios web se incluyen con finalidad estrictamente informativa y se proporcionan en el estado en que se encuentran en el momento de publicación sin garantías, expresas o implícitas, sobre la información que se proporcione en ellas. Los enlaces no implican el aval de PEARSON EDUCACIÓN S.A. a tales sitios, páginas web, funcionalidades y sus respectivos contenidos o cualquier asociación con sus administradores. En consecuencia, PEARSON EDUCACIÓN S.A., no asume responsabilidad alguna por los daños que se puedan derivar de hipotéticas infracciones de los derechos de propiedad intelectual y/o industrial que puedan contener dichos sitios web ni por las pérdidas, delitos o los daños y perjuicios derivados, directa o indirectamente, del uso de tales sitios web y de su información. Al acceder a tales enlaces externos de los sitios web, el usuario estará bajo la protección de datos y políticas de privacidad o prácticas y otros contenidos de tales sitios web y no de PEARSON EDUCACIÓN S.A.

Este libro ha sido impreso con papel y tintas ecológicos

http://fullengineeringbook.blogspot.com 6 of 503.

Contenido

1. Introducción a la Ciencia de los materiales 1

1.1. Tipos de materiales estructurales 2
1.2. Los elementos químicos y el enlace químico 4
1.3. Materiales y medio ambiente 6

2. Propiedades de los materiales 9

2.1. Conceptos básicos 10
2.1.1. Propiedades de los materiales 10
2.1.2. Conceptos de tensión y deformación 10
2.2. Propiedades mecánicas: comportamiento en tracción 11
2.2.1. El ensayo de tracción 11
2.2.2. Curva tensión-deformación ingenieril 13
2.2.3. Curva tensión-deformación verdadera 14
2.2.4. Deformación elástica. Módulo elástico 15
Otras constantes elásticas 16
2.2.5. Límite elástico 17
2.2.6. Resistencia a tracción 20
2.2.7. Plasticidad y ductilidad 21
2.2.8. Fractura 21
2.2.8.a. Rotura dúctil 22
2.2.8.b. Rotura frágil 23
2.3. Dureza 24
2.3.1. Definiciones 24
2.3.2. Escalas de dureza 25
2.3.2.a. Método Brinell 25
2.3.2.b. Método Vickers 26
2.3.2.c. Método Rockwell 26
2.4. Tenacidad 28
2.4.1. Definición 28
2.4.2. Ensayos de impacto 29
2.4.3. Transición dúctil-frágil 29

http://fullengineeringbook.blogspot.com 7 of 503.

2.5. Tenacidad de fractura 30
2.6. Propiedades físicas 32
2.6.1. Densidad 32
2.6.2. Capacidad calorífica 32
2.6.3. Conductividad térmica 33
2.6.4. Coeficiente de dilatación 34

3. Estructura cristalina 37

3.1. Sistemas cristalinos y redes de Bravais 38
3.2. Notación de Miller de direcciones y planos cristalinos 42
3.2.1. Notación de Miller para puntos reticulares 42
3.2.2. Notación de Miller para direcciones cristalinas 43
3.2.3. Notación de Miller para planos cristalinos 45
3.2.4. Notación de Miller-Bravais para el sistema hexagonal 48
3.3. Empaquetamiento en redes cristalinas 50
3.3.1. Índice (o número) de coordinación 50
3.3.2. Factor de empaquetamiento 50
3.3.3. Densidad atómica lineal y densidad atómica superficial 51
3.3.4. Densidad volumétrica 53
3.4. Redes cristalinas metálicas 54
3.4.1. Red cúbica centrada en las caras (FCC) 55
3.4.2. Red hexagonal compacta (HCP) 57
3.4.3. Red cúbica centrada en el cuerpo (BCC) 59
3.5. Redes cristalinas en materiales cerámicos 61
3.5.1. Sólidos covalentes 61
3.5.2. Sólidos iónicos 63
3.5.2.a. Sólidos iónicos tipo MX 65
3.5.2.b. Otras estructuras iónicas 66
3.6. Difracción de rayos X 68
3.6.1. Naturaleza de la radiación X 68
3.6.2. Ley de Bragg 69
3.6.3. Técnicas de difracción 71

4. Imperfecciones de la estructura cristalina 75

4.1. Defectos puntuales 76
4.1.1. Origen de los defectos puntuales 76
4.1.2. Defectos puntuales en redes metálicas 77
4.1.2.a. Vacantes 78
Concentración de vacantes en equilibrio 79
4.1.2.b. Átomos autointersticiales 81
Dañado por irradiación 82
4.1.3. Defectos puntuales en cristales iónicos 83
4.1.3.a. Defectos de Frenkel 83
4.1.3.b. Defectos de Schottky 84
4.1.3.c. Formación de defectos por disolución de elementos 85
4.1.3.d. Formación de defectos por fallos estequiométricos 85
4.2. Defectos lineales: dislocaciones 86

http://fullengineeringbook.blogspot.com 8 of 503.

4.2.1. Introducción ... 86
4.2.2. Definiciones ... 90
4.2.3. Movimiento de las dislocaciones ... 93
4.2.3.a. Deslizamiento de las dislocaciones a través de la red cristalina ... 93
4.2.3.b. Movimiento conservativo y movimiento no conservativo de dislocaciones 95
Movimiento conservativo ... 95
Movimiento no conservativo ... 96
Velocidad de las dislocaciones ... 97
4.2.3.c. Ley de Schmid ... 97
4.2.3.d. Leyes que rigen el deslizamiento de las dislocaciones ... 98
4.2.4. Propiedades elásticas de las dislocaciones ... 99
4.2.4.a. Campo de tensiones asociado a una dislocación ... 99
Campo de tensiones generado por una dislocación helicoidal ... 101
Campo de tensiones generado por una dislocación en arista ... 102
Campo de tensiones generado por una dislocación mixta ... 103
4.2.4.b. Energía asociada a una dislocación ... 103
Recombinación y disociación de dislocaciones ... 104
4.2.4.c. Fuerza que actúa sobre una dislocación ... 104
4.2.4.d. Tensión de línea que actúa a lo largo de una dislocación ... 105
4.2.5. Interacción entre dislocaciones ... 106
4.2.5.a. Fuerzas de interacción entre dislocaciones ... 106
Caso 1. Dislocaciones paralelas situadas en el mismo plano ... 106
Caso 2. Dislocaciones paralelas situadas en planos paralelos ... 107
Dislocaciones en arista ... 107
Dislocaciones helicoidales ... 109
Caso 3. Caso general: dislocaciones que se cruzan ... 109
4.2.5.b. Intersección de dislocaciones ... 110
Influencia de los codos y escalones en el movimiento de las dislocaciones 111
4.2.6. Origen y multiplicación de dislocaciones ... 113
4.2.6.a. Origen de las dislocaciones ... 113
4.2.6.b. Mecanismos de multiplicación de dislocaciones ... 113
Primer mecanismo: fuente de Frank-Read con un punto de anclaje ... 114
Segundo mecanismo: fuente de Frank-Read con dos puntos de anclaje ... 114
Tercer mecanismo: deslizamiento cruzado múltiple ... 115
4.2.6.c. Algunas consecuencias de la multiplicación de dislocaciones ... 116
Bucles de dislocación ... 116
Apilamiento de dislocaciones ... 117
4.2.7. Deformación plástica producida por movimiento de dislocaciones ... 117
4.2.7.a. Relación entre la deformación plástica y la densidad de dislocaciones ... 118
4.2.7.b. Sistemas de deslizamiento y capacidad de deformación en monocristales metálicos ... 119
4.2.8. Núcleo de las dislocaciones ... 121
4.2.9. Dislocaciones en redes metálicas ... 121
4.2.9.a. Definiciones ... 121
Dislocaciones perfectas y dislocaciones parciales ... 122
Defectos de apilamiento ... 122
4.2.9.b. Dislocaciones en redes cúbicas centradas en las caras ... 122
4.2.9.c. Dislocaciones en redes cúbicas centradas en el cuerpo ... 125
4.2.9.d. Dislocaciones en estructuras ordenadas ... 126

http://fullengineeringbook.blogspot.com 9 of 503.

4.2.10. Dislocaciones en materiales cerámicos ... 127
4.2.10.a. Cristales iónicos ... 127
4.2.10.b. Cristales covalentes ... 128
4.2.11. Variación de τ_{CRSS} con la temperatura y la velocidad de deformación ... 128
4.2.11.a. Variación de τ_{CRSS} con la temperatura ... 128
4.2.11.b. Variación de τ_{CRSS} con la velocidad de deformación ... 130
4.3. Defectos bidimensionales: defectos de superficie ... 131
4.3.1. Superficie cristalina ... 131
4.3.2. Bordes de grano ... 132
4.3.3. Maclas ... 133
Importancia del maclado en las redes metálicas ... 135
4.4. Defectos volumétricos ... 136

5. Diagramas de fases ... 137
5.1. Regla de las fases ... 138
5.2. Diagramas de fases de sustancias puras ... 139
5.2.1. Regla de las fases en diagramas de un componente ... 140
5.3. Fases y constituyentes en los diagramas de fases de dos componentes ... 141
5.3.1. Elementos puros o sustancias puras ... 142
5.3.2. Soluciones sólidas ... 142
5.3.2.a. Soluciones sólidas sustitucionales ... 143
Soluciones sólidas metálicas ... 143
Soluciones sólidas cerámicas ... 144
5.3.2.b. Soluciones sólidas intersticiales ... 145
5.3.3. Fases intermedias ... 146
5.3.3.a. Compuestos químicos ... 146
5.3.3.b. Compuestos intermetálicos de valencia normal. (Compuestos electroquímicos) ... 146
5.3.3.c. Fases de Laves ... 146
5.3.3.d. Compuestos intermetálicos de valencia anormal. (Fases electrónicas) ... 147
5.3.3.e. Compuestos intersticiales ... 147
5.4. Diagramas de fases de dos componentes con solubilidad total en estado sólido: sistemas isomorfos ... 148
5.4.1. Regla de las fases en sistemas isomorfos ... 149
5.4.2. Curvas de enfriamiento en sistemas isomorfos ... 150
5.4.3. Microestructura y composición de las fases en equilibrio ... 150
5.5. Regla de la palanca: cálculo de las cantidades de cada fase en las regiones bifásicas ... 153
5.5.1. Ejemplo de utilización de la regla de la palanca ... 154
5.6. Transformaciones líquido-sólido: transformación eutéctica ... 155
5.6.1. Regla de las fases en sistemas binarios con eutéctico ... 156
5.6.2. Curvas de enfriamiento en sistemas binarios con eutéctico ... 157
5.6.3. Microestructura, composición y cantidad de cada fase en el equilibrio ... 158
5.6.3.a. Ejemplo de utilización de diagramas binarios eutécticos ... 162
5.7. Transformaciones líquido-sólido: transformación peritéctica ... 163
5.7.1. Regla de las fases en sistemas binarios que presentan una transformación peritéctica ... 165
5.7.2. Curvas de enfriamiento en sistemas binarios con transformación peritéctica ... 166
5.7.3. Microestructura, composición y cantidad de fases en el equilibrio ... 167

http://fullengineeringbook.blogspot.com 10 of 503.

5.7.3.a. Ejemplo ... 168
5.8. Otras transformaciones líquido-sólido ... 170
5.9. Transformaciones sólido-sólido: transformación eutectoide y peritectoide ... 171
5.10. Condiciones de no equilibrio ... 174

6. Transformaciones de la estructura cristalina ... 177

6.1. Difusión en estado sólido ... 178
6.1.1. Procesos térmicamente activados ... 179
Representación de Arrhenius ... 179
6.1.2. Fenomenología y mecanismos de la difusión en estado sólido ... 180
6.1.2.a. Fenomenología de la difusión en materiales metálicos ... 181
6.1.2.b. Mecanismos fundamentales de difusión en estado sólido ... 182
6.1.3. Difusión en estado estacionario y difusividad. Primera ley de Fick ... 184
Coeficiente de difusión o difusividad ... 186
6.1.4. Difusión en estado no estacionario. Segunda ley de Fick ... 187
6.2. Transformaciones líquido-sólido en materiales metálicos ... 189
6.2.1. Solidificación ... 189
6.2.2. Nucleación y crecimiento ... 191
6.2.2.a. Nucleación ... 191
6.2.2.b. Crecimiento ... 195
6.2.2.c. Velocidad de solidificación ... 195
6.2.3. Control de la forma y tamaño de grano en la solidificación ... 196
6.2.3.a. Tamaño del grano obtenido en la solidificación ... 196
6.2.3.b. Forma del grano obtenido en la solidificación ... 196
6.2.3.c. Solidificación direccional ... 197
6.2.4. Defectos que pueden producirse en la solidificación ... 198
6.2.4.a. Rechupes y cavidades de contracción ... 199
6.2.4.b. Segregación ... 199
Macrosegregación ... 199
Microsegregación ... 200
6.2.4.c. Porosidad y microrrechupes ... 201
6.3. Transformaciones en estado sólido: transformaciones térmicas ... 201
6.3.1. Transformaciones térmicas. Características y representación ... 202
6.3.1.a. Características de las transformaciones térmicas en estado sólido ... 202
6.3.1.b. Representación gráfica de las transformaciones térmicas: diagramas TTT ... 202
6.3.2. Transformaciones de fase ... 204
6.3.2.a. Transformaciones alotrópicas ... 204
6.3.2.b. Transformaciones de precipitación ... 207
6.3.2.c. Transformaciones de orden-desorden ... 208
6.3.3. Recristalización ... 208
6.4. Transformaciones en estado sólido: transformaciones atérmicas ... 209

7. Mecanismos de endurecimiento de materiales cristalinos ... 211

7.1. Deformación de policristales metálicos ... 212
7.1.1. Condición de Von Mises ... 213
7.1.2. Resistencia del borde de grano frente a las dislocaciones ... 214

http://fullengineeringbook.blogspot.com 11 of 503.

7.1.3. Textura ... 217
7.1.3.a. Definición ... 217
7.1.3.b. Tipos de textura ... 218
Textura por deformación plástica ... 218
Texturas de recristalización ... 219
Otros tipos de textura ... 219
7.1.3.c. Estudio de texturas ... 220
Difracción de rayos X ... 220
Parámetro de anisotropía en chapas ... 221
7.2. Endurecimiento por acritud ... 222
7.2.1. Mecanismos de endurecimiento por acritud ... 224
7.2.2. Recocido contra acritud ... 226
7.2.2.a. Restauración (*recovery*) ... 226
7.2.2.b. Recristalización (*recrystallization*) ... 227
7.2.2.c. Crecimiento de grano (*grain growth*) ... 228
7.3. Endurecimiento por solución sólida ... 230
7.3.1. Mecanismos de endurecimiento por solución sólida ... 230
7.3.1.a. Distorsión de la red ... 231
7.3.1.b. Endurecimiento por diferencias en el módulo elástico a cizalladura ... 232
7.3.1.c. Endurecimiento químico ... 232
7.3.2. Envejecimiento estático ... 233
7.3.3. Envejecimiento dinámico por deformación ... 235
7.4. Endurecimiento por segundas fases ... 236
7.5. Endurecimiento por partículas ... 237
7.5.1. Tipos de partículas de refuerzo ... 237
7.5.2. Mecanismos mediante los que una dislocación puede superar una partícula ... 238
7.5.3. Mecanismos de endurecimiento por partículas ... 239
7.5.3.a. Mecanismos de endurecimiento con partículas no cizallables ... 239
7.5.3.b. Mecanismos de endurecimiento con partículas cizallables ... 241

8. Comportamiento en servicio de los materiales metálicos ... 243

8.1. Oxidación y corrosión ... 244
8.1.1. Oxidación directa ... 245
8.1.1.a. Relación de Pilling-Bedworth ... 245
8.1.1.b. Cinética de la oxidación ... 247
8.1.2. Corrosión electroquímica ... 248
8.1.2.a. Descripción del proceso ... 248
8.1.2.b. Potenciales electroquímicos ... 250
8.1.2.c. Papel de las heterogeneidades en la corrosión electroquímica ... 250
8.1.3. Tipos de corrosión ... 251
8.1.3.a. Corrosión uniforme ... 251
8.1.3.b. Corrosión localizada ... 252
Corrosión galvánica ... 252
Corrosión por aireación diferencial ... 253
8.1.3.c. Corrosión por picaduras ... 253
8.1.3.d. Corrosión intergranular o intercristalina ... 254
8.1.3.e. Corrosión por exfoliación ... 255
8.1.3.f. Corrosión bajo tensiones ... 256

http://fullengineeringbook.blogspot.com 12 of 503.

8.1.3.g. Corrosión microbiológica ... 257
8.1.3.h. Corrosión asistida por fenómenos mecánicos ... 257
8.1.4. Acciones contra la corrosión ... 258
8.2. Fatiga ... 259
8.2.1. Generalidades ... 259
8.2.2. Vida a fatiga y curvas *S-N* ... 260
8.2.3. Etapas del proceso de fatiga ... 263
8.2.3.a. Nucleación de la grieta ... 264
8.2.3.b. Propagación de la grieta ... 264
8.2.3.c. Rotura final instantánea ... 266
8.2.4. Factores que afectan a la vida a fatiga ... 267
8.3. Fluencia ... 268
8.3.1. Definición ... 268
8.3.2. Fluencia a baja temperatura ... 269
8.3.3. Fluencia a alta temperatura ... 269
8.3.3.a. Primera etapa de fluencia ... 270
8.3.3.b. Segunda etapa de fluencia (estado estacionario) ... 271
Fluencia por difusión ... 271
Fluencia por dislocaciones ... 272
Fluencia por deslizamiento de bordes de grano ... 273
8.3.3.c. Tercera etapa de fluencia ... 273
8.3.4. Parámetros de diseño en fluencia ... 274
8.3.5. Diseño de aleaciones para trabajar en fluencia ... 276

9. Materiales metálicos ... 277

9.1. El hierro y sus aleaciones ... 278
9.1.1. El diagrama hierro-carbono ... 280
9.1.2. Transformaciones de la austenita ... 284
9.1.2.a. Austenización ... 284
9.1.2.b. La transformación martensítica ... 285
Características de la transformación martensítica ... 286
9.1.2.c. La transformación bainítica ... 286
9.1.2.d. Diagramas temperatura-tiempo-transformación. Curvas TTT del acero ... 288
9.1.2.e. Influencia de los elementos de aleación en las transformaciones de la austenita ... 289
9.1.3. Temple y templabilidad de los aceros ... 290
9.1.3.a. Características del medio de enfriamiento en el temple ... 291
9.1.3.b. Tensiones y agrietabilidad durante el temple ... 292
9.1.3.c. Templabilidad del acero ... 293
9.1.3.d. El ensayo Jominy ... 294
9.1.3.e. Temple incompleto ... 297
9.1.4. Tratamiento de revenido de los aceros ... 298
9.1.4.a. Etapas del revenido ... 299
9.1.4.b. Influencia de los elementos de aleación en el revenido ... 300
9.1.4.c. Procesos de fragilización durante el revenido ... 301
Fragilidad de revenidos bajos ... 301
Fragilidad de revenido ... 302
9.1.5. Otros tratamientos térmicos de los aceros ... 302

http://fullengineeringbook.blogspot.com 13 of 503.

9.1.5.a. Recocidos ... 302
Recocido total o de regeneración *(full annealing)* ... 303
Recocido de homogeneización ... 303
Recocido globular ... 303
Recocido contra acritud ... 304
9.1.5.b. Normalizado ... 304
9.1.5.c. Tratamientos isotérmicos ... 305
Recocido isotérmico ... 305
Martempering ... 306
Austempering ... 306
9.1.6. Tratamientos superficiales del acero ... 307
9.1.6.a. Temple superficial ... 307
9.1.6.b. Cementación ... 308
9.1.6.c. Carbonitruración ... 310
9.1.6.d. Nitruración ... 310
9.1.7. Clasificación de los aceros ... 311
9.1.7.a. Aceros al carbono (o aceros no aleados) ... 312
9.1.7.b. Aceros aleados ... 312
9.1.8. Aceros para herramientas ... 313
9.1.8.a. Aceros al carbono para herramientas ... 314
9.1.8.b. Aceros de herramientas para trabajar en frío ... 315
9.1.8.c. Aceros de herramientas para trabajar en caliente ... 315
9.1.8.d. Aceros rápidos ... 316
9.1.9. Aceros inoxidables ... 316
9.1.9.a. El diagrama hierro-cromo ... 317
9.1.9.b. Tipos de aceros inoxidables ... 318
9.1.9.c. Aceros inoxidables ferríticos ... 319
9.1.9.d. Aceros inoxidables martensíticos ... 320
9.1.9.e. Aceros inoxidables austeníticos ... 321
Sensibilización de aceros inoxidables austeníticos ... 322
9.1.9.f. Aceros austenoferríticos ... 323
9.1.9.g. Aceros endurecibles por precipitación (PH) ... 323
9.1.10. Aceros de muy alta resistencia (UHS) ... 324
9.1.10.a. Aceros de baja aleación ... 325
9.1.10.b. Aceros con 5 % de cromo (aceros de matricería) ... 325
9.1.10.c. Aceros con 9 % de níquel ... 325
9.1.10.d. Aceros con 14 % de cobalto ... 326
9.1.10.e. Aceros Maraging ... 326
9.1.11. Aceros especiales ... 327
9.1.11.a. Aceros microaleados ... 327
9.1.11.b. Aceros para muelles ... 327
9.1.11.c. Aceros de fácil mecanización ... 328
9.1.12. Las fundiciones ... 328
9.1.12.a. Fundiciones blancas ... 329
9.1.12.b. Fundiciones grises ... 329
9.1.12.c. Fundiciones dúctiles ... 330
9.1.12.d. Fundiciones maleables ... 331
9.1.12.e. Fundiciones atruchadas ... 331
9.2. El aluminio y sus aleaciones ... 331

http://fullengineeringbook.blogspot.com 14 of 503.

9.2.1. Propiedades del aluminio 331
9.2.2. Estados de tratamiento del aluminio y sus aleaciones 333
9.2.2.a. Endurecimiento por acritud del aluminio 333
Estabilizado 334
Subdivisiones del estado H (acritud) 335
9.2.2.b. Endurecimiento por solución sólida 336
9.2.2.c. Tratamiento térmico de las aleaciones de aluminio (bonificado) 336
Tratamiento de solución 337
Secuencia de descomposición de la solución sólida sobresaturada 339
Tratamiento de maduración 340
Tensiones residuales de enfriamiento 344
9.2.3. Clasificación y designación de las aleaciones de aluminio 345
9.2.3.a. Designación numérica de las aleaciones de forja 345
9.2.3.b. Designación numérica de las aleaciones de moldeo 346
Designación americana 346
Nomenclatura europea 346
9.2.4. Aleaciones de aluminio para forja 347
9.2.4.a. Microestructura de las aleaciones de forja 347
9.2.4.b. Aleaciones de forja no tratables térmicamente 348
Aluminio sin alear (Serie 1XXX) 348
Aleaciones Al-Mn (serie 3XXX) 348
Aleaciones Al-Mg (serie 5XXX) 349
9.2.4.c. Aleaciones de forja tratables térmicamente 350
Aleaciones Al-Mg-Si (serie 6XXX) 350
Aleaciones Al-Cu (serie 2XXX) 351
Aleaciones Al-Zn-Mg (serie 7XXX) 352
Aleaciones Al-Li 354
9.2.5. Aleaciones de aluminio para moldeo 355

10. Materiales poliméricos 357

10.1. Clasificación 359
10.1.1. Polímeros naturales y sintéticos 359
10.1.2. Homopolímeros y copolímeros 360
10.1.3. Polímeros orgánicos e inorgánicos 360
10.1.4. Polímeros lineales, ramificados y reticulados 360
10.1.5. Termoplásticos, termoestables y elastómeros 362
10.2. Características estructurales 363
10.2.1. Flexibilidad molecular. Conformaciones 363
10.2.2. Estereorregularidad, tacticidad 364
10.2.3. Isomería *cis-trans* 364
10.3. Masa molecular y polidispersidad 366
10.4. Técnicas de determinación de masas moleculares 368
10.4.1. Osmometría de membrana 369
10.4.2. Viscosimetría 370
10.4.3. Cromatografía de permeación de gel, GPC 372
10.5. Polimerización 373
10.5.1. Polimerización por adición en cadena 374
10.5.2. Polimerización en etapas: policondensación 376

http://fullengineeringbook.blogspot.com 15 of 503.

10.6. Estados amorfo y cristalino en polímeros: transiciones térmicas 378
10.6.1. Estado amorfo y transición vítrea 378
10.6.1.a. Factores que influyen en la transición vítrea 381
10.6.2. Estado cristalino en polímeros 382
10.6.2.a. Estructuras cristalinas en polímeros 383
10.6.2.b. Morfología cristalina en polímeros 385
10.6.2.c. Grado de cristalinidad 387
10.6.3. Transiciones térmicas: T_g y T_m 389
10.6.4. Carácter amorfo y cristalino de los termoplásticos de uso general y de ingeniería 392
10.7. Polímeros reticulados: termoestables 393
10.7.1. Termoestables: epoxi, de poliéster insaturado y fenólicos 394
10.7.1.a. Termoestables epoxi 394
10.7.1.b. Termoestables de poliéster insaturado 395
10.7.1.c. Termoestables fenólicos 396
10.7.2. Proceso de curado: gelificación y vitrificación 397
10.7.3. Diagrama temperatura-tiempo-transformación 399
10.8. Propiedades mecánicas de los polímeros 400
10.8.1. Comportamiento viscoelástico 400
10.8.2. Análisis térmico dinámico mecánico 406
10.8.3. Curvas tensión-deformación 409
10.8.3.a. Microfisuración 410
10.8.3.b. Fluencia y estirado en frío 411
10.8.3.c. Transición frágil-dúctil 412
10.8.4. Comportamiento elastomérico 413
10.8.5. Resistencia al impacto. Tenacidad de fractura 415
10.9. Solubilidad de los polímeros 416
10.10. Propiedades eléctricas de los polímeros 420
10.10.1. Resistividad y rigidez dieléctrica 420
10.10.2. Constante dieléctrica 421
10.11. Propiedades ópticas de los polímeros 423
10.12. Degradación de polímeros 424
10.12.1. Estabilidad térmica 424
10.12.2. Degradación por radiación solar 425
10.12.3. Degradación química 425
10.13. Conformado de materiales poliméricos 426
10.14. Aplicaciones de los materiales poliméricos 426

11. Materiales cerámicos 431

11.1 Clasificación de los materiales cerámicos. Estructura 432
11.2. Diagramas de fases de los materiales cerámicos 435
11.3. Procesado de los materiales cerámicos 436
11.3.1. Preparación del material o elaboración de polvos 436
11.3.2. Compactación-elaboración del «verde» o de la preforma 437
11.3.3. Tratamiento térmico 438
11.4. Propiedades de los materiales cerámicos 439
11.4.1. Propiedades térmicas 439
11.4.1.a. Conductividad térmica 439
11.4.1.b. Coeficiente de expansión térmica 441

http://fullengineeringbook.blogspot.com 16 of 503.

11.4.1.c. Resistencia al choque térmico ... 442
11.4.2. Propiedades mecánicas ... 442
11.4.2.a. Resistencia a tracción y a compresión ... 442
11.4.2.b. Tenacidad de fractura ... 443
11.4.2.b. Fatiga estática ... 444
11.4.3. Propiedades eléctricas ... 445
11.4.3.a. Materiales cerámicos aislantes o dieléctricos ... 446
11.4.3.b. Materiales cerámicos ferroeléctricos ... 447
11.4.3.c. Materiales cerámicos piezoeléctricos ... 448
11.5. Mecanismos de aumento de la tenacidad de los materiales cerámicos ... 449
11.5.1. Transformación martensítica ... 449
11.5.2. Reforzamiento por deflexión de grietas ... 451
11.5.3. Reforzamiento por microgrietas ... 451
11.6. Cerámicos técnicos o ingenieriles ... 452
11.7. Vidrios ... 453
11.7.1. Temperatura de transición vítrea ... 453
11.7.2. Composición y estructura de los vidrios ... 453
11.7.2.a. Óxidos modificadores de vidrios ... 454
11.7.2.b. Óxidos intermedios en vidrios ... 455
11.7.3. Viscosidad de los vidrios ... 455
11.7.4. Propiedades y composición de diversos vidrios ... 456

12. Materiales compuestos ... 459

12.1. Materiales compuestos. Clasificación y selección ... 460
12.2. Función de la fibra en el material compuesto ... 463
12.3. Función de la matriz en el material compuesto ... 467
12.4. La anisotropía del material compuesto ... 471
12.5. Ventajas y limitaciones de los materiales compuestos. Aplicaciones ... 472

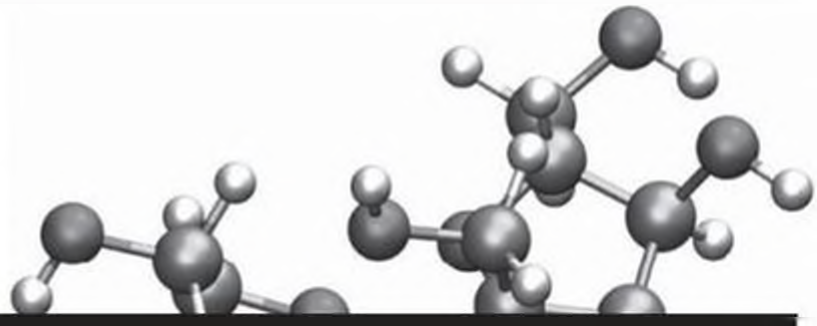
Anexo ... 475

A.1. Humectación ... 476
A.2. Espesamiento ... 477
A.3. Adherencia ... 478
A.4. Cohesión ... 479
A.5. Tratamiento de preparación superficial ... 479
A.6. Familia de adhesivos y criterios de selección ... 479

Bibliografía ... 481

http://fullengineeringbook.blogspot.com 17 of 503.

1



Introducción a la Ciencia de los materiales

1.1. Tipos de materiales estructurales

1.2. Los elementos químicos y el enlace químico

1.3. Materiales y medio ambiente

* Este capítulo ha sido elaborado por Alfredo Güemes Gordo.

http: / / fullengineeringbook.blogspot.com 19 of 503.

Se define la Ciencia de materiales como el estudio de las interrelaciones entre las propiedades de los materiales, su constitución o microestructura interna, y su procesado o tratamiento, como factores que van a alterar su microestructura, y por ende las propiedades. Cuando este conocimiento se limita a una colección de recetas y reglas empíricas, como las que se disponía en la Edad Media para la forja de metales, el conocimiento es solo artesanía. Cuando el conocimiento incluye modelos del comportamiento de la Naturaleza, como son por ejemplo los diagramas de equilibrio de fases, que permitan predecir el resultado de un ensayo, e inclusive, y lo que tiene más interés, desarrollar nuevos materiales para que tengan unas propiedades pre establecidas, estaremos en el conocimiento científico. Como ciencia experimental requiere de ensayos y técnicas que verifiquen la predicción de los modelos, que en los materiales se conocen genéricamente como «técnicas de caracterización», y que incluyen desde las más simples, como ensayos mecánicos y de análisis térmico, hasta técnicas muy complejas, como la microscopia de fuerza atómica o la radiación sincrotrón.

Añadir al título «Ciencia de materiales para ingenieros» significa que este texto se centra en los aspectos útiles de los materiales. Ciencia e ingeniería comparten el método científico, y la gran mayoría de modelos y técnicas antes mencionados, pero mientras para la Ciencia la búsqueda de nuevos conocimientos es el objetivo principal, la función del ingeniero es desarrollar productos que satisfagan una demanda de la sociedad, de ahí su aspecto más práctico. Una exposición amena y actual del estado del arte de I+D en materiales y algunas de sus aplicaciones más significativas puede obtenerse en el libro *Nuevos materiales en la sociedad del siglo XXI*, editado por el CSIC y que puede descargarse gratuitamente como libro electrónico.

Conviene señalar que este libro se centra en las propiedades mecánicas y térmicas, y para aquellos materiales que tienen unas propiedades útiles en este aspecto, lo que se conoce como «materiales estructurales». En la ingeniería eléctrica y electrónica serán las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas las de mayor interés, y aunque el esquema composición-microestructura-propiedades sigue siendo válido, las técnicas y los materiales de interés son completamente distintos.

Materiales, energía y comunicaciones son los pilares de la sociedad tecnológica actual. Hay dos razones principales que justifican la necesidad del aprendizaje de los materiales por los ingenieros:

- Las propiedades de los materiales son el principal limitador tecnológico en las aplicaciones más exigentes. Así por ejemplo, el rendimiento de un motor de combustión continua, como los que llevan actualmente los aviones, podría mejorarse al aumentar la diferencia de temperaturas en el ciclo termodinámico (fórmula de Carnot). Sin embargo, la temperatura máxima de entrada en turbina está limitada por la disponibilidad de materiales capaces de funcionar de forma continua a esa temperatura. Otras aplicaciones, como por ejemplo los vehículos espaciales reutilizables, requieren el desarrollo de materiales específicos para que sea viable la misión.
- La adecuada selección de los materiales condiciona la competitividad de cualquier producto industrial. El diseño estructural no se realiza escogiendo siempre el material más resistente. En general no es posible mejorar simultáneamente todas las propiedades de un material, y aumentar alguna significa decremento en las otras, por ello entre todos los diseños viables estructuralmente, con distintos materiales, habrá alguno que sea óptimo desde el punto de vista de la industrialización.

1.1. Tipos de materiales estructurales

La prehistoria de la humanidad se ha clasificado por el material más adecuado para la fabricación de armas y herramientas, que establecía la civilización dominante. Cronológicamente se inicia en la Edad de Piedra, seguida por la Edad del Bronce (aleación cobre-estaño), en el cuarto milenio a.C., y

http://fullengineeringbook.blogspot.com 20 of 503.

continuada por la Edad del Hierro, en el siglo XII a.C.; desde entonces, y hasta el inicio del siglo XX, los materiales metálicos serán los únicos contemplados para las aplicaciones de ingeniería, si se exceptúa a los materiales para edificación y construcción. Los polímeros se descubren y perfeccionan durante la primera mitad del siglo XX, y aunque su producto industrial, los «plásticos», no tienen altas propiedades, poseen la singularidad de permitir la fabricación de piezas de geometría compleja a muy bajo coste, que explica el alto consumo actual que se hace de este tipo de materiales. La Ciencia de materiales, entendida como la relación entre composición-microestructura-propiedades, y que se había desarrollado y cimentado en los metales durante los dos últimos siglos, se amplía al resto de materiales, dando lugar a un abanico de posibilidades nunca antes imaginado.

Los materiales estructurales se pueden clasificar en cuatro grandes grupos: aleaciones metálicas, cerámicos y vidrios, polímeros, materiales compuestos.

Las aleaciones metálicas siguen siendo el grupo dominante. Como se ve en la Tabla periódica de elementos químicos (Figura 1.1), la mayoría de los elementos químicos están clasificados como metales, clasificación que se ha hecho en función del enlace químico que tienden a establecer, el enlace metálico. Se verá como un metal puro no es normalmente útil para aplicaciones industriales, y por ello se le añaden pequeñas cantidades de otros elementos metálicos, formando la aleación. Las aleaciones de mayor interés industrial son las aleaciones con hierro como metal base, y en el sector aeronáutico también las aleaciones de aluminio y titanio (el interés industrial es una combinación compleja de propiedades, disponibilidad, coste).

Los cerámicos son sólidos formados por enlaces covalentes o iónicos-covalentes. En su constitución química van a intervenir elementos químicos del grupo IV (carbono y silicio, principalmente), aunque también elementos de grupos adyacentes. Óxidos, nitruros y carburos, como compuestos químicos puros, de origen sintético, constituyen las principales cerámicas industriales de altas propiedades. Los silicatos, que pueden entenderse como una mezcla de sílice con otros óxidos metálicos, son

I A																	O
1 H	II A											III A	IV A	V A	VI A	VII A	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII			I B	II B	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg												

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw

Figura 1.1. Tabla periódica de elementos químicos.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 21 of 503.

los materiales más abundantes de la naturaleza, formando la mayoría de las rocas, y a partir de los cuales se obtienen los productos de loza y tierra cocida, como tejas y ladrillos. Su escasa pureza química les da una gran variabilidad de propiedades. Los materiales para construcción, entre los que tienen especial importancia los cementos hidráulicos, forman parte de este grupo. Las cerámicas técnicas son productos de alta pureza, normalmente sintéticos. Son los materiales más importantes para aplicaciones de electrónica, pero en aplicaciones estructurales, su inevitable fragilidad limita enormemente su empleo, solo justificado cuando se requieren muy altas temperaturas de utilización. Los compuestos químicos con enlaces principalmente iónicos, como sería el cloruro sódico, no tienen interés como materiales.

El tercer grupo de materiales son los polímeros, también conocidos como «plásticos», aunque este nombre es bastante desafortunado, ya que hace referencia a una propiedad mecánica, la plasticidad, de la que carecen muchos de ellos. Los polímeros son sólidos moleculares, formados por moléculas de grandes dimensiones llamadas polímeros, donde los átomos están unidos entre sí mediante enlaces covalentes, pero formando una molécula individual. Las macromoléculas están unidas entre ellas por enlaces secundarios, y son estos enlaces los que determinan las propiedades del polímero como material sólido. Se requieren bajas temperaturas (200 °C, como valor característico) para debilitar los enlaces secundarios y permitir que las moléculas se deslicen unas sobre las otras, y en este estado fundido el material adaptará la forma del molde que lo contenga. El bajo salto térmico necesario para procesar estos materiales, que significa ciclos rápidos y bajo consumo de energía, unido al moderado coste de las materias primas (los polímeros son en su mayoría productos sintéticos derivados del petróleo), explica por qué estos materiales pueden ser la solución óptima de diseño cuando las prestaciones mecánicas no son muy exigentes, como son un gran número de piezas en el interior del automóvil. Junto a estos polímeros de uso general, encontraremos a otros con propiedades singulares, como los elastómeros, materiales que pueden alargarse reversiblemente hasta 5 veces su longitud inicial, y sin los cuales no existirían los neumáticos, elemento imprescindible para el confort y seguridad en el automóvil. Las fibras sintéticas, empleadas a partir de 1935, han cambiado totalmente la industria textil, hasta entonces limitada a las fibras naturales de lana, algodón y similares.

A partir de la década de los años 70 han comenzado a emplearse los materiales compuestos, llegando en la actualidad hasta más del 50 % del peso estructural en los nuevos diseños de aviones, como el A350 y el B787. Los materiales compuestos son materiales mezcla, en los que los constituyentes conservan la identidad química, pero de todos ellos, solamente cuando la fase reforzante está en forma de fibra van a tener propiedades mecánicas sobresalientes. Las propiedades de la fibra van a estar relacionadas a la fuerza del enlace químico del material que hace las fibras, y siendo el enlace carbono, en su forma cristalina grafito, uno de los más fuertes conocidos, se justifica que estas fibras hayan sido y continúen siendo las de mejores propiedades. Como material aglomerante o matriz sirve cualquier material de los grupos anteriormente mencionados, siendo los de matriz polimérica los de más fácil procesabilidad, y por tanto los más ampliamente empleados en la actualidad, y los de matriz cerámica los de mayor temperatura de servicio.

1.2. Los elementos químicos y el enlace químico

Esta sección es solo un recordatorio de conceptos básicos. Una descripción más detallada puede encontrase en cualquier texto básico de química.

La materia está constituida por átomos, partículas indivisibles (salvo por reacciones nucleares), que al combinarse dan lugar a un número infinito de compuestos químicos. El número de átomos distintos, o elementos químicos, es moderado, poco más de un centenar, que se pueden organizar en lo que se conoce como «Tabla Periódica» (Figura 1.1). La tabla periódica ordena los átomos por número atómico creciente, agrupando por columnas elementos con propiedades similares. El modelo

http://fullengineeringbook.blogspot.com 22 of 503.

planetario del átomo, como un núcleo que concentra la masa y la carga positiva, y a cuyo alrededor orbitan los electrones, con carga negativa, es un modelo imperfecto, aunque suficiente para explicar los distintos grupos de elementos químicos, al añadir unas reglas sobre los orbitales posibles. Como consecuencia de estas reglas, todos los elementos químicos de un mismo grupo o columna de la tabla periódica tienen el mismo número de electrones en la capa más externa. Como son los electrones de esta capa externa, llamada capa de valencia, los únicos que intervienen en las reacciones químicas, o formación de enlaces entre átomos iguales o distintos, se entiende que átomos del mismo grupo tengan un comportamiento más similar.

Salvo casos muy singulares (los gases nobles, o columna de la derecha de la tabla periódica), los átomos nunca están solos en la naturaleza, siempre están unidos a otros, iguales o distintos, mediante lo que se conoce como «enlace químico». Se distinguen tres modelos de enlace químico: covalente, iónico y metálico. En todos los casos, los modelos dicen que el átomo tiende a perder o ganar electrones externos, para conseguir que su capa mas externa esté completa.

En el enlace covalente se comparte electrones de valencia entre los átomos que se unen, electrones que pasan a una nueva órbita, alrededor de los dos núcleos. Este enlace se da entre átomos iguales o distintos, situados a la derecha de la tabla periódica (columnas IV a VII), que no quieren ceder electrones. Puede dar lugar a moléculas biatómicas, triatómicas, etc., como el O_2, N_2, HCl, H_2O, moléculas que posteriormente se unirán entre sí mediante enlaces secundarios, dando lugar a lo que se conoce como «sólidos moleculares», con bajas propiedades mecánicas. En el caso de elementos del grupo IV (carbono y silicio), dado que cada átomo tiene capacidad/necesidad de generar cuatro enlaces covalentes, se puede formar una malla de enlaces en las tres direcciones, que va enlazando consecutivamente a todos los átomos del sólido. Se conocen como «sólidos covalentes», y dan origen a los materiales cerámicos.

El enlace iónico se produce entre átomos distintos, aceptor y donor de electrones, situados en las columnas derecha e izquierda de la tabla periódica, respectivamente. Cuando el átomo pierde/gana electrones se convierte en un ion, con carga eléctrica. La materia no se organiza como pares de átomos, ClNa, sino que se posicionan los iones en una red cristalina, bajo reglas precisas (neutralidad eléctrica local, iones del mismo signo no están en contacto). Los sólidos iónicos no tienen gran interés como materiales estructurales.

El enlace metálico se produce entre átomos iguales o distintos, aunque todos ellos pertenecientes a la parte izquierda de la tabla periódica, y que por tanto su tendencia es a ceder todos los electrones de la capa externa, para quedarse solo con la capa anterior ya completa. Estos iones se sitúan ordenadamente en una red cristalina, lo más compacta posible, y los electrones liberados quedan como una nube alrededor de todos ellos. La movilidad de esta nube de electrones justifica la conductividad eléctrica de los metales, que no se da en los casos anteriores.

Mediante modelos de física clásica no podremos calcular la fuerza de estos enlaces químicos, ni siquiera explicar la estabilidad de estas estructuras cristalinas. La fuerza de los enlaces químicos podrá estimarse mediante su temperatura de fusión/descomposición, como una medida de la energía cinética de vibración acumulada en el átomo suficiente para superar las fuerzas del enlace. De ello resulta los materiales cerámicos como los de mayor fuerza de enlace (temperatura de descomposición del grafito superior a 3.000 °C), con amplia variabilidad en lo que se refiere a los iónicos y metálicos (del mercurio, líquido a temperatura ambiente, al wolframio y cobalto, próximos a los 2.000 °C).

Los enlaces secundarios intermoleculares, que solamente se dan entre moléculas individuales, previamente formadas por enlaces covalentes, son mucho más débiles que los anteriores. Si la molécula es de pequeño tamaño, el producto será generalmente un gas o líquido a temperatura ambiente, y en todo caso pasará a estado gaseoso a temperaturas relativamente bajas, el agua es un ejemplo característico de este tipo de enlaces, basados en puentes de hidrógeno. Al aumentar el tamaño de la molécula se puede llegar a estar en estado sólido a temperatura ambiente, pero se alcanza el estado líquido a temperaturas moderadas, del orden de los 200 °C, incluso cuando las moléculas son extraordinariamente grandes, como en el caso de los polímeros.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 23 of 503.

1.3. Materiales y medio ambiente

El impacto ambiental es un factor de creciente importancia para la selección y utilización de los materiales. Dentro del ciclo de vida de cualquier producto hay que analizar cada una de las etapas: obtención de los materiales, su transformación, su vida util, y su posible reciclado. Hay una creciente reglamentacion al objeto de controlar, prevenir y sancionar aquellas actividades que generan residuos peligrosos (por ejemplo, sustancias que agotan la capa de ozono, compuestos orgánicos volátiles, materiales radioactivos, etc.), en lo que se conoce como REACH *(Registration, Evaluation, Authoritation and restriction of Chemicals)*, normativa aplicable en la Unión Europea desde 2007, incluyendo normas respecto de su clasificación, etiquetado y envasado. Se trata de proteger la atmósfera de contaminantes gaseosos (capa de ozono y VOC), evitar la contaminación de aguas de superficie y subterráneas, y hacer una gestión eficaz de los residuos sólidos (se generan en España más de 500 kg/habitante-año, de los que un 10 % son materiales plásticos, 5 % metálicos y 7 % vidrios).

La Unión Europea ha establecido como objetivo prioritario (Directiva 53/2000) una gestión eficaz del final de la vida útil de los medios de transporte (ELV, *End of Life of Vehicles*); para tener una adecuada referencia de la dimensión del problema, en Europa cada año se generan nueve millones de toneladas de residuos procedentes de automóviles, y unos 600 buques de gran tonelaje son desguazados y reciclados cada año (dieciocho millones de toneladas). Esta estrategia se fundamenta en tres líneas de acción: prevención, reduciendo la cantidad y peligrosidad de los residuos generados.

Reutilización y reciclado, prolongando la vida útil de los productos, o reaprovechando los materiales que los componen.

Mejorar el tratamiento final, reduciendo al mínimo el vertido, y aumentando el control sobre estas operaciones.

Así, por ejemplo, la Normativa establece que el diseño de los nuevos vehículos debe tener en cuenta su desmontaje y revalorización, que deben incorporar de manera creciente productos reciclables, para desarrollar su mercado, y que no deben contener materiales altamente contaminantes, como Pb, Hg, Cd, Cr, salvo para usos muy específicos. La Normativa establece que antes de enero 2015 al menos el 85 % en peso del vehículo debe ser reutilizable, y el 95 % revalorizable. No existe, a fecha actual, una normativa similar para la aeronáutica, aunque tanto Boeing como Airbus han elaborado un «Código de conducta» con requisitos de reciclabilidad semejantes a la industria del automóvil. Frente a estas exigencias, la situacion actual de reciclabilidad de los distintos tipos de materiales es como sigue:

- **Metales.** La mayoría de las aleaciones comerciales son reciclables. Presentan problemas para reciclado las combinaciones de distintos materiales, y algunos tratamientos específicos, como por ejemplo el hierro galvanizado.
- **Cerámica y vidrio.** El vidrio es un material muy utilizado para almacenamiento de líquidos. Se recicla mayoritariamente, reduciendo el consumo de materias primas y la generación de contaminantes en la producción de nuevo vidrio. Por el contrario, las restantes cerámicas (policristalinas) no son reciclables, y su destino final son vertederos industriales.
- **Polímeros.** En los países industrializados se consumen unos 50 kg de plásticos por habitante-año, en aplicaciones como embalaje, producto de un solo uso, etc. En su gran mayoría son termoplásticos, y por tanto susceptibles de ser fundidos y reutilizados; para ello, se requiere separar por tipos de polímero, lo que encarece el proceso, y resulta que el producto reciclado es de inferior calidad y mayor coste que el producto nuevo. Los otros tipos de plásticos (elastómeros y termoestables) no son reciclables, y solo puede hacerse su valorización energética.

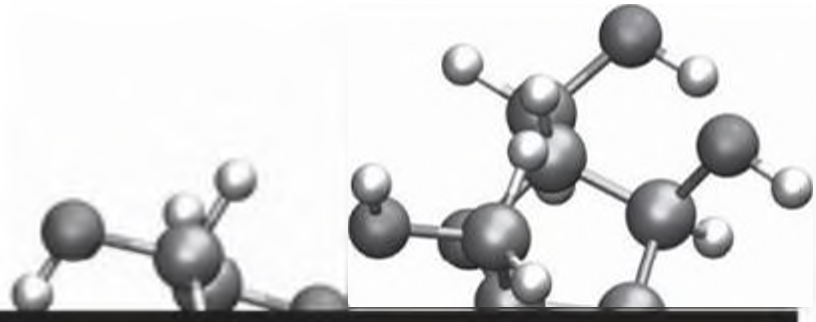
http://fullengineeringbook.blogspot.com 24 of 503.

- **Materiales compuestos.** Los materiales actualemnte empleados son mayoritariamente resinas termoestables, con fibras de vidrio o carbono. Su reciclado tiene similares dificultades que los polímeros, y para la eliminación del residuo (por ejemplo, una pala inservible de aerogenerador, que puede pesar 10 toneladas), la alternativa es el coste asociado a su destrucción, o el coste de su depósito en un vertedero industrial.

Esta breve reseña es solo una llamada de atención a un problema sin resolver, que no se relaciona con las propiedades convencionales de los materiales, y que sin embargo constituye un aspecto primordial para la utilización de los mismos.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 25 of 503.

2



Propiedades de los materiales

2.1. Conceptos básicos

2.2. Propiedades mecánicas: comportamiento en tracción

2.3. Dureza

2.4. Tenacidad

2.5. Tenacidad de fractura

2.6. Propiedades físicas

* Este capítulo ha sido elaborado por Nuria Martín Piris y José María Badía Pérez.

http: / / fullengineeringbook.blogspot.com 27 of 503.

Uno de los objetivos del presente libro es dar a conocer al estudiante la existencia de una relación entre la estructura de los materiales y sus propiedades (físicas, químicas, mecánicas y tecnológicas). Si se conocen las diferentes estructuras que pueden adoptar los materiales cristalinos, así como los defectos que pueden existir en esa estructura cristalina, puede estudiarse su influencia en los procesos de deformación plástica, endurecimiento y ablandamiento o transformación de fase, por ejemplo. El resultado final es una variación en las propiedades del material.

Para poder abordar estos temas es necesario partir de un sólido conocimiento de las diferentes propiedades que puede presentar un material. Dado que, además, el libro está destinado especialmente a estudiantes de ingeniería, las propiedades mecánicas son, en la mayoría de las ocasiones, las que se habrán de tener en cuenta en el momento del diseño y el cálculo de estructuras.

El conocimiento de las propiedades mecánicas de los materiales permite determinar la combinación de propiedades más deseable para su uso en aplicaciones estructurales o en procesos de conformado, predecir la respuesta de un material en servicio (resistencia de materiales, cálculo de estructuras, estudios de tolerancia al daño...), y seleccionar el material idóneo para cada aplicación.

2.1. Conceptos básicos

2.1.1. Propiedades de los materiales

Al analizar las diferentes propiedades de un material, es habitual distinguir entre propiedades mecánicas, físicas, químicas y, en ocasiones, tecnológicas.

Se denominan ***propiedades mecánicas*** a aquellas propiedades inherentes a un material relacionadas con la reacción del mismo en el momento en que le es aplicada una fuerza. Describen la forma en que el material soporta las fuerzas aplicadas, incluyendo fuerzas de tracción, compresión, flexión, torsión, cizalladura, impacto, variables o no, y tanto a alta como a baja temperatura.

Las ***propiedades físicas*** se manifiestan en procesos físicos. Pueden dividirse en eléctricas, magnéticas, térmicas y ópticas, en función del tipo de excitación a que se someta el material. Describen características como el color, índice de refracción, densidad, conductividad eléctrica o térmica, capacidad calorífica, peso específico, punto de fusión, magnetismo...

Las ***propiedades químicas*** se manifiestan durante una reacción química que afecta al material. Están relacionadas, por ejemplo, con el comportamiento a corrosión de los materiales metálicos, o la estabilidad ambiental y la durabilidad de los polímeros.

Finalmente, las ***propiedades tecnológicas*** son un conjunto de propiedades relacionadas con el comportamiento del material durante los procesos de conformado y fabricación. Entre ellas estarían la ductilidad, maleabilidad, colabilidad, soldabilidad, maquinabilidad, forjabilidad, o dureza. Algunas de las propiedades tecnológicas son propiedades mecánicas, y otras pueden ser propiedades físicas.

2.1.2. Conceptos de tensión y deformación

La tensión mecánica, que también puede denominarse solicitación mecánica, esfuerzo, o simplemente ***tensión*** (*stress*) es la fuerza aplicada por unidad de área en el entorno de un punto de un cuerpo material o medio continuo.

$$\text{Tensión} = \frac{\text{Fuerza}}{\text{Superficie}} \tag{2.1}$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 28 of 503.

La unidad de tensión en el Sistema Internacional (SI) es el Pascal (Pa) = N/m^2. Se trata de una unidad muy pequeña, por lo que en muchos casos es habitual trabajar con MPa(10^6Pa), o GPa(10^9Pa).

Hay que tener en cuenta que un material puede estar sometido a diferentes estados básicos de carga: tracción, compresión, cizalladura, torsión, flexión... En cada caso, para determinar la tensión, hay que considerar la superficie sobre la que realmente está actuando la fuerza.

En el caso de trabajar en condiciones de tracción uniaxial (véase la Figura 2.1.a), se aplica una fuerza F perpendicular a un área transversal A. La *tensión normal*, σ, que actúa sobre esa superficie es:

$$\sigma = \frac{F}{A} \tag{2.2}$$

En el caso de aplicar una fuerza de cizalladura o cortadura (véase la Figura 2.1.b), la *tensión de cizalladura*, τ (o tensión tangencial), se obtiene dividiendo la fuerza aplicada por la superficie paralela a dicha fuerza:

$$\tau = \frac{F}{A} \tag{2.3}$$

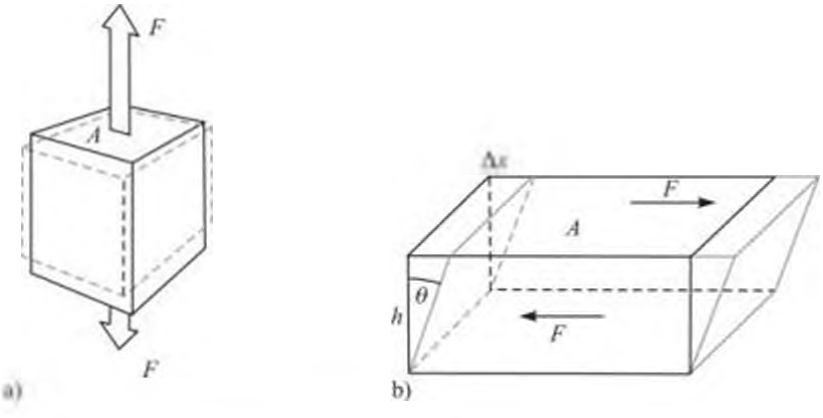


Figura 2.1. a) Probeta sometida a una carga de tracción uniaxial; b) probeta sometida a una carga de cizalladura o cortadura.

La ***deformación*** (*strain*) es el cambio, temporal o permanente, en el tamaño o forma de un cuerpo, debido a las tensiones producidas por una o más fuerzas aplicadas sobre el mismo. En función del tipo de cargas aplicadas, existen deformaciones normales y tangenciales (o de cizalladura). La deformación puede expresarse en mm/mm o en %. Es una magnitud adimensional.

2.2. Propiedades mecánicas: comportamiento en tracción

2.2.1. El ensayo de tracción

La caracterización de un material a tracción se lleva a cabo mediante la realización de un *ensayo de tracción*. Los resultados de este ensayo proporcionan una información de diseño básica del comportamiento mecánico de los materiales en aplicaciones ingenieriles.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 29 of 503.

Las propiedades en tracción se incluyen con frecuencia en las especificaciones del material, y por tanto constituyen un criterio de aceptación o rechazo en base a dichas especificaciones. Además, durante el desarrollo de nuevos materiales y procesos, la medida de las propiedades en tracción permite hacer comparaciones entre ellos. Finalmente, las propiedades obtenidas en el ensayo de tracción se pueden utilizar para predecir el comportamiento de un material bajo condiciones de carga distintas de la tracción uniaxial.

El ensayo de tracción está normalizado. Existen normas para ensayar a alta o a baja temperatura, y para diferentes tipos de materiales. En todos los casos, en el ensayo se somete a una probeta del material a una fuerza de tracción uniaxial creciente, registrando en cada instante la carga aplicada y la extensión o alargamiento (incremento de longitud) experimentado por la probeta de ensayo.

En la Figura 2.2.a puede verse un esquema de una ***máquina universal de ensayos***, habitualmente utilizada para llevar a cabo, entre otros, ensayos de tracción. El equipo cuenta generalmente con un cabezal o travesaño fijo y otro móvil, que al ascender o descender aplica sobre la probeta una carga de tracción o compresión. Además, está dotado de una *célula de carga*, que mide la fuerza instantánea que actúa sobre la probeta, y un *extensómetro*, un dispositivo de medida que permite conocer el alargamiento o extensión de la probeta en dirección longitudinal. La extensión se obtiene como diferencia entre la apertura instantánea del extensómetro y su longitud inicial, esto es, $\Delta L = L - L_0$.

La probeta a utilizar en el ensayo está normalizada en forma y dimensiones. Pueden utilizarse probetas cilíndricas (véase un ejemplo en la Figura 2.2.b) o de sección rectangular (para productos en forma de chapa). La zona de mordazas, por la que se sujeta la probeta al equipo de ensayo, puede ser roscada pero también puede no serlo, y en este caso se emplean mordazas de presión.

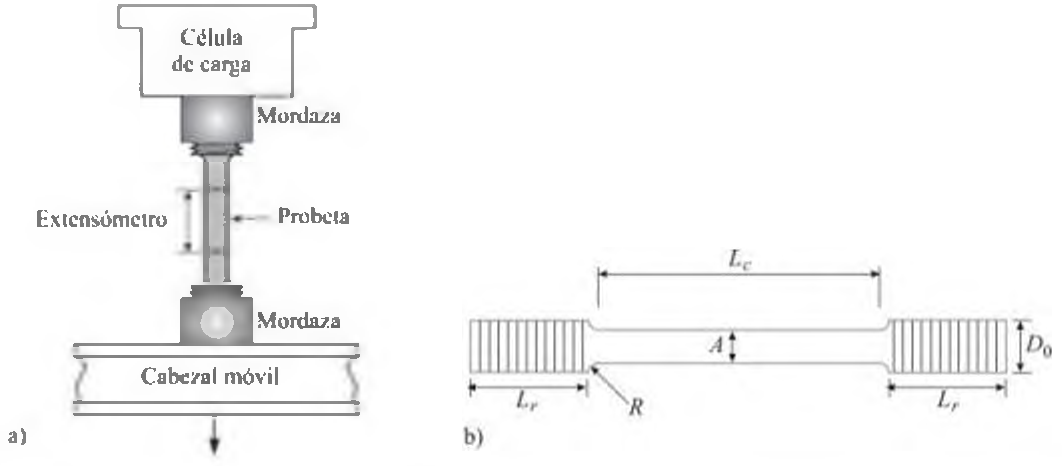


Figura 2.2. a) Máquina universal de ensayos para la realización de un ensayo de tracción; b) probeta de tracción convencional de sección circular, siendo L_c la longitud calibrada, L la longitud roscada, D el diámetro de la probeta, D_0 el diámetro en la zona de mordazas, y R el radio en acuerdo.

A partir de los datos recogidos en el ensayo de tracción, puede representarse la ***curva carga-extensión*** (también denominada fuerza-alargamiento), según se ve en la Figura 2.3. En esta curva, la fuerza a aplicar para deformar la probeta (eje de ordenadas) alcanza un máximo. Como se comentará más adelante, la aparición de ese máximo está ligada a la formación en la probeta de un estrechamiento localizado, denominado ***estricción***. A partir de ese punto, la sección transversal de la probeta capaz de soportar carga disminuye rápidamente y, por tanto, también lo hace la fuerza necesaria para continuar deformando.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 30 of 503.

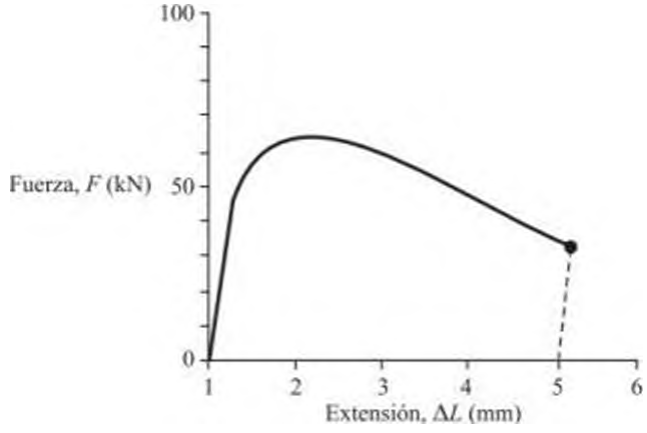


Figura 2.3. Curva carga (fuerza)-extensión (alargamiento).

2.2.2. Curva tensión-deformación ingenieril

A partir de las medidas de carga aplicada-extensión de la probeta, es posible obtener la denominada ***curva tensión ingenieril-deformación ingenieril***, que comúnmente adopta la forma representada en la Figura 2.4. La tensión y la deformación ingenieriles, s y e respectivamente, se obtienen a partir de las medidas de fuerza y alargamiento, de la sección transversal de la probeta, A_0, y de la longitud inicial del extensómetro (longitud base del extensómetro, L_0) de la siguiente forma:

$$s = \frac{F}{A_0} \qquad e = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \tag{2.4}$$

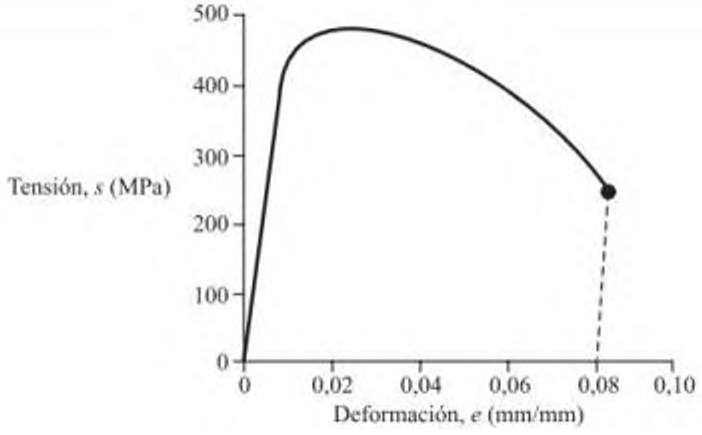


Figura 2.4. Curva tensión ingenieril-deformación ingenieril.

Puesto que tanto las tensiones como las deformaciones ingenieriles se obtienen dividiendo la carga y el alargamiento por factores constantes, la forma de la curva tensión-deformación ingenieril es la misma que la de la curva carga-alargamiento.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 31 of 503.

2.2.3. Curva tensión-deformación verdadera

La curva tensión ingenieril-deformación ingenieril no proporciona una información real acerca del comportamiento del material durante el ensayo de tracción, ya que está basada en las dimensiones iniciales de la probeta y, en realidad, estas dimensiones van cambiando continuamente durante el ensayo. Si se utilizan los resultados del ensayo de tracción para predecir cómo se comportará el material bajo otros modos de carga distintos de la tracción uniaxial, es preferible representar los datos en términos de la tensión verdadera, definida a partir del área transversal de la probeta en cada momento, y la deformación verdadera, basada también en medidas instantáneas. La curva que se obtiene entonces es la ***curva tensión verdadera-deformación verdadera*** (Figura 2.5), en la cual la tensión crece continuamente hasta la fractura.

La tensión verdadera (*true stress*) en el ensayo de tracción, σ, se define como el cociente entre la carga aplicada y la verdadera sección transversal de la probeta en cada instante, A (que va disminuyendo durante el ensayo). Además, suponiendo que el volumen del material se mantiene constante durante el proceso de deformación plástica (esto es, $L_0 \cdot A_0 = L \cdot A$) y que la deformación se distribuye de manera uniforme a lo largo del material, puede obtenerse la relación existente entre la tensión verdadera, la tensión ingenieril y la deformación ingenieril:

$$\sigma = \frac{F}{A} = \frac{F}{A_0}\frac{A_0}{A} = \frac{F}{A_0}\frac{L}{L_0} \rightarrow \sigma = s(e + 1) \tag{2.5}$$

La expresión que relaciona σ y s sólo puede utilizarse hasta el comienzo de la estricción, o formación de un estrechamiento localizado en la probeta. Por encima de ese punto, la tensión verdadera debe calcularse como cociente entre la carga instantánea y la sección transversal instantánea en la zona de la estricción.

La deformación verdadera (*true strain*), ε, también se define a partir de mediciones instantáneas. Es igual al cociente entre el alargamiento instantáneo (dL) y la longitud instantánea del extensómetro (L). Además, está directamente relacionada con la deformación ingenieril:

$$d\varepsilon = \frac{dL}{L} \rightarrow \varepsilon = \ln(1 + e) \tag{2.6}$$

De nuevo, esta expresión es válida sólo mientras la deformación es uniforme a lo largo de toda la longitud de la probeta. A partir del comienzo de la estricción, la deformación verdadera debe calcularse midiendo la sección transversal instantánea de la probeta en esa zona, $\varepsilon = \ln(A_0 / A)$. Para deformaciones muy pequeñas, las diferencias entre las tensiones y deformaciones ingenieriles y verdaderas son muy pequeñas.

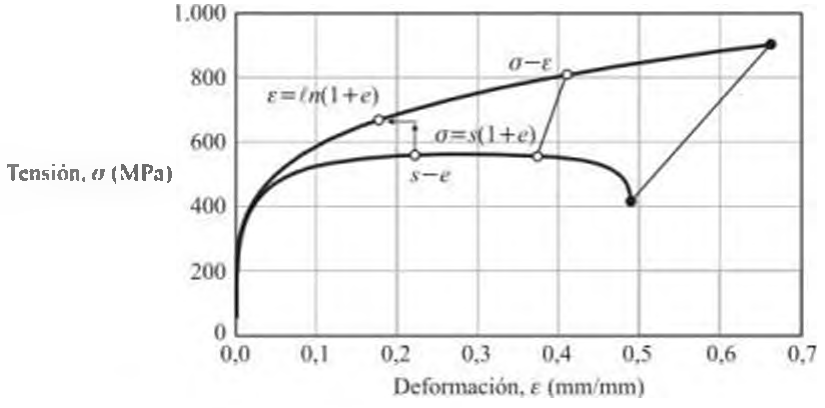


Figura 2.5. Curva tensión verdadera-deformación verdadera.

2.2.4. Deformación elástica. Módulo elástico

La forma y magnitud de la curva tensión-deformación de un material depende de su composición, tratamiento térmico, historia de deformación previa, velocidad de deformación, temperatura y estado de tensiones impuesto durante el ensayo. En los materiales cristalinos, se distinguen dos zonas en la curva tensión-deformación (tanto ingenieril como verdadera). En la primera zona, al retirar la carga aplicada, se recupera la forma inicial; se dice que el material experimenta una ***deformación elástica*** (régimen elástico). En la segunda zona no se recupera la forma o dimensiones iniciales al retirar la carga, por lo que el material sufre una deformación permanente, o ***deformación plástica*** (régimen plástico).

En el caso de muchos materiales metálicos ensayados a tracción uniaxial a temperatura ambiente, la primera zona de la curva responde a una relación lineal entre la tensión y la deformación. La constante de proporcionalidad en este tramo elástico, esto es, la pendiente de esa zona recta, se denomina ***módulo elástico*** del material (*Young's modulus*, *elastic modulus*) E, y tiene dimensiones de tensión. No siempre hay una relación lineal entre la tensión y la deformación en la zona elástica, pero cuando la hay, se verifica la *Ley de Hooke*:

$$s = E \cdot e \tag{2.7}$$

Esa relación lineal también se cumpliría en el caso de trabajar con tensiones y deformaciones verdaderas y, aunque teóricamente la constante de proporcionalidad no sería exactamente la misma, en la práctica los valores del módulo elástico que se obtienen trabajando con las dos curvas (ingenieril y real) son casi idénticos.

El módulo elástico es una medida de la ***rigidez*** del material, y tiene gran importancia como parámetro de diseño, ya que está relacionado con la resistencia que opone el material a ser deformado elásticamente. En principio, su valor viene determinado por las fuerzas de enlace entre los átomos del material, fuerzas que habrá que vencer para producir deformación elástica. Cuando se aplica una carga exterior de tracción, se obliga a los átomos a separarse y alejarse de la posición de equilibrio, estirándose los enlaces atómicos y aumentando la longitud de la probeta, produciéndose una deformación macroscópica. Al retirar la fuerza exterior, los átomos vuelven a la posición inicial para minimizar la energía y se recupera la forma inicial de la pieza: la deformación elástica desaparece al retirar la carga, no es permanente. Como las fuerzas de unión entre átomos del material no pueden cambiar substancialmente sin variar la naturaleza básica del mismo, en general puede considerarse que el módulo elástico es invariable con la estructura. En muchos casos, E prácticamente no varía de forma significativa ni al añadir elementos de aleación, ni con el tratamiento térmico o con el procesado en frío, aunque su valor disminuye al aumentar la temperatura, ya que se relajan las fuerzas de enlace atómicas. En definitiva, el módulo elástico está relacionado con la fuerza que hay que aplicar para separar átomos adyacentes, por lo que es proporcional a la pendiente de la curva F-r (fuerza de atracción atómica-distancia interatómica) en el punto correspondiente a la distancia de equilibrio (véase la Figura 2.6). Los materiales iónicos o covalentes, con un enlace muy fuerte, poseerán en general mayor módulo elástico que los materiales metálicos, en los que la fuerza de enlace es más débil.

Es importante destacar que E es una constante elástica y no una tensión, pero tiene unidades de tensión para mantener la coherencia de la Ecuación 2.7. Por ello, se expresa en MPa o en GPa. En la práctica, se obtiene a partir del diagrama tensión-deformación ingenieril, determinando la pendiente del tramo recto de la curva.

En ciertas ocasiones, en el tramo elástico la relación entre la tensión y la deformación no es proporcional. Para disponer de un orden de magnitud de la rigidez del material, puede definirse el ***módulo secante*** (la pendiente de la línea que une dos puntos cualesquiera del tramo de comportamiento

http://fullengineeringbook.blogspot.com 33 of 503.

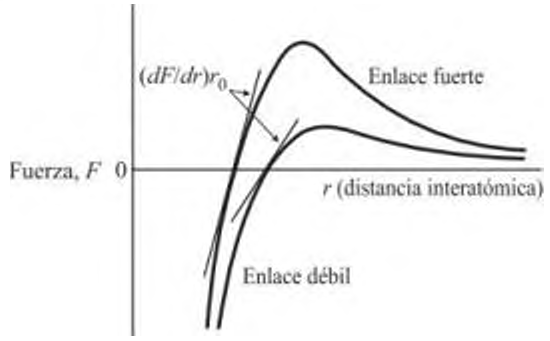


Figura 2.6. Fuerza de enlace en función de la distancia para materiales con distinta fortaleza de enlace entre átomos.

elástico, por ejemplo, el origen y el punto de tensión igual a s_1 en la Figura 2.7) y el ***módulo tangente*** (la pendiente de la tangente a la curva en un punto determinado del tramo elástico). A la vista de la Figura 2.7, se comprueba que ninguno de esos valores es constante, sino que depende del nivel de tensión o tensiones elegido.

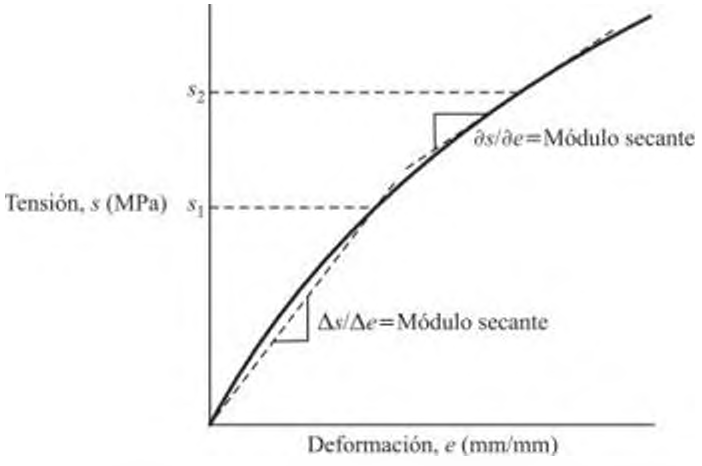


Figura 2.7. Módulo tangente para una tensión s_2 y módulo secante para un incremento de tensión s_1.

Otras constantes elásticas

En un ensayo de tracción uniaxial, no solo se produce una deformación longitudinal, ε_z. También hay una deformación transversal, esto es, una disminución de las dimensiones transversales de la probeta, ε_x, ε_y. Suponiendo que el material es isótropo, y por tanto las propiedades son las mismas con independencia de la dirección en la que se midan (en este caso, $\varepsilon_x = \varepsilon_y$), y teniendo en cuenta la contracción lateral, se define el ***módulo de Poisson***, ν, en el tramo elástico de la curva, como la relación adimensional entre la deformación transversal (perpendicular a la de aplicación de la carga) y la longitudinal:

$$\nu = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z} = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_z} \tag{2.8}$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 34 of 503.

Por otra parte, cuando se aplican tensiones de cizalladura o cortadura (*shear stress*), hay que considerar la relación entre la tensión de cizalladura, τ, y la deformación a cizalladura, γ, en el régimen elástico. En este caso, se define el ***módulo elástico a cizalladura***, G:

$$\tau = G \cdot \gamma \tag{2.9}$$

Para pequeñas deformaciones, se verifica la siguiente relación entre las constantes elásticas del material:

$$E = 2G \cdot (1 + \nu) \tag{2.10}$$

En la Tabla 2.1 se muestran valores de las constantes elásticas para diferentes materiales.

Tabla 2.1. Constantes elásticas para distintos materiales.

Material	E (GPa)	G (GPa)	ν
Aluminio	69	26	0,33
Latón	101	37	0,35
Cobre	110	46	0,35
Magnesio	45	17	0,29
Níquel	207	76	0,31
Acero	207	83	0,27
Titanio	107	45	0,36
Wolframio	407	160	0,28
Vidrio	69	—	—
Alúmina	324	—	—
Nylon	2,8	—	—
PVC	3,5	—	—
Resina fenólica	6,5	—	—
Material compuesto (resina epoxi-fibra de C unidireccional, 60% fibra)	250	—	—

2.2.5. Límite elástico

Cuando una probeta se deforma hasta alcanzar el régimen plástico, por ejemplo el punto A en la Figura 2.8, y después se retira la fuerza, en el ciclo de descarga la deformación elástica se recupera (*recuperación elástica*) de forma paralela a la variación lineal del tramo elástico, pero el resto de la deformación se mantiene (hay una deformación plástica, permanente). Es decir, que la probeta no recupera su forma original al retirar la carga.

Se define el límite elástico, R_p (*yield strength*; en ocasiones también se designa σ_y), como aquella tensión ingenieril para la cual comienza a producirse deformación plástica en el material. Se indica en

http://fullengineeringbook.blogspot.com 35 of 503.

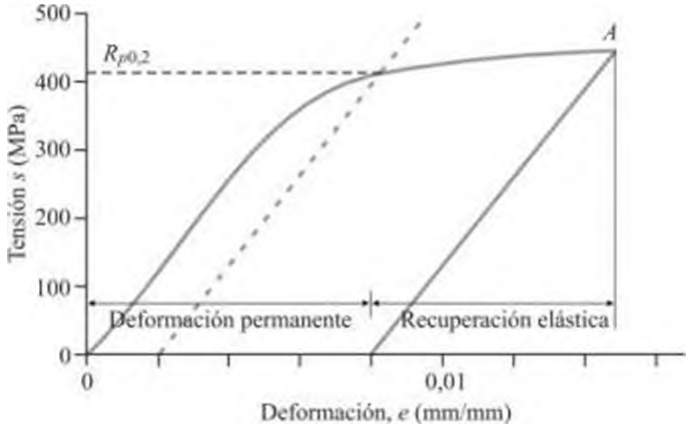


Figura 2.8. Recuperación elástica y deformación permanente en probetas deformadas plásticamente. Determinación gráfica del límite elástico convencional al 0,2%.

MPa. El límite elástico marca la frontera entre la zona de comportamiento elástico y el resto de la curva tensión-deformación. Al aplicar tensiones por encima del límite elástico, el material queda con una deformación permanente. Es decir, el límite elástico es la mayor tensión ingenieril que puede soportar el material sin que exista ninguna deformación permanente al retirar la carga.

En la determinación del límite elástico pueden presentarse algunos problemas. Así, muchas veces no es fácil distinguir en la curva experimental tensión-deformación el fin del tramo proporcional, en caso de que este exista (incluso puede no existir, como ya se ha comentado). Por otra parte, incluso en curvas con un tramo elástico recto, no siempre el final de dicho tramo recto coincide con el fin de la deformación elástica, sino que, aun deformando por encima del punto en el que acaba la zona recta de la curva, al retirar la carga las dimensiones iniciales del material se recuperan siguiendo la curva original. Este fenómeno por el cual se recupera la deformación inicial a través de un tramo de curva no proporcional, implica que el límite elástico es mayor que la tensión correspondiente al final del tramo recto, y no puede deducirse de la gráfica.

Debido a esa indeterminación, las normas definen el ***límite elástico convencional***, que corresponde a la tensión para la cual el material ha experimentado una deformación permanente previamente establecida, y es el que se utiliza en diseño. Lo habitual es tomar una deformación plástica permanente $\varepsilon = 0{,}002 = 0{,}2\%$. El límite elástico convencional se expresa de la forma $R_{p0,2}$ (también puede encontrarse como $\sigma_{0,2}$ o $\sigma_{y0,2}$). El valor experimental de $R_{p0,2}$ se obtiene trazando, en el diagrama tensión-deformación ingenieril, una recta paralela al tramo elástico, por el punto de deformación 0,002 (si la deformación viene dada en mm/mm) o del 0,2%. El punto de corte con la curva de tracción proporciona la tensión correspondiente al límite elástico convencional, que puede obtenerse con mayor reproducibilidad en los ensayos. Cuando el material no presente un tramo elástico lineal, no puede utilizarse este método, y la práctica es definir el límite elástico convencional como la tensión necesaria para obtener una deformación total predeterminada.

En la Figura 2.8 también puede verse que, una vez superado el límite elástico, para continuar deformando el material es preciso continuar elevando la tensión por encima de este valor. A medida que aumenta la deformación producida, es precisa una mayor tensión para seguir deformando y se dice entonces que este tipo de materiales endurece por deformación plástica. El porqué de este endurecimiento por deformación se aborda en el Capítulo 7, apartado 7.2.1.

Por otra parte, si se deforma una probeta hasta la zona plástica (punto *A* de la Figura 2.9), se retira la carga (con lo que recuperará la deformación elástica que ha experimentado) y posteriormente

http://fullengineeringbook.blogspot.com 36 of 503.

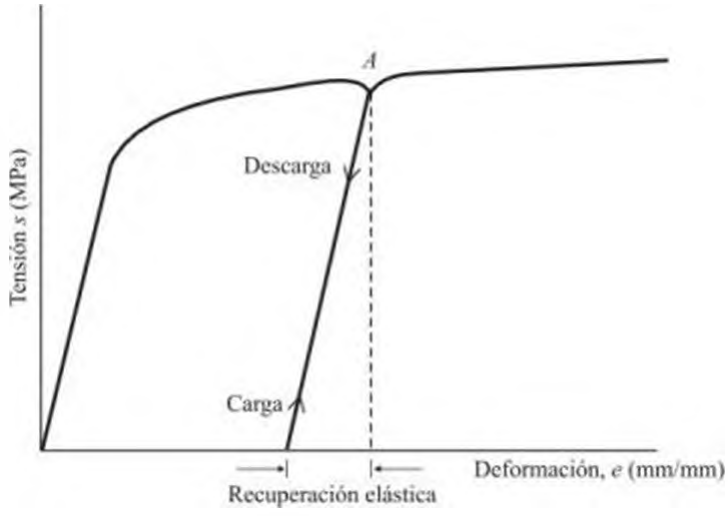


Figura 2.9. Endurecimiento por deformación plástica. La tensión necesaria para comenzar a deformar plásticamente es mayor cuando la probeta ha sido deformada previamente.

vuelve a cargarse, la curva que sigue en el segundo ensayo el material asciende por la recta de descarga. En la figura se comprueba que, después de aplicar el primer proceso de deformación plástica, ha aumentado la tensión necesaria para comenzar a deformar plásticamente el material, por lo que habrá aumentado el límite elástico.

Finalmente, en el caso de determinados materiales (por ejemplo en los aceros al carbono), la curva tensión-deformación puede presentar un máximo de tensión al final del tramo elástico, y que a continuación decrezca la tensión necesaria para continuar deformando el material, por lo que es posible producir una cierta deformación plástica sin aumentar la carga (Figura 2.10). La existencia de ese tramo en el que puede obtenerse una cierta deformación permanente a tensión prácticamente constante se conoce como ***cedencia***. La tensión máxima inicial es el *límite superior de cedencia*, R_{eH}. El valor de la tensión durante la cedencia se denomina *límite inferior de cedencia* (R_{eL}). En estos casos no es posible definir un límite elástico convencional. La deformación que se produce durante la cedencia ocurre

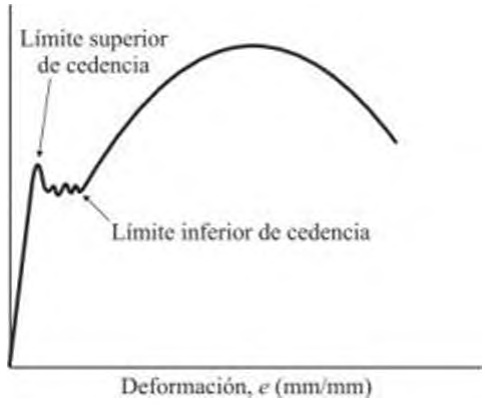


Figura 2.10. Límite superior e inferior de cedencia.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 37 of 503.

dentro de una zona o banda relativamente pequeña de la probeta, de manera que el alargamiento continuado de la probeta se produce por propagación de la banda deformada a lo largo de toda la sección calibrada. Solamente cuando toda la longitud de la probeta ha sido atravesada por la banda deformada la tensión vuelve a aumentar. El fenómeno de la cedencia se estudia en el Capítulo 7, apartado 7.3.2.

2.2.6. Resistencia a tracción

La ***resistencia a tracción***, R_m (*ultimate tensile strength*) es la máxima tensión ingenieril que el material es capaz de soportar durante el ensayo de tracción. Se obtiene dividiendo la carga máxima registrada durante el ensayo (F_{max}) por la sección transversal inicial de la probeta (S_0).

$$R_m = \frac{F_{max}}{S_0} \tag{2.11}$$

El resultado debe expresarse en MPa. La resistencia a tracción suele ser el valor que se determina con mayor frecuencia a partir de los ensayos de tracción uniaxial. Sin embargo, en materiales dúctiles (que experimentan una gran cantidad de deformación plástica antes de que se produzca la rotura, como se verá a continuación), este valor guarda poca relación con la resistencia del material al ser sometido a estados de carga más complejos, lo que sucede a menudo en servicio. Durante años se empleó este valor como parámetro de diseño, pero reducido por un factor de seguridad. La tendencia actual es más racional, basando el diseño de los materiales dúctiles en su límite elástico. Sin embargo, la resistencia a tracción sí se utiliza para identificar y comparar materiales diferentes, ya que como su determinación es muy sencilla y bastante reproducible, es útil desde el punto de vista de establecer especificaciones y controlar la calidad de un producto. Los materiales frágiles prácticamente no experimentan deformación plástica, y en ellos la resistencia a tracción sí es un criterio válido de diseño.

En ocasiones, tras alcanzar la carga máxima, se forma en la probeta un estrechamiento localizado o ***estricción*** (*necking*), de forma que la sección transversal real que está soportando carga se reduce en esa zona. A partir de la tensión máxima, la tensión ingenieril disminuye, porque la sección S_0 utilizada para el cálculo es constante, mientras que la carga que resiste la probeta disminuye. En la Figura 2.11 se muestra un esquema de la formación del estrechamiento localizado en la probeta y la forma de la curva tensión-deformación ingenieril. Hasta alcanzar la tensión máxima, toda la longitud calibrada

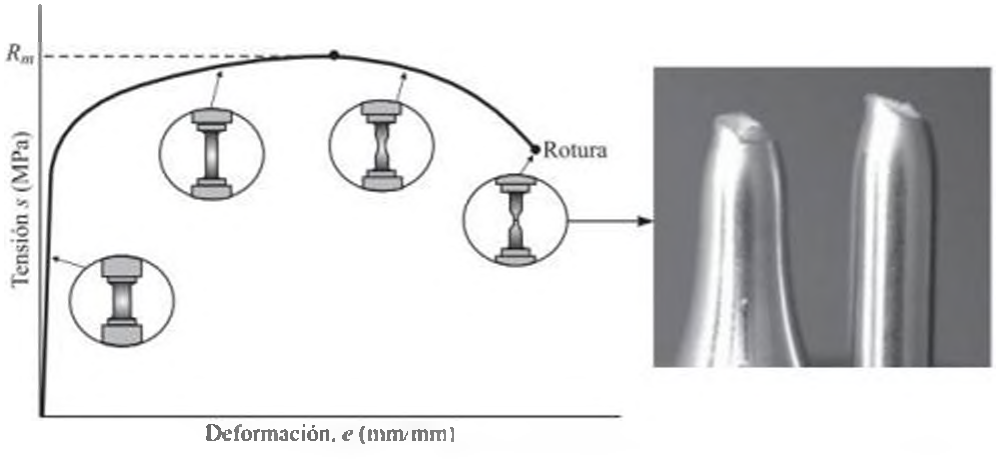


Figura 2.11. Esquema de la formación de un estrechamiento localizado (estricción) y posterior rotura de la probeta en un ensayo de tracción.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 38 of 503.

de la probeta se deforma uniformemente pero, a partir del momento de aparición de la estricción, la deformación de la probeta se concentra en esa zona, hasta que finalmente se produce la rotura.

2.2.7. Plasticidad y ductilidad

La ***plasticidad*** (*plasticity*) puede definirse como la capacidad general de un material para ser deformado plásticamente sin romperse. Por otro lado, de una manera estricta, la ***ductilidad*** (*ductility*) sería la capacidad de un material para ser deformado en forma de hilos. Sin embargo, es habitual emplear la palabra ductilidad como sinónimo de plasticidad, y ese es el criterio que se adoptará en el presente texto.

La ductilidad suele valorarse, a partir de un ensayo de tracción convencional, ya sea en términos del alargamiento porcentual a rotura o mediante el coeficiente de estricción. El ***alargamiento porcentual a rotura***, A (%) es el alargamiento permanente que experimenta una longitud inicial marcada entre dos puntos en la probeta, expresado como tanto por ciento de la longitud inicial. Denominando L_f a la longitud final entre marcas y L_i a la longitud inicial, se tiene:

$$A(\%) = \frac{L_f - L_i}{L_i} \cdot 100 \tag{2.12}$$

El resultado depende de la longitud inicial entre puntos seleccionada. Como consecuencia, en las medidas de alargamiento porcentual deberá indicarse entre paréntesis la longitud inicial entre puntos empleada para el cálculo. Lo habitual es tomar como longitud inicial entre puntos un valor que depende de la sección transversal inicial de la probeta, S_0:

$$L_i = 5{,}65\sqrt{S_0} \tag{2.13}$$

El ***coeficiente de estricción*** Z (%) es la variación máxima que experimenta la sección transversal de la probeta durante el ensayo, expresado en tanto por ciento respecto del área de la sección transversal inicial de la probeta:

$$Z(\%) = \frac{S_0 - S_f}{S_0} \cdot 100$$

El coeficiente de estricción, como medida de la ductilidad, presenta también inconvenientes, ya que en materiales muy dúctiles a menudo resulta complicado medir el área de la sección recta transversal a la fractura, por la importante estricción producida.

Cuanto mayor es el alargamiento porcentual a rotura o el coeficiente de estricción, mayor es la plasticidad. Los materiales muy dúctiles, con gran plasticidad, pueden deformarse mucho plásticamente antes de romperse. El concepto opuesto a la ductilidad o plasticidad es la ***fragilidad*** (*fragility*), una característica propia de los materiales que rompen sin apenas deformarse plásticamente. En estos materiales no se aprecia estricción. Los cerámicos son materiales inherentemente frágiles (*brittle*). Los metales y ciertos polímeros tienen capacidad de deformación plástica (por mecanismos diferentes) y pueden ser más o menos dúctiles. Por último, hay que indicar que la ductilidad aumenta al aumentar la temperatura de ensayo o de servicio.

En la Tabla 2.2 se muestran algunas propiedades mecánicas representativas de ciertos metales.

2.2.8. Fractura

Todos los materiales poseen una capacidad de deformación limitada, de manera que, una vez alcanzada ésta, se produce la rotura de la pieza. Existen diferentes procesos de fractura. Por un lado existen ***roturas instantáneas***, en las que el material rompe sin desarrollo de grietas internas que propaguen y

http://fullengineeringbook.blogspot.com 39 of 503.

Tabla 2.2. Propiedades mecánicas de diferentes metales puros en estado de recocido.

Metal	$R_{p0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A (%) $L_0 = 50$ mm
Aluminio 99,95	35	90	50
Cobre 99,996	70	215	45
Hierro 99,9	130	260	40
Níquel 99,9	92	340	45
Titanio CP-1 ELI	140	200	40
Molibdeno 99,0	430	550	35

produzcan la rotura final, y serán las que se estudien a continuación. En estos casos la rotura tiene lugar por superarse la resistencia a tracción del material, y puede producirse después de que la pieza haya experimentado una cierta deformación plástica (comportamiento dúctil) o sin que tenga lugar una deformación plástica previa (comportamiento frágil). Por otro lado, existen ***roturas progresivas***, en las que, en primer lugar, se produce la formación de grietas en el interior del material, que posteriormente propagan y finalmente producen la rotura catastrófica del material. Un ejemplo de este tipo de roturas se produce en el proceso de fatiga, que se estudiará en el Capítulo 8, apartado 8.2.

2.2.8.a. Rotura dúctil

Se dice que un material presenta una rotura dúctil cuando experimenta gran cantidad de deformación plástica, con absorción de energía, antes de romper. Puede ir asociada a la aparición de una zona de estricción o deformación localizada.

En materiales metálicos, las roturas dúctiles tienen lugar por un ***mecanismo de nucleación, crecimiento y coalescencia de microvacíos*** (Figura 2.12). Si en el interior del material hay partículas con mucha menos capacidad de deformación que el resto del material, cuando se produce la deformación plástica de la matriz, la partícula no puede seguir esa deformación y, o bien se despega la entrecara entre la partícula y la matriz, o bien se rompe la propia partícula. En esa zona comienza a formarse un pequeño hueco, denominado microvacío. Los microvacíos formados van creciendo de tamaño a medida que progresa la deformación plástica del material base, y después se van uniendo en un proceso conocido como coalescencia, reduciendo su número y aumentando de tamaño. La aparición de estas

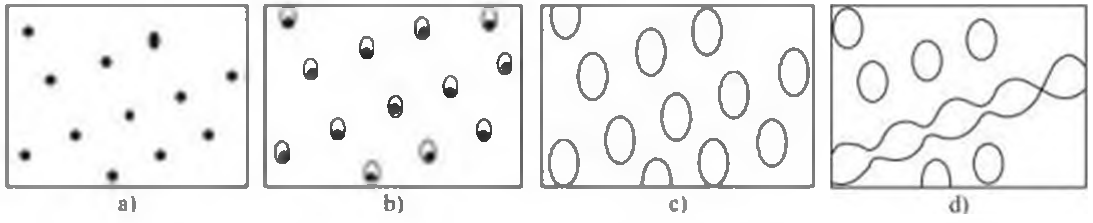


Figura 2.12. a) Partículas poco deformables en el interior de una matriz dúctil; b) nucleación de microvacíos en la entrecara partícula-matriz; c) crecimiento de microvacíos; d) coalescencia de microvacíos, que conduce a la rotura final.

cavidades interiores hace que vaya disminuyendo la sección transversal efectiva que soporta la carga aplicada, y llegará un momento en que las paredes transversales entre microvacíos ya no soporten más carga y rompan de forma instantánea.

En la rotura dúctil, en muchas ocasiones (aunque no siempre), el aspecto macroscópico de la rotura es en forma de «copa y cono», como el mostrado en la Figura 2.13.a. Cerca de la superficie, la rotura final tiene lugar por cizalladura a 45°. Microscópicamente, en la zona central de la probeta, la rotura de las paredes entre microvacíos da como resultado un relieve de *cúpulas* (*dimples*), muy característico (Figura 2.13.b).

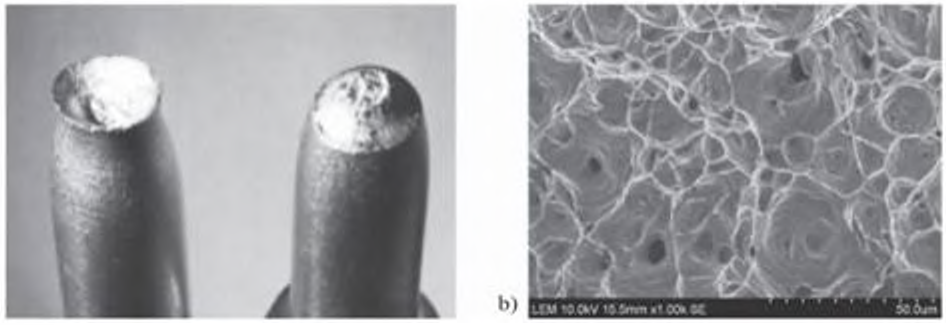


Figura 2.13. a) Rotura en copa y cono en un material dúctil; b) relieve microscópico de cúpulas en una rotura dúctil (MEB).

2.2.8.b. Rotura frágil

La rotura frágil ocurre sin deformación plástica apreciable, y por ello no se produce absorción de energía en el proceso. No hay estricción, por lo que el aspecto macroscópico de la rotura es plano, como el de la Figura 2.14.

La rotura frágil se ve favorecida por las bajas temperaturas, altas velocidades de deformación, y por la presencia de un estado triaxial de tensiones, como por ejemplo el que produce una entalla (una incisión en la superficie del material).

Figura 2.14. Aspecto macroscópico de una rotura frágil (sin deformación plástica apreciable).

Un posible mecanismo de rotura es la *descohesión de planos cristalinos*, que se produce por alcanzarse la tensión de rotura de los enlaces atómicos a lo largo de un plano cristalográfico (la estructura cristalina de los materiales se verá en el Capítulo 3). En este caso se habla de ***rotura transgranular***

http://fullengineeringbook.blogspot.com 41 of 503.

o transcristalina. También puede producirse fractura frágil por rotura de enlaces atómicos en los bordes de grano, dando lugar a una ***rotura intergranular***. En la Figura 2.15 se muestra el aspecto microscópico de ambos tipos de rotura frágil.

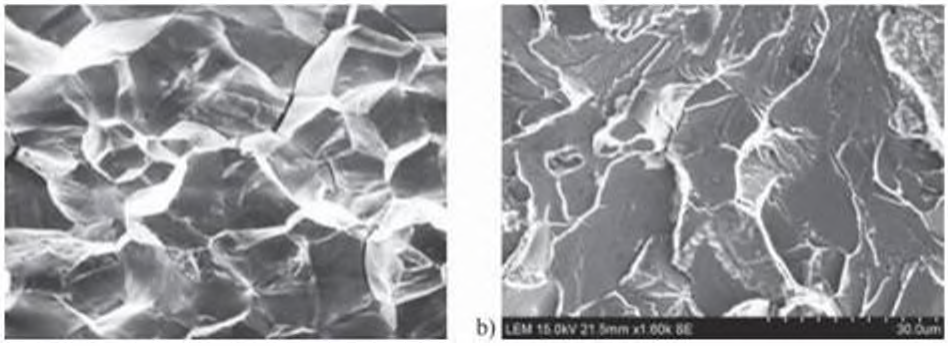


Figura 2.15. a) Rotura frágil intergranular; b) rotura frágil transgranular.

2.3. Dureza

2.3.1. Definiciones

La ***dureza*** (*hardness*), *H*, es una propiedad del material relacionada con la resistencia que opone un material a ser deformado plásticamente. Por ello, la dureza está directamente relacionada con el límite elástico del material. La dureza es el resultado de un tipo de ensayo específico, el *ensayo de dureza*.

Existen diferentes tipos de ensayos de dureza. Por un lado, existen ensayos cualitativos: Mohs, alrededor del año 1800, ideó una escala de dureza basada en la resistencia que opone un material a ser rayado por otro. La ***escala de Mohs*** es una serie de diez materiales ordenados de menor dureza (el talco) a mayor dureza (el diamante), y aunque aún se utiliza en la mineralogía, para materiales metálicos tiene escasa validez, ya que metales con propiedades diferentes pueden entrar en un mismo nivel de esa escala de dureza, lo cual no permite diferenciarlos.

Para uso industrial, se recurre a ensayos cuantitativos. Son, básicamente ***ensayos de penetración***, y el valor de dureza que se obtiene puede interpretarse como la resistencia que opone un material a ser penetrado por otro. En este tipo de ensayos se emplea un indentador o penetrador, que se sitúa sobre la superficie del material. A continuación, se aplica una determinada fuerza, a través del penetrador, sobre la pieza, lo que provoca una deformación plástica, una marca en la superficie (la denominada *huella*). La dureza se obtiene mediante una relación matemática entre la carga aplicada y alguna dimensión de la huella. Los equipos utilizados para realizar este tipo de ensayos de dureza se denominan ***durómetros***.

En los ensayos de penetración se mide, generalmente, el tamaño de la huella que queda después de aplicar una carga conocida con un penetrador de dimensiones definidas y, a partir de esos valores, se calcula un número de dureza. Si el material es blando, la huella obtenida será de gran tamaño, y el número de dureza será pequeño. Si el material es duro, el indentador sólo será capaz de dejar en la superficie una pequeña huella, que puede ser difícil de medir con precisión. Por ello, en cualquier caso, la carga elegida debe ser acorde a la dureza del material. En materiales duros, el número de dureza obtenido tras el ensayo será grande.

Al llevar a cabo un ensayo de dureza, la superficie de medida debe ser plana y estar situada perpendicular al eje del durómetro, exenta de óxido y suciedad. Cuando la huella deba medirse en

http://fullengineeringbook.blogspot.com 42 of 503.

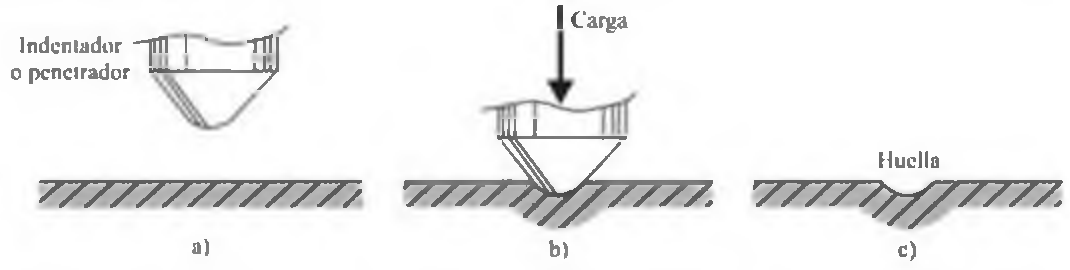


Figura 2.16. En un ensayo de dureza, mediante un penetrador (a) se aplica una carga sobre la superficie de la pieza (b), y finalmente se analiza el tamaño de la huella formada en el material (c).

microscopio, la superficie deberá estar brillante para que refleje bien la luz. Si la superficie fuera curva, el valor de dureza obtenido se debe corregir empleando las tablas dadas en la norma, que lo permite.

Por otro lado, hay que tener en cuenta que, al formarse la huella de dureza, se produce a su alrededor una deformación plástica que aumenta el valor de dureza local, por lo que hay que cuidar de no realizar las huellas cerca de otras, cerca de los bordes de la pieza o en alguna otra zona singular o que haya podido sufrir deformación plástica. También por esta causa es necesario que la muestra posea un espesor mínimo que va, según los casos, de 10 a 15 veces la profundidad de la huella.

En cualquier caso, siempre es preciso hacer al menos dos medidas y confirmar que los valores obtenidos están dentro del margen de error del método. Si no fuera así, habrá que hacer otras hasta decidir el valor representativo.

En el informe del ensayo, cualquiera que sea el método utilizado, se debe incluir toda la información que pueda haber afectado al valor de la medida, como los tiempos de aplicación de carga o la temperatura si fueran distintos a los que propone la norma.

2.3.2. Escalas de dureza

Existen distintos tipos de ensayos y escalas de dureza en función de la carga aplicada, del penetrador elegido, y de la forma de calcular la dureza. Entre los más utilizados están el ensayo Brinell, el ensayo Vickers y el ensayo Rockwell, que se describen a continuación.

2.3.2.a. Método Brinell

Se emplea un penetrador en forma esférica, de metal duro (un sinterizado de carburos metálicos, principalmente de wolframio), de diámetro D, y se mide el diámetro de la huella d, dejada en la superficie al retirar la carga F. La dureza Brinell (HBW) es proporcional a la relación obtenida dividiendo la carga de ensayo entre el área de la superficie curva de la huella. La huella se supone que es un casquete esférico correspondiente a la esfera del mismo diámetro del penetrador, y el diámetro del casquete es el que se mide en la superficie de la probeta. El número o *índice de dureza Brinell* se obtiene a partir de los datos del ensayo mediante la siguiente fórmula:

$$\mathrm{HBW} = 0{,}102\,\frac{2F}{\pi D\left(D - \sqrt{D^2 - d^2}\right)} \tag{2.15}$$

expresando la carga en Newtons y los diámetros en milímetros. La dureza Brinell se designa por el símbolo HBW precedido por el valor de dureza obtenido, complementado por un índice que corresponde al diámetro de la bola, dado en mm, y la carga aplicada, dada en kgf. Por ejemplo, el resultado de un ensayo podría expresarse de la forma: 128 HBW 2,5/62,5.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 43 of 503.

El método es muy útil, pues la escala cubre una amplia gama de durezas de materiales, y en ocasiones se puede obtener una correlación prácticamente lineal con la resistencia del material. Pero también tiene limitaciones. Solo se considera válido el ensayo cuando la relación entre el diámetro de la huella y el de la bola (d/D) está comprendido entre 0,24 y 0,6. Por ello, debe elegirse la denominada relación carga-diámetro $0{,}102\ F/D^2$ (o factor de carga) según la dureza del material, para cumplir con esa condición de diámetros.

En la actualidad se emplea casi exclusivamente la bola de 2,5 mm de diámetro. En cuanto a las cargas, por ejemplo para los aceros se utilizan187,5 kgf, para aleaciones de aluminio, 62,5 kgf, y para metales blandos31,25 kgf, que corresponden a relaciones carga-diámetro de 30, 10 y 5, respectivamente.

Cuando el material presenta grandes heterogeneidades se hace necesario este método, ya que permite utilizar un penetrador de mayor tamaño, y por ello el resultado es más representativo.

2.3.2.b. Método Vickers

En este ensayo se aplica una fuerza sobre la superficie del material con un penetrador de diamante, en forma de pirámide recta de base cuadrada y con un ángulo prefijado entre las caras opuestas. Seguidamente se retira la carga y se miden las longitudes de las diagonales de la huella formada. La dureza Vickers (HV) es proporcional al cociente obtenido al dividir la carga aplicada entre el área de las caras inclinadas de la huella, suponiendo que ésta es una pirámide recta de base cuadrada con el mismo ángulo en el vértice del penetrador. El ángulo α en el vértice de la pirámide del penetrador se elige igual a 136° porque así se obtiene un valor numérico de dureza parecido al del ensayo Brinell, cuando éste se realiza en las mejores condiciones. El número de dureza Vickers se obtiene como:

$$\mathrm{HV} = 0{,}102\ \frac{2F \operatorname{sen} \frac{136^\circ}{2}}{d^2} = 0{,}1891\ \frac{F}{d^2} \tag{2.16}$$

Donde F es la carga expresada en Newtons y d la media aritmética de las diagonales de la huella, expresada en mm.La dureza Vickers se expresa como HV precedido del valor numérico de la dureza, y seguido por un número representativo de la carga del ensayo dada en kgf (por ejemplo, 74 HV30).

En el ensayo Vickers, como la superficie de la huella es directamente proporcional al valor de la carga, el resultado, en primera aproximación, depende poco de la misma. No obstante, la norma europea solo admite determinados valores de carga (5, 10, 20, 30, 50 y 100 kgf). El ensayo permite dar respuesta a todas las necesidades sin más que cambiar la carga utilizada: materiales blandos y duros, así como microdureza, si se emplean cargas inferiores a 0,1 kgf.

2.3.2.c. Método Rockwell

En el ensayo Rockwell se presiona con un penetrador (que puede ser un cono de diamante o una bola de acero o de metal duro) contra la superficie de la pieza de ensayo con dos cargas sucesivas, una carga preliminar, F_0, y una carga adicional, F_1, que después vuelve a retirarse. A continuación, se mide el incremento de profundidad de la huella, h, debido a la aplicación de la segunda carga una vez retirada ésta y mantenida la primera. A partir del valor de h y de dos constantes, N y S, la dureza se calcula con la expresión:

$$\mathrm{HR} = N - \frac{h}{S} \tag{2.17}$$

La norma europea determina hasta 24 escalas diferentes, para dar respuesta a cada necesidad, ya que el intervalo de medida con una buena respuesta es estrecho en cada una de dichas escalas. Se

http://fullengineeringbook.blogspot.com 44 of 503.

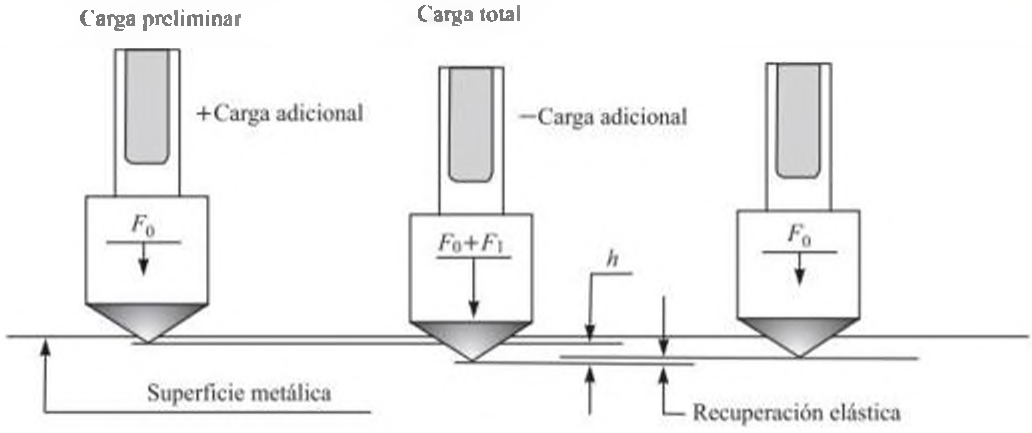


Figura 2.17. Ensayo de dureza Rockwell.

diferencian en el penetrador utilizado, la carga total aplicada, el intervalo aceptable de medida y la fórmula para calcular el valor de la dureza en función del valor de h. En la Tabla 2.3 se muestra la expresión concreta empleada, según norma, en función de la escala.

Tabla 2.3. Expresión para la obtención del valor de dureza Rockwell en función de la escala empleada.

Escala	HR
HRA, HRC, HRD	$HR = 100 - \frac{h}{0{,}002}$
HRB, HRE, HRF, HRG, HRH, HRK	$HR = 130 - \frac{h}{0{,}002}$
HRN, HRT	$HR = 100 - \frac{h}{0{,}001}$

La medida del valor de h se realiza con un reloj comparador, apoyado sobre el soporte del penetrador, y la lectura del valor de dureza se hace directamente en una escala graduada, diseñada para ello. El ensayo se realiza en pocos segundos, siendo ésta la razón de su gran éxito.

Las escalas A, C y D utilizan como penetrador un cono de diamante. El resultado se indica con el símbolo HR precedido por el valor de dureza, y completado por la letra correspondiente a la escala utilizada. La escala Rockwell C es, en la práctica, la más empleada (junto con la escala Rockwell B). En ella, se aplica una carga preliminar de 10 kgf, y una carga adicional de 140 kgf (en total, 150 kgf). El resultado se expresaría, por ejemplo, como 42 HRC (lo que indica una dureza Rockwell de 42, medida en la escala C).

Para el resto de las escalas, la designación se completa con una S o una W si la bola utilizada como penetrador es de acero o metal duro respectivamente. Dentro de ellas, la escala Rockwell B emplea un penetrador de bola de metal duro de 1/16 pulgadas de diámetro, y una carga total de 100 kgf (10 kgf de carga preliminar, y 90 kgf de carga adicional). La forma de expresar el resultado sería 85 HRBW, para indicar una dureza de 85, medida en la escala B con penetrador de metal duro.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 45 of 503.

De las dos escalas utilizadas preferentemente en la práctica, la escala C es válida para materiales con durezas mayores que 20 HRC. Para aquellos materiales con dureza menor de 20 HRC, es preciso emplear la escala B. Se debe elegir la escala apropiada según el presunto valor de dureza del material. En caso de no conocerlo, ha de suponerse que el material es duro y medir en HRC; si el valor es menor que 20 HRC, se cambia la escala y se obtiene la medida en HRB.

El método Rockwell es el más utilizado en la industria debido a la sencillez y rapidez de su realización. El método permite una fácil automatización de la medida, para un control del 100% de la producción. Sin embargo, presenta más posibilidades de error que los otros métodos.

2.4. Tenacidad

2.4.1. Definición

Se define la ***tenacidad*** de un material (*toughness*) como la energía total que es capaz de absorber durante el proceso de deformación plástica hasta la rotura. Al tratarse de una energía, se mide en julios ($1\ J = 1\ N \cdot m$). Por otro lado, hay que tener en cuenta que la energía que se introduce al aplicar tensión a un material se invierte fundamentalmente en deformarlo plásticamente, por lo que existirá una relación entre la tenacidad, la resistencia y la plasticidad.

La tenacidad puede estimarse a partir del ensayo de tracción, como el área bajo la curva del ensayo, correspondiente a la zona de deformación plástica. Los materiales frágiles tienen baja o nula tenacidad, puesto que experimentan muy poca deformación plástica. En la Figura 2.18 se muestra el ensayo de tracción para materiales con distinta resistencia, dureza, tenacidad y ductilidad.

Por otra parte, se denomina ***resiliencia*** (*resilience*) a la capacidad del material para absorber energía cuando es deformado elásticamente y recuperar la forma original tras retirar la carga. Normalmente se mide a través del *módulo de resiliencia*, U_R, que es la energía que absorbe el material por unidad de volumen durante la deformación elástica. Está relacionada con el límite elástico del material y su módulo elástico:

$$U_R = \frac{R_{p0,2}^2}{2E} \tag{2.18}$$

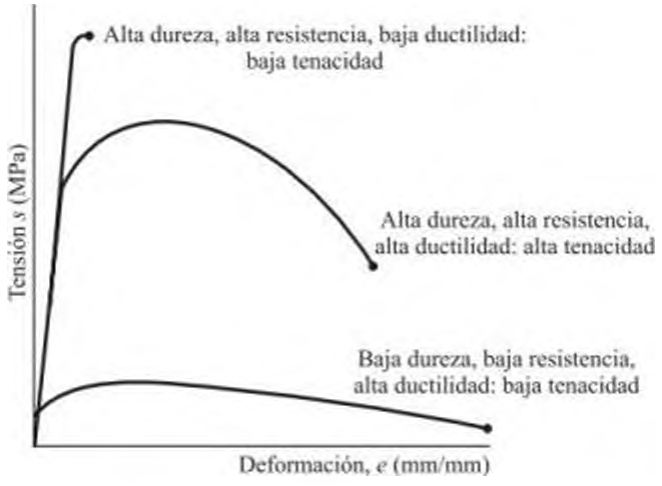


Figura 2.18. Comparación de las curvas de tracción de tres materiales con diferente dureza, ductilidad, y tenacidad.

2.4.2. Ensayos de impacto

En muchas ocasiones es interesante conocer la ***tenacidad a impacto*** del material, que se obtiene experimentalmente mediante ensayos de impacto, como el ensayo Charpy o el Izod. En este tipo de ensayos, un péndulo con una maza o martillo en su extremo impacta sobre una probeta en la que se ha realizado una entalla, produciendo su rotura, como se muestra en la Figura 2.19.

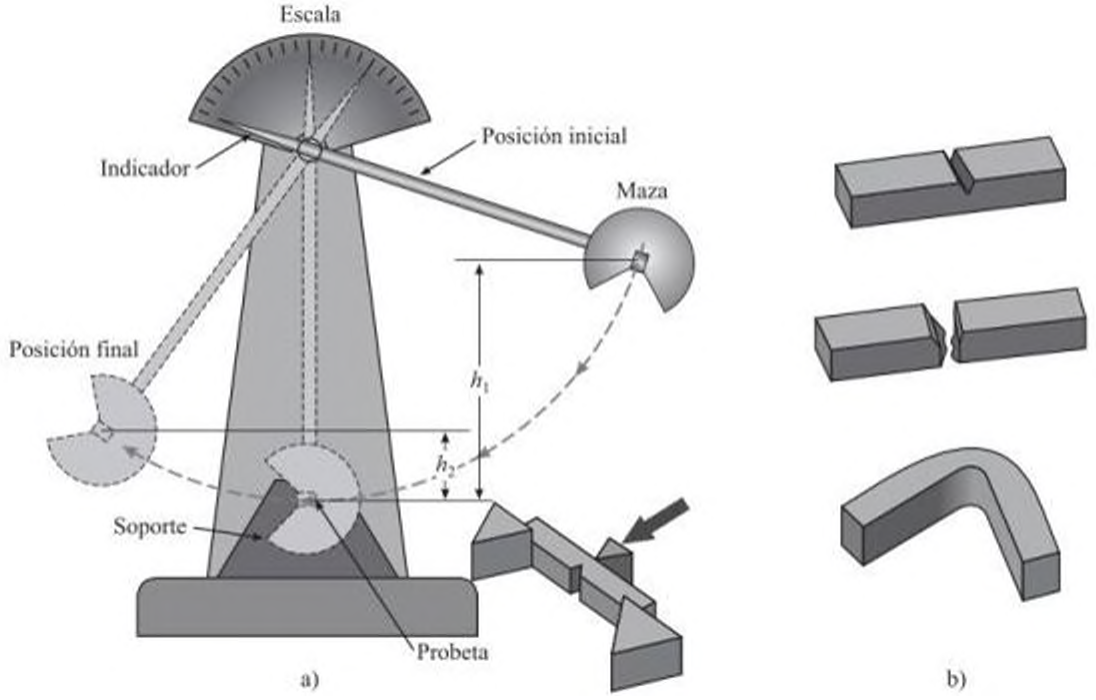


Figura 2.19. a) Esquema del ensayo Charpy; b) probeta de ensayo con entalla y aspecto final en el caso de un material poco tenaz y un material muy tenaz (en este último caso, ni siquiera se ha producido la rotura de la probeta).

Conociendo la altura inicial desde la que se deja caer la maza del péndulo, su masa y la altura final que alcanza tras romper la probeta, puede determinarse la energía absorbida por el material en el proceso de rotura como la diferencia entre la energía potencial inicial y final del péndulo. Esa energía absorbida corresponderá a su tenacidad. El ensayo se realiza en condiciones muy severas debido a la alta velocidad de deformación y estado triaxial de tensiones que existe en la entalla.

2.4.3. Transición dúctil-frágil

Si se representa la tenacidad a impacto en función de la temperatura a la que se ha realizado el ensayo, algunos materiales, fundamentalmente metales con red cristalina cúbica centrada en el cuerpo (véase el Capítulo 3) y también polímeros termoplásticos (véase el Capítulo 10), muestran una drástica disminución de la energía absorbida, que se produce en un intervalo de temperaturas muy estrecho. Se dice que estos materiales poseen una ***temperatura de transición dúctil-frágil***. Por encima de la temperatura de transición, el material es dúctil. Sin embargo, a bajas temperaturas, el material es frágil, lo cual supone un riesgo de fallo catastrófico si se trabaja en servicio a temperaturas inferiores a las de transición.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 47 of 503.

2.5. Tenacidad de fractura

El comportamiento de los materiales frente a las cargas aplicadas varía si contienen grietas u otro tipo de defectos. Los poros, grietas, entallas, taladros, etc., son zonas donde se produce *concentración de tensiones*, es decir, son zonas donde localmente las tensiones son mucho mayores que en el resto del material, y mayores que las tensiones exteriores aplicadas, de modo que es habitual que la rotura comience por esos puntos.

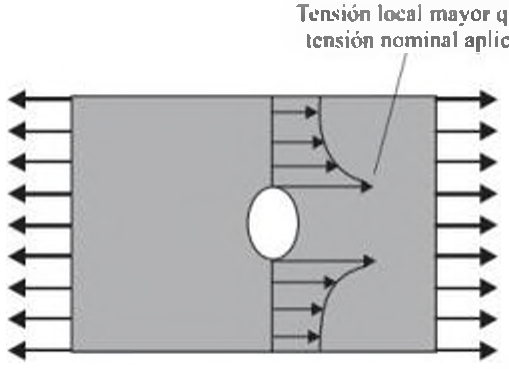


Figura 2.20. Concentración de tensiones en un defecto interno de un material.

En el caso de las grietas, la concentración de tensiones es máxima en el extremo de la grieta, y tanto mayor cuanto menor sea el radio en la punta de la misma. La magnitud de las tensiones en las zonas de concentración se mide a través del ***factor de intensidad de tensiones***, K. Este factor depende del tamaño de la grieta (cuanto mayor es el tamaño, más concentración de tensiones), de la tensión aplicada (cuanto mayor es la tensión exterior, mayor es la tensión en los puntos de concentración de tensiones) y de las condiciones de contorno (orientación de la grieta, radio de la grieta en la punta...).

Denominando a a la longitud de la grieta, en el caso de que la grieta llegue a la superficie (o la semilongitud, si se trata de una grieta interna), σ a la tensión aplicada, e Y a un factor adimensional, próximo a la unidad, que recoge las condiciones de contorno (la geometría de la pieza y de la grieta), el factor de intensidad de tensiones se determina como:

$$K = Y\sigma\sqrt{\pi a} \qquad (\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}) \tag{2.19}$$

Los materiales no pueden soportar tensiones infinitas, por lo que existe un valor máximo de K que un material puede admitir. Si ese valor se supera, la grieta crece de forma instantánea (catastrófica), provocando la rotura. El valor máximo (crítico) del factor de intensidad de tensiones que un material puede soportar sin romper de forma catastrófica es la ***tenacidad de fractura***, K_c, (*fracture toughness*), que depende de muchos factores, como el tratamiento térmico, la orientación, el espesor de la pieza o el estado previo de deformación.

La determinación experimental de la tenacidad de fractura se hace en ensayos en los que se reproducen las condiciones de carga más exigentes para el material, ya que de ese modo se puede diseñar con un valor conservativo. Por ello, se trabaja en condiciones de deformación plana (una de las deformaciones principales es nula), en modo I de apertura de grieta (es decir a tracción, según se muestra en la Figura 2.21), y sin que haya deformación plástica significativa en el borde de la grieta. Debido a que el valor experimental se determina cargando en modo I de apertura de grieta, el resultado obtenido se denomina K_{IC}.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 48 of 503.

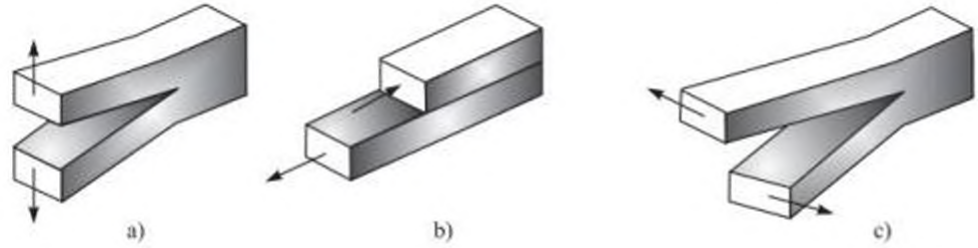


Figura 2.21. Modos de apertura de grieta: a) modo I (tracción); b) modo II (deslizamiento); c) modo III (desgarre).

Para garantizar que se trabaja en condiciones de deformación plana las probetas (normalizadas, véase la Figura 2.22.a) deben tener un espesor B grande, para asegurar que el valor obtenido no depende de dicho espesor y además es el más conservativo (Figura 2.22.b). Para elegir el espesor adecuado, hay que tener en cuenta que el ensayo solo es válido si se verifica la condición:

$$B \geqslant 2{,}5\left(\frac{K_{IC}}{R_{p0,2}}\right)^2 \tag{2.20}$$

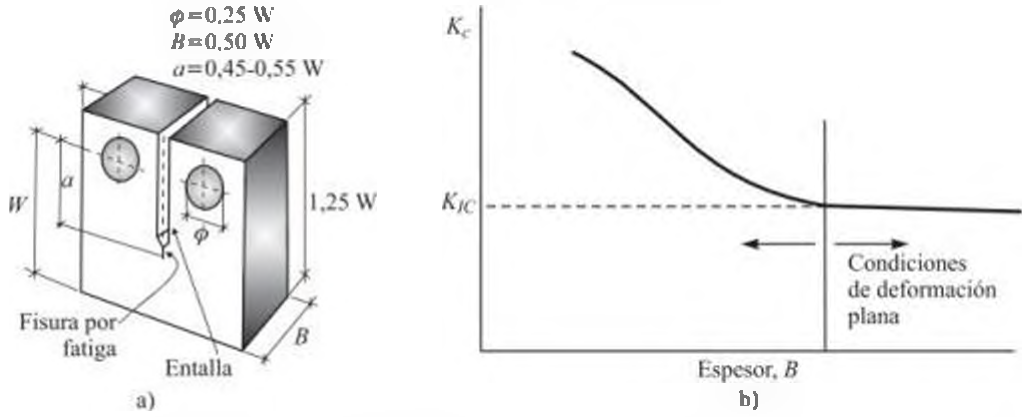


Figura 2.22. a) Probeta normalizada para ensayos de tenacidad de fractura; b) solo si el espesor de la probeta compacta es mayor que un cierto valor, la tenacidad de fractura obtenida en el ensayo será mínima.

Conocido K_{IC}, este valor puede utilizarse en diseño con criterios de ***tolerancia al daño***. Así, permite determinar la máxima carga admisible en servicio (*tensión crítica*) que puede aplicarse sin que se propague un defecto preexistente de tamaño a conocido:

$$\sigma_c \leqslant \frac{K_{IC}}{Y\sqrt{\pi a}} \tag{2.21}$$

También, en procesos que implican nucleación y crecimiento (propagación) de grietas, puede determinarse, para unas tensiones de servicio conocidas, el *tamaño crítico de defecto*, a_c, es decir, el máximo tamaño de grieta permitido antes de que se produzca el fallo catastrófico en esas condiciones de trabajo:

$$a_c = \frac{1}{\pi}\left(\frac{K_{IC}}{\sigma Y}\right)^2 \tag{2.22}$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 49 of 503.

La tenacidad de fractura en materiales metálicos, como el aluminio, el hierro o el titanio y sus aleaciones, toma valores comprendidos entre los 20 y los 100 MPa · $m^{1/2}$, en función de la aleación concreta y estado de tratamiento. En los cerámicos y polímeros, los valores característicos de K_{IC} nunca superan los 5 MPa · $m^{1/2}$, y casi siempre son inferiores a 1-2 MPa.$m^{1/2}$.

La bajísima tenacidad de los cerámicos hace que el tamaño crítico de defecto sea mucho menor que el de los metales (hasta tres órdenes de magnitud menor). El hecho de que los tamaños críticos de defecto en los cerámicos sean del orden de micras implica que la presencia de defectos en el material sea muy peligrosa y condicione su fabricación, su fiabilidad y sus aplicaciones.

2.6. Propiedades físicas

A continuación se definen algunas propiedades físicas de los materiales, como su densidad, y varias propiedades térmicas, como la capacidad calorífica, la conductividad térmica y el coeficiente de dilatación. El conocimiento de estas propiedades es importante puesto que pueden influir en la realización y el resultado de posibles tratamientos térmicos que se realicen sobre un determinado material con el objeto de modificar su estructura y, en definitiva, sus propiedades mecánicas con vistas a una determinada aplicación en servicio.

2.6.1. Densidad

La ***densidad*** (*density*) se define como el cociente entre la masa de un material y el volumen que ocupa. Su unidad en el Sistema Internacional es el kg/m^3, aunque con frecuencia también se expresa en g/cm^3. Denominando m a la masa del cuerpo, V al volumen que ocupa y ρ a la densidad:

$$\rho = \frac{m}{V} \tag{2.23}$$

En la Tabla 2.4 se muestran valores de densidad para distintos materiales metálicos, cerámicos y polímeros. La densidad de un material es importante en ingeniería porque, en muchas aplicaciones, interesa que el material posea valores elevados de ciertas propiedades pero referidas a su densidad. En estos casos se habla de características específicas. Así, la resistencia específica sería el cociente entre la resistencia a tracción y la densidad. Por ejemplo, en el caso de los metales, los denominados metales ligeros (aluminio, magnesio, titanio), no poseen altas características mecánicas, si bien sus propiedades específicas sí pueden competir estructuralmente con los aceros. Esto los hace muy interesantes en aplicaciones en las que la reducción de peso sea uno de los factores a tener en cuenta, por ejemplo, en la industria aeroespacial.

2.6.2. Capacidad calorífica

El aumento de temperatura que experimenta un material cuando absorbe calor del ambiente que lo rodea depende de su ***capacidad calorífica***, C, definida como la cantidad de calor necesaria para elevar su temperatura 1 K (= 1 °C). Si Q es la cantidad de calor que produce un cambio de temperatura ΔT, la capacidad calorífica se obtiene como:

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \tag{2.24}$$

El valor de C depende de la cantidad de material considerada. Lo habitual es expresar la capacidad calorífica en base a 1 átomo-gramo en el caso de elementos, o 1 mol si se trata de compuestos. Las unidades serían, respectivamente, J/(átomo-gramo · K) o J/(mol · K).

http://fullengineeringbook.blogspot.com 50 of 503.

Tabla 2.4. Densidad de algunos materiales característicos.

Material	ρ (kg/m^3)
Aluminio	2700
Cobre	8900
Hierro α	7800
Níquel	8900
Titanio	4500
Al_2O_3	3800
SiC	2300
Carbono (diamante)	3500
Polietileno (HD)	<900
Polipropileno	900
Nylon 66	1100
Resinas fenólicas	1200

Generalmente se trabaja con el ***calor específico***, definido por unidad de masa, que se expresa en J/(kg · K) y se representa con letras minúsculas:

$$c = \frac{q}{m\Delta T} \tag{2.25}$$

El calor específico puede medirse de dos maneras: manteniendo el volumen constante, c_v, o manteniendo constante la presión, c_p, siendo c_p siempre mayor que c_v, si bien la diferencia es pequeña para la mayoría de los sólidos a temperaturas iguales o menores a la ambiente. En el caso de metales, cerámicos y muchos polímeros, generalmente se trabaja a presión constante y con magnitudes por unidad de masa, por lo que suele utilizarse c_p. En la Tabla 2.5 se muestran valores de calor específico para algunos materiales característicos.

Al aumentar la temperatura, el calor específico a volumen constante, c_v, aumenta rápidamente desde cero a 0 K, según la expresión $c_v = A \cdot T^3$, donde A es una constante independiente de la temperatura. Además, existe una temperatura, denominada ***temperatura de Debye*** (θ_D), para la cual el valor de c_v se estabiliza a aproximadamente $3R$, siendo R la constante universal de los gases. La temperatura de Debye, θ_D, es inferior a la temperatura ambiente para muchos sólidos, y como $c_p \approx c_v$, en la práctica suele trabajarse con valores constantes.

2.6.3. Conductividad térmica

La ***conductividad térmica*** es una propiedad física de los materiales que mide su capacidad para conducir el calor, es decir, la capacidad de una sustancia de transferir la energía cinética de sus moléculas a otras moléculas adyacentes o a otras substancias con las que está en contacto. La conductividad térmica es el cociente entre el flujo de calor (por unidad de área y por unidad de tiempo) y el gradiente de temperatura. También puede decirse que es la velocidad de transferencia de calor (dQ/dt), a través de

http://fullengineeringbook.blogspot.com 51 of 503.

un área A, debido a un gradiente de temperatura dT/dx. La conductividad térmica se representa con la letra k (en ocasiones, también se emplea el símbolo λ) y para un material isótropo se obtiene como:

$$k = \frac{\dot{q}}{|\nabla T|} = -\frac{\dfrac{dQ}{dt}}{A\left(\dfrac{dT}{dx}\right)} \tag{2.26}$$

En el Sistema Internacional de Unidades la conductividad térmica se mide en W/(K · m). El inverso de la conductividad térmica es la ***resistividad térmica***, que se define como la capacidad de los materiales para oponerse al paso del calor. En la Tabla 2.5 se muestran datos de conductividad térmica para distintos materiales a temperatura ambiente, ya que la conductividad térmica es función de la temperatura. En los materiales metálicos, k disminuye al aumentar la temperatura; en los cerámicos, puede aumentar o disminuir, según los casos. Esta diferencia se debe a que la conducción de calor implica dos mecanismos principales: las vibraciones atómicas y la conducción de electrones libres. En el caso de malos conductores eléctricos, como los cerámicos y los polímeros, la energía térmica se transporta fundamentalmente mediante vibración de los átomos. En los metales, buenos conductores de la electricidad, la energía cinética de los electrones puede ser un mecanismo de conducción de calor más eficiente que las vibraciones atómicas. Al subir la temperatura, aumentan las irregularidades estructurales (como se verá en el Capítulo 4) y se dificulta el movimiento de los electrones, lo que no solo hace disminuir la conductividad eléctrica del metal, sino también su conductividad térmica.

2.6.4. Coeficiente de dilatación

Al aumentar la temperatura de una sustancia, aumenta la vibración de sus átomos. El aumento de la energía almacenada en los enlaces atómicos produce un incremento de la distancia media de enlace entre átomos adyacentes. Debido a esto, las dimensiones del material aumentarán al hacerlo la temperatura, T, y se dice que el material experimenta una dilatación térmica. En el caso de sustancias sólidas, se denomina ***coeficiente de dilatación*** al cociente que mide el cambio relativo de longitud o volumen que se produce cuando un material experimenta un cambio de temperatura que implique una dilatación térmica. Para una dimensión lineal cualquiera, L, se define el coeficiente de dilatación lineal, α, que puede medirse experimentalmente comparando el valor de dicha dimensión antes y después de un determinado cambio de temperatura:

$$\alpha = \frac{dL}{L\,dT} \tag{2.27}$$

donde α se expresa en mm/(mm · °C). El coeficiente de dilatación de un material no es constante, sino que aumenta al hacerlo la temperatura.

En la Tabla 2.5 se muestran valores del coeficiente de dilatación de distintos materiales. Los coeficientes de dilatación lineal de los cerámicos y vidrios son generalmente inferiores a los de los metales, que son, a su vez, menores que los de los polímeros, lo cual resulta lógico pensando que el enlace iónico y el covalente son más fuertes que el enlace metálico, y éste es más fuerte que los enlaces de Van der Waals entre moléculas.

El coeficiente de dilatación y la conductividad térmica son fundamentales en el comportamiento de un material frente al ***choque térmico*** (*thermal shock*), que puede definirse como la rotura, parcial o completa, del material como resultado de un cambio de temperatura (normalmente un enfriamiento brusco).

Los materiales más susceptibles de sufrir un choque térmico son aquellos con baja tenacidad, baja conductividad térmica y alto coeficiente de dilatación. Si la dilatación térmica no es uniforme en

http://fullengineeringbook.blogspot.com 52 of 503.

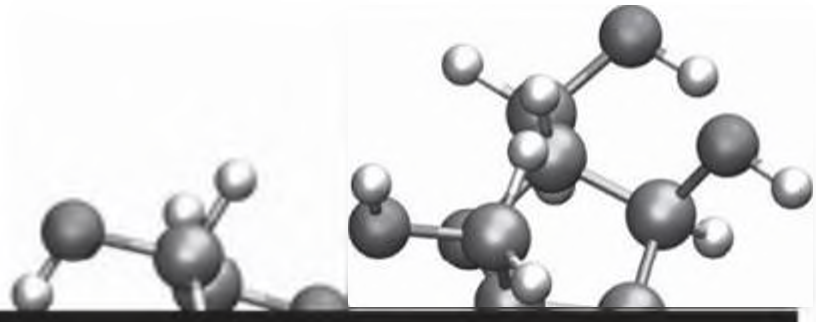
Tabla 2.5. Propiedades térmicas de algunos materiales.

Material	c_p (J/kg.K)	k (RT) J/(s · m · K)	α (RT) (mm/(mm · °C) · 10^6
Aluminio	900	237	23,2
Cobre	385	398	16,8
Hierro α	444	80	12,3
Níquel	440	91	12,7
Titanio	523	22	8,5
Al_2O_3	160	15	8,8
SiC	344	126	2,8
Carbono (diamante)	519	900-2300	1,2
Polietileno (HD)	1920-2300	0,33	149-301
Polipropileno	1880	2,1-2,4	68-104
Nylon 66	1260-2090	2,9	30-31
Resinas fenólicas	1460-1670	0,17-0,52	30-45

toda la pieza, y ciertas partes del objeto se dilatan más que otras, pueden aparecer tensiones internas que provoquen la rotura brusca del material si éste es frágil. Por otra parte, cuando un material está sometido a cambios bruscos de temperatura, pueden aparecer temporalmente gradientes de temperatura entre distintas zonas de la pieza, lo que origina tensiones residuales internas por la diferencia de dilatación de esas zonas; las tensiones internas serán tanto mayores cuanto mayores sean los gradientes de temperatura. Una baja conductividad térmica retrasa la reducción del gradiente térmico y agrava el problema, tanto más cuanto mayor sea la fragilidad inherente del material. La geometría de la pieza también puede influir en la posibilidad de que se produzca rotura por choque térmico puesto que la existencia de partes de la pieza con distinto espesor favorece que aparezcan, por un lado, diferencias en temperatura y en consecuencia gradientes térmicos adicionales, y por otro lado, la aparición de grandes tensiones internas en las zonas de cambio de sección, originadas por la diferente dilatación o contracción que experimenta cada parte de la pieza.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 53 of 503.

3



Estructura cristalina

3.1. Sistemas cristalinos y redes de Bravais

3.2. Notación de Miller de direcciones y planos cristalinos

3.3. Empaquetamiento en redes cristalinas

3.4. Redes cristalinas metálicas

3.5. Redes cristalinas en materiales cerámicos

3.6. Difracción de rayos X

* Este capítulo ha sido elaborado por Carmen Arribas Arribas.

En el estado sólido la disposición de los átomos, moléculas o iones que forman un material permite distinguir entre materiales cristalinos o amorfos. Si los átomos, moléculas o iones que componen un material se sitúan siguiendo un patrón ordenado y repetitivo en el que existe orden, tanto de corto como de largo alcance en tres dimensiones, el sólido es cristalino. Los metales y muchos materiales cerámicos forman estructuras cristalinas cuando solidifican en condiciones habituales. En los metales estas estructuras suelen ser bastante sencillas, mientras que en los materiales cerámicos pueden llegar a ser extraordinariamente complicadas. En los sólidos que no cristalizan no existe orden de largo alcance. Su estructura recuerda a la de los líquidos, con orden solo de corto alcance, por lo que también se les llama sólidos amorfos o líquidos subenfriados.

La mayoría de los materiales importantes en ingeniería presentan una estructura cristalina. Un caso particular lo presentan los materiales poliméricos, que pueden ser amorfos o parcialmente cristalinos, pudiendo mostrar estructuras muy complejas en el caso de tratarse de polímeros semicristalinos.

El descubrimiento en 1914 de la difracción de rayos X permitió demostrar la existencia de orden de largo alcance en los sólidos cristalinos, y determinar que la estructura interna de los cristales es periódica. En estas redes cristalinas tridimensionales las separaciones entre los átomos o iones son del orden de la longitud de onda de la radiación de rayos X (10^{-10} metros).

En este capítulo se describirán las estructuras cristalinas sencillas más frecuentes en materiales metálicos y cerámicos. Se definirán las redes cristalinas como estructuras periódicas perfectas, así como la notación de puntos, direcciones y planos en estas redes, realizando cálculos sencillos de nivel de ocupación y densidades. Por último se abordará la difracción de rayos X como la herramienta más importante en la caracterización de las estructuras cristalinas. Los factores que afectan a la cristalinidad en los polímeros y las propiedades asociadas a la presencia de cristalinidad en estos materiales se tratarán en el tema 10, «Materiales polímeros».

3.1. Sistemas cristalinos y redes de Bravais

Se define un ***cristal*** como la agrupación de átomos o iones que se encuentran en las posiciones de equilibrio (fuerza nula y energía mínima) constituyendo una estructura ordenada, periódica y repetitiva, que se extiende en las tres direcciones del espacio generando orden de largo alcance. Algunos materiales pueden presentarse en estado cristalino o amorfo, dependiendo principalmente de cómo se llega al estado sólido a partir del fundido; ese es el caso del óxido de silicio (SiO_2) que se presenta como cuarzo (forma cristalina) o como sílice vítrea (amorfa).

Para representar de forma sencilla la estructura interna de los cristales se suele utilizar el concepto de *red espacial*, según el cual la posición de cada átomo, molécula, ion o grupo de átomos se describe mediante la posición de un punto, denominado ***punto reticular***. Esos puntos pueden unirse entre sí para visualizar mejor el orden tridimensional. A esta representación se le llama ***red espacial o retículo cristalino***, tal y como puede apreciarse en la Figura 3.1.a. La red espacial es una abstracción de la estructura cristalina, una construcción geométrica que ayuda a visualizar la ordenación y las leyes de simetría que existen en el cristal perfecto. La cristalografía se ocupa del estudio de las estructuras cristalinas.

La ordenación cristalina y el orden en las tres direcciones del espacio son el resultado de la traslación de una unidad estructural que se repite. El cristal se puede obtener por apilamiento tridimensional de paralelepípedos idénticos en forma y tamaño, y a cada uno de esos paralelepípedos se le denomina ***celda unidad***, *celdilla unidad* o *celdilla elemental*. El tamaño de la celda unidad viene determinado por las longitudes de sus tres aristas, ***a***, ***b*** y ***c***, y la forma de la celdilla queda fijada por los ángulos

http://fullengineeringbook.blogspot.com 56 of 503.

entre las aristas, α,β y γ, tal como se muestra en la Figura 3.1.b. A todos ellos, a, b, c, α, β y γ,se les denomina ***constantes o parámetros de red***. La celda unidad no es única, sino que pueden existir diferentes formas de unir los puntos reticulares para generar una unidad estructural que reproduzca todo el espacio. Cuando se considera la celda unidad más pequeña que puede reproducir la estructura cristalina, se habla de ***celda unidad primitiva*** (que es aquélla que contiene un único punto de red). De forma general, de entre las posibles celdas unidad que se pueden escoger para describir una red cristalina, se selecciona aquella que represente adecuadamente y de forma sencilla las posiciones ocupadas en la red y la simetría existente, y no siempre coincide con la celda primitiva.

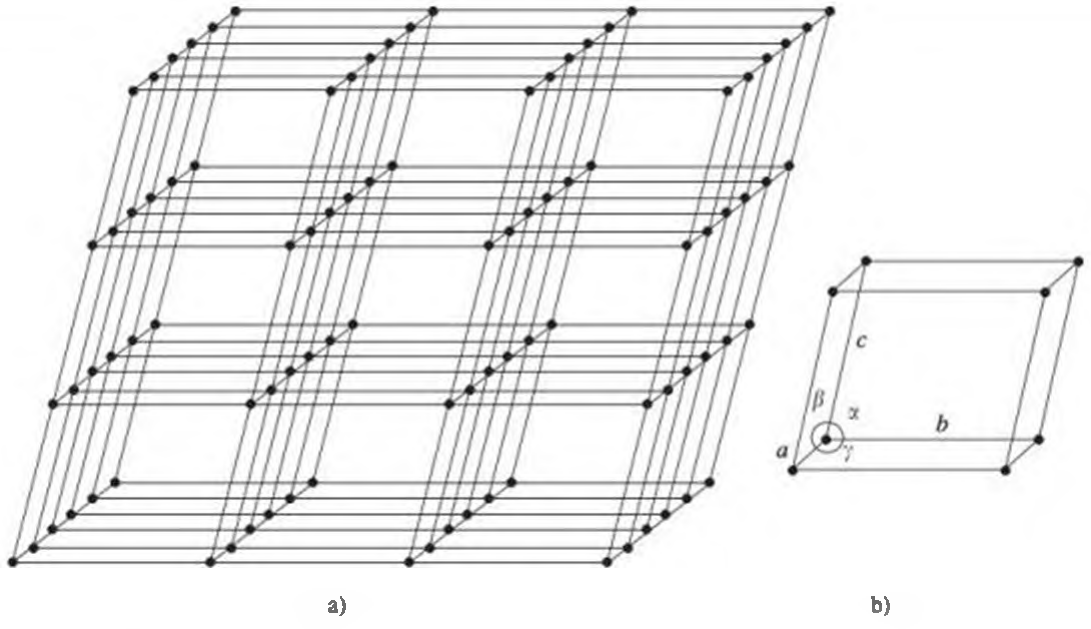


Figura 3.1. a) Red espacial y b) celda unidad con los parámetros cristalinos correspondientes: aristas (a, b, c) y ángulos (α, β, γ).

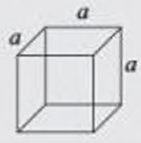
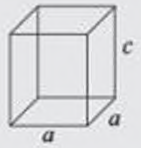
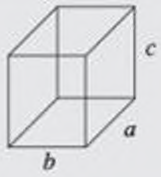
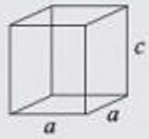
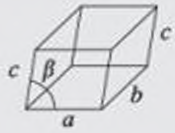
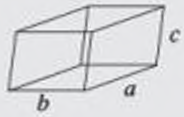
El hecho de que la red cristalina tridimensional se genere por apilamiento (o traslación) de la celda unidad, hace que solo existan siete posibles combinaciones de los parámetros de red que satisfagan esta condición, es decir, existen únicamente siete tipos de paralelepípedos capaces de reproducir por completo el espacio tridimensional, sin dejar vacíos ni superponerse. Son los siete ***sistemas cristalinos***: cúbico, tetragonal, ortorrómbico, romboédrico (o trigonal), hexagonal, monoclínico y triclínico, que aparecen reflejados en la Tabla 3.1. En esta tabla se representa, para cada sistema cristalino, la celda unidad que permite describir la estructura cristalina de la forma más sencilla, junto con la relación que existe entre los parámetros de red. En ella puede verse, por ejemplo, que mientras que para definir una celda unidad cúbica basta con conocer la longitud de la arista del cubo, a (ya que $a = b = c$, y $\alpha = \beta = \gamma = 90°$), en el sistema triclínico se han de conocer los seis parámetros de red, $a \neq b \neq c$, y $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$, para definirlo por completo.

Ya se ha comentado que la estructura de cualquier cristal puede escribirse en función de una red (abstracción matemática) con un grupo de átomos ligados a cada punto reticular de la misma. Esto significa que la estructura cristalina se forma cuando se une un grupo de átomos, moléculas o iones (lo que se conoce como la ***base de la red***) de forma idéntica a todos los puntos de la red. Al tener en cuenta que la base de la red debe situarse en determinadas posiciones de la celda unidad aparecerían, de forma general, para cada sistema, cuatro tipos básicos de celda unidad: si la base de la red se sitúa ocupando solo los vértices de la celda unidad, ésta se denomina simple o primitiva; cuando además de

http://fullengineeringbook.blogspot.com 57 of 503.

los vértices se ocupa el centro la celdilla se denomina centrada en el cuerpo; si se ocupan los vértices y los centros de las caras, se dice que la celda unidad es centrada en las caras y, por último, ocupando los vértices y los centros de las bases de la celdilla se obtiene la celda unidad centrada en las bases.

Tabla 3.1. Los siete sistemas cristalinos.

Sistema	Parámetros de red	Celda unidad
Cúbico	$a = b = c,\ \alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Tetragonal	$a = b \neq c,\ \alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c,\ \alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Romboédrico (o triangonal)	$a = b = c,\ \alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	
Hexagonal	$a = b \neq c,\ \alpha = \beta = 90°,\ \gamma = 120°$	
Monoclínico	$a \neq b \neq c,\ \alpha = \gamma = 90° \neq \beta$	
Triclínico	$a \neq b \neq c,\ \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	

Sin embargo, no todos los sistemas cristalinos presentan todos los tipos de celdilla. El cristalógrafo francés A. Bravais demostró, en 1848, que solo hay 14 redes de traslación tridimensionales que son compatibles con las características de simetría de cada sistema cristalino: las 14 ***redes de Bravais***,

que se muestran en la Figura 3.2. En el sistema cúbico hay tres tipos de celda unidad, y por tanto da origen a tres redes de Bravais, cúbica simple, cúbica centrada en las caras (FCC, *face centered cubic*) y cúbica centrada en el cuerpo (BCC, *body centered cubic*). El sistema tetragonal da lugar a dos redes de Bravais (tetragonal simple y tetragonal centrada en el cuerpo), el ortorrómbico genera cuatro redes de Bravais (simple, centrada en el cuerpo, centrada en las bases y centrada en las caras). El sistema monoclínico da lugar a dos redes de Bravais (monoclínica simple y monoclínica centrada en las bases). El sistema hexagonal solo genera una red de Bravais. Finalmente, en el sistema romboédrico y en el triclínico solo existe una red de Bravais simple.

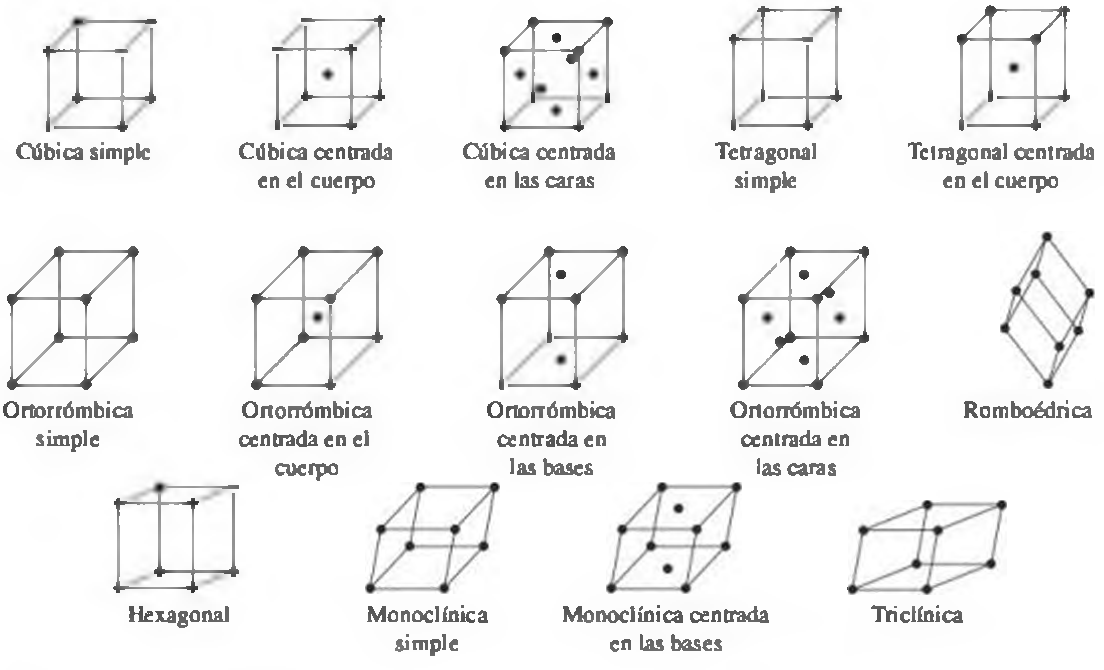


Figura 3.2. Las catorce redes de Bravais.

En definitiva, la cristalografía permite clasificar todas las estructuras cristalinas de los materiales, bien sean metálicos, cerámicos o poliméricos, en unos pocos tipos y posibilita trasladar su análisis, independizándolo de su composición química, al estudio de su ***red espacial o cristalina***. La ***estructura cristalina*** está constituida por la combinación de una red cristalina más la base de la red, y es la unión de ambas la que determina el tipo de operaciones de simetría que admite el cristal.

El orden en las redes cristalinas implica que dependiendo de la dirección o del plano que se considere dentro de la red, la distribución de los átomos, iones o moléculas es distinta. Por tanto, al concepto de red cristalina y orden en el espacio le acompaña el concepto de ***anisotropía***, en contraste con la isotropía presente en los sólidos amorfos. Como resultado, en los materiales en los que se forman monocristales aislados de suficiente tamaño como para medir en ellos propiedades físicas o mecánicas, la anisotropía inherente al orden cristalino se manifiesta en que los valores medidos de algunas propiedades (módulo elástico, límite elástico, índice de refracción, conductividad eléctrica...) son diferentes dependiendo de la dirección de observación de la propiedad, por lo que en el diseño estas propiedades se deben tratar tensorialmente. Es cierto que en los monocristales con baja simetría (sistema triclínico), la anisotropía es más acusada, pero en mayor o menor medida, todos los monocristales son anisótropos.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 59 of 503.

No se puede obviar que, sin embargo, la mayoría de los materiales cristalinos no se presentan como monocristales, sino que se trata de ***policristales***, formados por un gran número de pequeños granos cristalinos. Cuando los granos individuales del policristal poseen orientaciones al azar unos respecto de otros, aunque cada grano cristalino es anisótropo, el conjunto presenta isotropía en sus propiedades, es decir, no refleja macroscópicamente la anisotropía del orden cristalino y por ello en diseño, estos materiales se tratan como isótropos.

Para terminar, hay que señalar que un elemento puede presentar en función de la presión y la temperatura distintas estructuras cristalinas, esta propiedad se llama ***alotropía*** y de forma general, cuando se refiere a sustancias, se habla de *polimorfismo*. Especialmente interesante es el caso del hierro, que a presión atmosférica y temperatura ambiente cristaliza con estructura cúbica centrada en el cuerpo, a 912 °C experimenta un cambio de red cristalina a la red cúbica centrada en las caras, y a 1.394 °C vuelve a cambiar a cúbica centrada en el cuerpo. Pero éste no es un caso aislado, y la alotropía o polimorfismo se produce de forma general en los metales y en otros elementos y compuestos. Por convenio, suele llamarse forma alotrópica α a la fase estable a menor temperatura.

3.2. Notación de Miller de direcciones y planos cristalinos

El hecho de que las propiedades y el comportamiento en los monocristales dependa de la dirección de observación obliga a tener que identificar, dentro de la celda unidad, las posiciones de los átomos, moléculas o iones, así como las distintas direcciones y planos cristalinos, de forma unívoca, para poder estudiar y comprender la respuesta de los materiales.

El sistema de notación usado habitualmente por cristalógrafos, geólogos, ingenieros y científicos que trabajan en el área de materiales es la notación de Miller, llamada así en honor del cristalógrafo inglés W. H. Miller. Esta notación emplea un sistema de coordenadas de tres ejes, x, y, z, con origen en un vértice de la celda unidad y siendo los ejes de referencia coincidentes con las tres aristas de la celda unidad que confluyen en ese vértice. De forma general, en cristalografía el eje x sale hacia fuera del papel en sentido positivo, el eje y positivo va hacia la derecha, y el eje z positivo va desde el origen hacia arriba. Una de las ventajas de esta notación es que resulta válida para todas las redes cristalinas, lo que permite unificar la designación de puntos, planos y direcciones.

3.2.1. Notación de Miller para puntos reticulares

La posición de cualquier punto en la red cristalina se describe en función de los parámetros de red a, b y c (aristas de la celda unidad). Para ello se fija un origen de coordenadas en el vértice de una celda unidad, que corresponderá a la posición 0 0 0. Las coordenadas de posición de cualquier punto se escriben como una terna de números relacionados con los parámetros de red de la forma x/a y/b z/c. Es decir, las posiciones de la red se expresan como fracciones o múltiplos de las dimensiones de la celda unidad, y se expresan mediante tres valores, sin ningún tipo de paréntesis y sin separar por comas.

En los puntos interiores de la cedilla unidad, las coordenadas de posición varían de cero a uno, y solo los puntos situados fuera de la celda unidad tienen valores de alguna o todas sus coordenadas mayores que uno, indicando la parte entera cuántas celdillas se desplaza el punto en esa dirección.

En la Figura 3.3 se representan varios puntos reticulares situados tanto fuera como dentro de la celdilla unidad. Cuando la notación de un punto difiere de otro solo en la parte entera de sus coordenadas de posición, ambos indican posiciones equivalentes en el retículo cristalino.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 60 of 503.

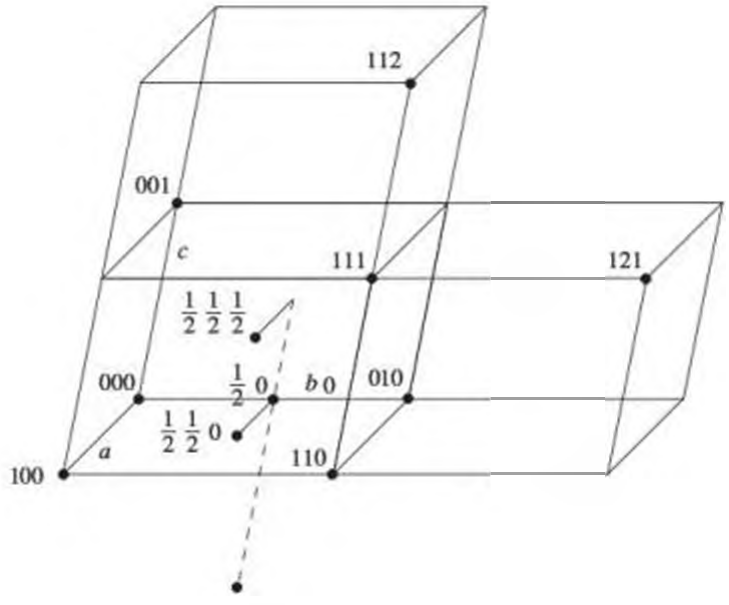


Figura 3.3. Notación de Miller para puntos reticulares.

3.2.2. Notación de Miller para direcciones cristalinas

Al trabajar con materiales cristalinos suele ser necesario hacer referencia a direcciones concretas en la red. Por ejemplo, en el caso de los materiales metálicos, es útil señalar las direcciones en las que la distancia entre átomos de la red es menor, pues a lo largo de ellas se produce de manera preferente la deformación plástica, como se verá en el Capítulo 4, apartado 4.2.3.d.

Una dirección cristalográfica de la red viene definida por un vector director que une dos puntos de la red cristalina. Como el cristal es el resultado de la traslación, paralelamente a sí misma, de la celda unidad, todas las direcciones paralelas entre sí son iguales desde el punto de vista cristalográfico, y de hecho se considera que son la misma dirección, tratándose como vectores deslizantes. El procedimiento para hallar los índices de Miller *[u v w]* de una determinada dirección cristalográfica es el siguiente:

- Se traslada el vector director de forma que pase por el origen de coordenadas, ya que todas las direcciones cristalográficas paralelas tendrán la misma notación.
- Se determina la proyección del vector en cada uno de los tres ejes coordenados y se expresan las coordenadas del extremo del vector en función de los parámetros de red *a*, *b* y *c*.
- A partir de dichas coordenadas, se han de multiplicar o dividir los tres números obtenidos por un factor común, de manera que se obtengan tres números enteros que sean los menores posibles.
- La notación de esa dirección de la red se escribe con los tres valores obtenidos entre corchetes y sin separarlos por comas, de la forma [*u v w*]. Esos tres números, *u*, *v*, *w*, son los índices de Miller de la dirección considerada.

La obtención de los índices de Miller de la forma indicada es válida para cualquier tipo de red. En cualquiera de las catorce redes de Bravais, las direcciones positivas de los ejes cristalográficos son [100], [010] y [001], para los ejes *x*, *y* y *z* respectivamente.

Si una de las componentes del vector director se proyecta en la parte negativa de un eje, el índice correspondiente se representa con una barra situada sobre dicho índice. Así, las direcciones negativas

http://fullengineeringbook.blogspot.com 61 of 503.

de los tres ejes cristalográficos se escribirían de la forma $[\bar{1}00]$, $[0\bar{1}0]$, $[00\bar{1}]$. Sin embargo, hay que tener en cuenta que no se trataría de una nueva dirección, pues únicamente cambia el sentido considerado. Las direcciones con todos los índices de Miller iguales entre sí, pero cambiados de signo, corresponden a la misma dirección cristalográfica, no hay ninguna diferencia, y la notación de dicha dirección puede escribirse de cualquiera de las dos formas.

En la Figura 3.4 se muestra la notación de algunas direcciones de la red, algunas de ellas con índices diferentes de la unidad. Por ejemplo en el caso de la dirección [012], la proyección del vector correspondiente sobre los ejes es 0 para el eje *x*, 1/2 para el eje *y*, y 1 para el eje *z*; para eliminar el valor no entero se deben multiplicar el primer y tercer índice por 2, quedando así la notación para la dirección [012].

Se denominan *direcciones equivalentes* aquellas en las que las distancias (expresadas en términos de los parámetros de red), entre los puntos reticulares son iguales a lo largo de dichas direcciones. Son direcciones geométricamente distintas, pero cristalográficamente equivalentes. Por ejemplo, en las redes cúbicas las tres direcciones [100], [010] y [001], son cristalográficamente equivalentes, correspondiendo a las direcciones de las aristas del cubo.

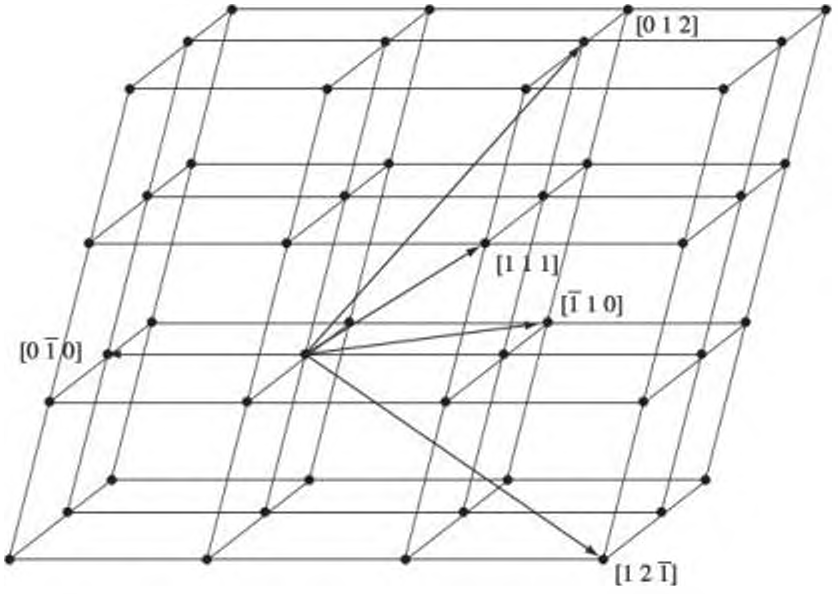


Figura 3.4. Notación de Miller para algunas direcciones de la red.

Al conjunto de todas las direcciones equivalentes a una dada se le denomina ***familia de direcciones***. Se emplea la notación <*u v w*> para representar todas las direcciones de la misma familia, y por tanto, equivalentes. Por ejemplo, la familia de direcciones correspondiente a las aristas del cubo en redes cúbicas se indica de la forma <100>, y las direcciones de las diagonales de las caras como <1 1 0>. Además en los cristales con celda unidad cúbica, debido a la simetría, todas las direcciones que tienen los mismos índices de Miller, sin tener en cuenta el orden o el signo, son equivalentes; por ejemplo, [1 2 3] y [2 1 3], por lo que éstas y el resto de direcciones equivalentes correspondientes a esa familia de direcciones se representan como <1 2 3>.

En una red cúbica, es posible determinar el número de direcciones de una familia <*u v w*>, a través de la siguiente expresión:

$$\text{número de direcciones de la familia} = \frac{3!}{n!}\,2^{(3-m)} = \frac{24}{n!\,2^m} \qquad (3.1)$$

Donde n es el número de índices iguales, y m el número de índices nulos. Por ejemplo, si se considera la familia de direcciones que comprende a todas las diagonales de las caras, <110>, hay dos índices iguales y un índice nulo, y aplicando la expresión (3.1), se deduce que hay seis direcciones equivalentes que comparten esos índices de Miller. Esas direcciones serían [110], [101], [011], $[\bar{1}10]$, $[10\bar{1}]$, $[01\bar{1}]$. El resto de combinaciones posibles coincidiría con alguna de las anteriores multiplicada por (-1), y como se ha dicho anteriormente, cambiar de signo todos los índices de Miller no cambia la dirección, solo el sentido de la misma, y por tanto, corresponde a la misma dirección de la red. Por tanto, para obtener todas las direcciones de una familia, se permutan los índices de Miller y se cambia el signo de alguno de los índices (pero nunca de los tres al mismo tiempo).

3.2.3. Notación de Miller para planos cristalinos

Los planos cristalográficos se definen mediante tres índices de Miller, de la forma ($h\ k\ l$). Se define un ***sistema de planos*** como el conjunto de planos paralelos y equidistantes, tales que la separación entre dos adyacentes es la misma que la distancia del primero de ellos respecto del origen. Todos los planos paralelos y equidistantes tienen índices de Miller idénticos.

El procedimiento para hallar los índices de Miller ($h\ k\ l$) de un sistema de planos es el siguiente:

- Se elige el plano más cercano al origen de coordenadas que no pase por él.
- Se determinan los puntos en los que el plano intercepta a los ejes, expresando esos puntos de intersección del plano con cada uno de los ejes, en términos de los parámetros de red.
- Se hallan los inversos de cada uno de estos números y se obtienen los valores mínimos enteros, multiplicando, si es necesario, los tres índices por el mismo valor.
- La notación va entre paréntesis, sin separar los índices con comas y con una barra situada sobre el índice correspondiente cuando dicho índice es negativo (es decir, cuando el plano corta a los ejes en $-x$, $-y$ o $-z$).

Cuando un índice de Miller es igual a 0, el plano es paralelo al eje correspondiente, es decir, interceptaría a dicho eje en el infinito, según puede verse en la Figura 3.5.

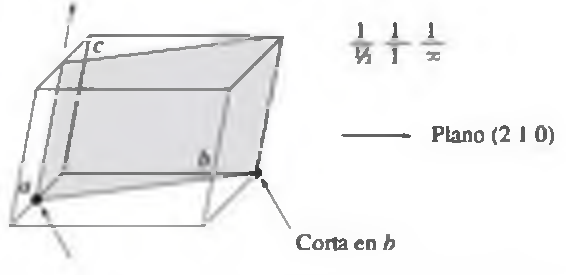


Figura 3.5. Obtención de los índices de Miller de un plano cristalino.

La notación de Miller tiene una serie de ventajas, que se reflejan claramente en el caso de planos. En primer lugar, no importa que los ejes no sean ortogonales. Por otra parte, los índices de Miller definen a un plano y a toda una serie de planos paralelos a dicho plano, y equidistantes entre sí. Del mismo modo, dos planos con todos los índices de Miller iguales y cambiados de signo, son el mismo plano.

Es interesante señalar que en las redes con celda unidad cúbica, y debido a las relaciones de simetría, una dirección cuyos índices son [$u\ v\ w$] es perpendicular al sistema de planos de índices ($h = u\ k = v\ l = w$), por lo que si se conocen los índices de cualquier plano queda definida la dirección normal o perpendicular a dicho plano.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 63 of 503.

Dado un sistema de planos (*h k l*), la distancia que separa esos planos equidistantes se llama ***distancia interplanar*** o *espaciado interplanar*. En el caso de redes cúbicas, la distancia interplanar, *d*, puede obtenerse a partir del parámetro de red, *a* (arista del cubo) según:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{3.2}$$

En este punto hay que indicar que no se puede considerar que cualquier sistema de planos, geométricamente viable, pueda considerarse ***plano de la red***. Para que un sistema de planos sea de la red (es decir, para que el conjunto de planos de ese sistema reproduzca el cristal en su totalidad), el sistema debe contener a todos los puntos reticulares y no debe haber planos vacíos. Por ejemplo, en el caso de una red cúbica simple los planos (100) son planos cristalográficos, puesto que incluyen todos los puntos reticulares de la misma. En la red cúbica centrada en el cuerpo, el plano (010) (véase la Figura 3.6) no es plano de la red, puesto que ese sistema de planos no contiene a todos los puntos reticulares (falta el situado en el centro de la celda unidad). El plano (020), que corta al eje *y* en *a*/2 (siendo *a* el parámetro de red) sí es plano de la red, porque el sistema de planos contiene a todos los átomos (incluido el del centro del cubo) y no deja planos vacíos, cosa que sí ocurriría con el sistema de planos (040), en el que los planos del sistema que cortan al eje *y* en *a*/4, 3*a*/4, 5*a*/4..., no contienen puntos reticulares (es decir, ni átomos ni iones). Por tanto, cuando un sistema de planos es de la red, cualquier múltiplo de éste no será de la red.

En la Figura 3.6 se muestra una red cristalina en la que los puntos del retículo se han proyectado en un plano perpendicular al eje *z*. Asimismo, se indican los parámetros de la red *a* y *b*, y se señalan algunos sistemas de planos paralelos al eje *z* y los índices de Miller correspondientes. Nótese que todos los sistemas de planos dibujados contienen a todos los puntos de la red. Se puede observar que, de manera general, el espaciado interplanar se hace más pequeño a medida que los índices de los planos son mayores (lo que se deduce de la Ecuación (3.2)), y que la ocupación en los planos es menor cuando los índices de Miller son más altos.

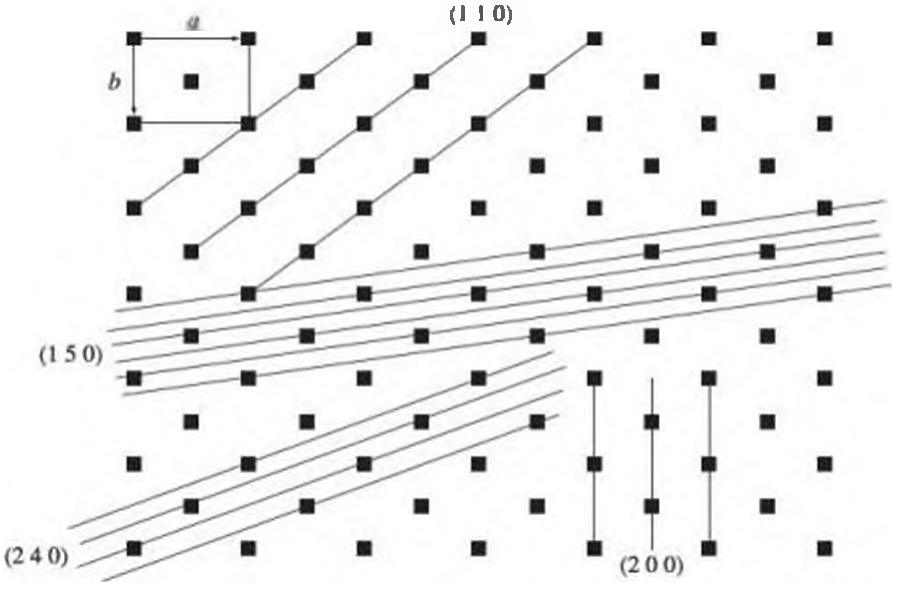


Figura 3.6. Vista perpendicular al eje *z* de una red cristalina. Representación de algunos sistemas de planos y su correspondiente notación de Miller.

En la Figura 3.7 se muestra la posición de varios sistemas de planos y su notación en una celdilla tridimensional con parámetros de red a, b, c. Obsérvese que la distancia interplanar para el sistema de planos (010) es igual al parámetro de red b, y la distancia interplanar entre los planos (001) corresponde con el valor del parámetro c. Hay que hacer notar también que el sistema de planos (020) incluye al (010), es decir la distancia interplanar del sistema de planos (020) es la mitad de la del sistema (010). También puede verse que los sistemas de planos en los que hay más de un índice distinto de cero no son paralelos a las caras, como es el caso de los planos (110), (111) y (102).

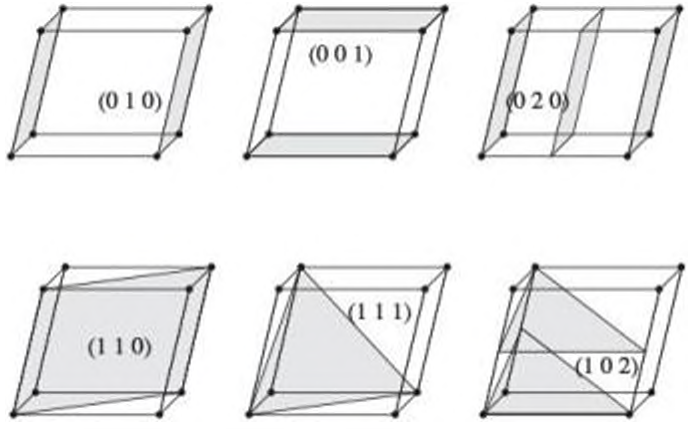


Figura 3.7. Notación de Miller para diferentes planos cristalográficos.

En los distintos sistemas cristalinos existen *planos reticulares equivalentes*, caracterizados porque en ellos la distribución de puntos reticulares es la misma. Son planos idénticos, salvo por la orientación y la posición dentro de la celdilla unidad. El conjunto de los planos equivalentes a uno dado forman una ***familia de planos***, que se designa con los índices de Miller escritos entre llaves y sin separar por comas: $\{h\,k\,l\}$. Por ejemplo, las caras del cubo en la red cúbica simple, (100), (010), (001), forman la familia $\{100\}$. Recuérdese de nuevo que, al cambiar todos los índices de Miller de signo, no se obtiene la notación de un plano distinto, sino que se trata del mismo plano cristalino.

En el caso de las redes con celdilla unidad cúbica, los planos que tienen los mismos valores de los índices de Miller, independientemente del orden y del signo, son planos equivalentes ya que ocupan posiciones equivalentes, aunque con distinta orientación, dentro de la celda unidad. El número de sistemas de planos pertenecientes a una familia $\{h\,k\,l\}$ viene dado por:

$$\text{número de sistemas de planos de la familia} = \frac{24}{n!\,2^m} \tag{3.3}$$

siendo, al igual que en el caso de las familias de direcciones, n el número de índices iguales y m el número de índices iguales a cero. En la Tabla 3.2 se muestran, para las redes cúbicas, las familias de planos posibles y el número de sistemas de planos en cada familia, en función de los índices de Miller iguales y nulos del sistema de planos.

Con los planos pertenecientes a una familia es posible formar figuras geométricas. Por ejemplo, en el sistema cúbico, con los seis sistemas de planos de la familia $\{110\}$, que corresponderían a los planos (110), (101), (011), $(\bar{1}10)$, $(10\bar{1})$, $(01\bar{1})$, puede formarse un dodecaedro regular, por lo que en ocasiones se les denomina planos dodecaédricos. Del mismo modo los sistemas de planos (1 1 1), $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$ forman un octaedro regular, y por ello los planos de la familia $\{111\}$ también se denominan planos octaédricos.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 65 of 503.

Tabla 3.2. Familias de planos y número de sistemas de planos en cada familia en función del número de índices iguales o nulos en la notación de Miller de la familia, para estructuras con celda unidad cúbica.

Familia de planos	N° de índices iguales	N° de índices nulos	N° de sistemas de planos en la familia
$\{h\,k\,l\}$	0	0	24
$\{h\,h\,l\}$	2	0	12
$\{h\,k\,0\}$	0	1	12
$\{h\,h\,0\}$	2	1	6
$\{h\,h\,h\}$	3	0	4
$\{h\,0\,0\}$	2	2	3

3.2.4. Notación de Miller-Bravais para el sistema hexagonal

En el sistema hexagonal se utiliza frecuentemente una variación de la notación de Miller conocida como notación de Miller-Bravais, con el fin de que los planos y direcciones equivalentes tengan los mismos índices (tal como sucede en el sistema cúbico). El sistema de coordenadas se muestra en la Figura 3.8. se utilizan tres ejes en el plano *XY* (que se denominan a_1, a_2, y a_3) en lugar de los dos convencionales, siendo el eje a_3 redundante. Los tres ejes en el plano forman 120° entre sí. El eje *z* es perpendicular al plano *XY*. Por ello las direcciones y planos en el sistema hexagonal vienen expresados con cuatro índices y el procedimiento para hallar los índices es el mismo que el que se utiliza en la notación de Miller, pero teniendo en cuenta el nuevo eje.

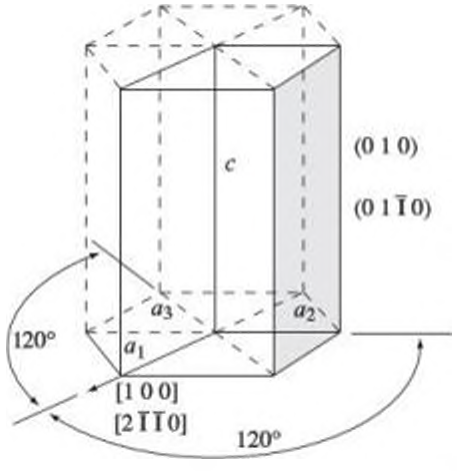


Figura 3.8. Notación de Miller y notación de Miller-Bravais para planos y direcciones en el sistema hexagonal.

La notación de Miller-Bravais para ***planos de la red*** es de la forma (*h k i l*). La conversión de un sistema de planos (*h k l*) expresado en la notación de Miller a la notación Miller-Bravais es sencilla,

puesto que el nuevo índice es igual a la suma de los índices h y k cambiada de signo: $h + k = -i$. De modo análogo, la conversión de la notación Miller-Bravais a notación de Miller se consigue suprimiendo el tercer índice y dejando los otros tres índices sin cambio. En la Figura 3.8 se ha señalado el plano (0 1 0) expresado en la notación de Miller, que se transforma en (0 1 $\bar{1}$ 0) en la notación de Miller-Bravais. Los *planos de una familia*, en el caso del sistema hexagonal, se obtienen sin mover el cuarto índice (porque $c \neq a$), y permutando los otros tres, pero sin variar el signo (pues dejaría de cumplirse la relación $h + k + i = 0$). También puede obtenerse la *distancia interplanar*, entre planos de un mismo sistema de planos, con la siguiente expresión:

$$d = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \left(l\frac{a}{c}\right)^2}} \tag{3.4}$$

Para la conversión de las direcciones desde la notación de Miller a la notación de Miller-Bravais, el procedimiento no es tan sencillo como en el caso de los planos. La dirección [u v w] en notación de tres índices pasa a la notación Miller-Bravais con cuatro índices [u' v' t w'] aplicando las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} u' &= n\frac{2u - v}{3} \\ v' &= n\frac{2v - u}{3} \\ t &= -n\frac{(u + v)}{3} \\ w' &= nw \end{aligned} \tag{3.5}$$

Siendo n el factor necesario para reducir u', v', t y w' a los enteros más pequeños. Utilizando esta conversión, puede comprobarse que la dirección [100] según la notación de Miller, que se muestra en la Figura 3.8, efectivamente se convierte en la [2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0] en la notación de Miller-Bravais.

En la Figura 3.9 se muestran algunos de los sistemas de planos más importantes del sistema hexagonal, los planos basales (0002), correspondientes a las bases de la celda unidad hexagonal, los planos prismáticos, (1 $\bar{1}$ 00), coincidentes con las caras del hexágono, y los planos piramidales (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 1).

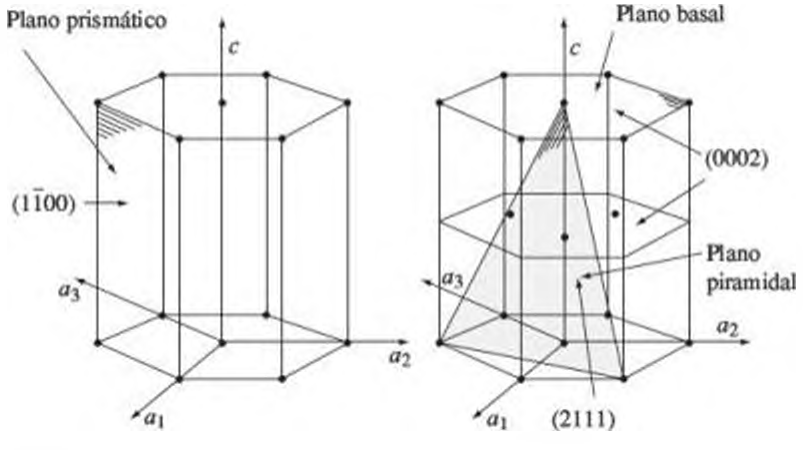


Figura 3.9. Planos basales, piramidales y prismáticos en el sistema hexagonal.

3.3. Empaquetamiento en redes cristalinas

Como se está viendo a lo largo de este capítulo, en las estructuras cristalinas los átomos e iones se disponen en los puntos reticulares de las redes cristalinas. El suponer los átomos como esferas rígidas implica que no todo el volumen de la celda unidad esté ocupado por átomos. Al mismo tiempo, la disposición de los átomos es diferente en función de la dirección o plano de la red que se considere, lo que hace variar la densidad atómica o iónica en función de la dirección o plano de la red. Estas consideraciones llevan a definir una serie de conceptos que permiten cuantificar y comparar la forma en la que los átomos o iones se empaquetan en el interior de la celda unidad de las diferentes redes de Bravais.

3.3.1. Índice (o número) de coordinación

En una red cristalina, el *índice o número de coordinación* (i.c.o.n.c.) es el número de átomos o iones (de distinto signo) que rodean a uno dado, y que están a la misma y mínima distancia. Da una idea del empaquetamiento de la red.

Cuando todos los átomos son iguales (caso de las estructuras metálicas), el número de coordinación más alto es 12, es decir, que como máximo puede haber doce átomos rodeando a un átomo dado. En ese caso la red cristalina tiene el máximo empaquetamiento posible y se dice que se trata de una ***red compacta***. Ejemplo de redes compactas son la red cúbica centrada en las caras o la hexagonal compacta. Si los átomos o iones son de distinto tamaño, pueden existir índices de coordinación superiores a 12.

3.3.2. Factor de empaquetamiento

El factor de empaquetamiento es la fracción del espacio de la celda unitaria ocupada por los átomos o iones, suponiendo que éstos son esferas sólidas. Se emplea para indicar la compacidad de la red.

En metales, el ***factor de empaquetamiento atómico*** (FEA) se obtiene como el cociente entre el número de átomos que hay en la celdilla unidad, multiplicado por el volumen atómico, y el volumen total de la celdilla unidad.

$$\text{FEA} = \frac{\text{n.}^{\text{o}}\ \text{átomos} \cdot \text{volumen atómico}}{\text{volumen de la celda unidad}} \tag{3.6}$$

En cristales iónicos se define el ***factor de empaquetamiento iónico*** (FEI).

$$\text{FEI} = \frac{\text{n.}^{\text{o}}\ \text{cationes} \cdot \text{volumen catión} + \text{n.}^{\text{o}}\ \text{aniones} \cdot \text{volumen anión}}{\text{volumen de la celda unidad}} \tag{3.7}$$

La máxima fracción de volumen que puede ocuparse en una estructura ordenada, formada por apilamiento de esferas rígidas del mismo tamaño es 0,74 (lo que significa que el 26 % de la estructura está vacío). El factor de empaquetamiento atómico en metales es 0,74 para las redes compactas (cúbica centrada en las caras y hexagonal compacta). En cristales iónicos pueden obtenerse valores del factor de empaquetamiento iónico mayores que 0,74.

Dado que no todo el volumen de la celda unidad está ocupado por átomos, quedan espacios vacíos, que se denominan ***huecos de la red***. Estudiar los huecos presentes en las redes cristalinas es importante porque en ellos se podrán insertar átomos, como impurezas o como elementos aleantes, y serán fundamentales a la hora de obtener soluciones sólidas intersticiales (véase el Capítulo 5, apartado 5.1). Cuanto mayor sea el número y el tamaño de los huecos, mayores serán las posibilidades de albergar en ellos otros elementos o de que se produzcan fenómenos como la difusión.

Existen diferentes tipos de huecos, tanto en estructuras metálicas como cerámicas. Se denomina ***hueco tetraédrico*** al espacio que queda libre cuando un átomo se apoya en tres tangentes entre sí (por

http://fullengineeringbook.blogspot.com 68 of 503.

tanto, es el hueco que queda en el interior de un tetraedro regular, rodeado de cuatro átomos). Se denomina ***hueco octaédrico*** al que queda en el interior de un octaedro regular (por tanto, rodeado de seis átomos iguales entre sí). Se denomina ***hueco cúbico*** al que queda en el interior del cubo formado por ocho átomos situados en los vértices (es el hueco central en la red cúbica simple). La posición y cantidad de huecos octaédricos y tetraédricos para las principales redes cristalinas metálicas se verá en el apartado 3.5. En la Figura 3.10 se muestra un ejemplo de hueco tetraédrico y octaédrico.

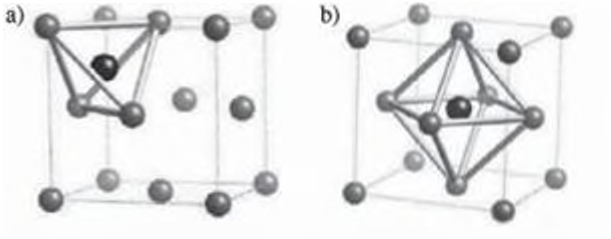


Figura 3.10. a) Hueco tetraédrico y b) hueco octaédrico, en una red cúbica centrada en las caras.

3.3.3. Densidad atómica lineal y densidad atómica superficial

En las secciones precedentes se han definido planos y direcciones equivalentes haciendo especial mención de los sistemas cúbico y hexagonal. También se han definido las redes compactas, que van a poseer direcciones y planos compactos. Se define una ***dirección compacta*** como aquélla en la que los átomos se hallan en contacto directo entre sí. Se define un ***plano compacto*** como aquél en el que un átomo contacta con seis iguales a él. Se utilizarán estos conceptos para realizar cálculos de densidad atómica lineal y superficial a fin de identificar los planos y direcciones compactas de los sistemas cúbico y hexagonal por la relación existente entre estas direcciones y planos con las propiedades mecánicas de los materiales. Tanto la densidad atómica lineal como la densidad atómica superficial cuantifican la ocupación, bien sea en una dirección de la red o en un plano cristalino.

La ***densidad atómica lineal*** (o, simplemente, *densidad lineal*), se define como el número de puntos reticulares (átomos en las estructuras metálicas) por unidad de longitud a lo largo de una dirección. Da una idea de cómo se distribuyen los átomos a lo largo de una determinada dirección cristalográfica. Para determinarla, solo deben considerarse los átomos cuyo centro cae directamente sobre la dirección, sin tener en cuenta los que son intersectados fuera de su centro.

La densidad lineal se obtiene, por tanto, dividiendo el número equivalente de átomos cortados (en el centro) por la dirección considerada dentro de la celda unidad, por la longitud de la línea dentro de la celda unidad. El número equivalente de átomos cortados se corresponde con el número de diámetros cortados por la línea. La expresión utilizada es la siguiente:

$$\text{densidad atómica lineal} = \frac{\text{número de átomos cortados por su centro}}{\text{longitud de la línea}} \tag{3.8}$$

Las direcciones compactas (con los átomos más próximos) son las de máxima densidad atómica lineal: La máxima compacidad en una dirección se obtiene cuando los átomos están en contacto directo a lo largo de la dirección considerada.

Por ejemplo, para la red cúbica centrada en las caras, los átomos se hallan en contacto directo a lo largo de las diagonales de las caras, lo que correspondería a la familia de direcciones <1 1 0>. A lo

http://fullengineeringbook.blogspot.com 69 of 503.

largo de esa dirección, y dentro de la celda unidad, se cortan dos diámetros completos (es decir, existen dos átomos) por cada distancia $\sqrt{2}a$ (véase la Figura 3.10), ya que $a = 2r\sqrt{2}$ (donde r es el radio atómico). En función del metal del que se trate, y conocido el valor de su radio atómico (o el parámetro de red, a), se puede calcular la densidad atómica lineal. Particularizando para el aluminio $r_{Al} = 0{,}143$ nm, por lo tanto:

$$\text{densidad lineal} = \frac{2 \text{ átomos}}{\sqrt{2}a} = \frac{2 \text{ átomos}}{4r} = \frac{2 \text{ átomos}}{4 \cdot 0{,}143 \text{ nm}} = 3{,}50 \text{ átomos de Al/nm}$$

La ***densidad atómica superficial*** (a veces también denominada *densidad planar*) se define como el número de átomos cuyo centro cae directamente sobre el plano, por unidad de superficie. Da una idea de cómo se distribuyen los átomos en un determinado plano cristalográfico. Para el cálculo, únicamente se consideran los átomos cuyos centros caen directamente sobre el plano considerado, y no aquellos que intersectan ese plano fuera de su centro. Se obtiene como:

$$\text{densidad atómica superficial} = \frac{\text{número de átomos cortados por su centro}}{\text{área del plano}} \tag{3.9}$$

Los planos más compactos son los de máxima densidad superficial. La máxima compacidad se obtiene cuando todos los átomos están en contacto entre sí.

En la Figura 3.11 se muestra un ejemplo para las redes cúbica centrada en el cuerpo y cúbica centrada en las caras. En ella se muestra la diferente distribución atómica del plano diagonal (110). Como puede verse, en el caso de la red cúbica centrada en las caras el número de átomos completos dentro del rectángulo correspondiente a ese plano dentro de la celda unidad es de dos (1/4 de los átomos A, C, D y F, y 1/2 de los átomos B y E). En la red cúbica centrada en el cuerpo, vuelve a haber dos átomos. Para determinar la densidad atómica superficial bastaría con dividir el área del rectángulo, igual a $\sqrt{2}a^2$. Se comprueba que en este caso la densidad atómica en esos planos es coincidente en las dos redes, a pesar de la diferente disposición de los átomos.

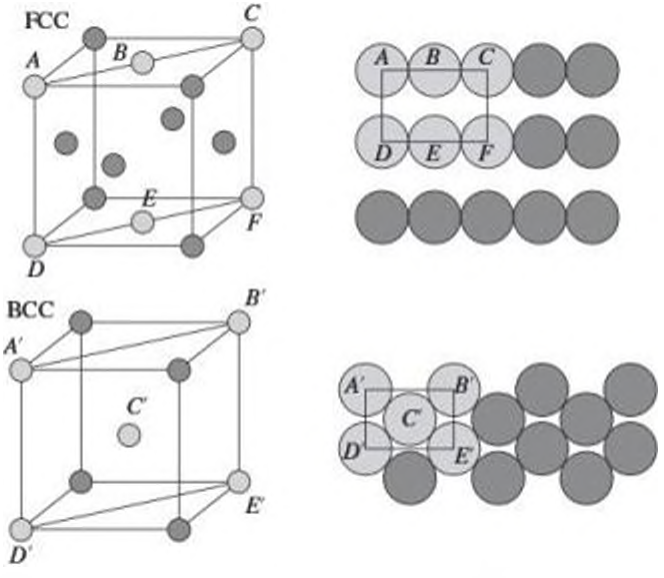


Figura 3.11. Distribución de los átomos en el plano diagonal (110) en el caso de una red cúbica centrada en las caras (FCC) y cúbica centrada en el cuerpo (BCC).

Otro ejemplo, para la estructura cúbica centrada en las caras, es la densidad planar correspondiente a los planos de la familia {1 0 0} (caras del cubo); como en esos planos solo hay un átomo completo dentro de la celdilla unidad, resulta ser:

$$\text{densidad atómica superficial} = \frac{1\ \text{átomo}}{a^2} = \frac{1\ \text{átomo}}{(2r\sqrt{2})^2} = \frac{1\ \text{átomo}}{8r^2}$$

Particularizando para el caso del alumnio la densidad atómica superficial es de 6,11 átomos de aluminio/nm^2.

En la Tabla 3.3 se muestran las densidades atómicas lineales y superficiales en algunas direcciones y sistemas de planos de las redes cúbica centrada en las caras y cúbica centrada en el cuerpo, en función del parámetro de red. Como era de prever, a la vista de la Figura 3.10, las direcciones y planos de mayor densidad (más compactos) no son coincidentes en estos sistemas.

Las densidades lineales y superficiales son de gran importancia en la explicación del comportamiento durante la deformación plástica de los metales, pues el deslizamiento que se produce en los cristales metálicos tiene lugar en los planos cristalográficos y a lo largo de las direcciones con mayor densidad atómica (los más compactos), según se verá en el Capítulo 4, apartado 4.2.3.d). Además el nivel de ocupación de los planos de red está relacionado con la elucidación de la estructura cristalina mediante difracción de rayos X como se verá más adelante.

Tabla 3.3. Densidades lineales y superficiales en la red cúbica centrada en el cuerpo (BCC), y cúbica centrada en las caras (FCC).

Densidad lineal: $\frac{\text{número de átomos}}{\text{longitud seleccionada}}$			Densidad planar: $\frac{\text{número de átomos}}{\text{área seleccionada}}$		
Dirección	BCC	FCC	Plano	BCC	FCC
<100>	$\frac{1}{a}$	$\frac{1}{a}$	{100}	$\frac{1}{a^2}$	$\frac{2}{a^2}$
<110>	$\frac{1}{a\sqrt{2}}$	$\frac{2}{a\sqrt{2}}$	{110}	$\frac{2}{a^2\sqrt{2}}$	$\frac{2}{a^2\sqrt{2}}$
<111>	$\frac{2}{a\sqrt{3}}$	$\frac{1}{a\sqrt{3}}$	{111}	$\frac{1}{a^2\sqrt{3}}$	$\frac{4}{a^2\sqrt{3}}$

3.3.4. Densidad volumétrica

La densidad volumétrica de un material o simplemente densidad, se refiere a la relación de la masa por unidad de volumen. Por ello, conocidos los parámetros de la celdilla unidad y la masa de los átomos que hay en ella se puede calcular la densidad según:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n_c \cdot M}{V_c \cdot N_A} \qquad (3.10)$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 71 of 503.

donde n_C es el número de átomos en la celdilla unidad, M es la masa atómica del elemento presente, V_C el volumen de la celdilla unidad y N_A el número de Avogadro. En el caso de no conocer el valor de los parámetros de la celda unidad, las dimensiones de la celdilla se pueden deducir a partir de las relaciones entre el parámetro de red y las dimensiones atómicas, tal y como se muestra en el siguiente ejemplo.

Para el aluminio, cuya masa atómica es $M = 26{,}98$ g/mol, con un radio atómico $r = 0{,}143$ nm, y que presenta una estructura cúbica centrada en las caras, se ha de considerar que los átomos están en contacto directo a lo largo de las diagonales de la celdilla unidad (direcciones compactas) y puede derivarse un valor de la densidad:

$$a = 2r\sqrt{2} = 2 \cdot 0{,}143 \text{ nm} = 0{,}405 \text{ nm}$$

$$V_c = a^3 = 0{,}405^3 \text{ nm}^3 = 0{,}06626 \text{ nm}^3 = 6{,}63 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n_c \cdot M}{V_c \cdot N_A} = \frac{4 \text{ átomos} \cdot 26{,}98 \text{ g/mol}}{6{,}63 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 \cdot 6{,}023 \cdot 10^{23} \text{ átomos/mol}} = 2{,}70 \text{ g/cm}^3$$

El valor de la densidad calculado 2,70 g/cm^3 coincide con el medido experimentalmente, es decir, que el conocimiento de la estructura cristalina del material, junto los valores de magnitudes de la escala atómica (pesos atómicos y radio atómico) permite deducir razonablemente bien el valor de la densidad del material, que es una propiedad macroscópica del mismo.

3.4. Redes cristalinas metálicas

El enlace metálico es no direccional y sin restricciones en cuanto al número de vecinos más próximos que puede tener un átomo, por lo que el número de átomos que rodean a uno dado en las estructuras metálicas es elevado (normalmente, entre 8 y 12) y los empaquetamientos son bastante densos. En las redes metálicas cada punto de la red espacial está ocupado por un átomo.

Las redes cristalinas que adoptan la mayor parte de los elementos metálicos son sencillas: cúbica centrada en las caras (FCC), cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y hexagonal compacta (HCP). En dos de estas estructuras el aprovechamiento del espacio por parte de los átomos metálicos es máximo: en la estructura cúbica centrada en las caras y en la hexagonal compacta. La red cúbica centrada en el cuerpo, como se verá a continuación, no es compacta (no posee planos compactos, aunque sí direcciones compactas).

Una primera aproximación a las estructuras compactas puede hacerse suponiendo los átomos metálicos como esferas rígidas. La forma más eficiente de colocar esferas idénticas en un plano es hacerlo de forma que cada una esté rodeada de otras seis en contacto directo con ella, es decir, el número de coordinación de cada esfera en el plano es seis, tal y como se muestra en la Figura 3.12.a. Cuando a este primer plano compacto (plano A) se le superpone otro plano compacto de las mismas características (plano B), buscando el mayor empaquetamiento posible de esferas, los centros de las esferas del segundo plano se sitúan sobre la mitad de los huecos del primer plano (Figura 3.12.b). Al superponer un tercer plano (plano C) al segundo se encuentran dos posibilidades igualmente válidas. Una de ellas consiste en colocar el tercer plano sobre los huecos que quedan entre las esferas del segundo plano y que coinciden con los centros de las esferas del primer plano, y podría obtenerse la estructura apilando sucesivamente planos compactos según una secuencia de empaquetamiento o apilamiento del tipo ABABAB (Figura 3.12.c). La otra posibilidad consistiría en que los centros de las esferas del tercer plano se sitúen sobre los huecos del segundo plano, proyectándose sobre los huecos del primer plano A que no llenaron las esferas del segundo plano, con una secuencia de empaquetamiento ABCABCABC (Figura 3.12.d). En ambos tipos de empaquetamiento el número de coordinación es 12 (seis átomos en contacto con uno dado en su plano, más tres en el plano superior y tres en el plano inferior).

http://fullengineeringbook.blogspot.com 72 of 503.

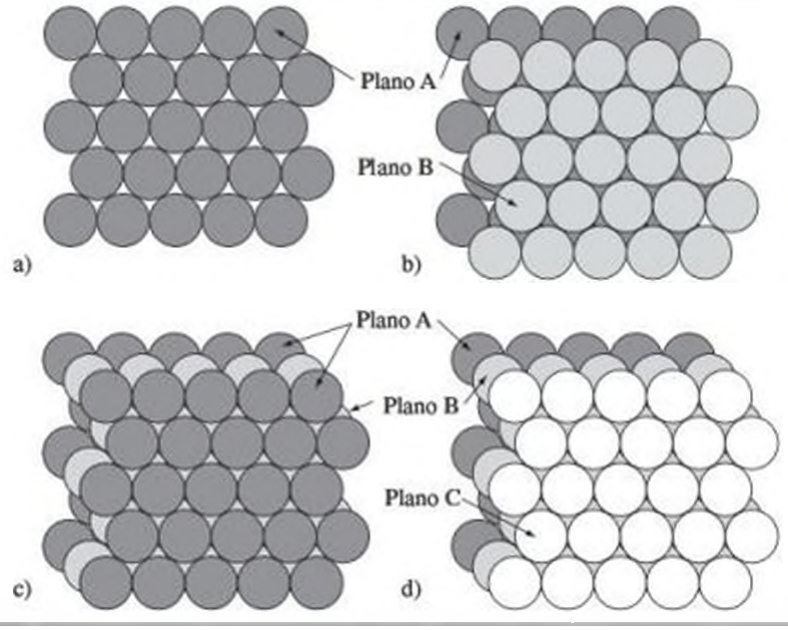


Figura 3.12. En un material metálico, en un plano compacto (a) todos los átomos están en contacto directo. (b) Sobre un primer plano compacto de átomos A se puede superponer un segundo plano B. (c) Un tercer plano C puede situarse proyectándose sobre el primero, plano A, según una secuencia de apilamiento ABAB o (d) sin proyectarse ni sobre el primero ni sobre el segundo plano, con una secuencia ABCABC.

3.4.1. Red cúbica centrada en las caras (FCC)

La estructura cúbica centrada en las caras puede generarse mediante el apilamiento de planos compactos idénticos con una ***secuencia de apilamiento*** del tipo ABCABCABC... Metales como el Al, Ag, Au, Ca, Cu, Ni, Pb y Pt adoptan esta estructura cristalina.

En la Figura 3.13.a se representa la celdilla unidad con la fracción de cada átomo situado en el interior de la celda unidad. Además, a fin de clarificar las posiciones ocupadas en la celdilla, ésta se representa en la Figura 3.13.b señalando los centros de los átomos mediante puntos y haciendo visibles las aristas de la celdilla como líneas, pudiendo comprobarse que los vértices y los centros de todas las caras están ocupados por átomos. Para una mejor visualización de la celdilla en el conjunto la estructura, en la Figura 3.13.c se representa la celda unidad como resultado del empaquetamiento de esferas rígidas iguales señalando la secuencia de planos compactos ABCABC que dan lugar a la red cúbica centrada en las caras.

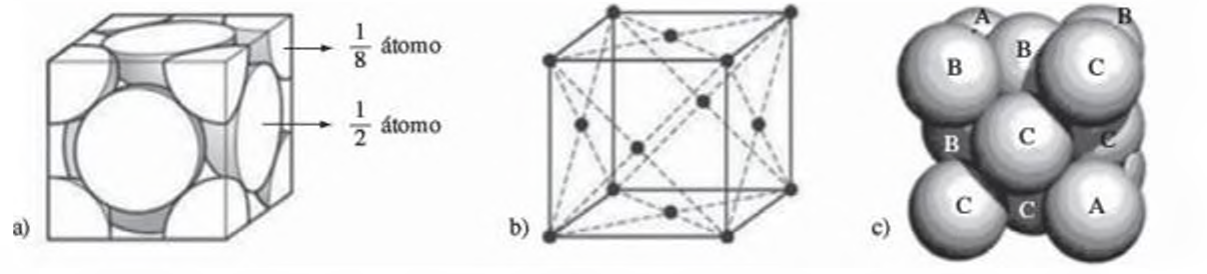


Figura 3.13. Estructura cúbica centrada en las caras. a) Celdilla unidad mostrando las fracciones de átomo que le corresponden; b) posiciones de los átomos en la red cúbica centrada en las caras; c) modelo de esferas mostrando el apilamiento de planos compactos en la celda unidad.

Puede comprobarse que en esta red los átomos están en contacto directo a lo largo de las diagonales de las caras. Por convenio, se define el *diámetro atómico* como la mitad de la distancia ocupada por dos átomos que se consideran tangentes entre sí, por lo que la relación entre el parámetro de red, a, y el radio atómico, r, es:

$$\sqrt{2}a = 4r \quad \rightarrow \quad a = 2\sqrt{2}r \tag{3.11}$$

El *número de átomos por celdilla* puede calcularse teniendo en cuenta que cada átomo en los vértices está compartido por ocho celdillas y que cada átomo en el centro de las caras está compartido por dos celdas unidad, por ello el número de átomos por celdilla es cuatro:

$$\text{número de átomos por celda unidad} = 8\,\frac{1}{8} + 6\,\frac{1}{2} = 4 \text{ átomos}$$

El *factor de empaquetamiento atómico*, esto es, la relación entre el volumen ocupado y el volumen total de la celdilla, en el caso de las redes cúbicas centradas en el cuerpo es igual a:

$$\text{FEA} = \frac{4\cdot\frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{4\cdot\frac{4}{3}\pi r^3}{(2\sqrt{2}r)^3} = 0{,}7405$$

Por tanto, el factor de empaquetamiento en la red cúbica centrada en las caras es 0,74 y es el máximo empaquetamiento posible que se puede conseguir apilando planos compactos idénticos formados por esferas del mismo tamaño.

En la red cúbica centrada en las caras queda una *fracción en volumen de huecos*, no ocupados por átomos, de 0,26. Por celdilla hay ocho huecos tetraédricos (un hueco bajo cada vértice, formado por el átomo del vértice y los tres átomos del centro de las tres caras del cubo que confluyen en dicho vértice) y cuatro huecos octaédricos (uno en el centro del cubo y doce más en el centro de las aristas, compartido cada uno de ellos por cuatro celdillas adyacentes, lo que supone tres huecos octaédricos más):

$$\text{número de huecos octaédricos} = 1 + 12\,\frac{1}{4} = 4 \text{ huecos}$$

El número de huecos tetraédricos en esta estructura (como también ocurre en la red hexagonal compacta y en la red cúbica centrada en el cuerpo), es el doble del número de huecos octaédricos. La posición de los huecos en la celda unidad de la red cúbica centrada en el cuerpo se muestra en la Figura 3.14. El tamaño (es decir, el radio, x_1) de las esferas inscritas en los huecos octaédricos y tetraédricos, en función del radio de las esferas que forman el empaquetamiento, r, será:

$$\begin{aligned} &\text{Huecos octaédricos: } x_1 = \frac{a - 2r}{2} = 0{,}41r \\ &\text{Huecos tetraédricos: } x_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1\right)r = 0{,}225r \end{aligned} \tag{3.12}$$

Por otra parte, los *planos de la red* en el caso de las estructuras cúbicas centradas en las caras son los que cumplen que sus índices de Miller $(h\ k\ l)$ son, o todos pares o todos impares (considerando que el 0 es par). Estos serán los únicos planos que, por ejemplo, puedan producir difracción en un ensayo de rayos X, como se comentará en el apartado 3.7.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 74 of 503.

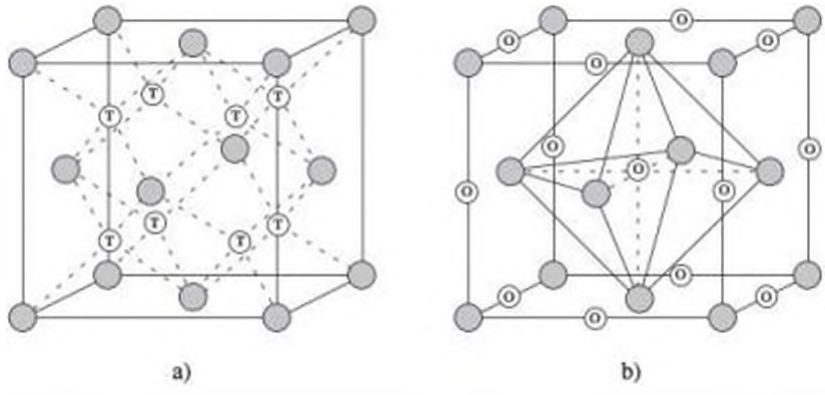


Figura 3.14. Posición de los ocho huecos tetraédricos (a) y los cuatro huecos octaédricos (b) en la celda unidad de la red cúbica centrada en las caras.

También es importante conocer los planos y direcciones compactas de la red, puesto que el comportamiento en deformación plástica de los materiales cristalinos está relacionado con la presencia y cantidad de direcciones y planos compactos, como se verá en el Capítulo 4, apartado 4.2.7. En el caso de la red cúbica centrada en las caras, tal como puede verse en la Figura 3.13.c, los átomos están en contacto directo a lo largo de las diagonales de las caras del cubo, luego serán las direcciones de la familia <110> las direcciones compactas (las de menor espaciado interatómico). Los planos compactos corresponden a los planos diagonales de la familia {111} (véase la Figura 3.16.a).

3.4.2. Red hexagonal compacta (HCP)

El apilamiento de planos compactos con la secuencia ABABAB... da lugar a la estructura o empaquetamiento hexagonal compacto. Metales como el Be, Co, Mg, Ti en su forma α, o Zn, entre otros, presentan esta estructura cristalina.

En la Figura 3.15.a se representa la celda unidad más sencilla de esta estructura compacta, mostrando la fracción de cada átomo situado en el interior de la celdilla. A fin de clarificar las posiciones ocupadas en la celdilla y su relación con la simetría hexagonal, en la Figura 3.15.b se muestra la celda unidad hexagonal (que es la habitualmente utilizada por ser más fácil de visualizar y más adecuada para los cálculos y representaciones referidos a esta estructura), señalándose los centros de los átomos mediante puntos y haciendo visibles las aristas como líneas. El volumen de la celda unidad hexagonal es tres veces el volumen de la celda unidad de la Figura 3.15.a. Para relacionar la posición de la celdilla con el apilamiento de planos compactos, en la Figura 3.15.c se representa el apilamiento del tipo ABAB que da lugar a la celdilla hexagonal.

En la red hexagonal compacta, los átomos de los planos que forman el empaquetamiento son tangentes entre sí. El parámetro c (altura de la celdilla hexagonal) es igual a dos veces la separación entre planos compactos. Como además la arista del hexágono regular que forma la base de la celdilla es $a = 2r$ (siendo r el radio atómico), puede comprobarse geométricamente que entre los parámetros de red a y c se cumple la siguiente relación:

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1{,}633 \qquad (3.13)$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 75 of 503.

El valor de la relación *c/a* en las estructuras metálicas hexagonales reales suele variar ligeramente respecto del valor ideal (*c/a* = 1,633), y se relaciona con la deformación y rotura de los cristales metálicos, como se verá en el Capítulo 4, apartado 4.2.7.b.

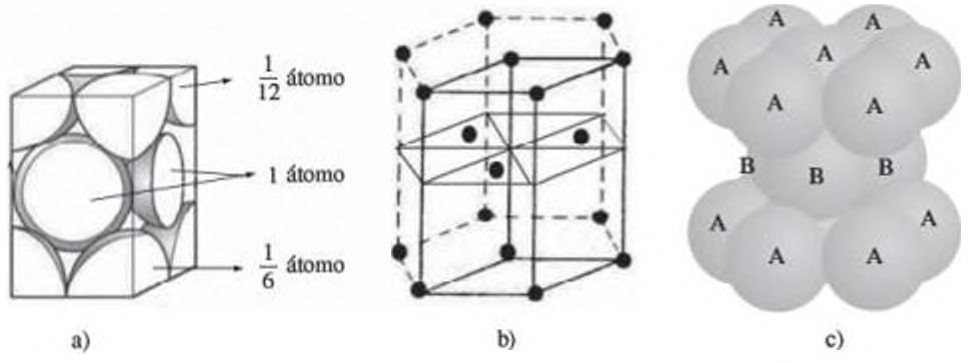


Figura 3.15. Estructura hexagonal compacta. a) Celda unidad más pequeña mostrando las fracciones de átomo que le corresponden; b) posiciones de los átomos en la celdilla hexagonal (se aprecia también cómo esta celda unidad contiene tres veces a la celda unidad anterior); c) modelo de esferas mostrando el apilamiento de planos compactos en la celdilla hexagonal.

Para el cálculo del número de átomos por celdilla se ha de tener en cuenta que en la celda unidad de la Figura 3.15.a hay cuatro átomos compartidos por seis celdillas y otros cuatro compartidos por 12 celdillas, además de un átomo completo en el interior, por ello el *número de átomos por celdilla unidad* es dos:

$$\text{número de átomos en la celda unidad} = 4\,\frac{1}{12} + 4\,\frac{1}{16} + 1 = 2 \text{ átomos}$$

Si se toma como referencia la celda unidad múltiple, se comprueba que hay tres átomos en el interior de la celdilla, dos más en el centro de las bases (por tanto compartido cada uno por dos celdillas) y doce en los vértices (compartidos por seis celdillas cada uno de ellos), de forma que el número de átomos en el interior de la celda unidad es:

$$\text{número de átomos en la celda hexagonal} = 12\,\frac{1}{6} + 2\,\frac{1}{2} + 3 = 6 \text{ átomos}$$

El *factor de empaquetamiento atómico*, en el caso de la red hexagonal, es también 0,74 (como en la red cúbica centrada en las caras), tal como corresponde a una estructura compacta, y el número de coordinación es doce (véase la Figura 3.12). En cuanto a la *fracción en volumen de huecos*, no ocupados por átomos, es igual a 0,26. En la celda unidad hexagonal hay doce huecos tetraédricos y seis huecos octaédricos. Además, en la red hexagonal compacta, el tamaño de estos huecos, en relación al radio atómico *r*, es idéntico al de la red cúbica centrada en las caras.

Los sistemas de planos que son *planos de la red* en la red hexagonal compacta son todos los que poseen índices de Miller-Bravais [*h k* i *l*] tales que no verifican $(h + 2k) = 3n$, con *l* impar (siendo *n* un número entero).

En cuanto a los *planos y direcciones compactas*, tal como puede verse en la Figura 3.15.c, los átomos están en contacto directo a lo largo de las aristas del hexágono de la base, que corresponden a las direcciones <11$\bar{2}$0>. Los planos compactos corresponden a los planos basales, (0002) (véase la Figura 3.16.b).

http://fullengineeringbook.blogspot.com 76 of 503.

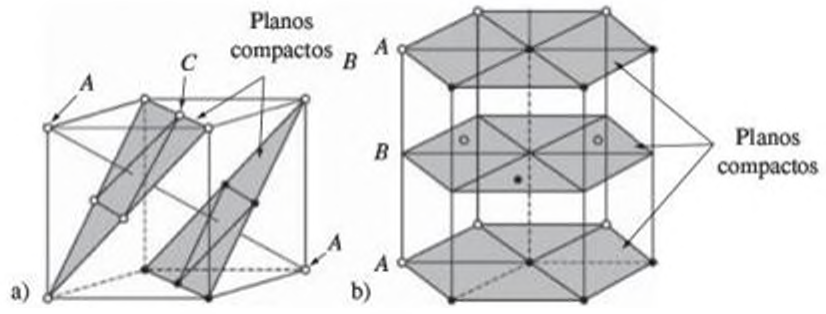


Figura 3.16. a) Planos compactos en la red cúbica centrada en las caras (secuencia de apilamiento ABCA); b) planos compactos en la red hexagonal compacta (secuencia de apilamiento ABA).

3.4.3. Red cúbica centrada en el cuerpo (BCC)

Algunos metales tales como Cr, Fe a temperatura ambiente, Mo, W, Na o K, presentan una red cristalina correspondiente a la estructura cúbica centrada en el cuerpo.

En la Figura 3.17.a se representa la celda unidad de esta estructura con la fracción de cada átomo situado en el interior de la celdilla. Con el fin de clarificar las posiciones ocupadas, se representa la celdilla señalando los centros de las esferas mediante puntos y haciendo visibles las aristas de la celdilla como líneas en la Figura 3.17.b. Para una mejor visualización de la celdilla en el conjunto de la estructura cristalina, en la Figura 3.17.c se representa la sucesión de capas no compactas que dan lugar a la celdilla. El *número de coordinación* de cualquiera de los átomos presentes en la estructura cúbica centrada en el cuerpo es 8 (coordinación cúbica).

Puede comprobarse que los átomos están en contacto a lo largo de las diagonales del cubo, con lo que la relación entre el parámetro de red, a, y el radio atómico, r es:

$$\sqrt{3}a = 4r \quad \rightarrow \quad a = \frac{4r}{\sqrt{3}} \tag{3.14}$$

El *número de átomos por celdilla* se calcula teniendo en cuenta que hay ocho átomos en los vértices, que son compartidos por ocho celdillas y un átomo en el interior de la celdilla.

$$\text{número de átomos por celda unidad} = 8\,\frac{1}{8} + 1 = 2 \text{ átomos}$$

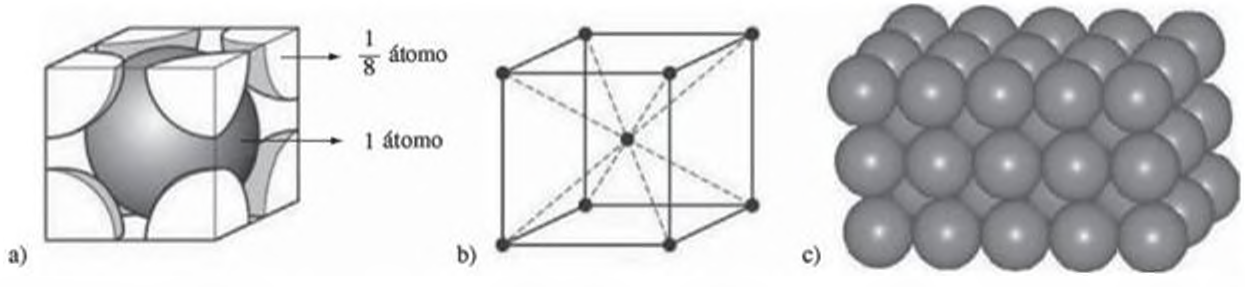


Figura 3.17. Red cúbica centrada en el cuerpo a) celda unidad mostrando las fracciones de átomos que le corresponden; b) celdilla unidad modelo de esferas reducidas y barras: c) modelo de esferas indicando el apilamiento de capas no compactas en esta estructura.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 77 of 503.

El *factor de empaquetamiento atómico* en el caso de la red cúbica centrada en el cuerpo es menor que en los casos anteriores, ya que se trata de una estructura no compacta.

$$\text{FEA} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3}{\left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3} = 0{,}6802$$

La *fracción en volumen de huecos* en la red cúbica centrada en el cuerpo es igual a 0,32. Hay doce huecos tetraédricos (cuatro en cada cara, compartido cada uno por dos celdillas) y seis huecos octaédricos (uno en el centro de cada arista, compartido por cuatro celdillas, y uno en el centro de cada cara del cubo, compartido por dos celdillas adyacentes), por lo que se tiene:

$$\text{número de huecos tetraédricos} = 4 \cdot 6 \cdot \frac{1}{2} = 12 \text{ huecos}$$

$$\text{número de huecos octaédricos} = 6\,\frac{1}{2} + 12\,\frac{1}{4} = 6 \text{ huecos}$$

De nuevo, el número de huecos tetraédricos es el doble del número de huecos octaédricos. Puede obtenerse el tamaño del radio x_1 de la esfera inscrita en los huecos octaédricos y tetraédricos, en función del radio atómico, r. Puede comprobarse que el tamaño de los huecos tetraédricos es similar (aunque algo mayor) al de las dos redes compactas cúbica centrada en las caras y hexagonal compacta; sin embargo, los huecos octaédricos son mucho más pequeños en la red cúbica centrada en el cuerpo. Esto tendrá repercusiones al estudiar las soluciones sólidas en el Capítulo 5, apartado 5.1, y al analizar los mecanismos de endurecimiento por solución sólida en el Capítulo 7, apartado 7.3.1.

$$\begin{aligned} &\text{Huecos octaédricos: } x_1 = \frac{a - 2r}{2} = 0{,}15r \\ &\text{Huecos tetraédricos: } x_1 = \left(\sqrt{\frac{5}{3}} - 1\right) r = 0{,}291r \end{aligned} \qquad (3.15)$$

Los sistemas de planos que son *planos de la red* en la red cúbica centrada en el cuerpo son aquellos para los cuales la suma de los índices de Miller del plano es par, es decir, un plano $(h\,k\,l)$ es de la red si $h + k + l$ = número par.

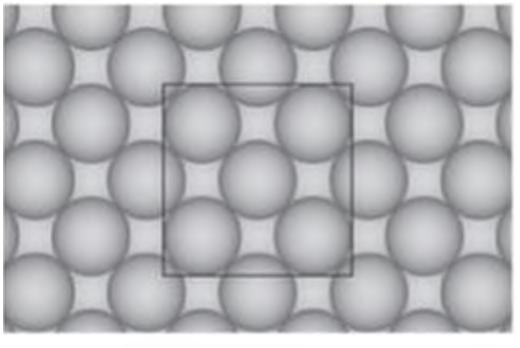


Figura 3.18. Distribución de los átomos de la red cúbica centrada en el cuerpo en un plano de la familia {110}.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 78 of 503.

Finalmente, la red cúbica centrada en el cuerpo posee direcciones compactas, pero no planos compactos. Según se aprecia en la Figura 3.17.a, los átomos están en contacto directo a lo largo de las diagonales del cubo, que corresponden a las direcciones de la familia <111>; esas serán las direcciones compactas, por ser las de menor espaciado interatómico. Los planos de mayor densidad atómica (aunque no son compactos) son los planos diagonales, correspondientes a la familia {110}. En la Figura 3.18 se muestra la distribución atómica en un plano (110) de la red cúbica centrada en el cuerpo, comprobándose que la densidad atómica es menor que en el caso de los planos compactos como el de la Figura 3.12.a.

3.5. Redes cristalinas en materiales cerámicos

En los materiales cerámicos los enlaces entre los átomos que los forman pueden ser de tipo predominantemente covalente, caso de estructuras como el diamante o la sílice (SiO_2), o pueden ser de tipo claramente iónico como la sal común (NaCl). En cualquier caso, es importante tener en cuenta que estas clasificaciones no son excluyentes sino que más bien indican qué tipo de enlace prevalece, ya que generalmente se produce una cierta gradación y se clasifican como ***sólidos iónicos*** aun cuando en el enlace haya cierto carácter covalente, al igual que se denominan ***sólidos covalentes*** a sustancias en las que existe una indiscutible contribución iónica en el enlace. Por tanto, existen compuestos cerámicos cuyo enlace no es totalmente iónico o covalente, sino una mezcla de ambos. La mayor o menor participación del enlace covalente en el iónico y a la inversa, de enlace iónico en el covalente, depende fundamentalmente de la relación existente entre los valores de electronegatividad de los átomos enlazados. Así, si X_A y X_B son las electronegatividades de los dos elementos involucrados en el enlace, el porcentaje de carácter iónico del enlace puede aproximarse mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ carácter iónico} = \left\{1 - \exp\left(\frac{-(X_A - X_B)^2}{4}\right)\right\} \cdot 100 \qquad (3.16)$$

3.5.1. Sólidos covalentes

En primer lugar, hay que tener en cuenta que en los sólidos covalentes el enlace es direccional, y esta direccionalidad es la que determina la coordinación y la posición de los átomos en la red cristalina.

El carbono es un elemento que presenta alotropía en función de la temperatura y la presión. Las dos formas alotrópicas más conocidas son el carbono grafito y el carbono diamante, aunque en los últimos años están investigándose otras formas tipo grafeno, o fullerenos, con interesantes propiedades. La forma termodinámicamente estable del carbono a temperatura ambiente y presión atmosférica es el grafito, que tiene estructura laminar, como se muestra en la Figura 3.19. Los átomos de carbono, en estas láminas, se sitúan en los vértices de hexágonos regulares y, cada uno de ellos, se une a tres átomos en el mismo plano por fuertes enlaces covalentes. Estas capas se sitúan unas sobre otras de modo que las posiciones atómicas de láminas alternas son coincidentes, como se indica por las líneas perpendiculares a las láminas en la Figura 3.19. La unión entre láminas contiguas es débil, como corresponde a la unión mediante fuerzas de van der Waals, por lo que el grafito se delamina fácilmente, de ahí que pueda utilizarse como lubricante seco. Además en el plano de cada lámina, como resultado de los enlaces presentes, se produce deslocalización electrónica, lo que se manifiesta en la existencia de conductividad eléctrica en la dirección paralela a las láminas que lo forman, mientras que se comporta como aislante en la dirección perpendicular a dichas láminas.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 79 of 503.

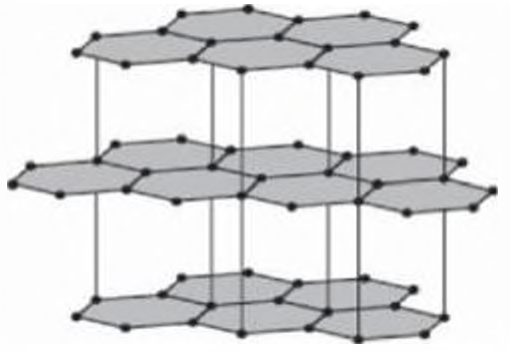


Figura 3.19. Estructura laminar del grafito. Se muestra con líneas cómo las posiciones de los átomos de carbono en láminas alternas son coincidentes. (Fuente: W. D. Callister, *Materials Science and Engineering*, 7.ª ed., John Wiley & Sons, 2007.)

A partir del carbono grafito a altas presiones y temperaturas (por encima de 10^5 atmósferas y temperaturas del orden de 3.000 K) se obtiene carbono tipo diamante, que resulta ser más denso (3,51 g/cm^3 frente a 2,51 g/cm^3 en el grafito), muy buen aislante eléctrico y de muy elevada dureza. Este cambio drástico en las propiedades refleja el cambio que se produce en la estructura cristalina al pasar a diamante y formarse una red tridimensional de enlaces covalentes que mantiene fuertemente unidos a los átomos en sus posiciones cristalinas. En la Figura 3.20.a se muestra el esquema de enlaces en varios átomos de carbono: cada uno rodeado de otros cuatro átomos, con los enlaces dirigidos a los vértices de un tetraedro regular. De la interconexión de todos los átomos de carbono resulta una estructura cristalina cuya celdilla unidad se muestra en la Figura 3.20.b. En esta celdilla los átomos de carbono se sitúan en los vértices y centros de las caras (análogamente a lo que sería una celdilla cúbica centrada en las caras), pero además se ocupan la mitad de los huecos tetraédricos que se generan en la estructura. Por lo tanto, en la celda unidad hay 8 átomos de C.

$$\text{número de átomos por celdilla} = 8\,\frac{1}{8} + 6\,\frac{1}{2} + 4 = 8 \text{ átomos}$$

Esta es la estructura cristalina que presentan otros elementos del mismo grupo del carbono en la tabla periódica, como los semiconductores Si o Ge, y el estaño en la forma alotrópica «estaño gris». El carburo de silicio (SiC), material de aplicación en ingeniería con propiedades y aspecto semejantes al diamante, adopta una estructura análoga en la que, obviamente, la mitad de los átomos de la estructura son de silicio y la otra mitad de carbono. Esto se representa en la celda unidad sustituyendo los cuatro átomos de carbono del interior de la celdilla (los que ocupan los huecos tetraédricos) por átomos de silicio. Esta misma estructura la presentan algunos semiconductores como GaAs, InAs, GaP, CdS, HgS..., en los que la participación de enlace iónico en el enlace covalente es importante.

En la Figura 3.20.c se muestra la celda unidad del óxido de silicio o sílice (SiO_2, con ***estructura tipo cristobalita***). Puede comprobarse que es muy semejante a la del carbono diamante, pues los átomos de silicio ocupan las mismas posiciones en la celdilla que los átomos de carbono en la red del diamante. La diferencia fundamental entre estas dos estructuras es que entre cada dos átomos de silicio hay un átomo de oxígeno. En consecuencia, en el SiO_2 cada átomo de silicio se rodea tetraédricamente de cuatro oxígenos, y es por ello que esta estructura se representa a menudo como una disposición de tetraedros unidos por los vértices. El óxido de silicio presenta polimorfismo, es decir, existen varias estructuras cristalinas además de la cristobalita y de la posibilidad de obtener sílice amorfa a partir del enfriamiento del fundido en determinadas condiciones. En todos los casos se mantiene la coordinación tetraédrica del silicio por cuatro oxígenos. El óxido de silicio es abundante en la litosfera y se utiliza

http://fullengineeringbook.blogspot.com 80 of 503.

bien como material puro o en combinación con otros óxidos en diferentes proporciones. Su uso abarca desde materiales tradicionales como la porcelana o el vidrio común, mezclado con óxido de aluminio, potasio u otros, hasta materiales para aplicaciones técnicas como refractario y/o aislante eléctrico.

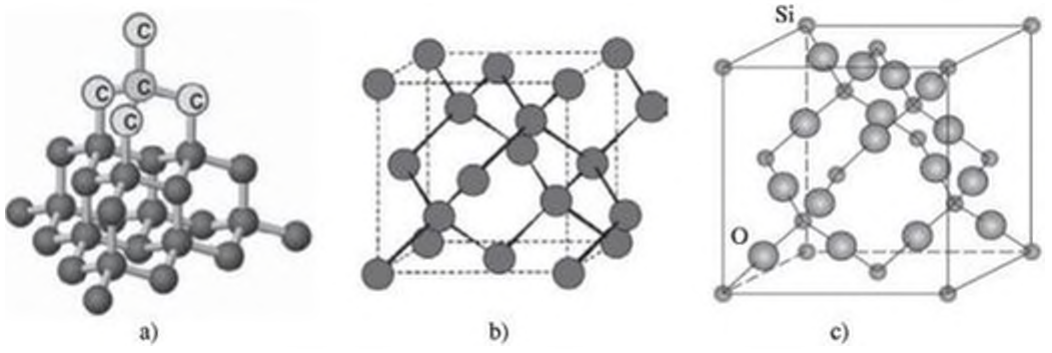


Figura 3.20. a) Direccionalidad en los enlaces C-C en el diamante; b) celda unidad del diamante; c) celdilla unidad de la cristobalita, SiO_2.

3.5.2. Sólidos iónicos

Los compuestos iónicos están formados por cationes y aniones que se unen para formar un sólido cristalino. Las interacciones entre los iones son, fundamentalmente, de tipo culómbico, y la intensidad del enlace iónico depende de varios factores tales como la carga y tamaño de los iones y el tipo de red cristalina. En los compuestos iónicos hay al menos dos especies químicas (los distintos iones) formando la estructura cristalina. Estas estructuras pueden llegar a ser muy complicadas. En este tema se describirán estructuras iónicas sencillas, tipo MX o MX_2, en las que un punto reticular suele estar asociado a un anión y/o a un catión, pero estas estructuras son prototipo de un conjunto amplio de materiales, en los que en algunos casos los puntos reticulares pueden estar ligados a grupos más complejos. Se verá también la estructura correspondiente al óxido de aluminio Al_2O_3, tipo corindón, por su importancia como material cerámico en ingeniería, así como del rutilo, TiO_2, y la perovsquita, $BaTO_3$.

El enlace iónico es un enlace fuerte y no direccional. El modelo que se usa habitualmente para explicar las estructuras en los sólidos iónicos considera los iones como esferas rígidas cargadas cuyo radio es el radio iónico, y supone que las esferas están en contacto, de forma que se satisfagan dos condiciones:

- Que iones de una carga dada se rodeen de tantos iones de carga opuesta como sea posible, es decir que se consiga el *máximo empaquetamiento posible de iones*.
- *Neutralidad eléctrica*: el número total de cargas positivas y negativas en el material debe ser igual.

En general, los aniones tienen mayor tamaño que los cationes y el grado de empaquetamiento en la estructura viene determinado por el mayor número de aniones que pueden rodear a un catión de forma estable «tocando» al ion de signo contrario, de modo que se maximicen las atracciones entre iones de carga opuesta y se minimicen las repulsiones entre iones del mismo signo. En la Figura 3.21 se muestran a modo de ejemplo varias disposiciones posibles, estables o inestables, de cómo rodear varios aniones a un catión en un plano, en función de sus tamaños relativos. En una estructura cristalina iónica real, alrededor de cada catión se forma un ***poliedro de coordinación*** de aniones y viceversa. Ese poliedro solo será estable si el catión está en contacto con cada uno de sus aniones vecinos. Las reglas de empaquetamiento tienden a maximizar las atracciones catión-anión y minimizar las repulsiones

http://fullengineeringbook.blogspot.com 81 of 503.

anión-anión y catión-catión, cumpliendo una serie de principios, como que el espacio se ocupe de la manera más eficiente posible o que la simetría adoptada sea la más alta posible.

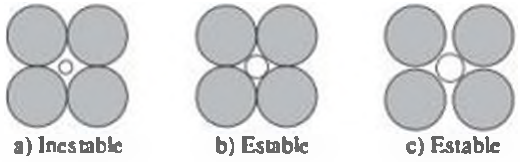


Figura 3.21. Estabilidad de varias configuraciones, en un plano, de un catión rodeado de aniones, según el tamaño relativo de los mismos.

En la estructura cristalina tridimensional, el poliedro de coordinación está determinado por la relación de radios de los iones presentes. En la Tabla 3.4 se muestran, junto con la relación de radios r/R (siendo r el radio del catión y R el radio del anión), el número de coordinación y la disposición de aniones respecto del catión central.

Tabla 3.4. Número de coordinación y poliedro de coordinación en función del cociente entre el radio del catión y el radio del anión en una estructura iónica.

Número de coordinación	Tamaño relativo catión/anión	Poliedro de coordinación
2	$0 < \frac{r}{R} < 0{,}155$	
3	$0{,}155 \leqslant \frac{r}{R} < 0{,}225$	
4	$0{,}225 \leqslant \frac{r}{R} < 0{,}414$	
6	$0{,}414 \leqslant \frac{r}{R} < 0{,}732$	
8	$0{,}732 \leqslant \frac{r}{R} < 1$	

A modo de ejemplo, puede considerarse el anión cloruro Cl^- y los cationes Na^+ y Cs^+ para predecir la coordinación de estos cationes, conocidos sus radios iónicos:

$$r_{Cl^-} = 0{,}181 \text{ nm}, \quad r_{Na^+} = 0{,}102 \text{ nm}, \quad r_{Cs^+} = 0{,}170 \text{ nm}$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 82 of 503.

La relación de radios en cada caso es igual a:

$$\frac{r_{Cs^+}}{r_{Cl^-}} = \frac{0{,}170 \text{ nm}}{0{,}181 \text{ nm}} = 0{,}94 \quad \text{y} \quad \frac{r_{Na^+}}{r_{Cl^-}} = \frac{0{,}102 \text{ nm}}{0{,}181 \text{ nm}} = 0.56$$

Como la relación de radios del catión cesio y del anión cloruro es mayor que 0,732, la coordinación del catión por los cloruros debería ser cúbica (número de coordinación 8). En el caso del catión sodio y el anión cloruro, la relación de radios es menor que 0,732 y mayor que 0,414, por lo que la coordinación debería ser octaédrica (número de coordinación 6) y efectivamente tanto en las estructuras cristalinas del CsCl como del NaCl ésta es la coordinación de estos cationes por los aniones cloruro.

De forma general, en muchas estructuras iónicas la red se puede describir como un empaquetamiento de aniones tipo hexagonal, cúbico centrado en las caras o cúbico simple, en los que los cationes ocupan los huecos octaédricos, tetraédricos o cúbicos en función de la relación de tamaños iónicos. La ocupación de todos los huecos o solo una parte de ellos viene dada por la estequiometría de cada compuesto.

3.5.2.a. Sólidos iónicos tipo MX

Los compuestos iónicos formados por dos iones de igual carga responden a una fórmula del tipo *MX* en la que *M* correspondería al símbolo del elemento metálico y *X* al del no metálico. Estructuras modelo de este tipo son la del cloruro de sodio, NaCl, la del cloruro de cesio, CsCl, y la del sulfuro de zinc, ZnS, en sus formas alotrópicas: blenda y wurtzita.

En la Figura 3.22 se muestra la celdilla unidad de la ***estructura del cloruro de sodio, NaCl***, así como la estructura del cristal representando los iones de la celda unidad mediante esferas. Se puede describir como una red cúbica centrada en las caras de aniones cloruro, en la que todos los huecos octaédricos albergan los iones sodio. Alternativamente, puede verse como dos redes cúbicas centradas en las caras, una de iones cloruro y otra de iones sodio, desplazadas la mitad del parámetro de red, *a*, que están interpenetradas. En esta estructura, el número de iones por cada celdilla unidad es de cuatro cationes y cuatro aniones, ambos en coordinación octaédrica (6:6). Entre los muchos compuestos que cristalizan con esta estructura se encuentran diferentes óxidos y sulfuros, como el MgO, CaO, BaO, CoO, NiO, MgS o BaS.

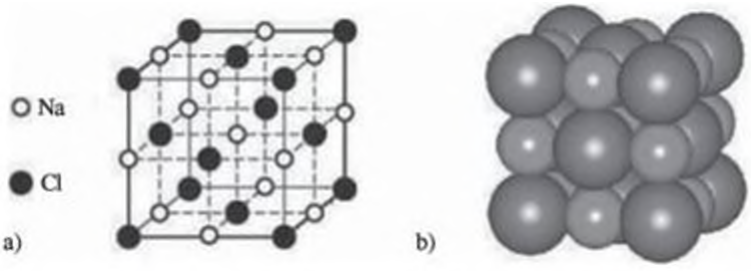


Figura 3.22. Celda unidad del NaCl, a) representación usando puntos y barras, mostrando la base de la estructura (formada por un anión y un catión); b) representación de los iones de la celdilla mediante esferas.

En el caso de la ***estructura del cloruro de cesio, CsCl***, la celdilla unidad se muestra en la Figura 3.23. En ella se observa cómo, efectivamente, la coordinación alrededor del catión cesio es cúbica, tal y como había sugerido la relación de radios. El número de iones en esta celdilla es dos, un ion cloruro y un cesio, ambos en coordinación cúbica (8:8). Esta estructura puede describirse como una red cúbica simple de iones cloruro en la que los iones cesio ocupan los centros de todos los cubos, o dos redes cúbicas simples de iones cloruro y cesio interpenetradas. Este tipo de red la adoptan también los compuestos CsBr, CsI, AlNi o NH_4Br.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 83 of 503.

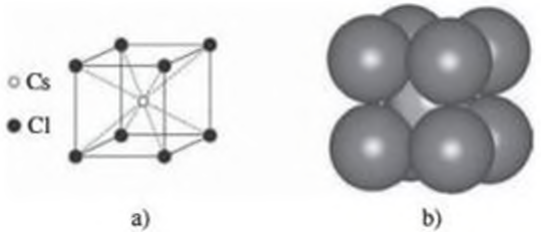


Figura 3.23. Celda unidad del CsCl, a) representación de puntos y barras; b) representación mediante esferas rígidas.

Otra estructura tipo *MX* es la denominada ***blenda de cinc o ZnS***, cuya celdilla unidad se muestra en la Figura 3.24.a. Esta estructura puede describirse como una red cúbica centrada en las caras de aniones sulfuro, S^{2-}, en la que los cationes Zn^{2+} ocupan la mitad de los huecos tetraédricos. El número de iones sulfuro en la celda unidad es cuatro, al igual que el número de cationes Zn^{2+}. Tanto los cationes como los aniones están en coordinación tetraédrica (4:4). Esta estructura es semejante a la del SiC (sólido covalente), en la que las posiciones del catión Zn^{2+} estarían ocupadas por las del silicio y las del sulfuro por los átomos de carbono; también es la estructura de muchos semiconductores (GaAs, GaP, InSb), en los que, como es el caso del ZnS, el enlace tiene participación tanto iónica como covalente, tal como se ha mencionado en el apartado anterior.

El sulfuro de cinc también puede encontrarse en la naturaleza cristalizado en una red hexagonal, como se muestra en la Figura 3.24.b. Esta estructura corresponde a la wurtzita. En cada celda unidad hay dos cationes Zn^{2+} y dos aniones S^{2-}, ambos en coordinación tetraédrica. Compuestos típicos que cristalizan en esta estructura son el BeO y el ZnO.

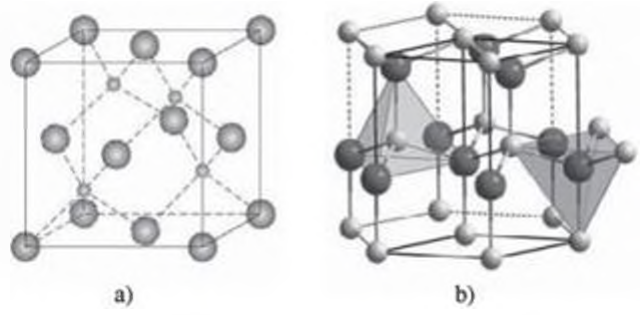


Figura 3.24. a) Blenda: celda cúbica centrada en las caras de iones S^{2-}, en la que los iones Zn^{2+} ocupan la mitad de los huecos tetraédricos; b) wurzita: celda hexagonal compacta de iones S^{2-} en la que los iones Zn^{2+} ocupan la mitad de los huecos tetraédricos.

3.5.2.b. Otras estructuras iónicas

En los compuestos iónicos tipo MX_2 la carga del anión es la mitad que la del catión. A este grupo corresponde la ***estructura de la fluorita*** (***CaF_2***), cuya celdilla unidad se muestra en la Figura 3.25. En ella, son los cationes Ca^{2+} los que se empaquetan según una estructura cúbica centrada en las caras, y los aniones fluoruro ocupan todos los huecos tetraédricos de la celdilla a fin de satisfacer la estequiometría del compuesto. El número de iones fluoruro en la celdilla es 8 y el de cationes Ca^{2+} es 4. La coordinación es 8:4, es decir, que la coordinación de los iones Ca^{2+} por los iones fluoruro es cúbica, mientras que alrededor de cada ión fluoruro hay cuatro iones Ca^{2+}, en coordinación tetraédrica.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 84 of 503.

Presentan esta misma estructura los compuestos UO_2, $BaCl_2$, HgF_2, PbO_2, entre otros. Relacionada con esta estructura está la ***antifluorita*** (por ejemplo, en el Na_2O), que resulta del intercambio de las posiciones de los aniones y los cationes mencionados anteriormente.

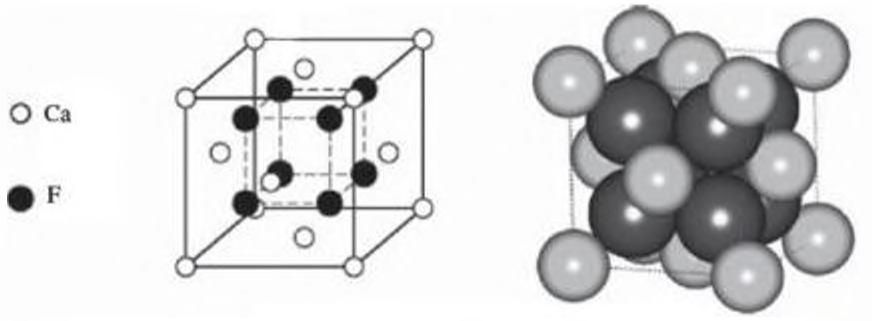


Figura 3.25. a) Celda unidad de la fluorita CaF_2, en la que los aniones F^- ocupan todos los huecos tetraédricos; b) representación mediante esferas rígidas.

Otro tipo de sólidos iónicos del tipo MX_2 son los que responden a la ***estructura del rutilo*** (TiO_2), con una red de Bravais tetragonal (Figura 3.26). El número de iones por celda unidad es de 2 Ti^{4+} y 4 O^{2-}, en coordinación 6:3.

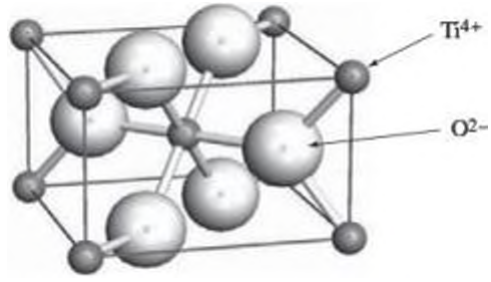


Figura 3.26. Celda unidad del rutilo TiO_2, en la que los cationes ocupan las posiciones reticulares de una red tetragonal centrada en el cuerpo.

El óxido de aluminio o alúmina, de fórmula Al_2O_3, está formado por dos iones de distinta carga, Al^{3+} y O^{2-} por lo que, para mantener la electroneutralidad, por cada dos iones Al^{3+} hay tres O^{2-}. El óxido de aluminio presenta polimorfismo, pero de sus posibles estructuras la tipo corindón es la más común. En la Figura 3.27.a se representa el plano basal de la ***estructura tipo corindón*** del Al_2O_3, en la que los iones O^{2-} se disponen según un empaquetamiento hexagonal compacto y los iones Al^{3+} ocupan dos tercios de los huecos octaédricos de la estructura, lo que origina una pequeña distorsión en la red, por lo que aunque esta estructura se describe habitualmente como una red hexagonal, estrictamente es una estructura romboédrica. En la Figura 3.27.b se representa la celdilla unidad, en la que se observa que los iones O^{2-} ocupan las posiciones correspondientes a un empaquetamiento compacto tipo HCP. En esta estructura hay tantos huecos octaédricos como iones O^{2-}. El óxido de aluminio se usa como refractario (temperatura de fusión = 2.020 °C), como aislante eléctrico y como abrasivo por su elevada dureza. Otros óxidos, como el Cr_2O_3 y el Fe_2O_3, poseen esta misma estructura.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 85 of 503.

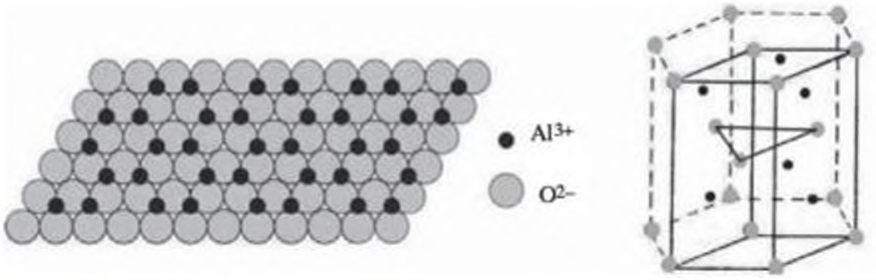


Figura 3.27. Estructura cristalina del Al_2O_3 tipo corindón, a) plano basal con los iones O^{2-} en empaquetamiento compacto y los iones Al^{3+} en dos tercios de los huecos octaédricos; b) celdilla unidad.

La ***estructura de la espinela*** ($MgAl_2O_4$) es bastante más compleja, con una red de Bravais cúbica centrada en las caras, en la que existen 8 cationes Mg^{2+}, 16 Al^{3+} y 32 O^{2-} en cada celdilla unidad. El número de coordinación de los iones Mg^{2+} es 4, y el de los iones Al^{3+} es igual a 6. Esta estructura la presentan diferentes cerámicos magnéticos comerciales. Algunos ejemplos son el $ZnFe_2O_4$ y el $NiAl_2O_4$.

Finalmente, la ***estructura de la perovskita*** ($BaTiO_3$), característica de muchos compuestos del tipo $M'M''X_3$, en la que M' y M'' son metales, con la particularidad de que el tamaño del catión M'' es mucho menor que el de M', posee una red de Bravais cúbica simple. En cada celda unidad, como se observa en la Figura 3.28, hay un catión Ba^{2+} y un catión Ti^{4+}, además de tres aniones O^{2-}. El catión de menor tamaño ocupa la posición central de la celdilla cúbica. El número de coordinación de los cationes Ba^{2+} y Ti^{4+} es, respectivamente, 8 y 6. Esta estructura la adoptan diferentes sólidos ferroeléctricos y superconductores.

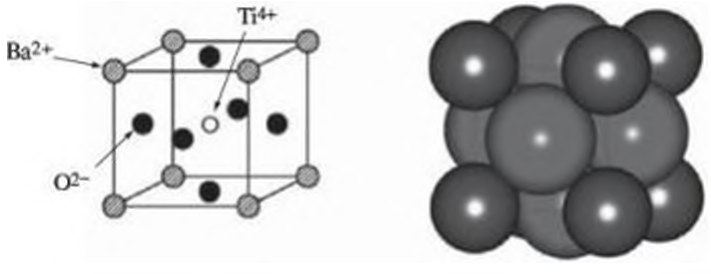


Figura 3.28. a) Celda unidad de la perovskita, $BaTiO_3$, en la que los aniones forman una red cúbica simple y los diferentes tipos de cationes ocupan los huecos octaédricos; b) representación mediante esferas rígidas.

3.6. Difracción de rayos X

3.6.1. Naturaleza de la radiación X

La difracción de rayos X es una potente herramienta en la elucidación de las estructuras cristalinas. De hecho, a pesar de que la cristalografía había desarrollado métodos desde finales del siglo XVIII para el estudio del estado cristalino a partir de las formas de los cristales, no se demostró la naturaleza periódica de los cristales hasta principios del siglo XX, cuando Max von Laue comprobó la naturaleza ondulatoria de los rayos X mediante la difracción por cristales de ZnS. Poco después W. H. Bragg y W. L. Bragg

http://fullengineeringbook.blogspot.com 86 of 503.

recibieron el premio Nobel en 1915 al demostrar la utilidad de la difracción de los rayos X por la materia para obtener información sobre la estructura interna de los cristales. Desde entonces se han ido mejorando los equipos de medida, adquisición y procesado de datos y hoy en día, la difracción de rayos X constituye una de las técnicas más útiles para el estudio de la estructura del material a escala nanoscópica. Hay otras técnicas que se han incorporado al estudio de las estructuras cristalinas, como son la difracción de electrones o de neutrones, e incluso la microscopía electrónica de transmisión. En todas ellas la interacción de la radiación con la materia produce el fenómeno de la difracción y, a través del análisis de los patrones de difracción, se puede obtener información de la estructura interna del material.

De forma general, se produce difracción cuando una onda encuentra una serie de obstáculos igualmente espaciados (y esta separación es semejante a la longitud de onda de la radiación), que son capaces de dispersar la onda, de modo que la interferencia de las ondas difractadas da como resultado un patrón de difracción que informa sobre el orden de esos obstáculos que difractaron la onda.

La longitud de onda de los rayos X se encuentra, dentro del espectro electromagnético, en el rango de los Angstrom (1 Å = 0,1 nm = 10^{-10} m), por lo tanto su energía es superior a la de la radiación ultravioleta e inferior a la energía de los rayos gamma. De forma habitual, en los equipos de difracción de rayos X convencionales, para producir radiación se utiliza un generador de alta tensión, y se aplica un voltaje de unos 50 kV entre el cátodo y ánodo. Como cátodo se utiliza un filamento de wolframio por el que circula una corriente (5 − 10 A). Cuando se calienta, este filamento libera electrones (mediante un mecanismo de emisión termoiónica), que se aceleran con un campo eléctrico e inciden en el ánodo a gran velocidad. El ánodo es de un metal puro (normalmente cobre o molibdeno), de modo que cuando uno de estos electrones de alta energía choca con el ánodo puede producir la salida de un electrón interno de un átomo del metal (electrón de una capa llena, próximo al núcleo), de forma que el átomo queda en estado excitado. Con el fin de evolucionar a una situación más estable, otro electrón de ese mismo átomo, con mayor energía (situado en una capa más externa), pasa a ocupar el nivel del electrón que se ha perdido (que es un estado de menor energía) por lo que se produce emisión de energía en forma de radiación electromagnética. Esta radiación emitida por el ánodo, con una longitud de onda correspondiente a los rayos X, se filtra para conseguir una radiación monocromática (con una única longitud de onda). Por ejemplo, para el ánodo de cobre se suele seleccionar una banda alrededor de un máximo en el espectro de longitudes de onda conocido como K_α. La diferencia de energía entre el nivel energético del electrón interno y el nivel más alto del electrón que ocupa su posición, es característica del átomo del que está fabricado el ánodo y determina la longitud de onda de la radiación (en el caso del ánodo de Cu, $\lambda_{CuK_\alpha} = 1{,}5418$ Å, y el del ánodo de Mo, $\lambda_{MoK_\alpha} = 0{,}7107$ Å).

En las últimas décadas, el uso de la difracción de rayos X para el estudio de la materia ha experimentado un gran avance con el desarrollo de grandes instalaciones de sincrotrón que producen radiación en la frecuencia de los rayos X. En estas instalaciones se acelera un haz de electrones hasta velocidades próximas a la de la luz, y estos electrones se inyectan en un anillo de almacenamiento donde circulan durante horas. A lo largo de su recorrido, existen tramos rectos y otros en los que su trayectoria se desvía debido a la disposición de una serie de imanes; es en ese momento donde se genera la radiación sincrotrón que se direcciona hacia las estaciones de trabajo donde se realizan los estudios cristalográficos. La radiación sincrotrón es muy focalizada, monocromática y su brillo (número de fotones por segundo por unidad de área en una unidad de ángulo sólido) puede llegar a ser hasta 12 órdenes de magnitud superior al de un generador convencional.

3.6.2. Ley de Bragg

El fundamento de la difracción que permite su uso en cristalografía puede resumirse en que, cuando se produce la difracción de rayos X en una estructura cristalina, y por tanto ordenada, los obstáculos o centros dispersores son los átomos que forman los planos cristalinos, de forma que, como las distancias entre los planos son del orden de la longitud de onda de los rayos X, al hacer incidir un haz

http://fullengineeringbook.blogspot.com 87 of 503.

monocromático de rayos X sobre un material cristalino se producirá dispersión desde cada átomo del material y, como resultado, interferencias constructivas o destructivas entre los haces emergentes. El registro de estas interferencias es lo que se llama difractograma de rayos X.

Para que se produzca interferencia constructiva entre los haces emergentes del cristal, deben cumplirse ciertas condiciones geométricas. En la Figura 3.29 se consideran dos planos paralelos de un cristal, que poseen los mismos índices de Miller ($h\,k\,l$), y están separados por una distancia interplanar d_{hkl}. Cuando un haz coherente de luz monocromática de longitud de onda λ incide en esos planos con un ángulo θ, se produce dispersión por los átomos P y Q lo que originará 1′ y 2′ como rayos emergentes, también con un ángulo θ respecto al plano que contiene cada átomo. Los rayos 1′ y 2′ resultantes estarán en fase si la diferencia de camino recorrido por la onda en un caso y en otro es un número entero de la longitud de onda. Por ello, a la vista de la figura, la condición para la difracción es que:

$$n\lambda = \text{MP} + \text{PN} = d\,\text{sen}\,\theta + d\,\text{sen}\,\theta$$

$$n\lambda = 2d\,\text{sen}\,\theta$$

Esta ecuación se conoce como ***ley de Bragg***. En ella, n es un número entero positivo llamado orden de difracción. En general, la difracción de primer orden ($n = 1$) es mucho más intensa que las de orden superior ($n > 1$).

Solo en aquellas distancias interplanares para las que se verifica la ley de Bragg, para un ángulo θ formado entre los rayos incidentes y los planos cristalográficos, se originan interferencias constructivas entre los haces de radiación emergentes y se observa difracción. En todos los otros casos la interferencia que se produce entre los haces emergentes 1′ y 2′ es destructiva y no se aprecia difracción. Debido a que los átomos son los centros dispersores de onda, los planos más densamente poblados son los que producen las interferencias más claras y fáciles de observar, mientras que planos con menor densidad dan máximos de difracción menos intensos.

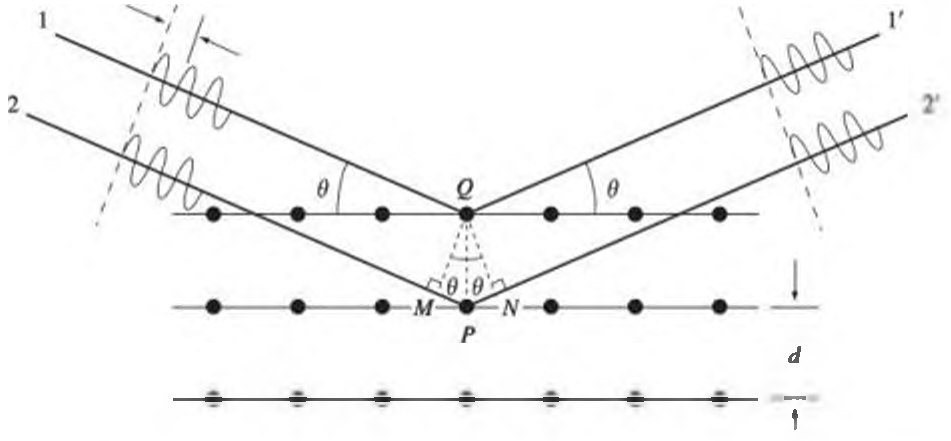


Figura 3.29. Esquema geométrico del proceso de difracción de rayos X en redes cristalinas. Los rayos X son difractados por planos paralelos, separados entre sí una distancia d.

A la vista de la ley de Bragg, se hace necesario conocer la distancia interplanar, d_{hkl}, de los sistemas de planos de una estructura cristalina para su estudio mediante difracción. En los sistemas en los que los ejes son ortogonales el cálculo de la distancia interplanar es sencillo y viene dado por la Ecuación 3.17.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \qquad (3.17)$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 88 of 503.

La simplificación de esta expresión para las redes cúbicas se vio anteriormente, y corresponde a la Ecuación 3.2. La distancia interplanar para un plano genérico en la red hexagonal compacta, al no ser los ejes ortogonales, se obtiene de la Ecuación 3.4.

Los planos de mayor densidad atómica (los más compactos) son los que presentan distancias interplanares mayores, frente a los planos con menor densidad de ocupación. Por ello, las líneas correspondientes a estos planos en los difractogramas corresponden a ángulos de difracción, 2θ, menores.

No todos los planos para los que se verifica la ley de Bragg producen en todos los casos interferencias constructivas. Por ejemplo, si la distancia interplanar entre los planos formados por los átomos en los vértices de la celda unidad cúbica cumpliesen la ley de Bragg se produciría interacción constructiva, pero si en esta celda cúbica hubiese también átomos en el centro de la celdilla o en los centros de las caras, por dispersión en estos nuevos centros se produciría un nuevo haz, que podría dar lugar a interferencia destructiva y no se observaría haz difractado.

En relación con esto, pueden deducirse los planos que en cada tipo de red dan lugar a interferencias constructivas o producen extinción de la radiación X. En el caso de las redes con celdilla cúbica centrada en el cuerpo, producen difracción los planos en los que la suma de sus índices de Miller, $(h + k + l)$, sea un número par, mientras que en la cúbica centrada en las caras producen difracción los planos con todos los índices pares o impares, tal y como se indica en la Tabla 3.5, en la que aparecen también las condiciones para la difracción en las estructuras hexagonales compactas.

Tabla 3.5. Condiciones para la difracción o extinción de la radiación X en los planos de las redes BCC, FCC y HCP.

Red cristalina	Condición para la extinción en los planos	Condición para la difracción en los planos
BCC	$h + k + l$ = número impar	h + k + l = número par
FCC	Índices h, k, l de distinta paridad	Índices h, k, l todos pares o todos impares
HCP	$(h + 2k) = 3n$ (n entero); índice l, impar	Resto de casos

3.6.3. Técnicas de difracción

Existen diferentes técnicas de difracción de rayos X utilizadas en cristalografía para determinar la estructura cristalina. Una de las más comunes se realiza haciendo incidir un haz de rayos X sobre una muestra de material pulverizado en la que los cristales están orientados al azar. El difractómetro, en este caso, consiste en un generador de rayos X, que envía un haz de radiación sobre la muestra que gira, y la radiación difractada se recoge mediante un contador de intensidad que rota alrededor de la muestra. La relación de velocidades de giro del detector y de la muestra es 2:1, es decir el detector gira al doble de velocidad que la muestra. En la Figura 3.30 se muestra un ***difractómetro de polvo***. En el difractograma que se obtiene mediante esta técnica se representa la intensidad de luz difractada detectada en función del ángulo de difracción, 2θ, para el que se haya detectado difracción (nótese que el ángulo de difracción es el doble del ángulo de Bragg). Los máximos en intensidad corresponden a soluciones a la ley de Bragg, es decir, a aquellos casos en los que se satisfacen las condiciones de difracción por los sistemas de planos del cristal. Las diferentes líneas del diagrama de difracción corresponderán, por tanto, a las distancias interplanares que verifican la ley de Bragg para cada ángulo de Bragg, θ. En la Figura 3.31 se muestra el difractograma correspondiente al aluminio con la asignación de los planos cristalinos a cada uno de los picos de difracción que aparecen, es decir, con la indexación de sus máximos de difracción.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 89 of 503.

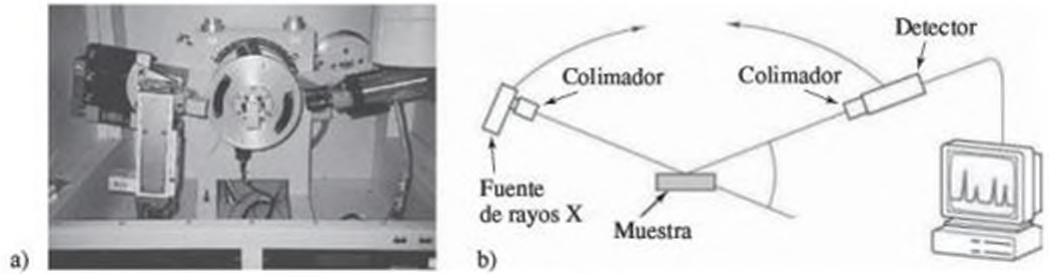


Figura 3.30. a) Difractómetro de polvo; b) esquema del difractómetro.

Como ya se ha comentado previamente, el aluminio cristaliza en una red cúbica centrada en las caras. En la Figura 3.31 se muestra el difractograma obtenido sobre una muestra de polvo de aluminio. En ella, puede comprobarse que los planos que producen difracción (indexados en la figura) cumplen la regla de difracción de la Tabla 3.5. La primera línea de difracción, para $2\theta = 38{,}50^{\circ}$, corresponde al primer sistema de planos que verifique la regla de difracción, es decir, al de menores índices de Miller (y, en consecuencia, los de máxima distancia interplanar, o más compactos), que en este caso, por ser una red cúbica centrada en las caras, son los planos (111). A partir de este dato es posible calcular el parámetro de red de la celdilla unidad, sabiendo que la longitud de onda de la radiación usada es, $\lambda_{CuK\alpha} = 1{,}5418\ \text{Å} = 0{,}1542\ \text{nm}$. Para ello, en primer lugar, se determina la relación entre la distancia interplanar, d, y el parámetro de celdilla, a. A continuación, se obtiene la distancia interplanar correspondiente a partir de la ecuación de Bragg, y finalmente se despeja el parámetro de red. También sería posible obtener el radio atómico del aluminio, teniendo en cuenta la Ecuación (3.11).

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

$$\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad \rightarrow \quad \lambda = 2\frac{a}{\sqrt{3}} \operatorname{sen}\theta$$

$$a = \frac{\lambda\sqrt{3}}{2\operatorname{sen}\theta} = \frac{0{,}1542\ \text{nm}\sqrt{3}}{2\operatorname{sen}(19{,}25)} = 0{,}405\ \text{nm}$$

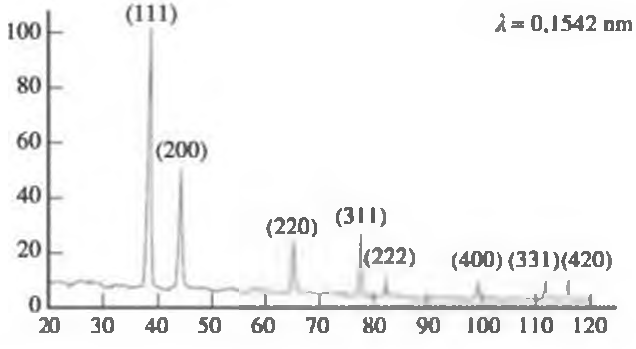


Figura 3.31. Difractograma correspondiente al aluminio obtenido por un difractómetro de polvo con ánodo de cobre, e indexación de los planos.

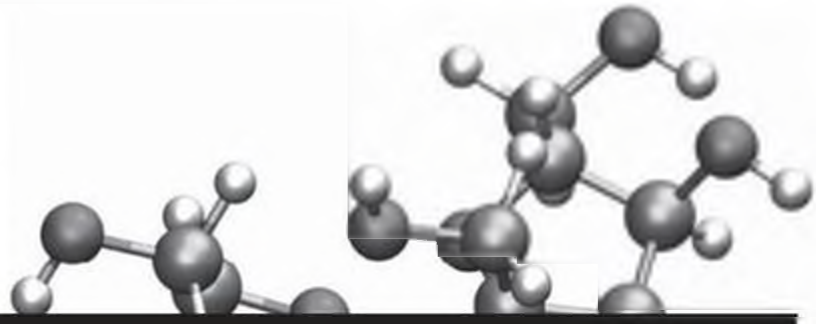
Los planos (111) son los planos compactos en la estructura cúbica centrada en las caras, por lo que la intensidad de la línea de difracción asociada es muy alta (de hecho, es la más intensa del difractograma). Puesto que, como ya se sabe, de forma general los planos más compactos o de mayor densidad atómica presentan distancias interplanares mayores que los planos menos compactos, se comprueba en la Figura 3.31 que las líneas correspondientes a los planos con menores índices de Miller se sitúan a ángulos de difracción 2θ menores.

Existen otras técnicas de difracción de rayos X que utilizan un monocristal montado sobre un dispositivo goniométrico a fin de conseguir que una determinada dirección cristalográfica quede convenientemente orientada respecto de la radiación incidente. El patrón de difracción obtenido en este caso consiste en una imagen bidimensional donde aparece una serie de puntos o *spots* correspondientes a los máximos de difracción. La recogida de datos se realiza a través de detectores de área, tipo *image-plate* (sistema parecido a las antiguas placas fotográficas), CCD (*charged coupled device*), CMOS (*complementary metal-oxide semiconductor*), etc. Cada uno de estos *spots* está asociado a una distancia entre planos ($h\,k\,l$) de la red cristalina, y dicha distancia puede calcularse empleando la ley de Bragg una vez conocida la distancia del detector a la muestra.

La interpretación de los difractogramas puede ser bastante complicada, aunque en la actualidad existen equipos y programas informáticos de gran ayuda para la indexación y determinación del tipo de estructura cristalina del material y de los parámetros de red a, b y c. Hay más de 80.000 sustancias caracterizadas mediante difracción de rayos X y extensas bases de datos que incorporan los difractogramas de los materiales caracterizados, desde materiales metálicos con estructuras relativamente sencillas, a materiales cerámicos, polímeros, e incluso macromoléculas orgánicas como proteínas, ácidos nucleicos... con estructuras que pueden llegar a ser muy complejas.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 91 of 503.

4



Imperfecciones de la estructura cristalina

4.1. Defectos puntuales

4.2. Defectos lineales: dislocaciones

4.3. Defectos bidimensionales: defectos de superficie

4.4. Defectos volumétricos

* Este capítulo ha sido elaborado por Nuria Martín Piris y José María Badía Pérez.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 93 of 503.

En el capítulo anterior se han estudiado las redes cristalinas perfectas. Desde ese punto de vista, podría definirse un **cristal perfecto** como un cristal infinito, con una estructura completamente simétrica, ordenada y repetitiva, en la cual todos sus átomos están en reposo (lo que implica considerar una temperatura de 0 K) y con los electrones distribuidos en sus estados energéticos más bajos.

Los materiales cristalinos nunca poseen estructuras absolutamente repetitivas y perfectas. De hecho, todos los cristales reales contienen **imperfecciones**, que pueden ser de distintos tipos, como variaciones en las vibraciones de los átomos debido a la agitación térmica (fonones), en los niveles energéticos de los electrones (o de los huecos electrónicos) y, por supuesto, defectos estructurales (es decir, que suponen una falta de regularidad de la red cristalina), considerando tanto defectos atómicos como de ordenación atómica, que perturban localmente la disposición regular de los átomos o iones del sólido cristalino.

Los defectos estructurales, a su vez, pueden subdividirse en defectos puntuales (asociados a una posición reticular determinada, como las vacantes), defectos lineales (dislocaciones), defectos superficiales (como los bordes de grano o la propia superficie del cristal) o volumétricos (son defectos tridimensionales, como microvacíos o inclusiones). En el presente capítulo se abordan todos estos tipos de imperfecciones de la estructura cristalina.

Es importante señalar que en las propiedades finales de un material cristalino influyen no solo el tipo de enlace y la red cristalina, sino también la presencia de defectos. Los defectos estructurales pueden modificar significativamente las propiedades finales de los sólidos cristalinos, y no necesariamente de forma adversa, como se verá a lo largo del capítulo. Por ejemplo, para que tengan lugar procesos como la difusión o la deformación plástica en materiales cristalinos, es imprescindible la presencia de defectos estructurales.

4.1. Defectos puntuales

Como se ha indicado previamente, en una red perfecta todos los átomos se encuentran situados en unas posiciones atómicas específicas (ignorando, naturalmente, las vibraciones térmicas, que hacen oscilar los átomos en torno a su posición de equilibrio). En las redes reales, las imperfecciones asociadas a una posición reticular determinada, se denominan defectos puntuales.

4.1.1. Origen de los defectos puntuales

Los defectos puntuales pueden formarse en los materiales por diversas razones, y su presencia no siempre supone un incremento en la energía libre del material. Entre las causas que pueden dar lugar a la creación de defectos puntuales en una red cristalina, están las siguientes:

- *Estabilidad termodinámica*. La presencia de defectos puntuales como vacantes o átomos autointersticiales hace disminuir la energía libre del material, como se verá en el apartado 4.1.2. Esto significa que el material, a cada temperatura, podrá crear de forma espontánea defectos puntuales para mantener el equilibrio termodinámico.
- *Estabilidad eléctrica*. Por ejemplo, si en un cerámico se extrae un ión (positivo o negativo), se produce un desequilibrio de cargas, y para mantener la neutralidad eléctrica se generará un defecto que lo compense (véase el apartado 4.1.3).
- *Irradiación del material con partículas de alta energía*. Si se hace incidir partículas a gran velocidad sobre el material, la energía transmitida en el choque con los átomos del material

http://fullengineeringbook.blogspot.com 94 of 503.

puede sacar a éstos de sus posiciones de equilibrio, generando defectos puntuales (véase el apartado 4.1.2).

- *Variaciones de estequiometría en compuestos.* Por ejemplo, cuando se produce un cambio en los estados de oxidación de un elemento, en sustancias no metálicas, el material puede generar defectos puntuales para mantener el equilibrio local de cargas (véase el apartado 4.1.3).
- *Deformación plástica del material.* Como se verá en el apartado 4.2.5.b, la deformación plástica de un material cristalino puede implicar, en determinadas condiciones, la creación de defectos puntuales a medida que la deformación plástica avanza.

4.1.2. Defectos puntuales en redes metálicas

En las estructuras metálicas pueden encontrarse diferentes tipos de defectos puntuales, tanto intrínsecos (vacantes y átomos autointersticiales) como extrínsecos (átomos de otra especie diferente).

- Se denomina ***vacante*** al espacio creado por la pérdida de un átomo en una posición reticular. En la Figura 4.1.a se muestra una vacante en un plano compacto, que podría corresponder, por ejemplo, a un plano de la familia {111} en una red cúbica centrada en las caras.
- El ***átomo autointersticial*** se forma cuando un átomo de la propia red se inserta en un hueco de la estructura cristalina (Figura 4.1.b).
- Los defectos puntuales extrínsecos se deben a la presencia de otros átomos diferentes al metal base. Se habla de ***átomos intersticiales*** cuando existe un átomo extraño situado en un hueco de la red, y de ***átomos sustitucionales*** cuando un átomo del metal base es reemplazado por otro átomo extraño. En la Figura 4.2 puede verse un esquema correspondiente a la presencia de átomos intersticiales y átomos sustitucionales (tanto de mayor tamaño como de menor tamaño que el átomo del material base) en una red cristalina.

En este punto puede ser necesario realizar una puntualización respecto a la presencia de átomos diferentes a los del material base en la red. Cuando estos átomos corresponden a elementos que no deberían formar parte de la composición química deseada en el material, pero no ha sido posible eliminarlos por completo a un coste razonable, se habla de *impurezas*. Si se trata de átomos de elementos añadidos a propósito para modificar las propiedades originales del material base, se denominan *aleantes*.

También es interesante destacar que la presencia de estos defectos puntuales tiene el efecto de modificar la posición de los átomos que los rodean, de modo que los átomos circundantes salen de sus posiciones de equilibrio, lo que da lugar a la creación de campos de tensiones locales alrededor de dichos defectos puntuales. La consecuencia es que los defectos pueden interaccionar entre sí a través de los campos de tensiones asociados.

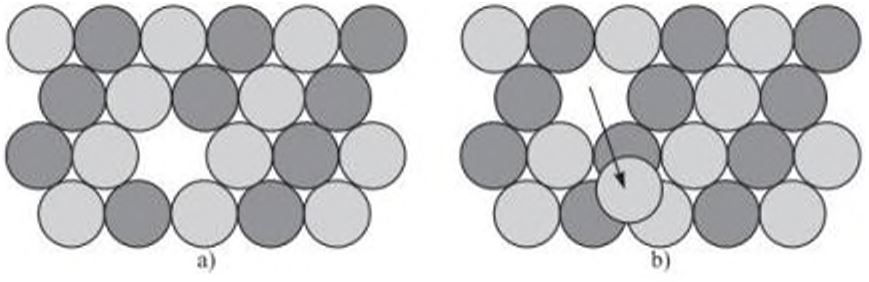


Figura 4.1. a) Vacante en un plano compacto. b) Formación simultánea de una vacante y un átomo autointersticial (suponiendo que éste se coloque en un hueco de la red cristalina).

http://fullengineeringbook.blogspot.com 95 of 503.

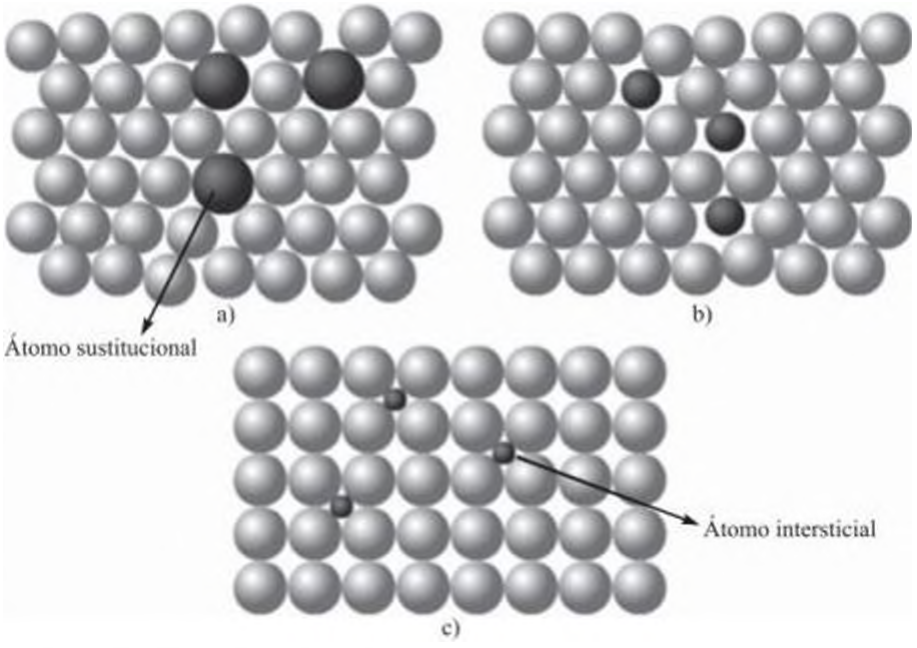


Figura 4.2. a) Átomo sustitucional de mayor tamaño que el átomo de metal base. b) Átomo sustitucional de menor tamaño que el átomo de metal base. c) Átomo intersticial.

4.1.2.a. Vacantes

Las vacantes (y también los átomos autointersticiales) se forman durante la solidificación, por perturbaciones locales durante el crecimiento de los cristales, que impiden la formación de una estructura totalmente repetitiva y simétrica en el espacio. También pueden producirse por reordenamientos atómicos en el cristal ya formado, como consecuencia de la movilidad de los átomos favorecida por la temperatura y por la tendencia a alcanzar el equilibrio termodinámico.

En la Figura 4.3 se muestra una representación esquemática del proceso de generación de una vacante en una estructura cristalina. Como puede verse, la formación de la vacante implica que el átomo que sale de su posición reticular se sitúe en otra posición diferente de la estructura. Esas zonas a las que se incorporan los átomos que dejan vacantes en la red cristalina, se denominan *sumideros de átomos*, y típicamente pueden ser la propia superficie del cristal, los bordes de grano, o incluso dislocaciones (defectos lineales que se definirán en el apartado 4.2.2).

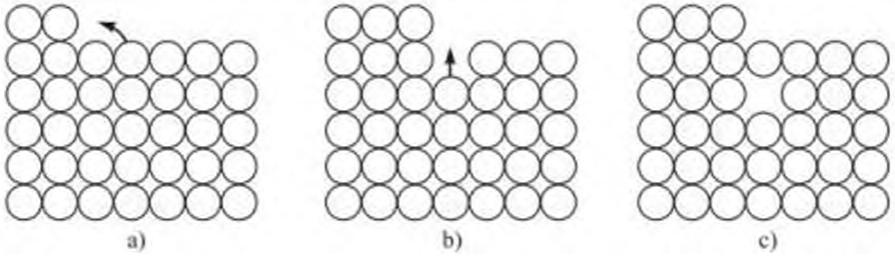


Figura 4.3. Esquema de la formación de una vacante en una red cristalina.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 96 of 503.

La presencia de vacantes tiene una serie de efectos en la red cristalina. Así, observando el esquema de la Figura 4.3 puede deducirse que la formación de una vacante hace aumentar el volumen del cristal al situarse el átomo en la superficie de dicho cristal. Ese aumento de volumen es inferior al correspondiente a un átomo de la red debido a que, al faltar un átomo en una posición reticular, cambia la distribución de las fuerzas de atracción entre los átomos que rodean la vacante, y el resultado es la relajación de los átomos circundantes hacia el centro de la vacante (Figura 4.4). Esto hace que el volumen real de la vacante (y por tanto, el aumento de volumen del cristal) se obtenga como la diferencia entre el volumen del átomo extraído y el volumen de relajación: $V_{\text{vacante}} = V_{\text{átomo}} - V_{\text{relajación}}$.

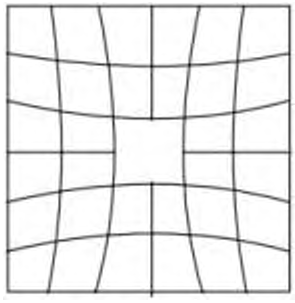


Figura 4.4. La aparición de una vacante en la red cristalina implica una relajación de los enlaces de los átomos que la circundan, que tienden a aproximarse a la posición de la vacante.

Por otra parte, como resultado de la relajación de los átomos alrededor de la vacante, al crearse vacantes disminuye localmente el parámetro de red de la celda unidad. Esto es fácil de ver si se piensa en una red cúbica centrada en el cuerpo en la que la vacante se formara al extraer precisamente el átomo del centro de la celdilla unidad. La aproximación de los átomos de los vértices a la posición de la vacante implicaría una disminución de la arista del cubo y por tanto un menor parámetro de red. Finalmente, al crearse vacantes también disminuye la densidad del material, ya que aumenta el volumen mientras que la masa, es decir, el número de átomos, permanece constante. Todos estos efectos se han comprobado empíricamente.

Concentración de vacantes en equilibrio

Los defectos puntuales intrínsecos (vacantes o autointersticiales) se producen en los cristales simplemente por efecto de la temperatura, existiendo una concentración de equilibrio para cualquier temperatura por encima de los 0 K. Hay que recordar que un sistema (y por tanto también un cristal) está en equilibrio cuando la energía libre de Gibbs, G, es mínima, es decir, cuando la función $G = E + pV - TS$ es mínima, siendo E la energía interna del sistema, pV el producto de la presión por el volumen, y S la entropía del sistema. En los procesos asociados a materiales cristalinos es común considerar que pV es constante, de manera que las variaciones de energía en cualquier proceso serían de la forma $\Delta G = \Delta E - T\Delta S = \Delta F$, siendo F la energía libre de Helmholtz.

Teniendo en cuenta esto, el cambio de energía libre ΔF asociado a la introducción de n vacantes en la red es $\Delta F = n E_f - T\Delta S$, expresión en la que la energía de formación de una vacante, E_f, es la energía necesaria para formar una vacante (quitando un átomo de la red y depositándolo en una posición reticular sobre la superficie del cristal). Si se crean n vacantes, la variación de energía interna del cristal será $\Delta E = n E_f$, y es una energía positiva.

Por otra parte, la presencia de vacantes en un cristal hace aumentar su entropía por dos caminos: la entropía vibracional, debida a que la vacante modifica la amplitud y frecuencia de vibración de los átomos circundantes (la vibración se hace más irregular) y que en general tiene poca importancia, y la

http://fullengineeringbook.blogspot.com 97 of 503.

entropía configuracional, relacionada con el hecho de que un mismo número de vacantes, n, origina diversas configuraciones posibles. Este aumento de entropía, relacionada con la posibilidad de que las vacantes estén situadas en diferentes posiciones de la red, se puede obtener aplicando la termodinámica estadística, como $\Delta S = k \ln W$, donde W es el número de configuraciones diferentes para un mismo estado (correspondiente a la existencia de n vacantes y N átomos en el cristal, siendo por tanto $n + N$ el número total de posiciones del cristal) y k es la constante de Boltzmann. La variación de entropía también es positiva, y por ello puede compensar el incremento de energía interna que supone la aparición de n vacantes en el cristal. Esto significa que la variación de energía libre en función del número de vacantes presenta un mínimo para un determinado valor de n (Figura 4.5).

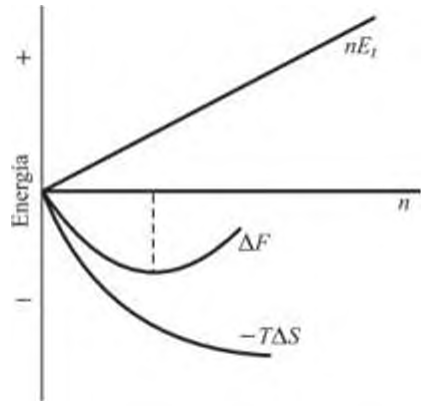


Figura 4.5. Variación de energía libre, ΔF, en función del número de vacantes, n, para una determinada temperatura.

La variación de energía libre al pasar de un estado inicial sin vacantes a un estado final con n vacantes (a una cierta temperatura T) se obtiene como:

$$\Delta F = nE_f - kT \ln W = nE_f - kT \ln \frac{(n+N)!}{n!N!} \tag{4.1}$$

Para que el estado final con n vacantes sea de equilibrio no debe haber variación de energía libre respecto a la situación inicial, es decir, tiene que verificarse que $dF/dn = 0$. Derivando la Ecuación 4.1, utilizando la aproximación de Stirling ($\ln N! = N \ln N - N$) e igualando a cero, se obtiene:

$$\frac{n}{N+n} = e^{-\frac{E_f}{kT}}$$

El número total de vacantes tiende a ser mucho menor que el de átomos, por lo que en el denominador puede despreciarse el término n frente a N, obteniéndose la expresión final para la concentración de vacantes en equilibrio, C_v, a una temperatura T determinada:

$$C_v = \frac{n}{N} = Ae^{-\frac{E_f}{kT}} \tag{4.2}$$

Al aumentar la temperatura, aumenta exponencialmente el número de vacantes de equilibrio, vacantes que el material crea espontáneamente para minimizar su energía libre. Es decir, puede variarse el número de vacantes de equilibrio sin más que modificar la temperatura del material. Más adelante se explicará que la presencia de vacantes es fundamental para que se produzcan determinados procesos, como la difusión atómica en estado sólido (movimiento de la materia a través de la estructura cristalina.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 98 of 503.

Capítulo 6, apartado 6.1, imprescindible para el desarrollo de muchas transformaciones en los materiales), y a partir de ésta, la precipitación (formación de partículas en el interior de los granos de un material, por agrupación de átomos de soluto disueltos previamente, Capítulo 6, apartado 6.3.2.b), que conduce a un endurecimiento del material. El aumento de temperatura para favorecer la presencia de vacantes y permitir o acelerar los procesos difusivos, constituirá un tratamiento común en materiales metálicos.

Los valores experimentales de la energía de formación de vacantes están en torno a ~ 1 eV para los metales cúbicos centrados en las caras y ~ 3 eV para los metales cúbicos centrados en el cuerpo. Un ejemplo sería el cobre, con una energía $E_f \approx 1.3$ eV, en el que la concentración de vacantes a temperatura ambiente está en torno a 10^{-15}, mientras que a 1.350 K (próximo a su temperatura de fusión) la concentración aumenta sustancialmente hasta $6 \cdot 10^{-4}$.

La Ecuación 4.2 también indica que, al aumentar la energía necesaria para generar una vacante, disminuye el número de vacantes de equilibrio.

Por otra parte, si se disminuye la temperatura desde un valor inicial dado, la concentración de vacantes en equilibrio disminuye, y eso significa que el exceso de vacantes que existía a mayor temperatura ha de ser eliminado. Esto se realiza a través de distintos procesos, que implican difusión de vacantes. Para reducir su número, las vacantes pueden unirse entre sí (formando agrupaciones de vacantes, divacantes, trivacantes..., que pueden ser móviles o estables), emigrar al borde de grano, emigrar hasta la posición de dislocaciones, e incluso formar microvacíos (lo cual se favorece si hay gases disueltos).

Las agrupaciones de vacantes pueden contribuir a disminuir la energía global del cristal. Por ejemplo, para la divacante (la unión de dos vacantes adyacentes), la energía de formación de dicha divacante, E_{f2}, es menos del doble de una vacante, al aparecer entre ambas una energía de enlace E_e, debida a que la suma de la distorsión de los enlaces de los átomos circundantes producida por las dos vacantes, cada una por separado, es mayor que la distorsión que producen al situarse en posiciones contiguas. Así, $E_{f2} = 2E_f - E_e$. Como el número posible de posiciones divacantes en la red es $NZ/2$ (siendo N el número de posiciones de la red y Z el número de coordinación), la concentración de divacantes en equilibrio a cada temperatura, que sigue una ley similar a la concentración de vacantes, depende además del número de coordinación de la red. En las redes con alto número de coordinación la proporción de divacantes será mayor que en aquellas con menores valores de Z.

Finalmente, hay que tener en cuenta que la velocidad a la que un defecto se mueve de una posición a otra en la red es proporcional a $\exp(-E_m/kT)$, donde E_m es la energía de migración del defecto. La velocidad de migración disminuye exponencialmente al disminuir la temperatura y es muy pequeña a bajas temperaturas. Si el enfriamiento desde temperatura elevada es muy brusco, puede no haber tiempo suficiente para que las vacantes se difundan hasta los sumideros, reduciendo su número hasta la nueva concentración de equilibrio. En consecuencia, en muchos metales es posible retener a temperatura ambiente una alta concentración de vacantes existente a alta temperatura, mediante un enfriamiento rápido desde la temperatura de equilibrio. Este tipo de tratamientos térmicos favorecerá la precipitación posterior del soluto, como se verá, por ejemplo, en el Capítulo 6, apartado 6.3.2.b).

4.1.2.b. Átomos autointersticiales

De forma ideal, un átomo autointersticial se crea tomando un átomo de la superficie del cristal e insertándolo en una posición intersticial de la red. Como se vio en el Capítulo 3, apartado 3.5, el tamaño de los huecos de la red es muy inferior al del átomo, por lo que los autointersticiales introducen una fuerte distorsión al sacar a los átomos de su posición de equilibrio (distorsión mucho mayor que la que provocan las vacantes). En consecuencia, la energía de formación, E'_f, es muy alta. Además, su capacidad de difusión es muy pequeña, debido a la gran distorsión que irían produciendo en la red en su avance.

La Ecuación 4.2 también es válida para obtener la concentración de átomos autointersticiales en equilibrio, sustituyendo la energía de formación correspondiente. Como la energía que se requiere para formar un átomo autointersticial es mucho mayor que la necesaria para formar una vacante, la

http://fullengineeringbook.blogspot.com 99 of 503.

concentración de autointersticiales en equilibrio a cada temperatura es varios órdenes de magnitud inferior a la de vacantes. Esto supone que, en los metales en equilibrio termodinámico, la concentración de intersticiales pueda considerarse despreciable en comparación con la de vacantes.

Los átomos autointersticiales de equilibrio tienen escasa influencia en las propiedades y el comportamiento de los materiales cristalinos. Sin embargo, se sabe que las vacantes y los autointersticiales pueden ser producidos en los materiales por irradiación con partículas de alta energía, existiendo en ese caso una concentración superior a la de equilibrio. Este último proceso es particularmente importante en materiales en instalaciones de reactores nucleares, y puede suponer un problema.

Dañado por irradiación

Cuando un material cristalino se bombardea con partículas (electrones, protones, neutrones...) con alta energía (del orden de MeV), se generan defectos puntuales adicionales en la red. El origen de este aumento en el número de defectos está en la posibilidad de que se produzca un choque entre la partícula y un átomo del cristal. Si esto sucede, la energía de la partícula puede arrancar al átomo de su posición de equilibrio, dejando una vacante, ocupando dicho átomo a continuación un hueco intersticial de la red cristalina. La formación simultánea de una vacante y un autointersticial que tiene lugar se conoce como *defecto de Frenkel*.

Los átomos desplazados por choques elásticos con las partículas pueden, a su vez, chocar con otros átomos y generar nuevos defectos, produciéndose un *efecto cascada* (Figura 4.6). Tras este proceso, en el interior del material quedarán zonas ricas en vacantes y otras ricas en intersticiales, con una concentración mayor que la de equilibrio y no homogéneamente distribuida.

Como se explicará en el Capítulo 7, apartado 7.3.1.a, la presencia de una alta proporción de átomos autointersticiales provoca una gran distorsión de la red y conduce a un aumento del límite elástico y de la resistencia del material, y un deterioro de la tenacidad. En metales cúbicos centrados en el cuerpo, como el hierro o el molibdeno, esta disminución de la tenacidad se traduce en que la irradiación con partículas eleva la temperatura de transición dúctil-frágil (véase el Capítulo 2, apartado 2.4.3), lo que puede suponer un serio problema tecnológico.

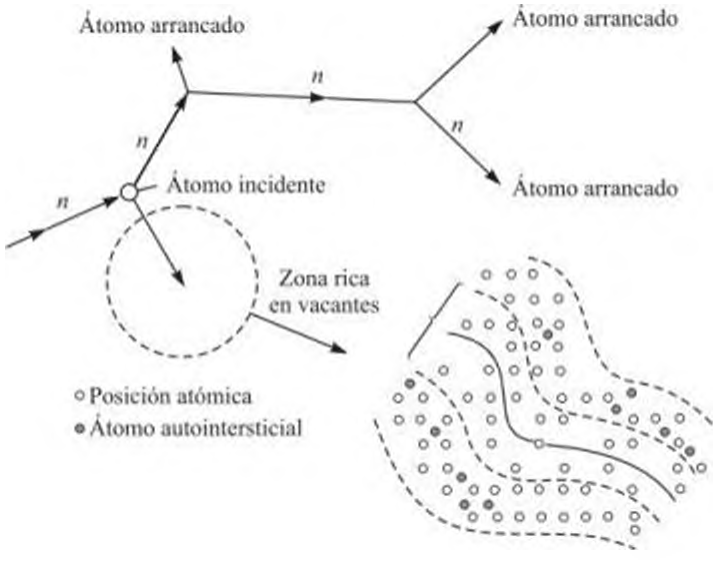


Figura 4.6. Irradiación con partículas de alta energía (neutrones). Efecto cascada y formación de zonas ricas en vacantes y en átomos autointersticiales.

4.1.3. Defectos puntuales en cristales iónicos

En las redes iónicas hay muchos más tipos de defectos puntuales que en redes metálicas, donde solo había un tipo de átomos. En los cristales iónicos existen subredes diferentes (de aniones y cationes), y eso permite que se formen vacantes aniónicas (ausencia de un anión en una posición de la red), vacantes catiónicas (ausencia de un catión), autointersticiales aniónicos (poco probables, por el gran tamaño del anión) y autointersticiales catiónicos. También se pueden producir pares vacante-intersticial aniónicos (un anión deja una posición vacante y se introduce en un hueco de la red), o pares vacante-intersticial catiónicos. Además, pueden existir aniones en posiciones catiónicas o cationes en posiciones aniónicas. Y naturalmente, puede haber impurezas, intersticiales o sustitucionales (Figura 4.7). En este segundo caso, normalmente la impureza sustituye al ión más similar desde el punto de vista eléctrico; el tamaño iónico también debe ser similar para que pueda producirse la sustitución.

Hay que tener en cuenta que existen efectos adicionales importantes cuando la extracción o la adición de átomos modifica la carga eléctrica local en la red. Esto tiene relativamente poca importancia en cristales con enlace metálico, pero puede ser apreciable en cristales con enlace iónico. Por ejemplo, la formación de una vacante catiónica deja al material localmente con un exceso de carga negativa, mientras que lo opuesto ocurre al crearse una vacante aniónica (en cuyo caso habrá una carga local positiva). Por tanto, la formación de defectos en cristales iónicos debe cumplir dos condiciones: ha de conservarse la proporción estequiométrica de posiciones de los distintos iones (estén o no ocupados), y debe mantenerse la neutralidad eléctrica del cristal (la carga total del cristal debe ser siempre igual a cero). Esta condición lleva a la formación de defectos puntuales que no existían en los materiales metálicos.

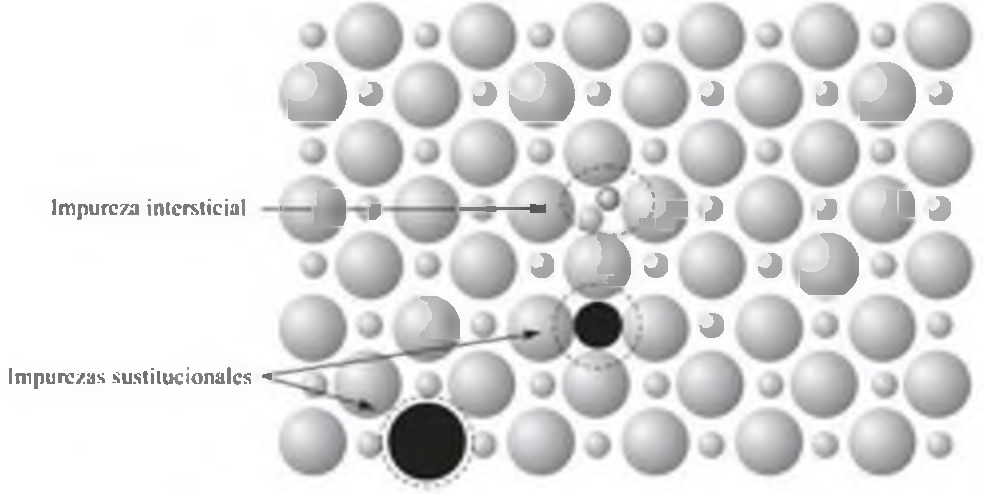


Figura 4.7. Iones de impurezas intersticiales y sustitucionales en una estructura iónica.

4.1.3.a. Defectos de Frenkel

Un defecto de Frenkel consiste en la formación simultánea de una vacante y un ión intersticial (Figura 4.8). Como el tamaño del catión es mucho menor que el tamaño del anión, es más probable que se formen defectos de Frenkel con cationes. Estos defectos no alteran la neutralidad eléctrica del cristal ni modifican su densidad.

Son también defectos termodinámicamente estables, por lo que a cada temperatura habrá una concentración de equilibrio de defectos de Frenkel para la cual se minimiza la energía libre del material.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 101 of 503.

Dicha concentración de equilibrio responde a una expresión del mismo tipo que la concentración de defectos intrínsecos en materiales metálicos, siendo función de la energía de formación del defecto y de la temperatura:

$$C_F = \frac{n}{N} = A' e^{-\frac{E_F}{2kT}} \tag{4.3}$$

Al aumentar la temperatura, aumenta exponencialmente el número de defectos de Frenkel. En cristales con estructura NaCl, E_F suele ser alta (~7 MeV), lo que implica una escasa proporción de defectos de Frenkel. En cristales con estructura fluorita, con mayor cantidad de posiciones intersticiales, E_F es más pequeña, y aumenta la concentración de defectos de Frenkel. Estas diferencias pueden ayudar a explicar, por ejemplo, la diferente conductividad eléctrica que presentan ambos tipos de estructuras.

Hay que indicar que la *conductividad en materiales iónicos* se debe, básicamente, al movimiento de los iones a través de la red (puede hablarse de conductividad iónica). El movimiento de iones puede realizarse gracias a la presencia de vacantes e intersticiales. Como el número de defectos puntuales aumenta con la temperatura, la conductividad iónica también aumenta con la temperatura (téngase en cuenta que en los metales, en los que la conducción tiene lugar por movimiento de electrones o huecos, la conductividad disminuye al subir la temperatura). Además, aquellas estructuras con mayor proporción de vacantes a cada temperatura, presentarán mayor conductividad eléctrica.

4.1.3.b. Defectos de Schottky

Un defecto de Schottky consiste en la formación simultánea de una pareja de vacantes de anión y de catión (Figura 4.8). Estos defectos no alteran la neutralidad eléctrica del cristal, aunque sí hacen disminuir la densidad (hay un aumento en el volumen del cristal sin que haya incremento de masa). A diferencia de los defectos de Frenkel, la generación de defectos de Schottky precisa de sumideros (bordes de grano, dislocaciones, superficie del cristal) donde puedan emigrar los iones.

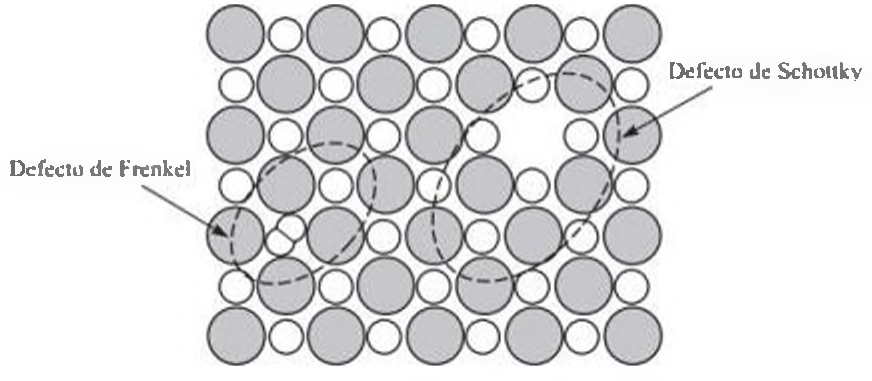


Figura 4.8. Defecto de Frenkel y defecto de Schottky en una estructura iónica.

De nuevo, se trata de defectos termodinámicamente estables, y a cada temperatura habrá una concentración de equilibrio de defectos de Schottky. Denominando E_S a la energía necesaria para formar un par de vacantes (anión-catión), se ha comprobado que dicha energía es pequeña en cristales de haluros alcalinos, lo que implica una alta proporción de defectos de Schottky, y esto ayuda a explicar la buena conductividad iónica de estas estructuras. En los óxidos E_S es bastante mayor, y en estas sustancias la concentración de defectos de Schottky es menor.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 102 of 503.

4.1.3.c. Formación de defectos por disolución de elementos

La disolución en la red de iones por sustitución, con valencia distinta de la del ión sustituido, obliga a la formación de defectos que equilibren eléctricamente el cristal. Por ejemplo, al disolver Cl_2Ca en ClK, la sustitución de un ión K^+ por un ión Ca^{++} en algunos puntos implica un exceso local de carga positiva, lo que impulsa al material a crear una vacante catiónica para equilibrar eléctricamente el cristal. Otro ejemplo sería la disolución de Al^{3+} en MgO, pero en este caso se formaría una vacante de Mg^{2+} por cada dos cationes Al^{3+} disueltos para igualar el número de cargas positivas y negativas (Figura 4.9). Si la disolución es intersticial, también se crean defectos equilibradores.

Hay que destacar que existirá una tendencia a que se produzca una pareja enlazada entre los cationes sustitutos y las vacantes catiónicas (que tienen asociada una carga negativa), por atracción electrostática, formándose pares soluto-vacante.

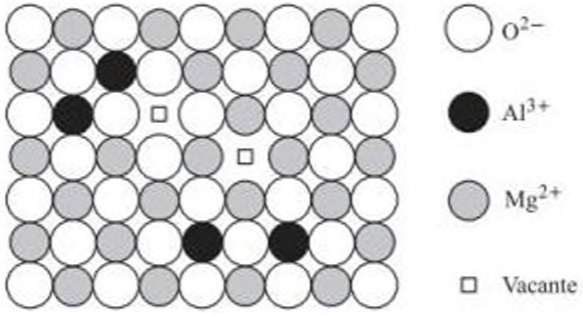


Figura 4.9. Formación de vacantes por disolución de elementos de distinta valencia en un cristal iónico. La sustitución de un catión bivalente por un catión trivalente requiere la formación de una vacante catiónica por cada dos iones disueltos para mantener localmente la neutralidad eléctrica del cristal.

4.1.3.d. Formación de defectos por fallos estequiométricos

En un compuesto binario del tipo A_aB_b solo se cumple exactamente la estequiometría (esto es, que la proporción de cationes y aniones sea exactamente la determinada por la fórmula química) para determinadas condiciones y temperaturas. Lo normal es que no se cumpla dicha relación estequiométrica y existan desviaciones respecto a esa proporción, esto es, que haya un exceso de átomos de A o B, de forma que se tiene A_aB_{b-x}, o $A_{a-x}B_b$. Si esto ocurre, se hace necesaria la presencia de defectos para equilibrar eléctricamente el cristal, al menos localmente. Pueden aparecer vacantes, intersticiales e impurezas en cada una de las subredes (de los cationes o de los aniones), e incluso defectos de antiestructura (iones de un tipo en la subred del otro).

Un caso en el que pueden darse desviaciones de la relación estequiométrica es el de materiales cerámicos en los que uno de los iones presentes posea al menos dos estados de oxidación diferentes. Un ejemplo de un cerámico con iones con diferente estado de valencia es el óxido de hierro, FeO (wüstita). Posee una red del tipo NaCl, en la que el hierro está generalmente como Fe^{2+}. En función de la temperatura y la presión parcial de oxígeno, algunos iones de hierro pueden cambiar su estado de oxidación y pasar a Fe^{3+}, con lo que se rompe la electroneutralidad del cristal, ya que localmente aparece un exceso de carga positiva. Para que el cristal sea eléctricamente neutro, se forman vacantes de catión en la red. Por cada dos cationes Fe^{3+} formados se crea una vacante de Fe^{2+} (Figura 4.10). El compuesto deja de ser estequiométrico, ya que el resultado es la existencia de un ion de oxígeno más. Por tanto, el número de iones de hierro será menor que el de aniones oxígeno, y la fórmula química puede escribirse de la forma $Fe_{1-x}O$.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 103 of 503.

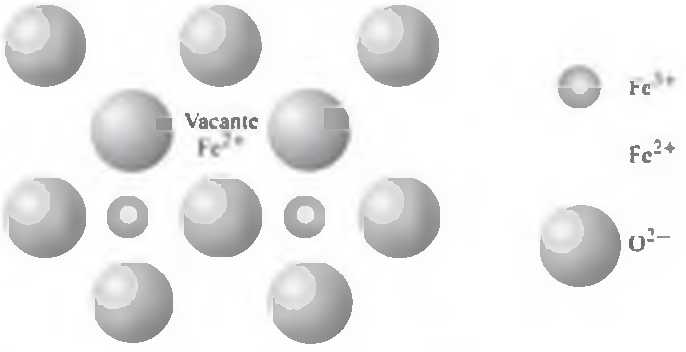


Figura 4.10. Formación de una vacante de Fe^{2+} por cada dos cationes Fe^{3+} formados en un cristal de FeO.

4.2. Defectos lineales: dislocaciones

4.2.1. Introducción

Durante la deformación plástica de un material cristalino se produce un cambio permanente en la forma del mismo. Lo enigmático de este proceso, que inquietaba a los investigadores desde la segunda mitad del siglo XIX, era que el material sufre una deformación permanente, pero su red cristalina se mantiene invariable, es decir, la celda unidad no se inclina o se estira sino que se conservan los parámetros de red correspondientes.

En 1867, el científico F.E. Reusch llevó a cabo una serie de experimentos deformando a compresión cristales de NaCl y CO_3Ca, y al observar la superficie deformada al microscopio, constató la presencia de una serie de líneas paralelas que denominó líneas de deslizamiento. A la vista de esas marcas en la superficie del cristal, escribió que «es concebible que, en cada cristal, existan planos a lo largo de los cuales haya menos resistencia al deslizamiento para ciertas direcciones, y debería llamarse a esas superficies planos de deslizamiento». También indicó que «la naturaleza y forma de la distribución de la compresión, así como la presencia al azar de puntos más débiles en los bordes y superficie, o en el interior del cristal, determinan dónde comienza el desplazamiento». A finales del siglo XIX, se observaron líneas de deslizamiento similares en metales (Figura 4.11), y no solo en estados de compresión, sino también en cristales sometidos a tracción o flexión.

Figura 4.11. Líneas de deslizamiento en un cristal de plomo (Walter Rosenhain, 1899).

http://fullengineeringbook.blogspot.com 104 of 503.

A. Ewing y W. Rosenhain identificaron, en 1900, las líneas de deslizamiento como escalones microscópicos, que corresponderían a trazas de los planos de deslizamiento. Los escalones de deslizamiento tenían un cierto espaciado y eran aproximadamente paralelos, lo que llevó a pensar que el cristal no se deformaba de forma continua, sino por capas, de modo que una serie de planos paralelos deslizaban unos respecto a otros y el resultado era la deformación macroscópica del material, pero sin que hubiera distorsión de la red cristalina (Figura 4.12.a). La deformación era el resultado del deslizamiento o traslación a lo largo de uno o varios planos de la red, típicos de cada estructura cristalina, en direcciones cristalográficas específicas. Este concepto fue representado por el «modelo salami» de Mügge, en 1900 (Figura 4.12.b). Dicho modelo explica por qué en la deformación plástica se mantiene el tipo de red y el parámetro de red del material.

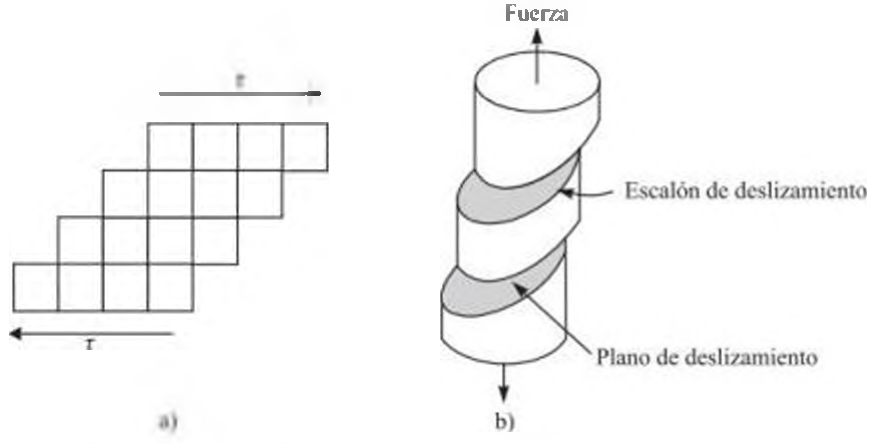


Figura 4.12. a) Esquema de la deformación plástica producida por el deslizamiento de planos paralelos en una red cristalina; b) modelo salami para el deslizamiento cristalino.

A pesar del importante avance que supuso la explicación de la deformación plástica mediante el deslizamiento de planos cristalográficos, este modelo seguía sin dar respuesta a la discrepancia entre los valores teóricos y experimentales (éstos, mucho menores) de la tensión de cizalladura necesaria para deformar plásticamente un monocristal.

En 1926 se realizaron por primera vez cálculos para determinar la tensión de cizalladura necesaria para hacer deslizar un plano cristalográfico sobre un plano adyacente en un monocristal perfecto. Esta resistencia teórica a la deformación plástica se obtiene suponiendo que el movimiento de todos los átomos del plano que desliza se produce de forma simultánea, pasando de una posición de equilibrio a otra posición de equilibrio (Figura 4.13.a). Cada vez que se produce un salto atómico, en las posiciones inicial y final los átomos están en equilibrio estable, por lo que la tensión necesaria para hacer deslizar un plano completo sobre el inmediatamente inferior será nula en esos dos puntos. En la posición intermedia, con los átomos de ambos planos situados exactamente unos sobre otros (equilibrio inestable), la tensión a aplicar es también nula. Se puede suponer entonces que se necesita una fuerza de cizalladura periódica para mover la fila superior de átomos sobre la fila inferior, y que podría representarse mediante una relación sinusoidal (Figura 4.13.b). Para desplazar los átomos una distancia x desde la posición de equilibrio energético, habría que aplicar entonces una tensión de cizalladura, τ, de la forma:

$$\tau = \tau_{máx} \operatorname{sen} \frac{2\pi x}{b} \qquad (4.4)$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 105 of 503.

donde τ es la tensión de cizalladura aplicada y b es la distancia interatómica en el plano en la dirección de deslizamiento (que coincide con la dirección de la tensión de cizalladura). Si se consideran desplazamientos pequeños respecto del equilibrio, puede hacerse la aproximación sen $\varepsilon \approx \varepsilon$:

$$\tau \approx \tau_{máx} \operatorname{sen} \frac{2\pi x}{b} \tag{4.5}$$

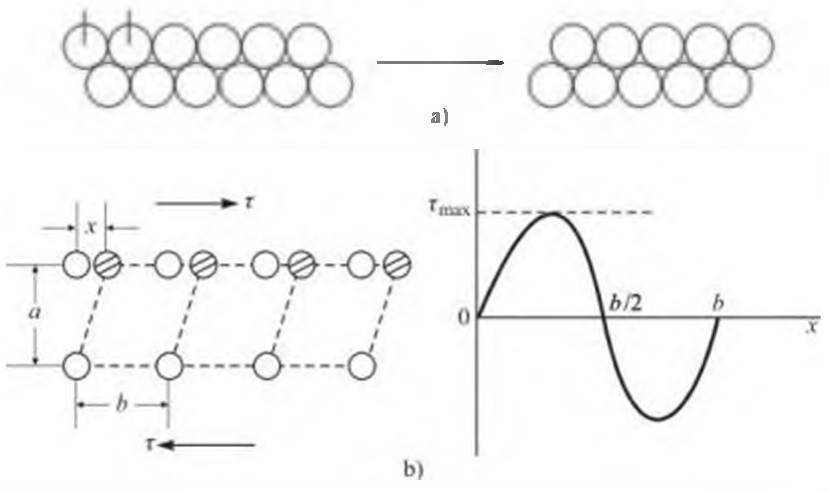


Figura 4.13. a) Desplazamiento cooperativo de un plano atómico sobre el plano adyacente para producir la deformación plástica; b) desplazamiento de los átomos de un plano fuera de sus posiciones de equilibrio y distribución de la tensión necesaria para producir un desplazamiento x determinado.

Al mismo tiempo, si se consideran desplazamientos pequeños respecto del equilibrio, el material estaría sometido a deformación en régimen elástico, y puede aplicarse la ley de Hooke, que relaciona la tensión aplicada (τ) y la deformación obtenida a cizalladura (γ) a través del módulo elástico a cizalladura, G:

$$\tau = G\gamma = G\frac{x}{a} \tag{4.6}$$

donde a es la distancia interplanar correspondiente al sistema de planos en el que se está produciendo el deslizamiento. Igualando las expresiones (4.5) y (4.6), se obtiene el valor de la ***resistencia teórica a cizalladura de un monocristal***:

$$\tau_{máx} = \frac{Gb}{2\pi a} \tag{4.7}$$

Como los valores de b y a son del mismo orden, la resistencia teórica es solo algo inferior al módulo elástico a cizalladura. El valor teórico de la tensión de cizalladura precisa para deformar plásticamente un cristal es, en la mayoría de los casos, muy superior al valor real medido experimentalmente (hasta tres órdenes de magnitud, como puede verse en la Tabla 4.1). Incluso haciendo hipótesis más realistas (como la variación no sinusoidal de la tensión), se obtienen valores teóricos en torno a $G/30$ (y solo alcanzable en whiskers, cristales crecidos sin defectos lineales).

http://fullengineeringbook.blogspot.com 106 of 503.

Tabla 4.1. Valores de la resistencia a cizalladura teórica y experimental para distintos metales con red cúbica centrada en las caras.

Material	$\tau_{teórica}$ MPa	$\tau_{experimental}$ MPa
Aluminio	900	0,8
Plata	1.000	0,4
Níquel	2.600	3,1
Cobre	1.400	0,5

La gran diferencia entre el valor obtenido teóricamente y la experiencia exige abandonar la idea de que los planos cristalinos deslizan unos sobre otros como un todo y puede explicarse gracias a la presencia, en el interior de los materiales cristalinos, de defectos lineales, denominados dislocaciones.

La existencia de las dislocaciones fue postulada de forma independiente por los investigadores Orowan, Polanyi y Taylor en 1934. Se publicaron modelos en los que se establecía que la deformación se produce por el movimiento progresivo de dichos defectos lineales a lo largo de los planos de deslizamiento. El nombre «dislocación» se debe a Orowan. Los modelos proponían que las dislocaciones se mueven por el interior del material, a lo largo de planos cristalinos, y era su avance el que hacía finalmente deslizar el plano; esto es fácil de visualizar a través de la analogía de la alfombra o la del gusano (Figura 4.14). Mientras resulta difícil, y requiere un gran esfuerzo, mover de una sola vez una alfombra de gran tamaño, incluso un niño puede crear una arruga en un extremo de la alfombra e ir empujando dicha arruga (el defecto lineal equivalente al concepto dislocación) hasta «barrer» toda la alfombra. Cuando el defecto ha recorrido toda la longitud de la alfombra, dicho defecto desaparece, y la alfombra (o el plano cristalino) se ha desplazado por completo.

A partir de 1934 se fue desarrollando, por parte de distintos investigadores, la teoría de dislocaciones, tratando de arrojar luz sobre el proceso de deformación plástica en materiales cristalinos. Cuando en el año 1953 se llevó a cabo la primera observación consciente de dislocaciones en un cristal de silicio mediante la técnica de decoración, y posteriormente también por microscopía electrónica, ya se había establecido prácticamente la totalidad de la teoría de dislocaciones vigente hasta la actualidad. En los siguientes apartados se desarrollarán algunos de los aspectos más relevantes de esta teoría.

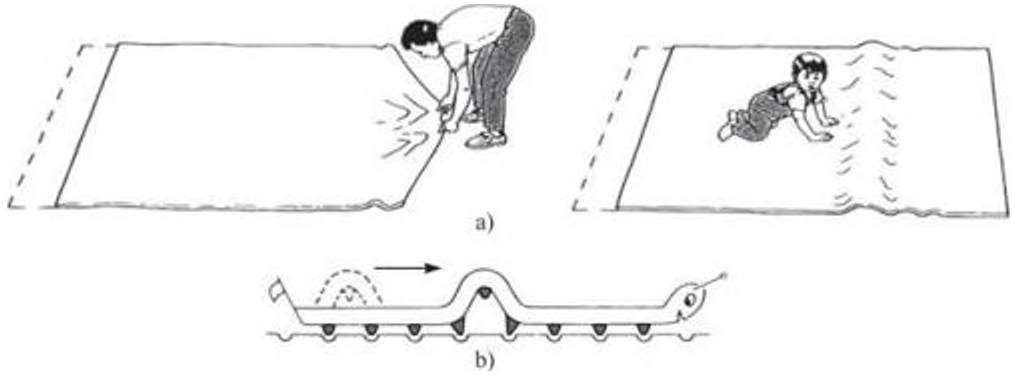


Figura 4.14. Analogías para explicar el avance de las dislocaciones a lo largo de planos cristalinos y su relación con la deformación plástica. a) Analogía de la alfombra; b) analogía del gusano.

4.2.2. Definiciones

Una ***dislocación*** puede definirse como un defecto lineal, alrededor del cual el cristal se halla distorsionado y que, al avanzar por un plano de la red, hace saltar los átomos del plano situados a su alrededor, siempre en el mismo sentido y la misma cantidad. A veces también se dice que una dislocación es una región desordenada de la estructura que separa la zona del cristal que ha deslizado a lo largo de un plano de la que no lo ha hecho aún.

La distorsión alrededor de la dislocación (es decir, la zona en la cual los átomos se hallan fuera de sus posiciones de equilibrio) alcanza solo a unos pocos átomos, pero la dislocación puede extenderse a lo largo de grandes distancias dentro del material. Debido a que la longitud del defecto es mucho mayor que su sección transversal, se habla de defectos lineales.

Para comprender mejor la geometría de las dislocaciones, puede recurrirse al modelo elemental de la Figura 4.15. En dicha figura se representa una serie de átomos empaquetados según una red cúbica simple, unidos mediante enlaces, y con una dislocación en dicha red. Puede comprobarse que la dislocación se ha obtenido sin más que introducir un semiplano extra en la parte superior del cristal. La línea de átomos que constituye el final del semiplano extra se conoce con el nombre de ***frente (o línea) de la dislocación***. El empaquetamiento atómico en torno a la dislocación está distorsionado en un volumen aproximadamente cilíndrico (***núcleo de la dislocación***), cuyo eje es el frente de dislocación, y cuyo diámetro aproximado se denomina ***ancho de la dislocación***. Al alejarnos de la línea de dislocación unos pocos espaciados atómicos, el cristal deja de estar distorsionado.

Cada dislocación se caracteriza por su ***vector de Burgers***, **b**, que indica cuál es el salto (en dirección, y en cantidad) que da cada átomo del plano cuando es alcanzado por la línea de dislocación. El vector de Burgers es constante y único para toda la dislocación, aunque el vector de Burgers es distinto en las diferentes redes, y también depende del tipo de dislocación. Para definir el vector de Burgers hay que indicar tanto el módulo como la dirección (a través de sus índices de Miller). Un ejemplo de definición del vector de Burgers y obtención del módulo de dicho vector, en una red cúbica de parámetro a (arista del cubo) sería el siguiente:

$$\mathbf{b} = \frac{1}{6}\langle 112\rangle \rightarrow \mathbf{b} = a\sqrt{\left(\frac{1}{6}\right)^2 + \left(\frac{1}{6}\right)^2 + \left(\frac{2}{6}\right)^2} = \frac{a}{\sqrt{6}}$$

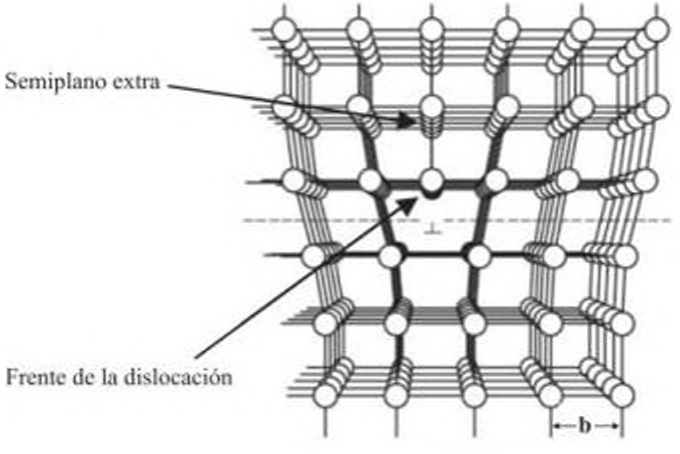


Figura 4.15. Dislocación en una red cúbica simple formada por la inserción de un semiplano extra en la parte superior del cristal.

Para determinar el vector de Burgers asociado a una dislocación se recurre al ***circuito de Burgers***, un recorrido átomo a átomo formando un bucle cerrado y que se realiza en una zona del cristal que puede contener dislocaciones. El circuito de Burgers para la dislocación de la Figura 4.15 se halla representado en la Figura 4.16.b, como *MNOPQ*. Puede comprobarse que, al recorrer el mismo número de átomos en sentido ascendente y descendente, a derecha y a izquierda, el punto inicial y final del circuito no coinciden. El vector requerido para completar el circuito, uniendo el punto final *Q* con el punto inicial *M*, es el vector de Burgers. Es interesante indicar que el sentido horario elegido en este caso para realizar el circuito es arbitrario. Podría haberse elegido el sentido antihorario, solo que en ese caso se habría obtenido un vector de Burgers de sentido opuesto. Las dislocaciones pueden ser positivas o negativas en función del sentido del vector, y para que el estudio sea coherente, una vez elegido el sentido del circuito de Burgers y el criterio por el que se establece que una dislocación es positiva (por ejemplo, vector de Burgers hacia la derecha), hay que mantenerlo en el resto de circuitos que se realicen. Por otra parte, al realizar la misma secuencia átomo a átomo en un cristal libre de dislocaciones (Figura 4.16.a) se ve cómo el circuito se cierra por completo (esto también podría ocurrir si en su interior hubiera el mismo número de dislocaciones positivas y negativas, anulándose la distorsión global en esa región del cristal).

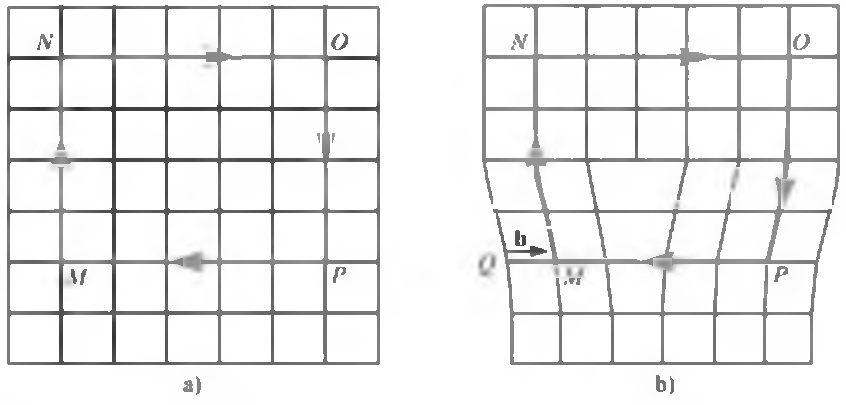


Figura 4.16. Circuito de Burgers realizado en sentido horario. a) Zona del cristal sin dislocaciones; b) zona del cristal con una dislocación en arista positiva.

Atendiendo a la relación entre el frente de la dislocación y el vector de Burgers, se distinguen tres ***tipos de dislocaciones*** diferentes: de arista, helicoidales y mixtas. Se habla de una *dislocación en arista*, también denominada dislocación de borde o de Taylor, cuando el vector de Burgers **b** es perpendicular a la línea de dislocación (por ejemplo, el semiplano extra en una red cúbica simple de la Figura 4.15). Las dislocaciones en arista positivas se representan con el símbolo ⊥, y las dislocaciones en arista negativas con el símbolo ⊤.

Se define una *dislocación helicoidal* como aquélla en la que el vector de Burgers **b** es paralelo a la línea de dislocación. En la Figura 4.17.a puede verse un esquema de una dislocación helicoidal en una red cúbica simple. En este caso la dislocación helicoidal se genera idealmente realizando un corte por un plano ABCD y desplazando, por ejemplo hacia atrás, el cuadrante superior derecho de esa red cúbica simple. En la Figura 4.17.c se muestra el circuito de Burgers asociado a dicha dislocación; nótese que, si se realiza repetidas veces el circuito de Burgers alrededor de la dislocación, se obtiene una hélice. En cuanto al signo de las dislocaciones helicoidales, el criterio puede ser tal que si la hélice avanza un plano cuando se realiza alrededor un circuito en el sentido de las agujas del reloj, se denomina dislocación helicoidal a derechas, tratándose de una dislocación helicoidal a izquierdas cuando se verifica lo contrario.

Finalmente, se denominan *dislocaciones mixtas* a todas aquellas en las que el vector de Burgers **b** forma un ángulo cualquiera con la línea de dislocación (Figura 4.17.d). El vector de Burgers en este

http://fullengineeringbook.blogspot.com 109 of 503.

caso siempre puede descomponerse en un vector perpendicular a la línea de dislocación y otro paralelo a la misma, de modo que cualquier dislocación mixta puede descomponerse en una componente de arista y una componente helicoidal.

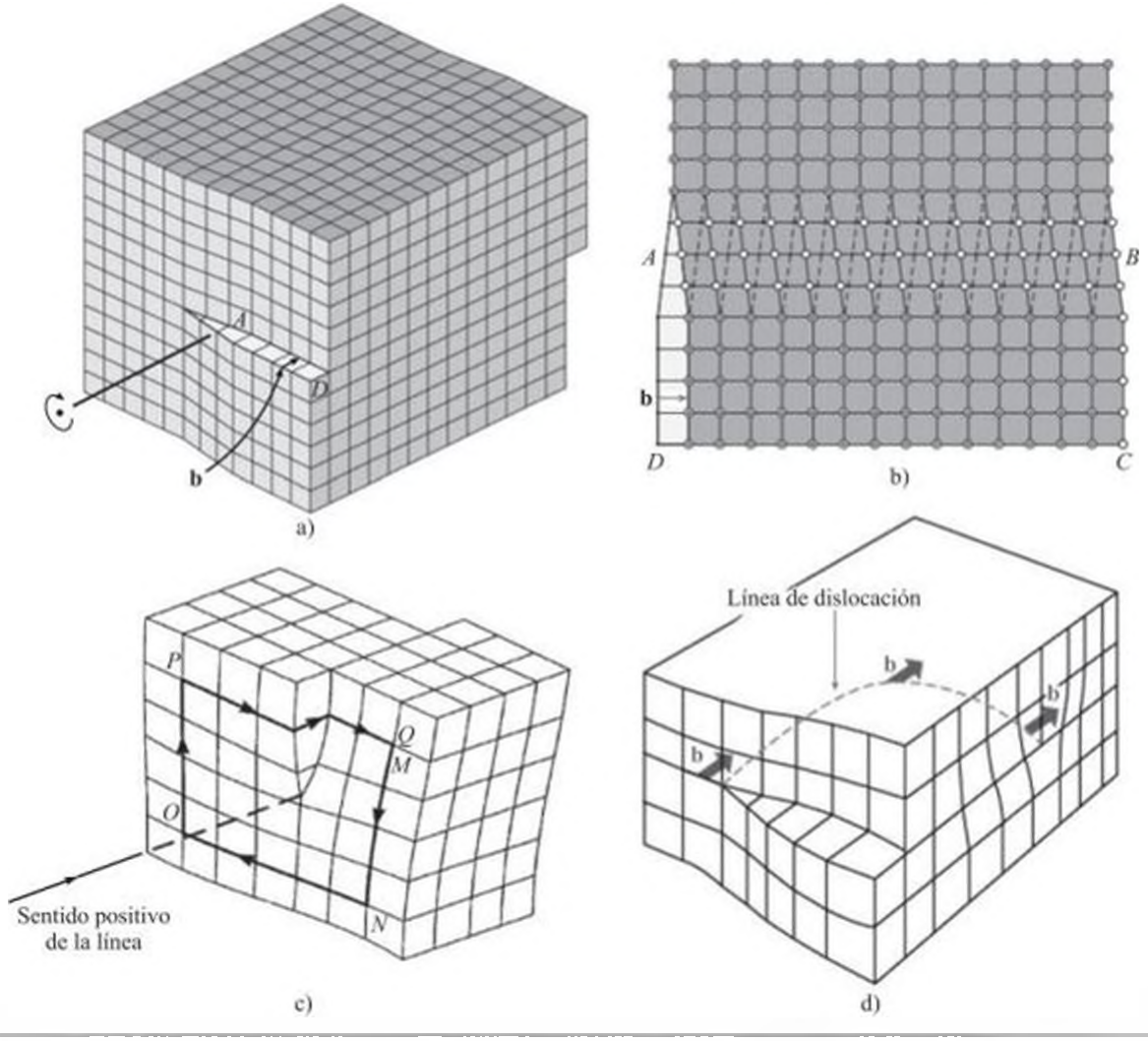


Figura 4.17. a) Dislocación helicoidal en una red cúbica simple; b) distorsión en torno a una dislocación helicoidal; c) circuito de Burgers realizado en sentido horario en torno a una dislocación helicoidal; d) dislocación mixta.

Hay que tener en cuenta que dislocaciones del mismo tipo con vectores de Burgers opuestos, son opuestas desde el punto de vista físico, esto es, si una es una dislocación en arista positiva la otra es una dislocación en arista negativa, y si una de ellas es una dislocación helicoidal a derechas, la otra es una dislocación helicoidal a izquierdas. Cuando se encuentran dos dislocaciones físicamente opuestas con el mismo vector de Burgers (pero de sentido opuesto), se aniquilan entre sí y restablecen la estructura cristalina perfecta.

En ausencia de tensiones, las dislocaciones tienden a ser líneas rectas para minimizar la energía libre del cristal, como se verá en el apartado 4.2.4.b. Al aplicar tensiones, lo normal es que la dislocación se vaya curvando por el interior del cristal. Como *el vector de Burgers para una dislocación es*

http://fullengineeringbook.blogspot.com 110 of 503.

constante, dicho vector puede formar un ángulo distinto con la línea de dislocación en cada punto de la línea, y la conclusión es que una dislocación puede tener distinto carácter a lo largo de la línea, presentando tramos de arista, helicoidales y mixtos. También es común que existan dislocaciones que se cierran sobre sí mismas, denominándose *bucles de dislocación*.

Es importante destacar que, al contrario que los defectos puntuales, que contribuían a minimizar la energía libre del cristal a cada temperatura, *las dislocaciones incrementan siempre la energía libre del material*. Esto significa que no existe una concentración óptima o de equilibrio para las dislocaciones, y la situación ideal desde el punto de vista energético, a cualquier temperatura, sería que no hubiera dislocaciones en el cristal. A pesar de ello, es prácticamente imposible tener un cristal sin dislocaciones, porque hay toda una serie de mecanismos que favorecen la aparición y la multiplicación de dislocaciones (por ejemplo, durante la propia solidificación del material). Además, el cristal no puede eliminar fácilmente las dislocaciones, por lo que tratará de minimizar su energía libre haciendo que, al menos, la longitud total de líneas de dislocación sea lo menor posible. En consecuencia, las dislocaciones tenderán a adoptar la forma recta siempre que puedan hacerlo.

Por último, hay que indicar que debido al carácter de la distorsión que crean a su alrededor, las dislocaciones no pueden comenzar o terminar en una zona perfecta del cristal. Así, las líneas de dislocación deben confluir en otras zonas que también supongan un defecto de la estructura cristalina, por lo que pueden terminar en la superficie del cristal o en un borde de grano, o formar bucles cerrados o ramificarse en otras dislocaciones. Cuando tres o más dislocaciones confluyen en un punto, lo que se conoce como un *nodo*, debe conservarse el vector de Burgers. Es decir, si una dislocación con vector de Burgers $\mathbf{b}_1$ se divide en dos dislocaciones con vectores de Burgers $\mathbf{b}_2$ y $\mathbf{b}_3$, debe verificarse que $\mathbf{b}_1 = \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3$.

4.2.3. Movimiento de las dislocaciones

4.2.3.a. Deslizamiento de las dislocaciones a través de la red cristalina

Las dislocaciones se mueven por el interior del material bajo la acción de tensiones de cizalladura aplicadas en la dirección del vector de Burgers. Cada avance de la dislocación supone el salto de los átomos que va alcanzando, en la dirección del vector de Burgers, una cantidad igual al módulo de **b**. Como se indicó al comentar la analogía de la alfombra, una vez que una dislocación ha recorrido todo el plano cristalino (es decir, una vez que han deslizado los átomos de ese plano), ese defecto desaparece, pero se forma un escalón de deslizamiento igual a **b**, esto es, se ha producido una deformación que no se recupera al retirar la carga. Se concluye por tanto que el movimiento de las dislocaciones a través de la red cristalina produce una deformación plástica, permanente. La formación de escalones de deslizamiento en la superficie del cristal puede apreciarse directamente si se pule cuidadosamente la superficie del material antes de la deformación plástica.

En la Figura 4.18 se ha representado el movimiento de una dislocación al aplicar una tensión de cizalladura. A la vista de dicha figura podría pensarse que al moverse la dislocación en arista representada, bajo la acción de la tensión τ aplicada, lo que va avanzando es el semiplano extra completo de la parte superior. En realidad no avanza a la vez todo el semiplano extra, sino que solo hay una reordenación de los átomos en la zona del núcleo de la dislocación, (esa reordenación implica que se rompan enlaces atómicos entre unos átomos y se creen de enlaces con otros). Al aplicar una tensión de cizalladura en el sentido de la figura, el átomo A (situado en el borde del semiplano extra), pasa a estar más atraído por el átomo C que por el átomo B, lo que produce una pequeña reordenación de los átomos en el núcleo de la dislocación, que hace que en el paso de la situación a) a la situación *b*) de la Figura 4.18 parezca que todo el semiplano extra se ha movido hacia la derecha. Podría decirse que la dislocación, al avanzar, ha hecho saltar los átomos un espaciado atómico. Si se continúa aplicando tensión, los átomos continúan saltando, en la misma dirección y la misma cantidad (es decir, el salto es igual al vector de Burgers) y la dislocación

http://fullengineeringbook.blogspot.com 111 of 503.

continúa avanzando hacia la derecha, hasta llegar a la superficie del cristal, creándose entonces un escalón de deslizamiento *de magnitud igual al vector de Burgers de la dislocación* (Figura 4.18.d).

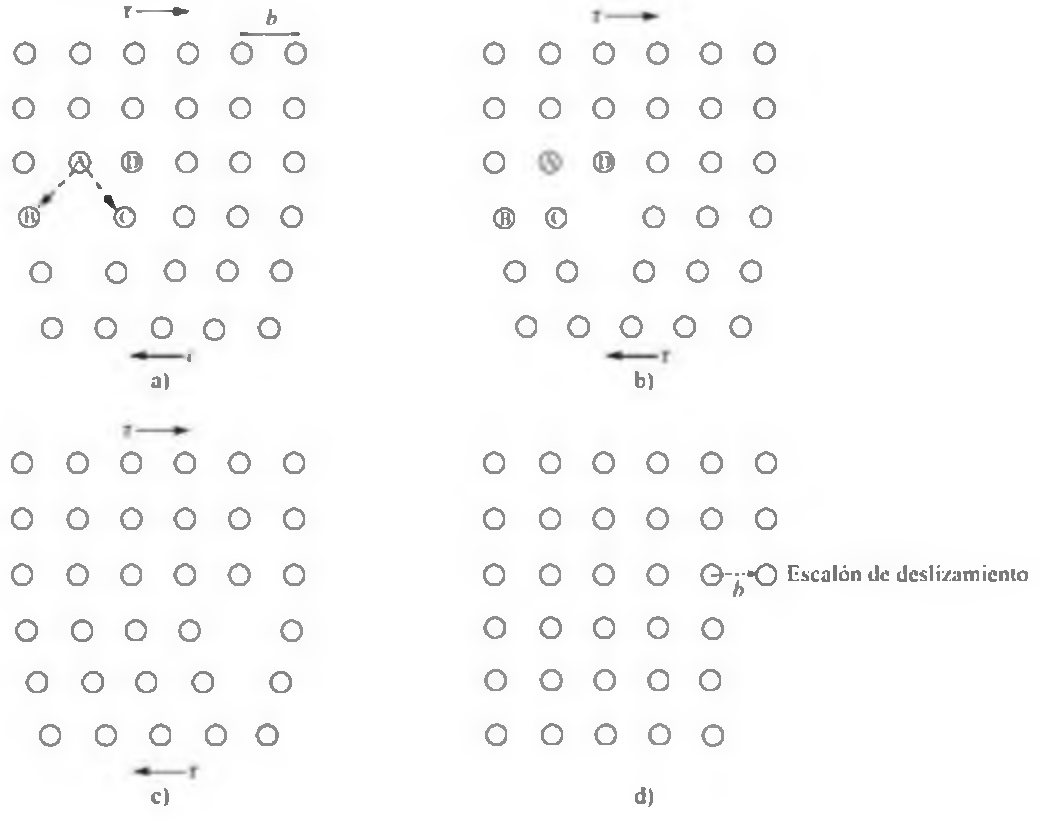


Figura 4.18. Avance de una dislocación en arista bajo la acción de una tensión de cizalladura τ aplicada en la dirección de su vector de Burgers, **b**. Cuando la dislocación ha recorrido todo el plano, se forma un escalón de deslizamiento igual a **b**.

Por tanto, para mover una dislocación (y producir deformación plástica) basta con romper enlaces y volver a crearlos en la zona del núcleo de la dislocación, produciendo solo pequeños cambios relativos en la posición de unos pocos átomos, siendo además el núcleo una zona del cristal en la que los átomos están fuera de sus posiciones de equilibrio y las fuerzas de enlace entre ellos son más débiles (ya que las fuerzas de atracción electrostática se debilitan con la distancia). Esto explica que la tensión necesaria para producir deformación plástica mediante el avance de una dislocación por un plano cristalino sea relativamente pequeña, y muy inferior a la teórica (que se calculaba suponiendo que se desplazaba todo el plano a la vez). La tensión que es necesario aplicar para superar la resistencia de la red al movimiento de las dislocaciones es la *tensión de Peierls*, que podría definirse como la tensión de cizalladura, en la dirección del vector de Burgers, necesaria para hacer avanzar una única dislocación por su propio plano de deslizamiento, en una red perfecta (sin más obstáculos).

Como puede verse en la Figura 4.19, la regla general es que la dirección del movimiento de avance de las dislocaciones siempre es perpendicular a la propia línea de dislocación, mientras que la dirección de salto de los átomos siempre es igual a la del vector de Burgers **b**. Además, si dos dislocaciones, con independencia de su carácter (de arista, helicoidal o mixta) poseen el mismo vector de Burgers, cuando recorran todo el plano por el que avanzan producirán el mismo escalón de deslizamiento.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 112 of 503.

También es importante destacar que, bajo la acción de la misma tensión de cizalladura aplicada, dos dislocaciones de signo opuesto se mueven en sentidos opuestos, pero de nuevo, al poseer el mismo vector de Burgers, producen la misma deformación plástica.

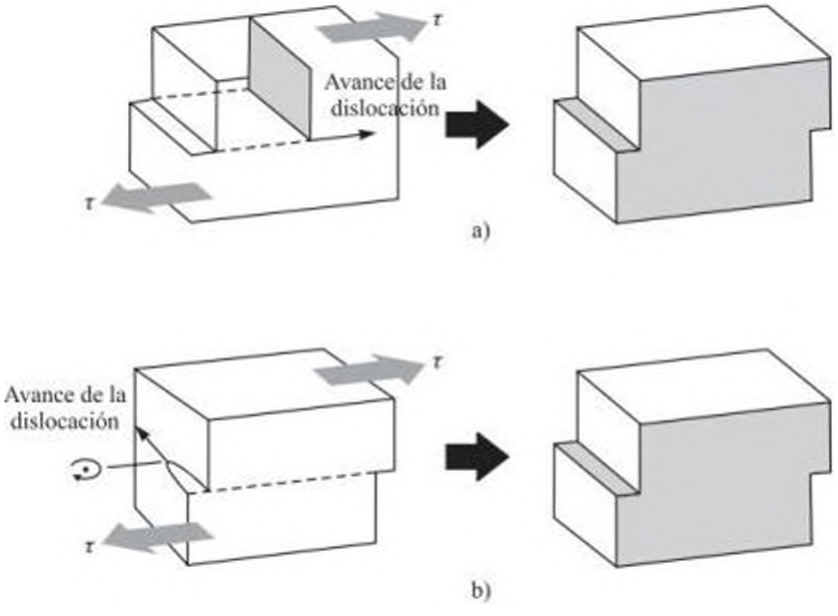


Figura 4.19. Avance de una dislocación en arista (a) y helicoidal (b) bajo la acción de una tensión de cizalladura τ aplicada en la dirección de su vector de Burgers, **b**. Ambas se mueven perpendicularmente a la línea de dislocación. Al compartir el mismo vector de Burgers **b**, producen la misma deformación plástica final, aunque avancen en direcciones diferentes.

4.2.3.b. Movimiento conservativo y movimiento no conservativo de dislocaciones

Llegado este punto es importante definir el ***plano de deslizamiento*** de una dislocación, como aquel plano de la red que contiene simultáneamente a la línea de dislocación y al vector de Burgers. En consecuencia, como en una dislocación en arista el vector de Burgers, **b**, es perpendicular a la línea de dislocación, ambos definen un único plano de deslizamiento. En cambio, en una dislocación helicoidal, la línea de dislocación y **b** son paralelos, por lo que podrán existir muchos planos de deslizamiento (todos los planos cristalográficos de la red que comparten como dirección común la línea de dislocación).

Movimiento conservativo

Se dice que las dislocaciones avanzan de forma conservativa cuando se mueven a lo largo de su plano de deslizamiento. Las dislocaciones en arista solo pueden deslizar de forma conservativa por su único plano de deslizamiento. Sin embargo, las dislocaciones helicoidales pueden deslizar por cualquier plano de la red que contenga a la línea de dislocación, por lo que deslizarán por aquél en el que el movimiento les resulte más fácil (es decir, el que requiera menos tensión, o esté mejor orientado). Además, la existencia de varios planos de deslizamiento permite a las *dislocaciones helicoidales* que se mueven por un determinado plano de forma conservativa, hacer ***deslizamiento cruzado*** (Figura 4.20). Cuando la dislocación helicoidal llega ante un obstáculo que no puede atravesar, puede cambiar de plano (avanzando por éste también de forma conservativa), sortear el obstáculo y, una vez superado éste, continuar

http://fullengineeringbook.blogspot.com 113 of 503.

avanzando por un plano paralelo al inicial (es de suponer que la dislocación prefería moverse por ese plano debido a su mejor orientación o la mayor tensión aplicada sobre él).

En una dislocación mixta, las zonas helicoidales de dicha dislocación podrán hacer deslizamiento cruzado y cambiar de plano de deslizamiento. Esto significa que una dislocación no tiene por qué estar confinada en un plano de la red, sino que puede extenderse simultáneamente a lo largo de distintos planos de la red cristalina.

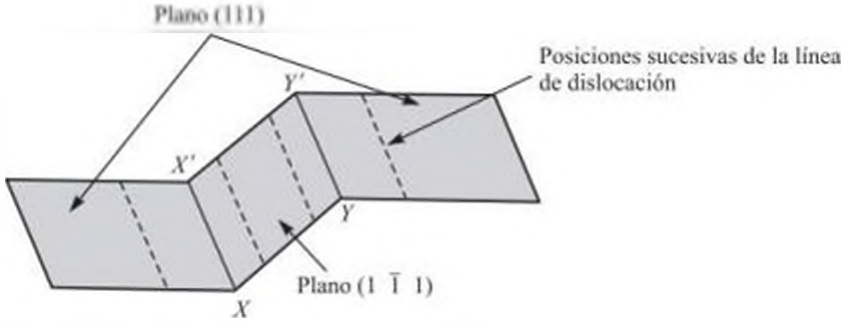


Figura 4.20. Deslizamiento cruzado de una dislocación helicoidal.

Movimiento no conservativo

Las dislocaciones avanzan de forma no conservativa cuando no se mueven a lo largo de un plano que contenga al mismo tiempo a la línea de dislocación y al vector de Burgers. Esto significa que la dislocación sale de su plano de deslizamiento. Un ejemplo de movimiento no conservativo es el ***trepado de dislocaciones en arista*** (Figura 4.21). El trepado es el movimiento de la dislocación en arista de forma perpendicular a su plano de deslizamiento, e implica transporte de masa, ya que para que se produzca debe haber difusión de defectos puntuales (vacantes o autointersticiales, este último muy poco importante) al borde del semiplano extra. Para que pueda haber trepado y movilidad de las dislocaciones debe haber un número suficiente de vacantes en la red cristalina, por lo que solo tiene lugar a alta temperatura (recuérdese que el número de vacantes aumentaba exponencialmente al aumentar la temperatura). Si se elimina por difusión la fila de átomos correspondiente al borde del semiplano extra, la línea de dislocación se mueve hacia arriba un espaciado atómico fuera de su plano de deslizamiento original, lo que se conoce como *trepado positivo*. De forma similar, si se introduce una fila de átomos por debajo del semiplano extra, la línea de dislocación desciende un espaciado atómico, lo que supone un *trepado negativo*. A baja temperatura, el movimiento de las dislocaciones en arista está restringido casi por completo al movimiento conservativo.

El trepado puede ser local (es decir, que solo lo hace un segmento de dislocación, normalmente el segmento que se encuentra frente al obstáculo, mientras que el resto de la dislocación continúa avanzando por su plano de deslizamiento).

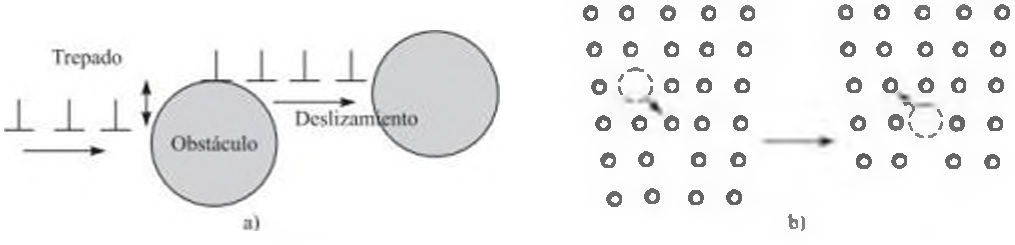


Figura 4.21. a) Esquema del mecanismo de trepado de una dislocación en arista frente a un obstáculo. b) Ejemplo de la intervención de las vacantes en el proceso de trepado.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 114 of 503.

Velocidad de las dislocaciones

En cuanto a la velocidad a la que avanzan las dislocaciones, hay que tener en cuenta que las dislocaciones solo empezarán a moverse cuando se aplique una tensión de cizalladura, por encima de un valor crítico o umbral, en la dirección de **b** (como se verá más adelante). Una vez que se ha superado ese umbral de tensión, pequeños incrementos de tensión implican enormes aumentos en la velocidad de las dislocaciones. Dicha velocidad es una función exponencial de la tensión aplicada, pero también depende de la pureza del cristal, de la temperatura, del tipo de dislocación, del tipo de red... Existe una velocidad límite, que se corresponde con la velocidad de propagación de las ondas sonoras transversales. No es isótropa, pero suele estar alrededor de 3.000 − 6.000 m/s. Además, la velocidad de avance de las dislocaciones aumenta mucho con la temperatura.

4.2.3.c. Ley de Schmid

Para mover dislocaciones en un cristal es preciso aplicar una tensión de cizalladura suficiente que actúe en el plano de deslizamiento de la dislocación, y en la dirección de deslizamiento (es decir en la dirección del vector de Burgers). Esa tensión se denomina ***tensión de cizalladura efectiva***, τ_{RSS} (*resolved shear stress*) y sería la tensión capaz de producir el deslizamiento de los átomos en su plano de deslizamiento y, por tanto, de mover la dislocación. Si no existiera ninguna componente de tensión aplicada en esa dirección concreta, no se produciría el avance de la dislocación. En la Figura 4.22, puede verse que, al aplicar una fuerza F de tracción sobre el material, la componente de la fuerza que actúa en el plano de deslizamiento del dibujo, en la dirección de deslizamiento (y que por tanto podría hacer saltar a los átomos en torno a la dislocación), es $F_t = F\cos\lambda$. También hay una componente de la tensión normal al plano de deslizamiento, $F_n = F\cos\phi$, que tiende a separar unos de otros los planos de deslizamiento paralelos, pudiendo producir la rotura por descohesión de planos cristalinos. Pero, en cualquier caso, esa fuerza F_n no contribuye a la deformación plástica en ese plano.

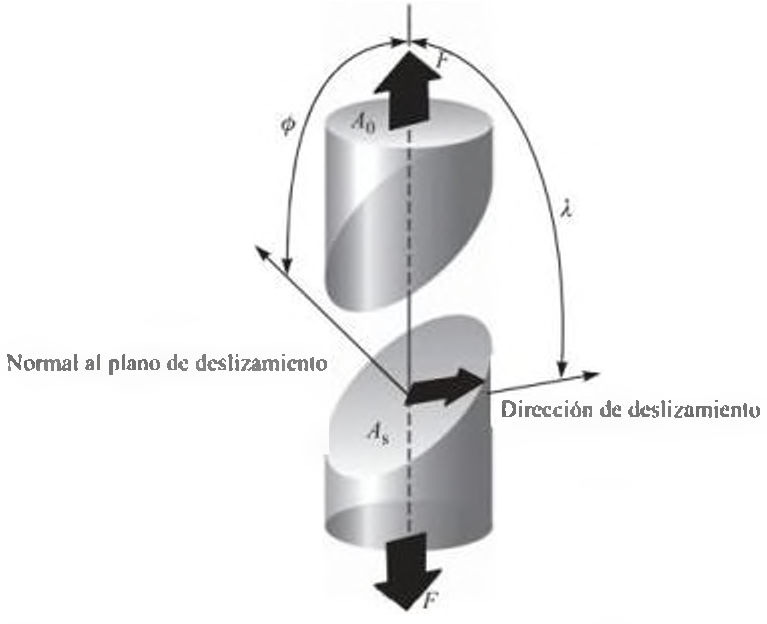


Figura 4.22. Relación entre la fuerza aplicada en un ensayo de tracción uniaxial y la tensión que actúa en el plano de deslizamiento de la dislocación en la dirección de deslizamiento.

En consecuencia, para un monocristal sometido a tracción uniaxial, la relación entre la tensión de cizalladura efectiva y la tensión exterior aplicada es:

$$\tau_{RSS} = \frac{F\cos\lambda}{A_s} = \frac{F}{A_0}\cos\phi\cos\lambda = \frac{\sigma}{m} \tag{4.8}$$

donde F es la fuerza aplicada a tracción, σ es la tensión de tracción, ϕ es el ángulo entre F y la normal al plano de deslizamiento, λ es el ángulo entre F y la dirección de deslizamiento, A_0 es la sección transversal de la probeta (perpendicular a la carga exterior aplicada) y A_s es el área del plano de deslizamiento considerado.

Un concepto importante a considerar en este punto es el de ***sistema de deslizamiento***. Se denomina sistema de deslizamiento a la combinación de un plano de deslizamiento más una dirección de deslizamiento (contenida en el plano), y viene dado por los índices de Miller del plano y la dirección correspondientes (véase la nomenclatura de planos y direcciones cristalográficas en el Capítulo 3, apartado 3.3). Por ejemplo, en una red cúbica centrada en las caras, un posible sistema de deslizamiento sería el (111)[110].

La ***Ley de Schmid*** establece que «la deformación plástica en un monocristal comienza cuando, en alguno de sus sistemas de deslizamiento, se alcanza una tensión de cizalladura efectiva igual a un valor crítico umbral, τ_{CRSS} (*critical resolved shear stress*), característico de ese sistema».

Por otra parte, ya es conocido que la deformación plástica macroscópica comienza cuando se alcanza una tensión igual al límite elástico del material, R_p, lo que se corresponde con el momento en que, a nivel microscópico, las dislocaciones comienzan a moverse. Teniendo en cuenta el enunciado de la Ley de Schmid, esto significa que la deformación comienza cuando se alcanza τ_{CRSS} en algún sistema de deslizamiento, luego:

$$R_p = m\tau_{CRSS} \rightarrow R_p = \frac{\tau_{CRSS}}{\cos\phi\cos\lambda} \tag{4.9}$$

La consecuencia inmediata de esta última relación es que, en un monocristal, el límite elástico no es constante, sino que depende de la orientación de la carga aplicada, es decir, existe anisotropía en el límite elástico: el valor experimental obtenido será diferente en función de la dirección de aplicación de la carga, F. El valor mínimo del límite elástico se obtiene cuando el sistema de deslizamiento de menor τ_{CRSS} está orientado de manera que $\phi = \lambda = 45°$ y su valor es:

$$(R_p)_{mín} = 2\,(\tau_{CRSS})_{mín}$$

El límite elástico, y por tanto la dureza del material, está directamente relacionado con la tensión mínima necesaria para mover dislocaciones. Todo aquello que dificulte el movimiento de las dislocaciones y suponga un incremento de la tensión crítica efectiva de cizalladura, implicará un mayor límite elástico, y por tanto un endurecimiento del material cristalino.

Finalmente, es interesante llamar la atención sobre el hecho de que, si en un sistema de deslizamiento se alcanza la tensión crítica, τ_{CRSS}, todas las dislocaciones situadas en planos paralelos a uno dado pueden deslizar. Por esto, lo normal es que deslicen grupos de planos paralelos (no planos individuales), dando lugar a una deformación que se refleja en la aparición en la superficie del cristal de una ***banda de deslizamiento***. La formación de una banda de deslizamiento es el resultado de un grupo de planos paralelos (no necesariamente consecutivos) que sufren cizalladura simultáneamente bajo la acción de la tensión aplicada. Su aparición se favorece si hay deslizamiento cruzado de dislocaciones helicoidales.

4.2.3.d. Leyes que rigen el deslizamiento de las dislocaciones

Pueden destacarse tres reglas básicas a considerar en relación con el movimiento de las dislocaciones en materiales cristalinos:

http://fullengineeringbook.blogspot.com 116 of 503.

1. Las dislocaciones avanzan bajo la acción de tensiones de cizalladura aplicadas en su plano de deslizamiento. Si la tensión exterior no se proyecta en el plano de deslizamiento, o esta proyección es insuficiente para moverlas, no habrá deformación plástica.
2. Las dislocaciones se mueven preferentemente por ciertos planos cristalográficos, y dentro de ellos, en determinadas direcciones cristalográficas:
   - Los planos de deslizamiento son, normalmente, los más compactos (o los de mayor densidad atómica). Esto es razonable ya que, como la distancia entre planos es mayor en el caso de planos compactos, la fuerza de interacción entre planos paralelos es menor, y es más fácil hacer deslizar por ellos a la dislocación, pues hace falta una menor tensión crítica para romper los enlaces en el núcleo de la dislocación.
   - La dirección de deslizamiento es, casi siempre, la más compacta dentro del plano (la de menor distancia entre átomos consecutivos, es decir, la de menor vector de Burgers, **b**, pues de ese modo se minimiza la energía asociada a la dislocación, como se comentará en el apartado 4.2.4.b).
3. Para un determinado conjunto de planos y direcciones, el deslizamiento comienza en el sistema sobre el que la tensión de cizalladura efectiva sea mayor (y mayor que la tensión crítica en ese sistema).

4.2.4. Propiedades elásticas de las dislocaciones

En un cristal que contiene una dislocación, los átomos en torno a dicha dislocación están desplazados de sus posiciones cristalinas perfectas, y la distorsión resultante produce un campo de tensiones en el cristal alrededor de la dislocación. Las deformaciones y tensiones en el interior del cristal son lo suficientemente pequeñas para poder obtenerlas aplicando la teoría convencional de la elasticidad isótropa lineal, que es válida excepto en el núcleo de la dislocación (donde la distorsión es mucho mayor) y supone una buena aproximación a pesar de que, como ya se ha comentado anteriormente, los sólidos cristalinos son intrínsecamente anisótropos (sus propiedades son diferentes en distintas direcciones de la red).

La teoría elástica convencional se aplicará, por ejemplo, para determinar el campo de tensiones, la energía de la dislocación, la fuerza que se ejerce sobre otras dislocaciones, o la energía de interacción con defectos puntuales. Finalmente, hay que indicar que el campo de tensiones producido por una dislocación no se ve afectado por la aplicación de tensiones externas, de modo que la tensión total sobre un elemento de volumen es simplemente la suma de las tensiones internas y externas.

4.2.4.a. Campo de tensiones asociado a una dislocación

Las dislocaciones generan tensiones internas en el cristal. El campo de tensiones que genera una dislocación a su alrededor puede expresarse en función de las componentes del tensor de tensiones correspondiente (recuérdese que el tensor de tensiones puede representarse mediante una matriz de 3×3 que recoge todas las tensiones que pueden actuar sobre un elemento diferencial de volumen). Se denomina σ_{xx}, σ_{yy}, σ_{zz}, a las tensiones normales (de tracción o compresión) que actúan sobre un elemento diferencial de volumen del sólido cristalino (Figura 4.23), y que constituyen la diagonal principal del tensor de tensiones. Por otra parte, las tensiones tangenciales o de cizalladura se denominan $\tau_{xy} = \tau_{yx}$, $\tau_{xz} = \tau_{zx}$, $\tau_{yz} = \tau_{zy}$ (las igualdades indicadas son necesarias para que el elemento se halle en equilibrio de momentos). El tensor de tensiones es simétrico (como también lo es el de deformaciones) y por tanto, de las nueve componentes del tensor, solo hay que determinar seis. En cualquiera de los casos, cada componente se nombra con dos subíndices, donde el primero indica la dirección en la que actúa la tensión, y el segundo el eje perpendicular al plano sobre el que actúa la tensión.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 117 of 503.

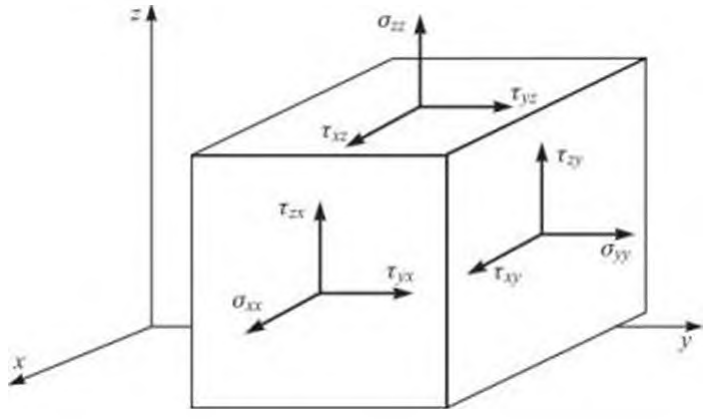


Figura 4.23. Tensiones que actúan en un sólido cristalino sobre un elemento diferencial de volumen.

Para aplicar la elasticidad lineal, hay que partir del desplazamiento de un punto en un elemento deformado por la presencia de la dislocación desde su posición en el estado no deformado, que se representa por un vector desplazamiento $u = (u_x, u_y, u_z)$. Las nueve componentes del tensor de deformación se obtienen en términos de las primeras derivadas de las componentes del vector desplazamiento. Habrá tres deformaciones normales, que representan la proporción del cambio en longitud de elementos paralelos a los ejes x, y, y z respectivamente (que se obtienen derivando las componentes del vector desplazamiento, según se indica en (4.10), y seis deformaciones cortantes o de cizalladura, que se obtienen a partir de las expresiones propuestas en (4.11). El tensor de deformaciones también es simétrico.

$$e_{xx} = \frac{\partial u_x}{\partial x}, \quad e_{yy} = \frac{\partial u_y}{\partial y}, \quad e_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z} \tag{4.10}$$

$$\begin{aligned} e_{yz} = e_{zy} &= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_y}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial y}\right), \\ e_{zx} = e_{xz} &= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_z}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial z}\right), \\ e_{xy} = e_{yx} &= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x}\right) \end{aligned} \tag{4.11}$$

Además, si se considera que el volumen V de un pequeño elemento de volumen cambia con la deformación, el volumen final que se obtendría sería $(V + \Delta V) = V\,(1 + e_{xx})\,(1 + e_{yy})\,(1 + e_{zz})$. El cambio proporcional de volumen, conocido como dilatación, Δ, es independiente de la orientación de los ejes, x, y, z, y se calcula como:

$$\Delta = \frac{\Delta V}{V} = (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}) \tag{4.12}$$

Al hacer la hipótesis de que los cambios que tienen lugar en el material durante la deformación plástica no producen un cambio de volumen en el mismo, se verifica que la traza del tensor de deformaciones es nula.

La relación entre la tensión y la deformación en elasticidad lineal es la *ley de Hooke*, en la que cada componente de tensión es proporcional linealmente a cada deformación. Para sólidos isótropos, las expresiones que proporcionan el campo de tensiones serían:

http://fullengineeringbook.blogspot.com 118 of 503.

$$\begin{aligned}
\sigma_{xx} &= 2Ge_{xx} + \lambda(e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}) \\
\sigma_{yy} &= 2Ge_{yy} + \lambda(e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}) \\
\sigma_{zz} &= 2Ge_{zz} + \lambda(e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}) \\
\tau_{xy} &= 2Ge_{xy} \\
\tau_{yz} &= 2Ge_{yz} \\
\tau_{zx} &= 2Ge_{zx}
\end{aligned} \qquad (4.13)$$

Donde solo es necesario conocer dos constantes de proporcionalidad, o constantes de Lamé, λ y G, siendo G el módulo elástico a cizalladura.

Campo de tensiones generado por una dislocación helicoidal

Para simplificar la obtención de la distorsión elástica que se produce alrededor de una dislocación recta infinitamente larga, puede emplearse un cilindro de material elástico. En la Figura 4.24.a se ha representado una dislocación helicoidal vertical AB, y se ha representado en un modelo un cilindro elástico vertical deformado para producir una distorsión similar. En el cilindro se corta una ranura radial $IMNO$ paralela al eje z, y las superficies libres se desplazan una respecto de otra en la dirección z una distancia b, la magnitud del vector de Burgers de la dislocación helicoidal. El campo de deformación elástica en el cilindro se obtiene derivando el vector desplazamiento teniendo en cuenta, en primer lugar, que no hay desplazamiento en las direcciones x e y:

$$u_x = u_y = 0$$

En segundo lugar, el desplazamiento en la dirección z aumenta uniformemente desde cero hasta b cuando θ aumenta de 0 a 2π:

$$u_z = \frac{b\theta}{2\pi} = \frac{b}{2\pi}\tan^{-1}(y/x)$$

Empleando las ecuaciones (4.10), (4.11) y (4.13), se obtiene el campo de tensiones en torno a una dislocación helicoidal:

$$\tau_{xz} = \tau_{zx} = -\frac{Gb}{2\pi}\frac{\operatorname{sen}\theta}{r} \quad ; \quad \tau_{yz} = \tau_{zy} = +\frac{Gb}{2\pi}\frac{\cos\theta}{r} \qquad (4.14)$$

Trabajando en coordenadas cilíndricas (r, θ, z) solo queda una componente de deformación, y en consecuencia, una componente de tensión de cizalladura, es decir, se trata de una ***cortadura pura***:

$$e_{\theta z} = e_{z\theta} = \frac{b}{4\pi r} \quad ; \quad \tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} = \frac{Gb}{2\pi r} \qquad (4.15)$$

Esa tensión de cizalladura, $\tau_{z\theta}$, actúa en el plano en el que se produce el deslizamiento, en la dirección del vector de Burgers (paralelo a la línea de dislocación). En el caso de una dislocación de signo opuesto, los signos de todas las componentes se invierten. La conclusión final es que, *alrededor de una dislocación helicoidal, no se generan tensiones de tracción o compresión, sino solo tensiones de cizalladura.*

El campo de tensiones tiene **simetría radial** (no depende de θ, solo de r), y el nivel de tensiones disminuye a medida que aumenta la distancia respecto a la dislocación. Por otra parte, a la vista de la Ecuación (4.15), puede decirse que las tensiones son proporcionales a $1/r$, y esa expresión diverge a ∞ cuando r tiende a 0. Sin embargo, *los sólidos no pueden soportar tensiones infinitas*, por lo que en la zona del núcleo de la dislocación no es posible aplicar la elasticidad isótropa lineal. La zona del núcleo de la dislocación tiene una dimensión $r_0 \approx 1$ nm.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 119 of 503.

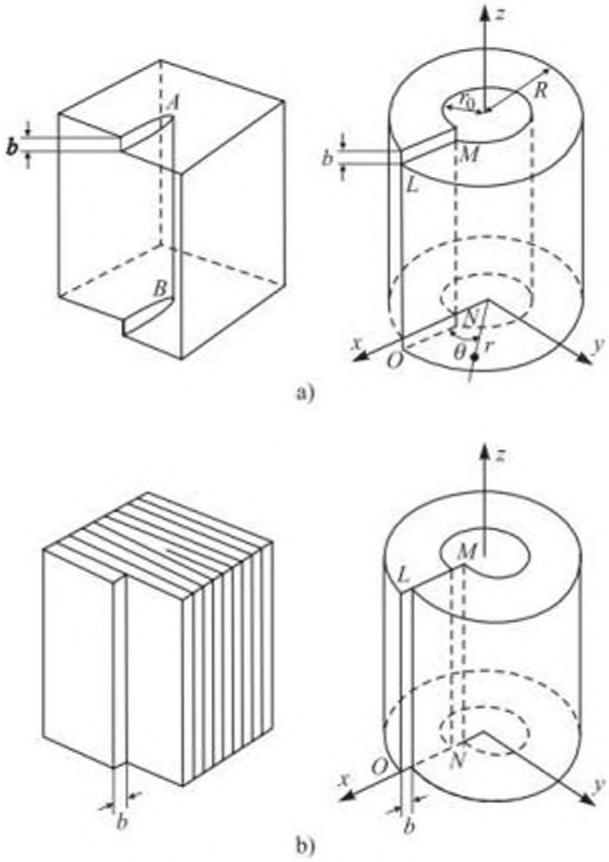


Figura 4.24. Modelos de dislocación helicoidal (a) y en arista (b) para determinar el campo de tensiones generado alrededor de cada dislocación.

Campo de tensiones generado por una dislocación en arista

El campo de tensiones es más complejo que el de una dislocación helicoidal, pero también puede modelizarse mediante un cilindro elástico isótropo. A partir de la dislocación en arista de la Figura 4.24.b, es posible obtener la misma distorsión en el cilindro desplazando las caras del corte LMNO, una distancia b en la dirección x. El desplazamiento y las deformaciones en la dirección z son cero, y el estado de deformación es básicamente deformación plana. A partir del campo de desplazamientos, se obtendría el campo de deformaciones, y conocido éste, el campo de tensiones final es el siguiente (siendo ν el módulo de Poisson del material):

$$\sigma_{xx} = -\frac{Gby}{2\pi(1-\upsilon)}\frac{3x^2+y^2}{(x^2+y^2)^2}$$

$$\sigma_{yy} = \frac{Gby}{2\pi(1-\upsilon)}\frac{x^2-y^2}{(x^2+y^2)^2}$$

$$\sigma_{zz} = \nu(\sigma_{xx}+\sigma_{yy}) \qquad (4.16)$$

$$\tau_{xy} = \tau_{yx} = \frac{Gbx}{2\pi(1-\upsilon)}\frac{(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2}$$

$$\tau_{xz} = \tau_{zx} = \tau_{zy} = \tau_{yz} = 0$$

El campo de tensiones en torno a una dislocación en arista tiene componentes tanto normales como de cizalladura. La componente de tensión más importante es σ_{xx}. Analizando el signo de esta tensión, con el sistema de coordenadas elegido en la Figura 4.24b, se comprueba que la parte del cristal que está del lado del semiplano extra correspondiente a la dislocación estará sometida a compresión, y la otra a tracción (Figura 4.25). Hay una asimetría de tensiones. Y, de nuevo, el nivel de las tensiones depende de forma inversa con la distancia al eje, y deja de ser válida cuando x e y tienden a cero. Las expresiones solo son válidas fuera del núcleo de la dislocación, de radio r_0.

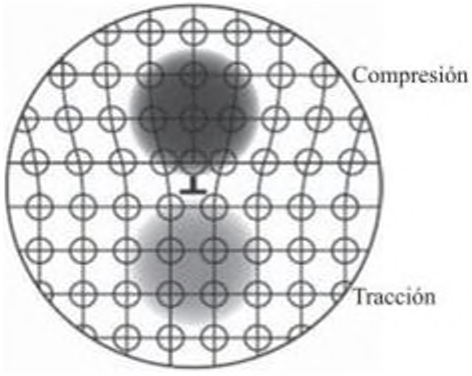


Figura 4.25. Zonas de tracción y compresión en torno a una dislocación en arista.

Por otra parte *los campos de tensiones de dislocaciones en arista y helicoidales*, paralelas entre sí, no contienen componentes que sean simultáneamente distintas de cero en ambos casos, por lo que se dice que ambos campos de tensiones *están desacoplados*. Dos dislocaciones paralelas de distinto tipo, una de arista y otra helicoidal, en el mismo plano, no interaccionan entre sí.

Campo de tensiones generado por una dislocación mixta

En el caso de una dislocación mixta, como los campos de tensiones (y deformaciones) de las dislocaciones en arista y helicoidal están desacoplados, el resultado de la distorsión y de las tensiones generadas por la dislocación será la suma de los campos de deformaciones o tensiones correspondientes a las componentes de arista y helicoidal de dicha dislocación mixta.

4.2.4.b. Energía asociada a una dislocación

La energía interna de un cristal aumenta con la deformación elástica de su red, y por tanto con la presencia de dislocaciones. La energía total asociada a una dislocación, por unidad de longitud, es la suma de la energía acumulada en el núcleo (que no se puede modelizar, pero se estima del orden de 1 eV) y la energía acumulada en forma de deformación elástica fuera del núcleo de la dislocación, es decir, $E_T = E_N + E_{El}$. La energía elástica de deformación por unidad de volumen es la mitad de la suma del producto de cada componente de tensión por la correspondiente componente de deformación. Así, para un elemento de volumen dV, se obtiene como:

$$E_{El} = \int \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} \, dV$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 121 of 503.

Denominando r a la distancia media entre dislocaciones y r_0 al radio del núcleo de la dislocación), la energía asociada a una dislocación helicoidal y a una dislocación en arista, por unidad de longitud de dislocación, es igual a:

$$(E_{El})_{helicoidal} = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln\left(\frac{r}{r_0}\right) \quad ; \quad (E_{El})_{arista} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{r}{r_0}\right) \tag{4.17}$$

Como el módulo de Poisson, ν, es siempre menor que la unidad, la energía asociada a una dislocación en arista es mayor que la energía que introduce una dislocación helicoidal. Por otra parte, la energía asociada a una dislocación mixta es la suma de la energía de sus componentes de arista y helicoidal.

La conclusión más interesante de este estudio es que *la energía elástica por unidad de longitud de una dislocación, E_{El}, es proporcional a Gb^2*. Como además la energía obtenida es una energía por unidad de longitud (en J/m), para minimizar la energía asociada, las dislocaciones tienden a disminuir su longitud, esto es, a mantenerse rectas siempre que sea posible.

Además, dado que $E_{El} \sim Gb^2$, una dislocación tendrá menos energía asociada cuanto menor sea la longitud de su vector de Burgers **b**. Esto explica por qué la dirección del vector de Burgers será en principio la más compacta, y el salto atómico, unitario (igual a una distancia interatómica). Las dislocaciones que implican varios saltos atómicos son energéticamente desfavorables, y es muy poco probable que existan.

Recombinación y disociación de dislocaciones

El estudio de la energía que introducen las dislocaciones en el cristal también permite determinar las reglas que rigen su recombinación o disociación. Así, en cuanto a los procesos de recombinación, dos líneas de dislocación con vectores $\mathbf{b}_1$ y $\mathbf{b}_2$ reaccionarán dando lugar a una única dislocación con vector $\mathbf{b}_3 = \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2$ si la energía de la dislocación final es menor que la suma de las energías de las dos líneas de dislocación iniciales, esto es:

$$b_3^2 < b_1^2 + b_2^2$$

Respecto a la disociación, una dislocación con vector de Burgers $\mathbf{b}_1$ se descompondrá en otras dos, $\mathbf{b}_2$ y $\mathbf{b}_3$ si su energía es mayor que la suma de las energías de las dislocaciones resultantes:

$$b_1^2 > b_2^2 + b_3^2$$

Por ejemplo, si existiera una dislocación con vector de Burgers correspondiente a dos saltos atómicos, $2\mathbf{b}$ (cada átomo saltaría dos espaciados atómicos al ser alcanzado por la dislocación), sería energéticamente favorable su descomposición en otras dos dislocaciones con salto unitario cada una de ellas ($\mathbf{b}+\mathbf{b}$).

4.2.4.c. Fuerza que actúa sobre una dislocación

Se define la *fuerza por unidad de longitud que actúa sobre una dislocación, F*, como un trabajo por unidad de desplazamiento. Es el trabajo realizado por las fuerzas exteriores cuando la unidad de longitud de dislocación avanza una distancia unidad sobre el plano de deslizamiento. Sería una fuerza (ficticia) que habría que realizar sobre la dislocación para hacer mover la línea de dislocación a lo largo del plano de deslizamiento (recuérdese que, en realidad, lo que se desplazan son átomos en la dirección del vector de Burgers, y ese avance de los átomos es lo que hace variar la posición de la zona distorsionada dentro del cristal).

http://fullengineeringbook.blogspot.com 122 of 503.

Para determinar de forma sencilla una expresión de esa fuerza que movería a la dislocación por su plano, puede utilizarse el esquema de la Figura 4.26, donde se muestra una dislocación en arista que se mueve por un plano rectangular. Si actúa una tensión efectiva de cizalladura, τ_{RSS}, en el plano de deslizamiento de la dislocación, en la dirección de **b**, puede calcularse el trabajo que dicha tensión realiza sobre el plano. Así, se obtendría como el producto de la fuerza que actúa sobre el plano (igual a la tensión de cizalladura por la superficie del plano, que sería en este caso $l_1 \cdot l_2$), por el desplazamiento del plano cuando todos los átomos se han movido. Por tanto, el trabajo que realiza la tensión efectiva de cizalladura es $W = (\tau_{RSS} \cdot l_1 \cdot l_2) \cdot b$.

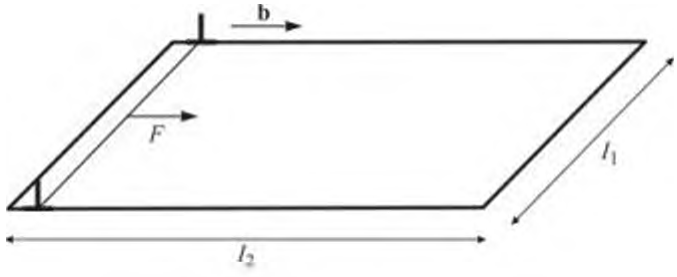


Figura 4.26. Dislocación recta en arista en un plano de deslizamiento rectangular.

Pero también podría calcularse el trabajo de la fuerza que actúa sobre la dislocación como el producto de la fuerza total ($F \cdot l_1$, siendo l_1 la longitud de dislocación) por la distancia que recorre la dislocación al barrer todo el plano, de forma que $W = (F \cdot l_1) \cdot l_2$. Igualando ambas expresiones se obtiene la fuerza por unidad de longitud, F, que actuaría perpendicularmente a la línea de dislocación haciéndola avanzar por la red cristalina:

$$F = \tau_{RSS} \cdot b \tag{4.18}$$

4.2.4.d. Tensión de línea que actúa a lo largo de una dislocación

La *tensión de línea*, T, se define como el incremento de energía elástica que se produce en el cristal cuando la longitud de la dislocación se incrementa una unidad. Actúa a lo largo de la línea de dislocación y tiende a enderezarla, para minimizar la energía total del cristal, de modo que la tensión de línea también será la fuerza que habrá que vencer para curvar una dislocación. La tensión de línea tiene unidades de energía por unidad de longitud (fuerza), y su expresión coincide con la obtenida para la energía de una dislocación, de forma que T es proporcional a Gb^2.

Por tanto, para curvar una dislocación se precisa que actúe sobre el plano de deslizamiento, en la dirección del vector de Burgers b, una tensión τ_0 que se oponga al efecto de la tensión de línea. Suele hacerse, para simplificar el cálculo, la hipótesis de que la dislocación tiende a tomar forma circular al curvarse. La tensión a aplicar para curvar la dislocación un radio R, puede obtenerse a través del equilibro de fuerzas en la Figura 4.27. La fuerza que tiende a curvar un segmento de dislocación de longitud dl, y que actúa perpendicularmente al segmento de línea de dislocación, sería, de acuerdo con la expresión (4.18) igual a $\tau_0 \cdot b \cdot dl$. Esa fuerza debe equilibrarse con la componente correspondiente de la tensión de línea, que actúa a ambos lados del segmento de dislocación, es decir:

$$\tau_0 \cdot b \cdot dl = 2T \operatorname{sen} \frac{d\theta}{2}$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 123 of 503.

Teniendo en cuenta que, cuando el ángulo es muy pequeño, el sen $\varepsilon \approx \varepsilon$, y que, cuando el ángulo está expresado en radianes, el arco es igual al producto del ángulo por el radio ($dl = R\, d\theta$), finalmente la *tensión precisa para curvar una dislocación* sería:

$$\tau_0 = \frac{T}{b \cdot R} = \frac{\alpha G b}{R} \tag{4.19}$$

Donde α es una constante de proporcionalidad. A medida que disminuye el radio de curvatura de la dislocación, la tensión que es necesario aplicar es cada vez mayor.

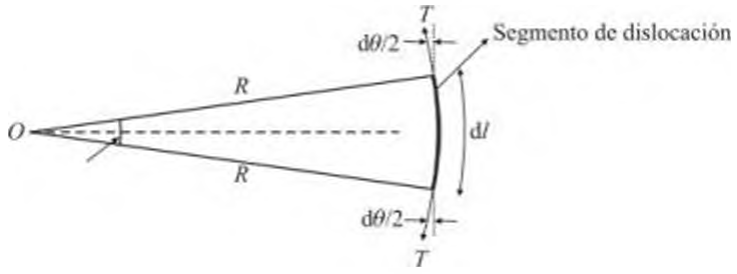


Figura 4.27. Segmento de dislocación curvado un radio *R* venciendo el efecto de la tensión de línea, *T*, que tiende a enderezarlo.

4.2.5. Interacción entre dislocaciones

Alrededor de cada dislocación existe un campo de deformaciones y tensiones asociado por lo que, cuando dos (o más) dislocaciones se encuentren suficientemente próximas se producirá una interacción entre sus correspondientes campos de tensiones, apareciendo fuerzas atractivas o repulsivas. Si la interacción disminuye la energía elástica global del material, aparecerá entre las dislocaciones una fuerza atractiva. Si la interacción aumenta esa energía, aparecerá una fuerza repulsiva.

4.2.5.a. Fuerzas de interacción entre dislocaciones

Caso 1. Dislocaciones paralelas situadas en el mismo plano

Dos dislocaciones paralelas entre sí, situadas en el mismo plano, del mismo tipo (en arista o helicoidal), y del mismo signo, se repelen entre sí, ya que su unión aumentaría la energía elástica del sistema. La fuerza de repulsión tiene su origen en el hecho de que, si se unieran las dos dislocaciones, la nueva dislocación tendría un vector de Burgers (2**b**), lo cual es energéticamente desfavorable, como se indicó en el apartado 4.2.4.b.

Dos dislocaciones paralelas entre sí, situadas en el mismo plano, del mismo tipo y de signo opuesto, se atraerán entre sí para reducir la energía elástica global, pudiendo llegar a recombinarse en una única dislocación, e incluso anularse (aniquilarse) si el vector de Burgers era el mismo, con lo que la red cristalina en esa zona vuelve a ser perfecta. En la Figura 4.28 se muestra el efecto de la interacción de dos dislocaciones en arista situadas en el mismo plano, tanto de igual signo como de signo opuesto.

Dos dislocaciones paralelas entre sí, situadas en el mismo plano, una de arista y otra helicoidal, no interaccionan entre sí, dado que sus campos de tensiones están desacoplados.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 124 of 503.

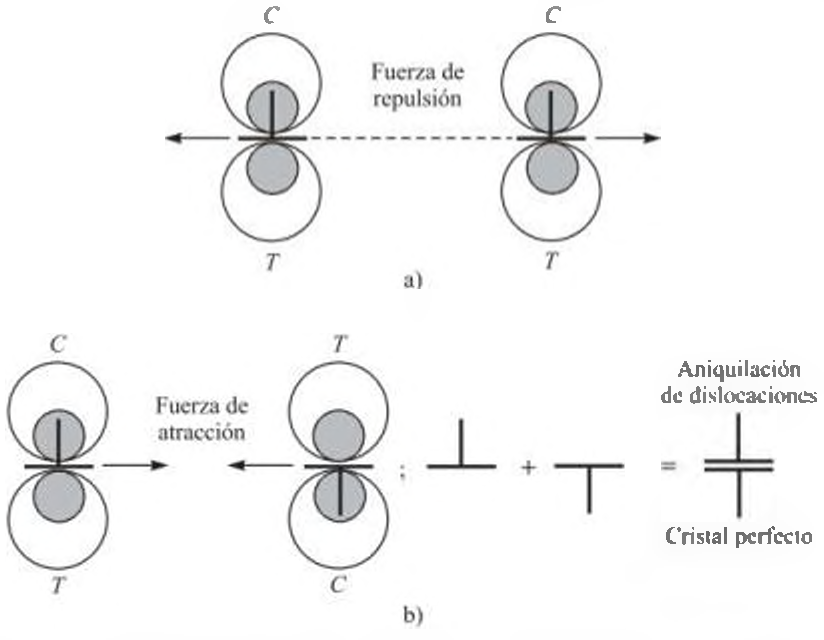


Figura 4.28. Interacción entre dislocaciones en arista paralelas situadas en el mismo plano (a) del mismo signo y (b) de signo opuesto.

Caso 2. Dislocaciones paralelas situadas en planos paralelos

Para obtener la fuerza de interacción entre dos dislocaciones el método más común es la determinación del trabajo adicional realizado al introducir una segunda dislocación (II) en un cristal que ya contenía una dislocación (I), venciendo el campo de tensiones que generaba la primera dislocación.

Dislocaciones en arista

En la Figura 4.29 se muestran dos dislocaciones en arista, paralelas al eje z, en la que la primera dislocación (I) es la situada en el origen de coordenadas (plano P_1) y la segunda dislocación (II), que puede ser del mismo signo o de signo opuesto, se mueve por un plano paralelo, P_2. La energía total del sistema es la suma de la energía propia de la dislocación (I), más la energía propia de la dislocación (II), y más la energía elástica de interacción entre (I) y (II).

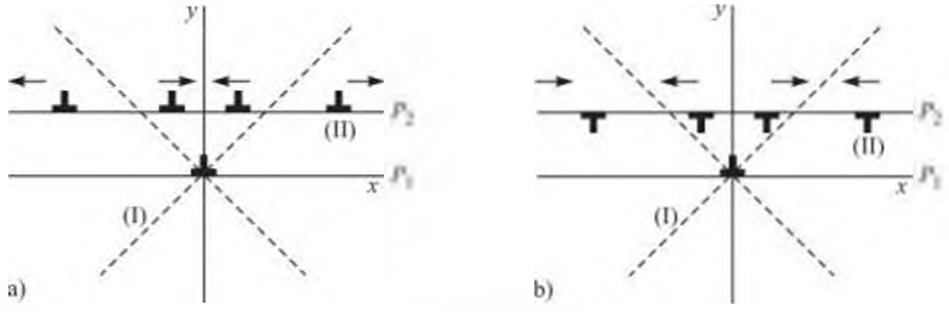


Figura 4.29. Interacción entre dos dislocaciones en arista paralelas situadas en planos paralelos (a) del mismo signo y (b) de signo opuesto.

La fuerza de interacción entre las dos dislocaciones se obtiene derivando, respecto a x e y, la energía de interacción entre las dos dislocaciones, teniendo en cuenta que la expresión del campo de tensiones corresponde al de la dislocación (I), particularizado en la posición que ocupa la dislocación (II). La expresión final de las fuerzas de interacción es la siguiente:

$$F_x = \frac{Gb^2}{2\pi(1-v)} \frac{x(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2}$$
$$F_y = \frac{Gb^2}{2\pi(1-v)} \frac{y(3x^2+y^2)}{(x^2+y^2)^2} \qquad (4.20)$$

Como las dislocaciones en arista solo pueden deslizar, de forma conservativa, en el plano que contiene simultáneamente a la línea de dislocación y a su vector de Burgers, la componente más importante de la fuerza para determinar el comportamiento de las dislocaciones es F_x. En la Figura 4.30 se representa la variación de la fuerza de interacción con la distancia de la dislocación II respecto a la dislocación I. Las posibles posiciones de equilibrio (estable o inestable), en las que se minimiza la energía del material, corresponden a una fuerza de interacción nula. Las dislocaciones tenderán a colocarse preferentemente en esas posiciones de equilibrio. La fuerza F_x es cero para $x = 0$, $x = \pm y$, $x = \pm \infty$, pero solo son posiciones de equilibrio estable $x = 0, x = \pm \infty$ en el caso de dislocaciones en arista del mismo signo, o $x = (\pm y)$ si las dos dislocaciones tienen signo opuesto.

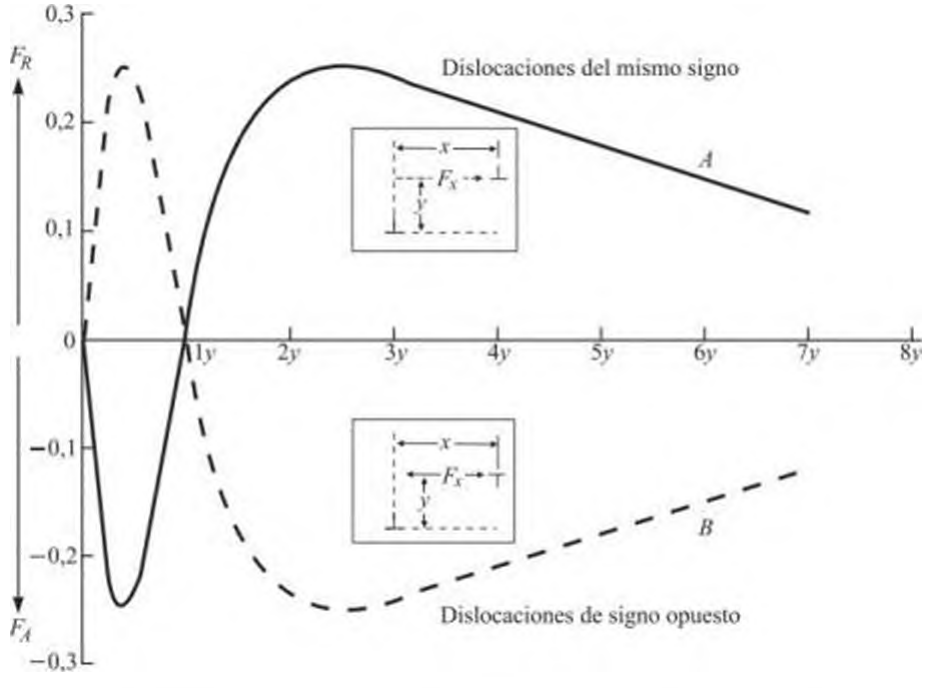


Figura 4.30. Fuerza de interacción y posiciones de equilibrio entre dos dislocaciones en arista paralelas situadas en planos paralelos (a) del mismo signo y (b) de signo opuesto. F_R es una fuerza de repulsión y F_A es una fuerza de atracción.

Resumiendo, en el caso de dislocaciones en arista si las dos dislocaciones tienen el mismo signo, la posición de equilibrio estable se alcanza cuando se sitúan verticalmente una encima de otra. Si son de signo opuesto, el equilibrio estable se alcanza cuando se sitúan a 45° una de otra (Figura 4.31.a).

http://fullengineeringbook.blogspot.com 126 of 503.

En el caso de dislocaciones en arista del mismo signo, la disposición vertical de dislocaciones provoca que, a un lado y a otro de dichas dislocaciones, la red cristalina no tenga exactamente la misma orientación, generándose así un ***borde de subgrano*** (o borde de grano de ángulo pequeño), que separa zonas de un mismo grano, con la misma red, pero con una orientación ligeramente distinta. Las dos regiones adyacentes están giradas una respecto a otra unos pocos grados (θ). La estructura de borde de subgrano resultante (Figura 4.31.b) es equivalente a una serie de dislocaciones en arista, aisladas y paralelas, situadas en planos paralelos, separadas entre sí una distancia b/θ (donde b es el módulo del vector de Burgers). El borde de subgrano es un defecto de la estructura cristalina. Se trata de un *defecto bidimensional* o de superficie, que introduce una energía adicional en el material aunque menor que la asociada a los bordes de grano, que se analizaron en el apartado 4.2.3.b.

Finalmente, las dislocaciones en arista de signo opuesto que deslizan sobre planos de deslizamiento paralelos tienden a formar pares de dipolos estables (denominándose ***dipolo de dislocación*** al conjunto de dos dislocaciones en arista paralelas, de signo opuesto, y situadas en planos paralelos a 45° una de otra).

Dislocaciones helicoidales

En el caso de dislocaciones helicoidales, si ambas dislocaciones son del mismo signo, no hay posiciones de equilibrio estable, por lo que la interacción es siempre repulsiva. Sin embargo, si son de signo opuesto, hay una fuerza atractiva y existen posiciones de equilibrio estable, una encima de otra.

También hay que indicar que, si una de las dislocaciones es de arista y la otra, paralela a ella y situada en un plano paralelo, es helicoidal, no hay interacción entre ellas dado que sus campos de tensiones están desacoplados.

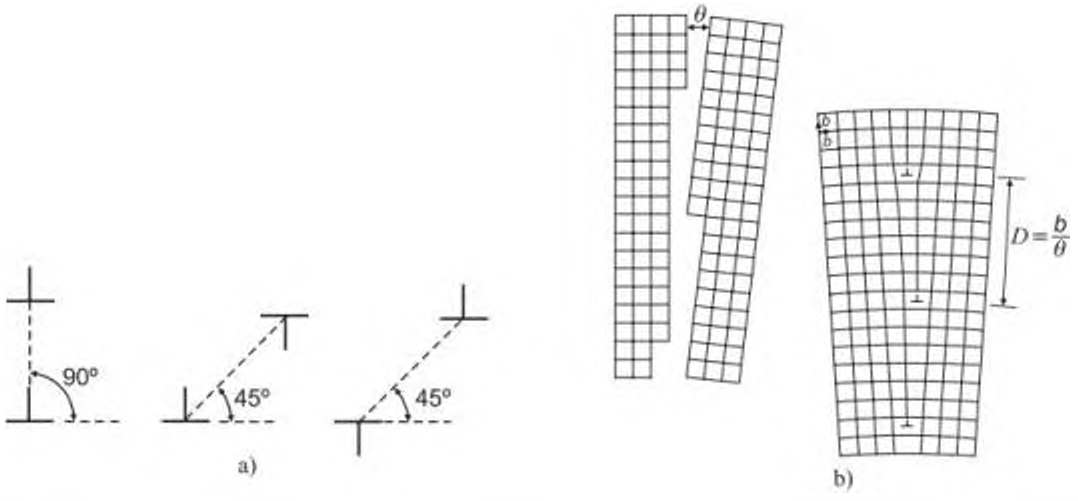


Figura 4.31. a) Posiciones de equilibrio estable para dislocaciones en arista del mismo signo y de signo opuesto. b) Borde de grano de ángulo pequeño, separando dos zonas del cristal con una desorientación de θ grados.

Caso 3. Caso general: dislocaciones que se cruzan

Si dos dislocaciones, con una orientación cualquiera, se cruzan (sin llegar a cortarse), también aparecen entre ellas fuerzas de interacción debido a los campos de tensiones que las rodean. Las interacciones pueden ser atractivas, repulsivas o neutras, según la situación concreta y que la interacción suponga un aumento o disminución de la energía libre del sistema.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 127 of 503.

En cualquier caso, la presencia de otras dislocaciones alrededor de una dada obliga a aplicar mayores tensiones de cizalladura para lograr que la dislocación avance, puesto que hay que vencer los campos de tensiones de las dislocaciones que la rodean. La consecuencia es que hay que aplicar mayor tensión para obtener la misma deformación plástica cuanto mayor sea el número de dislocaciones en el interior del cristal. Por tanto, *el material endurece al aumentar el número de dislocaciones*, porque hay que aumentar la tensión necesaria para mover dichas dislocaciones venciendo los campos de tensiones que van encontrando.

4.2.5.b. Intersección de dislocaciones

El número de dislocaciones presentes en el interior del cristal será, en general, elevado, y cada plano de deslizamiento por el que pretende moverse una dislocación estará atravesado por otras muchas dislocaciones, lo que favorece la interacción entre ellas. En muchas ocasiones, las dislocaciones llegan a cortarse físicamente, formándose en ellas lo que se conocen como codos y escalones.

Los ***escalones y codos*** son anomalías presentes en las dislocaciones, formadas por un pequeño segmento de línea de dislocación con una dirección muy diferente al resto, insertado a lo largo del frente de la dislocación. Los *codos* están situados en el mismo plano que el resto de la dislocación (por tanto, se mantienen en el plano de deslizamiento), mientras que los *escalones* están situados fuera del plano de deslizamiento de la dislocación, uniendo dos porciones de dislocación situadas en planos paralelos (véase la Figura 4.32).

Los codos y escalones tienen un carácter distinto al del resto de la dislocación. En las dislocaciones en arista, los codos tienen carácter helicoidal, y los escalones son segmentos de dislocación en arista. En las dislocaciones helicoidales, tanto los codos como los escalones son segmentos de dislocación en arista.

En el caso de que se produzca la intersección de dislocaciones en arista, si los vectores de Burgers son perpendiculares entre sí, se formará un escalón; si los vectores de Burgers son paralelos, se formará un codo. Cuando tiene lugar la intersección de una dislocación helicoidal y otra en arista, se forman siempre escalones en ambas. Igualmente, la intersección de dislocaciones helicoidales conduce a la formación de un escalón en cada una de las dislocaciones. Por tanto, los escalones se producen masivamente durante la deformación plástica por intersección de dislocaciones.

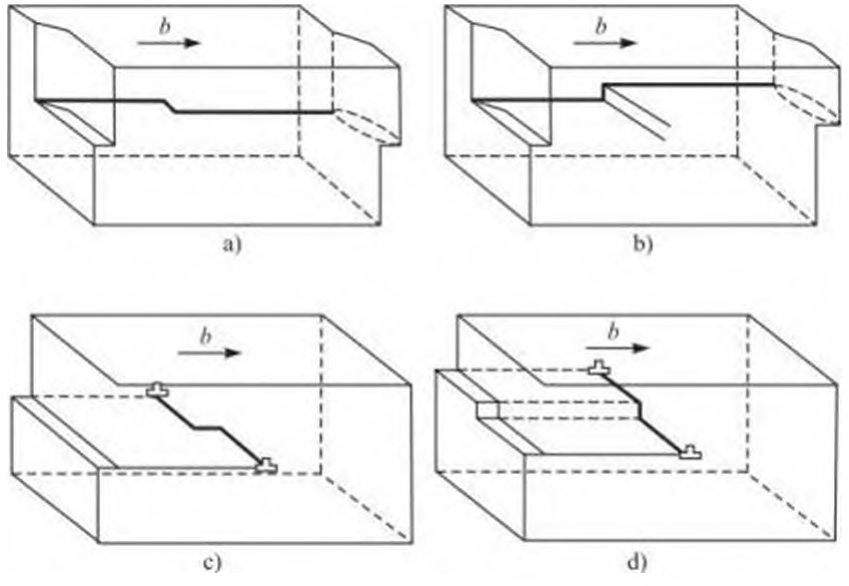


Figura 4.32. a) Codo en una dislocación helicoidal. b) Escalón en una dislocación helicoidal. c) Codo en una dislocación en arista. d) Escalón en una dislocación en arista.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 128 of 503.

Influencia de los codos y escalones en el movimiento de las dislocaciones

Los codos, al estar situados en el mismo plano de deslizamiento que el resto de la dislocación, no impiden el movimiento de las dislocaciones, ya que pueden deslizar de forma conservativa por el mismo plano que el resto de la dislocación.

Por otra parte, un escalón en una dislocación en arista es también un segmento de dislocación en arista y puede avanzar de forma conservativa por su propio plano de deslizamiento, siempre que la tensión de cizalladura efectiva aplicada en ese plano sea suficiente. Al poder avanzar con el resto de la dislocación, no supondrá un freno significativo.

Sin embargo, los escalones en dislocaciones helicoidales sí son un freno importante, ya que el escalón está constituido por un segmento de dislocación en arista que, si se viera obligado a avanzar con el resto de la dislocación helicoidal, debería hacerlo de forma no conservativa, saliendo de su plano de deslizamiento mediante trepado, lo cual precisa la absorción de vacantes o átomos.

A la vista de la Figura 4.33, si una dislocación helicoidal trata de avanzar por su propio plano de deslizamiento, y en ella hay un escalón, dicho escalón debería poder seguir al resto de la dislocación para no entorpecer su avance. Pero el escalón solo puede deslizar de forma conservativa por su propio plano de deslizamiento (el plano que contiene al escalón y al vector de Burgers, que es el mismo en toda la dislocación). Para poder acompañar al resto de la dislocación helicoidal tendría que moverse perpendicularmente a su plano de deslizamiento, lo que supone realizar trepado. Dado que el trepado es un fenómeno térmicamente activado, a baja temperatura el escalón no puede avanzar por no disponer de suficiente energía para realizar el proceso, y la dislocación queda anclada en ese punto, lo que supone tener que aumentar la tensión exterior para hacer avanzar las ramas de dislocación enganchadas. Es decir, la presencia de escalones en la red cristalina produce un endurecimiento del material.

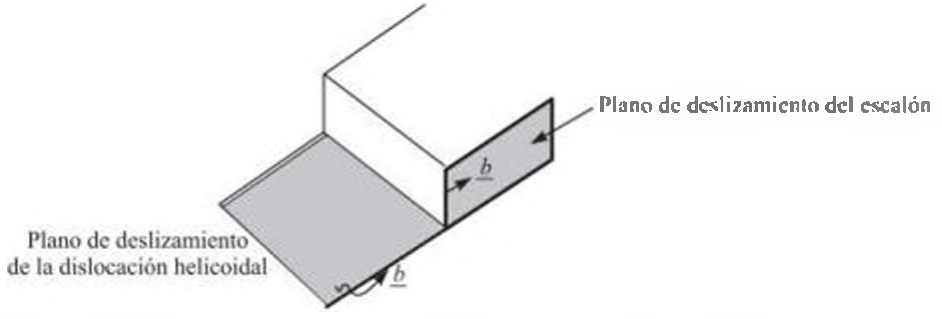


Figura 4.33. Planos de deslizamiento de una dislocación helicoidal y un escalón formado en ella.

En realidad, cada dislocación corta a muchas dislocaciones, y a lo largo de la misma se formarán varios escalones. Si los escalones no pueden avanzar y se quedan anclados, la dislocación helicoidal se curvará en la zona entre escalones, por efecto de la tensión aplicada, τ_{RSS}, con un radio R proporcional a Gb/x (siendo x la distancia media entre escalones). Sobre cada escalón estará actuando una fuerza $(\tau_{RSS}\, b) \cdot x$ que tiende a sacar al escalón de su plano de deslizamiento para que realice trepado, y cada vez que el escalón trepe una distancia b, crea un defecto tras él (una vacante). La energía que hay que aplicar para que el escalón avance una distancia b es igual al trabajo realizado, es decir, el producto de la fuerza aplicada por el desplazamiento que experimenta el escalón $(\tau_{RSS} \cdot b \cdot x) \cdot b$. Como esa energía se invierte en crear una vacante, llamando E_f a la energía de formación de una vacante, la tensión crítica para hacer avanzar un escalón (y que la dislocación no se frene) será:

$$\tau_{cr} = \frac{E_f}{(b^2 x)} \tag{4.21}$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 129 of 503.

Si la tensión efectiva es mayor de ese valor crítico, el escalón podrá avanzar e iría dejando tras de sí un reguero de vacantes (o intersticiales). Este sería uno de los modos de generar defectos puntuales en el interior de un material cristalino, tal como se indicó en el apartado 4.1.1. Como la energía necesaria para generar vacantes es menor que para generar autointersticiales, es más probable que el escalón trepe y avance en el sentido en el que se generen vacantes (quedando prácticamente inmóvil si el resto de dislocación ha de avanzar en sentido opuesto).

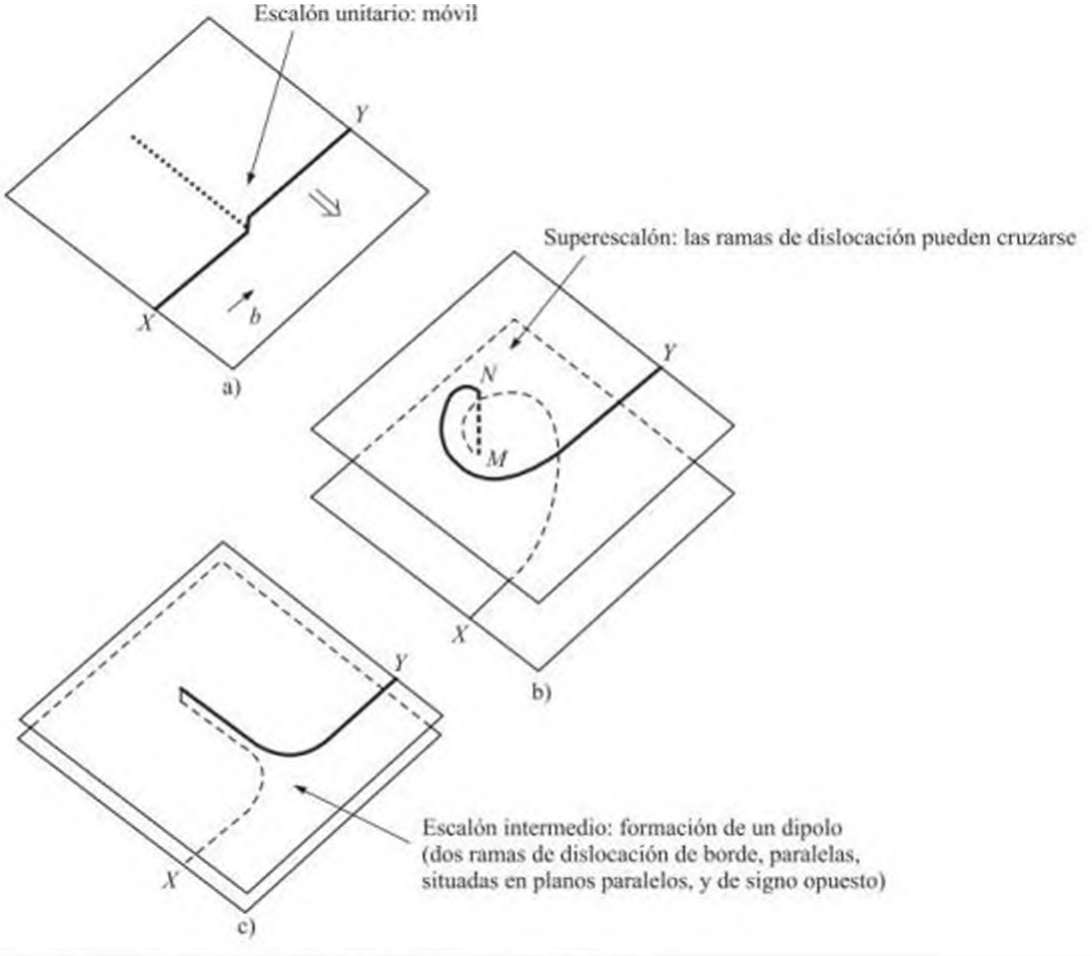


Figura 4.34. Escalones de diferente tamaño en dislocaciones helicoidales.

En la Figura 4.34 se muestran escalones de diferente tamaño. La mayoría de los escalones tienen una altura de un espaciado interplanar. Si el escalón es pequeño, de unos pocos espaciados interplanares (n), la dislocación helicoidal puede arrastrarlo generando vacantes, pero solo si la tensión efectiva aumenta proporcionalmente al número de vacantes que se han de generar.

Si el tamaño del escalón es $n > 3$, la tensión aplicada puede no ser suficiente para crear vacantes y el escalón queda anclado.

Los escalones de tamaño intermedio son completamente inmóviles, lo que ocasiona que la dislocación helicoidal quede enganchada en el escalón, y las dos ramas continúen avanzando, por planos paralelos (véase la Figura 4.34.c). Los dos brazos de dislocación que avanzan enganchados son dos ramas de dislocación en arista, de signo opuesto en planos paralelos, por lo que aparece una fuerza

repulsiva entre ellas. Si la fuerza aplicada no puede vencer a la fuerza repulsiva, se forma un dipolo de dislocación, y para hacer avanzar la dislocación (y por tanto aumentar la deformación plástica), habría que aumentar su longitud, lo que supondría aumentar la energía del cristal, y por tanto necesita una mayor tensión aplicada, esto es, se produce un endurecimiento del material.

Si el escalón es muy grande, lo que se conoce como un superescalón (Figura 4.34.b), disminuye la repulsión entre los dos brazos de dislocación helicoidal situados en planos paralelos, que pueden cruzarse y deslizar en sus respectivos planos de forma independiente, e incluso pueden actuar como fuente de Frank-Read con un punto de anclaje (véase el apartado 4.2.6.b).

Finalmente, hay que tener en cuenta que la formación de codos y escalones implica aumentar la longitud de la línea de dislocación, y por tanto su energía, por lo que, para que se formen, hay que aportar desde el exterior esa nueva energía presente en el cristal ($\sim Gb^2 \cdot b$).

Resumiendo, cuando las dislocaciones se cortan forman codos y escalones, que las frenan en mayor o menor medida, obligando a aumentar la tensión exterior para que continúe la deformación plástica, lo que contribuirá al endurecimiento por acritud del material, como se comentará en el Capítulo 7, apartado 7.2.1.

4.2.6. Origen y multiplicación de dislocaciones

4.2.6.a. Origen de las dislocaciones

Es muy difícil crecer cristales con una baja densidad de dislocaciones debido a que éstas se generan durante el proceso de crecimiento. Las dislocaciones se nuclean y crecen al mismo tiempo que se forma el propio cristal, tanto por enfriamiento a partir del estado líquido (solidificación), como durante transformaciones en estado sólido, y para que se nucleen son necesarias tensiones locales elevadas ($\sim G/30$).

Hay diversas fuentes de nucleación de dislocaciones. En primer lugar, el cristal recién formado durante la solidificación en las paredes del molde reproduce los defectos de dicho molde, por lo que se crearán dislocaciones a partir de las existentes en el recipiente que contiene el líquido. En segundo lugar, pueden nuclearse dislocaciones durante el propio crecimiento del cristal, por medio de una serie de mecanismos imposibles de eliminar en la práctica, que producen elevadas tensiones locales internas. Entre estos mecanismos se encuentran el choque de diferentes zonas de la entrecara que crece (debido a la anisotropía del coeficiente de dilatación), las tensiones internas debidas a diferencias en el coeficiente de dilatación por gradientes térmicos o por diferencias en la composición o en la red cristalina de los diferentes granos, la formación de bucles de dislocación por colapso de vacantes, o el efecto de la adherencia a las paredes del recipiente (que genera tensiones elevadas y que puede crear dislocaciones).

Es prácticamente imposible eliminar las diferentes causas que provocan la aparición de dislocaciones en un cristal, de modo que en un sólido recién creado ya puede haber una cantidad significativa de dislocaciones.

4.2.6.b. Mecanismos de multiplicación de dislocaciones

Durante la deformación plástica aumenta muchísimo tanto el número como la longitud de las dislocaciones. Si esto no ocurriera, cuando las dislocaciones iniciales recorrieran todo su plano de deslizamiento (provocando deformación plástica) y/o quedaran enganchadas entre ellas e inmóviles frente a obstáculos que no pudieran atravesar, se perdería la capacidad de deformación plástica y el cristal se volvería frágil. Por tanto, para tener deformación plástica, tiene que ir aumentando la densidad de dislocaciones (lo que se demostrará matemáticamente en el apartado 4.2.7.a).

El gran aumento de dislocaciones que tiene lugar durante la deformación plástica queda de manifiesto cuando se comparan la densidad lineal de dislocaciones (longitud total de líneas de dislocación

http://fullengineeringbook.blogspot.com 131 of 503.

dividida por el volumen del cristal) típica en un cristal recocido, en torno a $10^4 - 10^6$ mm/mm^3 (es decir, próximo a 10^5 mm de línea de dislocación por cada mm^3 de material), y tras la deformación plástica, donde pueden alcanzarse densidades de 10^{10} mm/mm^3.

Ese aumento en la densidad lineal de dislocaciones supone, o bien aumentar el número de dislocaciones, o bien aumentar la longitud de las ya existentes, y se produce porque durante los procesos de deformación plástica actúan una serie de ***mecanismos de multiplicación de dislocaciones***, principalmente las fuentes de Frank-Read (con un punto de anclaje o con dos puntos de anclaje), el deslizamiento cruzado múltiple y, en ciertas ocasiones, emisión de dislocaciones desde los bordes de grano y de subgrano.

Primer mecanismo: fuente de Frank-Read con un punto de anclaje

Cuando una dislocación queda enganchada en un punto, al actuar sobre ella una cierta tensión de cizalladura efectiva en la dirección del vector de Burgers, por efecto de dicha tensión puede aumentar su longitud, ir girando alrededor del punto de anclaje y tomar forma de espiral.

En la Figura 4.35, la rama de dislocación BC (anclada en el punto B) gira en su plano y produce un cizallamiento igual a **b**. Pero una vez que se ha producido esa deformación permanente, la dislocación continúa en el plano de deslizamiento, y puede volver a girar, cizallando de nuevo el plano. Si la dislocación gira n veces, producirá un cizallamiento n · **b**.

En realidad, en este mecanismo no cambia el número de dislocaciones, aunque sí aumenta la longitud total de dislocación, y cuando la dislocación gira 10 o 20 veces, el resultado es el mismo que si hubieran actuado 10 o 20 dislocaciones. El mecanismo finalmente se agota, debido a la fuerza de repulsión que aparece entre las distintas ramas de espiral que se van formando.

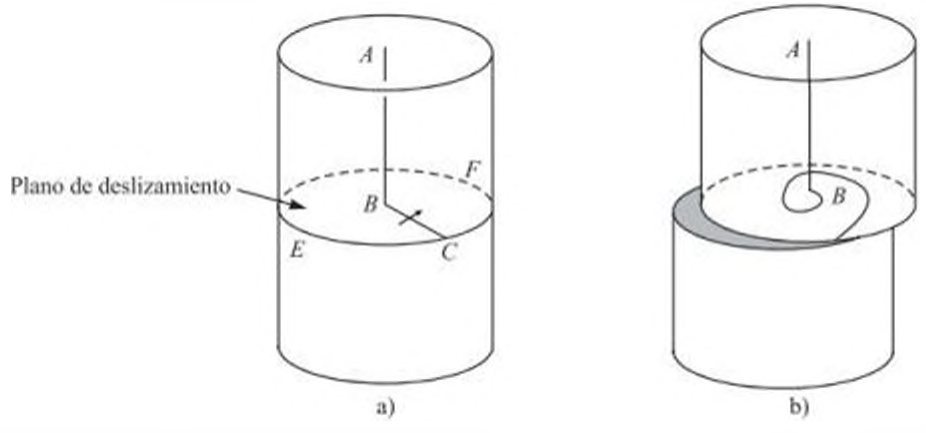


Figura 4.35. Fuente de Frank-Read con un punto de anclaje. a) Rama de dislocación BC anclada en un punto B. b) La dislocación avanza por su plano de deslizamiento y se curva formando una espiral, aumentando su longitud y cizallando el plano cristalino.

Segundo mecanismo: fuente de Frank-Read con dos puntos de anclaje

Esta fuente de dislocaciones actúa cuando una dislocación se halla enganchada en dos puntos en su plano de deslizamiento. Será en ese mismo plano en el que tenga lugar la multiplicación de dislocaciones.

Si la dislocación posee dos puntos inmóviles A y B (Figura 4.36), al ir aumentando la tensión efectiva de cizalladura, τ_{RSS}, la línea de dislocación se curvará progresivamente. El radio de curvatura depende de la tensión efectiva que esté actuando, disminuyendo el radio según se deduce de la

Ecuación (4.19), es decir, $R = \alpha Gb/\tau_{RSS}$. Si la distancia entre los dos puntos anclados es igual a L, el radio de curvatura mínimo ($L/2$) se obtendría con una tensión crítica:

$$\tau_{cr} = \frac{2\alpha Gb}{L} \tag{4.22}$$

Cuando la fuerza que actúa sobre la dislocación, $\tau_{RSS} \cdot b$, es capaz de curvar la dislocación hasta un radio $L/2$, es decir, cuando la tensión efectiva de cizalladura es mayor que esa tensión crítica, la situación se hace inestable y se activa la fuente de Frank-Read (Figura 4.36.c).

Al hacerse inestable la dislocación, aparecen dos ramas de dislocación, *m* y *n*, paralelas, situadas en el mismo plano, del mismo tipo y con sentidos opuestos, por lo que se atraen y se aniquilan (ya que poseen el mismo vector de Burgers). Como consecuencia, se forma un bucle cerrado de dislocación alrededor de la fuente de Frank-Read, regenerándose el segmento inicial. El segmento de dislocación anclado puede continuar emitiendo dislocaciones mientras la tensión efectiva sobre la fuente sea superior a la crítica. Hay una multiplicación efectiva de dislocaciones, aumentando tanto el número total de dislocaciones, como la longitud total dentro del material. Cuando la tensión que actúa sobre la fuente sea inferior a la crítica, el bucle dejará de emitir dislocaciones.

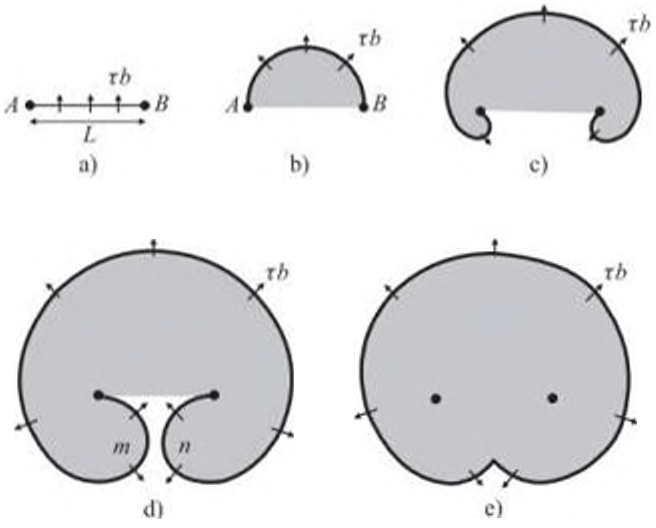


Figura 4.36. Fuente de Frank-Read con dos puntos de anclaje. a) Una dislocación queda anclada en dos puntos; b) se curva bajo la acción de una tensión de cizalladura en su plano; c) se hace inestable; d) se anulan las dos ramas paralelas de dislocación m – n; e) finalmente se emite un bucle de dislocación y se regenera la fuente.

Tercer mecanismo: deslizamiento cruzado múltiple

Las dislocaciones helicoidales pueden cambiar de plano y realizar deslizamiento cruzado. Pero no es necesario que toda la dislocación cambie de plano, sino que solo suele hacerlo aquel segmento de dislocación que se vea obligado a sortear algún obstáculo.

Al cambiar de plano, las dislocaciones aumentan su longitud y favorecen el deslizamiento por planos paralelos, de forma que, aunque se trate de una única dislocación, va cizallando varios planos a la vez (como si estuvieran actuando varias dislocaciones al mismo tiempo por planos paralelos). Además, si solo hace deslizamiento cruzado un segmento de dislocación helicoidal, las ramas laterales pueden quedar inmóviles, dando lugar a la aparición de una fuente de Frank-Read (Figura 4.37).

http://fullengineeringbook.blogspot.com 133 of 503.

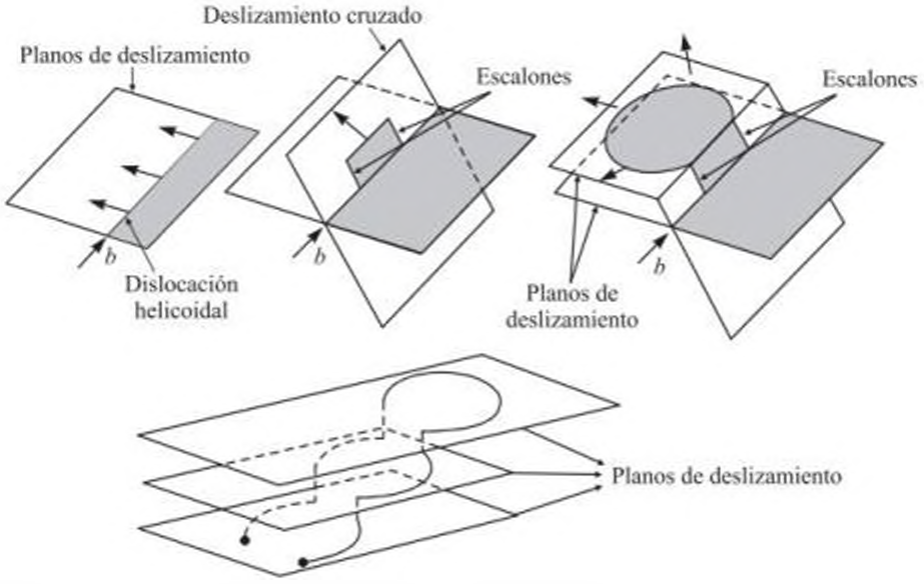


Figura 4.37. Deslizamiento cruzado múltiple de dislocaciones helicoidales.

4.2.6.c. Algunas consecuencias de la multiplicación de dislocaciones

El movimiento y multiplicación de las dislocaciones dentro de una red cristalina favorece la aparición de bucles de dislocación, además de incrementar el número de dislocaciones que se mueven a través del plano cristalino en el que actúa la fuente; estas dislocaciones pueden acumularse delante de los obstáculos, formando apilamientos de dislocaciones.

Bucles de dislocación

En el mecanismo de Frank-Read con dos puntos de anclaje se produce emisión de bucles de dislocación por parte de la fuente. Hay que recordar que, como el vector de Burgers es constante para toda la línea de dislocación, y la dislocación va cambiando de dirección, también varía el carácter de la dislocación de un punto a otro, pudiendo ser de arista, helicoidal o mixta en cada punto en función del ángulo que forme con **b**. Además, en un bucle de dislocación, el plano de deslizamiento es único, y la línea del bucle separa la zona del plano cristalino que ya ha deslizado de la que no lo ha hecho aún.

Para que la línea del bucle avance, será preciso aplicar tensiones de cizalladura en la dirección del vector de Burgers, por encima del valor crítico correspondiente, con lo cual el bucle avanzará en todas direcciones, perpendicularmente a la línea en cada punto (Figura 4.36.e), barriendo todo el plano cristalino hasta producir el cizallamiento del cristal según el vector **b**. Además, algunas zonas del bucle podrán hacer deslizamiento cruzado y otras no, por lo que en ocasiones el bucle de dislocación se puede extender simultáneamente por varios planos.

La formación de bucles de dislocación no es exclusiva de las fuentes de Frank-Read con dos puntos de anclaje. Los bucles pueden formarse por acumulación de un exceso de vacantes en un plano cristalino (por ejemplo, tras un enfriamiento rápido). También pueden formarse durante la deformación plástica, si hay coalescencia de las vacantes que van generando los escalones. Finalmente, pueden formarse bucles alrededor de obstáculos impenetrables mediante el mecanismo de Orowan (véase el Capítulo 7, apartado 7.5.3).

http://fullengineeringbook.blogspot.com 134 of 503.

Apilamiento de dislocaciones

Cuando una fuente emite dislocaciones en su plano de deslizamiento, las dislocaciones avanzan hasta que encuentran un obstáculo que no puedan atravesar, como un borde de grano o una partícula, y el resultado final es la formación de un apilamiento de n dislocaciones delante del obstáculo (Figura 4.38).

Como todas las dislocaciones están en el mismo plano, son del mismo tipo y del mismo signo, aparece una interacción repulsiva entre todas ellas. Las dislocaciones buscarán situarse en posiciones en las que se anulen las interacciones atractivas y repulsivas, y como resultado se disponen con un espaciado de equilibrio, que no es constante, sino que se hallarán más próximas entre sí las más cercanas al obstáculo.

El apilamiento ejerce una tensión sobre el obstáculo que será proporcional al número de dislocaciones acumuladas frente a él, n. Si τ_{RSS} es la tensión efectiva de cizalladura que actúa sobre el plano, la tensión en el frente del apilamiento se obtiene como $\tau_0 = n \cdot \tau_{RSS}$. En el frente del apilamiento actúa una tensión tanto mayor cuanto mayor es el número de dislocaciones apiladas frente al obstáculo.

El hecho de que las dislocaciones puedan acumularse frente a obstáculos y provocar a su alrededor la aparición de grandes campos de tensiones tiene gran repercusión en el comportamiento de los materiales cristalinos. Por ejemplo, explica por qué al deformar un policristal la tensión que hay que aplicar aumenta a medida que disminuye el tamaño de grano del material, o por qué un material con un gran tamaño de grano puede presentar problemas de ductilidad y tenacidad, como se verá en el apartado 7.1.2.

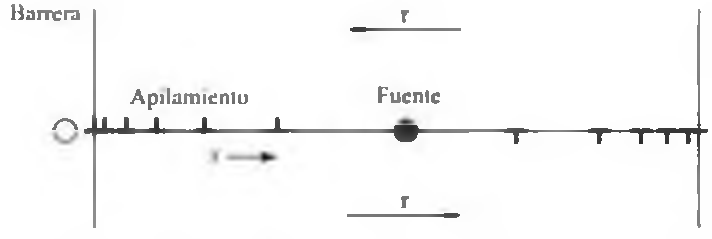


Figura 4.38. Apilamiento de dislocaciones, emitidas por una fuente, frente a un obstáculo o barrera impenetrable.

4.2.7. Deformación plástica producida por movimiento de dislocaciones

Como se ha venido indicando a lo largo del capítulo, el movimiento de las dislocaciones, generalmente bajo la influencia de una carga aplicada externamente, da como resultado una deformación plástica, que se suma a la deformación elástica. Puede decirse entonces que la deformación plástica en los materiales cristalinos, a baja temperatura, tiene su origen fundamentalmente en el movimiento de dislocaciones a través de la red.

No es sencillo determinar la relación entre la deformación plástica y la tensión aplicada, ya que depende de factores como la temperatura, la velocidad de aplicación de la tensión y, en particular, la microestructura del material. Sí se puede conocer, partiendo de hipótesis sencillas, la relación entre la cantidad de deformación plástica producida y el número de dislocaciones existentes en el interior del cristal. Por otra parte, las dislocaciones no se mueven igual en todas las redes cristalinas, ya que su movimiento depende, por ejemplo, de la existencia o no de planos y direcciones compactas o del tipo de enlace. Analizando la capacidad de deformación plástica en diferentes tipos de materiales y en distintas redes, es posible explicar el comportamiento de una mayoría de materiales cristalinos.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 135 of 503.

4.2.7.a. Relación entre la deformación plástica y la densidad de dislocaciones

Sea un monocristal de dimensiones $h \cdot l \cdot d$, en el que hay N dislocaciones en arista, paralelas al lado l (Figura 4.39). Bajo la acción de una tensión de cizalladura suficiente, aplicada en la dirección de **b**, cada dislocación se desplazará de forma conservativa una distancia x_i en su plano de deslizamiento. Cuando una dislocación barra todo el plano cristalino (es decir, cuando recorra una distancia d), provocará un escalón de deslizamiento igual a b (módulo del vector de Burgers de la dislocación). Por tanto, si una dislocación i recorre una distancia x_i, y dado que el módulo del vector de Burgers es muy pequeño comparado con la dimensión d, producirá un deslizamiento igual a $(x_i \cdot b)/d$.

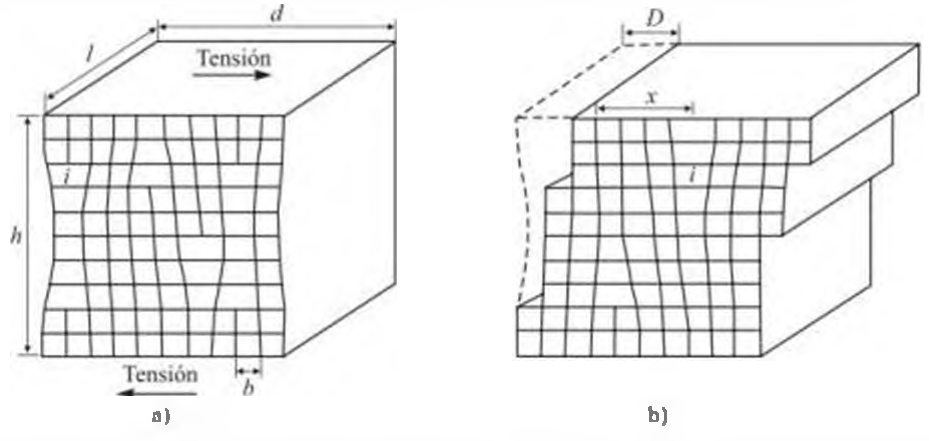


Figura 4.39. a) Dislocaciones en arista sometidas a la acción de una tensión de cizalladura en la dirección de su vector de Burgers; b) desplazamiento producido, D, tras el movimiento de N dislocaciones a través de su plano cristalino.

Si el número de dislocaciones que se mueve es N, el desplazamiento total, D, es igual a la suma del deslizamiento de todas las dislocaciones:

$$D = \frac{b}{d} \sum_{i=1}^{N} x_i \tag{4.23}$$

La distancia media recorrida por las dislocaciones es:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{1}^{N} x_i \tag{4.24}$$

Macroscópicamente, la deformación plástica unitaria a cizalladura se obtiene como $\varepsilon = D/h$. Sustituyendo las expresiones (4.23) y (4.24):

$$\varepsilon = \frac{bN\bar{x}}{dh} \tag{4.25}$$

Multiplicando el numerador y el denominador de esa expresión por la dimensión l, y teniendo en cuenta que el volumen del cristal es $V = d \cdot h \cdot l$:

$$\varepsilon = \frac{bN\bar{x}l}{dhl} = \frac{bN\bar{x}l}{V} \tag{4.26}$$

Denominando ρ a la densidad lineal de dislocaciones (longitud total de líneas de dislocación por unidad de volumen), y sustituyendo en la expresión anterior, se obtiene la expresión que relaciona la deformación macroscópica a cizalladura con la densidad de dislocaciones (ρ):

$$\varepsilon = b \cdot \rho \cdot \bar{x} \tag{4.27}$$

Se deduce que *la deformación plástica es directamente proporcional a la densidad de dislocaciones*. Como el vector de Burgers es constante, y la distancia media recorrida por las dislocaciones está acotada, para poder deformar progresivamente un material en régimen plástico, debe ir aumentando el número de dislocaciones existentes. De ahí la importancia de los mecanismos de multiplicación de dislocaciones, sin los cuales los materiales metálicos no presentarían una ductilidad tan alta como acostumbran. Hay que destacar que la densidad ρ que aparece en la ecuación anterior es la densidad de dislocaciones *móviles*, ya que las dislocaciones que no se mueven no contribuyen a la deformación plástica.

Derivando respecto al tiempo la expresión (4.27), se obtiene una relación entre la velocidad de deformación macroscópica, la densidad de dislocaciones y la velocidad de las dislocaciones:

$$\dot{\varepsilon} = b \cdot \rho \cdot \bar{v} \tag{4.28}$$

donde $\bar{v}$ es la velocidad media de las dislocaciones. A medida que la deformación progresa, las dislocaciones se van frenando, luego su velocidad disminuye, y como b es constante, si se desea mantener constante (o incluso aumentar) la velocidad de deformación, de nuevo es preciso que aumente la densidad de dislocaciones móviles. Por último, hay que destacar que estas relaciones son las mismas para cualquier tipo de dislocación.

4.2.7.b. Sistemas de deslizamiento y capacidad de deformación en monocristales metálicos

Como ya se ha indicado, un sistema de deslizamiento es el conjunto de un plano de deslizamiento y una dirección de deslizamiento contenida en él. Además, los planos de deslizamiento son, normalmente, los más compactos (los de mayor densidad atómica), y la dirección de deslizamiento es, casi siempre, la más compacta, es decir la dirección del plano de deslizamiento en la que los átomos se hallan más próximos entre sí. Por otra parte, resulta evidente que, cuanto mayor sea el número de sistemas de deslizamiento de una red, mayor será la capacidad de deformación plástica de dicha red cristalina. Esto es así porque, si dichos sistemas de deslizamiento poseen orientaciones muy distintas entre sí, será fácil que al aplicar cargas sobre el material, exista una componente de tensión superior al valor crítico umbral al menos para uno de esos sistemas de deslizamiento. También hay que tener en cuenta que, como ya es sabido, cuanto más compactos sean los planos de deslizamiento, menor tensión hace falta para mover dislocaciones por ellos (es decir, menor es τ_{CRSS}), y mayor es también la capacidad de deformación plástica de la red.

En el caso de metales con ***red cúbica centrada en las caras*** (FCC), el deslizamiento de los átomos tiene lugar sobre los planos compactos {111} en direcciones compactas <110>. Como la familia de planos {111} está compuesta por cuatro planos, y cada uno de ellos contiene tres direcciones de la familia <110>, esta red posee en total 12 sistemas de deslizamiento {111}<110>. En esta red existen muchos sistemas de deslizamiento con diferente orientación. Como además, por la alta compacidad, la tensión crítica efectiva de cizalladura τ_{CRSS} es muy baja, la red cúbica centrada en las caras es muy deformable y los metales que cristalizan en esta red poseen, en general, gran plasticidad.

En los metales que cristalizan en una ***red cúbica centrada en el cuerpo*** (BCC), el deslizamiento tiene lugar en la dirección correspondiente a la diagonal del cubo, que es compacta, y que corresponde a la familia <111>. No existen planos compactos, por lo que las dislocaciones deslizan sobre planos que contengan a las direcciones <111>. Las posibles familias de planos de deslizamiento son las correspondientes a {112}, {110} y {123}. Los planos concretos por los que se producirá el avance de la dislocación dependen del metal y de la temperatura (normalmente el sistema {110} prevalece a baja

http://fullengineeringbook.blogspot.com 137 of 503.

temperatura), y según el sistema de planos elegido podrá haber entre 12 y 24 sistemas de deslizamiento (véase la Tabla 4.2). También pueden actuar varios sistemas de planos simultáneamente. Por otra parte, como no son planos compactos, τ_{CRSS} es mayor que en la red cúbica centrada en las caras, lo que implica que la carga a aplicar para deformar habrá de ser mayor en el caso de la red cúbica centrada en el cuerpo. Pero como hay muchos sistemas de deslizamiento, dicha red cúbica centrada en el cuerpo posee bastante capacidad de deformación plástica, aunque menos que la FCC.

Si el metal cristaliza en una ***red hexagonal***, el deslizamiento se producirá según las direcciones compactas (aristas del hexágono de la base de la celdilla unidad): $<11\bar{2}0>$, mientras que los planos de deslizamiento que actúen dependerán de la relación *c/a* (siendo *c* la altura de la celdilla hexagonal y *a* la arista del hexágono).

Así, para $c/a > 1.63$ (Cd, Zn), los planos basales son compactos y están muy espaciados, por lo que las dislocaciones deslizan con facilidad por esos planos, de la familia {0002}. Existe un sistema de planos, con 3 direcciones compactas contenidas en él, luego estos materiales solo tienen 3 sistemas de deslizamiento posibles. Aunque se trata de planos compactos y por tanto la tensión para mover dislocaciones por esos planos es muy baja, debido al bajo número de sistemas de deslizamiento estos cristales presentarán fragilidad intrínseca.

Para $c/a = 1{,}63$ (Mg) el deslizamiento a temperatura ambiente se produce por los planos basales, por lo que la capacidad de deformación plástica en esas condiciones es muy baja. A alta temperatura también puede producirse movimiento de dislocaciones por los planos piramidales, $\{10\bar{1}1\}$. De este modo se tienen seis sistemas de deslizamiento más, pero la tensión crítica para mover dislocaciones es mucho mayor, por lo que la deformación sigue dificultada.

Para $c/a < 1{,}63$ (Ti), los planos basales no son compactos, y aumenta la tensión necesaria para hacer avanzar dislocaciones por ellos. A temperatura ambiente las dislocaciones deslizarán, además de por los planos basales, por los planos prismáticos, $\{10\bar{1}0\}$, mientras que a mayor temperatura lo harán también por los piramidales, $\{10\bar{1}1\}$. Hay más sistemas de deslizamiento involucrados en el movimiento de las dislocaciones que en los dos casos anteriores, lo que le proporciona una cierta capacidad de deformación plástica, pero la tensión necesaria para mover las dislocaciones, τ_{CRSS}, es muy alta.

Aunque este análisis no es completo, puesto que hay otros muchos factores que pueden afectar a la capacidad de deformación plástica (por ejemplo, la forma y distribución del núcleo de las dislocaciones, véase el apartado 4.2.8), la conclusión final es que en la redes hexagonales hay muchos menos sistemas de deslizamiento que en las otras dos redes, y además la mayoría requieren una alta τ_{CRSS}. En consecuencia, las redes hexagonales son redes con menor capacidad de deformación plástica que la cúbica centrada en las caras o la cúbica centrada en el cuerpo, y tienden a ser frágiles.

Tabla 4.2. Sistemas de deslizamiento para las principales redes metálicas.

Estructura	Ejemplos	Plano de deslizamiento	Dirección de deslizamiento	Número de sistemas de deslizamiento
FCC	Al, Cu, Ni, Fe − γ	{111}	<110>	4 × 3 = 12
BCC	Fe − α, Mo, W	{110}	<111>	6 × 2 = 12
		{211}	<111>	12 × 1 = 12
		{321}	<111>	24 × 1 = 24
Hexagonal	Mg, Ti, Zn, Be	{0002}	$<11\bar{2}0>$	1 × 3 = 3
		$\{10\bar{1}0\}$	$<11\bar{2}0>$	3 × 1 = 3
		$\{10\bar{1}1\}$	$<11\bar{2}0>$	6 × 1 = 6

http://fullengineeringbook.blogspot.com 138 of 503.

4.2.8. Núcleo de las dislocaciones

Tal como se comentó en el apartado 4.2.2, la presencia de una dislocación en un cristal hace que los átomos cercanos se desplacen de sus posiciones de equilibrio para acoplar la distorsión que introduce la dislocación. La zona más distorsionada en torno a la dislocación, en la que no puede aplicarse la elasticidad lineal, recibe el nombre de **núcleo de la dislocación**.

El núcleo de una dislocación se caracteriza mediante el ***ancho de la dislocación***, w, que es una estimación del tamaño del núcleo de la dislocación. El ancho de la dislocación es la distancia, a ambos lados de la dislocación, en la que los átomos se hallan desplazados de su posición de equilibrio, una cantidad mayor o igual a $b/2$ (siendo b el módulo del vector de Burgers).

En la Figura 4.40 se muestran los diferentes tipos de núcleos de dislocación en función del ancho de los mismos. Si el acoplamiento de la distorsión en torno a la dislocación es muy brusco, es decir, si la dislocación introduce una fuerte distorsión, muy localizada, el ancho de la dislocación, w, será pequeño, y se dice que se trata de una *dislocación estrecha*. Si la distorsión producida por la dislocación se reparte en una zona relativamente amplia, el ancho será grande, hablándose en este caso de *dislocaciones anchas*. Lo interesante de este estudio es que se precisa menos tensión para hacer deslizar una dislocación de núcleo ancho y planar (contenido en un plano). El ancho de las dislocaciones depende del tipo de enlace (cuanto más fuerte sea el enlace, más estrecho será el núcleo de la dislocación y será necesaria una mayor τ_{CRSS} para moverla), la estructura cristalina (es decir, el tipo de red) e incluso de la posibilidad de disociarse. Si una dislocación está disociada en dos dislocaciones parciales (véase el apartado 4.2.9.a), se reparte más la distorsión, y es más fácil moverlas.

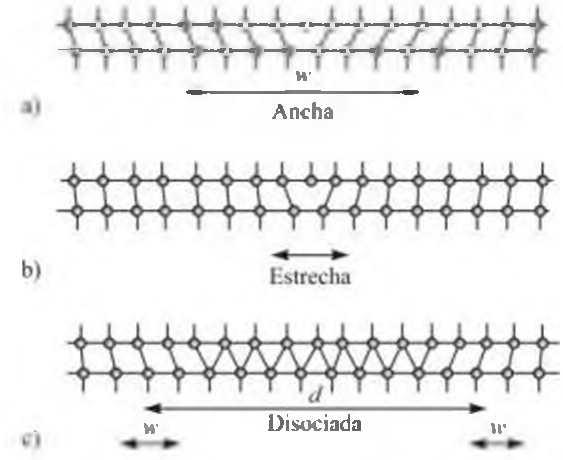


Figura 4.40. Ancho de una dislocación en una dislocación a) ancha; b) estrecha; c) disociada en parciales.

4.2.9. Dislocaciones en redes metálicas

4.2.9.a. Definiciones

Antes de abordar el estudio particular de las dislocaciones en las principales redes metálicas, es preciso introducir algunos conceptos nuevos no vistos hasta este momento, como son los de dislocación perfecta y dislocación parcial, o los defectos de apilamiento.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 139 of 503.

Dislocaciones perfectas y dislocaciones parciales

Una *dislocación perfecta* es aquella dislocación que lleva los átomos de una posición de equilibrio a otra posición de equilibrio. Al ir avanzando por la red, deja detrás de ella una red perfecta. Una *dislocación parcial* es aquella que lleva los átomos de la red de una posición de equilibrio a otra de no equilibrio en esa red, o de una posición de no equilibrio a una posición de equilibrio de la red.

Defectos de apilamiento

En el Capítulo 3, apartado 3.5 se vio que las redes cristalinas pueden describirse mediante el apilamiento de planos cristalinos idénticos, de acuerdo con una determinada secuencia regular. Así, la red cúbica centrada en las caras se obtenía apilando planos compactos con una secuencia ABCABC..., la red hexagonal compacta, apilando también planos compactos según la secuencia ABAB..., y la red cúbica centrada en el cuerpo, mediante el apilamiento de planos no compactos en una secuencia del tipo ABAB...

Un ***defecto de apilamiento*** es un error en la secuencia de apilamiento de un plano cristalino o de una porción del mismo. Como el hecho de que un material cristalice en una determinada red es una cuestión de estabilidad del sistema (cristaliza en aquella red en la que la disposición atómica minimice la energía libre), los defectos de apilamiento son *defectos de superficie*, menos estables porque destruyen la perfección de la red original, que llevan asociada una energía por unidad de superficie γ_{ap}. Es más fácil que se produzcan defectos de apilamiento en redes compactas, sobre planos compactos. Hay dos tipos de defectos de apilamiento: intrínsecos y extrínsecos.

La eliminación de un plano supone la existencia de un *defecto intrínseco* (que podría formarse, por ejemplo, por la acumulación de vacantes en un plano de la red). En una red cúbica centrada en las caras, la eliminación de un plano A entre dos planos de tipo B y C, daría lugar a una secuencia errónea del tipo ABCABCBCABC...

Por otra parte, la inserción de un plano o de una porción de plano, entre dos planos cristalinos de la red, produce la aparición de un *defecto extrínseco* (por ejemplo, por acumulación de autointersticiales). Igual que en el caso anterior, en una red cúbica centrada en las caras la inserción de un plano tipo B entre dos planos A y C conduciría a una secuencia de apilamiento ABCABCBABC...

4.2.9.b. Dislocaciones en redes cúbicas centradas en las caras

A la vista de lo estudiado hasta este momento, en una red cúbica centrada en las caras la deformación plástica se produciría, teóricamente, por el deslizamiento de dislocaciones perfectas en sistemas de deslizamiento del tipo {111}<110>, con vectores 1/2<110> (vector $\mathbf{b}_1$ en la Figura 4.41.a), correspondientes a direcciones compactas, que harían saltar a los átomos de una posición de equilibrio en su plano (posición B), hasta la siguiente posición de equilibrio (B).

A la vista de la figura, si el salto de un átomo situado sobre el plano A (perteneciente a la familia {111}), desde la posición B hasta la siguiente posición B se produjera en dos pasos, primero de B a C (vector $\mathbf{b}_2$) y después de C a B (vector $\mathbf{b}_3$), rodeando el átomo A en lugar de superarlo por encima en único paso, el resultado final sería el mismo, pero se habría realizado mediante el avance de dos dislocaciones parciales. Para que esto suceda, la dislocación perfecta tendría que haberse disociado en dos parciales.

La condición para que una dislocación se disociara en otras (apartado 4.2.4.b) era que la suma de los vectores de Burgers de las dislocaciones parciales sea igual al vector de Burgers de la dislocación perfecta original, siempre, naturalmente, que la situación sea energéticamente favorable. En las redes FCC, las dislocaciones parciales reciben el nombre de dislocaciones parciales de Shockley, y pertenecen a la familia de direcciones <211>. Un ejemplo de disociación en dos parciales de Shockley podría ser (llamando a al parámetro de red de la celdilla unidad) el siguiente:

$$a/2\ [110] \rightarrow a/6\ [2\bar{1}1] + a/6\ [\bar{1}2\bar{1}]$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 140 of 503.

Dado que la energía elástica asociada a una dislocación, E_{El}, es proporcional al producto Gb^2, puede determinarse de forma aproximada la energía asociada a una dislocación perfecta ($a^2/2$), que resulta ser mayor que la suma de la energía asociada a las dos parciales de Shockley correspondientes ($a^2/6 + a^2/6$). Además, la disociación se produce tanto en dislocaciones de arista, como helicoidales o mixtas. Se deduce, por tanto, que la disociación es energéticamente favorable, y en las redes cúbicas centradas en las caras la deformación se producirá por el movimiento de dislocaciones parciales en planos del tipo (111). En la realidad no hay dislocaciones perfectas.

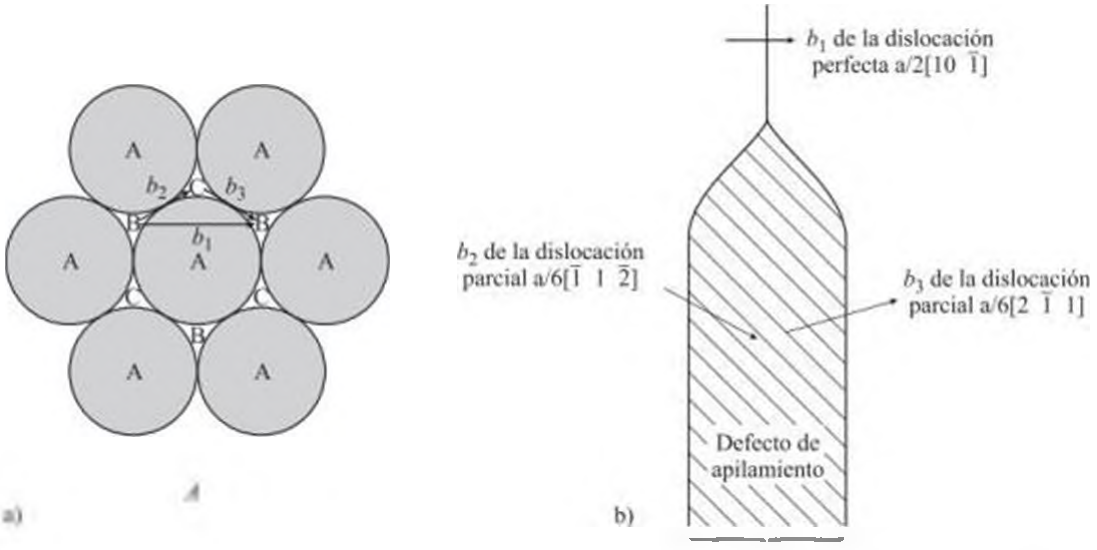


Figura 4.41. a) Disociación de una dislocación perfecta en dos dislocaciones parciales en una red cúbica centrada en las caras; b) creación de un defecto de apilamiento entre las dos parciales de Shockley.

Por otra parte, al igual que en la red cúbica simple una dislocación en arista correspondía a un semiplano extra introducido en la red cristalina, en la red cúbica centrada en las caras una dislocación en arista puede verse como dos semiplanos extra del tipo {110}.

Las dos dislocaciones parciales en una red cúbica centrada en las caras estarán situadas en el mismo plano (que además coincide con el plano de deslizamiento de la dislocación perfecta original), son del mismo tipo y del mismo signo, por lo que aparece entre ellas una fuerza de repulsión que tiende a separarlas. Cuando esto sucede, se forma entre ambas un defecto de apilamiento (Figura 3.41.b), que aumenta la energía libre del cristal. Ese defecto de apilamiento presenta una secuencia de apilamiento de planos compactos del tipo ABAB, es decir, se trata de una porción de red hexagonal compacta dentro de la red FCC original, lo que supone una zona de mayor energía que el resto del cristal, por lo que el material tiende a eliminarla.

En consecuencia, entre las dos dislocaciones parciales aparece una fuerza de atracción para reducir la superficie de defecto de apilamiento (que es una zona inestable). Como resultado de la acción de esta fuerza de atracción y de la fuerza repulsiva que tiende a separarlas, las dislocaciones parciales avanzan manteniendo entre ellas una distancia de equilibrio, d (Figura 4.42), que viene dada por la expresión:

$$d \approx \frac{Gb^2}{4\pi\gamma_{SF}} \tag{4.29}$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 141 of 503.

Cuanto mayor sea la energía asociada al defecto de apilamiento por unidad de superficie, γ_{SF}, menor es la distancia entre parciales, lo que resulta lógico, ya que si el defecto introduce mucha energía por unidad de área, el material tratará de que dicha área sea lo menor posible.

Por tanto, durante la deformación plástica, las dislocaciones parciales se moverán bajo la acción de tensiones de cizalladura en su plano. A medida que la primera dislocación parcial avanza por su plano, deja tras de sí un defecto de apilamiento (una porción de red hexagonal compacta). Cuando pasa la segunda dislocación parcial, se restablece la red cúbica centrada en las caras, desapareciendo el defecto de apilamiento, y el resultado es el mismo que si hubiera avanzado una única dislocación perfecta. Si las dos dislocaciones parciales llegan a la superficie del cristal, producirán un escalón de deslizamiento $\mathbf{b}_1$ (vector de Burgers de la dislocación perfecta original).

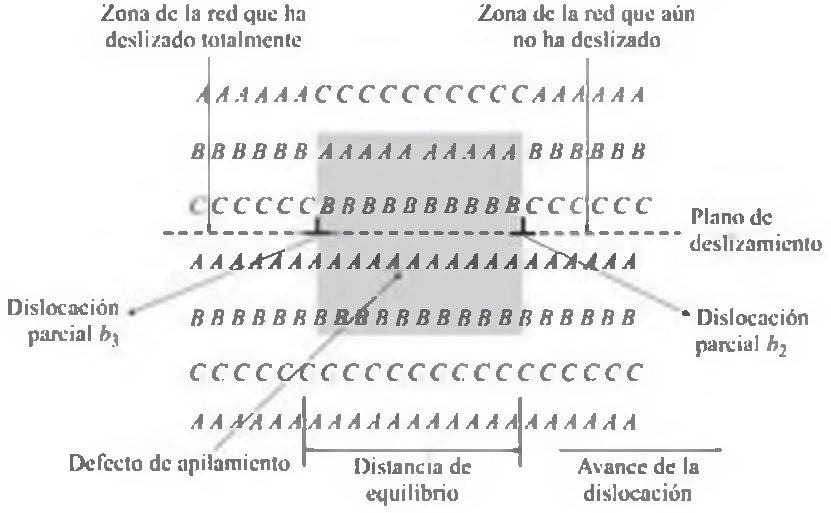


Figura 4.42. Las parciales de Shockley en una red FCC deslizan por la red cristalina manteniendo una distancia de equilibrio y dejando entre ellas un defecto en la secuencia de apilamiento (porción de red HCP dentro de la FCC).

El hecho de que en las redes cúbicas centradas en las caras las dislocaciones se hallen disociadas y su distancia de equilibrio dependa de la energía asociada al defecto de apilamiento por unidad de superficie ayuda a explicar la diferencia de comportamiento observada entre diferentes metales con red cúbica centrada en las caras, que a priori deberían presentar una excelente capacidad de deformación plástica (apartado 4.2.7.b). La explicación se basa en el hecho de que, para poder superar un obstáculo y seguir avanzando (por ejemplo, por deslizamiento cruzado), o cuando se produzca la intersección con otras dislocaciones (para formar codos o escalones), las dislocaciones disociadas deben recombinarse primero en una sola dislocación perfecta, y solo entonces podrá realizar esos procesos (una vez superados los obstáculos, volverá a disociarse en dos parciales y continuarán su avance manteniendo la distancia de equilibrio). Esto significa que, en dislocaciones disociadas, mientras se muevan por su plano de deslizamiento necesitan una tensión pequeña para ir avanzando, pero cuando haya que superar obstáculos habrá que aplicar una tensión adicional desde el exterior para acercar las dos dislocaciones parciales y que se recombinen. Es decir, que para producir el mismo nivel de deformación plástica habrá que aplicar una tensión mayor si las dislocaciones se disocian, y por tanto hay un endurecimiento adicional, tanto mayor cuanto mayor sea la distancia entre parciales (pues habrá que aplicar una mayor tensión para acercarlas).

En la Tabla 4.3 se muestra la energía asociada al defecto de apilamiento, en mJ/m^2, de diversos metales cúbicos centrados en las caras. Como puede verse, dicha energía es muy diferente para todos ellos, y también lo será la distancia entre parciales. En un metal cúbico centrado en las caras como en la plata las dislocaciones

http://fullengineeringbook.blogspot.com 142 of 503.

parciales estarán mucho más separadas que el aluminio, lo que dificulta el avance de dichas dislocaciones parciales a través de los obstáculos de la red y requiere aplicar una mayor tensión para deformar.

Tabla 4.3. Energía asociada al defecto de apilamiento, γSF (mJ/m^2), para diferentes metales con red cúbica centrada en las caras.

Energía del defecto de apilamiento de distintos metales FCC (mJ/m^2)								
Ag	Al	Au	Cu	Ni	Pd	Pt	Rh	Ir
16	166	32	45	125	180	322	750	300

En el apartado 7.3.1 del Capítulo 7 se comentará que, en el caso de una aleación con soluto disuelto en el interior de la red, el soluto tiende a segregarse (acumularse) a la zona de defecto de apilamiento, porque de esa manera la situación se hace más estable, y disminuye la energía de defecto de apilamiento por unidad de superficie. Si baja la energía, las dislocaciones parciales estarán más separadas, y será necesaria una mayor tensión para recombinarlas para que puedan superar los obstáculos y seguir avanzando produciendo deformación plástica. En consecuencia, el soluto disuelto producirá un endurecimiento adicional por este mecanismo.

4.2.9.c. Dislocaciones en redes cúbicas centradas en el cuerpo

En las redes cúbicas centradas en el cuerpo las dislocaciones no se disocian, debido a la altísima energía asociada a los posibles defectos de apilamiento. En estas redes el deslizamiento lo producen dislocaciones perfectas con vector de Burgers del tipo $\boldsymbol{b} = 1/2[111]$, en planos de los sistemas {110}, {112} y {123} (todos ellos contienen alguna dirección de la familia <111> y son los de mayor compacidad dentro de la red). La elección del sistema de planos concreto depende del metal, la orientación del cristal y la temperatura.

En los metales cúbicos centrados en el cuerpo las dislocaciones en arista tienen un núcleo ancho y planar, por lo que se mueven con tensiones bajas. Sin embargo, las dislocaciones helicoidales tienen el núcleo expandido en tres planos formando 120° (Figura 4.43).

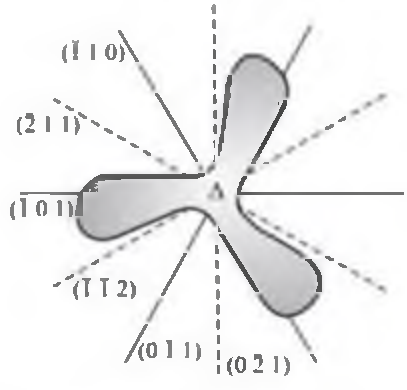


Figura 4.43. Geometría del núcleo de una dislocación helicoidal en una red BCC. La distorsión se halla repartida en tres planos que forman entre sí 120°.

Para mover una dislocación helicoidal, primero hay que aplicar tensión para concentrar la distorsión de los átomos en un único plano, y una vez que el núcleo sea planar, la dislocación podrá avanzar hasta la siguiente posición de equilibrio. Hay que aplicar más tensión para mover dislocaciones helicoidales que dislocaciones de arista (que, en principio, eran las que presentaban más dificultad para avanzar, sobre todo a baja temperatura, por tener un único plano de deslizamiento).

http://fullengineeringbook.blogspot.com 143 of 503.

En la red cúbica centrada en el cuerpo no solo los planos no son compactos, con lo que la tensión crítica de cizalladura ya era mayor que en redes compactas, sino que la tensión precisa para mover dislocaciones es aún mayor debido a la forma del núcleo de las dislocaciones.

Además, como consecuencia de la geometría del núcleo de las dislocaciones helicoidales hay una asimetría de deslizamiento: la tensión necesaria para deformar no es la misma si se aplica en un sentido o en el opuesto.

4.2.9.d. Dislocaciones en estructuras ordenadas

En el caso de materiales metálicos con átomos disueltos en solución sólida por sustitución, lo habitual es que se trate una solución sólida al azar, esto es, dentro de cada celdilla unidad estará sustituido un número diferente de átomos y en diferentes posiciones. Sin embargo, existen materiales con una estructura de ***superred***, y poseen una red cristalina en la que los átomos disueltos ocupan preferentemente unas posiciones determinadas dentro de la celda unidad. La estructura se halla ordenada, como se ve en el ejemplo de la Figura 4.44, correspondiente a la estructura de una partícula ordenada de Ni_3Al (de gran importancia en el refuerzo de superaleaciones base níquel), en la que los átomos de aluminio ocupan preferentemente los vértices de la celdilla FCC, y los átomos de níquel los centros de las caras.

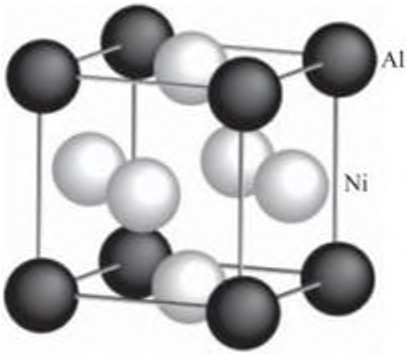


Figura 4.44. Estructura ordenada (superred) del Ni_3Al.

El grado de ordenación depende de la naturaleza de disolvente y soluto (ya que solo se produce para determinadas combinaciones), de la concentración de soluto (es necesario que ambos elementos estén presentes en unas determinadas proporciones) y de la temperatura (hay materiales que pueden estar ordenados a ciertas temperaturas, y con una solución sólida al azar a temperaturas mayores). En cualquier caso, el material opta por la estructura ordenada porque será la situación que minimice la energía del sistema.

En estructuras ordenadas, hay que aumentar la tensión aplicada para producir deformación plástica. Esto es así debido a que el orden es más estable termodinámicamente, y las dislocaciones, en su avance, destruyen ese orden, creando lo que se conoce como un ***límite de antifase*** (APB, *anti-phase boundary*). El límite de antifase es por tanto un defecto superficial y corresponde a un plano en el que no se mantiene el orden de la red (la red es perfecta, pero los átomos no están ocupando las posiciones reticulares preferentes de la red ordenada). Por ejemplo, en el caso del Ni_3Al, si avanzara por la red una dislocación perfecta movería el átomo de aluminio de un vértice hasta la posición del átomo de níquel situado en el centro de una cara. El límite de antifase tiene asociada una energía por unidad de superficie γ_{APB}.

El hecho de que una dislocación que avanza por una red ordenada destruya el orden, creando un límite de antifase, obliga a aumentar la tensión para que avance dicha dislocación en comparación con la necesaria en el caso de una solución sólida al azar, puesto que hay que introducir la energía adicional correspondiente a la creación de ese defecto superficial. El paso de una segunda dislocación restauraría el orden, lo que implica que hay una tendencia a que las dislocaciones avancen por parejas,

http://fullengineeringbook.blogspot.com 144 of 503.

constituyendo de este modo *superdislocaciones*. Hay que tener en mente que sobre cada dislocación de la pareja van a actuar dos efectos contrapuestos. Por una parte, aparece una fuerza de repulsión, por hallarse en el mismo plano y ser del mismo tipo y signo. Por otra parte, hay una fuerza de atracción que trata de acercarlas para reducir la superficie del límite de antifase, y por tanto la energía del sistema. En consecuencia, las superdislocaciones en una superred avanzan manteniendo una distancia de equilibrio.

El incremento de tensión necesario para mover dislocaciones, y por tanto para deformar, en una red ordenada crece al aumentar el grado de ordenación y/o la energía por unidad de superficie asociada al límite de antifase.

4.2.10. Dislocaciones en materiales cerámicos

4.2.10.a. Cristales iónicos

En los cristales iónicos, en general, es aplicable toda la teoría de dislocaciones vista hasta el momento, pero con ciertas peculiaridades. En estas redes van a aparecer restricciones adicionales en relación a los planos y direcciones en los que pueden deslizar las dislocaciones debido a consideraciones geométricas y electrostáticas.

En las redes metálicas, al situarse un catión en cada punto reticular, no había diferencias relacionadas con la dirección en la que se movían los átomos al ser alcanzados por la dislocación, y el criterio era simplemente minimizar la energía haciendo que el vector de Burgers fuera lo menor posible: el vector correspondiente a la mínima distancia interatómica. En ocasiones, seleccionar en una red iónica como vector de Burgers el de mínima distancia entre iones puede implicar el enfrentar iones del mismo tipo a medida que avanza la dislocación. Debido la repulsión que aparece al enfrentar cargas del mismo tipo, los cristales iónicos no deslizarán en esos sistemas, incluso aunque fueran los más compactos.

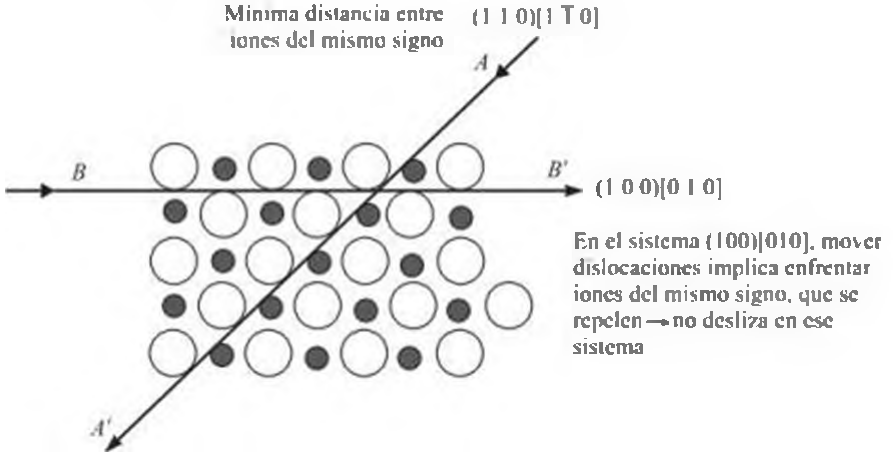


Figura 4.45. Sistemas de deslizamiento en una estructura tipo NaCl.

En las redes iónicas las dislocaciones se moverán en aquellas direcciones en las que la distancia entre dos iones del mismo signo sea mínima (como por ejemplo sucede en la estructura tipo NaCl de la Figura 4.45). Como consecuencia de las restricciones de tipo electrostático, las dislocaciones en una red NaCl no se mueven en planos {100} con vectores de Burgers de la familia <010>, sino en planos {110} con vector de Burgers del tipo <110> (a muy alta temperatura, se ha visto que las dislocaciones también se mueven por planos {100}, pero manteniendo como dirección de deslizamiento una dirección <110>). Al tener que hacer avanzar los átomos en las direcciones de mínima distancia entre iones del mismo signo, aumenta el módulo

http://fullengineeringbook.blogspot.com 145 of 503.

del vector de Burgers, por lo que la energía asociada a las dislocaciones es mayor. En consecuencia, aumentará la tensión necesaria para moverlas, así como la tensión precisa para que interaccionen formando codos y escalones o para se multipliquen. Como además el enlace iónico es mucho más fuerte que el enlace metálico, la tensión crítica a aplicar para mover dislocaciones en redes iónicas es mucho mayor que en redes metálicas.

Hay además otros efectos que pueden contribuir a necesitar aún mayores tensiones para deformar en el caso de redes iónicas. Por ejemplo, en la red NaCl (que es una red FCC), por consideraciones de equilibrio electrostático la dislocación en arista consta de dos semiplanos extra, uno terminado en un anión, y otro terminado en un catión. De ese modo se mantiene la proporción anión-catión y hay equilibrio electrostático, el borde del semiplano extra es neutro. Si por alguna razón se difundiera un catión, por ejemplo, la dislocación quedaría con una carga asociada, y podría interaccionar electrostáticamente con otras dislocaciones (interacciones que pueden ser atractivas o repulsivas, en función del signo asociado a cada dislocación). Los escalones también pueden llevar una carga asociada, y de nuevo habrá interacciones atractivas y repulsivas con otros escalones, lo que hará más difícil moverlos, produciendo un endurecimiento adicional. La conclusión final es que *las redes iónicas tienen menor capacidad de deformación que las redes metálicas.*

4.2.10.b. Cristales covalentes

En los cristales covalentes el enlace es muy fuerte y muy direccional. Esto no ocurría en el enlace metálico o iónico, donde cada átomo o ion puede enlazarse por igual en todas direcciones ya que las cargas electrostáticas poseen simetría esférica. La existencia de una dirección de enlace preferente limita todavía más las posibles direcciones de deslizamiento, dificultando el movimiento de las dislocaciones.

Por otra parte, la tensión mínima necesaria para mover dislocaciones, τ_{CRSS}, es muy alta ya que al tratarse de un enlace muy fuerte es muy difícil romper, mover y reconstruir enlaces.

Los cristales cerámicos son frágiles a baja temperatura. En ellos se produce fractura por propagación de microgrietas sin apreciable movimiento de dislocaciones, debido a que se alcanza antes la tensión de rotura del defecto que τ_{CRSS}.

Como se verá en el apartado siguiente, en los materiales covalentes el valor de τ_{CRSS} disminuye mucho con la temperatura. Sin embargo, para que las dislocaciones se muevan de forma significativa, es preciso generalmente estar a temperaturas por encima de los 1.000 °C. A esas temperaturas puede obtenerse deformación en ciertos monocristales (pero los policristales serán siempre frágiles).

4.2.11. Variación de τ_{CRSS} con la temperatura y la velocidad de deformación

La tensión crítica de cizalladura efectiva, y en consecuencia el límite elástico y la dureza de los materiales cristalinos, varía con diferentes factores, entre ellos, la temperatura y la velocidad a la que tiene lugar el proceso de deformación plástica. Comprender la variación de la tensión crítica de cizalladura con estos parámetros permitiría, por ejemplo, prever el comportamiento en servicio a alta temperatura de una cierta aleación o seleccionar el proceso de conformado más adecuado en función de la influencia de la velocidad de deformación en las propiedades finales del material.

4.2.11.a. Variación de τ_{CRSS} con la temperatura

Para que una dislocación supere un obstáculo que se encuentra en su avance, se le debe comunicar una energía suficiente para vencer la barrera energética que supone la presencia del obstáculo en su camino. Cualquier obstáculo al avance de la dislocación (átomo de soluto, partícula, otra dislocación, el

http://fullengineeringbook.blogspot.com 146 of 503.

borde de grano...) puede modelizarse mediante una curva que represente, en función de la distancia hasta el obstáculo, la fuerza necesaria para hacer que la dislocación se aproxime y finalmente supere dicho obstáculo. El área bajo la curva es una energía, de manera que los obstáculos pueden verse como barreras energéticas a superar por la dislocación.

La energía total de la que dispone la dislocación es la suma de una energía térmica (que aumenta con la temperatura) y una energía mecánica (que depende de la tensión mecánica aplicada). La energía total de la dislocación debe ser mayor que la energía asociada al obstáculo para que pueda avanzar y producir deformación plástica.

En la Figura 4.46.a se ha considerado un obstáculo que opone una resistencia K al avance de la dislocación en función de la distancia (en la Figura 4.46.b se muestra una distribución de energía rectangular, una simplificación de la distribución energética real). Considérese una dislocación que desliza en la dirección x bajo la acción de una tensión de cizalladura efectiva τ^* que produce sobre la dislocación de longitud l una fuerza igual a $\tau^* \cdot b \cdot l$. Para superar la barrera, dada una temperatura y por tanto una determinada energía térmica ya disponible, ΔG^*, la dislocación debe ir de la posición x_1 a la posición x_2. Esto significa que es preciso realizar un trabajo exterior $\tau^* \cdot b \cdot l\,(x_2 - x_1)$ para mover la dislocación.

Al aumentar la temperatura, crece la energía térmica, lo que implica que hace falta menos energía mecánica para que la dislocación supere los obstáculos, y por tanto, menor será la tensión τ^* requerida. Es decir, la tensión crítica efectiva de cizalladura, τ_{CRSS}, será menor. Que disminuya la tensión exterior que hay que aplicar para mover dislocaciones y producir deformación plástica significa que disminuye el límite elástico, y el material se hace más blando.

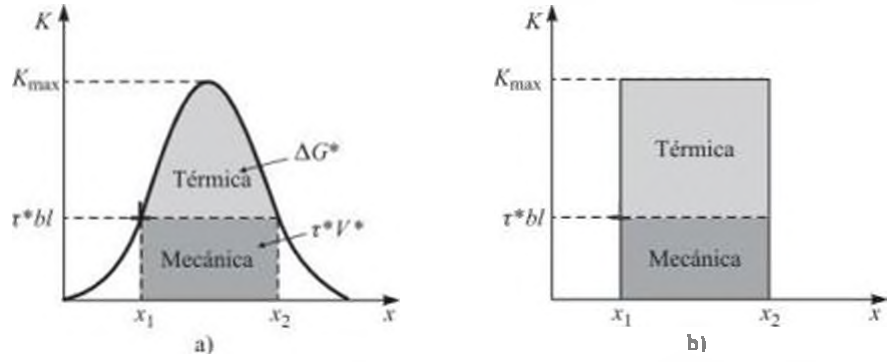


Figura 4.46. Resistencia del obstáculo al avance de la dislocación en función de la distancia. El área bajo la curva es la energía total que ha de comunicarse a la dislocación para superar el obstáculo.

Existen determinados obstáculos que no suponen una barrera energética muy grande, y en este caso existe una temperatura T_c por encima de la cual pueden ser superados solo por activación térmica. Este tipo de obstáculos se denominan *obstáculos de corto alcance*, ya que pueden ser salvados por la dislocación solo por activación térmica. Un ejemplo serían los átomos de soluto. Los *obstáculos de largo alcance* poseen una energía asociada muy grande y no es posible superarlos únicamente aumentando la temperatura. Ejemplos típicos de este tipo de barreras para las dislocaciones son los bordes de grano y algunos tipos de partículas.

Se puede demostrar matemáticamente que la tensión exterior necesaria para producir deformación plástica disminuye a medida que aumenta la temperatura, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\frac{\tau^*(T)}{\tau^*(0)} = 1 - \frac{T}{T_c} \qquad (4.30)$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 147 of 503.

Según la Ecuación (4.30), el cociente entre la tensión mecánica necesaria para mover dislocaciones a una temperatura T dividido por la tensión necesaria en el cero absoluto (cuando no hay energía térmica que contribuya a la deformación plástica), es menor que la unidad, como era de esperar puesto que la temperatura hace disminuir la tensión de cizalladura a aplicar para vencer los obstáculos al avance de las dislocaciones. Por otra parte, no tendría sentido que la temperatura fuera negativa, de manera que, superada la temperatura crítica T_c, la tensión necesaria para deformar ya no sigue disminuyendo, sino que se mantiene constante. Puede asegurarse entonces que la tensión precisa para deformar un material cristalino tendrá una componente térmica, τ^*, que disminuye al aumentar la temperatura, y otra componente atérmica, τ_G, independiente de la temperatura, que se hallan representadas en la Figura 4.47.

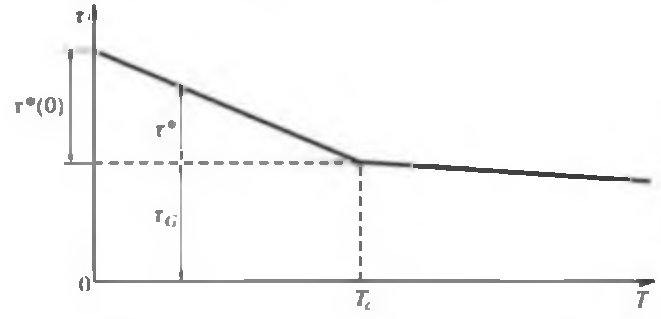


Figura 4.47. Variación de la tensión mecánica necesaria para mover dislocaciones en función de la temperatura. (Fuente: D. Hull & D. J. Bacon, *Introduction to Dislocations*, 4.ª ed., Pergamon, 2001.)

4.2.11.b. Variación de τ_{CRSS} con la velocidad de deformación

Las dislocaciones no se mueven por los planos cristalinos manteniendo una velocidad constante, sino que en realidad avanzan a saltos entre obstáculos. Cuando una dislocación llega frente a un obstáculo, se queda frenada, esperando a que la agitación térmica (que produce una vibración aleatoria de los átomos que se ajusta a la estadística de Boltzmann) haga avanzar los átomos de la zona de la dislocación en la dirección adecuada para ayudar a superar el obstáculo.

Al aumentar la velocidad de deformación se obliga a las dislocaciones a moverse a mayor velocidad (para obtener el mismo nivel de deformación en menos tiempo). De este modo, cada dislocación tendrá menos tiempo para estar parada frente a cada obstáculo, y la probabilidad de que en ese corto espacio de tiempo le llegue una vibración adecuada y suficiente es muy pequeña. Lo cual significa que no hay tiempo suficiente para que pueda existir una importante contribución de la energía térmica, y el obstáculo deberá superarse básicamente con tensión mecánica. Por tanto, habrá que aumentar la tensión exterior aplicada, y el resultado final es un aumento del límite elástico, la dureza y la resistencia del material.

La variación del límite elástico con la temperatura depende, a su vez, de diferentes factores, entre los que pueden señalarse el tipo de enlace o el tipo de red cristalina. Cuando más difícil sea mover dislocaciones a baja temperatura (enlaces de gran fortaleza, redes con pocos planos compactos), mayor efecto tiene el aumento de la temperatura y mayor es la disminución correspondiente de límite elástico. En la Tabla 4.4 se muestra, a modo de resumen, para algunos tipos de materiales y redes cristalinas, cómo es la sensibilidad del límite elástico a la temperatura, así como la forma del núcleo de las dislocaciones y el valor relativo de la tensión crítica de cizalladura efectiva. Puede observarse que, cuanto más estrecho es el núcleo, cuanto mayor sea la fortaleza del enlace, y cuanto menor es el número de planos compactos de la red, mayor es la disminución del límite elástico al subir la temperatura.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 148 of 503.

Tabla 4.4. Variación del límite elástico con la temperatura para las principales redes metálicas.

Material	Ancho de las dislocaciones	τ_{cass}	Variación del límite elástico con la temperatura
Metales FCC	Ancho	Muy pequeña	Pequeña
Metales BCC	Estrecho	Media	Grande (en metales de transición)
Sólidos iónicos	Estrecho	Media	Media a grande
Sólidos covalentes	Muy estrecho	Muy alta	Media a grande

4.3. Defectos bidimensionales: defectos de superficie

Los materiales cristalinos no pueden estar libres de imperfecciones. Existen imperfecciones en el interior de la red cristalina, como es el caso de los defectos puntuales y los defectos lineales (dislocaciones) ya estudiados. Pero también debe considerarse que la cantidad de cualquier material es finita, y que está contenida dentro de alguna superficie frontera. Esta superficie exterior es, en sí misma, una discontinuidad en el apilamiento de los átomos del cristal y supone la existencia de un defecto bidimensional. Los defectos de superficie incluyen cualquier superficie que rodee a una estructura cristalina.

Existen varios ***tipos de defectos de superficie***, aparte de la propia *superficie exterior del cristal*. Algunos de ellos ya se han comentado previamente, como los *bordes de subgrano* (apartado 4.2.5.a), los *defectos de apilamiento* en redes cúbicas centradas en las caras (apartado 4.2.9.b) o *el límite de antifase* en redes ordenadas (apartado 4.2.9.d). Otros, como los *bordes de grano* o las *maclas*, se analizan a continuación.

4.3.1. Superficie cristalina

La superficie exterior de un cristal es algo más sofisticado que el brusco final de la disposición ordenada de los átomos. En primer lugar, la superficie cristalina no se corresponde con planos cristalográficos continuos, sino que presenta escalones e irregularidades, tal como se observa en la Figura 4.48.a. Existen modelos, como el modelo de Hirth-Pound, que estudian la superficie cristalina a partir de complejos sistemas de capas, en lugar de planos atómicos perfectamente planos.

Además, el esquema de la Figura 4.48.b revela que los átomos de la superficie son ligeramente diferentes a los átomos del interior del cristal. Esta situación es el resultado de que el número de coordinación de los átomos de la superficie sea menor que en el caso de los átomos del interior. Como los átomos de la superficie están rodeados por un menor número de átomos, las fuerzas de enlace serán mayores, y los planos atómicos cercanos a la superficie estarán más próximos entre sí. Además, la asimetría de las fuerzas de enlace deforma los átomos de la superficie, que ya no se pueden modelizar como esferas rígidas.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 149 of 503.

Figura 4.48. a) La superficie cristalina no está constituida por planos cristalográficos continuos; b) los átomos de la superficie están más próximos y ligeramente deformados, por la asimetría en las fuerzas de enlace.

4.3.2. Bordes de grano

Los sólidos cristalinos suelen estar formados por una gran cantidad de ***granos cristalinos***, orientados (o no) aleatoriamente y separados por bordes de grano, es decir, son *materiales policristalinos*. Cada grano es un monocristal y contiene o puede contener defectos puntuales o lineales como los que se han descrito hasta ahora. Los granos cristalinos tienen diferente orientación entre sí, de modo que la superficie que los separa, el ***borde de grano*** (también llamado *límite de grano*, *frontera de grano* o *borde de grano de ángulo grande*) es una zona desordenada, con átomos fuera de sus posiciones de equilibrio ya que no pueden ajustarse simultáneamente a las posiciones estables de los granos adyacentes, puesto que no coinciden.

Cuando la diferencia de orientación entre dos granos adyacentes es pequeña (el ángulo girado entre los dos granos es de unos pocos grados), la frontera consiste en un conjunto de dislocaciones en arista y se denomina *borde de subgrano o borde de grano de ángulo pequeño* (véase el apartado 4.2.5.a). Sin embargo, cuando la diferencia de orientación es muy grande, la disposición de los átomos en la zona de frontera es más compleja y varía mucho con el ángulo de desorientación, denominándose en este caso *borde de grano*.

En la mayoría de los bordes de grano los granos contiguos poseen orientaciones arbitrarias, y generalmente muy diferentes, lo que complica la estructura de esa región del material. Una característica importante de la estructura de borde de grano es que la región desordenada es muy estrecha, estando limitada a uno o dos átomos a cada lado del borde de grano. Existen estudios teóricos que tratan de buscar patrones regulares en la estructura desordenada de los bordes de grano a partir del número y posición de algunos átomos en los que las redes de los granos adyacentes sí coinciden, es decir, lo que se conoce como puntos de red coincidentes. Pero lo realmente importante es tener en mente que la energía asociada a los bordes de grano es muy alta, y tanto mayor cuanto mayor sea el ángulo de desorientación relativa entre ambos granos y, por tanto, la distorsión (Figura 4.49). La alta energía asociada al borde de grano (típicamente el doble que la de un borde de subgrano) y la mayor distancia interatómica en ciertos puntos, que debilita las fuerzas de enlace, hace que sea en los bordes de grano donde haya una mayor probabilidad de que se produzcan fenómenos como la difusión (Capítulo 6, apartado 6.1.2) o se dé el comienzo de ciertas transformaciones en estado sólido, como un cambio alotrópico (Capítulo 6, apartado 6.3.2) o un proceso de recristalización (Capítulo 7, apartado 7.2.2.b).

En los materiales policristalinos, en muchas ocasiones es interesante conocer un valor medio del ***tamaño de grano***, puesto que muchas de sus propiedades y características dependen precisamente del tamaño de los granos que lo constituyen. Un ejemplo de esta influencia en las propiedades mecánicas se verá en el Capítulo 7, apartado 7.1.2 y también en el comportamiento en fluencia analizado en el Capítulo 8, apartado 8.3.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 150 of 503.

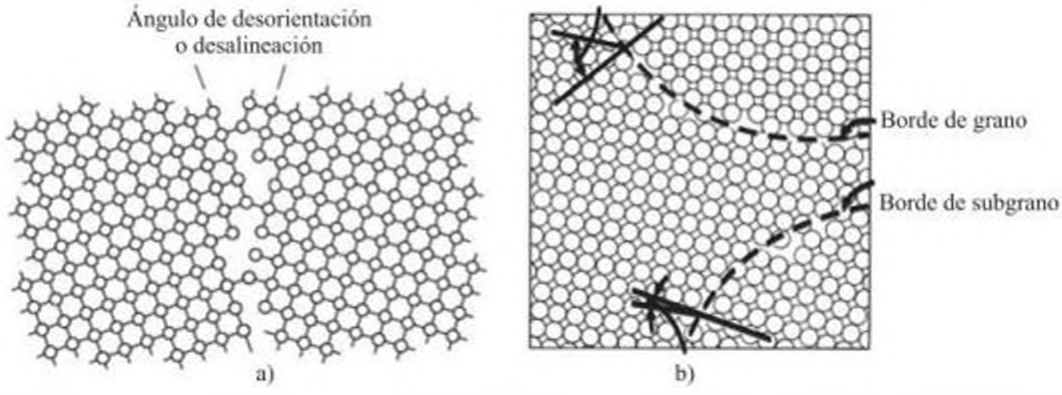


Figura 4.49. a) El ángulo de desorientación entre granos cristalinos adyacentes determina si se trata de b) un borde de grano o un borde de subgrano.

El tamaño de grano puede medirse directamente, en nm, µm o mm, según corresponda, sobre micrografías tomadas en un microscopio óptico o electrónico. Actualmente existen programas informáticos que permiten obtener el valor medio y la varianza del tamaño de grano de forma rápida y precisa.

Otras veces, es preferible trabajar con un índice que represente el tamaño de grano del material. Existen normas que recogen diferentes formas de definir un índice sencillo representativo del tamaño de grano, por ejemplo, la norma ASTM E112, que recoge métodos estándar para determinar el tamaño de grano. Uno de dichos métodos consiste en tomar una micrografía a un cierto número de aumentos (habitualmente 100x) y contar el número de granos que se ven en la imagen, de modo que los granos completos se cuentan como un grano, y los que aparecen cortados cuentan como 1/2. Si N es el número total de granos que se aprecian en la micrografía, el *índice de tamaño de grano*, G, se define entonces como:

$$N = 2^{G-1} \tag{4.31}$$

Cuanto menor es el tamaño de grano de un material, mayor es el índice de tamaño de grano, y viceversa. En la práctica, no es necesario contabilizar los granos que aparecen en la imagen, puesto que las propias normas incluyen esquemas de micrografías tomadas a diferentes aumentos en materiales con diferente tamaño de grano, y el índice de tamaño de grano se determina de manera sencilla por comparación con esas micrografías patrón. Un ejemplo es la norma UNE 7-280-72, para la valoración de tamaños de grano en aceros.

4.3.3. Maclas

Para explicar en qué consiste una macla y por qué constituye un defecto de la estructura cristalina, es preciso describir el fenómeno conocido como maclado.

El ***maclado*** es un proceso homogéneo de cizalladura en el que, de forma casi simultánea, los átomos de una determinada zona del cristal experimentan un mismo desplazamiento en una determinada dirección, η_1, denominada *dirección de maclado*, paralelamente a un plano K_1, conocido como *plano de macla*. En la zona maclada, cada plano cristalino se desplaza, respecto del plano inmediatamente inferior, un valor constante e inferior al espaciado atómico, en la dirección η_1.

Como puede verse en la Figura 4.50, la región maclada mantiene la red original, pero con distinta orientación, es decir, girada respecto a la zona no maclada. En dicha figura se muestra una macla de reflexión, en la que los átomos del cristal original y los de la región maclada son imagen especular

http://fullengineeringbook.blogspot.com 151 of 503.

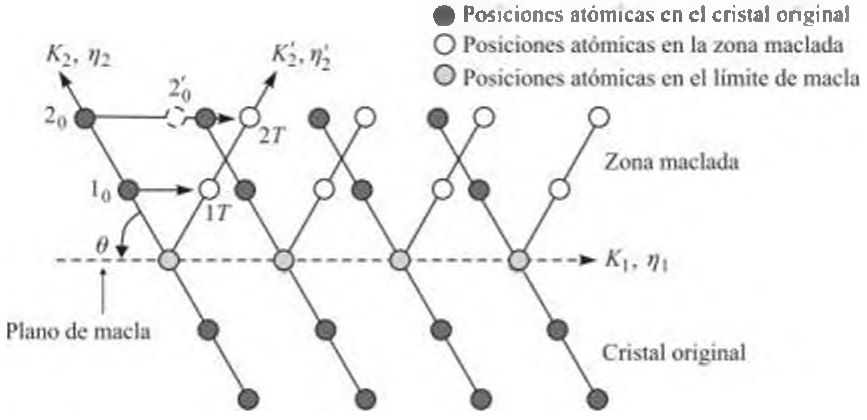


Figura 4.50. Macla de reflexión en una red cristalina.

unos de otros, por reflexión en el *plano de macla*. Las maclas de reflexión son maclas sencillas, pero existen maclas más complejas que se obtienen por rotación de la zona maclada respecto a la original.

Los círculos negros de la Figura 4.50 representan las posiciones de los átomos antes del maclado, y los círculos abiertos las posiciones después del maclado. Los átomos situados por encima de la línea de trazos son imagen especular de los átomos situados por debajo, y por tanto esa línea representa la traza del plano de macla en el plano del papel. La cizalladura de todos los planos es homogénea y paralela al plano de macla. El proceso de maclado se diferencia del deslizamiento convencional de dislocaciones en que en este último mecanismo no hay rotación de la red, y además se producen en la superficie escalones de deslizamiento, que no aparecen en la zona maclada.

La formación de maclas puede producirse por deformación plástica, y es particularmente importante en los metales cúbicos centrados en el cuerpo y hexagonales compactos, así como en muchos cristales no metálicos, y por recocido, como sucede, por ejemplo, en metales cúbicos centrados en las caras.

Las maclas se nuclean en zonas con tensiones elevadas muy localizadas y la deformación producida durante el maclado es tal que todos los planos de la red se deforman (cambian las longitudes y los ángulos dentro de esos planos), excepto dos, el plano de macla K_1 y el plano K_2 de la Figura 4.50, que forma el mismo ángulo θ con el plano de macla antes y después del proceso de maclado. Esta condición, imprescindible en el maclado, exige que se cumpla una condición geométrica para que tenga lugar la deformación por maclado. Para que se regenere la estructura en la zona maclada, pero con diferente orientación, debe cumplirse que la deformación a cizalladura por maclado sea igual a $2\cot g\theta$.

El límite de macla (*twin boundary*), es la superficie que separa la zona maclada de la zona no maclada, y por tanto se trata de un defecto de superficie en la red cristalina. Existen dos tipos de límites de macla (Figura 4.51). En un límite de macla coherente, (línea *ab*), el límite de macla coincide con el plano de macla y la red cristalina original y la zona maclada ajustan perfectamente en la entrecara. Como la distorsión es pequeña en este caso, hay una baja energía asociada. Sin embargo, en un límite de macla incoherente (línea *bc*) no coinciden las redes situadas a ambos lados y la estructura se ajusta mediante la introducción de dislocaciones que tratan de acomodar la distorsión, lo que supone una mayor energía asociada.

Las *maclas de deformación* se forman bajo la acción de una tensión de cizalladura aplicada en la dirección de maclado η_1, paralela al plano de macla K_1. La tensión necesaria para producir maclado es generalmente mayor que la que se precisa para producir deslizamiento de dislocaciones, lo que supone que a temperatura ambiente la deformación casi siempre ocurra por deslizamiento. Si baja la temperatura (o si aumenta la velocidad de deformación), aumenta la tensión necesaria para mover

http://fullengineeringbook.blogspot.com 152 of 503.

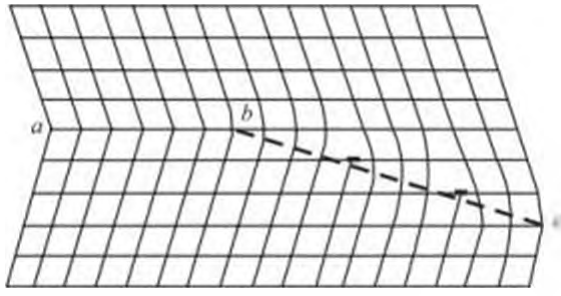


Figura 4.51. Límite de macla coherente (ab) e incoherente (bc).

dislocaciones, mientras que la tensión de maclado casi no varía con la temperatura. Por ello, a baja temperatura el maclado se hace más probable.

En la Figura 4.52 se presenta una micrografía en la que se observan *maclas de recocido* en un policristal cúbico centrado en las caras, concretamente en una superaleación de base níquel. Las maclas son fácilmente distinguibles puesto que en superficie se aprecian como una zona estrecha, con una tonalidad diferente (por tener diferente orientación), delimitada por dos líneas paralelas dentro de algunos granos.

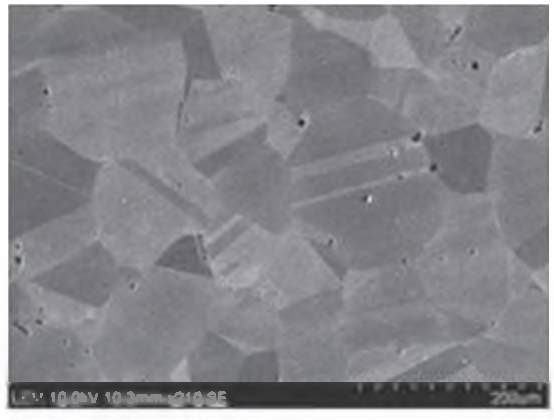


Figura 4.52. Maclas de recocido en una superaleación base níquel.

Importancia del maclado en las redes metálicas

El proceso de maclado produce deformación plástica a cizalladura, aunque pequeña en comparación con la deformación alcanzable mediante el movimiento de dislocaciones, y además reorienta parte de la red cristalina. Sin embargo, el maclado por deformación tiene distinta importancia en los metales, en función de la red en la que cristalicen.

En redes cúbicas centradas en las caras y cúbicas centradas en el cuerpo, no suelen formarse maclas de deformación, ya que se alcanza antes la tensión para hacer deslizar dislocaciones. Sí podría producirse maclado a baja temperatura o muy altas velocidades de deformación, cuando la tensión necesaria para mover dislocaciones aumenta significativamente y puede hacerse del mismo orden que la tensión necesaria para producir maclado.

En las redes hexagonales sí es realmente importante el maclado, ya que este tipo de redes posee pocos sistemas de deslizamiento. La red hexagonal compacta tenía solo tres sistemas de deslizamiento,

http://fullengineeringbook.blogspot.com 153 of 503.

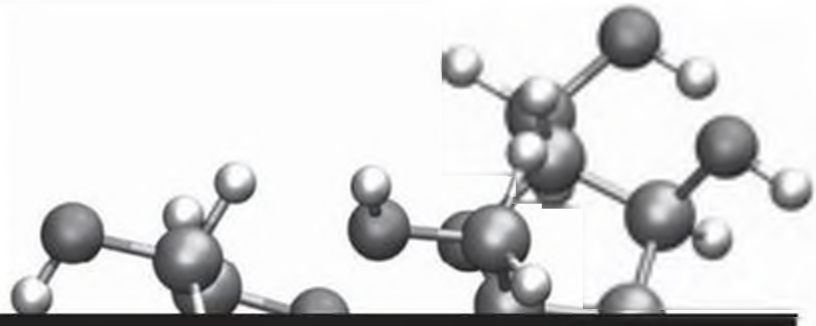
mientras que si la red se hacía menos compacta las dislocaciones podían moverse por los planos prismáticos o piramidales y aumentar el número de sistemas disponibles, pero ello requería una tensión muy alta. Esta situación hace que el maclado sea más probable en la red hexagonal, en la que además el proceso de deformación por maclado reorienta la red cristalina en la zona maclada, y puede dejar nuevos planos cristalinos mejor orientados respecto a las tensiones aplicadas, lo que facilitaría el movimiento de las dislocaciones. Por tanto, el maclado ayuda a deformar plásticamente las redes hexagonales, y hace que sean menos frágiles.

4.4. Defectos volumétricos

En un sólido cristalino pueden existir defectos tridimensionales en su estructura cristalina como partículas extrañas, poros, o microvacíos que pueden tener un efecto importante sobre las propiedades de los materiales. En ocasiones, esos defectos de la estructura cristalina son perjudiciales para el comportamiento del material. La existencia de ***poros o microvacíos*** en el interior del material supone tanto una reducción de la sección resistente como la posibilidad de que haya una concentración local de tensiones en esas zonas, lo que conlleva un deterioro de las propiedades mecánicas, como la resistencia a tracción o la plasticidad. Lo mismo sucede con la presencia de ***inclusiones***, es decir, partículas de impurezas, duras y frágiles, que suelen deteriorar la tenacidad del material. Por el contrario, en otras ocasiones esas imperfecciones pueden jugar un papel muy interesante y fundamental, como ocurre en el proceso de endurecimiento de materiales metálicos por ***partículas***, normalmente de precipitado, dispersas dentro de la red cristalina, según se verá al analizar los mecanismos de endurecimiento por partículas en el Capítulo 7, apartado 7.5.3, permitiendo obtener grandes mejoras en el límite elástico y la dureza de determinados metales.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 154 of 503.

5



Diagramas de fases

5.1. Regla de las fases

5.2. Diagramas de fases de sustancias puras

5.3. Fases y constituyentes en los diagramas de fases de dos componentes

5.4. Diagramas de fases de dos componentes con solubilidad total en estado sólido: sistemas isomorfos

5.5. Regla de la palanca: cálculo de las cantidades de cada fase en las regiones bifásicas

5.6. Transformaciones líquido-sólido: transformación eutéctica

5.7. Transformaciones líquido-sólido: transformación peritéctica

5.8. Otras transformaciones líquido-sólido

5.9. Transformaciones sólido-sólido: transformación eutectoide y peritectoide

5.10. Condiciones de no equilibrio

* Este capítulo ha sido elaborado por Catalina Salom Coll y Carmen Arribas Arribas.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 155 of 503.

Los diagramas de fases se utilizan de forma habitual por ingenieros y científicos para entender y predecir distintos aspectos y propiedades relacionados con la estructura de los materiales. En estos diagramas se reflejan de manera gráfica los cambios que, en términos de estructura interna de los materiales, suceden en un sistema en condiciones de equilibrio y en función de variables tales como la temperatura, la presión o la composición. Lógicamente los cambios que se producen en la microestructura de los materiales originan una variación de sus propiedades, pues como ya se ha visto anteriormente las propiedades de un material son consecuencia de su composición química (enlaces entre átomos que forman el sólido) y de su estructura.

Los diagramas de fases de una sustancia pura, o diagramas de fases en sistemas monocomponentes, son representaciones gráficas de las fases existentes en un sistema en función de la presión y la temperatura. No obstante, en ciencia e ingeniería de materiales resultan particularmente interesantes los diagramas de fases de dos componentes, en los cuales aparece la composición como nueva variable. Ha de tenerse en cuenta que, si bien los materiales puros tienen variadas aplicaciones, con frecuencia la mezcla o aleación de dichas sustancias puras mejora las propiedades de un material o le confiere otras nuevas, interesantes para determinadas aplicaciones en ingeniería. Por ejemplo en el caso de los materiales metálicos, lo habitual no es usar metales puros, sino que el ingeniero utiliza frecuentemente la adición de otros elementos químicos para obtener aleaciones, a fin de optimizar las propiedades de un material base para su operación en servicio. Por todo ello los diagramas de fases constituyen una herramienta básica para el estudio de las aleaciones (su constitución, estructura y propiedades). También en los materiales cerámicos el uso de los diagramas de fases es de gran interés y se aplica tanto en su diseño como en la elección del proceso de fabricación.

Los diagramas de fases con dos componentes o binarios que se tratarán en este capítulo, serán de materiales cerámicos o metálicos, pues en el caso de los materiales poliméricos el uso de los diagramas de fases está menos extendido. En los diagramas de fases binarios, se representan las fases sólidas o líquidas presentes en un sistema en función de su composición y de la temperatura, siendo constante la presión. Existen técnicas para la representación de diagramas de fases con un número mayor de componentes, pero no se tratarán en este tema.

En los diagramas de equilibrio de fases no solo se muestran las fases presentes en determinadas condiciones, sino también la cantidad y la composición de cada una de las fases cuando coexisten dos de ellas, las temperaturas de transformación de las fases, la solubilidad máxima de unos componentes en otros... La elaboración de los diagramas de fases es un proceso complejo y que involucra la utilización de diversas técnicas experimentales tales como la microscopía óptica, calorimetría, termogravimetría, dilatometría, métodos difractométricos, etc.

En este tema se tratarán los diagramas de fases de una sustancia pura, y de modo más extenso los diagramas de fases de dos componentes a fin de comprender las transformaciones que tienen lugar en los materiales en condiciones de equilibrio, en función de la temperatura y de la composición.

5.1. Regla de las fases

En la década de 1870-1880, J. G. Gibbs publicó una serie de artículos sobre el análisis gráfico de sistemas multifásicos en los que aplicó la termodinámica para interpretar e interrelacionar los cambios físico-químicos que se producen en un sistema, y a partir de estos estudios enunció la regla de las fases. Esta regla permite, de forma sencilla, determinar el número de variables independientes necesarias para describir un sistema en equilibrio termodinámico. Por ***sistema*** se entiende la parte del universo que se estudia. Se define como ***componente*** (de un sistema) cada uno de los elementos y/o compuestos químicos independientes necesarios y suficientes para expresar la composición de cada fase presente

http://fullengineeringbook.blogspot.com 156 of 503.

en cualquier estado de equilibrio. En este contexto, se hace referencia de forma específica al ***sistema de aleación***, es decir, el conjunto de todas las sustancias que pueden obtenerse a partir de los elementos o componentes de los que se dispone a priori, por ejemplo, el sistema Cu-Zn (latones) o Fe-C (aceros y fundiciones).

Es conveniente definir también el concepto de ***fase*** F, como la parte de un sistema que es macroscópica y microscópicamente uniforme, no solo en composición química sino también en propiedades físicas. Se dice que dos o más fases están en equilibrio si no existe conversión neta de una en otra.

La regla de las fases indica que, en todo sistema en equilibrio, el número de fases, F, más el número de condiciones que pueden modificarse libremente (grados de libertad) L para que no varíe el número y tipo de fases presentes, es igual al número de componentes, C, más dos, lo que se puede escribir como:

$$F + L = C + 2 \tag{5.1}$$

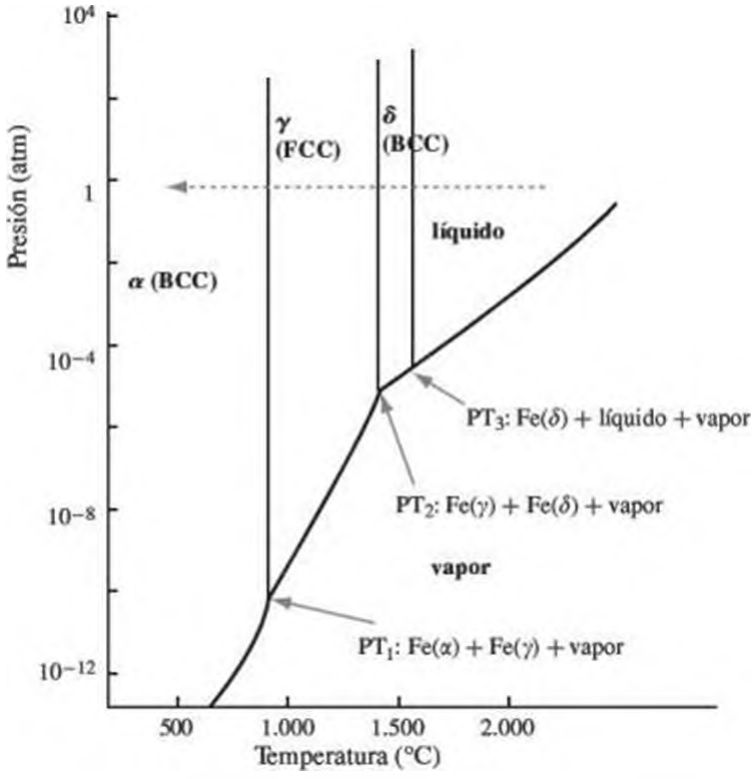
En esta expresión el número de grados de libertad se refiere al menor número de variables independientes que se debe especificar para describir totalmente el estado de equilibrio del sistema y C indica el número más pequeño de sustancias químicas distinguibles por medio de las que se expresa la composición de un sistema; estos componentes pueden estar relacionados por distintas reacciones químicas que dan lugar a nuevas sustancias. En la Ecuación 5.1 el valor 2 hace referencia a las variables presión y temperatura.

5.2. Diagramas de fases de sustancias puras

Una sustancia puede encontrarse en estado sólido, líquido o gaseoso, en función de la temperatura y la presión a la que se encuentre. En el diagrama de fases de una sustancia pura se representan las fases presentes en equilibrio en función de la presión y de la temperatura. Algunos sólidos presentan polimorfismo, propiedad de algunas sustancias en relación a que puedan formar distintas estructuras cristalinas o incluso presentarse como sólidos amorfos en función de las condiciones en que se encuentren. Cuando esta propiedad la presentan elementos se llama alotropía, como ya se vio en el Capítulo 3. Cada una de las estructuras cristalinas que puede adoptar un sólido corresponde a una fase diferente del mismo, pues aunque la composición química no varíe de una estructura a otra, sus propiedades físicas y mecánicas sí lo hacen. En el diagrama de fases de un componente se recogen los cambios de fase que experimenta y en qué condiciones se producen. Tal es el caso del hierro, cuyo diagrama de fases aparece en la Figura 5.1, donde se puede ver que presenta tres formas alotrópicas: hierro α, hierro δ y hierro γ. Cuando el hierro fundido, a presión de 1 atmósfera se enfría, a 1.538 °C cristaliza con estructura BCC (hierro δ), mantiene esta estructura hasta 1.394 °C en que experimenta un cambio de fase a FCC (hierro γ) y a 910 °C vuelve a cambiar a BCC (hierro α). La transformación de una estructura cristalina en otra es un cambio de fase, y como tal, este cambio va acompañado de absorción o cesión de energía y se completa a temperatura constante. Así, la transformación del hierro γ a hierro δ va acompañada de absorción de calor y se efectúa en el equilibrio a 1.394 °C.

En el diagrama de fases en sistemas monocomponentes, las zonas de existencia de cada una de las fases vienen separadas por líneas en las cuales las dos fases pueden coexistir en equilibrio. En el diagrama aparecen también puntos en los que confluyen tres líneas de equilibrio y en los que coexisten tres fases en condiciones de equilibrio termodinámico, por lo que a estos puntos singulares se les llama puntos triples. En el caso del diagrama de fases de hierro de la Figura 5.1 hay tres puntos triples, señalados como PT_1, PT_2 y PT_3, en los que se indican las tres fases presentes en equilibrio en cada uno de ellos.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 157 of 503.



Figuras 5.1. Diagrama de fases del hierro, en el cual se señalan los puntos triples y las fases presentes.

Las líneas de equilibrio que separan regiones en las que existen fases condensadas (sólidas o líquidas) son prácticamente verticales, es decir, la temperatura a la que se produce el cambio de fase apenas cambia en un amplio intervalo de presiones, lo que indica que la presión no es un factor significativo en los cambios de fase entre fases condensadas en ese intervalo. En la Figura 5.1 se señalan los cambios que tienen lugar a presión 1 atmósfera cuando se disminuye la temperatura, partiendo de la fase líquida hasta llegar al hierro α: las temperaturas de transición entre estas fases a mayores o menores presiones apenas se ven afectadas. Cabe destacar que, con frecuencia, en la representación P-T la escala en el eje de ordenadas es logarítmica con el fin de abarcar un mayor intervalo de presiones, como es el caso del diagrama de fases representado en la Figura 5.1.

5.2.1. Regla de las fases en diagramas de un componente

La forma general de la regla de las fases de Gibbs, como se ha visto anteriormente, se escribe como $F + L = C + 2$. En los diagramas de fases de sustancias puras $C = 1$, por lo que la suma del número de las fases presentes en equilibrio y los grados de libertad debe ser igual a 3. Se aplicará la regla de las fases en las zonas diferenciadas del diagrama de fases de un componente: las regiones monofásicas, las líneas de equilibrio de fases y los puntos triples:

- En las regiones en las que solo hay una fase, $F = 1$:

$$1 + L = 1 + 2 \rightarrow L = 2$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 158 of 503.

Por lo que hay dos grados de libertad: se pueden variar de forma independiente la presión y la temperatura y el sistema continúa en la misma fase. Así, en la zona de existencia, por ejemplo del hierro δ, se pueden variar la temperatura y la presión de forma independiente y seguir estando en la misma región del diagrama.

- En las líneas de equilibrio (o de separación entre dos fases) en las que coexisten dos fases, $F = 2$:

$$2 + L = 1 + 2 \rightarrow L = 1$$

Solo hay un grado de libertad, de manera que, para mantener las dos fases en equilibrio, se puede variar de forma independiente una de las variables: o la presión o la temperatura, y el valor de la otra variable queda determinado. Por ejemplo, en el equilibrio de vaporización del hierro fundido, si se varía la presión, la temperatura ha de ser la que viene determinada por la línea de equilibrio y a la inversa, un cambio en la temperatura determina el valor de la presión en el equilibrio, por lo que el cambio de una de las variables determina el valor de la otra.

- En los puntos triples, donde existen tres fases en equilibrio, $F = 3$:

$$3 + L = 1 + 3 \rightarrow L = 0$$

Es decir, no hay grados de libertad, solo hay un punto en el que coexisten esas tres fases y no se puede variar ni la temperatura ni la presión sin cambiar esa situación, por ello se le denomina punto invariante. Así la coexistencia de las fases hierro δ + hierro γ + vapor solo se da en una determinada combinación de presión y temperatura, y fuera de esas coordenadas no pueden existir las tres fases en equilibrio.

5.3. Fases y constituyentes en los diagramas de fases de dos componentes

Los *diagramas de fases binarios*, caracterizados por existir dos componentes (elementos o compuestos), son utilizados de forma habitual por científicos e ingenieros que trabajan con materiales cerámicos y metálicos. Estos diagramas de equilibrio suelen estar elaborados a presión atmosférica, por lo que las variables a tener en cuenta son la temperatura y la composición. En cualquier caso no debe olvidarse que, ya que en ellos solo intervienen fases condensadas, los cambios que pudieran surgir en el diagrama en un relativamente amplio intervalo de presiones son poco significativos. La temperatura viene representada en el eje de ordenadas, mientras que al eje de abscisas le corresponde la composición, indicada como porcentaje en masa (o peso), o como porcentaje atómico de cada componente. En los diagramas de equilibrio de fases se muestra qué fases están presentes en equilibrio en función de la composición y la temperatura. Sin embargo la información que proporcionan no se reduce a esto, sino que además indican la proporción de cada fase respecto del total, la temperatura a la que se produce la fusión de las fases presentes o la solidificación de los fundidos, la solubilidad, en el estado sólido y en el equilibrio, de un elemento o compuesto en otro..., por lo que son especialmente útiles en el diseño de materiales, procesos de fabricación y tratamientos térmicos.

Antes de abordar el estudio de los diagramas de fases binarios se indicarán los posibles constituyentes en estos diagramas, pues además de los dos componentes puros, la mezcla de los mismos puede dar lugar en estado sólido a insolubilidad total, solubilidad total o parcial, e incluso formación de diferentes compuestos o fases de composición intermedia.

En primer lugar, se hará mención a los ***elementos puros***, que no suelen poseer, en el caso de materiales metálicos, la combinación de propiedades óptimas necesarias para su aplicación ingenieril (por ejemplo, el aluminio puro posee un muy bajo límite elástico, y el hierro puro presenta un mal

http://fullengineeringbook.blogspot.com 159 of 503.

comportamiento a oxidación), lo que obliga a añadir elementos aleantes para modificar alguna o varias propiedades físicas, químicas o mecánicas. Esto puede dar lugar a la aparición de nuevas fases cristalinas. También la presencia de impurezas puede modificar las fases presentes. Así, si se mezclan homogéneamente en estado líquido un metal y otro elemento (no necesariamente metálico), al solidificar pueden formarse cristales separados de uno y otro elemento, o cristales en los que cada grano está constituido por los dos elementos. Este segundo caso origina un producto con mayor homogeneidad, pero el resultado puede ser muy variado: pueden formarse compuestos químicos (sin carácter metálico), formados con enlaces iónicos o covalentes; pueden dar lugar a soluciones sólidas (con carácter metálico), formadas por enlaces metálicos; o pueden dar origen a todo un conjunto de casos intermedios, como compuestos intersticiales, compuestos intermetálicos, fases de Laves..., con mayor o menor carácter metálico. A continuación se presenta una relación de todos estos tipos de fases cristalinas.

5.3.1. Elementos puros o sustancias puras

Los extremos del diagrama de fases corresponden a los elementos o sustancias puras. En ellos, el proceso de solidificación de la fase líquida sucede a temperatura constante (igual a la temperatura de fusión de la fase sólida). A esa temperatura se forman los cristales del elemento o sustancia pura correspondientes a la fase sólida en equilibrio con el líquido. Estas sustancias puras están formadas por granos de la misma naturaleza, composición y red cristalina. En general, son estructuras policristalinas. Además, ha de recordarse que las sustancias puras pueden presentar o no polimorfismo, es decir, pueden producirse o no cambios de red cristalina en estado sólido en función de la temperatura, que en cuyo caso esos cambios alotrópicos y las diferentes fases formadas también vienen recogidos en el diagrama.

5.3.2. Soluciones sólidas

En algunos intervalos de composición se produce la solubilidad en fase sólida entre los dos componentes de la aleación, lo que significa que la red cristalina de uno de ellos (que actúa como *disolvente*), es capaz de albergar al otro componente, que se comporta como *soluto* y se distribuye de forma homogénea. En las soluciones sólidas el análisis químico muestra la existencia de varios elementos químicos en proporciones que no corresponden a ninguno de los componentes puros, pero el estudio por difracción de rayos X indica la existencia de un solo tipo de red cristalina. En las soluciones sólidas se denomina disolvente a la sustancia que conserva su red cristalina o que está en mayor proporción (en caso de que posea la misma red que el soluto).

Existen dos ***tipos fundamentales de soluciones sólidas***. Si el soluto se disuelve en la red cristalina ocupando las mismas posiciones cristalinas del disolvente, se forman *soluciones sólidas por sustitución* (o sustitucionales). Si los átomos o iones de soluto se introducen en los huecos de la red cristalina del disolvente, da lugar a *soluciones sólidas por inserción* (o intersticiales).

En la Figura 5.2 se muestran dos ejemplos de solución sólida sustitucional en sistemas metálicos y en cerámicos. En la Figura 5.2.a se muestra una aleación de cobre con níquel disuelto en su interior; la sección mostrada corresponde a un plano (100) de la red cúbica centrada en las caras del cobre, que es también la red de la solución sólida. En la Figura 5.2.b puede verse la sustitución de MgO por NiO en una red tipo NaCl. Ya que el ion O^{2-} es común en ambos componentes, las posiciones del oxígeno no se ven afectadas, y la sustitución tiene lugar en las posiciones de los iones Mg^{2+}, que son sustituidos por los iones Ni^{2+}.

La solubilidad de un componente en otro puede ser total, produciéndose en todo el rango de concentraciones, o parcial si solo se produce en un intervalo. Los dos sistemas que aparecen como ejemplo de solución sólida por sustitución de la Figura 5.2, Ni-Cu y NiO-MgO son de ***solubilidad total***

http://fullengineeringbook.blogspot.com 160 of 503.

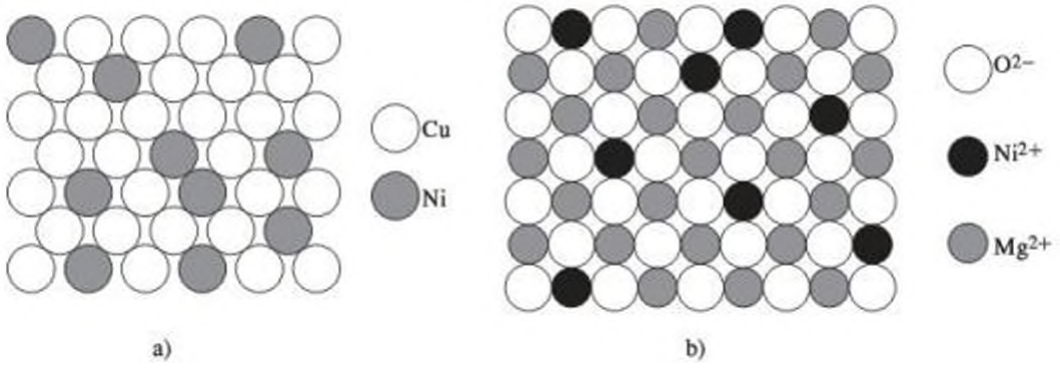


Figura 5.2. Soluciones sólidas sustitucionales: a) Ni en Cu; b) NiO en MgO.

(los elementos se disuelven uno en otro en todas proporciones), pero este no es el caso más habitual. Es común que en muchos sistemas de aleación exista ***solubilidad parcial***, es decir, existe un límite de solubilidad (la máxima concentración de soluto que puede disolverse en la solución sólida). Cuando la solubilidad de los dos componentes de un diagrama binario es parcial, la solubilidad en estado sólido varía con la temperatura, generalmente aumentando con ella.

Las soluciones sólidas se pueden formar durante la solidificación o en transformaciones en estado sólido. Además, la solidificación de una solución sólida no tiene lugar a temperatura constante, sino en un margen de temperaturas, variando la composición del sólido formado. Finalmente, las proporciones en las que se encuentran los elementos componentes pueden ser variables, con lo que la solución sólida existe en un margen de composiciones.

5.3.2.a. Soluciones sólidas sustitucionales

Soluciones sólidas metálicas

En el caso de elementos metálicos a los que se añaden otros elementos para dar lugar a una aleación, existe una serie de factores que favorecen la solubilidad a la hora de formar soluciones sólidas sustitucionales, y que se recogen en las ***reglas de Hume-Rothery***. Los principales factores de solubilidad en un sistema bicomponente son los siguientes:

- *Electronegatividad*: cuanto menor sea la diferencia de electronegatividad de los dos elementos, mayor será la tendencia a formar una solución sólida. Los elementos deben tener electronegatividades semejantes.
- *Estructura cristalina*: si los dos componentes tienen la misma red cristalina, puede producirse la transición gradual de un componente puro al otro, pasando por todas las composiciones intermedias con el mismo tipo de red cristalina, por lo que puede haber solubilidad total. Si ambos elementos no cristalizan en la misma red, solo podrá haber solubilidadparcial.
- *Tamaño*: cuanto mayor sea la distorsión que crea el soluto en la red, menor será la solubilidad. Los átomos de ambos elementos deben tener un tamaño parecido, con no más de un 15 % de diferencia entre sus radios atómicos, para que se minimice la distorsión en la red cristalina.
- *Valencia*: solo habrá solubilidad total si ambos elementos tienen la misma valencia. Si los elementos no poseen la misma valencia, la solubilidad será parcial, y será mayor cuanto menor

http://fullengineeringbook.blogspot.com 161 of 503.

sea la diferencia de valencias entre ambos elementos; en cualquier caso, la solubilidad es muy baja si el soluto tiene valencia inferior a la del disolvente.

- El factor valencia tiene relación con el *factor de concentración electrónica*. La solubilidad máxima parece estar relacionada con un límite en la concentración electrónica admisible de electrones por átomo (e^-/at), debido a que hay un límite para la distorsión electrónica. Para un metal monovalente que actúa como disolvente, el valor máximo es $e^-/at = 1{,}4$. Esto significa que la nube electrónica del metal monovalente soporta un aumento máximo de 40 electrones por cada 100 átomos en equilibrio estable. Según esto, la solubilidad máxima, X, de un elemento de valencia V en un disolvente monovalente viene dada por la expresión:

$$1 \cdot (100 - X) + V \cdot X = 140 \rightarrow X = 40/(V - 1) \qquad (5.2)$$

Lo que significa que la solubilidad máxima en un metal monovalente, si el soluto es también monovalente es del 100 %, si el soluto es divalente es del 40 %, si es trivalente del 20 %, y en el caso de un soluto tetravalente del 13 % (en todos los casos, porcentajes atómicos).

En el caso de solubilidad total, deben cumplirse las cuatro primeras condiciones de Hume-Rothery, pero no siempre que se satisfacen la solubilidad es total, es decir, puede presentarse solubilidad parcial cumpliéndose todas ellas. En general, si una o más de estas condiciones no se cumplen solo es posible obtener solubilidad parcial de un elemento en otro. Además, hay que recordar que en general, la solubilidad aumenta al hacerlo la temperatura. Por otra parte, el caso general es la formación de una solución sólida al azar, en la cual los átomos de soluto se disponen aleatoriamente en la red del disolvente. En cualquier caso, la solución sólida conserva el carácter metálico (enlace metálico, brillo metálico característico, conductividad eléctrica, o dureza y resistencia no muy elevadas, aunque mayor que la de los metales puros).

Existe un caso especial, que corresponde a las denominadas ***soluciones sólidas ordenadas***. En ellas, los átomos del soluto se sitúan en posiciones fijas de la red del disolvente. También se denominan superredes, y suelen ser redes simples (cúbicas centradas en el cuerpo o cúbicas centradas en las caras, por ejemplo). Las soluciones sólidas ordenadas se forman cuando el factor tamaño es desfavorable, con diferencias de diámetros atómicos cercanos al máximo 15 %. Para su formación se precisa de una proporción definida de aleante y tienen un leve carácter iónico. Existe la posibilidad de que una solución sólida al azar se ordene al disminuir la temperatura y viceversa, y en ese caso se producen las denominadas *transformaciones orden-desorden*. Las soluciones sólidas ordenadas tienen mayor resistencia que las desordenadas (véase el Capítulo 4, Apartado 4.2.9.c). El orden puede no ser totalmente perfecto y, de hecho, el grado de ordenación de la solución sólida depende de la naturaleza del disolvente y soluto, de la concentración de soluto y de la temperatura. En la Figura 5.3 se muestra un ejemplo de una solución sólida ordenada en el sistema Cu-Au. Como la proporción de átomos en la celdilla unidad es de 3 a 1 para el cobre, puede escribirse de la forma Cu_3Au (sin que esto se corresponda con una fórmula química).

Soluciones sólidas cerámicas

Si se trata de solubilidad en cerámicos, cuando unos iones remplazan a otros en el cristal el hecho de que los tamaños de los iones sean semejantes favorece la formación de una solución sólida sustitucional. Tal es el caso del sistema NiO-MgO, en el que la estructura cristalina de ambos óxidos es la misma, alcanzándose solubilidad total. Pero en sistemas cerámicos surge un nuevo factor a tener en cuenta respecto a la solubilidad: la carga de los iones, ya que debe mantenerse la electroneutralidad de la materia. Cuando los iones que sustituyen a uno dado tienen su misma carga no hay limitación en cuanto a la sustitución en este aspecto, pero si la carga es diferente pueden generarse posiciones no ocupadas en la red cristalina para mantener la neutralidad eléctrica (véase el Capítulo 4, Apartado 4.1.3.c). Este caso se

http://fullengineeringbook.blogspot.com 162 of 503.

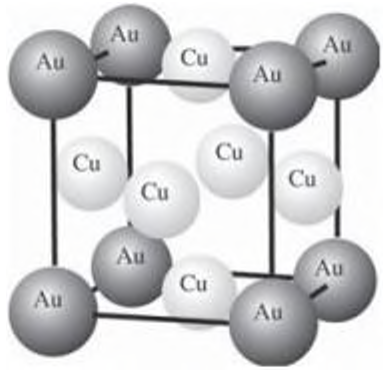


Figura 5.3. Solución sólida ordenada en el sistema Cu-Au.

ilustraba en la Figura 4.9, en la que se mostraba un cristal de óxido de magnesio, en el cual la sustitución del Mg^{2+} se realizaba por iones Al^{3+}. Ya que el ion Al^{3+} tiene tres cargas positivas, la sustitución de dos posiciones de Mg^{2+} por dos iones Al^{3+} significaba la existencia de dos cargas positivas en exceso, por lo que para mantener la electroneutralidad en el cristal, una posición de Mg^{2+} debía quedar vacante.

5.3.2.b. Soluciones sólidas intersticiales

En el caso de las soluciones sólidas intersticiales los átomos de soluto suelen ser bastante menores que los átomos del disolvente, para poder introducirse en los huecos de la red de este último. En general, los elementos que actúan como soluto son átomos de pequeño tamaño, como el hidrógeno, boro, carbono y nitrógeno. En la Figura 5.4 se representa la posición que ocupan los átomos de carbono en la estructura cúbica centrada en el cuerpo del hierro α, donde la inserción del carbono en los huecos octaédricos produce una gran distorsión en la red cristalina del hierro α, y la solubilidad máxima del carbono en esta red del hierro es de poco más del 0,02 % en peso. También el hierro γ, con estructura cúbica centrada en las caras, puede disolver carbono de forma intersticial; en este caso, debido a que los huecos son algo mayores, el porcentaje soluble de carbono es mayor (el máximo de solubilidad corresponde a un 2,11 % en masa).

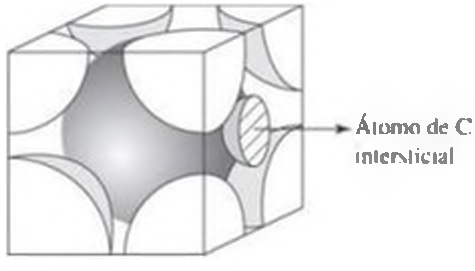


Figura 5.4. Posición del carbono intersticial en la red cúbica centrada en el cuerpo del hierro.

En general, las aleaciones metálicas son más resistentes y menos dúctiles que los metales puros, tanto si se trata de soluciones sólidas intersticiales como sustitucionales, pues en ambos casos la presencia de los átomos de soluto producen una distorsión en la red cristalina y generan a su alrededor campos de tensiones que interaccionan con las dislocaciones, modificando las propiedades mecánicas del material, como se verán en el Capítulo 7, Apartado 7.3.1.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 163 of 503.

5.3.3. Fases intermedias

En algunos casos la mezcla de dos componentes da lugar a la aparición de fases intermedias con una composición (fija o no), estructura cristalina y propiedades propias. Las fases formadas pueden poseer enlace metálico, iónico o covalente, o una mezcla de ellos. Cuando uno de los componentes que interviene es un metal (con baja electronegatividad), las fases cristalinas más comunes, son (de mayor a menor carácter metálico) las soluciones sólidas, los compuestos intersticiales, los compuestos intermetálicos de valencia anormal (o fases electrónicas), las fases de Laves, los compuestos intermetálicos de valencia normal (o compuestos electroquímicos), y los compuestos químicos. Estos últimos también pueden formarse entre elementos no metálicos.

5.3.3.a. Compuestos químicos

En el caso de que uno de los componentes sea un elemento metálico y el otro un elemento con un valor de electronegatividad bastante mayor, se puede producir una transferencia de electrones entre ellos con la subsiguiente aparición de iones, que formarán un sólido iónico, con mayor o menor proporción de enlace covalente. En otros casos en los que la electronegatividad es elevada y semejante, se puede producir compartición total de electrones y formación de redes covalentes, con mayor o menor proporción de enlace iónico.

Los compuestos químicos responden a una fórmula química, y su formación exige que haya unas proporciones definidas de sus componentes, regidas por leyes de valencia. Si hay exceso de algún elemento, cristalizará independientemente o formará otras fases diferentes. En los diagramas de fases, los compuestos químicos vienen representados por una línea vertical (se producen para una composición fija). Por otra parte, los compuestos químicos se forman con gran desprendimiento de calor en la solidificación, por lo que son compuestos de gran estabilidad. La solidificación se produce a temperatura constante, normalmente superior a la de cada elemento que lo constituye. Poseen una red cristalina propia, distinta de las de sus componentes. No tienen carácter metálico y son muy duros y muy frágiles.

5.3.3.b. Compuestos intermetálicos de valencia normal. (Compuestos electroquímicos)

Estos compuestos se originan cuando la diferencia de electronegatividad entre los elementos es grande, pero no lo suficiente para que se forme un compuesto químico. Suelen formarse entre elementos de las columnas I o II de la Tabla Periódica, con los de las columnas IV, V o VI.

En general, presentan características de los compuestos químicos: poseen enlace iónico o covalente (solo débilmente metálico), se forman en la solidificación con gran desprendimiento de calor (por lo que tienen gran estabilidad), y solidifican a temperatura más elevada que la de sus componentes (alto punto de fusión) y a temperatura constante. En ellos, existen unas proporciones definidas de sus componentes, regidas por leyes de valencia, y el margen de existencia en composición es muy estrecho (en los diagramas de fases, se representan muchas veces mediante una línea vertical, como los compuestos químicos o las fases de Laves). Los compuestos electroquímicos tienen una red cristalina propia. Son fases frágiles y poseen cierto carácter metálico (por ejemplo, el Mg_2Pb es conductor, lo que es una característica típica del enlace metálico).

5.3.3.c. Fases de Laves

Su formación está definida por el factor tamaño: se forman si las diferencias de diámetro atómico están entre el 20 y el 30 %. La relación nominal de diámetros para que se formen fases de Laves es de 1,225. Uno de los elementos suele ser un metal de transición.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 164 of 503.

Las fases de Laves responden a una fórmula del tipo AB_2 (donde A es el elemento de mayor tamaño). No se rigen por ninguna regla de valencia. Suelen cristalizar en redes complejas con alto número de coordinación (16 para el elemento A y 12 para B). Tienen un margen de existencia en composición pequeño. Hay tres tipos diferentes: C15 o tipo $MgCu_2$ (cúbica compleja), C14 o tipo $MgZn_2$ (hexagonal) y C36 o tipo $MgNi_2$ (hexagonal). Ejemplos típicos son el $MgZn_2$ y el $SiMg_2$, importantes en algunas aleaciones de aluminio.

5.3.3.d. Compuestos intermetálicos de valencia anormal. (Fases electrónicas)

Se forman entre elementos metálicos (metales del grupo IB, IIB, IIIB y IVB, y metales de transición), con solubilidad sólida parcial, y de distinta valencia. Las fases electrónicas poseen enlace metálico, pero tienen red cristalina propia, a diferencia de las soluciones sólidas. Como estas, existen dentro de un intervalo de composiciones. Se les puede asignar una fórmula representativa de una composición media, pero dicha fórmula no sigue las leyes de valencia. No rigen las leyes de formación de los compuestos químicos. Tienen un acusado carácter metálico (aunque menor que las soluciones sólidas).

Según dedujo Hume-Rothery, la formación de las fases electrónicas viene determinada por la concentración electrónica e^-/at, esto es, por la estabilidad de la nube electrónica, que también explicaba los límites de solubilidad. El número de electrones presentes por cada 100 átomos totales de los elementos que constituyen el compuesto intermetálico (que se obtienen a partir de la valencia de cada metal y la proporción en la que se encuentra presente), determina la red cristalina y las características finales del compuesto. En la Tabla 5.1 se muestran las diferentes fases electrónicas que pueden aparecer en un sistema como el Cu-Zn (con un metal monovalente y otro divalente). La solubilidad máxima es igual al 40 % (ese sería el máximo porcentaje atómico de Zn que puede disolverse por sustitución en el cobre). Cantidades mayores de Zn ya no originan una solución sólida sino que dan lugar a la aparición de compuestos intermetálicos de valencia anormal.

Tabla 5.1. Fases electrónicas del sistema Cu-Zn en función del factor de concentración electrónica.

Intervalo de concentración electrónica e^-/at	Fase	Fórmula	e^-/at nominal (factor electrónico)	Tipo de red
(de 1,0 a 1,4)	Solución sólida α	–	$(1 \cdot 60 + 2 \cdot 40)/100 = 1{,}4 = 21/15$	FCC
(de 1,4 a 1,56)	Fase electrónica β	CuZn	$(1 \cdot 1 + 2 \cdot 1)/2 = 1{,}5 = 21/14$	BCC
(de 1,56 a 1,71)	Fase electrónica γ	Cu_5Zn_8	$(1 \cdot 5 + 2 \cdot 8)/13 = 1{,}62 = 21/13$	Cúbica centrada compleja de 52 átomos/celdilla
(de 1,71 a 1,87)	Fase electrónica ε	$CuZn_3$	$(1 \cdot 1 + 2 \cdot 3)/4 = 1{,}72 = 21/12$	HCP

5.3.3.e. Compuestos intersticiales

Se forman usualmente entre metales de transición (M) y no metales de pequeño diámetro (H, B, C, N, O, Si). Es necesario que exista entre ellos un acusado contraste de tamaño. El factor tamaño influye en su formación y el tipo de red. Si la diferencia de tamaño es menor de 0,59, suelen formarse redes simples, y si es mayor de ese valor, se originan redes complejas.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 165 of 503.

Los compuestos intersticiales son compuestos con red propia, diferente de la de los elementos componentes (por eso no se pueden considerar soluciones sólidas). Los átomos del metal (M) ocupan las posiciones de la red, mientras que los no metales ocupan (total o parcialmente) los huecos octaédricos o tetraédricos. Se les da una fórmula (M_mX_n) que no se rige por una regla de valencia sino que obedece a una ley de proporción (está asociada al número de huecos). Estos compuestos poseen enlaces covalentes, con electrones deslocalizados, y tienen características de los compuestos químicos y de las soluciones sólidas: alta temperatura de fusión (se comportan como refractarios), alta dureza y fragilidad, y son conductores. A este tipo de fase pertenecen casi todos los hidruros, nitruros, boruros y carburos metálicos.

5.4. Diagramas de fases de dos componentes con solubilidad total en estado sólido: sistemas isomorfos

Posiblemente el diagrama binario más sencillo de comprender e interpretar sea este tipo de diagrama de equilibrio, en el que en estado sólido solo existe una fase, pues los dos componentes presentan solubilidad total el uno en el otro. A los sistemas que presentan este tipo de diagramas se les llama ***sistemas isomorfos***; sistemas tales como Ni-Cu, Au-Ag, Nb-W, MgO-NiO, MgO-FeO son isomorfos. En la Figura 5.5a se muestra un diagrama de fases típico para estos sistemas. En él hay tres regiones: dos monofásicas y una bifásica. En las regiones en que solo hay una fase se trata, o bien de una fase líquida a altas temperaturas (resultado de la solubilidad en estado líquido para cualquier composición), o de

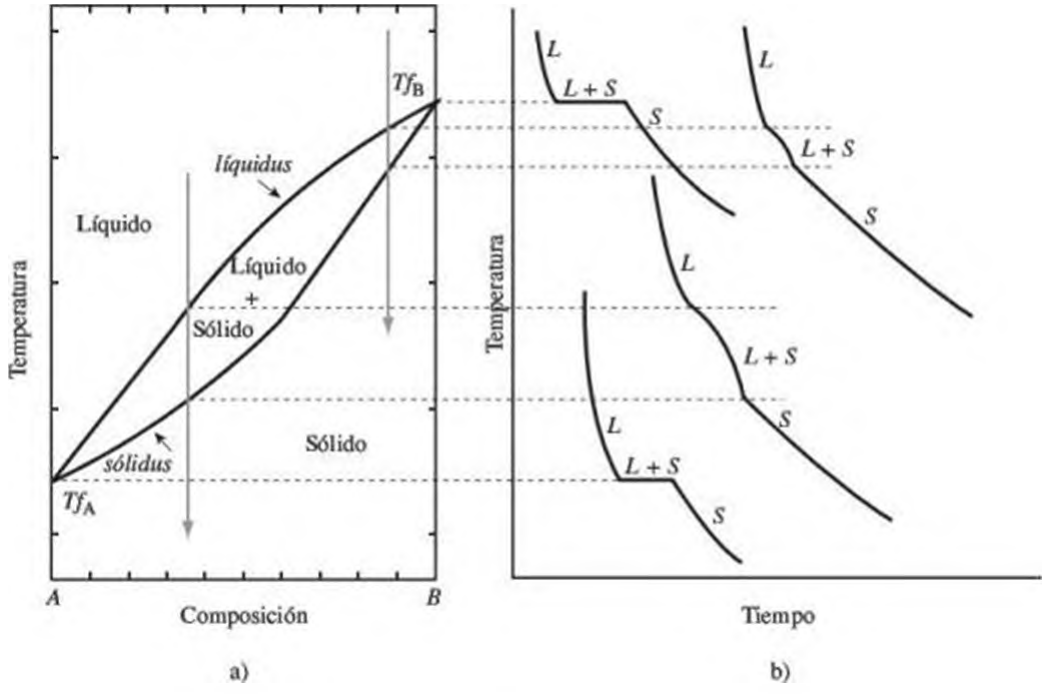


Figura 5.5. a) Diagrama de fases de un sistema isomorfo. b) Curvas de enfriamiento y elaboración del diagrama de fases.

una única fase sólida a menores temperaturas (resultado de la solubilidad en estado sólido para cualquier composición). En esta región monofásica existe una solución sólida sustitucional de *A* y *B* para cualquier composición, salvo en los extremos del diagrama que corresponden a los componentes *A* y *B* puros.

En la región intermedia en temperaturas existe una zona bifásica, en la que coexisten ambas fases, sólida y líquida. La línea superior que delimita dicha zona bifásica se llama *líquidus* y la inferior *sólidus*. Puede definirse el ***líquidus*** como la línea de puntos temperatura-composición que representan la solubilidad máxima (saturación) de un componente en la fase líquida a una temperatura dada. Por debajo del líquidus, el sólido y el líquido están en equilibrio, y por encima el sistema es completamente líquido. El ***sólidus*** es la línea de puntos temperatura-composición en un sistema, por encima del cual el sólido y el líquido están en equilibrio y por debajo del cual el sistema es completamente sólido. Las líneas de sólidus y líquidus se cortan en los puntos de fusión de los componentes puros *A* y *B*, que quedan sobre los ejes.

5.4.1. Regla de las fases en sistemas isomorfos

Al aplicar la regla de las fases a cada una de las regiones del diagrama en las que solo hay una fase, se ha de tener en cuenta que la presión en los diagramas binarios (con dos componentes, $C = 2$) está fija, por lo que la regla de las fases enunciada de forma general $F + L = C + 2$, se convierte en $F + L = C + 1$. Sustituyendo:

$$1 + L = 2 + 1 \rightarrow L = 2$$

Luego en las regiones monofásicas del diagrama hay dos grados de libertad, lo que significa que se pueden variar la temperatura y la composición independientemente y seguir existiendo esta única fase.

Si se aplica la regla de las fases en la región bifásica del diagrama:

$$2 + L = 2 + 1 \rightarrow L = 1$$

En consecuencia, en las regiones en las que coexisten dos fases en equilibrio tan solo hay un grado de libertad: si se fija el valor de la temperatura, la composición del líquido y la composición del sólido en equilibrio no pueden ser cualquiera dentro de la zona bifásica, sino que quedan determinadas por los puntos de las líneas de líquidus y sólidus a esa temperatura. Para conocer las composiciones de ambas fases se traza una isoterma que une las líneas de líquidus y sólidus, de forma que las intersecciones de la isoterma con ambas líneas corresponden a la composición de cada una de las fases líquida y sólida respectivamente. Del mismo modo, si se busca tener una solución sólida de una determinada composición, en equilibrio con fase líquida, quedan fijadas tanto la composición de la fase líquida como la temperatura a la que esto es posible; este punto se tratará con mayor detalle en el Apartado 5.4.3.

En los ejes del diagrama de fases, correspondientes a los componentes puros, tras aplicar la regla de las fases se obtiene:

$$2 + L = 1 + 1 \rightarrow L = 0$$

Este es el resultado esperado puesto que no hay ningún grado de libertad si coexisten dos fases (sólido y líquido) de una sustancia pura y la presión está fijada de antemano; se trata por tanto de ***puntos invariantes***. En el caso de que la presión sea de 1 atmósfera, la temperatura a la que coexisten en equilibrio las fases sólida y líquida corresponde a la temperatura de fusión normal de la sustancia. En los diagramas de fases de sistemas isomorfos los únicos puntos invariantes en el diagrama son los correspondientes a las temperaturas de fusión de las sustancias puras. En los Apartados 5.6, 5.7, 5.8 y 5.9 se tratarán otros posibles puntos invariantes en sistemas de dos componentes, que pueden incluir o no transformación de fases líquidas.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 167 of 503.

5.4.2. Curvas de enfriamiento en sistemas isomorfos

Las curvas de enfriamiento lento para las distintas composiciones de un sistema son una herramienta fundamental en la elaboración de los diagramas de equilibrio de fases. Las curvas de enfriamiento son representaciones temperatura-tiempo en los que se muestra el descenso de temperatura en función del tiempo, cuando se permite al material que enfríe de forma libre desde el estado líquido hasta temperatura ambiente. En la Figura 5.5b se representan, de forma esquemática, las curvas de enfriamiento correspondientes a los componentes *A* y *B* puros, así como a dos composiciones intermedias.

En el caso de los componentes *A* y *B*, la curva de enfriamiento desde el estado líquido al sólido consta de tres tramos bien diferenciados, en cada curva se indican las fases presentes en el momento de recogida de datos temperatura-tiempo. Dos de estos tramos son inclinados y reflejan la disminución de la temperatura de la fase líquida con el tiempo (primer tramo) y de la fase sólida (tercer tramo); la inclinación de estos tramos depende de la velocidad de enfriamiento y del calor específico de cada fase. Además, en las curvas de enfriamiento de los compuestos puros, aparece un tramo horizontal a su temperatura de fusión, luego en el tiempo en que se produce la solidificación y coexisten las fases sólida y líquida de un compuesto puro, la temperatura es constante, y solo comienza a bajar de nuevo la temperatura cuando todo el líquido ha desaparecido y solo queda fase sólida.

Para cualquier composición del sistema diferente de los componentes puros *A* y *B*, las curvas de enfriamiento presentan también tres tramos, pero ninguno de ellos es horizontal. En la Figura 5.5 se han representado dos composiciones intermedias; se observa cómo el enfriamiento de una única fase líquida y de una única fase sólida corresponde, como en el caso de sustancias puras, al primer y tercer tramo. El segundo tramo corresponde a la solidificación de la solución sólida, que se produce en un intervalo de temperaturas (a diferencia de lo que sucede en un compuesto puro). El cambio en la pendiente de la curva de enfriamiento de la fase líquida viene provocado por la coexistencia de una fase líquida y una fase sólida en formación. Ese cambio de pendiente permite localizar la temperatura a la que se inicia la solidificación y que se traslada al diagrama de fases para dibujar la curva de líquidus. Del mismo modo, un nuevo cambio en la pendiente de la curva de enfriamiento permite hallar la temperatura a la que desaparece la última fracción de líquido, y esta temperatura es trasladada al diagrama de fases para dibujar la curva de sólidus. A una temperatura dada, las composiciones de las fases sólida y líquida en equilibrio quedan determinadas por los puntos de las líneas de sólidus y líquidus unidos mediante la isoterma de coexistencia. A las temperaturas de fusión de los compuestos puros, T_{fA} y T_{fB}, confluyen en el diagrama las líneas de sólidus y líquidus, como ya se ha comentado.

5.4.3. Microestructura y composición de las fases en equilibrio

Se denomina microestructura de un material a la forma en que se distribuyen la/s fase/s en un material, es decir, la microestructura vendrá dada por la cantidad y tipos de fases presentes, así como por el tamaño y morfología y posición de dichas fases. La microestructura se observa, en general, mediante microscopios (ópticos o electrónicos). En este tema se abordará la microestructura que se forma durante el proceso de solidificación a partir de una fase líquida a alta temperatura que se va enfriando lentamente, en condiciones de equilibrio. De forma general cuando al enfriar un líquido se alcanza la temperatura de solidificación, se produce la nucleación de pequeñas partículas sólidas y con el tiempo se produce el crecimiento de estos núcleos para formar granos que crecen hasta que se interceptan, formando una superficie irregular denominada borde de grano (véase el Capítulo 6, Apartado 6.2). Estos granos cristalinos pueden presentar diferente morfología, disposición y orientación en el material policristalino.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 168 of 503.

En la Figura 5.6 se muestra, de forma esquemática, la microestructura correspondiente a las distintas regiones de un diagrama de fases binario genérico. Este diagrama se usará para el estudio de la solidificación en condiciones de equilibrio de una fase líquida de composición w_0 al disminuir muy lentamente la temperatura del sistema. A medida que el líquido se va enfriando, continúa habiendo una sola fase líquida hasta que se llega la temperatura T', en que se intercepta la línea de líquidus (punto «*a*» en dicha Figura 5.6). En este momento comienza la solidificación de una solución sólida cuya composición viene indicada en el diagrama por la proyección sobre el eje de abscisas del punto de intersección de la isoterma con la línea de sólidus (punto «*b*»). A la isoterma que une las curvas de líquidus y sólidus se le llama ***isoterma o línea de coexistencia o de reparto***. Efectivamente la composición del sólido en equilibrio con la fase líquida a una temperatura no puede ser cualquiera (regla de las fases), viene determinada por el diagrama, de forma que esta fase sólida es más rica en el componente de mayor punto de fusión que la fase líquida de partida. Al disminuir más la temperatura, por ejemplo a T'', se va produciendo la solidificación de la mezcla, y las composiciones de las fases líquida y sólida respecto de T' han cambiado, siendo w_L y w_s respectivamente. El líquido se empobrece en el componente de mayor punto de fusión, respecto de la composición inicial, y el sólido sigue siendo más rico en el componente de mayor punto de fusión, pero menos que cuando se empezó a producir la solidificación en T'. Si se continúa enfriando el sistema, el diagrama indica que la mínima temperatura a la que coexisten las dos fases (S y L) en equilibrio es T''', siendo la composición de la fase líquida, presente en pequeñísima proporción, más rica en el componente de menor punto de fusión. En la Figura 5.6 se han señalado con trazo más grueso sobre las líneas de líquidus y sólidus, los puntos de equilibrio correspondientes a las composiciones de las fases líquida y sólida en la zona de coexistencia de fases para esta composición inicial w_0.

El procedimiento para determinar la composición de las fases en equilibrio en una zona bifásica de un diagrama de fases (línea de coexistencia y proyección de las líneas de equilibrio que delimitan la zona bifásica sobre el eje de abscisas), es general y aplicable en cualquier zona bifásica de cualquier diagrama de fases.

El continuo y necesario reajuste de composiciones que se produce en las fases líquida y sólida a medida que se realiza la solidificación en condiciones de equilibrio implica la difusión constante, tanto

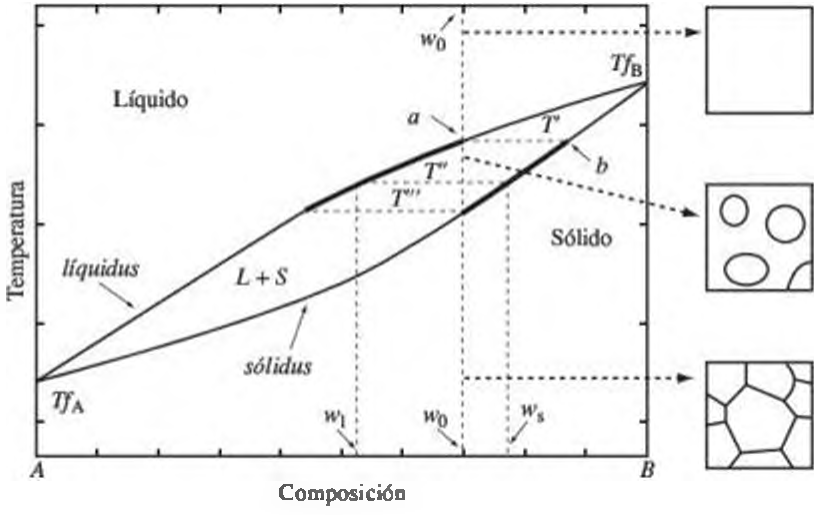


Figura 5.6. Diagrama de fases isomorfo: microestructura en cada una de las zonas del diagrama. Composiciones en equilibrio de las fases líquida y sólida para una composición inicial w_0. La microestructura final en enfriamiento está formada por granos de una única fase.

en la fase líquida como en la fase sólida. Hay que hacer notar que, si bien en la fase líquida la difusión sucede con relativa rapidez, en la fase sólida es un proceso mucho más lento. En el proceso de solidificación, que tiene lugar entre T' y T'', los granos de la solución sólida van aumentando su número y tamaño y, para su homogeneización, es necesaria la difusión del componente de mayor punto de fusión, que se debe producir hacia el exterior del grano desde la zona interior y, simultáneamente, del componente de menor punto de fusión desde el exterior al interior del grano cristalino. Una vez que el sistema ha solidificado completamente, una disminución de la temperatura no significa cambios en la microestructura del sistema: en este tipo de sistemas isomorfos, el sólido policristalino estará formado por un conjunto de granos cuya composición y estructura se mantienen constantes.

A modo de ejemplo, en la Figura 5.7 se muestra el diagrama de fases Cu-Ni, que presenta solubilidad total. Supóngase que se parte de una aleación de composición 50 % en peso de Ni a 1.400 °C y se va enfriando en condiciones de equilibrio, ¿qué información proporciona el diagrama de fases respecto a este proceso y en relación a la microestructura del sistema? La primera información se refiere a las fases presentes para esta composición a esta temperatura: se puede observar que solo hay una fase, es decir toda la masa de la aleación está en estado líquido a 1.400 °C. A ≈1.315 °C comienza la solidificación de la aleación. Para conocer la composición del sólido formado se traza la isoterma de coexistencia que une la línea de líquidus y sólidus a 1.315 °C, la composición del sólido formado en equilibrio con la aleación fundida es de ≈62 % de Ni en peso, más rico en el componente de mayor punto de fusión que la fase líquida inicial (50 %). Al disminuir más la temperatura, se va produciendo la solidificación de la aleación y se van reajustando las composiciones de las fases líquida y sólida en equilibrio.

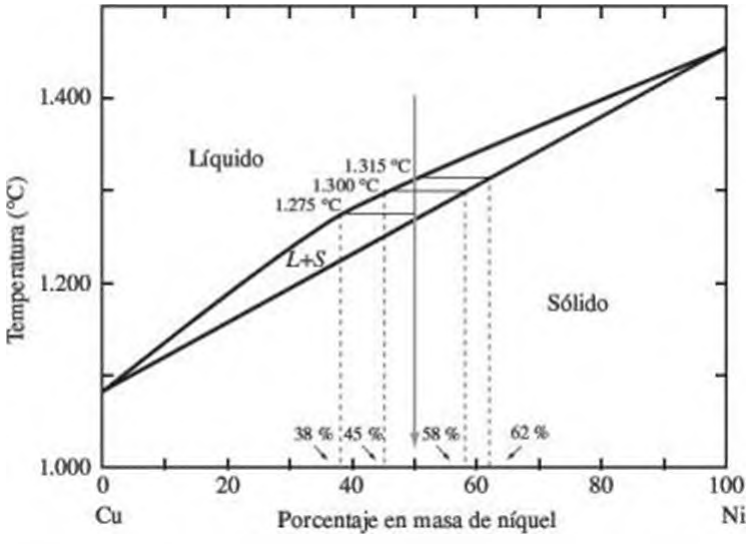


Figura 5.7. Diagrama de fases cobre-níquel.

Por ejemplo, a 1300 °C la composición de la fase líquida es de 45 % de níquel y la composición de la solución sólida 58 % de níquel. Obviamente la cantidad de cada fase va cambiando al disminuir la temperatura, ya que cada vez quedará menos fase líquida, al tiempo que varía la composición de ambas. Se produce la coexistencia de fase líquida y sólida en un intervalo de temperatura (1.315 °C-1.270 °C), de modo que a 1.270 °C desaparece la última fracción líquida de la aleación, de composición 37 % de níquel. Por debajo de 1.270 °C la aleación está en fase sólida. Además, con esta información se puede esbozar la curva de enfriamiento de la aleación. La curva tiene tres tramos:

http://fullengineeringbook.blogspot.com 170 of 503.

un primer tramo inclinado desde 1.400 °C hasta 1.315 °C correspondiente al enfriamiento de la fase líquida, a 1.315 °C se produce un cambio de pendiente y hasta 1.270 °C coexisten las fases líquida y sólida, entre estas dos temperaturas se localiza un segundo tramo, y el tercer tramo que se inicia a 1.270 °C y corresponde al enfriamiento de la fase sólida.

A efectos prácticos, el enfriamiento en condiciones de equilibrio (enfriamiento infinitamente lento), supone tiempos demasiado largos, por lo que lo habitual es que se produzca la solidificación en condiciones que no son estrictamente de equilibrio. En el ejemplo de la Figura 5.7, la solución sólida que comienza a formarse con un 62 % en masa de Ni a 1.325 °C a partir del estado líquido con un 50 % de masa de Ni debe, por debajo de 1.270 °C, en condiciones de equilibrio, formar una única fase sólida de composición 50 % en masa de Ni. Por otro lado, de forma general, si el enfriamiento a partir del fundido se hace de forma rápida, lo que es habitual en procesos de fabricación, la solidificación no sucede en condiciones de equilibrio (véanse los Apartados 5.9 y el 6.1.4b), sino que se retrasa, produciéndose a menores temperaturas. Esto se refleja en la estructura y propiedades del material final obtenido: granos cristalinos más ricos en el componente de mayor punto de fusión en su interior y más ricos en la corteza en el de menor punto de fusión.

Como se indicó anteriormente, la formación de soluciones sólidas generalmente viene acompañada de un aumento en la resistencia y una disminución en la ductilidad respecto de los componentes puros. En el caso de aleaciones Cu-Ni, se produce un máximo en la resistencia para concentraciones próximas al 70 % de Ni en masa. Las aleaciones con base Cu-Ni en este rango de composiciones son conocidas como Monel.

5.5. Regla de la palanca: cálculo de las cantidades de cada fase en las regiones bifásicas

En el ejemplo anterior se ha utilizado el diagrama de fases del sistema Cu-Ni y se ha visto cómo, en la zona bifásica del diagrama de fases, el diagrama permite conocer la composición de cada una de las fases en equilibrio. Obviamente la cantidad de cada fase va cambiando al variar la temperatura (así, en el enfriamiento cada vez quedará menos fase líquida) y el reajuste de composiciones en cada una de las fases está relacionado con la cantidad de cada uno de los componentes en amblas fases. El diagrama de fases nos permite conocer la cantidad de cada una de las fases mediante la llamada ***regla de la palanca***.

Supóngase una mezcla de dos componentes con composición w_0, que expresada numéricamente en función de B se denominará $w_{B,0}$, y en función de A, $w_{A,0} = 100 - w_{B,0}$. Para hallar la composición en cada una de las fases en equilibrio a la temperatura T', se traza la isoterma de coexistencia, resultando que a esa temperatura la composición de la fase líquida es w_L y de la fase sólida w_s como se muestra en la Figura 5.6.

Sea una masa m total de mezcla de A y B, siendo m_L la masa total en estado líquido y m_s la masa total de solución sólida; es decir:

$$m = m_L + m_s \tag{5.3}$$

La masa total de B, m_B, debe corresponder a la suma de la masa de B en ambas fases $m_{B,L}$ y $m_{B,s}$, líquida y sólida respectivamente:

$$m_B = m_{B,L} + m_{B,s} \tag{5.4}$$

Sustituyendo en función de las composiciones:

$$m\,\frac{w_{B,0}}{100} = m_L\,\frac{w_{B,L}}{100} + m_s\,\frac{w_{B,s}}{100} \tag{5.5}$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 171 of 503.

donde $w_{B,0}$ es la composición porcentual respecto del componente B en la masa total, mientras que $w_{B,L}$ y $w_{B,s}$ son los porcentajes de B en la fase líquida y de B en la fase sólida respectivamente. Realizando un balance de masa:

$$m_L = m - m_s \rightarrow m_B = (m - m_s)\frac{w_{B,L}}{100} + m_s\frac{w_{B,s}}{100}$$

$$m_B = m\frac{w_{B,L}}{100} - m_s\frac{w_{B,L}}{100} + m_s\frac{w_{B,s}}{100} = m\frac{w_{B,L}}{100} + m_s\left(\frac{w_{B,s}}{100} - \frac{w_{B,L}}{100}\right) = m\frac{w_{B,0}}{100}$$

$$m\left(\frac{w_{B,0}}{100} - \frac{w_{B,L}}{100}\right) = m_s\left(\frac{w_{B,s}}{100} - \frac{w_{B,L}}{100}\right)$$

Con lo que, finalmente:

$$\frac{m_s}{m} = \frac{\left(\frac{w_{B,0}}{100} - \frac{w_{B,L}}{100}\right)}{\left(\frac{w_{B,s}}{100} - \frac{w_{B,L}}{100}\right)} = \frac{w_{B,0} - w_{B,L}}{w_{B,s} - w_{B,L}} \tag{5.6}$$

Es decir, la fracción en fase sólida respecto de la masa total, es función de las composiciones de las fases sólida y líquida de uno de los componentes en ambas fases. Del mismo modo, en el caso de la fracción líquida:

$$\frac{m_L}{m} = \frac{w_{B,0} - w_{B,s}}{w_{B,L} - w_{B,s}} \tag{5.7}$$

Análogamente la cantidad relativa de cada fase se puede escribir en función del otro componente (A) con un desarrollo similar:

$$\frac{m_s}{m} = \frac{w_{A,0} - w_{A,L}}{w_{A,s} - w_{A,L}} \quad \frac{m_L}{m} = \frac{w_{A,0} - w_{A,s}}{w_{A,L} - w_{A,s}} \tag{5.8}$$

En definitiva, para una composición inicial w_0, si en condiciones de equilibrio a una temperatura coexisten dos fases, sólida y líquida, se puede calcular la fracción en masa de la fase sólida, m_s/m, o de la fase líquida, m_L/m, en función del contenido en masa de cada componente en las fases sólida y líquida indicados en el diagrama de fases. Del mismo modo, si la composición en el diagrama de fases viene expresada como fracción molar de cada componente, la aplicación de la regla de la palanca permite conocer la cantidad relativa de moles en las fases en equilibrio a una temperatura. A continuación se indica con un ejemplo cómo resolver un problema utilizando la regla de la palanca.

5.5.1. Ejemplo de utilización de la regla de la palanca

Utilizando el diagrama de equilibrio de la Figura 5.7, determine la cantidad de fase sólida y fase líquida presentes cuando se enfrían 2,50 kg de aleación Cu-Ni con un 50 % en masa de Ni, desde 1.400 °C a 1.300 °C.

Como ya se ha visto anteriormente, a 1.300 °C coexisten en equilibrio la fase líquida y la fase sólida. La composición de ambas fases viene dada por los cortes de la isoterma a 1.300 °C con las líneas de líquidus y sólidus: la composición de la fase líquida es de 45 % de níquel y la composición de la solución sólida 58 % de níquel. Por lo tanto la fracción de fase líquida se obtiene como:

$$\frac{m_L}{m} = \frac{w_{Ni,0} - w_{Ni,s}}{w_{Ni,L} - w_{Ni,s}} = \frac{50 - 58}{45 - 58} = 0{,}615$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 172 of 503.

Por lo que la masa total en estado líquido será:

$$m_L = 0{,}615 \cdot m = 0{,}615 \cdot 2{,}5 \text{ kg} = 1{,}54 \text{ kg}$$

Para calcular la masa total en fase sólida en el equilibrio se puede hacer, bien por resta de la cantidad calculada en estado líquido a la masa total:

$$m_s = m - m_L = (2{,}5 - 1{,}54) \text{ kg} = 0{,}96 \text{ kg}$$

o bien volviendo a aplicar la regla de la palanca:

$$\frac{m_s}{m} = \frac{w_{Ni,0} - w_{Ni,L}}{w_{Ni,s} - w_{Ni,L}} = \frac{50 - 45}{58 - 45} = 0{,}385$$

$$m_s = 0{,}385 \cdot m = 0{,}385 \cdot 2{,}5 \text{ kg} = 0{,}96 \text{ kg}$$

5.6. Transformaciones líquido-sólido: transformación eutéctica

Hasta ahora se han tratado diagramas de fases en los que en el estado sólido hay una sola fase. Se pasará a estudiar a continuación el caso de sistemas en los que en estado sólido se obtienen estructuras bifásicas. El caso más sencillo es aquel en el que en el sistema existe solubilidad total en estado líquido e insolubilidad total o parcial en estado sólido, y no existen fases intermedias. Este es el caso de los diagramas de fases con ***una transformación eutéctica***. En este tipo de diagramas aparece un punto invariante, llamado eutéctico, en el que coexisten en equilibrio tres fases, dos de ellas sólidas y una líquida. La transformación eutéctica asociada a este punto se puede describir de forma general cuando el sistema se enfría y se alcanza la temperatura eutéctica, como:

$$L \underset{\text{calentamiento}}{\overset{\text{enfriamiento}}{\rightleftharpoons}} S_1 + S_2$$

A partir de líquido se forman, en el enfriamiento y a temperatura constante, dos fases sólidas. En sistemas con insolubilidad total de un componente en otro, las dos fases sólidas, S_1 y S_2 que se forman son las correspondientes a las estructuras cristalinas de los dos componentes puros. En el caso de que exista solubilidad parcial, S_1 y S_2 son soluciones sólidas.

En la Figura 5.8 se muestran los diagramas de fases con eutéctico correspondientes a sistemas con insolubilidad total en estado sólido (Figura 5.8.a) o solubilidad parcial (Figura 5.8.b). En este tipo de diagramas aparecen tres regiones monofásicas: la correspondiente a la fase líquida, a más altas temperaturas, y las zonas correspondientes a la existencia de las estructuras cristalinas de los dos componentes que en el caso de insolubilidad total se restringen a la línea de composición 100 % de *A* y 100 % de *B*, pero que en el caso de solubilidad parcial en la fase sólida corresponde a las regiones de existencia de las soluciones sólidas (α y β).

Entre las zonas monofásicas de los diagramas de la Figura 5.8 se sitúan las tres regiones bifásicas. Como ya se vio en los diagramas de fases correspondientes a sistemas con solubilidad total, la línea que separa la región en la que solo hay fase líquida de las regiones en las que se produce coexistencia de fase líquida y fase sólida (tanto en el caso de que la fase sólida sea uno de los componentes puros, como una solución sólida), es la línea de líquidus. La línea de sólidus, análogamente a lo que sucede en el diagrama de fases en sistemas isomorfos, separa las regiones del diagrama en las que coexisten fases líquida y sólida de la región en la que todo el sistema ha

http://fullengineeringbook.blogspot.com 173 of 503.

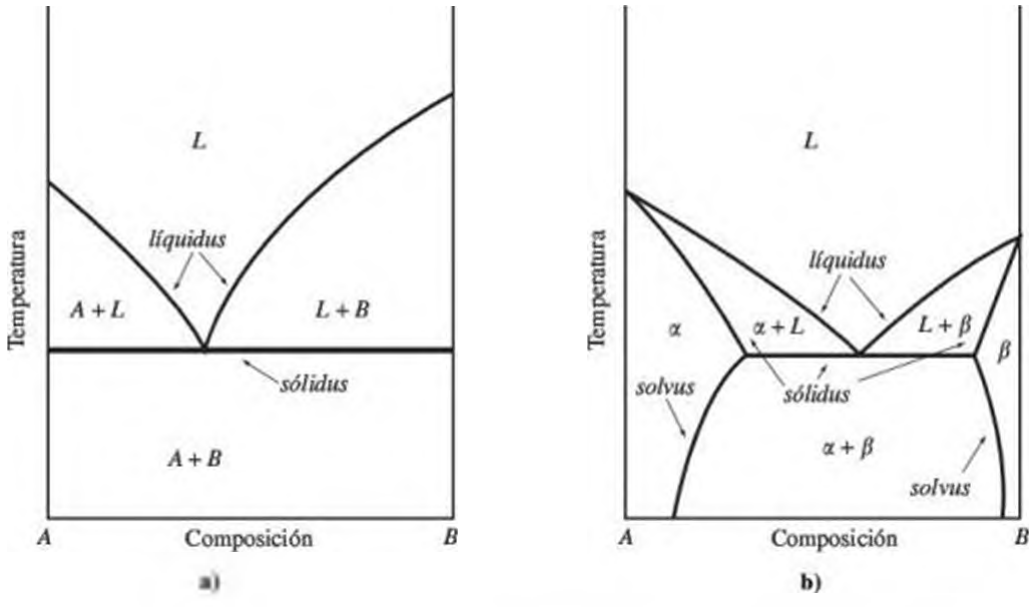


Figura 5.8. Diagramas binarios con eutéctico, a) con insolubilidad total en la fase sólida, b) con solubilidad parcial en la fase sólida.

solidificado. En el caso de insolubilidad total en la fase sólida, la línea de sólidus es una línea horizontal que se corresponde con la temperatura del punto eutéctico: la temperatura eutéctica. En el caso de que haya solubilidad parcial de uno o los dos componentes, la línea de sólidus está formada por varios tramos: el tramo horizontal correspondiente a la temperatura eutéctica que llega hasta el valor máximo de solubilidad de las soluciones sólidas, además de las líneas correspondientes a las temperaturas de equilibrio para la coexistencia de cada una de las soluciones sólidas y una fase líquida. Cuando se produce solubilidad parcial, se denominan ***líneas de solvus*** a aquellas que limitan la solubilidad de un componente en el otro a cada temperatura para las fases α y β, y separan las regiones monofásicas constituidas por las soluciones sólidas de la zona bifásica en la que coexisten dos fases sólidas. La línea de solvus indica el límite de solubilidad de un elemento en otro, en función de la temperatura.

5.6.1. Regla de las fases en sistemas binarios con eutéctico

Cuando se aplica la regla de las fases de Gibbs a los diagramas de fases de sistemas binarios con eutéctico se ha de tener en cuenta que la presión en los diagramas binarios está fija, por lo que, de nuevo, $F + L = C + 1$. En las zonas monofásicas del diagrama de fases se verifica:

$$1 + L = 2 + 1 \rightarrow L = 2$$

El número de grados de libertad es dos, lo cual quiere decir que la temperatura y la composición pueden variar independientemente en las regiones monofásicas.

En las regiones bifásicas:

$$2 + L = 2 + 1 \rightarrow L = 1$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 174 of 503.

Solo hay un grado de libertad, por lo que si se fija el valor de la temperatura, la composición de cada una de las fases queda determinada. En la zona de coexistencia de las fases líquida y sólida la composición de la fase líquida será la correspondiente a la línea de líquidus a esa temperatura y el sólido formado en el caso de insolubilidad total es uno de los componentes puros, mientras que si hay solubilidad parcial la composición del sólido viene dada por la línea de sólidus, análogamente a lo que sucede en los diagramas de fases de sistemas isomorfos. En el caso de coexistencia de dos fases sólidas, la composición de estas fases también está fijada por el diagrama: componentes puros si hay insolubilidad total o la composición que corresponda a la línea de solvus si hay solubilidad parcial.

Hay un punto en el diagrama en el que coexisten una fase líquida y dos fases sólidas en equilibrio: el punto eutéctico. Si se aplica la regla de las fases en este punto:

$$3 + L = 2 + 1 \rightarrow L = 0$$

Por lo tanto, como se indicó anteriormente, el punto eutéctico es un punto invariante en el que, a temperatura constante y de forma reversible, en el enfriamiento se produce una reacción por la que se forman en equilibrio dos sólidos a partir de un líquido. Y, como ya se ha indicado, los sólidos pueden ser bien sustancias puras o soluciones sólidas, dependiendo de si en el sistema los componentes presentan insolubilidad total o parcial respectivamente.

5.6.2. Curvas de enfriamiento en sistemas binarios con eutéctico

En la Figura 5.9 se muestra un diagrama de fases con eutéctico y las correspondientes curvas de enfriamiento para cuatro composiciones diferentes: componente puro, composición eutéctica y dos composiciones intermedias distintas de la composición eutéctica. Las curvas de enfriamiento de todas ellas muestran un primer tramo similar correspondiente al enfriamiento libre de la fase líquida, pero cuando se produce la solidificación, dependiendo de la composición inicial, se producen diferencias significativas en las curvas obtenidas.

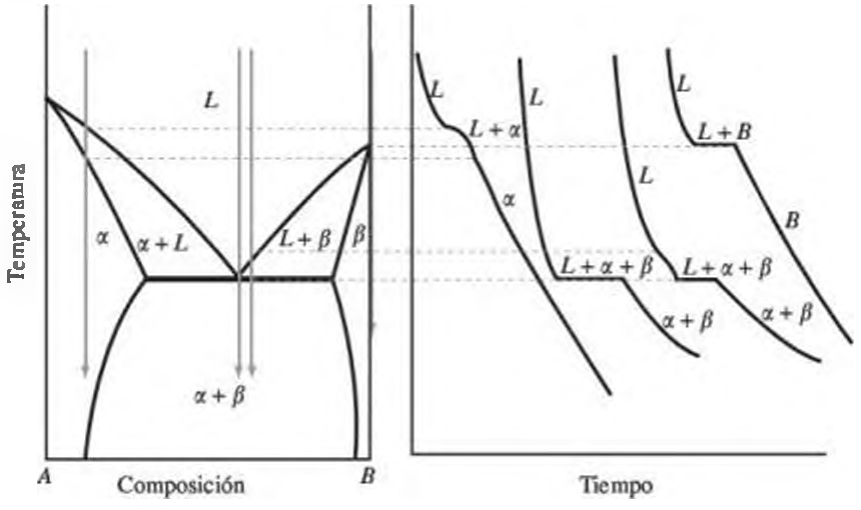


Figura 5.9. Curvas de enfriamiento para varias composiciones de un diagrama de fases con eutéctico.

La curva de enfriamiento correspondiente a la composición eutéctica es semejante a la de los componentes puros: presenta tres tramos, dos de ellos inclinados y uno horizontal. Pero, a diferencia de lo que sucede cuando se enfrían los componentes puros *A* o *B*, durante el tramo horizontal de la curva de enfriamiento de la composición eutéctica coexisten tres fases en equilibrio: dos sólidas y una única fase líquida. Esta fase líquida no cambia su composición durante la solidificación y, a partir de ella, se forman dos sólidos de diferente composición, por lo que la difusión es un factor importante en este proceso de solidificación. El último tramo de las curvas de enfriamiento de la composición eutéctica corresponde al enfriamiento de las fases sólidas a que ha dado lugar la transformación eutéctica, y en el caso de que el sistema presentara solubilidad parcial ambas fases sólidas tendrían que ir reajustando sus composiciones durante el enfriamiento según la línea de solvus del diagrama de equilibrio.

Cuando se enfría una mezcla de *A* y *B* en estado líquido y su composición es menor que la correspondiente a la máxima solubilidad de un componente en el otro, la curva de enfriamiento tiene tres tramos inclinados y, de forma semejante a cuando se produce el enfriamiento en el caso de sistemas isomorfos para cualquier composición distinta a la de los componentes puros, en la solidificación coexiste una fase líquida y una solución sólida. A temperaturas menores que la temperatura de sólidus para esa composición, existe una única fase sólida. Hay que recordar que la composición en el equilibrio de esta fase sólida presenta un máximo de solubilidad a la temperatura eutéctica y al ir disminuyendo la temperatura la solubilidad viene determinada por la línea de solvus.

Cuando la fase líquida tiene una composición intermedia entre las solubilidades máximas de los componentes y no se trata de la composición eutéctica, la curva de enfriamiento tiene cuatro tramos, tres de ellos inclinados y uno horizontal. En la Figura 5.9 se ha representado a modo de ejemplo la curva de enfriamiento de una mezcla hipereutéctica. El primer tramo es el correspondiente al enfriamiento libre de la fase líquida. Al disminuir la temperatura, se llega al punto de la línea de líquidus; para esa composición y a esa temperatura se empieza a producir la solidificación de una parte del sistema y comenzaría el segundo tramo inclinado en la curva de enfriamiento libre. Como ya se ha indicado anteriormente, durante el intervalo de temperaturas en el que coexiste una fase líquida con una sólida, las composiciones de ambas fases vienen determinadas, a cada temperatura, por la isoterma que une las líneas de líquidus y sólidus. Cuando se alcanza la temperatura eutéctica, el líquido tiene la composición eutéctica, independientemente de la composición inicial de la mezcla. Al llegar a la temperatura eutéctica, por tanto, se produce la transformación eutéctica, formándose dos sólidos de diferente composición a partir de una única fase líquida, a temperatura constante, lo que en la curva de enfriamiento queda reflejado en su único tramo horizontal. Por último, por debajo de la temperatura eutéctica se enfriarían las dos fases sólidas lo que correspondería al cuarto tramo de la curva; en el caso de solubilidad parcial, de nuevo, ambas fases habrían de reajustar sus composiciones en equilibrio según la línea de solvus del diagrama.

La temperatura eutéctica es la mínima temperatura del diagrama a la que existe fase líquida en un sistema. Con frecuencia esta temperatura es significativamente inferior a la temperatura de fusión de los componentes puros. Este hecho es un aspecto interesante y a tener en cuenta en los procesos de fabricación y optimización de propiedades de distintas aleaciones y cerámicos.

5.6.3. Microestructura, composición y cantidad de cada fase en el equilibrio

A continuación se describe la microestructura del sistema en cada una de las zonas del diagrama de fases, en función de la composición inicial del líquido que se enfría en condiciones de equilibrio. Las composiciones que se consideran son varias: composiciones menores que el límite de solubilidad (en el caso de solubilidad parcial de un componente en otro), la composición eutéctica y composiciones comprendidas entre los límites de solubilidad de ambos componentes, pero diferentes de la

http://fullengineeringbook.blogspot.com 176 of 503.

composición eutéctica. En las Figuras 5.10 y 5.11 se representan esquemáticamente estos casos, indicando las fases presentes cuando se produce el enfriamiento en condiciones de equilibrio a partir del estado líquido.

Cuando se parte de una composición comprendida entre uno de los componentes puros y la máxima solubilidad de soluto en él, de forma general aparecen dos posibilidades que se recogen en la Figura 5.10. En ambos casos, a alta temperatura, el sistema está en fase líquida y, en el enfriamiento, cuando se alcanza la temperatura marcada por la línea de líquidus, comienzan a formarse los primeros cristales de fase α. La proporción de fase sólida va aumentando (según la regla de la palanca) en el intervalo de temperaturas en que se produce la solidificación, y las composiciones de ambas fases se van reajustando a cada temperatura de coexistencia según definen las líneas de líquidus y sólidus. A temperaturas menores que la correspondiente al punto de la línea de sólidus a esa composición existirá una única fase sólida: la solución sólida α, con la composición inicial. Mediante microscopía, o incluso a simple vista, en algunos casos se podrán distinguir los granos cristalinos de la solución sólida, puesto que se obtendrá un sólido policristalino, como se esquematiza en la figura. En el caso de que durante el enfriamiento del sistema se cruce la línea de solvus, la solución sólida α formada se satura en el elemento B y se produce la difusión de átomos de B para formar solución sólida β (que debe tener la composición de equilibrio a esa temperatura). La precipitación de la fase β suele producirse en el interior de los granos de fase α, aunque en algunas aleaciones también podría producirse una precipitación de β en los bordes de grano.

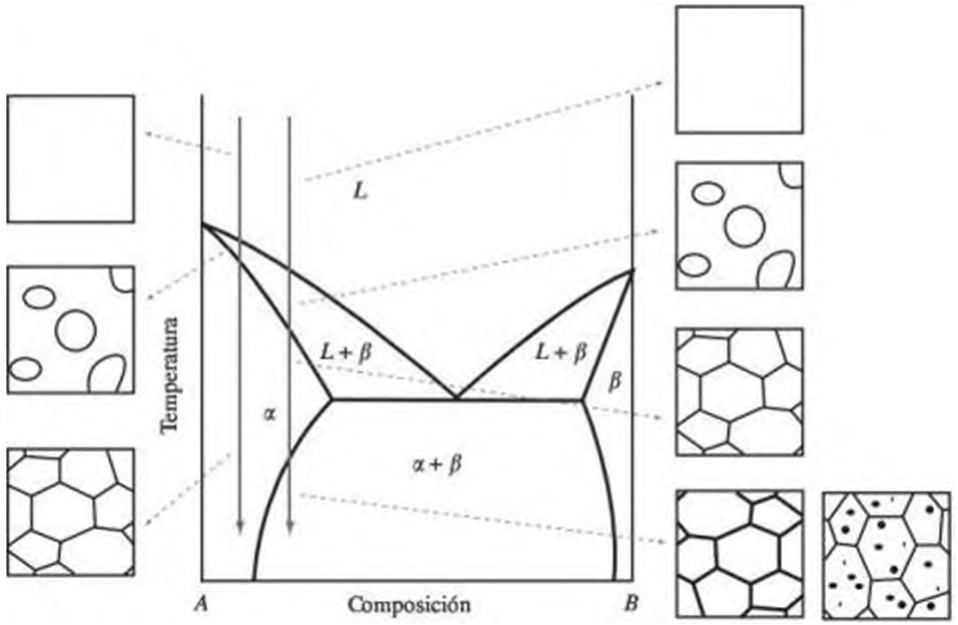


Figura 5.10. Diagrama de fases binario con solubilidad parcial en estado sólido: evolución de la microestructura cuando la composición del sistema es menor que el límite de solubilidad.

Cuando la fase líquida tiene la composición eutéctica, en la Figura 5.11 se muestra cómo, a temperaturas superiores a la temperatura eutéctica, solo hay una fase líquida. Al llegar a la temperatura eutéctica se comienza a producir la transformación eutéctica:

$$L \underset{\text{calentamiento}}{\overset{\text{enfriamiento}}{\rightleftharpoons}} \alpha + \beta$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 177 of 503.

coexistiendo las tres fases en equilibrio hasta que se completa la solidificación. Por debajo de la temperatura eutéctica coexisten las fases α y β. La forma en que ambas fases se distribuyen en el sistema completamente sólido es peculiar y recibe el nombre de *microestructura eutéctica*. En la Figura 5.11 se ha esquematizado la microestructura eutéctica, constituida por láminas delgadas alternas de las soluciones sólidas α y β. En cada grano eutéctico las laminillas de cada una de las fases tienen la misma orientación, pero la orientación de dichas laminillas puede variar de un grano a otro. En los distintos sistemas, según la naturaleza de los constituyentes, la microestructura eutéctica puede ser laminar, acicular o de otro tipo, si bien la más frecuente es la primera. Aunque cada grano de composición eutéctica está constituido por dos fases diferentes, el conjunto y distribución de ambas posee unas características y propiedades específicas, por lo que se habla de ***constituyente eutéctico*** (que no sería monofásico y homogéneo, sino bifásico). La explicación a esa *estructura laminar* está en la composición inicial homogénea del líquido y en la necesidad de que haya difusión de unas partes a otras para enriquecer en el elemento *B* unas zonas del sólido en formación (en las que se formará la solución sólida β) y empobrecer en *B* otras regiones (en las que se formará la solución sólida α). Lo más sencillo para el elemento *B* es difundirse pequeñas distancias hacia zonas adyacentes respecto de un punto dado, dejando láminas empobrecidas y otras enriquecidas en *B*.

En la Figura 5.11 se representa también el caso del enfriamiento en condiciones de equilibrio de una fase líquida cuya composición está comprendida entre los límites de solubilidad de cada uno de los elementos en el otro (y distinta de la composición eutéctica). A modo de ejemplo se ha tomado una composición hipereutéctica, situada entre la composición eutéctica y el límite de solubilidad de *A* en *B*. Cuando el sistema está a una temperatura suficientemente alta, en la zona monofásica del diagrama, solo se tiene el estado líquido y esto continúa así hasta que, al bajar la temperatura, se llega a la temperatura correspondiente a la línea de líquidus para esa composición. El sistema entraría

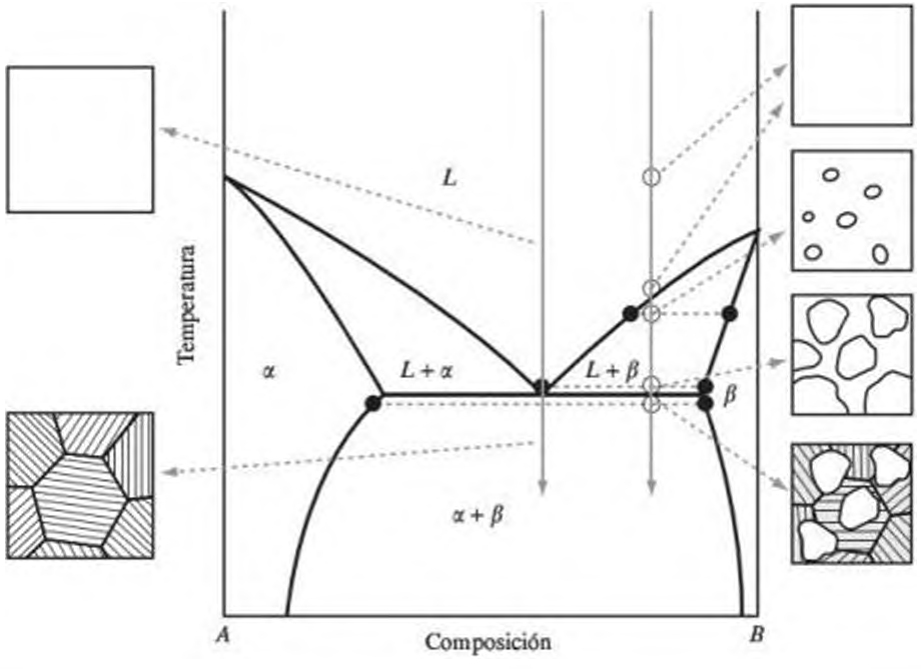


Figura 5.11. Diagrama de fases binario con solubilidad parcial en estado sólido: evolución de la microestructura para composiciones comprendidas entre los límites de solubilidad de las soluciones sólidas (composición eutéctica e hipereutéctica).

entonces en la zona bifásica en la que coexisten la fase β y un líquido, de manera que a temperatura justo por debajo de la línea de líquidus habrían empezado a nuclear unos pocos cristales de solución sólida β, de composición fijada por la línea de sólidus a esa temperatura. Estos cristales estarían dispersos en el seno de una fase líquida de composición dada por la línea de líquidus a esa temperatura, como se indica en la Figura 5.11. La disminución de la temperatura en el sistema dentro de la zona bifásica conlleva la disminución de la cantidad de la fase líquida y aumento de la fase sólida, como se indica también en la figura. A la temperatura eutéctica coexiste la solución sólida β (con la máxima cantidad admisible de soluto en ella), con una fase líquida de composición eutéctica. A dicha temperatura se produce la transformación eutéctica, de modo que la fase líquida dará lugar a una matriz con la morfología eutéctica (se denomina matriz ya que es el constituyente que presenta continuidad en todo el material) en la que quedan *dispersos*, embebidos, los granos cristalinos de la fase β que se formaron a mayores temperaturas y que se denomina fase β proeutéctica o simplemente ***constituyente proeutéctico***. En la figura también se indica esquemáticamente la microestructura para una temperatura un poco más baja que la eutéctica: aparecen las fases α (en la microestructura eutéctica) y β (en la microestructura eutéctica y también como β proeutéctica). Un posterior enfriamiento, en condiciones de equilibrio, vendría acompañado de un reajuste en la composición de las soluciones sólidas α y β, en las que a menores temperaturas se disuelve una menor cantidad del otro componente.

Es importante tener presente que para la existencia de soluciones sólidas en condiciones de equilibrio a cada temperatura, como ya se indicó en el caso de sistemas isomorfos, es necesario que se produzca difusión de los constituyentes en estado sólido. Por ello si se quiere lograr una microestructura sin gradientes de concentración se necesitan tiempos de enfriamiento muy largos, más de lo habitual en procesos de producción de los materiales.

A modo de ejemplo, en la Figura 5.12 se muestra el diagrama de fases plomo-estaño (Pb-Sn), que presenta un punto eutéctico y solubilidad parcial de cada componente en el otro. La temperatura eutéctica (183 °C) queda más de 140 °C por debajo de la temperatura de fusión del plomo y casi 50 °C por debajo de la temperatura de fusión del estaño, que es el componente de menor temperatura

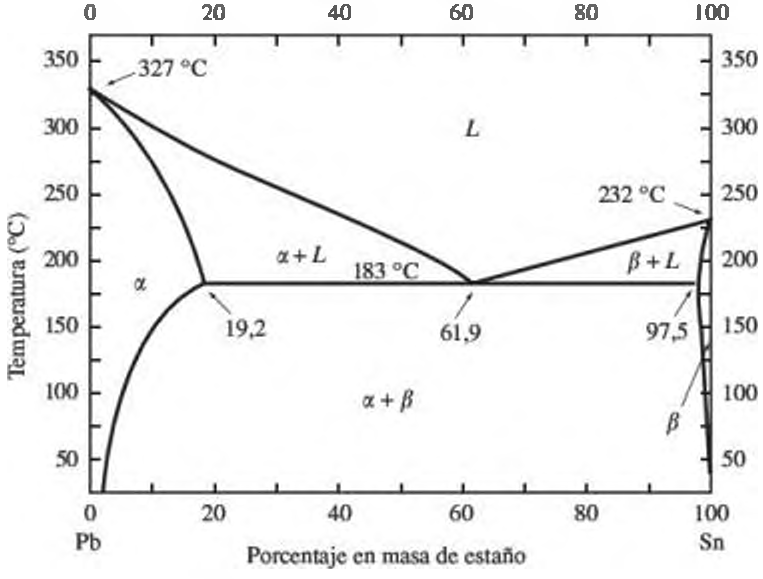


Figura 5.12. Diagrama de fases plomo-estaño.

de fusión. Uno de los usos típicos de estas aleaciones es la soldadura: en todas ellas la fase líquida de composición eutéctica se forma a 183 °C, pero la fluidez y viscosidad variará en función de la fase sólida presente; la diferente consistencia determina su aplicación, por lo que son utilizadas para propósitos específicos. La aleación eutéctica se usa principalmente en la industria de la electrónica para el ensamblaje de tarjetas o circuitos electrónicos. Como se puede observar en el diagrama, a la temperatura eutéctica el estaño puede disolverse en la red del plomo hasta un 19,2 % de Sn. Sin embargo el límite de solubilidad de plomo en el estaño es solo de 2,5 % de plomo en la red cristalina del estaño. A menores temperaturas la solubilidad de un componente en el otro disminuye significativamente, hasta que a temperatura ambiente la solubilidad de estaño en plomo es de tan solo un 2 % de Sn, mientras que el estaño aparece como una fase prácticamente pura. Otros sistemas con un diagrama de fases con eutéctico son el sistema Cu-Ag, el Al-Cu o Al-Si.

5.6.3.a. Ejemplo de utilización de diagramas binarios eutécticos

A modo de ejemplo del empleo de diagramas de fases con eutéctico, supóngase una aleación Pb-Sn con un 10 % de estaño en peso, a 310 °C. Indique la composición del primer sólido que se forma en el enfriamiento de dicha aleación y la temperatura a la que aparece esa fase sólida. Suponga que el sistema está 10 °C bajo esa temperatura: indique las fases presentes, su composición y cantidad de cada una de las fases. Responda a las mismas cuestiones en el caso de que la composición inicial de la aleación tenga un 90 % de estaño, además calcule la cantidad de fase β proeutéctica y constituyente eutéctico cuando en esta aleación se haya completado la transformación eutéctica y esté totalmente en fase sólida.

La aleación con un 10 % de estaño a 310 °C está totalmente en fase líquida y continúa así hasta 300 °C, temperatura a la que se empiezan a formar cristales de solución sólida de estaño en plomo de composición 6,7 % de Sn, como se señala en la Figura 5.13, en la que se ha dibujado con línea de puntos la isoterma a 300 °C y su intersección con las líneas de sólidus y líquidus que especifican la composición de ambas fases. Cuando se ha enfriado a 290 °C coexisten fase líquida y una solución sólida α. Las composiciones vienen determinadas por la intersección de la isoterma con las líneas de líquidus y sólidus como se señala en la Figura 5.13: la fase líquida más rica en estaño (14 % de Sn) y la solución sólida más rica en plomo (8,5 % de Sn) respecto de la composición inicial. La cantidad relativa de ambas fases respecto de la masa total puede calcularse utilizando la regla de la palanca, así para la fase líquida:

$$\frac{m_L}{m} = \frac{w_{Sn,0} - w_{Sn,\alpha}}{w_{Sn,L} - w_{Sn,\alpha}} = \frac{10 - 8,5}{14 - 8,5} = 0,273$$

Por tanto, la masa en estado líquido a 290 °C será un 27,3 % de la masa total, y como solución sólida α quedará el 72,7 % restante.

Por otra parte, la aleación con un 90 % de estaño a 310 °C está totalmente en fase líquida y hasta 218 °C no comienza a formarse fase sólida. En este caso se trata de una solución sólida de plomo en estaño, con solo un 1 % de Pb disuelto en la red del estaño, como se indica en la Figura 5.13. Cuando se enfría 10 °C más, hasta 208 °C, coexisten una fase líquida, que contiene un 82 % de Sn, y una solución sólida β, con un 98,5 % de Sn. La cantidad de ambas fases puede calcularse usando la regla de la palanca, y así, para la fase líquida:

$$\frac{m_L}{m} = \frac{w_{Sn,0} - w_{Sn,\beta}}{w_{Sn,L} - w_{Sn,\beta}} = \frac{90 - 98,5}{82 - 98,5} = 0,515$$

La masa en estado líquido a 208 °C será un 51,5 % de la masa total, y la masa de la solución sólida β, el 48,5 % restante. Con la disminución paulatina de la temperatura hasta la temperatura

http://fullengineeringbook.blogspot.com 180 of 503.

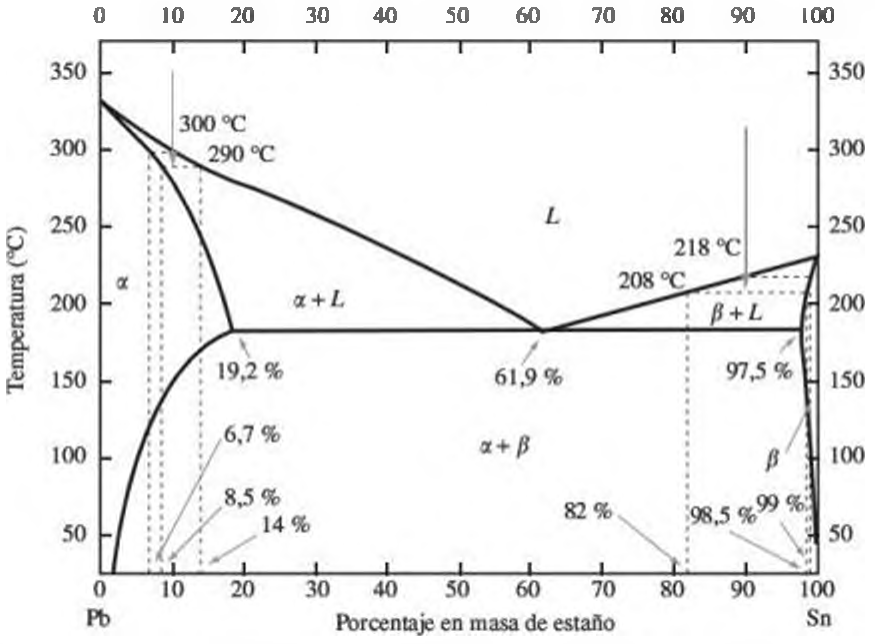


Figura 5.13. Diagrama Pb-Sn con las composiciones de las fases en equilibrio de dos aleaciones (10 % de Sn y 90 % de Sn) a varias temperaturas.

eutéctica se irá produciendo la solidificación de la fase β proeutéctica y la composición del líquido se irá acercando a la composición eutéctica, de forma que a la temperatura eutéctica el líquido tendrá exactamente la composición eutéctica. Por lo tanto, la cantidad de fase eutéctica formada a partir de esta fase líquida, cuando se haya completado la transformación eutéctica será:

$$\frac{m_{\text{Líquido de composición eutéctica}}}{m} = \frac{90 - 97{,}5}{61{,}9 - 97{,}5} = 0{,}211 = \frac{m_{\text{microestructura eutéctica}}}{m}$$

Luego el 21,1 % de la masa total de la aleación estará formando una matriz de microestructura eutéctica en la que habrá dispersa una fase β proeutéctica, que será el 79,9 % de la masa total.

5.7. Transformaciones líquido-sólido: transformación peritéctica

Un tipo de transformación líquido-sólido que aparece frecuentemente en los diagramas binarios de equilibrio es la ***transformación peritéctica***, especialmente si las temperaturas de fusión de los dos componentes son muy diferentes. En este tipo de diagramas hay un punto invariante llamado peritéctico, en el que coexisten en equilibrio tres fases, dos de ellas sólidas y una líquida. La transformación peritéctica asociada a este punto se puede describir de forma general, cuando el sistema se enfría y alcanza la temperatura de la reacción peritéctica, T_p, como:

$$L + S_1 \underset{\text{calentamiento}}{\overset{\text{enfriamiento}}{\rightleftharpoons}} S_2$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 181 of 503.

Como se muestra en la Figura 5.14, la fase sólida estable, S_2, por debajo de la temperatura peritéctica, puede ser o bien un compuesto de estequiometría definida (un compuesto químico, un compuesto intermetálico de valencia normal, una fase de Laves...), como el de la Figura 5.14.a, o bien una fase intermedia existente en un intervalo de composiciones (por ejemplo, una fase electrónica), según se muestra en la Figura 5.14.b.

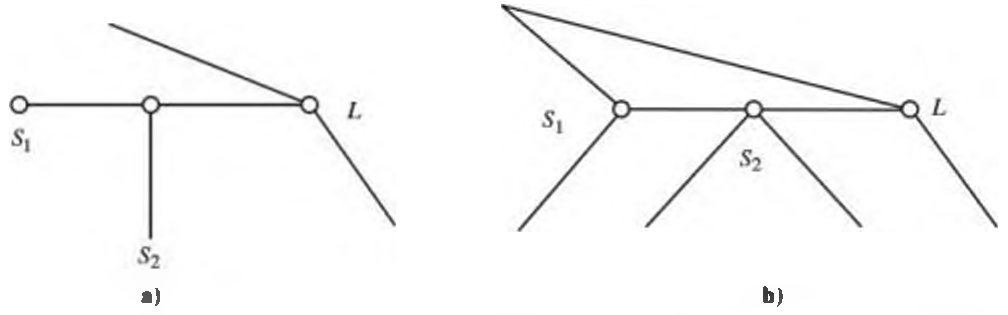


Figura 5.14. Tipos de fase sólida S_2 en una transformación peritéctica: a) compuesto de estequiometría definida; b) fase intermedia existente en un intervalo de composiciones.

En todos los sistemas binarios que se han mostrado en los apartados anteriores, los componentes puros presentaban un ***punto de fusión congruente***, es decir el líquido que se formaba tras la fusión tenía la misma composición que el sólido de partida, en cuyo caso los componentes puros tenían temperaturas de fusión bien diferenciadas. El diagrama de fases que se muestra en la Figura 5.15 responde a un diagrama binario en el que los componentes, para una determinada composición, forman un compuesto *AB* de estequiometría definida. En este caso el compuesto *AB* también funde de manera congruente. Cabe destacar que este diagrama de fases es equivalente a dos diagramas adyacentes que presentan, ambos, transformaciones eutécticas.

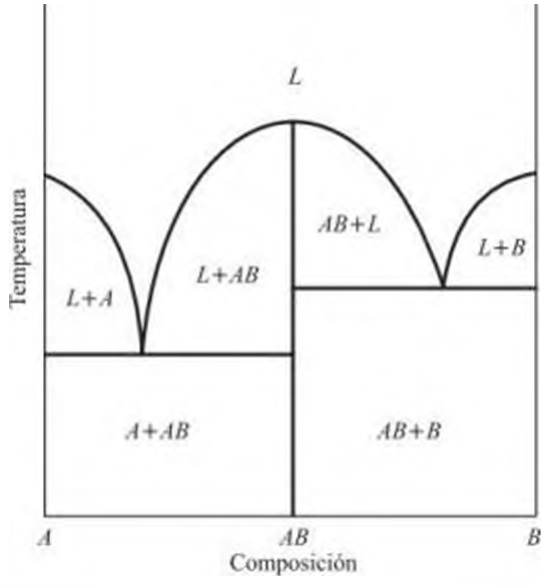


Figura 5.15. Diagrama binario con un compuesto intermedio de fusión congruente.

En algunos sistemas los compuestos intermedios presentan un ***punto de fusión incongruente***, esto es, el líquido que se forma tras la fusión tiene una composición distinta a la del sólido de partida. En la Figura 5.16 se muestra un diagrama genérico de dos componentes *A* y *B* que forman un compuesto intermedio estable *AB* (de composición 50 % en *B*). Cuando en calentamiento el compuesto *AB* alcanza la temperatura correspondiente al punto *P* (peritéctico), funde de manera incongruente, como puede comprobarse en la figura, ya que el líquido formado tras la fusión tiene una composición distinta a la del compuesto *AB*. La reacción peritéctica describe la fusión incongruente. En el calentamiento, el compuesto *AB* de la figura, a la temperatura peritéctica, funde a temperatura constante, generando un sólido *B* y un líquido *L*. La reacción peritéctica, en este caso, puede expresarse como:

$$AB \underset{\text{enfriamiento}}{\overset{\text{calentamiento}}{\rightleftharpoons}} L + B$$

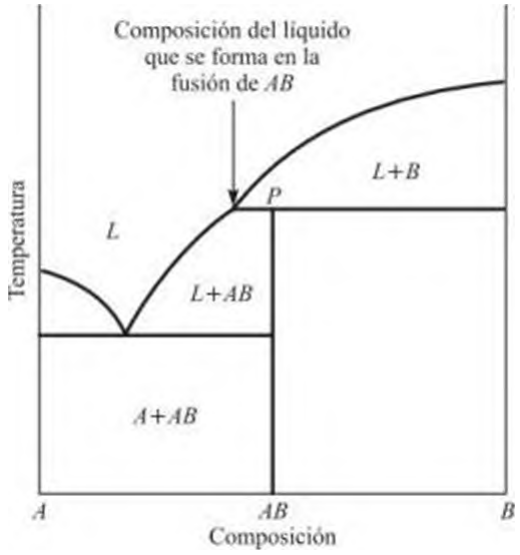


Figura 5.16. Diagrama binario con una reacción peritéctica.

5.7.1. Regla de las fases en sistemas binarios que presentan una transformación peritéctica

Cuando se aplica la regla de las fases de Gibbs a los diagramas de fases de sistemas binarios con una transformación peritéctica o cualquier otra transformación invariante se ha de tener en cuenta, como ya se ha comentado, que la presión está fijada. Por consiguiente en las zonas monofásicas del diagrama de fases, aplicando la regla de Gibbs (como ya se vio también en el Apartado 5.4.1), el número de grados de libertad, excluida la presión, es igual a dos; esto quiere decir que la temperatura y la composición pueden variar de forma independiente en las regiones monofásicas y seguir teniendo la misma fase.

En las regiones bifásicas solo hay un grado de libertad por lo que, si se fija el valor de la temperatura, la composición de cada una de las fases queda determinada. En la zona de coexistencia de fases líquida y sólida la composición de la fase líquida será la correspondiente a la línea del líquidus a esa temperatura y el sólido formado puede ser uno de los componentes puros, una solución sólida o una fase o compuesto intermedio. En el caso de coexistencia de dos fases sólidas, la composición de estas fases también está fijada por el diagrama.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 183 of 503.

En estos diagramas hay un punto en el que coexisten tres fases en equilibrio: una fase líquida y dos fases sólidas, es el punto peritéctico; si se aplica la regla de las fases en este punto, no existe (una vez fijada la presión), ningún grado de libertad. Por lo tanto, el punto peritéctico es un punto invariante en el que, a temperatura constante, de forma reversible en enfriamiento, se produce una reacción en la que se forma un sólido en equilibrio a partir de un líquido y otro sólido.

5.7.2. Curvas de enfriamiento en sistemas binarios con transformación peritéctica

En la Figura 5.17 se muestra un diagrama de fases con transformación peritéctica e insolubilidad total, y las correspondientes curvas de enfriamiento para tres composiciones diferentes: la composición peritéctica y dos composiciones intermedias distintas de la composición peritéctica. Las curvas de enfriamiento de todas ellas muestran un primer tramo de descenso de la temperatura en función del tiempo, correspondiente al enfriamiento libre de la fase líquida, pero cuando se produce la solidificación, dependiendo de la composición inicial, se producen diferencias en las curvas obtenidas.

La curva de enfriamiento libre correspondiente a la composición peritéctica presenta cuatro tramos, tres de ellos inclinados y uno horizontal. Después del primer tramo asociado al enfriamiento de la fase líquida, empieza la solidificación del sólido *B*, que coexiste con la fase líquida; la composición de dicha fase líquida cambia conforme disminuye la temperatura. El segundo tramo de la curva corresponde, por tanto, al enfriamiento de la región bifásica *L* + *B* en el diagrama. Un enfriamiento posterior hasta alcanzar la temperatura peritéctica implica que cada vez se forma más cantidad de sólido *B*. Al alcanzarse la temperatura peritéctica, el líquido restante reacciona con la totalidad del sólido *B* formado para producir otra fase sólida nueva y distinta, el sólido *AB*, durante la transformación peritéctica. En la curva de enfriamiento esta transformación invariante se representa mediante un tramo horizontal, ya que la temperatura no cambia durante todo el tiempo que dura la transformación. El último tramo de las curvas de enfriamiento de la aleación de composición peritéctica corresponde al enfriamiento de la fase sólida *AB* a que ha dado lugar la transformación.

Cuando se enfría una aleación de *A* y *B* en estado líquido y su composición es menor que la correspondiente a la composición peritéctica y mayor que la composición eutéctica de la Figura 5.17, la curva de enfriamiento presenta cuatro tramos inclinados y dos horizontales. Estos últimos corresponden a las dos transformaciones invariantes que se muestran en el diagrama, una eutéctica y otra peritéctica. El enfriamiento de la aleación, hasta alcanzar la temperatura peritéctica, conduce a los tres primeros tramos de la curva, semejantes a los obtenidos en el enfriamiento de la composición peritéctica, visto anteriormente. Una vez alcanzada la temperatura peritéctica, al continuar con el enfriamiento, la fase líquida coexiste con el sólido *AB* (cuarto tramo de la curva de enfriamiento) hasta que al llegar a la temperatura correspondiente a la transformación eutéctica la fase líquida se transforma en los dos sólidos *A* y *AB*. Esta transformación corresponde al segundo tramo horizontal de la curva de enfriamiento. El último tramo de la curva indica el enfriamiento de la estructura heterogénea formada por las fases sólidas *A* y *AB*.

Cuando la fase líquida tiene una composición superior a la composición peritéctica, la curva de enfriamiento tiene cuatro tramos, tres de ellos inclinados y uno horizontal. En la misma Figura 5.17 se ha representado también, a modo de ejemplo, la curva de enfriamiento libre de una aleación de este tipo, que presenta cuatro tramos. El primero corresponde al enfriamiento de la fase líquida; al disminuir la temperatura, se alcanza la línea de líquidus para esa composición, y a esa temperatura se empieza a producir la solidificación de una parte del sistema (aparición de cristales del componente *B*) y comenzaría el segundo tramo en la curva de enfriamiento. Como ya se ha indicado anteriormente, durante el intervalo de temperaturas en el que coexiste una fase líquida con una sólida, las composiciones de ambas fases vienen determinadas a cada temperatura por la isoterma que une las líneas de líquidus y en

http://fullengineeringbook.blogspot.com 184 of 503.

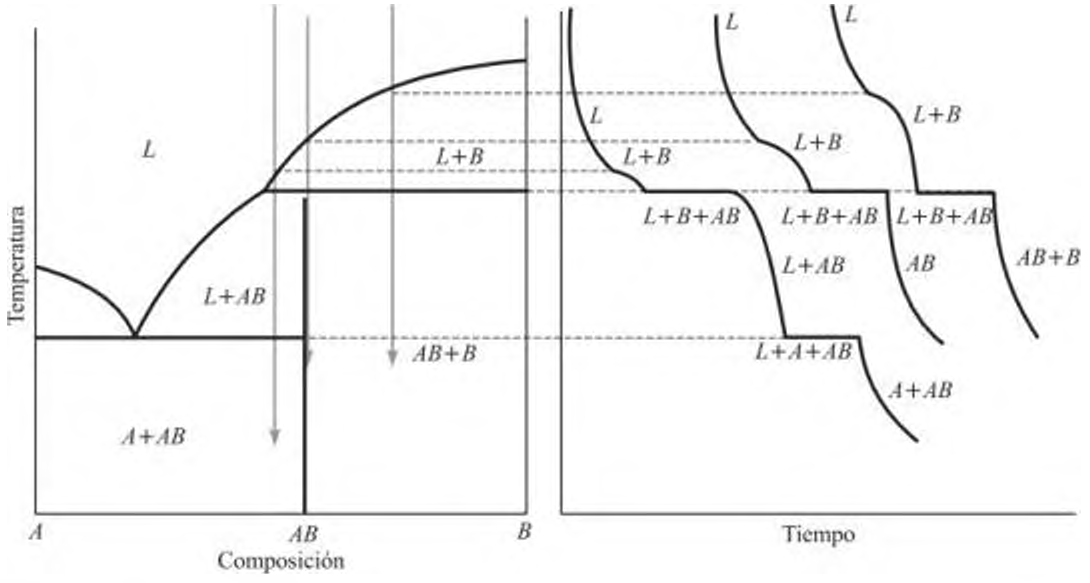


Figura 5.17. Curvas de enfriamiento para varias composiciones de un diagrama de fases con una reacción peritéctica.

este caso del sólido *B*. Cuando se alcanza la temperatura peritéctica, el líquido y una parte del sólido *B* se transforman, a temperatura constante, en el sólido *AB*, independientemente de la composición inicial de la mezcla, quedando un exceso de *B*. Esta transformación queda reflejada en un tramo horizontal. Por último, si se sigue disminuyendo la temperatura por debajo de la temperatura peritéctica, se enfriarían las dos fases sólidas *AB* y *B* lo que correspondería al cuarto tramo de la curva.

5.7.3. Microestructura, composición y cantidad de fases en el equilibrio

Puede describirse la microestructura del sistema en función de la composición inicial en estado líquido, enfriada en condiciones de equilibrio. La composición que se considerará será la correspondiente a una aleación con una composición inferior a la peritéctica dado que el enfriamiento de la misma conduce a distintas microestructuras que en algunos casos coinciden con las correspondientes al enfriamiento de una aleación de composición peritéctica o superior. En la Figura 5.18 se representa esquemáticamente este caso, indicando las fases presentes cuando se produce el enfriamiento del líquido en condiciones de equilibrio.

Cuando se parte del estado líquido de composición inferior a la composición peritéctica, al alcanzar en el enfriamiento la temperatura marcada por la línea de líquidus comienzan a formarse los primeros cristales de fase sólida *B*. La proporción de fase sólida va aumentando (según la regla de la palanca) en el intervalo de temperaturas en que se produce la solidificación. Las composiciones de ambas fases se van reajustando a cada temperatura de coexistencia según definen las líneas de líquidus y el componente *B*. A la temperatura peritéctica, parte del líquido restante sin transformar y el sólido *B* se transforman en la fase sólida *AB*. Superada la temperatura peritéctica, si continúa el enfriamiento, la microestructura del sistema es la que corresponde a la región bifásica $L + AB$, en la que coexisten el líquido con el sólido *AB*. La composición del líquido varía conforme disminuye la temperatura hasta que se alcanza la temperatura eutéctica y se produce la solidificación total del sistema a

http://fullengineeringbook.blogspot.com 185 of 503.

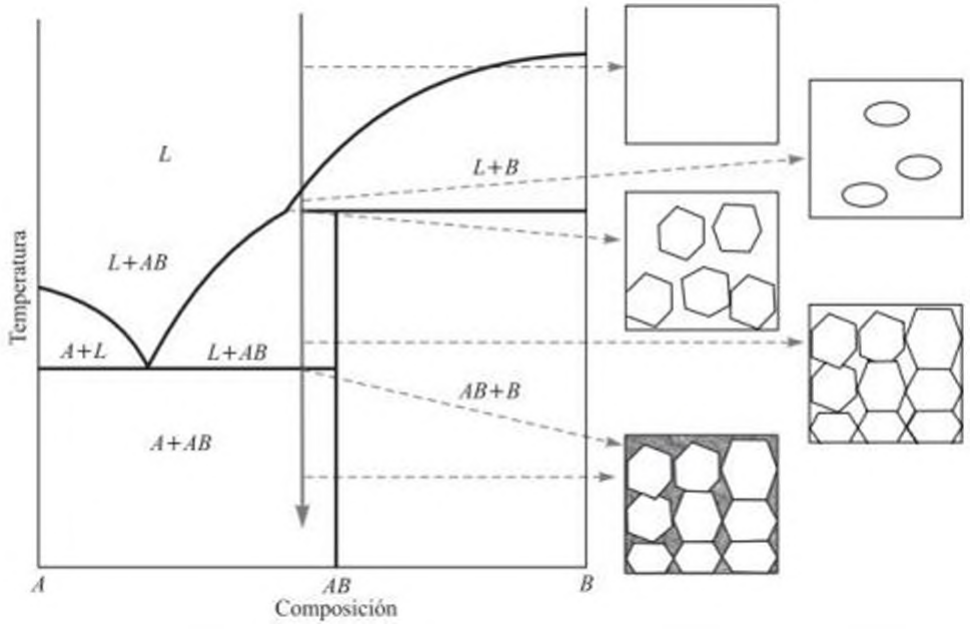


Figura 5.18. Diagrama de fases binario con insolubilidad total en estado sólido: evolución de la microestructura cuando la composición del sistema es menor que la composición peritéctica.

dicha temperatura. La microestructura del sistema, en este momento del enfriamiento, es la típica de una composición hipereutéctica (véase Apartado 5.6.3). Esta microestructura también es la que corresponde a temperaturas inferiores a la temperatura eutéctica (véase Figura 5.18).

Distintos sistemas de aleación, como el hierro-níquel o el hierro-carbono presentan en sus diagramas de fases transformaciones peritécticas. El diagrama de fases de la aleación platino-plata es un buen ejemplo de un sistema que tiene un reacción peritéctica simple. En este sistema la transformación peritéctica:

$$L + \alpha \underset{\text{calentamiento}}{\overset{\text{enfriamiento}}{\rightleftharpoons}} \beta$$

tiene lugar a 1.186 °C y para una composición de la aleación del 42,4 % en peso de plata, como puede observarse en la Figura 5.19, correspondiente a dicho diagrama de fases, Pt-Ag.

5.7.3.a. Ejemplo

Tomando como referencia el diagrama anterior, puede plantearse el siguiente problema, en el que se pretende determinar las fases presentes, la composición de las fases, así como la cantidad de las fases cuando se lleva a cabo el enfriamiento de dos aleaciones, una de composición peritéctica y otra de composición del 50 % en peso de plata, partiendo de dichas aleaciones en estado líquido.

En el primer caso, para la composición peritéctica (42,4 % en peso de plata):

En el punto *a*:

- Fases presentes: líquido.
- Composición de la fase: 42,4 % en peso de plata.
- Cantidad de la fase: 100 % de fase líquida.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 186 of 503.

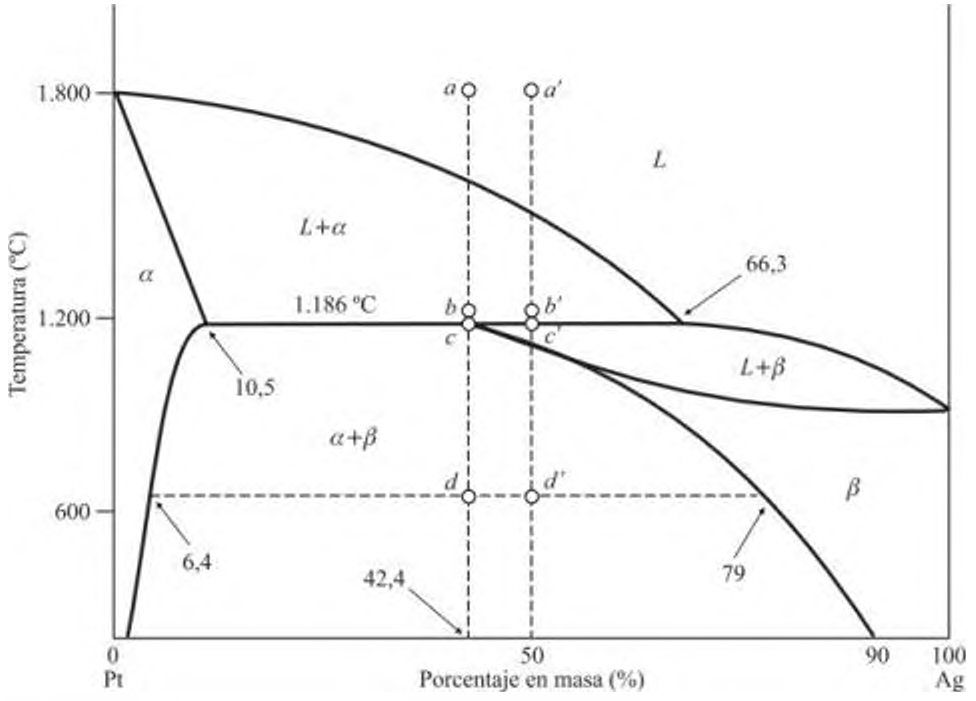


Figura 5.19. Diagrama de fases para el sistema Pt-Ag.

En el punto *b* a 1.186 °C + ΔT:

- Fases presentes: líquido + solución sólida α.
- Composición de las fases: fase líquida del 66,3 % en peso de plata y fase α con un 10,5 % en peso de plata.
- Cantidad de las fases. Aplicando la regla de la palanca:

% en peso de fase líquida:

$$\frac{42,4 - 10,5}{66,3 - 10,5} \times 100 = 57,2\ \%$$

% en peso de fase α:

$$\frac{66,3 - 42,4}{66,3 - 10,5} \times 100 = 42,8\ \%$$

En el punto *c* a 1.186 °C − ΔT:

- Fases presentes: solo solución sólida β.
- Composición de las fases: fase β del 42,4 % en peso de plata.
- Cantidad de la fase: 100 % de fase β.

En el punto *d*:

- Fases presentes: solución sólida α + solución sólida β.
- Composición de las fases: fase α del 6,4 % en peso de plata y fase β con un 79 % en peso de plata.
- Cantidad de las fases. Aplicando la regla de la palanca:

% en peso de fase α:

$$\frac{79 - 42,4}{79 - 6,4} \times 100 = 50,4\ \%$$

% en peso de fase β:

$$\frac{42,4 - 6,4}{79 - 6,4} \times 100 = 49,6\ \%$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 187 of 503.

Para una composición del 50 % en peso de plata:

En el punto *a'*:

- Fases presentes: líquido.
- Composición de la fase: 50 % en peso de plata.
- Cantidad de la fase: 100 % de fase líquida.

En el punto *b'* a 1.186 °C + ΔT:

- Fases presentes: líquido + solución sólida α.
- Composición de las fases: fase líquida del 66,3 % en peso de plata y fase α con un 10,5 % en peso de plata.
- Cantidad de las fases: aplicando la regla de la palanca:

% en peso de fase líquida:

$$\frac{50 - 10{,}5}{66{,}3 - 10{,}5} \times 100 = 70{,}8\ \%$$

% en peso de fase α:

$$\frac{66{,}3 - 50}{66{,}3 - 10{,}5} \times 100 = 29{,}2\ \%$$

En el punto *c'* a 1.186 °C − ΔT:

- Fases presentes: líquido + solución sólida β.
- Composición de las fases: fase líquida del 66,3 % en peso de plata y fase β del 42,4 % en peso de plata.
- Cantidad de las fases:

% en peso de fase líquida:

$$\frac{50 - 42{,}4}{66{,}3 - 42{,}4} \times 100 = 31{,}8\ \%$$

% en peso de fase β:

$$\frac{66{,}3 - 50}{66{,}3 - 42{,}4} \times 100 = 68{,}2\ \%$$

En el punto *d'*:

- Fases presentes: solución sólida α + solución sólida β.
- Composición de las fases: fase α del 6,4 % en peso de plata y fase β del 79 % en peso de plata.
- Cantidad de las fases: aplicando la regla de la palanca:

% en peso de fase α:

$$\frac{79 - 50}{79 - 6{,}4} \times 100 = 40{,}0\ \%$$

% en peso de fase β:

$$\frac{50 - 6{,}4}{79 - 6{,}4} \times 100 = 60{,}0\ \%$$

5.8. Otras transformaciones líquido-sólido

Además de la transformación eutéctica y peritéctica, en los diagramas de fases pueden aparecer otras reacciones invariantes en las que interviene un líquido. La reacción monotéctica (véase un ejemplo en la Figura 5.20) se caracteriza porque a partir de un líquido, con una composición determinada, a temperatura constante, se forman un sólido y otro líquido de diferente composición que el inicial, lo que puede expresarse de la siguiente manera:

$$L_1 \underset{\text{calentamiento}}{\overset{\text{enfriamiento}}{\rightleftharpoons}} L_2 + S$$

Para que en un diagrama de fases exista una reacción monotéctica, es imprescindible que exista una ***laguna de inmiscibilidad***, es decir, una zona del diagrama en las que el líquido se separa en dos que

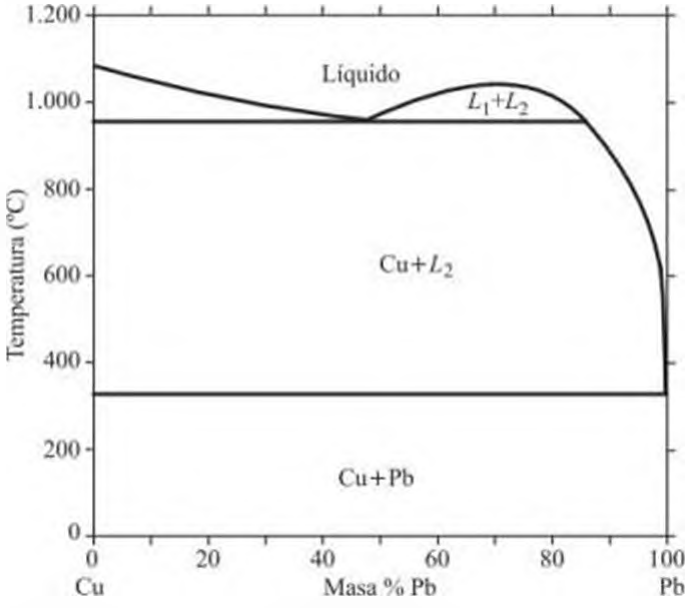


Figura 5.20. Diagrama de fases binario Cu-Pb, con una reacción monotéctica.

son inmiscibles entre sí. La presencia de una laguna de inmiscibilidad también está relacionada con la existencia de una ***reacción sintéctica***, en la cual, a temperatura constante y a partir de dos líquidos inmiscibles de diferente composición, se forma, en enfriamiento, un sólido de composición también diferente (véase un ejemplo en la Figura 5.22):

$$L_1 + L_2 \underset{\text{calentamiento}}{\overset{\text{enfriamiento}}{\rightleftharpoons}} S$$

Finalmente, en algunos sistemas, como el hierro-azufre o el cobre-estaño (bronces), existe otro tipo de reacción invariante, la ***reacción catatéctica***, en la cual durante el enfriamiento de una fase sólida se forman otro sólido de diferente composición y una fase líquida:

$$S_1 \underset{\text{calentamiento}}{\overset{\text{enfriamiento}}{\rightleftharpoons}} S_2 + L$$

5.9. Transformaciones sólido-sólido: transformación eutectoide y peritectoide

Otras dos reacciones invariantes importantes que se presentan en los sistemas binarios son la transformación eutectoide y la peritectoide. La reacción eutéctica y la eutectoide se asemejan en que, como resultado de la reacción, se forman dos fases sólidas a partir de una única fase durante el enfriamiento. La diferencia entre ambas está en que en la reacción eutectoide la fase de partida es sólida mientras que en la reacción eutéctica es líquida.

Los diagramas correspondientes a los sistemas con una transformación eutectoide presentan un punto invariante en el que coexisten en equilibrio tres fases sólidas (γ, α, β). La ***reacción eutectoide***,

http://fullengineeringbook.blogspot.com 189 of 503.

asociada a este punto, se puede describir de forma general, cuando el sistema se enfría y alcanza la temperatura eutectoide, T_e, como:

$$\gamma \underset{\text{calentamiento}}{\overset{\text{enfriamiento}}{\rightleftharpoons}} \alpha + \beta$$

En el sistema hierro-carbono tiene lugar una reacción eutectoide de gran importancia en la tecnología de fabricación del acero (véase el Capítulo 9, Apartado 9.1.1). La Figura 5.21 muestra un diagrama genérico correspondiente a un sistema de dos componentes *A* y *B* que presenta dos transformaciones, una eutéctica y otra eutectoide. Pueden observarse en dicha figura las microestructuras de la solución sólida γ, así como las de los puntos *e* y *E* del diagrama, que corresponden a las transformaciones eutectoide y eutéctica, respectivamente. En estos puntos invariantes la microestructura del sistema se caracteriza por estar constituida por capas alternadas de las respectivas fases sólidas.

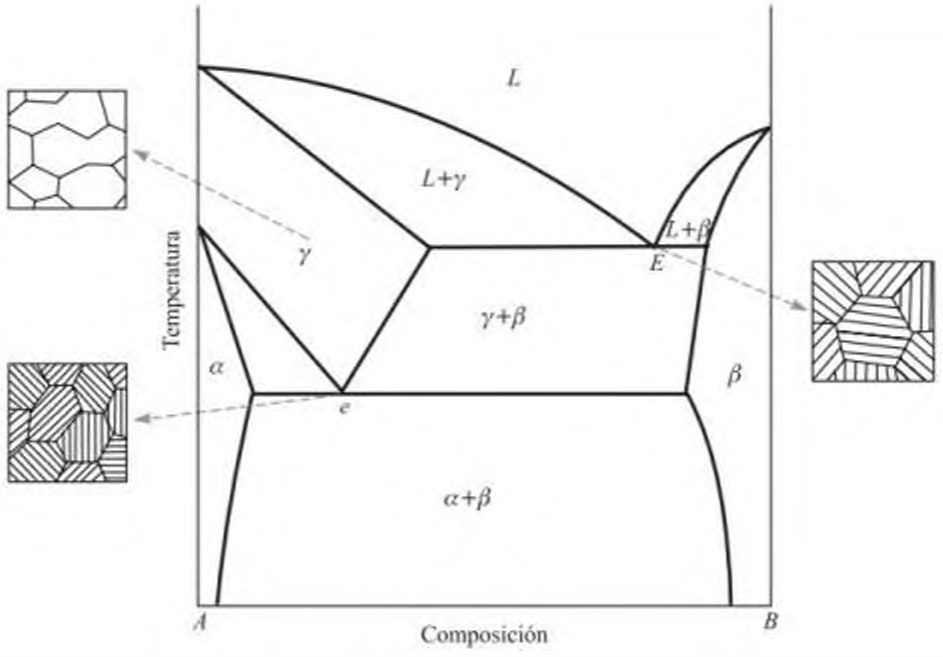


Figura 5.21. Diagrama de fases con transformaciones eutéctica y eutectoide.

Si la composición de partida es hipoeutectoide o hipereutectoide, antes de llegar a la temperatura de transformación eutectoide, se formaría una ***fase proeutectoide***. Al tratarse de una transformación en estado sólido, la formación de la nueva fase tendría lugar, preferentemente, en las zonas de mayor energía. Por ello, es común que el proeutectoide se forme en las zonas de borde de grano de la fase que se transforma, y que, tras la transformación, quede rodeando al constituyente eutectoide que se forma más tarde. Es decir, el eutectoide sería el disperso en la microestructura final (y el proeutectoide la matriz), a diferencia de lo que sucede en la transformación eutéctica, ya que el constituyente eutéctico siempre es matriz, quedando el proeutéctico disperso en su interior.

En la ***reacción peritectoide*** (véase un ejemplo en la Figura 5.22), en el enfriamiento, dos fases sólidas se transforman para formar una nueva fase sólida de composición (e incluso red y características) diferente.

$$\gamma \underset{\text{calentamiento}}{\overset{\text{enfriamiento}}{\rightleftharpoons}} \alpha + \beta$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 190 of 503.

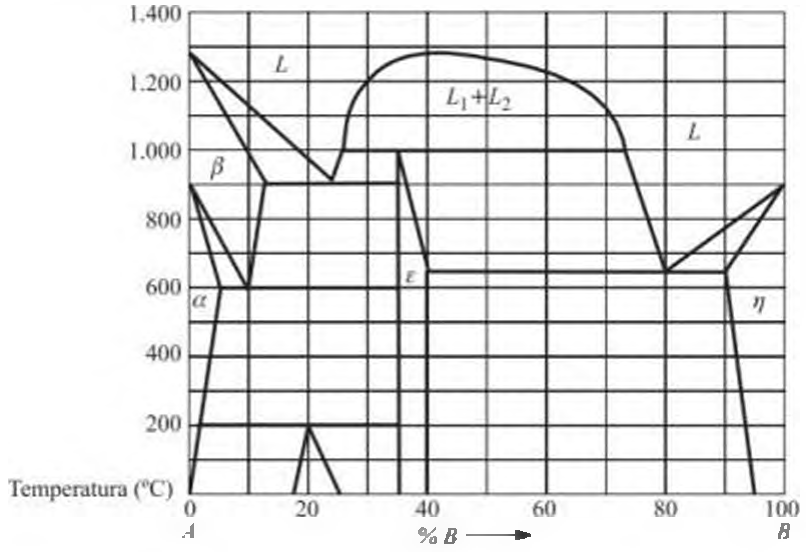


Figura 5.22. Diagrama de fases con transformaciones eutéctica (a 900 °C y 650 °C), sintéctica (a 1.000 °C), eutectoide (a 600 °C) y peritectoide (a 200 °C).

Merece la pena destacar que la reacción peritectoide es la inversa de la reacción eutectoide y que las temperaturas y composiciones de las fases que reaccionan son constantes para todas las reacciones invariantes, es decir, de acuerdo a la regla de las fases de Gibbs, existen cero grados de libertad cuando se producen dichas reacciones.

La Tabla 5.2 resume las principales reacciones invariantes que se presentan habitualmente en los diagramas de fase binarios (tanto en estado sólido como cuando interviene una fase líquida), y muestra las características en sus respectivos puntos de reacción invariantes.

Tabla 5.2. Reacciones invariantes en diagramas de fases de sistemas binarios.

Nombre de la reacción	Ecuación	Características del diagrama de fases
Eutéctica	$L \xrightarrow{\text{enfriamiento}} \alpha + \beta$	
Peritéctica	$\alpha + L \xrightarrow{\text{enfriamiento}} \beta$	
Eutectoide	$\alpha \xrightarrow{\text{enfriamiento}} \beta + \gamma$	
Peritectoide	$\alpha + \beta \xrightarrow{\text{enfriamiento}} \gamma$	
Monotéctica	$L_1 \xrightarrow{\text{enfriamiento}} \alpha + L_2$	

5.10. Condiciones de no equilibrio

Los diagramas correspondientes a todas las reacciones invariantes de sistemas binarios que se han visto a lo largo del capítulo se han obtenido en condiciones de equilibrio, es decir, en condiciones de enfriamiento muy lento. Esto significa que, en los casos en los cuales durante el enfriamiento se produce una fase que es una solución sólida u otra fase intermedia con un margen de existencia en composiciones, a medida que desciende la temperatura las composiciones de las fases líquida y de la fase sólida, deben sufrir un reajuste continuo hasta alcanzar los valores que corresponden a una temperatura dada. No obstante, puesto que la difusión en estado sólido es muy lenta se requerirían largos períodos de tiempo para conseguir que el reajuste de las concentraciones de la fase sólida fuese total.

Si el tiempo necesario para conseguir que una solución sólida de composición S_1 evolucione a una composición S_2 no es suficiente, se originan en la fase sólida, regiones de diferente composición química que implican la existencia de ***segregación***. Este hecho es de gran importancia en la obtención de piezas metálicas recién moldeadas procedentes de aleaciones metálicas solidificadas lentamente (véase el Capítulo 6, Apartado 6.2.4).

Para entender cómo se originan estas estructuras segregadas puede considerarse el enfriamiento de una aleación isomorfa (por ejemplo, el sistema Ni-Cu) que se enfría a velocidad suficientemente rápida, a partir de una temperatura T_0, como se muestra en la Figura 5.23.

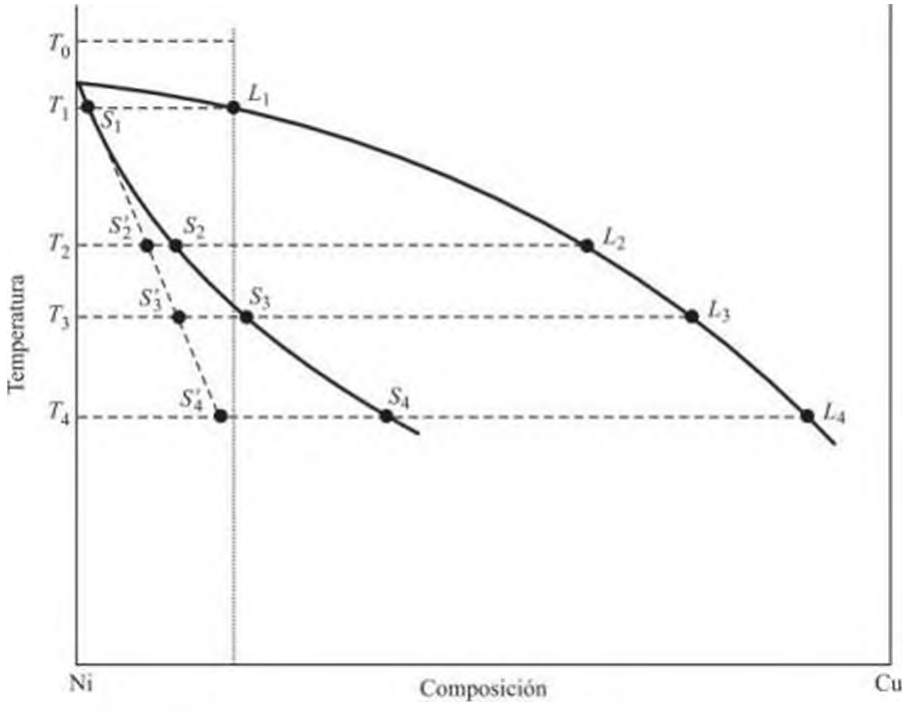


Figura 5.23. Solidificación fuera del equilibrio de una aleación Ni-Cu de composición ~20 % de Cu.

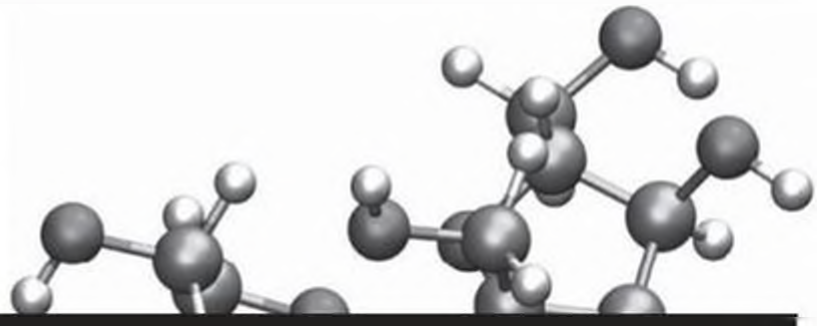
Cuando se enfría la aleación de forma rápida a partir de la temperatura T_0, el primer sólido se forma a una temperatura T_1 y tiene una composición S_1. Si se continúa el enfriamiento rápido hasta una temperatura T_2 se formará más fase sólida, de composición S_2, permaneciendo la fase sólida de

http://fullengineeringbook.blogspot.com 192 of 503.

composición S_1. Puede considerarse que a la temperatura T_2 la fase sólida tiene una composición media, en la Figura indicada como S_2', comprendida entre S_1 y S_2. Merece la pena destacar que el segmento S_2'-L_2 es mayor que el segmento S_2-L_2 lo cual indica que hay más fase líquida cuando la aleación se enfría rápidamente que si se hubiera enfriado en condiciones de equilibrio hasta la misma temperatura, por tanto se ha producido un cierto retraso en la solidificación, consecuencia del enfriamiento rápido. Si el enfriamiento continúa hasta la temperatura indicada como T_4 la composición media de la aleación sigue la curva de sólidus fuera del equilibrio definida por los puntos S_1, S_2', S_3', S_4'. La microestructura de estas aleaciones revela un gradiente de composiciones que variarán desde S_1 hasta S_4' a medida que se van formando las estructuras segregadas durante la solidificación. Para eliminar la segregación, las piezas recién moldeadas se someten a un tratamiento de homogeneización, que consiste en calentar las piezas a temperaturas elevadas para favorecer la difusión en estado sólido. La homogeneización siempre debe realizarse a temperaturas más bajas que la menor temperatura de fusión de la aleación.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 193 of 503.

6



Transformaciones de la estructura cristalina

6.1. Difusión en estado sólido

6.2. Transformaciones liquido-sólido en materiales metálicos

6.3. Transformaciones en estado sólido: transformaciones térmicas

6.4. Transformaciones en estado sólido: transformaciones atérmicas

* Este capítulo ha sido elaborado por Nuria Martin Piris y José María Badía Pérez.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 195 of 503.

La estructura cristalina de un material determina en gran medida las propiedades (físicas, químicas y mecánicas) esperables. En el Capítulo 3 se describieron las estructuras cristalinas perfectas, y en el Capítulo 4 se describieron los principales tipos de defectos que podían aparecer en esas estructuras cristalinas. En el Capítulo 5 se describieron los diferentes tipos de fases cristalinas que pueden existir en el caso de aleaciones, se analizó cómo el tipo, la cantidad y distribución de dichas fases constituyen la microestructura del material, y se estudiaron varios tipos de diagramas de fases que permiten determinar, para cada composición y temperatura, la fase o fases estables en esas condiciones.

La posibilidad de tener diferentes fases en un material obliga a plantear la pregunta de cómo se produce una transformación de un tipo de fase a otra (por ejemplo, en un cambio alotrópico), o cómo se puede provocar la aparición o desaparición de algunas fases (por ejemplo, en un proceso de precipitación). Estas transformaciones se pueden provocar en los materiales cristalinos mediante *tratamientos térmicos*, en los que con un adecuado control de la temperatura y el tiempo se permite al sistema evolucionar hacia una nueva microestructura. Debido a la gran importancia que este tipo de tratamientos tiene en el campo de los materiales metálicos, gran parte de este capítulo se centra en las transformaciones de estructuras cristalinas metálicas.

El propio proceso de solidificación del cristal ya supone una transformación de la estructura. Pero existen además otras transformaciones que se producen sin la intervención de una fase líquida, hablándose de transformaciones en estado sólido.

Gran parte de las transformaciones (tanto en estado sólido como en estado líquido) que tienen lugar en los materiales cristalinos son procesos térmicamente activados, en los que la velocidad del proceso es mayor al aumentar la temperatura. Muchas de estas transformaciones implican, además, la intervención de fenómenos de tipo difusional, con movimiento de materia a través de la estructura cristalina. También existen transformaciones que no responden a procesos térmicamente activados, y por tanto en ellas nunca interviene la difusión.

En este capítulo se va a comenzar estudiando la difusión, como un ejemplo de proceso térmicamente activado. A continuación, se analiza la solidificación de materiales cristalinos, tanto desde el punto de vista de la cinética y control del proceso como los posibles defectos que pueden producirse durante el mismo. Para terminar, se establecen las características de las transformaciones en estado sólido, tanto térmicas como atérmicas, y la forma de representarlas en diagramas temperatura-tiempo-transformación (diagramas *TTT*), presentando algunos de los ejemplos más habituales en materiales metálicos. Algunas de estas transformaciones se analizarán con mucho más detalle en el Capítulo 9, centrado en el estudio de los materiales metálicos.

6.1. Difusión en estado sólido

Se define la ***difusión*** como un proceso por el cual los átomos, iones o moléculas se mueven de una parte a otra de la materia, redistribuyéndose. Como es de esperar los procesos de difusión pueden tener lugar tanto en estado sólido como líquido o gaseoso.

Dado que el estado gaseoso se caracteriza por las bajas fuerzas de enlace y la gran movilidad atómica, en este estado la velocidad de difusión será alta y se precisará una baja energía para que haya difusión. La difusión estará limitada por el volumen que contiene al gas. En el estado líquido la difusión está limitada por las fuerzas de enlace intermoleculares e interatómicas. En el estado sólido la difusión está limitada por la existencia de enlaces atómicos, de mayor fortaleza, y el espacio disponible para el movimiento de los átomos o iones. Si se centra la atención en los materiales cristalinos, el espacio libre para la difusión estaría relacionado con la existencia de huecos en las redes cristalinas, estudiados

http://fullengineeringbook.blogspot.com 196 of 503.

en el Capítulo 3, o con la presencia de defectos vistos en el Capítulo 4, tanto puntuales (fundamentalmente las vacantes), como lineales (dislocaciones), superficiales (por ejemplo, bordes de grano) o incluso volumétricos. La velocidad de difusión, en cualquier caso, es baja en estado sólido y menor aún con enlaces fuertes, como el iónico o covalente.

Existen diversos procesos y fenómenos que puede experimentar un material en servicio (como la corrosión o ciertos cambios en su composición química) y muchos tratamientos a los que puede ser sometido durante su obtención y procesado en los que la difusión juega un papel fundamental. De ahí la importancia del estudio y comprensión de la naturaleza del movimiento de los átomos dentro de los materiales.

6.1.1. Procesos térmicamente activados

Se denominan ***procesos térmicamente activados*** aquellos en los que la velocidad del proceso aumenta exponencialmente cuando aumenta la temperatura. Ejemplos de este tipo de procesos son la difusión en los materiales metálicos, la oxidación (véase Capítulo 8, apartado 8.1) o la deformación por fluencia en la etapa de fluencia estacionaria (véase Capítulo 8, apartado 8.3).

La ecuación general que describe la dependencia de la velocidad del proceso en los procesos térmicamente activados es la ecuación de Arrhenius:

$$\text{velocidad del proceso} = Ce^{-Q/RT} = Ce^{-q/kT} \tag{6.1}$$

donde C es una constante que no depende de la temperatura. Q es la energía de activación del proceso (en J/mol), mientras que q representa también la energía de activación, pero por unidad de escala atómica ($q = Q/N_A$, siendo $N_A = 6{,}023 \cdot 10^{23}$/mol, el número de Avogadro). La constante R es la constante universal de los gases ($R = 8{,}314$ J/(mol · K), así denominada por su importancia en la ley de los gases perfectos, pero que también está presente en muchos procesos en estado sólido, y k es la constante de Boltzmann (verificándose que $k = R/N_A = 13{,}8 \cdot 10^{-24}$ J/K). Finalmente, T es la temperatura absoluta (por tanto, expresada en Kelvin).

La ***energía de activación*** es la energía que necesita un sistema para poder iniciar un determinado proceso. Puede definirse como la barrera energética, q, que debe superar un átomo (o un ion, o un electrón) mediante la ayuda de la *activación térmica*. Al aumentar la temperatura habrá un mayor número de átomos o iones capaces de superar una barrera de energía dada, y aumenta la probabilidad de que se produzca el proceso o la velocidad del mismo. Por otra parte, cuanto mayor es la energía de activación de un proceso menos probable o más difícil es que éste se produzca.

Representación de Arrhenius

La ecuación de Arrhenius puede representarse gráficamente en un diagrama semilogarítmico. Si se representa en ordenadas el logaritmo neperiano de la velocidad del proceso y en abscisas el inverso de la temperatura absoluta, el gráfico resultante ln (*velocidad*) vs · $1/T$ es una recta de pendiente igual a $-Q/R$, y ordenada en el origen igual a $\ln C$, como puede verse en la Figura 6.1. Por tanto, basta realizar dos observaciones experimentales para determinar las dos constantes de la Ecuación (6.1), C y Q. La energía de activación se obtiene determinando la pendiente de la recta de Arrhenius, mientras que la extrapolación de la recta hasta $1/T = 0$ (o $T = \infty$), proporciona la ordenada en el origen, $\ln C$.

El valor de la energía de activación es característico del *mecanismo del proceso* que está actuando por lo que, determinado el valor de Q a partir de la velocidad del proceso a diferentes temperaturas, puede conocerse el mecanismo que tiene lugar. En muchas ocasiones puede haber varios mecanismos actuando simultáneamente, cada uno con su propia energía de activación. En estos casos, el hecho de obtener una energía de activación representativa de los datos experimentales solo significa que existe un mecanismo dominante. Cuando el proceso tiene lugar mediante varias etapas secuenciales, la

http://fullengineeringbook.blogspot.com 197 of 503.

velocidad del proceso está limitada por la velocidad de la etapa más lenta, y la energía de activación del proceso será la energía de activación de esa etapa que limita la velocidad del proceso.

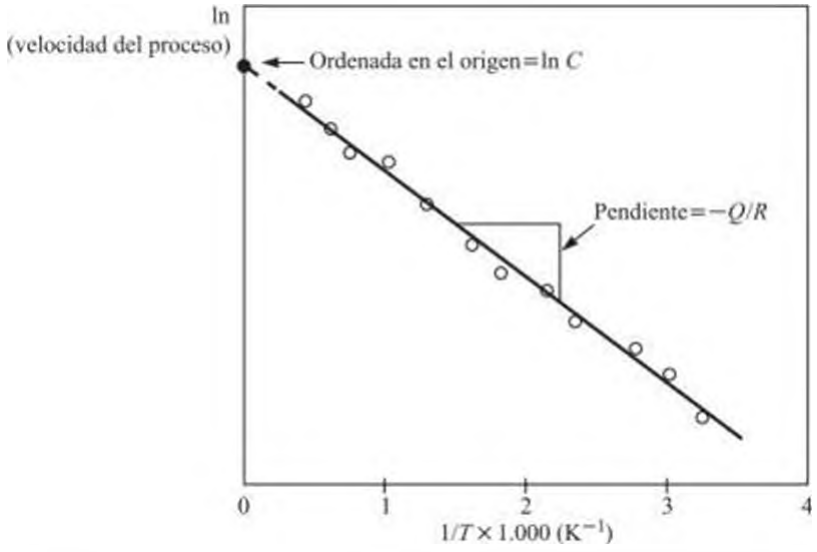


Figura 6.1. Representación de Arrhenius. La pendiente de la recta proporciona la energía de activación, y el punto en el que dicha recta corta al eje de ordenadas permite determinar lnC.

6.1.2. Fenomenología y mecanismos de la difusión en estado sólido

Para que tenga lugar el movimiento de los átomos por el interior del material son necesarias dos condiciones: debe existir un espacio libre adyacente que el átomo ocupará al ir avanzando, y el átomo debe poseer energía suficiente para romper los enlaces atómicos y distorsionar la red cristalina a medida que se mueve por la red.

El enlace metálico es más débil individualmente que el enlace iónico o covalente, y por tanto más fácil de romper. Además, el enlace metálico es no direccional (esto es, no hay direcciones de enlace preferente, cada átomo atrae por igual a todos los átomos que se encuentran a la misma distancia), mientras el enlace covalente sí impone unas direcciones de enlace, lo que restringe el movimiento. En cuanto al enlace iónico, aunque también es no direccional, el avance de los iones a través de la red puede implicar repulsiones al enfrentarse iones próximos del mismo signo, lo que hace aumentar la energía de activación para vencer esas fuerzas repulsivas. Por tanto hay mayor facilidad para la difusión en el enlace metálico que en el iónico, y en este que en el covalente.

Puesto que es en los materiales metálicos en los que la difusión es un fenómeno habitual y fundamental para que tengan lugar diferentes procesos y transformaciones, se incidirá principalmente en el proceso de difusión en sólidos metálicos. En estos, además de los factores ya indicados, para explicar cómo se produce el fenómeno de la difusión hay que tener presente la importancia de los factores geométricos. Por ejemplo, el empaquetamiento atómico puede ser más o menos compacto, lo que influye en el volumen de celdilla unidad no ocupado por átomos (los *huecos* de la red cristalina). Esa presencia de huecos en la red supone espacios libres para la difusión de átomos. También puede influir el número de coordinación, que determina el número de posiciones vacantes que puede haber alrededor de un átomo dado. Y todo ello sin olvidar que la estructura cristalina presenta diferentes tipos de

http://fullengineeringbook.blogspot.com 198 of 503.

imperfecciones que suponen una distorsión de dicha estructura y la aparición de zonas en las que puede ser más sencillo que se produzca rotura de enlaces y, en consecuencia, faciliten la movilidad de los átomos a través del material. De hecho, si la red cristalina fuera perfecta, la elevada energía de activación para la difusión haría prácticamente imposible que ocurriera el fenómeno. De ahí la importancia de las imperfecciones existentes en la red cristalina, que lejos de suponer un defecto que deteriore las propiedades del material, en ocasiones se revelan como imprescindibles para poder modificar y mejorar sustancialmente las propiedades de los materiales.

6.1.2.a. Fenomenología de la difusión en materiales metálicos

En los materiales metálicos el fenómeno de la difusión puede manifestarse de maneras diferentes, tal como va exponerse a continuación.

En primer lugar, puede producirse difusión de átomos únicamente por el interior del material. Cuando se difunden átomos del propio metal base, se habla de ***autodifusión***. La autodifusión puede tener un carácter aleatorio (puesto que en principio cualquier átomo puede moverse en cualquier dirección debido al carácter aleatorio de las vibraciones de los átomos en torno a sus posiciones de equilibrio por efecto de la temperatura) o estar favorecida por la presencia de una menor cantidad de posiciones atómicas ocupadas en una zona del material (por ejemplo, por una acumulación de vacantes). Cuando se difunde otro tipo de átomos diferentes, de soluto o impurezas, dentro del material base, el proceso se denomina ***interdifusión***. La interdifusión está regida, en muchas ocasiones, por diferencias de concentración atómica, de modo que en esos casos la difusión de átomos de un cierto elemento se producirá desde las zonas con mayor concentración a las de menor concentración en ese elemento. La interdifusión puede dar lugar a cambios de composición química por redistribución de los átomos dentro del material, normalmente tratando de homogeneizar dicha composición; esto puede aprovecharse, por ejemplo, para eliminar problemas como la segregación (véase el apartado 6.2.4.b). Otras veces la interdifusión es opuesta al gradiente de concentración, y en ese caso la fuerza impulsora de la difusión es de origen termodinámico y tiene como fin minimizar la energía libre del material. Esto es lo que sucede, por ejemplo, en el proceso de precipitación, en el que se produce el agrupamiento de átomos de soluto (véase el apartado 6.3.2.b), o la difusión de soluto desde ciertas zonas del material (que quedarán libres de soluto) para permitir que se produzca un cambio de fase cristalina en aleaciones metálicas (véase el apartado 6.3.2.a).

En la Figura 6.2 se muestra un ejemplo de interdifusión. Si se ponen en contacto dos bloques de metales puros, por ejemplo, cobre y níquel, a alta temperatura, con el tiempo los gradientes de concentración (es decir, la variación de concentración en función de la distancia) de los dos materiales producen un flujo neto de átomos del cobre hacia el níquel y viceversa, de modo que se tiende a uniformizar la composición, formándose en este caso una solución sólida.

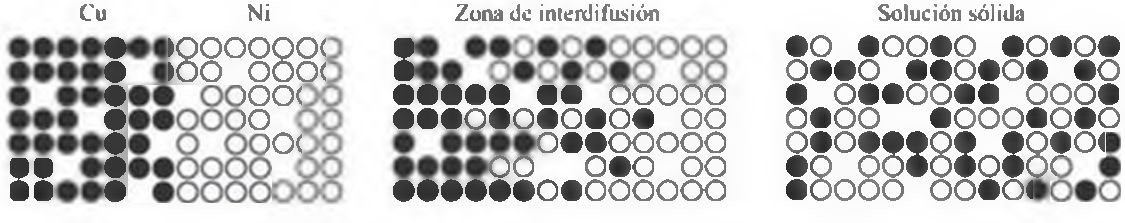


Figura 6.2. Interdifusión entre el cobre y el níquel. A medida que transcurre el tiempo se van homogeneizando las concentraciones. En la zona de interdifusión se tiene una solución sólida.

También hay circunstancias, tanto durante el procesado y los tratamientos térmicos como en servicio, en las que puede producirse ***difusión de átomos desde el ambiente*** circundante hacia el interior

http://fullengineeringbook.blogspot.com 199 of 503.

del material cuando la concentración de ese elemento en la atmósfera es suficientemente alta. Podría considerarse un tipo especial de interdifusión. En estos casos habrá un enriquecimiento, al menos en la superficie del metal, en ciertos elementos, lo que puede cambiar localmente la composición e incluso modificar la naturaleza del material, como puede suceder en un proceso de oxidación, en el que la entrada de oxígeno desde la atmósfera da como resultado la formación de una capa de óxido en la superficie de la pieza, o en el proceso de carburación o cementación de aceros, que se verá como ejemplo en el apartado 6.1.4.

Existe una tercera situación, la ***difusión de átomos desde el material hacia el ambiente***, favorecido sobre todo a alta temperatura. Esto produce una pérdida de determinados elementos en el material, lo que provoca un empobrecimiento en dichos elementos con cambios en la composición química y, en muchas ocasiones, un deterioro en las propiedades de la pieza metálica. Por ejemplo, la pérdida de carbono en la superficie de un acero por difusión al ambiente, fenómeno conocido como descarburación, deja una superficie más blanda, menos resistente a procesos de desgaste o fatiga, por ejemplo. En el caso de superaleaciones base níquel, la pérdida de aluminio o cromo cerca de la superficie de la pieza puede impedir la formación de capas continuas estables de óxido que protejan a oxidación y corrosión al metal base (véase el Capítulo 8, apartado 8.1).

6.1.2.b. Mecanismos fundamentales de difusión en estado sólido

Existen diferentes mecanismos de difusión en estado sólido en función, entre otros factores, del camino elegido por los átomos para su movimiento. Cada uno de ellos implica una distorsión diferente de la estructura cristalina a medida que se produce el avance de los átomos, lo que implica una diferente energía de activación. Como ya se ha comentado, calculando la energía de activación puede determinarse el mecanismo dominante en un proceso de difusión. Pueden distinguirse los siguientes mecanismos.

- ***Intercambio simple de átomos***. En la Figura 6.3.a se muestra este mecanismo, en el que dos átomos adyacentes intercambian sus posiciones en la red cristalina. La distorsión que se produciría en la red cristalina al ocurrir este intercambio simple sería muy grande, por lo que la gran energía de activación que requiere este mecanismo lo hace muy poco probable.
- ***Intercambio cíclico de átomos*** (Figura 6.3.a). También requiere una alta energía de activación, por lo que es poco probable que tenga lugar.
- ***Difusión a través de vacantes***. Este mecanismo, representado en la Figura 6.3.b, implica el salto de un átomo desde una posición reticular que estaba ocupando hacia una posición vacante de la red. La posibilidad de difusión será función del número de vacantes disponibles, que aumenta exponencialmente con la temperatura como se vio en el Capítulo 4, apartado 4.1.2.a Ecuación (4.2). La temperatura, además, provoca que los átomos vibren en torno a su posición de equilibrio con una mayor amplitud (aunque la distribución de amplitudes y frecuencias de vibración de los átomos de la red sea aleatoria). Por tanto, es de esperar que en los casos en los que este mecanismo sea el dominante la capacidad de difusión aumente exponencialmente al aumentar la temperatura. Además, la migración de átomos a través de la red implica en este mecanismo un movimiento de vacantes en sentido opuesto al flujo de átomos.
- ***Difusión intersticial***. Es la que tiene lugar a través de intersticios, de huecos en la red cristalina. Los átomos intersticiales se desplazan a través de posiciones intersticiales adyacentes de la red. En este caso no es necesario que haya vacantes próximas para que se produzca difusión. En metales y aleaciones se produce la difusión de átomos de soluto e impurezas de radio atómico muy pequeño en relación al radio atómico del metal base, como por ejemplo H, C, N, O en el acero o en el titanio. La difusión intersticial será función, por tanto, del número de huecos disponibles y del tamaño de los mismos. El número de huecos de cada tipo (octaédricos o tetraédricos) y su tamaño depende de la red cristalina considerada, como se vio en el Capítulo 3,

http://fullengineeringbook.blogspot.com 200 of 503.

apartado 3.5. Por otra parte, al calentar el material metálico se produce una dilatación de la red, lo que conduce a un aumento del tamaño de los huecos que facilita el proceso de difusión. La difusión intersticial es mucho más rápida que la difusión por vacantes, por varias razones. Por una parte, como el tamaño de los átomos que se difunde es pequeño, la distorsión que provocan en la red no es muy grande, y por tanto suelen requerir una energía de activación pequeña. Por otra, la energía de activación en el mecanismo de vacantes incluye, además de la energía de activación precisa para mover los átomos, la energía necesaria para formar la vacante, que es una parte del propio proceso de difusión. Por tanto, la energía de activación es mayor en la difusión por vacantes que en la difusión intersticial. Además, el número de huecos intersticiales en la red es mucho mayor que el número de vacantes, lo que también facilita la difusión intersticial.

- ***Difusión a través de otras discontinuidades o imperfecciones***. Los cuatro mecanismos anteriores implican movimiento de átomos a través de la red cristalina (en el caso de materiales policristalinos, por el interior de cada grano cristalino) involucrando solo defectos puntuales de la red. Pero puede haber otras zonas del material en las que una distorsión previa de la estructura cristalina facilite la difusión de los átomos, como por ejemplo la superficie libre del cristal, los bordes de grano o subgrano, y también defectos lineales, es decir dislocaciones. En esas zonas se requiere una menor energía de activación por la existencia de mayores espacios para el movimiento de los átomos y una mayor debilidad de los enlaces atómicos al encontrarse los átomos separados de su posición de equilibrio y más distantes entre sí.

  Cuanto más abierta sea la estructura y mayor sea la distancia entre átomos respecto a la posición de equilibrio, menor será la energía de activación para la difusión pues habrá menos obstáculos al avance de los átomos. Por ello, la energía de activación para la difusión a través de la superficie del material (***difusión superficial***, *surface diffusion*) es menor que la energía de activación para la ***difusión a través de los bordes de grano*** (*grain boundary diffusion*), y ésta a su vez menor que la energía de activación para la difusión a través de bordes de subgrano o la ***difusión a lo largo del núcleo de las dislocaciones*** (*pipe diffusion*). Todas esas energías de activación son menores que la energía para provocar difusión por la propia red cristalina (*bulk diffusion*). Es decir:

$$Q_{\text{red cristalina}} > Q_{\text{dislocaciones}} > Q_{\text{bordes de grano}} > Q_{\text{superficie}}$$

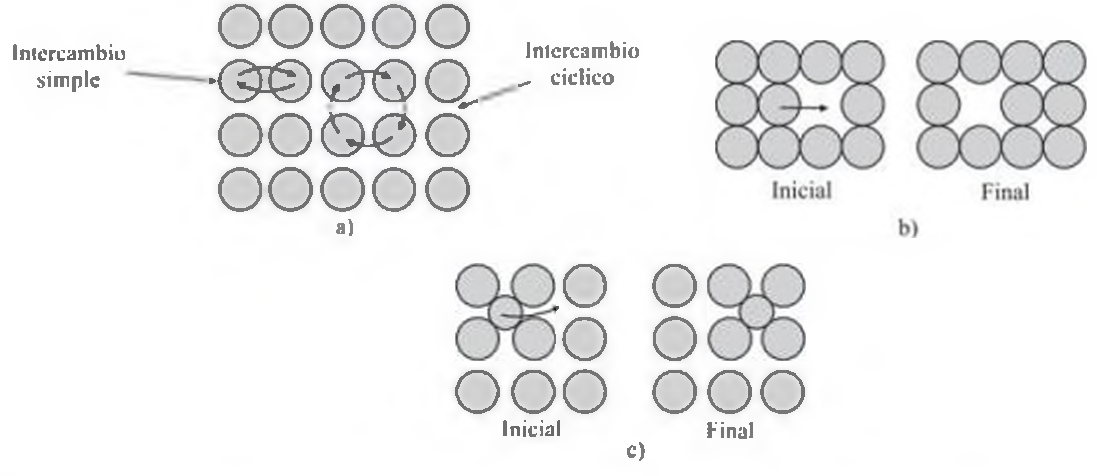


Figura 6.3. Mecanismos de difusión por el interior de la red cristalina. a) Intercambio simple de átomos e intercambio cíclico; b) difusión por vacantes; c) difusión intersticial.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 201 of 503.

En la Figura 6.4 se muestra la *difusividad*, representativa de la capacidad de difusión, que aumenta a medida que disminuye la energía de activación (como se verá en el próximo apartado) en función de la temperatura, pudiendo comprobarse cómo la difusión es más fácil a lo largo de la superficie o de los bordes de grano. Pero que la energía de activación de la difusión superficial sea la más baja no significa que sea el proceso más importante, puesto que también es preciso considerar la cantidad de zona disponible para la difusión. Normalmente el proceso más importante es la difusión a través de la red cristalina. En un policristal de grano medio-fino con una gran superficie de bordes de grano, podría ser la difusión por bordes de grano el mecanismo dominante, mientras que en un proceso pulvimetalúrgico que partiera de polvos de grano muy fino, con una gran área superficial, podría dominar la difusión superficial.

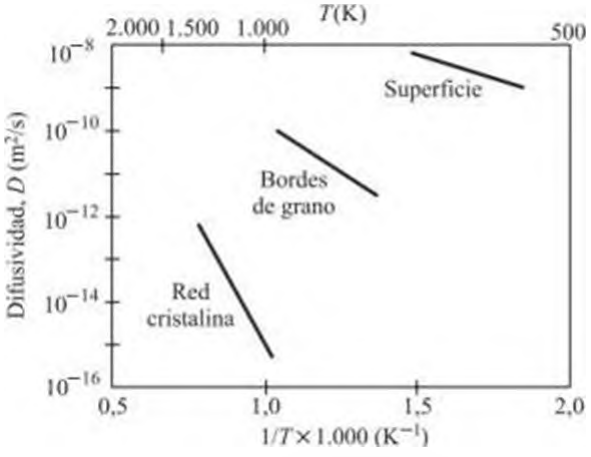


Figura 6.4. Difusividad en función del camino elegido para la difusión. La difusión superficial requiere menor energía de activación que la difusión a través de los bordes de grano y que la difusión a través de la propia red cristalina.

6.1.3. Difusión en estado estacionario y difusividad. Primera ley de Fick

En la difusión en estado sólido se produce un movimiento de átomos por el interior del material. En la Figura 6.5 se esquematiza el flujo de átomos, J_x, en dirección x a través de una superficie dada. Se define el flujo como la cantidad de átomos que se difunden perpendicularmente a través de la unidad de área de un sólido en la unidad de tiempo, y por tanto se expresa como átomos/($m^2 \cdot s$). Siendo m la masa de los átomos que se están difundiendo a través de un área A en un tiempo t:

$$J_x = \frac{1}{A}\frac{dm}{dt} \tag{6.2}$$

En los procesos de ***difusión en estado estacionario***, el flujo neto de átomos de un elemento de una parte a otra del material es proporcional al gradiente de concentración, y por tanto no varía con el tiempo. La ***primera Ley de Fick*** es la formulación matemática de esta definición:

$$J_x = -D\frac{\partial c}{\partial x} \tag{6.3}$$

donde J_x es el flujo de átomos, en dirección x, de un elemento dado en una red cristalina determinada, D es el coeficiente de difusión o difusividad, c representa la concentración, y $\partial c/\partial x$ es el

gradiente de concentración (es decir, la variación de la concentración con la distancia). La difusividad se expresa en (m^2/s) y la concentración c en átomos/m^3. El signo menos en la ecuación indica que la dirección de difusión es contraria al gradiente de concentración, lo que significa que los átomos se desplazan desde la zona de alta concentración a la de baja concentración. La dirección x en la que se produce la difusión es la dirección en la que existe esa diferencia de concentración.

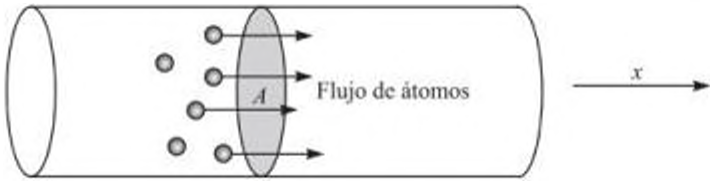


Figura 6.5. El flujo de átomos, J_x, se corresponde con la masa de átomos que atraviesa un área, A, en la unidad de tiempo, t, en dirección x.

En la difusión en estado estacionario el transporte de masa J_x se mantiene invariable con el tiempo, por lo que la concentración en cada punto del material se mantiene constante. Como las concentraciones entre dos puntos A y B, c_A y c_B, se mantienen constantes, el gradiente de concentración entre esos dos puntos también es constante:

$$\text{gradiente} = \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{c_A - c_B}{x_A - x_B} \tag{6.4}$$

Por tanto, la formulación matemática de la difusión permite describir los perfiles de concentración química de los elementos que se difunden y determinar así la concentración en cada punto. Esto es, además, más fácil de hacer en algunas geometrías sencillas en las que el perfil de concentración resulta ser aproximadamente lineal tras un tiempo relativamente largo.

Un ejemplo de difusión en estado estacionario es el transporte de masa a través de membranas delgadas. De hecho, una aplicación corriente de la difusión estacionaria es el empleo de metales como membranas de purificación de gases, por ejemplo, el paladio. Las chapas delgadas de paladio son permeables al hidrógeno gaseoso pero no a otros gases atmosféricos como el oxígeno, nitrógeno y vapor de agua. Si se quisiera separar el hidrógeno atmosférico del resto de gases presentes, bastaría con introducir la mezcla gaseosa en un recipiente de paladio a alta presión, e introducirlo en una zona a menor presión. Si se mantienen constantes las presiones a ambos lados de la fina membrana de paladio, se producirá un flujo estacionario de hidrógeno purificado a través de la membrana metálica. Esta situación, así como el gradiente de concentraciones a través de la membrana, está representada en la Figura 6.6.

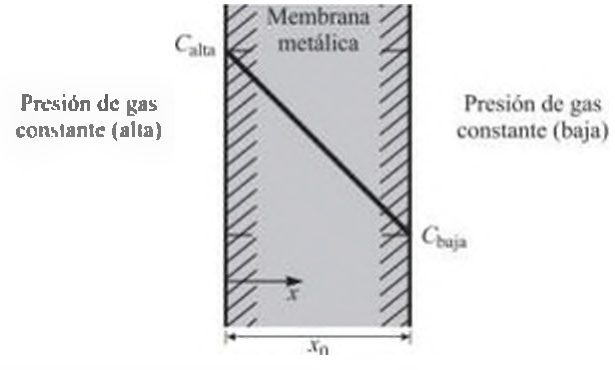


Figura 6.6. Difusión en estado estacionario: membrana metálica para purificación de gases.

Si, por ejemplo, se dispone de una lámina de paladio de 5,0 mm de espesor con un área transversal de 0,3 m^2 como membrana de difusión estacionaria para purificar hidrógeno, si la concentración de hidrógeno en el lado de alta presión (donde se halla la mezcla de gases atmosféricos) de la chapa es de 0,5 kg/m^3, la concentración en el lado de baja presión es 0,1 kg/m^3, y se sabe que el coeficiente de difusión, D, del hidrógeno en paladio es $1,0 \cdot 10^{-8}$ m^2/s, puede calcularse la masa de hidrógeno purificada por hora. Así, a partir de la primera ley de Fick:

$$J_x = -D(\partial c/\partial x) = -D[-(c_{alta} - c_{baja})/x_0]$$
$$J_x = -(1,0 \cdot 10^{-8}\ m^2/s)[-(0,5\ kg/m^3 - 0,1\ kg/m^3)/(5,0 \cdot 10^{-3}\ m)]$$
$$J_x = 2,0 \cdot 10^{-6}\ kg/m^2s \cdot 3,6 \cdot 10^3\ s/h = 7,2 \cdot 10^{-3}\ kg/m^2h$$

Finalmente, la masa total de hidrógeno purificada se obtiene realizando el producto del flujo por el área de la membrana de paladio:

$$m = J_x \cdot A = 7,2 \cdot 10^{-3}\ kg/m^2 \cdot h \times 0,3\ m^2 = 1,73 \cdot 10^{-3}\ kg/h$$

Coeficiente de difusión o difusividad

A la vista de la ley de Fick, dejando aparte la diferencia de concentración, la capacidad de difusión está gobernada por el ***coeficiente de difusión o difusividad***, D. Por otra parte, este estudio matemático de la difusión supone implícitamente que la temperatura se mantiene constante pero dado que, como ya se ha indicado, la difusión está relacionada con la concentración de defectos puntuales, es razonable que la difusividad dependa de la temperatura de forma similar. De hecho, la difusión es un proceso térmico activado y la difusividad aumenta exponencialmente con la temperatura según una ecuación de Arrhenius:

$$D = D_0 e^{-Q/RT} = D_0 e^{-q/kT} \tag{6.5}$$

donde D_0 es una constante para un sistema de difusión dado. La difusividad, D, varía de forma inversa a la energía de activación: cuanto mayor es la energía de activación de un mecanismo, menor es la difusividad y menor es el flujo de átomos que se difunde. La difusividad, y por tanto la capacidad de difusión, depende de diferentes factores, algunos ya comentados previamente, entre los que cabe destacar los siguientes:

- El mecanismo de difusión. Como se comentó en el apartado la anterior, la energía de activación es menor si el mecanismo de difusión es intersticial, por lo que D será mayor y será más fácil la difusión a través de la red por este mecanismo.
- La temperatura, que aumenta la energía térmica de los átomos facilitando que éstos alcancen la energía de activación necesaria para que haya difusión, y también propicia la existencia de vacantes, por lo que favorece la difusión. A baja temperatura generalmente hay muy poca capacidad de difusión.
- La estructura de la red del metal base. En redes compactas, se dificulta la difusión, pues el espacio libre disponible para el movimiento de los átomos es menor y la distorsión que se producirá en la red cuando se produzca la difusión será mayor, lo que implica una mayor energía de activación y una menor difusividad.
- El tipo de enlace del disolvente. Los enlaces covalentes son muy fuertes, lo que dificulta la difusión, de modo que la difusividad es muy pequeña. En cristales iónicos la difusividad es menor que en los metales por la mayor fortaleza del enlace y la necesidad de mantener la neutralidad eléctrica a nivel local. En los materiales iónicos la difusividad de los cationes es mayor que la de los aniones debido a su menor tamaño.
- La zona a través de la cual se produce la difusión. Como ya se ha dicho, la capacidad de difusión a través de la red es menor que la difusión a través de la superficie, del borde de grano o a través del núcleo de las dislocaciones. De hecho, la energía de activación para la difusión a

http://fullengineeringbook.blogspot.com 204 of 503.

través de bordes de grano es la mitad de la energía de autodifusión (es decir, de la difusión a través de la propia red cristalina).

- Los gradientes de concentración. Los grandes gradientes de concentración favorecen la difusión.

En la Tabla 6.1 se muestran valores del coeficiente de difusión para diferentes disolventes metálicos y átomos de soluto disueltos tanto intersticialmente (el carbono en el hierro o en el titanio) como sustitucionalmente (zinc en cobre o cobre en aluminio).

Tabla 6.1. Valor del coeficiente de difusión, D, y de la energía de activación para la difusión de algunos elementos en disolventes metálicos.

Soluto	Disolvente	D_0 (m^2/s)	Q (kJ/mol)
Cobre	Cobre	$15 \cdot 10^{-6}$	126
Zinc	Cobre	$34 \cdot 10^{-6}$	191
Cobre	Aluminio	$20 \cdot 10^{-6}$	197
Hierro	Hierro FCC	$22 \cdot 10^{-6}$	268
Hierro	Hierro BCC	$200 \cdot 10^{-6}$	240
Carbono	Hierro FCC	$20 \cdot 10^{-6}$	142
Carbono	Hierro BCC	$220 \cdot 10^{-6}$	122
Carbono	Titanio HCP	$511 \cdot 10^{-6}$	182

6.1.4. Difusión en estado no estacionario. Segunda ley de Fick

El estado estacionario, en el cual las condiciones permanecen invariables con el tiempo, no se presenta con frecuencia en aplicaciones de ingeniería. En la mayoría de los materiales la difusión se produce en estado no estacionario, en el que la concentración de átomos de soluto en un punto del material cambia con el tiempo a medida que la difusión avanza. En consecuencia, tanto el flujo de difusión de átomos como el gradiente de concentración varían con el tiempo, lo que producirá una acumulación o un agotamiento del elemento o elementos que se difunden. En estas condiciones, la ecuación que rige el proceso es una ecuación diferencial de segundo orden, la *segunda Ley de Fick*:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right) \tag{6.6}$$

Esta ley establece que la velocidad de cambio de la composición de la muestra es igual a la difusividad por la velocidad de cambio del gradiente de concentración. Si la difusividad D es independiente de la concentración, algo que es posible suponer en muchas ocasiones, puede simplificarse:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{6.7}$$

La derivación y resolución de esta ecuación diferencial se realiza con ayuda de la transformada de Laplace. Es muy común el caso particular de la difusión de un elemento hacia el interior de un sólido semiinfinito mientras se mantiene constante en la superficie la concentración, c_{sup}, del elemento que se difunde. Si la concentración en la superficie es mayor que en el sólido, con el tiempo el elemento irá entrando en el sólido por difusión, de modo que la concentración en cada punto del interior del

http://fullengineeringbook.blogspot.com 205 of 503.

material va variando con el tiempo y es posible representar perfiles de concentración para diferentes tiempos, tal como se muestra en la Figura 6.7. En este caso particular, la Ecuación (6.7) se puede simplificar con una serie de condiciones de contorno; por un lado la concentración inicial en el material cristalino del elemento que se va a difundir, c_0 (que no variará muy lejos de la superficie) y por otro la concentración en la superficie del material, c_{sup}. Las condiciones de contorno serían:

$t = 0$, $c = c_0$, para $0 < x < \infty$.
$t > 0$, $c = c_{sup}$ = constante, para $x = 0$.
$c = c_0$, para $x = \infty$.

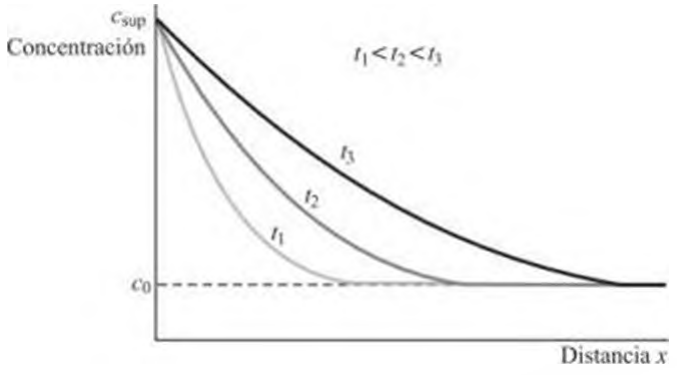


Figura 6.7. Perfiles de concentración en función del tiempo. Solución a la segunda ley de Fick en el caso particular de un sólido infinito con una concentración inicial c_0 del elemento que se va a difundir si la concentración en superficie c_{sup} es constante.

Resolviendo la ecuación diferencial, la solución a la segunda Ley de Fick es:

$$\frac{c_x - c_0}{c_{sup} - c_0} = 1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \tag{6.8}$$

donde D es el coeficiente de difusión y erf hace referencia a la función de error gaussiana, relacionada con distribuciones tipo campana, y que se halla tabulada. Esta ecuación permite redibujar todos los perfiles de concentración de la Figura 6.7 en un único gráfico general. El gráfico de la Figura 6.8 permite obtener el tiempo necesario para tener una determinada concentración a una cierta distancia de la superficie del sólido, en función de x, D, y t.

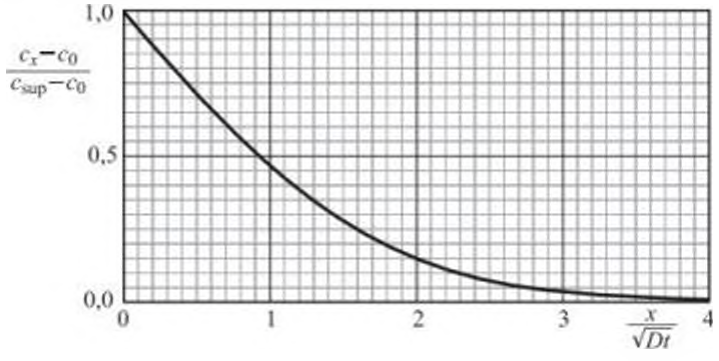


Figura 6.8. Gráfico general que permite obtener todas las soluciones a la segunda ley de Fick de la Figura 6.7. Relaciona el tiempo necesario para tener una determinada concentración a una cierta distancia de la superficie del sólido.

El caso en el que un gas se difunde en un sólido es muy importante en aplicaciones de ingeniería y la segunda ley de Fick se aplica para resolver problemas prácticos de difusión industrial. Los recubrimientos por difusión en metales son un ejemplo de ello. Otro ejemplo es el proceso de carburación o cementación de un acero, cuyo objetivo es crear una capa superficial rica en carbono y de una dureza elevada, en una pieza de acero de bajo carbono. Para ello se introduce la pieza en una atmósfera con una concentración c_{sup} de carbono, mayor que la concentración en la pieza de acero, y el carbono irá entrando por difusión en el acero, aumentando con el tiempo la concentración en el interior. La profundidad de penetración será función del tiempo. La concentración de carbono en cada punto será función de la distancia y del tiempo. El proceso se hace a alta temperatura, para facilitar la difusión.

6.2. Transformaciones líquido-sólido en materiales metálicos

La transformación fundamental que se va a analizar en este apartado corresponde al proceso de solidificación de materiales metálicos. En un primer momento se considerará el paso de líquido a sólido de metales puros. En estos, el proceso de solidificación se produce a temperatura constante. En el caso de aleaciones, ya es conocido que en las soluciones sólidas metálicas la solidificación no se produce a temperatura constante, sino que solidifican en un intervalo de temperaturas, como se vio en el Capítulo 5, apartado 5.4.2. En este caso la solidificación no se completa hasta que se disminuye la temperatura por debajo de la temperatura que marca la línea de sólidus para cada composición. Por debajo de esa temperatura es extrapolable el estudio realizado con metales puros a las soluciones sólidas metálicas. Además, la forma de los diagramas de fases de estas sustancias puede conducir a la aparición de segregación durante la solidificación, como se verá en el apartado 6.2.4.

6.2.1. Solidificación

Se denomina solidificación al proceso en el que se produce el paso de un material del estado líquido al sólido. En el proceso pueden formarse una o varias fases cristalinas. En toda la discusión que sigue, el objetivo en la solidificación es obtener un sólido cristalino, partiendo del estado líquido.

Supóngase que se procede a solidificar un metal puro en estado líquido. En este punto de partida la agitación térmica hace que los átomos posean una gran energía cinética. Continuamente, en todo el seno del líquido, un pequeño número de átomos adyacentes próximos entre sí puede agruparse, formando entre ellos enlaces y constituyendo un primer germen de sólido. A alta temperatura, otros átomos del líquido, que se mueven a gran velocidad, pueden impactar sobre los gérmenes, comunicándoles energía y disgregándolos, de forma que el germen no es estable. Esta formación de gérmenes tiene un carácter aleatorio debido al propio carácter aleatorio de la movilidad atómica en estado líquido. Los átomos se atraen mediante enlaces y forman un primer germen de sólido como resultado de dos tipos de interacción: una atractiva de tipo electrostático (que depende del tipo de enlace particular entre los átomos) y otra repulsiva producida por choques provocados por la agitación térmica, y por el solapamiento de orbitales electrónicos (principio de exclusión de Pauli).

Al bajar la temperatura por debajo de la temperatura de fusión del material, aumentan las fuerzas de atracción entre átomos y la tendencia a formar un sólido por ser el estado más estable a baja temperatura, al mismo tiempo que disminuye la energía cinética de los átomos del líquido. Como consecuencia, puede ocurrir que los gérmenes alcancen un cierto tamaño y ya no sean disgregados por la agitación del líquido circundante, pasando a ser estables. Se dice entonces que se ha formado un núcleo, que podrá continuar su crecimiento durante el proceso de solidificación. El ***tamaño crítico de germen*** a partir del cual el germen pasa a ser un núcleo estable, depende de la temperatura a la cual se esté realizando la solidificación. El tamaño crítico de germen disminuye cuando disminuye la temperatura.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 207 of 503.

Con lo visto hasta el momento, pueden distinguirse varias ***fases del proceso de solidificación***. Si se supone que, partiendo del estado líquido, se disminuye la temperatura por debajo de la temperatura de fusión del metal, T_f, en un primer momento se formarán gérmenes a partir del líquido, algunos de ellos podrán crecer hasta hacerse estables cuando alcancen un tamaño crítico, dando lugar a núcleos, y posteriormente esos núcleos irán creciendo, formando diferentes granos cristalinos. El crecimiento de los núcleos cristalinos se produce de forma progresiva, por la incorporación de átomos desde el líquido al sólido, que se van disponiendo en las posiciones de equilibrio correspondientes a la red cristalina que se está formando. El proceso de solidificación está representado en la Figura 6.9. La solidificación es, por tanto, un proceso de nucleación y crecimiento.

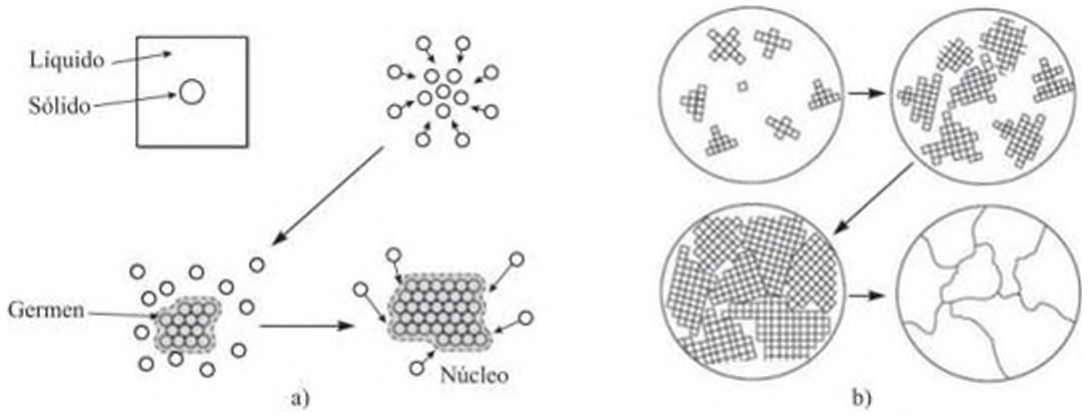


Figura 6.9. Proceso de solidificación de un material cristalino. a) Nucleación: formación de un núcleo estable; b) crecimiento de los núcleos para formar granos cristalinos individuales.

El proceso de solidificación es el resultado de la búsqueda de la estabilidad por parte del material. Todos los sistemas tienden a disminuir su energía libre. Los átomos pasarán de un estado líquido a altas temperaturas, desordenado, a una estructura cristalina ordenada a bajas temperaturas, y la transformación es estable porque en el paso de un estado a otro disminuye la energía de Gibbs.

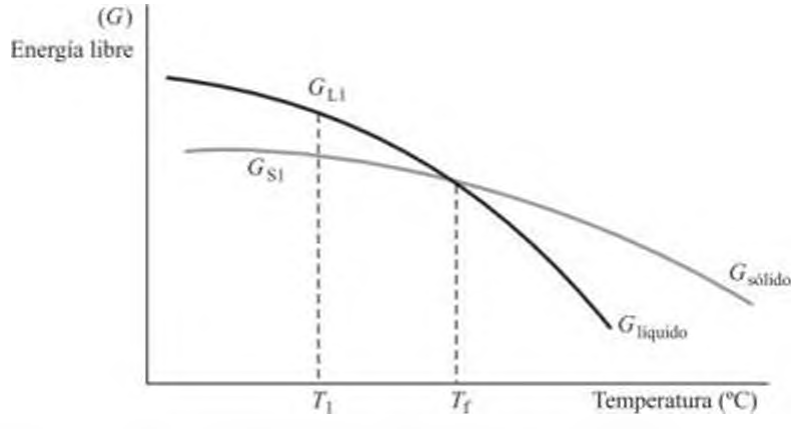


Figura 6.10. Variación de la energía libre de Gibbs del sólido y del líquido en función de la temperatura.

Los procesos de transformación serán estables cuando el balance energético conduzca a una situación de menor energía. En el caso de la solidificación de un metal puro, si se representan las curvas

de energía libre de Gibbs en función de la temperatura, tal como se ve en la Figura 6.10, se observa que hay una temperatura por encima de la cual la energía libre del líquido, G_L, es menor que la del sólido, G_S, de modo que el estado estable es el estado líquido. Por debajo de esa temperatura, pasa a ser estable el sólido puesto que su energía libre a cualquier temperatura en esa zona es menor.

6.2.2. Nucleación y crecimiento

6.2.2.a. Nucleación

Como ya se ha comentado, cuando los gérmenes que están continuamente formándose de manera espontánea a partir del líquido y disgregándose alcanzan un *tamaño crítico de germen*, r^*, pasan a ser estables y se transforman en núcleos. Conocer los factores que favorecen la nucleación y que permiten controlar la cantidad de núcleos formados (que influirá en el tamaño de grano final de la estructura, como se verá más adelante) es interesante a la hora de diseñar un proceso de moldeo de piezas metálicas.

En primer lugar, se distinguen dos ***tipos de nucleación***, la *nucleación homogénea* que es la que se produce en el seno del líquido homogéneo, y la *nucleación heterogénea*, que tiene lugar en zonas no homogéneas y de imperfección estructural, como en una superficie extraña (por ejemplo, las paredes del molde), o en partículas o impurezas presentes en el interior del líquido. Al ser zonas de mayor energía que el líquido homogéneo, en ellas se reduce la energía de activación necesaria para formar un núcleo estable de tamaño igual al tamaño crítico r^*, como puede verse en la Figura 6.11. Como la nucleación heterogénea precisa menor energía de activación que la nucleación homogénea, es más fácil que tenga lugar y de hecho es la habitual. Por otra parte, la presencia de partículas o elementos que actúen como ***nucleantes*** o impurezas aumenta la nucleación, es decir, favorece que se forme un mayor número de núcleos.

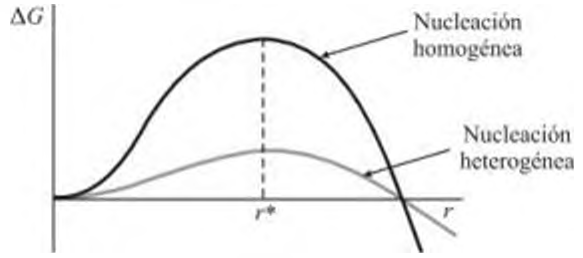


Figura 6.11. Variación de energía libre del sistema en función del tamaño de germen formado. La energía de activación necesaria para formar un núcleo estable (de tamaño crítico r^*) es menor en la nucleación heterogénea.

El estudio clásico de la solidificación se basa en el análisis de la variación de energía libre durante el proceso para el supuesto más sencillo, correspondiente a la ***nucleación homogénea en un metal puro***, que se verá a continuación. Al comentar la Figura 6.10 se indicó que la solidificación, y por tanto la nucleación, puede tener lugar a cualquier temperatura inferior a la temperatura de fusión, T_f, ya que el sólido es más estable al verificarse $G_L > G_S$. La formación de un germen de tamaño crítico es la consecuencia de la evolución hacia la estabilidad mediante una disminución de la energía libre del sistema, y la determinación de ese tamaño crítico puede conseguirse realizando un balance energético entre el germen/núcleo formado y el líquido que lo rodea. Una agrupación de átomos solo será estable si su crecimiento posterior reduce la energía total del sistema.

La energía libre de Gibbs, G, puede expresarse como la diferencia entre la entalpía y el producto de la temperatura absoluta por la entropía, $G = H - TS$, según se comentó en el Capítulo 4, apartado 4.1.2.a. Por otra parte, a la temperatura de solidificación (que en el equilibrio coincide con la de fusión), T_f, se iguala la energía libre del líquido y el sólido, $G_L = G_S$. Cuando el material se halla exactamente a la temperatura de fusión las fases sólida y líquida están en equilibrio, y no existe una fuerza

neta que pueda impulsar el inicio de la transformación de sólido a líquido. La solidificación solo puede producirse si la energía libre del líquido es mayor que la del sólido, $G_L > G_S$, por lo que habrá que bajar la temperatura por debajo de la temperatura de fusión, y la fuerza impulsora de la solidificación por unidad de volumen, ΔG_V, será la diferencia de energía libre entre el líquido y el sólido, es decir:

$$\Delta G_V = G_L - G_S \tag{6.9}$$

Cuanto más baja sea la temperatura, siempre por debajo de T_f, mayor es la diferencia de energía libre entre el estado sólido y el estado líquido. Eso significa que, cuanto menor sea la temperatura, el material puede reducir mucho más la energía del sistema si pasa al estado sólido, con lo que aumenta la inestabilidad del líquido y la fuerza impulsora para la solidificación. ΔG_V, es mayor.

Para simplificar el estudio, es común hacer la hipótesis de que el germen que se forma en el seno del líquido es esférico. El cambio energético total producido en el sistema, ΔG_T, viene dado por la reducción de energía que se produce cuando un cierto volumen de líquido pasa al estado sólido (recuérdese que se trata el caso de nucleación homogénea), más el aumento de energía que supone la formación de una zona de entrecara sólido-líquido (véase la Figura 6.12):

$$\Delta G_T(r) = 4\pi r^2 \cdot \Delta G_e - 4/3\pi r^3 \cdot \Delta G_V \tag{6.10}$$

donde ΔG_e es el aumento de energía, por unidad de superficie de entrecara, de los átomos de la entrecara generada, que tienen mayor energía por ser un defecto de superficie de la estructura cristalina, y siempre es positivo. Por otro lado ΔG_V es negativo para $T > T_f$ y positivo para $T < T_f$.

A la vista del balance energético, a temperaturas por encima de la temperatura de fusión siempre hay un aumento de energía libre, ya que $\Delta G_T > 0$. Luego se pueden formar gérmenes, pero serán inestables ya que lo estable es el líquido. Solo por debajo de la temperatura de fusión la formación de gérmenes puede producir una disminución de energía libre.

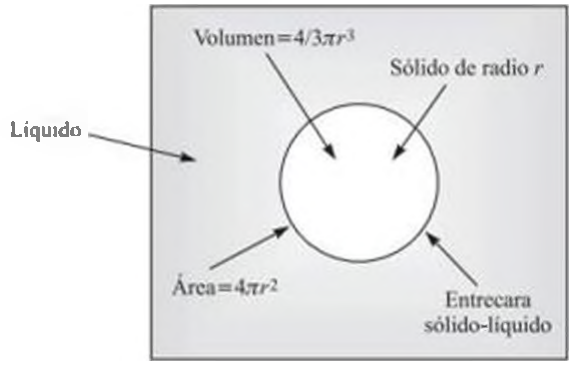


Figura 6.12. Esquema de la formación de un germen esférico en el seno de un líquido.

Por otra parte, el número n_r de gérmenes de radio r existentes a una temperatura dada T será, según establece la estadística de Boltzmann, proporcional a $\exp(-\Delta G_T/kT)$. Por tanto, la variación de energía libre total será función del radio del germen y de la temperatura, $\Delta G_T(r,T)$. A cada temperatura $T < T_f$ habrá un valor máximo de la energía que habrá que vencer para que se produzca la transformación (la energía de activación), que se obtiene haciendo $\partial \Delta G_T / \partial r = 0$ (véase la Figura 6.13). Para una temperatura T dada, el tamaño crítico de germen, r^*, y la energía de activación para la formación de un núcleo, ΔG_T^*, que se obtienen a partir del desarrollo matemático, son:

$$\begin{aligned} r^*(T) &= 2\Delta G_e/\Delta G_V \\ \Delta G_T^*(T) &= 16\pi \cdot (\Delta G_e^3/3) \cdot \Delta G_V^2 \end{aligned} \tag{6.11}$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 210 of 503.

Para tamaños de germen mayores que el radio crítico, $r > r^*$ el germen es estable, por lo que ya constituye un núcleo. Tanto el tamaño crítico de germen como la energía de activación para la formación de núcleos son menores cuanto más baja es la temperatura. Esto es lógico si se tiene en cuenta que, por una parte, cuanto menor es la temperatura, mayor es la tendencia a pasar a estado sólido, y por otra parte, la energía térmica de los átomos del líquido es menor, por lo que les resultará más difícil disgregar los gérmenes que se van formando.

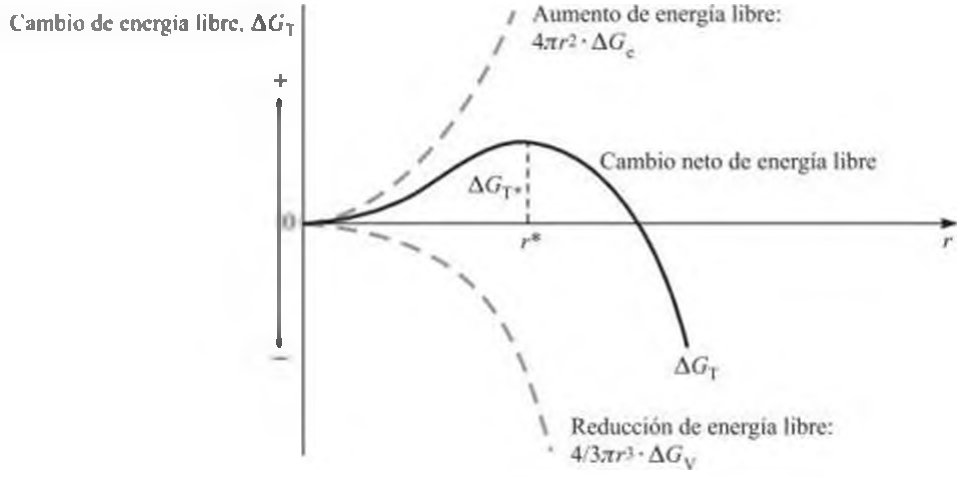


Figura 6.13. Variación de energía libre del sistema en función del tamaño de germen formado. Tamaño crítico de germen, r^*, y energía de activación para la formación de núcleos, ΔG^*.

En todo el análisis se está considerando que para producir la solidificación se baja hasta una temperatura T_S, por debajo de la temperatura de fusión T_f. Se denomina *grado de subenfriamiento* a la diferencia entre la temperatura de fusión y la temperatura de solidificación, $\Delta T = (T_f - T_S)$. En la Figura 6.14 se muestra la variación del radio crítico de germen en función del grado de subenfriamiento. Para cada temperatura, solo los tamaños mayores que el tamaño crítico corresponden a núcleos estables. El tamaño crítico disminuye cuando aumenta el grado de subenfriamiento, ΔT.

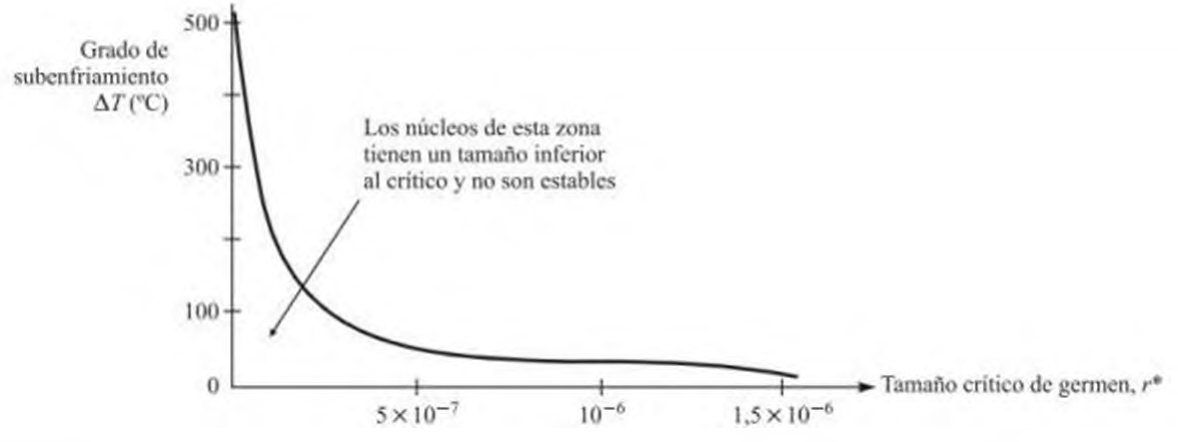


Figura 6.14. Tamaño crítico de germen, r^*, en función del grado de subenfriamiento. Cuanto mayor es ΔT (es decir, cuanto menor es la temperatura), menor es el tamaño crítico de germen.

A la vista de lo comentado hasta este momento, la ***velocidad de nucleación***, N, será proporcional, por una parte, al número de núcleos, que a su vez es proporcional a $\exp(-\Delta G_T/kT)$. Cuanto mayor sea ese valor, mayor es el número de núcleos formados. Ese término aumenta al disminuir la temperatura, siempre que la temperatura del proceso de solidificación esté por debajo de la temperatura de fusión (para que el signo de ΔG_T sea negativo) porque hay una mayor tendencia a que el material sea sólido (es decir, la inestabilidad del líquido es cada vez mayor) y disminuir la energía libre de Gibbs. Por otra parte, cuando de forma espontánea se forma un germen de tamaño crítico, la adición de un átomo más desde el seno del líquido lo convierte en un núcleo estable, y esto requiere una difusión de átomos hasta la zona de entrecara entre el sólido y el líquido. En consecuencia, la velocidad de nucleación va a depender de la energía de activación para la difusión en el líquido, así como de la frecuencia de vibración de los átomos en el estado líquido y del área de la superficie del germen de tamaño crítico, pues todo ello influye en la probabilidad de incorporación de átomos al germen de tamaño crítico para convertirlo en un núcleo estable que comience a crecer. La velocidad de difusión varía entonces como $\exp(-Q/kT)$, siendo Q la energía de activación para la difusión en el líquido. Como se ha visto en el apartado 6.1.3, la velocidad de difusión disminuye al bajar la temperatura. Teniendo todo esto en cuenta, la velocidad de nucleación homogénea será, por tanto, resultado de la combinación de ambos casos:

$$N_{hom} = N_0 \cdot \exp(-\Delta G_T/kT) \cdot \exp(-Q/kT) \tag{6.12}$$

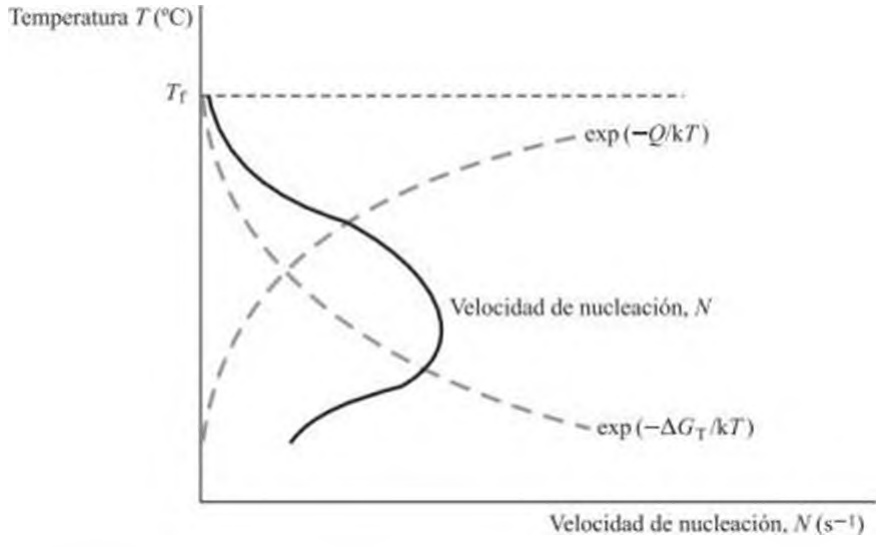


Figura 6.15. Velocidad de nucleación en función de la temperatura, obtenida como el producto de la contribución de la tendencia a la formación del sólido y la contribución de la difusión (nucleación homogénea de un metal puro).

En la Figura 6.15 se ha representado gráficamente la Ecuación (6.12). En ella se comprueba que la velocidad de nucleación presenta un máximo a una cierta temperatura de subenfriamiento. En torno a esos valores de temperatura se forman numerosos núcleos. A mayores temperaturas, la tendencia a la formación del sólido cristalino es menor, la agitación térmica en el líquido es mayor y, en consecuencia, el número de núcleos formados disminuye. A temperaturas más bajas, se reduce la capacidad de difusión, lo que dificulta la disposición de los átomos de forma ordenada. Si la temperatura es muy baja, puede incluso impedirse la formación de un sólido cristalina, obteniéndose un sólido amorfo, en el que los átomos no se encuentran dispuestos de forma regular, ordenada y simétrica en el espacio, sino desordenados como en el seno del líquido.

La nucleación homogénea no se produce prácticamente nunca, sino que lo habitual es la nucleación heterogénea en defectos en las paredes del molde o en partículas (nucleantes) en suspensión en el seno

http://fullengineeringbook.blogspot.com 212 of 503.

del líquido. El estudio anterior sería válido pero teniendo en cuenta que en la nucleación heterogénea la energía de activación necesaria para la nucleación es menor que en la nucleación homogénea, es decir, $(\Delta G_T)_{het} < (\Delta G_T)_{hom}$ debido a que hay que tener en cuenta que, aparte de la variación de energía libre por el paso de un cierto volumen de líquido a estado sólido y por la formación de la entrecara líquido sólido, hay una variación de energía asociada a la entrecara líquido-molde (o nucleante) y a la entrecara núcleo-molde (o nucleante). En consecuencia, en el caso de la nucleación heterogénea es más fácil que se formen núcleos durante la solidificación, y la transformación puede producirse con menores grados de subenfriamiento.

6.2.2.b. Crecimiento

Una vez formado un núcleo estable, el crecimiento del mismo está regido por la difusión, es decir, por la capacidad de los átomos para llegar a la entrecara del núcleo y agruparse para ir formando el grano cristalino. Se denomina *frente de solidificación* a la interfase sólido-líquido. Durante el crecimiento de los núcleos y granos, los átomos de líquido van llegando hasta el frente de solidificación y se incorporan al sólido de forma que los granos van creciendo y formando la estructura cristalina granular. El frente de solidificación es perpendicular al flujo de evacuación de calor, y crece en sentido opuesto a éste. La velocidad de crecimiento, C, sigue también una ley de Arrhenius:

$$C = C_0 \cdot \exp(-Q/kT) \tag{6.13}$$

donde C_0 es una constante, Q es la energía de activación para la difusión y T es la temperatura absoluta. En la Figura 6.16 puede verse la variación de la velocidad de crecimiento con la temperatura. El crecimiento de los núcleos cristalinos es tanto más difícil cuanto menor es la temperatura, por haber menos capacidad de difusión. Por tanto, la velocidad de crecimiento, C, aumenta exponencialmente al aumentar la temperatura.

6.2.2.c. Velocidad de solidificación

La velocidad de transformación total en el proceso de solidificación será proporcional a la velocidad de nucleación, N, y a la de crecimiento, C, de manera que puede obtenerse como el producto de ambas, tal como se representa en la Figura 6.16. A alta temperatura, aunque la capacidad de difusión es alta, la inestabilidad del líquido es pequeña, y la velocidad de solidificación es baja. A temperaturas intermedias-bajas, aumenta la tendencia a la formación del sólido, aumentando también la velocidad de transformación. A temperaturas muy bajas, la velocidad de formación del sólido cristalino puede ser prácticamente nula, formándose en ese caso un sólido amorfo durante el proceso de solidificación.

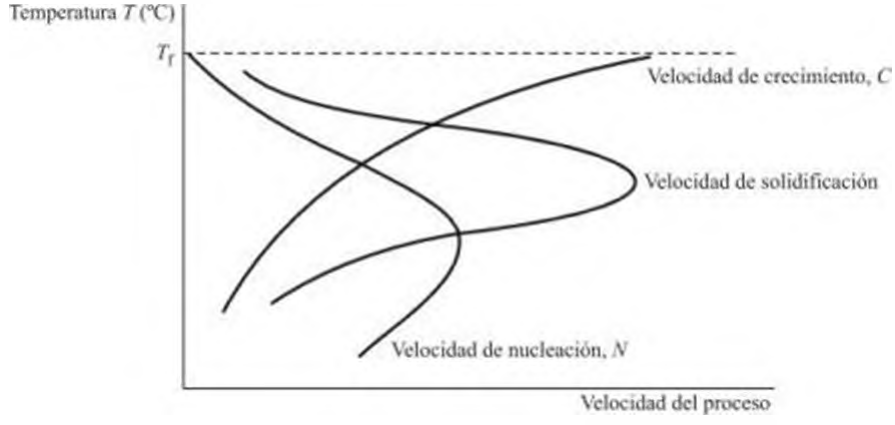


Figura 6.16. Velocidad de solidificación en función de la temperatura, obtenida como el producto de la velocidad de nucleación por la velocidad de crecimiento.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 213 of 503.

6.2.3. Control de la forma y tamaño de grano en la solidificación

En los procesos de solidificación convencionales la transformación conduce normalmente a la formación de un material policristalino, siendo posible controlar el tamaño de grano obtenido tras la solidificación. El control del tamaño de grano es importante sobre todo en el caso de metales cúbicos centrados en el cuerpo o hexagonales que vayan a trabajar a temperatura ambiente, en los cuales el límite elástico y la dureza aumentan apreciablemente a medida que se reduce el tamaño de grano (véase el Capítulo 7, apartado 7.1.2). En el Capítulo 8, apartado 8.3, se discutirá que, en materiales metálicos sometidos a fluencia, suele ser más interesante disponer de un grano basto ya que soporta mejor las condiciones de servicio a alta temperatura.

La estructura granular obtenida en la solidificación no es inamovible, sino que puede modificarse por transformaciones posteriores en estado sólido, como se verá a continuación.

6.2.3.a. Tamaño del grano obtenido en la solidificación

Atendiendo a la forma de enfriamiento, existen dos formas de llevar a cabo la solidificación. En la primera, se baja la temperatura bruscamente desde el estado líquido y se mantiene constante todo el proceso; es lo que se conoce como *solidificación isotérmica*. En la segunda, denominada *solidificación por enfriamiento continuo*, se hace disminuir la temperatura de forma progresiva, con una cierta velocidad de enfriamiento, siendo esta la forma habitual de solidificación en metales y aleaciones.

En el caso de que se realice una solidificación isotérmica, cuando la temperatura es alta, a la vista de la Figura 6.16, la velocidad de nucleación es baja (se forman pocos núcleos) y la velocidad de crecimiento de los núcleos/granos alta por lo que se formarán pocos granos que crecerán mucho, obteniéndose finalmente un grano basto, de gran tamaño. Si se realiza la solidificación a una temperatura más baja, la velocidad de nucleación crece, mientras que la velocidad de crecimiento es más baja por lo que se formarán muchos granos que crecerán poco, lo que conduce a la obtención de material policristalino de grano fino. Si la temperatura del proceso es muy baja, la velocidad de nucleación de núcleos cristalinos, así como la de crecimiento, serán casi nulas. En este caso, habrá dificultades para obtener una estructura cristalina durante la solidificación y podría obtenerse el sólido final en estado vítreo, amorfo.

En la solidificación por enfriamiento continuo, si la velocidad de enfriamiento es baja casi toda la transformación se realizará a alta temperatura, luego durante la mayor parte del proceso la velocidad de nucleación es lenta y la de crecimiento es alta, lo que produce un grano basto. Si aumenta la velocidad de enfriamiento, la transformación se realizará preferentemente a baja temperatura, y se obtendrá un grano fino (alta velocidad de nucleación y baja velocidad de crecimiento). Si la velocidad de enfriamiento es muy alta, la transformación podrá evitarse y quedará en estado vítreo (amorfo). La conclusión final es que a través de la velocidad de solidificación puede controlarse el tamaño de grano.

Por último, la presencia de partículas o elementos en el seno del líquido que favorezcan la formación de núcleos estables por nucleación heterogénea hace disminuir el tamaño de grano final, al propiciar que se forme un mayor número de núcleos.

6.2.3.b. Forma del grano obtenido en la solidificación

En la solidificación homogénea de metales puros, y también en la heterogénea cuando la nucleación se produce en nucleantes dispersos en el seno del líquido, se deberían formar, en principio, *granos equiaxiales*, es decir, granos en los que no existe una dimensión mayor que el resto, sino que su tamaño es aproximadamente el mismo en todas direcciones.

Sin embargo, en general, la situación suele ser algo diferente. Si se deja enfriar un líquido metálico de forma espontánea en un molde que se encuentra a temperatura ambiente, lo habitual es que la

http://fullengineeringbook.blogspot.com 214 of 503.

solidificación comience en las paredes del molde, que estarán a menor temperatura. La dirección del flujo de calor cerca de las paredes del molde será perpendicular a las paredes del mismo. Como el frente de solidificación crece según la dirección de evacuación de calor (aunque en sentido opuesto), pueden formarse granos alargados en la dirección del flujo de calor, formando una *estructura «columnar»*. La formación de granos con estructura columnar depende de una serie de factores, entre los que se encuentran la composición del líquido, ya que las aleaciones suelen formar en general menos estructura columnar que los metales puros, la velocidad de enfriamiento (es menos probable que se forme la estructura columnar con enfriamientos rápidos), la presencia de afinantes de grano, que disminuyen la tendencia a formar estructuras columnares, o la agitación del líquido, que también disminuye la tendencia a formar granos alargados. Además, tal como se verá en el Capítulo 7, apartado 7.1.3.b, en la estructura columnar puede existir una orientación cristalina preferente en una gran mayoría de los granos, es decir, puede haber textura.

Observando la sección transversal de un lingote, que se muestra en el esquema de la Figura 6.17.a, pueden aparecer tres zonas diferenciadas. Una primera exterior de granos equiaxiales muy pequeños, debido al enfriamiento brusco del líquido en contacto con las paredes frías del molde. Una zona intermedia de estructura columnar debido al crecimiento de los granos siguiendo los gradientes térmicos, y una central de granos equiaxiales, formados por nucleación heterogénea debido a partículas sólidas que pudieran estar presentes en el líquido, o por colisión de los extremos de los granos columnares en crecimiento, o porque en esa zona central, la velocidad de enfriamiento es más lenta y la evacuación de calor además deja de ser direccional.

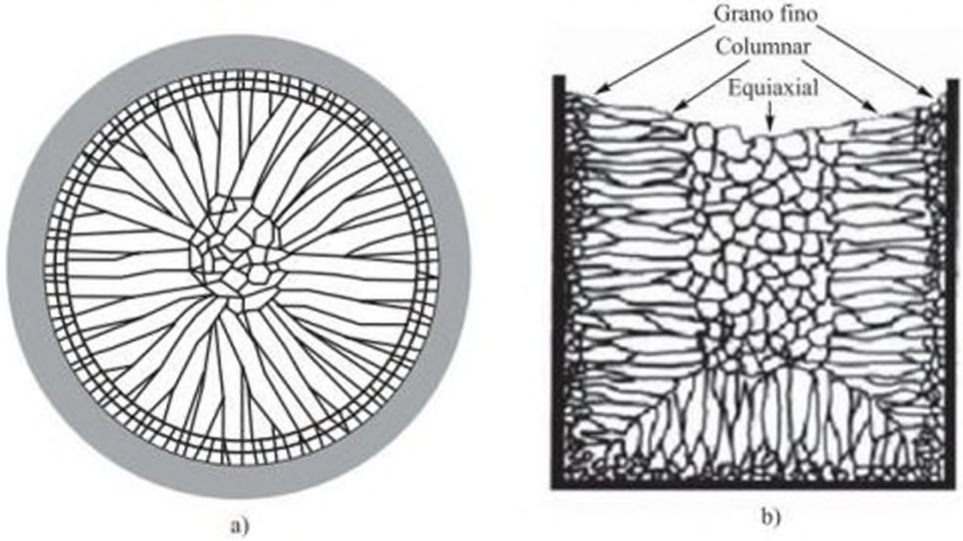


Figura 6.17. Forma del tamaño de grano en la solidificación convencional de lingotes metálicos. El líquido se vierte en el molde y se permite que vaya perdiendo calor con el tiempo de forma espontánea. a) Corte transversal; b) corte longitudinal.

La existencia de granos de diferente forma y tamaño en la pieza solidificada puede no ser deseable, pues supone tener inhomogeneidades microestructurales que se traducen en zonas del material con propiedades diferentes, que pueden producir problemas durante el uso en servicio de la pieza.

6.2.3.c. Solidificación direccional

En ciertas aplicaciones, como en el moldeo de aleaciones que vayan a trabajar en condiciones de fluencia (véase el Capítulo 8, apartado 8.3), interesa que tras la solidificación la microestructura presente

http://fullengineeringbook.blogspot.com 215 of 503.

un grano columnar en una determinada dirección, o incluso obtener piezas monocristalinas. Esto puede conseguirse si, durante el enfriamiento, se genera un gradiente térmico en una determinada dirección durante la solidificación.

Una forma de hacerlo es introducir un molde cerámico con el líquido fundido en un horno a muy alta temperatura que mantenga la aleación en estado líquido. El proceso se realiza en vacío. Por la parte inferior del horno se dispone de una abertura para ir extrayendo el molde progresivamente. La parte inferior del molde suele estar formada por una placa más fría (por ejemplo, cobre refrigerado con agua) para forzar que la solidificación comience en las paredes de dicha chapa a menor temperatura. El molde se va extrayendo lentamente del horno, creándose un gradiente de temperaturas entre el líquido que aún está en el horno y la placa fría. Cuando la aleación fundida entra en contacto con la placa fría comienza a solidificar y al ir extrayendo el molde lentamente se hace avanzar muy despacio el frente sólido-líquido de modo que los granos crecerán paralelamente al gradiente de temperatura, obteniéndose una estructura columnar en la que además puede aparecer textura. En redes cúbicas centradas en las caras, es la dirección <100> de la celdilla unidad la que se dispone paralelamente al gradiente en cada grano cristalino.

En la Figura 6.18a se muestra un esquema del proceso. En la Figura 6.18.b puede verse una modelización de la estructura granular tras el proceso.

Para obtener monocristales puede emplearse un equipo similar, pero incluyendo además un selector, un estrechamiento helicoidal en la parte inferior del molde, que solo permite pasar y crecer un grano de los que se formaron junto a la placa fría (en la Figura 6.18.c se muestra un esquema). Al ir extrayendo el molde, ese único grano crece en todas direcciones, dando lugar a una pieza monocristalina.

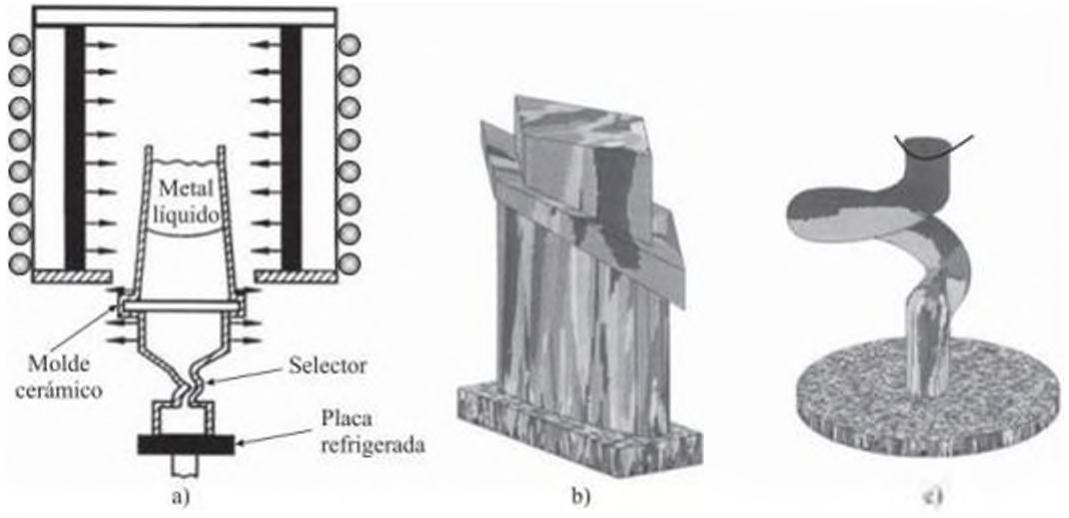


Figura 6.18. a) Esquema del proceso de obtención por moldeo de estructuras columnares o monocristalinas; b) modelización de la estructura columnar obtenida; c) esquema del diseño de un selector para la obtención de monocristales.

6.2.4. Defectos que pueden producirse en la solidificación

Durante el proceso de solidificación de una aleación metálica pueden aparecer diferentes tipos de defectos que pueden afectar a las propiedades finales del material y a su comportamiento en servicio. Es preciso conocerlas para poder evitar su aparición o tener en cuenta su presencia en las etapas de diseño, producción y mantenimiento. Un primer problema es la posible falta de homogeneidad en la forma

http://fullengineeringbook.blogspot.com 216 of 503.

y tamaño de grano ya comentados, que puede afectar al comportamiento en servicio del material. En este apartado se va a prestar atención a la presencia de cavidades de contracción y microrrechupes, la segregación, y la aparición de poros y microgrietas.

6.2.4.a. Rechupes y cavidades de contracción

Debido a la diferencia de volumen específico entre el líquido y el sólido, la mayoría de los metales experimenta una contracción durante la solidificación. El líquido ocupa un volumen mayor que el sólido, y si durante la solidificación los granos en crecimiento fueran uniéndose dejando en un cierto momento una parte del líquido aislada, rodeada completamente por el nuevo sólido, al solidificar ese líquido aislado el volumen final de sólido no ocupa todo el espacio que rellenaba el líquido, lo que origina la aparición de defectos tanto externos (rechupes) como internos (cavidades de contracción). Esas cavidades de contracción son zonas en las que hay un vacío de material (véase la Figura 6.19), y son un defecto de la estructura cristalina ya que, no solo disminuyen la sección transversal de la pieza (lo que hace que, ante las mismas condiciones de servicio, soportará menos carga de lo esperado si no hubiera defectos), sino que además suelen tener formas irregulares y habrá puntos de gran concentración de tensiones que provocan el fallo del material incluso cuando se aplican tensiones externas muy por debajo del valor del límite elástico.

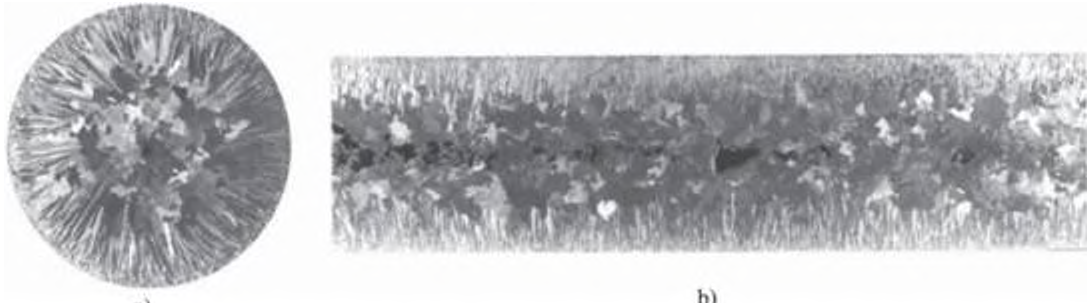


Figura 6.19. Macrografías mostrando un corte transversal (a) y longitudinal (b) de un lingote obtenido por solidificación convencional, en las que se observa la forma del grano obtenido en el proceso así como posibles cavidades de contracción.

6.2.4.b. Segregación

La segregación implica diferencias en la composición entre distintas zonas del material y provoca que cada zona tenga diferentes propiedades, lo que puede conducir a un problema en servicio. Solo se produce en el caso de aleaciones. Existen dos tipos de segregación en estructuras obtenidas por solidificación: la macrosegregación (cambios de composición en distancias comparables al tamaño de la pieza o lingote) y la microsegregación (cambios de composición a pequeña escala, en el interior de los granos cristalinos).

Macrosegregación

La macrosegregación se manifiesta en la existencia de composiciones diferentes en el material entre puntos distantes en la pieza. Por ejemplo, en la Figura 6.19, la composición en la zona de las paredes del molde, que solidifica en primer lugar, es diferente a la composición en el interior del lingote, que solidifica mucho después. Se habla de ***segregación principal*** para hacer referencia a situaciones como ésta.

Además, en sistemas en los que se separa una fase de densidad muy diferente a la del líquido, esa fase más densa que solidifica tiende a decantarse por gravedad, y habrá una mayor concentración de elementos

http://fullengineeringbook.blogspot.com 217 of 503.

y constituyentes más pesados en la parte inferior del lingote. La parte superior e inferior de la pieza o lingote tienen una composición química diferente, y se dice que se ha producido ***segregación por gravedad***.

En ocasiones también puede producirse ***segregación inversa***. Consiste en una mayor concentración de soluto en las zonas que han solidificado primero (lo que supone un gradiente de concentraciones inverso al normal). Se produce cuando hay un desplazamiento de líquido rico en soluto, desde el centro del lingote hacia la periferia. Este bombeo de líquido puede deberse a la contracción que experimenta el sólido de la periferia que ya ha solidificado, y que puede dejar canales a través de los cuales el líquido del interior puede llegar hasta regiones próximas a las paredes del molde.

La macrosegregación puede reducirse, por ejemplo, mediante deformación en caliente.

Microsegregación

Debido a que la solidificación de una solución sólida no se realiza a temperatura constante sino en un intervalo de temperaturas, como se aprecia en la Figura 6.20.a (véase también el Capítulo 5, apartado 5.4.3), la composición del sólido y la del líquido van a ir variando al descender la temperatura. Esto hace que la segregación sea inevitable, y el centro del grano (que es lo primero en formarse) tendrá una composición diferente al exterior del grano y al borde de grano, como se esquematiza en la Figura 6.20.b. En un material con este tipo de segregación puede homogeneizarse en parte la composición, por ejemplo, manteniendo la aleación metálica a alta temperatura después de solidificar o en un tratamiento térmico posterior.

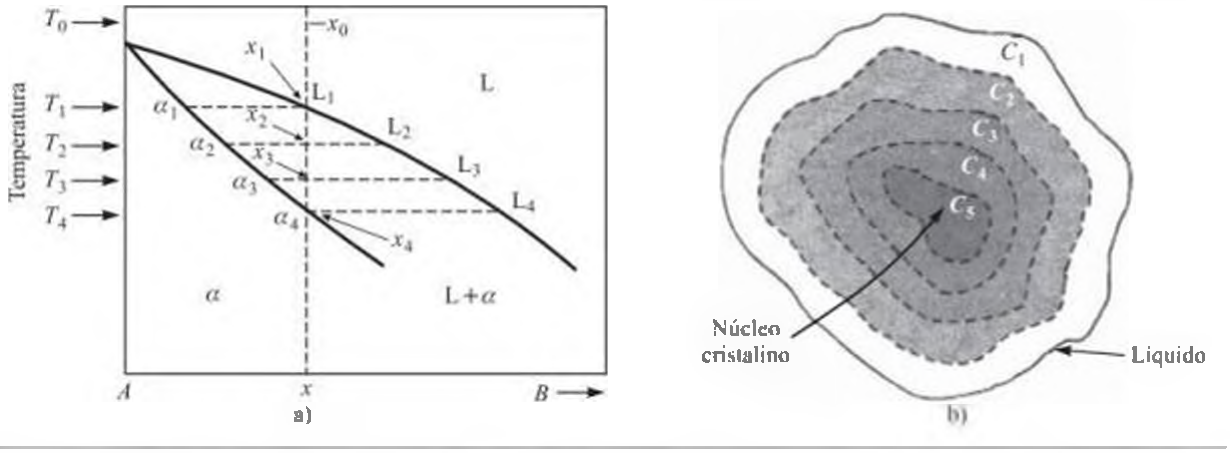


Figura 6.20. a) Las soluciones sólidas solidifican en un intervalo de temperaturas, lo que provoca que b) a medida que el grano cristalino va creciendo, la composición en el centro y la periferia del grano son diferentes.

También hay que tener en cuenta que, normalmente, el frente de solidificación (la entrecara líquido-sólido) no es plano por dos razones. En primer lugar, el cristal tiene direcciones preferentes de crecimiento en las que es más probable o más estable que se vayan disponiendo los átomos de forma regular a medida que progresa la solidificación. En segundo lugar, en el caso de aleaciones se forman gradientes de composición (zonas con una variación en la composición de alguno de los elementos presentes en la aleación) en el frente de solidificación, donde coexisten el sólido y el líquido, y que dificultan el crecimiento del sólido en esas zonas concretas. Como resultado, se genera una *estructura dendrítica* como la mostrada en la Figura 6.21. En el interior de los dendritos (del griego, «árbol») puede presentar segregación. Los espacios interdendríticos también presentarán una composición diferente. Debido a esta forma de crecimiento de los granos cristalinos en dendritos y a que la segregación producida es inherente al propio proceso de solidificación, la microsegregación muchas veces también se denomina ***segregación dendrítica***.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 218 of 503.

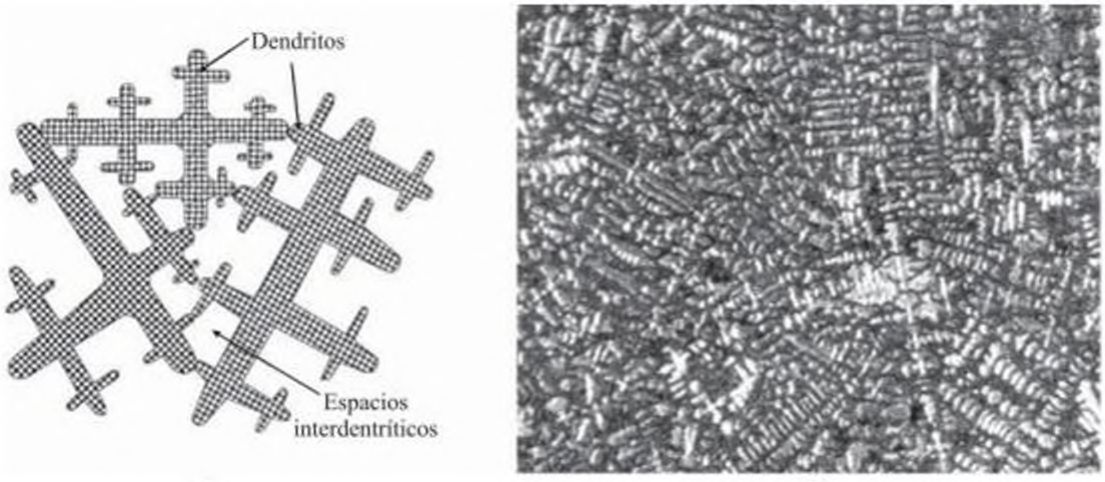


Figura 6.21. a) Formación de dendritos durante el proceso de solidificación; b) estructura dendrítica obtenida por solidificación de una aleación de base cobre.

6.2.4.c. Porosidad y microrrechupes

Este tipo de defectos puede deberse a la contracción de líquido durante la solidificación, lo que origina espacios vacíos interdendríticos, o bien a gases ocluidos en el líquido. En este segundo caso, los vacíos se rellenan con un gas, formándose poros, que tienen un aspecto esférico. La valoración de la porosidad es muy importante en muchas ocasiones en que las piezas requieran una elevada calidad. Por ejemplo, en los álabes de superaleación en el primer escalón de turbina de un turborreactor es común que se admita la presencia de poros de pequeño tamaño, siempre que su diámetro no exceda un cierto tamaño (en torno a 150 mm). La presencia de un poro mayor que ese valor máximo admisible supone el rechazo del álabe para el servicio. La valoración de la porosidad puede hacerse mediante corte de la pieza (ensayo destructivo) o mediante radiografía (ensayo no destructivo). Este segundo método es el utilizado industrialmente tanto en control de calidad en la etapa de producción como en mantenimiento. Existen patrones radiográficos de porosidad para diferentes materiales con el objetivo de evaluar el nivel de porosidad de una pieza por comparación con dichos patrones.

6.3. Transformaciones en estado sólido: transformaciones térmicas

Se denominan transformaciones térmicas a las transformaciones térmicamente activadas. En ellas, la temperatura y el tiempo influyen de forma decisiva en el desarrollo de la transformación. Muchas transformaciones térmicas precisan que haya una difusión significativa para poder producirse. Gran parte de los tratamientos térmicos que se llevan a cabo sobre materiales metálicos para modificar su estructura y sus propiedades involucran una transformación de tipo térmico. Por ejemplo, los cambios alotrópicos que se producen en un metal puro como el hierro, o el proceso de recristalización en el recocido contra acritud (véase el apartado 7.2.2.b) son transformaciones térmicas. A continuación se exponen las características principales de estas transformaciones y una breve descripción de las transformaciones de este tipo más importantes en los materiales metálicos.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 219 of 503.

6.3.1. Transformaciones térmicas. Características y representación

6.3.1.a. Características de las transformaciones térmicas en estado sólido

Las transformaciones térmicas en estado sólido se caracterizan por una serie de aspectos comunes a todas ellas, entre los que pueden destacarse:

- En muchas ocasiones son transformaciones gobernadas por la difusión. En esos casos, para que se produzcan los cambios buscados los átomos han de desplazarse por el interior del material por difusión. Cuando no haya capacidad de difusión, estas transformaciones no tendrán lugar.
- Son transformaciones de nucleación y crecimiento. La transformación comienza cuando, de forma espontánea, se forma un germen de tamaño crítico a la temperatura considerada, dando lugar a un núcleo. A continuación, mientras se mantengan las condiciones de tratamiento, los núcleos crecerán hasta que la transformación se complete.
- La temperatura es un parámetro fundamental en este tipo de transformaciones. Temperaturas muy bajas pueden dificultar mucho e incluso paralizar los procesos difusivos, impidiendo la transformación en estado sólido.
- La reacción avanza con el tiempo. Cuanto mayor es el tiempo transcurrido, más porcentaje de transformación se habrá producido.
- La velocidad de transformación depende de la temperatura. En la mayoría de los casos la velocidad de transformación aumenta según una ley tipo Arrhenius a medida que aumenta la temperatura. Por tanto, los tiempos para que se complete la transformación se acortan a mayores temperaturas.
- Estas transformaciones pueden no producirse a temperaturas muy bajas, o impedirse por enfriamiento brusco.
- La cantidad transformada depende de la temperatura y el tiempo. Al subir la temperatura, para un tiempo dado, aumenta el porcentaje de transformación completada.
- Las fases inicial y final pueden tener composición y/o estructura diferente. Por ejemplo, en la recristalización, los nuevos granos cristalinos tienen la misma composición que los iniciales, pero prácticamente sin dislocaciones en su interior.
- Ambas fases pueden tener, o no, la misma red cristalina. Así, en la recristalización, la red es la misma antes y después de la transformación. En un cambio alotrópico, la fase transformada posee una red cristalina diferente de la original, y también puede presentar una composición distinta. Además, entre las dos fases también puede haber una relación en la orientación de la red, antes y después de la transformación.

6.3.1.b. Representación gráfica de las transformaciones térmicas: diagramas *TTT*

En las transformaciones térmicas en estado sólido, la ***fracción transformada*** (por ejemplo, el porcentaje de una fase que se ya se ha transformado en otra en un cambio alotrópico), χ, a una cierta temperatura T, en un tiempo t viene dada por la ecuación de Avrami:

$$\chi = 1 - \exp(-K \cdot t^n) \tag{6.14}$$

Esta ecuación se halla representada en la Figura 6.22. La forma de la dependencia del porcentaje de fase transformada con el tiempo hace que en ocasiones esta curva se denomine «curva de la S». La transformación requiere de un cierto tiempo para iniciarse (nucleación) y después progresa con el tiempo de forma no lineal: crece de forma muy lenta al principio, se acelera después, y vuelve a ralentizarse cuando la transformación está muy cerca de completarse.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 220 of 503.

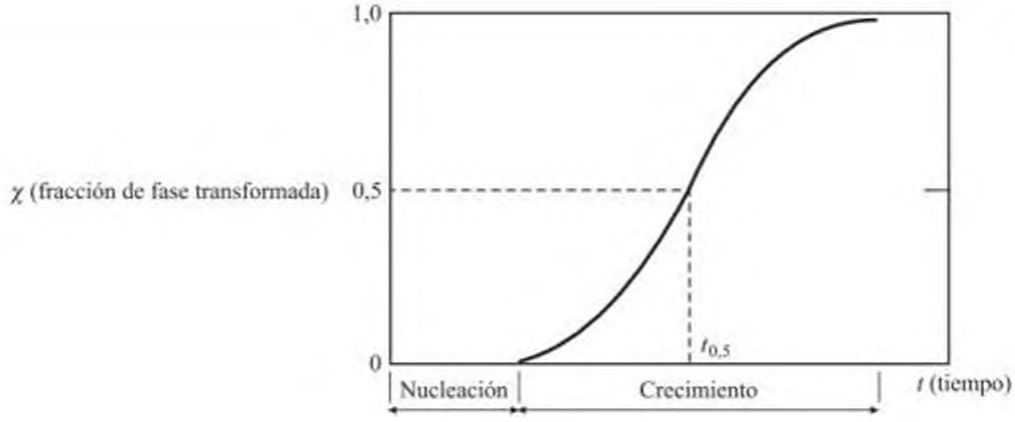


Figura 6.22. Fracción de fase transformada, χ, en función del tiempo en una transformación térmica en estado sólido realizada a una temperatura T.

Para cada temperatura T se define la ***velocidad de transformación*** como $1/t_{0,5}$, donde $t_{0,5}$ es el tiempo que ha de transcurrir a dicha temperatura para que se produzca la mitad de la transformación. Puede representarse esta velocidad de transformación (en s^{-1}) en función de la temperatura, como se muestra en la Figura 6.23. La forma de esta curva se justifica en el apartado siguiente.

A partir de representaciones similares a la de la Figura 6.22 para diferentes temperaturas podría obtenerse, para cada una de esas temperaturas, el tiempo necesario para que se produzca un cierto porcentaje de transformación (10 %, 50 %, 90 %...). Con todos esos resultados puede trazarse un ***diagrama temperatura-tiempo-transformación (diagrama TTT)***, que representa la evolución de la transformación con el tiempo a cada temperatura. Cada curva en estos diagramas corresponde a un porcentaje de transformación, según puede verse en la Figura 6.24. Los diagramas *TTT* cobran gran importancia en los tratamientos térmicos de muchos materiales metálicos, y en el Capítulo 9, apartado 9.1.2.d se verá la aplicación que tiene en el mundo de los aceros.

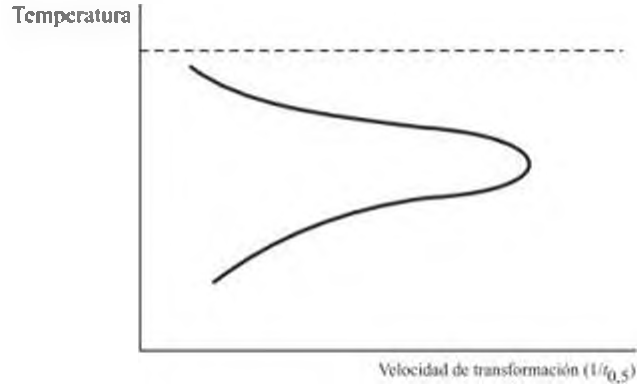


Figura 6.23. Velocidad de transformación (definida como $1/t_{0,5}$) en función de la temperatura para una transformación térmica en estado sólido.

En la práctica, la obtención de un *diagrama TTT isotermo* se realiza como sigue. Desde alta temperatura, se enfría de forma casi instantánea hasta la temperatura elegida para que tenga lugar la transformación. A partir de ese momento, se mantiene la temperatura constante con el tiempo. Se va observando la evolución de la transformación, marcando en el diagrama el tiempo para el cual comienza la transformación y el

http://fullengineeringbook.blogspot.com 221 of 503.

tiempo para el que se completa la transformación (también pueden anotarse puntos intermedios, para ciertos porcentajes de transformación). El procedimiento se repite para diferentes temperaturas hasta disponer de datos suficientes para poder dibujar las curvas de transformación más representativas.

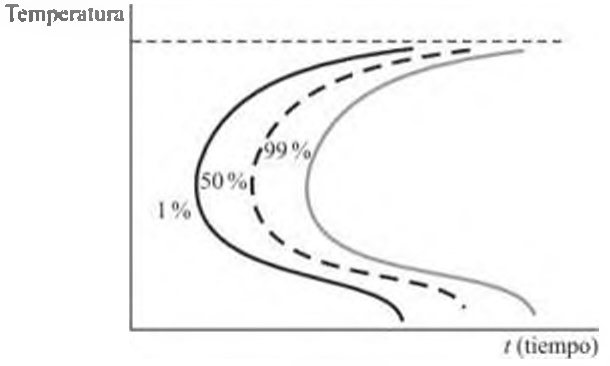


Figura 6.24. Diagrama temperatura-tiempo-transformación para una transformación térmica en estado sólido.

6.3.2. Transformaciones de fase

Las transformaciones de fase se caracterizan porque en ellas se produce un cambio en la naturaleza de una o varias de las fases presentes en la microestructura, formándose otra fase o fases diferentes.

Existen muchos ejemplos de transformaciones de fase en estado sólido. Las reacciones eutectoide y peritectoide que se vieron en el Capítulo 5 serían ejemplos de transformaciones térmicas en las que además interviene la difusión de forma significativa. En la reacción eutectoide, a partir de un sólido con una estructura cristalina y composición dada, se obtienen otras dos fases sólidas de composición y estructura diferentes a la inicial. En la reacción peritectoide, a partir de dos fases sólidas distintas se forma una tercera fase sólida, con su propia composición y estructura cristalina. Por otra parte, los cambios alotrópicos, las transformaciones de precipitación y las transformaciones de orden-desorden también son transformaciones térmicas representativas y, por su importancia, se describen con detalle a continuación.

6.3.2.a. Transformaciones alotrópicas

El ejemplo más común de transformaciones de fase son las ***transformaciones alotrópicas***, que se producen en aleaciones en las que el material base presenta ***alotropía o polimorfismo***, es decir, la posibilidad de cristalizar en diferentes redes cristalinas en función de la temperatura. Existen materiales metálicos, cerámicos y polímeros que experimentan cambios alotrópicos. El cambio de red cristalina de un material con alotropía se produce a determinadas temperaturas; esas temperaturas de transformación se denominan ***puntos críticos***. El hierro es un ejemplo de un metal que experimenta cambios alotrópicos. Por debajo de 912 °C cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo (hierro α), entre 912 °C y 1.394 °C cristaliza en una red cúbica centrada en las caras (hierro γ), y entre 1.394 °C y la temperatura de fusión del hierro (1.538 °C) cristaliza, de nuevo, en una red cúbica centrada en el cuerpo (hierro δ).

En ocasiones, la transformación alotrópica se denomina también «cristalización secundaria» (frente a la «cristalización primaria», que sería el proceso de solidificación), por tratarse de un proceso en el que se genera una nueva estructura cristalina.

La transformación alotrópica es una transformación en estado sólido en algunos aspectos similar a la solidificación. Como ésta, es también un proceso de *nucleación y crecimiento*: en un determinado momento, que depende de las condiciones en las que se produzca la transformación, se forma un germen de la nueva fase, que si tiene un tamaño superior a un valor crítico que depende de la temperatura, irá creciendo con el tiempo. Sin embargo, en el estado sólido hay menor movilidad atómica y mayores

http://fullengineeringbook.blogspot.com 222 of 503.

inercias para que se produzca la transformación. Durante la transformación, los átomos de la fase original próximos a la entrecara de la nueva fase en crecimiento se van moviendo, reorganizándose y situándose en las posiciones que corresponden a la nueva red cristalina; de este modo el nuevo grano va creciendo, y la entrecara se va desplazando progresivamente.

En las transformaciones alotrópicas aparece un término nuevo en la expresión del cambio energético total producido en el sistema, ΔG_T, debido a que el volumen de la fase inicial y final no es el mismo (el número de átomos no cambia en la transformación, pero al cambiar la red cristalina, sí puede cambiar el tamaño y número de las celdillas unidad, modificando el volumen total del material). De modo que hay que considerar por un lado la disminución de energía libre que conlleva el paso a una fase más estable, siendo ΔG_V la disminución de energía por unidad de volumen transformado y por otro lado el aumento de energía libre al crearse una entrecara entre la fase inicial y la fase final en crecimiento. Esa entrecara supone una distorsión de la estructura cristalina de ambas fases, y por tanto un aumento de energía por unidad de superficie, ΔG_e. Por último, hay que considerar el aumento de volumen que se origina siempre en la transformación, si bien es un término muy pequeño. Denominando ΔG_c al aumento de energía por el cambio de volumen que se origina en la transformación (y que es siempre positivo), la Ecuación (6.10), en el caso de transformaciones de fase en estado sólido con nucleación homogénea, puede reescribirse del siguiente modo:

$$\Delta G_T(r) = 4\pi r^2 \cdot \Delta G_e - 4/3\pi r^3 \cdot \Delta G_V + 4/3\pi r^3 \Delta G_c \qquad (6.15)$$

El número n_r de gérmenes de radio r de la nueva fase cristalina existentes a una temperatura dada T también será en este caso proporcional a $\exp(-\Delta G_T/kT)$. Por tanto, la variación de energía libre total será función del radio del germen y de la temperatura, $\Delta G_T(r,T)$. A cada temperatura inferior a la temperatura de cambio alotrópico habrá un valor máximo de la energía de activación, que se obtiene haciendo $\partial \Delta G_T / \partial r = 0$. Para una temperatura T dada, el tamaño crítico de germen, r^*, y la energía de activación para la formación de un núcleo, ΔG_T^*, que se obtienen a partir del desarrollo matemático, en el caso de transformaciones en estado sólido, son respectivamente:

$$\begin{aligned} r^*(T) &= 2\Delta G_e / (\Delta G_V - \Delta G_c) \\ \Delta G_T^*(T) &= 16\pi \cdot (\Delta G_e^3/3) \cdot (\Delta G_V^2 - \Delta G_c^2) \end{aligned} \qquad (6.16)$$

Al igual que se comentó en el caso de la solidificación, en la gran mayoría de las ocasiones la nucleación es heterogénea, lo que hace disminuir la energía de activación necesaria para que tenga lugar la transformación. Las zonas por las que puede comenzar la transformación alotrópica son aquéllas con mayor energía libre en el cristal, y por tanto las imperfecciones como bordes de grano, dislocaciones o la entrecara de partículas pueden ser regiones en las que se favorezca una nucleación heterogénea.

Las transformaciones alotrópicas se producen tanto en calentamiento como en enfriamiento. Si la *transformación alotrópica se produce en enfriamiento*, las velocidades de nucleación y crecimiento son del mismo tipo que las de solidificación, y tanto éstas como la velocidad de transformación total varían con la temperatura de forma similar a las curvas correspondientes de la Figura 6.16, sustituyendo en dicha figura la temperatura de fusión por la temperatura del cambio alotrópico. A cualquier temperatura por debajo del punto crítico se producirá el cambio de fase cristalina. Si la transformación se produce a altas temperaturas (lo que sucede por ejemplo con una baja velocidad de enfriamiento), próximas al punto crítico, la tendencia termodinámica para que se produzca el cambio de fase no es muy grande (pues la disminución de energía libre que se logra no es mucha), el tamaño crítico de germen es grande y se forman pocos núcleos. Como por otro lado la alta temperatura favorece la difusión, y por tanto la reordenación y disposición de los átomos en una nueva red cristalina, la velocidad de crecimiento será muy alta. Por tanto, si la transformación alotrópica se produce a alta temperatura, el grano final alcanzado será grueso. Si baja la temperatura (o aumenta la velocidad de enfriamiento), disminuye el tamaño crítico de germen por aumentar la tendencia termodinámica a que se produzca la transformación (ΔG_V), y aumenta la nucleación, al tiempo que la velocidad de crecimiento se reduce, lo que conduce a

http://fullengineeringbook.blogspot.com 223 of 503.

un grano fino. El cambio alotrópico desde una red cristalina de equilibrio a alta temperatura hasta otra red de equilibrio a baja temperatura puede evitarse, en ocasiones, por enfriamiento brusco.

Si *la transformación alotrópica se produce en calentamiento*, las velocidades de nucleación y crecimiento aumentan cuanto mayor es la temperatura, puesto que se favorece la difusión y también aumenta la tendencia a que se produzca el cambio alotrópico al alejarse de la temperatura del cambio de red cristalina (de nuevo, aumenta ΔG_V). Una consecuencia de esto es que, si la transformación se da en calentamiento, el tamaño de grano obtenido aumenta con la temperatura. Esto habrá que tenerlo en cuenta si en algún momento se hace un tratamiento térmico, pues un grano excesivamente grueso puede ser perjudicial si la pieza va a utilizarse en servicio a bajas temperaturas (véase el Capítulo 7, apartado 7.1.2).

En el caso de aleaciones, pueden intervenir otros factores que favorezcan o impidan la transformación de fase. Por ejemplo, la presencia de aleantes disueltos puede impedir un cambio alotrópico si los aleantes se disuelven en una red cristalina pero no en la otra. En este tipo de situaciones, antes de que tenga lugar el cambio alotrópico puede ser necesario que se produzca una salida de los aleantes disueltos en la red cristalina inicial, por difusión, y solo cuando se haya reducido la cantidad de átomos disueltos será posible la transformación a la nueva fase cristalina. Cuando un elemento se disuelve más en una fase que en otra, se dice que estabiliza la primera fase. La presencia de elementos estabilizadores de una estructura cristalina concreta modifica la posición de los puntos críticos en los diagramas de fases. Si un elemento aleante estabiliza la fase de equilibrio de alta temperatura, el punto crítico disminuye, tanto más cuanto mayor es la concentración en la aleación de dicho aleante. Lo contrario sucede si la fase que estabiliza el aleante disuelto es la fase de equilibrio de baja temperatura.

En la Figura 6.25 se muestra el ejemplo de una transformación de fase de un acero, cuya estructura estaba formada inicialmente por granos de una única fase, γ, una solución sólida de hierro cúbico centrado en las caras con carbono disuelto intersticialmente, que recibe el nombre de austenita. Al disminuir la temperatura se va a producir un cambio de red cristalina por evolución de la estructura a una red más estable a baja temperatura. Sin embargo, el hierro α, denominado ferrita, no admite prácticamente nada de carbono disuelto en su interior. Por tanto, para que se produzca el cambio alotrópico, en primer lugar debe salir el carbono de las zonas que van a sufrir la transformación, y una vez que están libres de carbono, tiene lugar la transformación a una red cúbica centrada en el cuerpo.

Por otra parte, como se ve en esa misma figura, la transformación se inicia en los bordes de grano, lo cual es lógico puesto que para que se produzca el cambio de fase es necesaria una cierta energía de activación, y la región desordenada del borde de grano es ya una zona con alta energía (se trata de una nucleación heterogénea, la más habitual como ya se ha comentado). A medida que disminuye la temperatura, los núcleos de ferrita van creciendo y el carbono tiene que ir saliendo hacia el interior del grano original de austenita, de manera que la austenita que aún no se ha transformado va enriqueciéndose progresivamente en carbono.

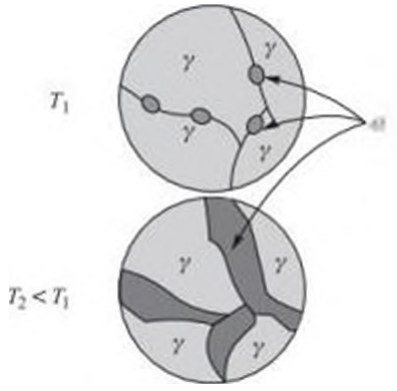


Figura 6.25. Transformación de fase en un acero, en el que la austenita (fase γ) se transforma en ferrita (fase α).

6.3.2.b. Transformaciones de precipitación

Se denominan transformaciones de precipitación a aquellas que tienen lugar en el interior de cada grano cristalino de una aleación con átomos de soluto disueltos en el interior de la red (tanto intersticial como sustitucionalmente). En ciertas condiciones, el soluto disuelto tenderá a salir de la red cristalina, agrupándose para formar partículas dispersas en el interior de los granos del disolvente, que actuará como matriz. La difusión y agrupación del soluto tiene lugar mediante un proceso conocido como precipitación, y las partículas resultantes del mismo, reciben el nombre de precipitados.

Para poder llevar a cabo una transformación de precipitación, en primer lugar, como ya se ha dicho, es preciso que se trate de una aleación y, en segundo lugar, que exista una variación acusada de la solubilidad de alguno o varios de los elementos aleantes con la temperatura. El diagrama de fases binario más sencillo que muestra esta situación es el de la Figura 6.26, en el que se comprueba que existe una solución sólida α que, a temperatura ambiente y en situación de equilibrio no admite prácticamente nada de soluto del elemento B disuelto en el elemento A. Sin embargo, para una composición dada como por ejemplo c_1, al subir la temperatura por encima de T_1, todo el aleante presente en la aleación estará disuelto en la red del elemento A, puesto que según el diagrama, para esa combinación composición-temperatura, lo estable es la solución sólida α.

Una vez que se ha aumentado la temperatura lo suficiente para que el soluto se disuelva en la red, si a continuación se enfría lentamente, la aleación seguirá el diagrama de equilibrio de la Figura 6.26. Si la solubilidad del elemento B disminuye al bajar la temperatura, es decir, cada vez cabe menos soluto disuelto en el disolvente, el exceso de soluto iría saliendo progresivamente de la red a medida que descendiera la temperatura, pues la solubilidad va bajando gradualmente, y se iría formando la fase β. La formación de esta fase β es una transformación de precipitación, en la que los átomos de soluto B que estaban disueltos se van agrupando para formar partículas de fase β, dispersas dentro de la matriz del elemento A. Es un proceso de nucleación y crecimiento, en el que es imprescindible que pueda haber difusión del soluto. La cantidad de precipitado obtenido aumenta al bajar la temperatura, por disminuir la solubilidad del soluto.

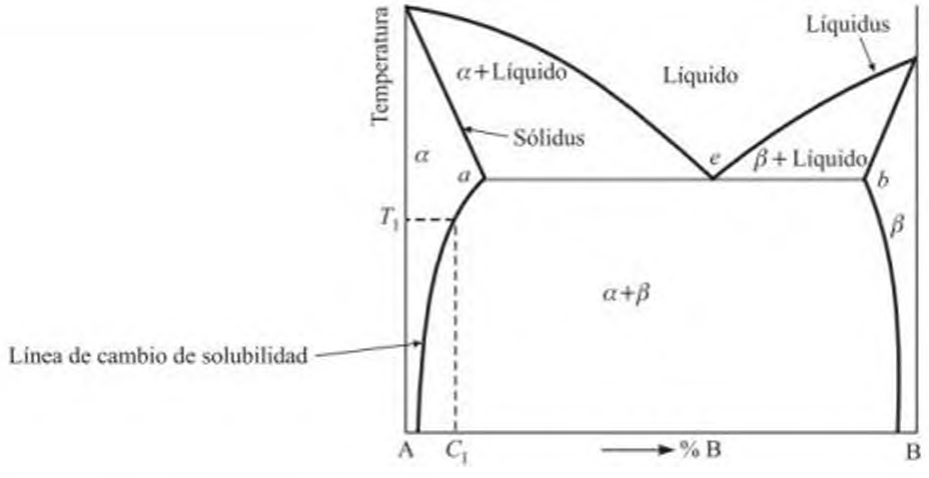


Figura 6.26. Diagrama de fases binario. El elemento B es parcialmente soluble en el elemento A y presenta un cambio de solubilidad con la temperatura.

Como se trata de una transformación térmica, regida por la difusión, un enfriamiento brusco puede impedir el proceso de precipitación. Enfriando desde la temperatura T_1 lo suficientemente rápido como para que no pueda producirse la difusión del soluto, puede evitarse la precipitación. Si a temperatura

ambiente el soluto no tiene capacidad de difusión no podrá salir de la red y formar las partículas de fase β, quedando disuelto en la red del elemento A en una situación que no es de equilibrio (pues según el diagrama de la Figura 6.26, a temperatura ambiente no debería haber átomos de B disueltos en A). Se ha obtenido una *solución sólida sobresaturada*, en la cual la cantidad de soluto disuelto en la red es superior a la de equilibrio. Evidentemente, esta situación no es estable, sino *metaestable*: no es una situación de equilibrio a temperatura ambiente, pero no puede evolucionar con el tiempo hacia la estabilidad en las condiciones en que se encuentra porque no tiene suficiente energía para ello.

Si a partir de una solución sólida sobresaturada aumenta la temperatura, permitiendo la movilidad del soluto, entonces sí, la tendencia a la estabilidad hará que se produzca la transformación de precipitación. Controlando la temperatura y el tiempo de calentamiento, se puede controlar la cantidad, tamaño y distribución de las partículas de precipitado, de modo que mejoren el comportamiento mecánico del material (véase el Capítulo 7, apartado 7.5.3). También hay que llamar la atención sobre el hecho de que, al enfriar bruscamente para obtener la solución sólida sobresaturada, no solo se obtiene a temperatura ambiente soluto disuelto por encima de la concentración de equilibrio, sino también una altísima concentración de vacantes retenidas a temperatura ambiente, pues la rápida velocidad de enfriamiento no permite que las vacantes en exceso se eliminen, y quedan retenidas a baja temperatura (recuérdese que la concentración de vacantes en equilibrio aumenta exponencialmente con la temperatura, Capítulo 4, apartado 4.1.2.a). Esas vacantes retenidas son fundamentales para el proceso de precipitación del soluto, pues permiten que haya difusión con temperaturas de calentamiento no muy elevadas.

Este tratamiento térmico, en el que mediante enfriamiento brusco se obtiene una solución sólida sobresaturada, y mediante un calentamiento posterior se provoca la precipitación del soluto en una distribución óptima de precipitados constituye el tratamiento de endurecimiento fundamental de muchas aleaciones de aluminio, y se estudiará con detalle en el Capítulo 9, apartado 9.2.2.c).

En el caso de haber permitido evolucionar hacia el equilibrio a la solución sólida sobresaturada, obteniéndose una matriz de A con precipitados de fase β dispersos en su interior, si se vuelve a elevar la temperatura por encima de la temperatura de cambio de solubilidad correspondiente a la composición concreta de la aleación, y se mantiene dicha temperatura el tiempo suficiente, los precipitados se redisolverán, y los átomos de soluto volverán a entrar por difusión en la red cristalina del elemento A.

6.3.2.c. Transformaciones de orden-desorden

Este tipo de transformaciones se dan en el caso de soluciones sólidas en las que, en ciertas condiciones, los átomos de soluto se sitúan de una forma ordenada dentro de la celdilla unidad, ocupando siempre las mismas posiciones dentro de ésta, y en la misma proporción respecto al disolvente (véase el Capítulo 4, apartado 4.2.9.d). La solución sólida no tiene por qué estar ordenada a cualquier temperatura o para cualquier composición. De hecho la ordenación se favorece a baja temperatura y con ciertas concentraciones de soluto-disolvente. El paso de una solución sólida desordenada a una solución sólida ordenada involucra el movimiento de átomos a través de la red, y por tanto difusión, para situarse en las posiciones de equilibrio del estado ordenado. Si en una situación dada se forma una solución sólida ordenada, es porque de ese modo se minimiza la energía libre en esas condiciones.

6.3.3. Recristalización

El proceso de recristalización que tiene lugar durante el tratamiento de recocido contra acritud de un material previamente deformado en frío es otro ejemplo de una transformación térmica en estado sólido. La recristalización es una transformación térmicamente activada y tiene lugar por un proceso de nucleación y crecimiento. En esta transformación se forma una estructura granular nueva, a partir de una estructura previa de granos alargados, en el interior de los cuales hay además muy pocas

http://fullengineeringbook.blogspot.com 226 of 503.

dislocaciones. En la transformación, no se modifica la red cristalina del material. Tras la recristalización el material tiene menor dureza y límite elástico, y mayor plasticidad y tenacidad. Este tipo de transformación se estudia con detalle en el Capítulo 7, apartado 7.2.2.b.

6.4. Transformaciones en estado sólido: transformaciones atérmicas

Las transformaciones atérmicas son aquellas en las que el proceso no es térmicamente activado. En este tipo de transformaciones no interviene la difusión. Se conocen también como transformaciones «martensíticas», por ser el tipo de transformación que da lugar, en los aceros, a la aparición de una nueva fase denominada martensita (véase el Capítulo 9, apartado 9.1.2.b). La importancia de la tecnología de los aceros en el campo de la industria es tan grande que, por extensión, cualquier transformación atérmica se denomina también, como ya se ha indicado, martensítica.

Las transformaciones atérmicas comparten una serie de ***características*** comunes. En ellas no se produce difusión atómica, y la transformación es el resultado de un proceso de cizalladura de planos cristalográficos (si bien, a día de hoy, no se conoce de forma precisa el mecanismo exacto por el que tiene lugar). Dentro de una zona del cristal inicial, los átomos sufren un desplazamiento simultáneo, cambiando su disposición en la estructura. En estas transformaciones se produce la formación de una nueva fase, con una red cristalina diferente de la original, aunque guardan algún tipo de relación de orientación (la orientación de la red cristalina de la fase inicial determina la orientación de la red de la nueva fase), pero que no es de equilibrio sino que se encuentra en una situación metaestable. Al no haber difusión, las fases inicial y final tienen la misma composición.

Por otra parte, debido a que no hay fenómenos difusivos, la nucleación y el crecimiento de la nueva fase cristalina son instantáneos, lo que significa que la reacción no evoluciona con el tiempo. Estas transformaciones suelen producirse a baja temperatura, y es necesario bajar de una determinada temperatura para que ocurra la transformación. Hay dos temperaturas importantes en este tipo de reacción, la temperatura a la que da comienzo la transformación, M_S (por encima de esta temperatura no tiene lugar el cambio a la nueva fase), y la temperatura de final de transformación, M_f, por debajo de la cual la fase inicial ya se ha transformado por completo en la nueva fase martensítica. Disminuir la temperatura hasta valores inferiores a M_f ya no modifica lo obtenido en la transformación. A temperaturas comprendidas entre M_S y M_f hay transformación atérmica, pero no toda la fase inicial se transforma, sino solo un cierto porcentaje, que será mayor cuanto menor sea la temperatura de transformación. Si la temperatura desciende hasta un valor en el cual la cantidad de fase transformada fuera, por ejemplo, del 60 %, instantáneamente, según se alcanzara la temperatura, se tendría ese porcentaje de fase martensítica, quedando el resto sin transformar. Esa cantidad no cambiaría a lo largo del tiempo. Para poder obtener una cantidad mayor de la nueva fase, habría que descender aún más la temperatura. Por tanto, la cantidad transformada depende únicamente de la temperatura alcanzada. Además, la velocidad de reacción tampoco depende de la temperatura, siendo la transformación prácticamente instantánea en todo el intervalo de temperaturas entre M_S y M_f, al ir bajando la temperatura.

Las transformaciones atérmicas se pueden ***representar gráficamente en un diagrama TTT (temperatura-tiempo-transformación)***. Como este tipo de transformaciones no evoluciona con el tiempo, se corresponden con líneas horizontales en el diagrama TTT, y suelen estar localizadas en la zona de baja temperatura, como se observa en la Figura 6.27, donde se han representado también curvas de transformación térmica. Cada línea horizontal corresponde a un cierto porcentaje de fase transformada, desde el 1 % a la temperatura M_S, hasta el 100 % a M_f. Así, M_{50} sería la temperatura para la cual se habría completado el 50 % de la transformación.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 227 of 503.

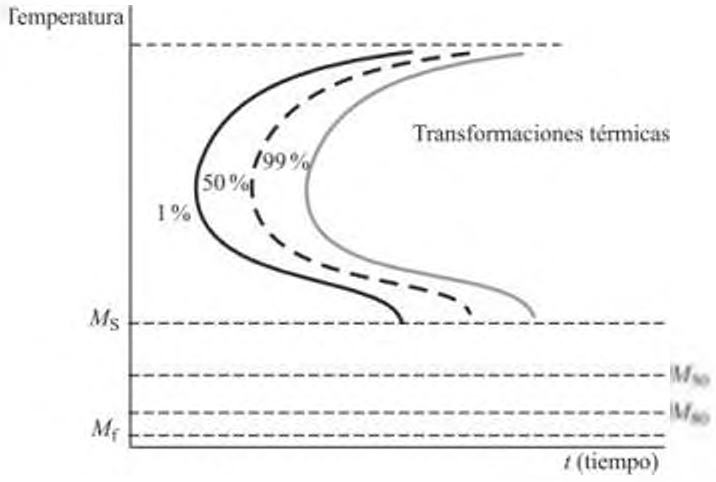


Figura 6.27. Diagrama TTT genérico, mostrando la representación gráfica de las transformaciones térmicas y atérmicas.

Una aplicación de las transformaciones martensíticas son ***las aleaciones con memoria de forma***, aleaciones metálicas que recuperan su forma original por calentamiento, después de haber sido deformadas plásticamente. El fenómeno solo se produce cuando hay transformaciones martensíticas reversibles. En la Figura 6.28 se muestra un proceso típico al que puede ser sometida una aleación de este tipo. Desde temperatura elevada se enfría el material para obtener una estructura martensítica por transformación. Esta estructura martensítica se deforma. Al volver a calentarse, si la transformación martensítica es reversible, no solo recupera la estructura inicial, sino también la forma. A veces, repitiendo varias veces el proceso, el material recuerda los dos estados, el de alta y el de baja temperatura, y al enfriar pasa directamente del estado a) al c) en la figura. Pueden encontrarse ejemplos de este tipo de aplicaciones en medicina (implantes, stents, ortodoncias; se emplean fundamentalmente aleaciones Ni-Ti, que además son biocompatibles), acoplamiento de tubos y anillos de fijación, fusibles, actuadores…

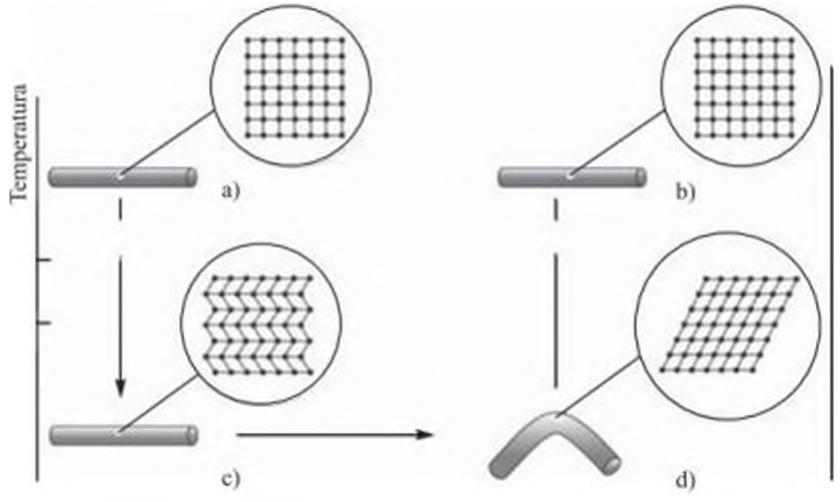
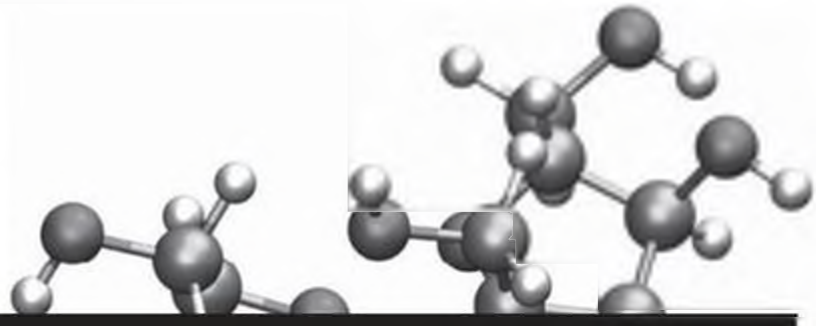


Figura 6.28. Aleación con memoria de forma. Una fase estable a alta temperatura (a) se enfría bruscamente para dar lugar a una fase martensítica por transformación atérmica (b). Tras deformación plástica (c) vuelve a calentarse, recuperando la forma y estructura inicial (d).

7



Mecanismos de endurecimiento de materiales cristalinos

7.1. Deformación de policristales metálicos

7.2. Endurecimiento por acritud

7.3. Endurecimiento por solución sólida

7.4. Endurecimiento por segundas fases

7.5. Endurecimiento por partículas

* Este capítulo ha sido elaborado por Nuria Martín Piris y José María Badía Pérez.

Los materiales cristalinos estudiados en los Capítulos 3 y 4 pueden presentar, a baja temperatura, niveles de límite elástico, dureza y resistencia muy diferentes en función de la oposición de la estructura cristalina al movimiento de dislocaciones. Así, en los sólidos cerámicos, tanto iónicos como covalentes, era complicado mover dislocaciones por la elevada tensión requerida para romper y crear enlaces y las restricciones geométricas y electrostáticas que podían existir. Esto hace que los cerámicos sean, normalmente, materiales de elevada dureza y resistencia, y baja capacidad de deformación plástica, lo que limita su uso en muchas aplicaciones en el mundo de la ingeniería en las que la plasticidad o la tenacidad son criterios importantes de diseño. Los metales, en general, sí presentan una elevada capacidad de deformación plástica, pero en estado puro y monocristalino suelen poseer muy bajo límite elástico y resistencia. De hecho, generalmente suelen ser demasiado blandos para poder utilizarlos para fabricar componentes de elevada responsabilidad estructural. Sin embargo, reforzados adecuadamente, pueden alcanzar niveles de dureza y resistencia muy elevados, manteniendo una plasticidad y tenacidad apreciables, que los convierten en la solución de diseño óptima en muchísimas aplicaciones de ingeniería.

En el presente capítulo se van a estudiar los mecanismos de refuerzo o endurecimiento más utilizados en el campo de los materiales metálicos para trabajar a baja temperatura. En primer lugar, el empleo de materiales policristalinos ya implica trabajar con materiales más resistentes a temperatura ambiente. En segundo lugar, la deformación plástica de los materiales cristalinos produce un incremento en la densidad de dislocaciones debido a los procesos de multiplicación que tienen lugar, y esto conduce a un aumento de la dureza. Además, si en lugar de trabajar con un material puro se introducen aleantes (o impurezas) disueltos, el límite elástico aumenta puesto que el soluto disuelto introduce una energía adicional que debe ser superada por las dislocaciones. Finalmente, la presencia de fases diferentes en el interior del material, ya sean granos independientes de fases distintas, o segundas fases dispersas en el interior de cada grano cristalino, supone un freno aún mayor para las dislocaciones y, en consecuencia, un mayor endurecimiento.

En cualquier caso, nunca hay que olvidar que al endurecer un material para trabajar a baja temperatura, interesa introducir obstáculos que frenen el avance de las dislocaciones, ya que de este modo aumenta la tensión que es preciso aplicar para moverlas y provocar deformación plástica, pero no interesa frenarlas y anclarlas por completo puesto que el material perdería capacidad de deformación plástica, pudiendo volverse frágil y, en consecuencia, peligroso.

Finalmente, hay que tener en cuenta que en un material dado pueden actuar simultáneamente varios mecanismos de endurecimiento, o incluso todos a la vez, es decir, un policristal metálico podría reforzarse por solución sólida y particulas, y además ser sometido a un proceso de acritud que aumentara aún más el límite elástico y la dureza.

7.1. Deformación de policristales metálicos

Como se comentó en el Capítulo 4, apartado 4.3.2, los materiales que se emplean en la industria son, con algunas excepciones (por ejemplo, en piezas sometidas a grandes niveles de tensión a temperatura muy elevada), materiales policristalinos, constituidos por granos cristalinos con distinta orientación y separados entre sí por zonas de alta energía asociada, que suponen una imperfección bidimensional de la estructura cristalina. La existencia de bordes de grano dificulta el movimiento de las dislocaciones a través del material, lo que se traducirá en una reducción de la capacidad de deformación plástica y un aumento de la tensión necesaria para deformar, es decir, un incremento del límite elástico en comparación con el de un monocristal.

En el análisis que sigue a continuación se va a suponer, por simplicidad, que se trabaja con un metal policristalino puro, pero todo lo comentado sería totalmente aplicable a aleaciones metálicas.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 230 of 503.

7.1.1. Condición de Von Mises

La deformación plástica de un policristal va a imponer restricciones adicionales respecto a la del monocristal. Esto es así porque para que se mantenga la continuidad del sólido durante la deformación plástica, los dos cristales situados a ambos lados de un borde de grano deben sufrir, al menos en las proximidades de la frontera, una deformación análoga en módulo y dirección. Si no se acoplara la deformación a los dos lados del borde de grano, es decir, si la deformación no fuera exactamente la misma (aunque de sentido opuesto) aparecerían en esa zona elevadas tensiones internas que podrían, en último extremo, romper los enlaces atómicos del borde de grano y formar grietas o producir una rotura intergranular.

Ya se señaló en el Capítulo 4, apartado 4.2.4.a, que el tensor de deformación, al ser simétrico, tiene solo seis componentes distintas (ε_{xx}, ε_{yy}, ε_{zz}, ε_{xy}, ε_{xz}, ε_{yz}). Para que exista acoplamiento de la deformación en cada borde de grano, los valores de esas seis componentes deben ser iguales a ambos lados del borde de grano. Normalmente, en la teoría de la elasticidad y plasticidad lineal es válida la hipótesis de que la deformación plástica en los sólidos elásticos continuos se produce a volumen constante. Ello implica que la traza del tensor de deformaciones ha de ser igual a cero, $\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz} = 0$. Por tanto, solo hay cinco componentes del tensor de deformación linealmente independientes entre sí.

La ***condición de Von Mises*** establece que, para que haya continuidad de deformación plástica a través de un borde de grano en un material cristalino, deben actuar en cada uno de los dos granos vecinos al menos cinco sistemas de deslizamiento linealmente independientes. Se deduce, por tanto, que aquellas redes cristalinas que no posean cinco sistemas de deslizamiento linealmente independientes presentarán, en principio, un comportamiento policristalino frágil, aunque el monocristal sea dúctil.

A partir de la condición de Von Mises puede deducirse la capacidad de deformación plástica de los policristales de las principales redes metálicas. En la Tabla 7.1 se muestra el número de sistemas de deslizamiento linealmente independientes que hay en cada una de las tres redes más habituales en los metales. En esta tabla se comprueba que la red cúbica centrada en caras posee cinco sistemas de deslizamiento independientes, que además son de muy fácil deslizamiento por tratarse de planos compactos. Estas redes presentarán una gran plasticidad en estado policristalino.

Tabla 7.1. Sistemas de deslizamiento geométricos y linealmente independientes en las principales redes metálicas.

Estructura	Posibles sistemas de deslizamiento	Número de sistemas geométricos	Número de sistemas independientes
FCC	{111}<110>	12	5
BCC	{110}<111>	12	5
	{112}<111>	12	5
	{123}<111>	24	5
Hexagonal	{0002}<11$\bar{2}$0>	3	2
	{10$\bar{1}$0}<11$\bar{2}$0>	3	2
	{10$\bar{1}$1}<11$\bar{2}$0>	6	4

La red cúbica centrada en el cuerpo tiene también cinco sistemas de deslizamiento linealmente independientes, con independencia del sistema que se active, y se trata de sistemas de bastante fácil deslizamiento (aunque la tensión crítica de cizalladura es mayor que en la cúbica centrada en las caras). Esto significa que no habrá grandes problemas para deformar plásticamente metales policristalinos que cristalicen en esta red.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 231 of 503.

En el caso de la red hexagonal, si es geométricamente compacta ($c/a = 1{,}63$), solo existen dos sistemas de fácil deslizamiento independientes, lo que supone, en principio, la imposibilidad de que se produzca una deformación plástica significativa en el material policristalino. Si se activan otros sistemas secundarios, podría haber hasta cuatro sistemas independientes, insuficiente a la vista del criterio de Von Mises, por lo que los policristales hexagonales serían frágiles. En la práctica, esta red compensa en alguna medida la falta de sistemas de deslizamiento con la formación de maclas (Capítulo 4, apartado 4.3.3) y con el movimiento de dislocaciones por planos prismáticos y piramidales pero, en cualquier caso, la plasticidad es modesta.

Sin embargo, la situación real es más compleja. Von Mises suponía que el acoplamiento de la deformación debía producirse siempre mediante la activación de cinco sistemas de deslizamiento independientes, pero en realidad el número de sistemas de deslizamiento necesarios actuando a la vez depende de la orientación relativa entre los dos granos adyacentes. Si las orientaciones son similares, no hará falta que se activen cinco sistemas de deslizamiento (ese sería el valor máximo), y puede bastar con que se activen 2 o 3 sistemas de deslizamiento para que haya deformación en el policristal. Por otra parte, Von Mises daba por hecho que la activación de esos sistemas de deslizamiento debía producirse en todo el grano cristalino. En la realidad se ha visto que el número de sistemas activados en diferentes zonas del grano puede ser distinto, y depende de la orientación relativa con el grano vecino en cada zona. Esto implica que hay una «fragmentación» del grano al deformarse más por unas zonas que por otras, y es más característica de los granos grandes.

En la práctica, el número de sistemas de deslizamiento activados estará entre 2 y 5.

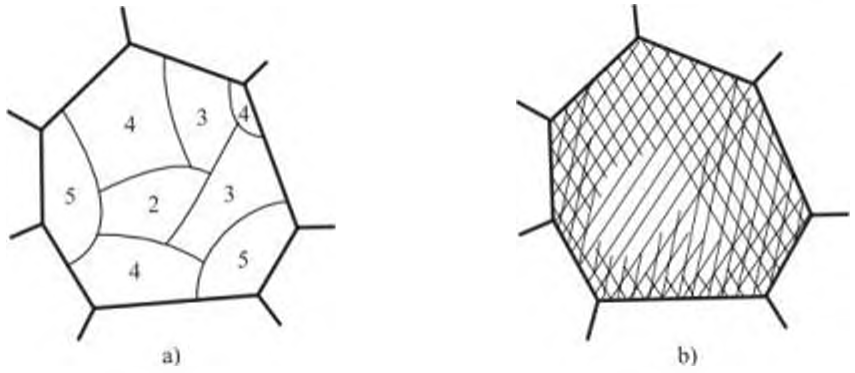


Figura 7.1. a) Número de planos de deslizamiento linealmente independientes que deben activarse para acoplar la deformación en cada zona del grano en función de la desorientación relativa entre granos adyacentes; b) como consecuencia, la deformación plástica no es uniforme en el interior de cada grano cristalino.

7.1.2. Resistencia del borde de grano frente a las dislocaciones

Los bordes de grano van a ser obstáculos impenetrables para las dislocaciones, y son barreras energéticas que no pueden superarse ni con la activación térmica ni con la aplicación de tensiones desde el exterior.

En la Figura 7.2 se muestra un ejemplo de una dislocación en arista situada en las proximidades de un borde de grano y avanzando hacia él. Cuando una dislocación que desliza por un plano cristalográfico se acerca a un borde de grano, aparece una fuerza atractiva porque si la dislocación se incorporase al borde de grano (que es una zona ya muy distorsionada), disminuiría la energía total del material al haber eliminado una dislocación del interior del cristal. Por otra parte, en el borde de grano no

http://fullengineeringbook.blogspot.com 232 of 503.

hay continuidad de los planos y direcciones cristalográficos de un grano a otro. Además, como el grano adyacente tiene una orientación diferente, ni siquiera coincide la orientación del plano por el que tendría que moverse la dislocación si fuera capaz de atravesar el grano. Ello provoca que aparezca una fuerza repulsiva tan elevada que la componente global de la interacción entre las dislocaciones y los bordes de grano es también de repulsión. En consecuencia, las dislocaciones nunca atraviesan los bordes de grano, y ni siquiera llegan a incorporarse a ellos (ya que no puede superar ese obstáculo y seguir deslizando), sino que se quedan frenadas delante de los bordes de grano.

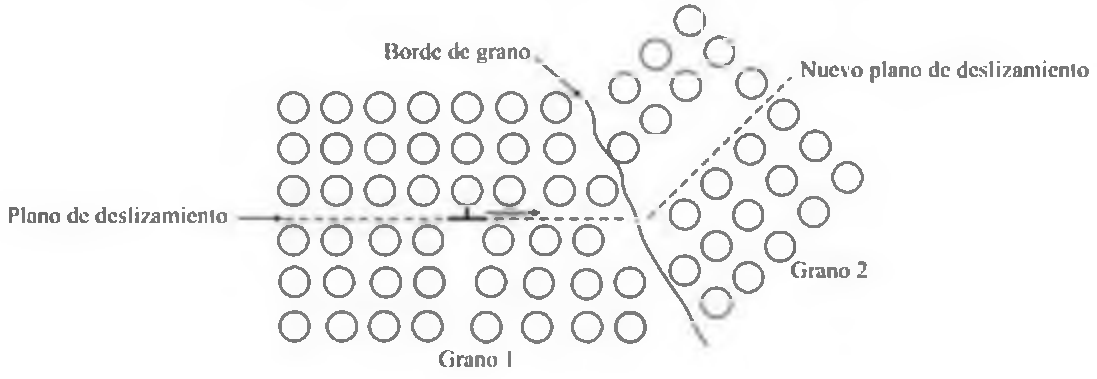


Figura 7.2. Una dislocación que avanza por su plano de deslizamiento nunca se incorpora, ni es capaz de atravesar, un borde de grano, quedando frenada delante del mismo.

Tras lo comentado en el párrafo anterior se deduce que, durante la deformación plástica, las dislocaciones que avanzan por el interior de un grano se irán acumulando frente a los bordes de grano cuando lleguen a éstos, dando lugar a apilamientos de dislocaciones, que crean un notable campo de tensiones, tanto mayor cuanto mayor sea el número de dislocaciones apiladas (véase el Capítulo 4, apartado 4.2.6.c). Los campos de tensiones de los apilamientos actúan sobre el grano adyacente, favoreciendo que en este segundo grano las dislocaciones se puedan mover y multiplicar. Es decir, que en la deformación de un policristal lo que se transmite de un grano a otro no son dislocaciones, sino campos de tensiones internos que, sumados a la tensión exterior aplicada, son capaces de mover dislocaciones y activar fuentes de dislocaciones en otros granos, contribuyendo a la deformación de los granos vecinos.

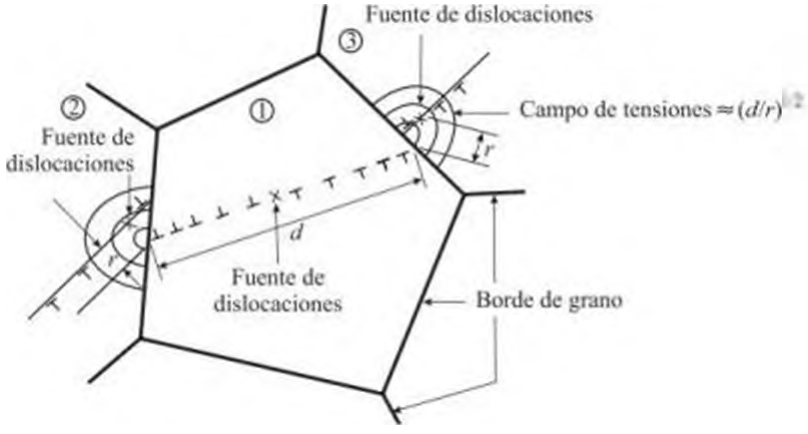


Figura 7.3. Dislocaciones apiladas frente a un borde de grano, que crean un campo de tensiones internas en el frente del apilamiento. Ese campo de tensiones actúa sobre los granos adyacentes, y ayuda a mover las dislocaciones.

Los campos de tensiones generados por el apilamiento de dislocaciones son proporcionales a $(d/r)^{1/2}$, donde d es el tamaño de grano y r la distancia desde el punto en el que se origina el campo de tensiones (es decir, el frente del apilamiento de dislocaciones, junto al borde de grano) y el punto del grano adyacente considerado (por ejemplo, donde haya una fuente de dislocaciones). Este campo de tensiones se va debilitando a medida que la distancia al borde de grano aumenta.

Hay que recordar que las dislocaciones necesitan una tensión mínima para moverse, denominada tensión crítica de cizalladura efectiva, y solo si la tensión total (que es igual a la suma de las tensiones internas más la tensión exterior aplicada) es mayor que ese valor mínimo, empezarán a moverse y comenzará la deformación plástica. Por otra parte, para que las dislocaciones se multipliquen, por ejemplo por activación de Fuentes de Frank-Read, también es necesario tener una tensión mínima actuando sobre la fuente (véase el Capítulo 4, apartado 4.2.6.b).

Cuanto más pequeño es el tamaño de grano, menor es la cantidad de dislocaciones que pueden apilarse delante de los bordes de grano, y las tensiones internas producidas por las dislocaciones acumuladas también serán menores, por lo que contribuirán muy poco a mover dislocaciones en los otros granos. Esto significa que hará falta una mayor tensión exterior para alcanzar la tensión mínima que mueva las dislocaciones. Subir la tensión exterior aplicada para producir deformación plástica implica aumentar el límite elástico y la dureza del material. Por tanto, *cuanto menor sea el tamaño de grano del material, mayor será su límite elástico.*

La conclusión que puede extraerse es que una forma de endurecer un material que va a trabajar a baja temperatura es disminuir su tamaño de grano. Existe una relación entre el tamaño de grano (d) y el límite elástico de un material policristalino (R_p). Esa relación puede representarse matemáticamente a través de la ***ecuación de Hall-Petch***:

$$R_p = R_{p0} + K_y \cdot d^{-1/2} \tag{7.1}$$

donde R_{p0} es una constante. La ecuación de Hall-Petch establece que hay una relación de proporcionalidad entre el límite elástico del policristal y el inverso de la raíz cuadrada del tamaño de grano. Cuanto menor sea el tamaño de grano de un policristal, mayores serán la dureza y límite elástico a baja temperatura.

Esta ley deja de cumplirse, al menos en ciertos casos, para tamaños de grano extremadamente pequeños (materiales con grano ultrafino y materiales nanocristalinos).

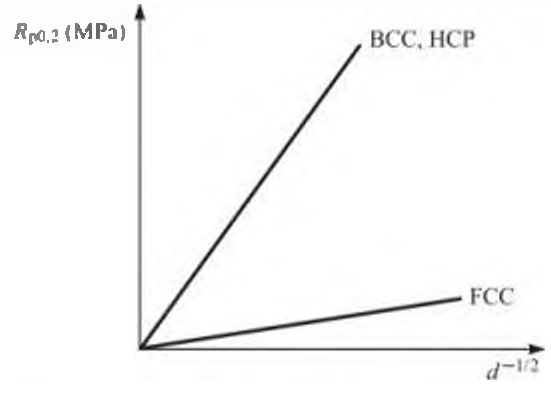


Figura 7.4. Esquema de la variación del límite elástico con el tamaño de grano, d, para las principales redes metálicas.

Por otra parte, la pendiente de la ecuación de Hall-Petch, K_y, que mide la sensibilidad del material a la variación del tamaño de grano, es tanto más pequeña cuanto mayor sea el número de sistemas de deslizamiento de la red, y cuanto menor sea la tensión crítica efectiva de cizalladura. En cristales

http://fullengineeringbook.blogspot.com 234 of 503.

metálicos con una red cúbica centrada en las caras, la tensión crítica efectiva de cizalladura es baja (las dislocaciones se mueven por planos compactos) y hay muchos sistemas de deslizamiento, por lo que la pendiente K_y es pequeña. En este tipo de metales no aumenta mucho la dureza afinando el grano. En cambio, en el caso de metales que cristalicen en una red cúbica centrada en el cuerpo, la tensión crítica efectiva de cizalladura es alta y la pendiente de la ecuación de Hall-Petch será elevada; en los metales cúbicos centrados en el cuerpo sí merece la pena actuar para afinar el tamaño de grano porque se pueden conseguir grandes aumentos de dureza. Por último, en las redes hexagonales hay pocos sistemas de deslizamiento, y varios de ellos poseen una alta τ_{CRSS}, por lo que también tendrán una K_y alta. En la Figura 7.4 se muestra gráficamente de forma esquemática la variación del límite elástico con el tamaño de grano para cada tipo de red.

También hay que tener en cuenta que los bordes de subgrano y la estructura de celdillas de dislocaciones (generada durante la deformación plástica, como se verá en el apartado 7.2.1) pueden actuar de forma análoga a los bordes de grano, impidiendo el avance de las dislocaciones aunque no son barreras tan impenetrables. Existe una relación equivalente a la ecuación de Hall-Petch entre el límite elástico y el tamaño medio de subgrano o celdilla, si bien la pendiente, K'_y, es menor en este segundo caso por tratarse de defectos de superficie con menor energía asociada que los bordes de grano:

$$R_P = R_{P0} + K'_y \cdot d^{-1/2} \tag{7.2}$$

Para concluir, se ha establecido que al aumentar el tamaño de grano, disminuye el límite elástico y el material se hace más blando. Pero paralelamente, al aumentar el recorrido libre medio que pueden realizar las dislocaciones en su avance cuando el grano es mayor, aumenta la deformación plástica total que puede obtenerse en el proceso y, en principio, aumentaría la plasticidad del material y con ello también su tenacidad. Sin embargo, si el tamaño de grano es excesivamente grande, esto no tiene por qué ser así. Si el grano es muy basto, pueden moverse por su interior muchas dislocaciones, y podrían formarse grandes apilamientos de dislocaciones que generarían, junto a los bordes de grano, tensiones muy elevadas que podrían llegar a producir rotura de enlaces en borde de grano, formación de grietas y descohesión de granos, lo que deterioraría la plasticidad y tenacidad del material. Un grano basto empeoraría el comportamiento mecánico a baja temperatura.

7.1.3. Textura

7.1.3.a. Definición

Se define la textura como la tendencia estadística, más o menos acusada, de los granos de un material policristalino a orientar su red cristalina según posiciones preferentes. Si un material policristalino presenta textura, una gran mayoría de los granos que lo componen tendrán algún plano y/o dirección cristalográfica orientados de la misma manera.

Un monocristal no puede presentar textura. Pero los monocristales poseían una anisotropía intrínseca debida a la diferente disposición de los átomos en los distintos planos y direcciones. Como se comentó en el Capítulo 3, apartado 3.2, muchas propiedades físicas y mecánicas, como la conductividad eléctrica, el módulo elástico, o el límite elástico, son anisótropas a nivel de la red cristalográfica, y por tanto su valor cambia en función de la dirección concreta en la que están siendo observadas. En un policristal, la presencia de textura puede inducir también anisotropía.

En un material policristalino sin textura, con una orientación al azar de la red de los granos cristalinos, generalmente se observará una isotropía macroscópica de propiedades. Un material policristalino con textura posee las redes cristalinas de los granos que lo constituyen con una orientación preferente, lo que da como resultado un comportamiento anisótropo. La anisotropía a la que conduce la

http://fullengineeringbook.blogspot.com 235 of 503.

presencia de textura puede ser un problema o una ventaja, según los casos. Por ejemplo, la anisotropía puede dar problemas en procesos de conformado de chapas metálicas, como la embutición profunda. Pero también puede proporcionar un material con mejores propiedades mecánicas en la dirección que se ha orientado de forma paralela en todos los granos, como sucede en procesos de laminación o extrusión.

Por último, es importante comentar que la presencia de textura no puede deducirse de la forma de los granos. Una estructura de grano alargado puede no tener textura, y un material con grano aproximadamente equiaxial podría presentar algún tipo de textura. Para determinar si se ha generado textura o no, hay que estudiar la orientación de cada grano cristalino y comprobar si una mayoría de ellos están orientados preferentemente de una forma similar. Sí es cierto que el grano alargado puede haberse obtenido mediante deformación plástica, o mediante un proceso de solidificación direccional, por ejemplo, y dado que esos procesos son generadores de textura, hay una alta probabilidad de que el material posea textura, pero no tiene por qué suceder siempre.

7.1.3.b. Tipos de textura

Existen diferentes *procesos que pueden generar textura* en materiales policristalinos. Una forma de obtener un material con textura es mediante un proceso de deformación plástica. También puede producirse textura en procesos de recristalización (la recristalización se definirá en el apartado 7.2.2.b), en transformaciones de fase, durante procesos de solidificación y durante el crecimiento de ciertos tipos de recubrimientos superficiales.

Textura por deformación plástica

La deformación plástica de un material policristalino es el método más sencillo para obtener estructuras con textura. En general, cuando la deformación aplicada es mayor, también es mayor la intensidad de la textura, es decir, más granos habrá orientados según las posiciones preferentes y más próximos estarán a esa orientación.

La textura generada por deformación plástica depende de muchos factores, como pueden ser el tipo de red cristalina, la composición del material y la presencia de impurezas, el tipo de deformación o proceso aplicado (tracción, compresión, laminación...), o los parámetros de deformación (velocidad de deformación, temperatura de deformación, etc.). Estudiar estos factores es interesante porque, seleccionando las condiciones adecuadas, puede controlarse la aparición de textura para, o bien impedir que aparezca y minimizar su efecto en caso de que no sea deseable, o provocar texturas que resulten favorables para aplicaciones concretas en la industria. También hay que considerar que si la deformación plástica no es homogénea, la textura podría variar a lo largo de la sección del material.

Hay dos tipos básicos de textura por deformación plástica, la textura de fibra y la textura de laminación.

La ***textura de fibra*** se desarrolla en procesos de deformación plástica básicamente uniaxiales, como el trefilado o la extrusión. En todos estos procesos los granos se deforman y se alargan en la dirección de deformación. Existe textura de fibra si una determinada dirección cristalográfica de la red se orienta de forma preferente (para una gran mayoría de los granos cristalinos) paralela a la dirección de deformación. La textura de fibra tiene su origen en el hecho de que, al deformar un monocristal, los planos de la red van girando de forma que el vector de Burgers y el plano de deslizamiento van siendo progresivamente más paralelos al eje de carga. En un policristal, también giran los planos en cada grano (pero deberán hacerlo de forma coherente con los vecinos), y al final puede obtenerse una dirección común en todos ellos orientada de la misma forma.

La textura de fibra se denomina con los índices de Miller de la dirección que se orienta paralela a la de deformación. Además, la textura real puede ser mezcla de dos texturas elementales,

http://fullengineeringbook.blogspot.com 236 of 503.

lo que se conoce como una textura compuesta, y cada grano se orientará según aquella dirección que le resulte más cómoda o favorable. En los materiales cúbicos centrados en las caras, es común encontrar una textura compuesta del tipo <111> + <100>. En los metales cúbicos centrados en el cuerpo, es la dirección <110> la que se dispone paralela a la dirección de deformación. Y en las redes hexagonales hay texturas muy diferentes, pero por ejemplo en el titanio y el circonio la dirección <10$\bar{1}$0> se orienta, en una gran mayoría de granos, paralela a la dirección de deformación.

La ***textura de laminación*** se desarrolla en procesos de deformación plástica en los que los granos son simultáneamente alargados en una dirección y aplastados según un plano, como puede ocurrir por ejemplo en un proceso de laminación por rodillos. La textura desarrollada tiende a orientar, simultáneamente, una dirección cristalográfica paralela a la de laminación y un plano cristalográfico paralelo al de laminación. En ocasiones, las texturas son tan complejas, que los planos o direcciones orientados ni siquiera son de la red (es decir, no contienen átomos), son simplemente planos geométricos de la celdilla unidad.

Este tipo de textura se denomina mediante los índices de Miller de dicha dirección y plano. Al igual que en el caso anterior la textura final puede ser una combinación de texturas elementales. En los metales cúbicos centrados en las caras pueden aparecer distintos tipos de textura. Una de ellas es la textura del cobre (ejemplos, Cu, Al, Ni, Au), una textura compuesta del tipo {123} <412> + {146}<211>, y otra es la textura del latón (ejemplos, aleaciones Cu-Zn, Ag), del tipo {110}<112>. La textura de laminación en metales cúbicos centrados en el cuerpo tiende a situar una cara de la celdilla unidad paralela al plano de laminación, y una diagonal de una cara paralela a la dirección de laminación, es decir, es una textura del tipo {001} <110>. En metales hexagonales con textura de laminación suele situarse un plano basal paralelo al plano de laminación, y una dirección compacta paralela a la dirección de laminación, de modo que la textura final es {0002} <11$\bar{2}$0>.

Texturas de recristalización

Tras el proceso de recristalización (véase el apartado 7.2.2.b) de una estructura previamente deformada en la que existiera textura, los nuevos granos formados pueden, o bien reproducir la textura inicial, o generar una o varias texturas nuevas, o formarse con orientaciones al azar. Cuando se produce textura en este proceso, los núcleos correspondientes a los nuevos granos cristalinos crecen con una orientación determinada.

Los metales con una textura de fibra inicial, tienden a retener ésta tras la recristalización. En el caso de productos laminados, pueden aparecer otras texturas nuevas, por ejemplo, en los metales cúbicos centrados en las caras puede generarse una textura cúbica, {100} <100>, que introduce mucha anisotropía, mientras que en los cristales cúbicos centrados en el cuerpo se ha observado la que se conoce como textura de Goss, {110} <100>, por ejemplo en aceros (textura que se favorece si además hay silicio).

Otros tipos de textura

Las ***texturas de transformación*** se originan en los cambios alotrópicos, en los que las nuevas fases suelen reproducir la textura de las antiguas. Hay una «herencia» de la textura.

Las ***texturas de moldeo*** tienen su origen en la estructura columnar que puede formarse durante la solidificación (véase el Capítulo 6, apartado 6.2.3). Durante ese proceso se forman granos alargados en la dirección de evacuación del calor, pero además un eje cristalográfico tiende a ser paralelo a la dirección del grano y a la del flujo de calor. Así, en redes cúbicas, en cada grano cristalino se orienta paralela al gradiente de temperaturas una dirección de la familia <100>. En redes hexagonales, suele ser el eje del hexágono, la dirección <0001>.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 237 of 503.

También puede obtenerse ***textura en recubrimientos superficiales***. Por ejemplo, las capas generadas sobre la superficie de un substrato por electrodeposición crecen, en ocasiones, continuando los granos del metal base, reproduciendo su textura. Al ir aumentando el espesor de la capa, va desarrollando una textura propia, de tipo fibra, con un eje cristalino que se orienta perpendicular a la superficie (o paralelo a la dirección del flujo de corriente).

7.1.3.c. Estudio de texturas

Difracción de rayos X

Para determinar la presencia de textura en un material se emplea la difracción de rayos X. Así, los ***difractogramas o espectros de difracción*** (véase el Capítulo 3, apartado 3.7) obtenidos en un material con o sin textura son distintos, y observando la intensidad de las distintas líneas del diagrama se puede deducir la existencia de textura e incluso el tipo e intensidad de la misma, como en la Figura 7.5 en la que se muestran dos difractogramas obtenidos en muestras policristalinas de aluminio sin textura y con textura. Como puede verse en la Figura 7.5.b, en el caso de la muestra con textura la difracción se intensifica si existen orientaciones preferentes, por ejemplo, en la dirección <220>, correspondiente a la tercera línea del difractograma.

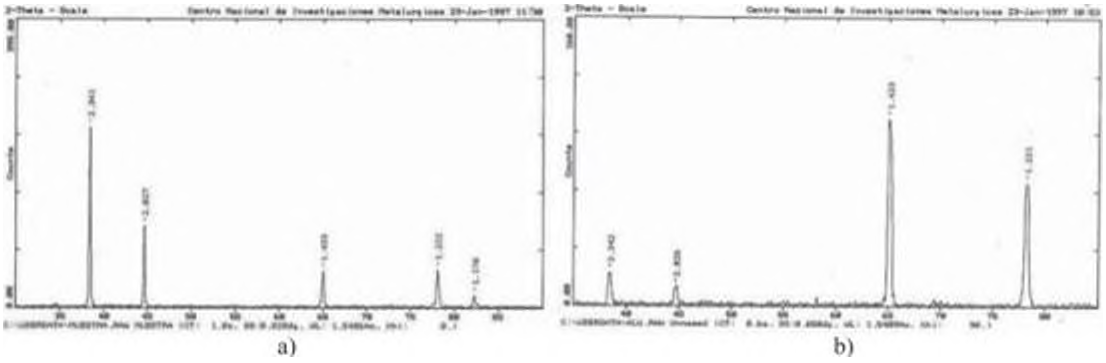


Figura 7.5. Espectros de difracción obtenidos sobre muestras de polvo de aluminio a) sin textura; b) con textura.

En muchas ocasiones, por ejemplo en chapas laminadas, es preferible obtener lo que se conoce como ***diagramas o figuras de polos*** (Figura 7.6) que son proyecciones estereográficas en el plano de laminación, de los rayos X difractados por un cierto sistema de planos de la red cristalina cuando se realiza un ensayo de difracción de rayos X con radiación monocromática sobre muestras policristalinas con textura. La longitud de onda se elige para que difracte un determinado sistema de planos de la red. En la Figura 7.6.a, el policristal se sitúa en el centro de la esfera de proyección y, para un grano cristalino concreto, *P* es el polo del plano (h k l) perpendicular a la dirección [u v w]. Cada polo se proyecta perpendicularmente sobre el plano de proyección, y cada uno de los puntos así obtenidos corresponde a la difracción sobre un plano de la familia elegida en uno de los granos del material. En la Figura 7.6.b se muestra un ejemplo de obtención de diagramas de polos en una red cúbica. Si cada grano cristalino estuviera orientado al azar, los rayos X difractados por todos los granos tendrían orientaciones al azar, y la densidad de polos sería uniforme. Si la orientación no es al azar, los polos se concentran en ciertas zonas, en función de la textura existente y del sistema de planos seleccionado, como puede verse en la Figura 7.6. La textura del policristal puede determinarse mediante patrones de comparación de figuras de polos.

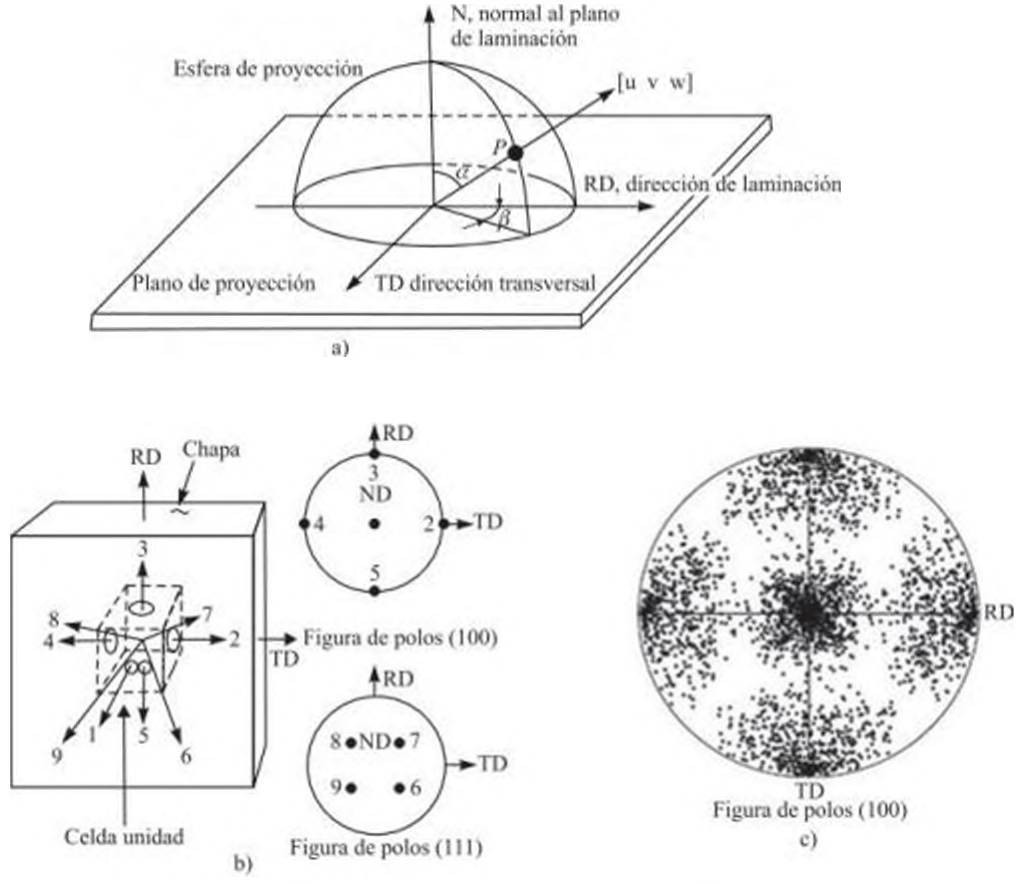


Figura 7.6. a) Esfera y plano de proyección estereográfica para la obtención de diagramas de polos en chapas laminadas; b) Ejemplo de obtención de figuras de polos en una red cúbica, para un único grano cristalino; c) ejemplo de figura de polos en un policristal cúbico.

Parámetro de anisotropía en chapas

Existen procesos de conformado, como el estirado o la embutición profunda de chapas, en los que el resultado final puede verse afectado por el empleo de un material anisótropo. En el caso de chapas, por tanto, es interesante definir algún parámetro que estime el nivel de isotropía o anisotropía que posee el material.

El parámetro de anisotropía en chapas, r, se define en un ensayo de tracción uniaxial como el cociente entre la deformación verdadera (véase el Capítulo 2, apartado 2.2.3) en la dirección del ancho, ε_w, y del espesor, ε_t.

$$r = \frac{\varepsilon_w}{\varepsilon_t} = \frac{\ln (w/w_0)}{\ln (t/t_0)} \tag{7.3}$$

En muestras policristalinas sin anisotropía se obtendrá un valor $r = 1$, ya que el material se deforma por igual en la dirección del ancho y del espesor (la deformación transversal es homogénea). En muestras con textura se obtendrá $r \neq 1$.

En los procesos de conformado de chapas interesan valores altos del parámetro de anisotropía, pues en ese caso es posible obtener una gran deformación en la dirección longitudinal y transversal

http://fullengineeringbook.blogspot.com 239 of 503.

larga, sin que disminuya excesivamente el espesor (obsérvese en la Ecuación (7.3) que, si r es grande, es porque el denominador, la deformación en dirección del espesor, es muy pequeño). Este es un ejemplo en el que puede interesar que el material presente textura, puesto que si r es pequeño pueden aparecer grietas o producirse rasgado durante el proceso de obtención de la pieza.

El parámetro de anisotropía puede tener valores experimentales distintos según que la probeta se extraiga paralela o no a la dirección de laminación (RD: *rolling direction*), por lo que se define un valor medio, r_m, que interesa que sea lo mayor posible:

$$r_m = \bar{r} = \frac{r_0 + 2r_{45} + r_{90}}{4} \tag{7.4}$$

Para determinar la homogeneidad del parámetro de anisotropía en todas direcciones, se utiliza la anisotropía planar, Δr. Cuando el parámetro de anisotropía es homogéneo, se tiene $\Delta r = 0$.

$$\Delta r = \frac{r_0 - 2r_{45} + r_{90}}{4} \tag{7.5}$$

Si Δr es grande, la chapa se deforma apreciablemente más en unas direcciones que en otras y se produce el problema representado en la Figura 7.7, consistente en la formación de «orejas» de embutición, no deseables porque exige una mecanización posterior de la pieza, con el coste económico y pérdida de material correspondiente, y además supone una variación del espesor de las paredes en distintas zonas de la pieza, más delgada en las zonas que han experimentado más deformación longitudinal.

a) b)

Figura 7.7. Copas obtenidas por embutición, a) en un material con anisotropía planar nula; b) en un material en el que aparecen orejas de embutición.

7.2. Endurecimiento por acritud

Cuando se observa la curva obtenida en el ensayo de tracción realizado a temperatura ambiente de un material metálico (Figura 7.8) se aprecia generalmente, tal como se vio en el Capítulo 2, apartado 2.2.5, que en el tramo correspondiente a la deformación plástica la tensión aplicada aumenta a medida que aumenta el nivel de deformación alcanzado. Si se somete a un material metálico a una cierta tensión por encima de su límite elástico, R_{P1}, sin llegar a la rotura, alcanzando un cierto nivel de deformación total, por ejemplo ε_t, al retirar la carga el material queda con una deformación permanente, lo que implica que ha habido una variación irreversible de sus dimensiones iniciales. Pero además también habrá cambiado su límite elástico ya que, al volver a aplicar una carga sobre la probeta, la nueva curva de tracción sigue la recta de descarga del primer ensayo, y la tensión para la que comienza la deformación plástica (R_{P2}) es mayor que la que se obtuvo en ese primer ensayo (R_{P1}). Por tanto, han aumentado el límite elástico y la dureza.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 240 of 503.

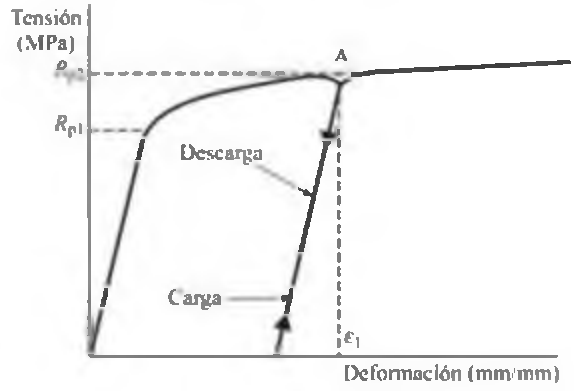


Figura 7.8. Curva tensión-deformación en un ensayo de tracción. La deformación plástica del material produce un endurecimiento del material.

La deformación plástica de un metal a baja temperatura tiene lugar, fundamentalmente, por el movimiento de las dislocaciones. A medida que progresa la deformación, las dislocaciones interaccionan, se frenan y se multiplican. Cuanto mayor sea el nivel de deformación alcanzado, mayor será la cantidad de dislocaciones y va siendo más difícil moverlas, es decir, cada vez es necesario aplicar una mayor tensión para seguir produciendo deformación plástica, por lo que habrá un endurecimiento progresivo.

Al endurecimiento que experimenta el material a media que va aumentando la deformación producida es a lo que se llama ***endurecimiento por acritud*** (*strain hardening*). La palabra *acritud* está relacionada con el incremento en la densidad de dislocaciones, y por tanto el aumento en la energía libre almacenada dentro del material, que se produce al deformar plásticamente un material cristalino.

Por otra parte, a medida que se da acritud al material, su capacidad de deformación plástica posterior va disminuyendo puesto que va siendo más difícil mover las dislocaciones, y el material va perdiendo plasticidad y tenacidad.

Antes de analizar los mecanismos por los que se produce endurecimiento al deformar plásticamente, hay que hacer una puntualización acerca de lo que se entiende por «deformación en frío» (*cold work*). Se considera que un material trabaja a baja temperatura o «en frío» cuando a esa temperatura no hay suficiente energía para que se produzcan de forma apreciable fenómenos térmicamente activados, en los que interviene la difusión. Normalmente, se considera que un material trabaja a baja temperatura cuando la temperatura es inferior a 0,3 T_f, siendo T_f la temperatura absoluta de fusión.

Además, es preciso señalar que la deformación plástica en frío no solo aumenta el número de dislocaciones presentes en el material, sino que también hay modificaciones en la forma de los granos cristalinos, que tienden a alargarse en la dirección de deformación, como puede verse en el ejemplo de la Figura 7.9. En consecuencia, la acritud modifica la microestructura del material.

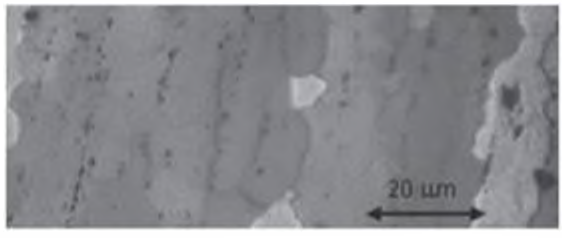


Figura 7.9. Aluminio 95 % deformado plásticamente a temperatura ambiente por extrusión. Los granos se hallan aplastados y alargados en la dirección de deformación.

7.2.1. Mecanismos de endurecimiento por acritud

Los mecanismos de endurecimiento por acritud de un material cristalino están basados en la teoría de dislocaciones estudiada en el Capítulo 4. Durante la deformación plástica existirán dentro del material multitud de dislocaciones moviéndose por distintos planos, lo que favorece su interacción y su multiplicación. Por tanto, al aumentar la deformación plástica aplicada aumentará mucho la densidad de dislocaciones y, al interaccionar entre sí, se producirá un efecto de frenado que incluso puede hacer que muchas dislocaciones queden completamente inmóviles.

Dentro de los mecanismos de interacción entre las dislocaciones pueden señalarse la interacción entre sus campos de tensiones (bien porque estén en el mismo plano o en planos paralelos o porque se crucen con otras dislocaciones que atraviesan el plano de deslizamiento), la intersección con otras dislocaciones (que da lugar en muchas ocasiones a la formación de escalones, que dificultan el avance de las dislocaciones), el anclaje de dislocaciones (producido cuando un punto o un segmento queda completamente inmóvil), y el apilamiento de dislocaciones frente a obstáculos como partículas, bordes de grano o subgrano, etc.

La tensión precisa para deformar plásticamente, τ, aumenta con la densidad de dislocaciones, ρ, según la expresión:

$$\tau = \tau_0 + \alpha G b \rho^{1/2} \tag{7.6}$$

La tensión necesaria para deformar aumenta, por tanto, a medida que aumenta la deformación plástica puesto que aumenta la densidad de dislocaciones. En realidad, la tensión necesaria para continuar la deformación plástica no aumenta igual con los primeros niveles de deformación que cuando ya se ha acumulado una cierta cantidad de deformación en el material. Es decir, el ritmo de endurecimiento es mayor para niveles bajos de acritud, ralentizándose cuando la acritud introducida en el metal es elevada, según se observa en la Figura 7.10. Esta figura se ha obtenido partiendo de diferentes probetas planas de una aleación Al-Mg en estado de recocido (véase el apartado 7.2.2), deformadas plásticamente en un laminador de rodillos para obtener diferentes porcentajes de reducción de la sección transversal, y por tanto del espesor, de las probetas. Cuanto mayor es la reducción de sección, mayor es el nivel de deformación introducido y mayor es la acritud. Finalmente, se ha representado la dureza obtenida en la probeta en función del porcentaje de acritud dado al material.

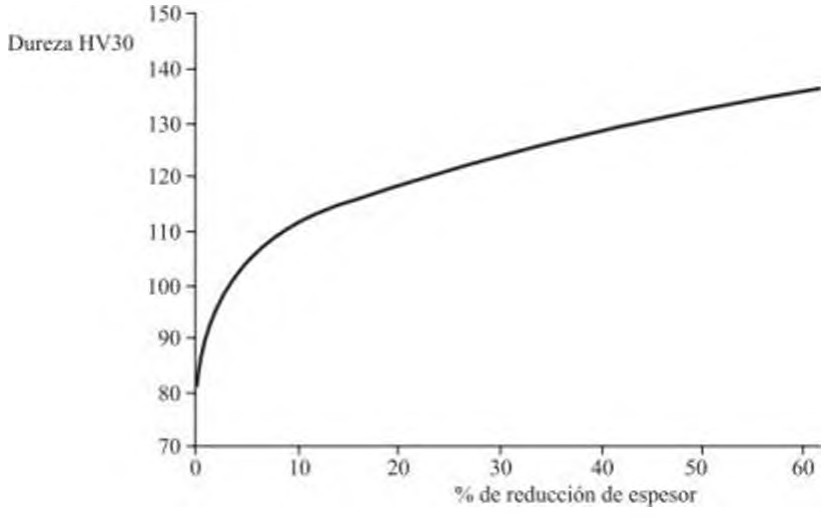


Figura 7.10. Dureza obtenida en función del porcentaje de reducción de espesor en un proceso de laminación realizado sobre una aleación Al-Mg.

http: / /fullengineeringbook.blogspot.com 242 of 503.

Si se deforma un material en el que inicialmente no existían muchas dislocaciones, rápidamente empezarán a moverse por el interior de cada grano cristalino, a interaccionar entre ellas y a multiplicarse apreciablemente. Para niveles pequeños de deformación, el entrecruzamiento y multiplicación de dislocaciones hace que la densidad de dislocaciones sea ya muy alta y se desarrolle una «maraña» de dislocaciones, distribuidas homogéneamente por toda la estructura del material, lo cual frena y obstaculiza mucho el avance de las dislocaciones móviles que vayan a producir deformación plástica. En consecuencia, con niveles bajos de acritud hay un gran ritmo de endurecimiento, tal como se observa en la Figura 7.10.

Para mayores deformaciones, el número de dislocaciones es tan alto y la energía introducida en el cristal tan elevada, que el material trata de disminuir esa energía mediante un reordenamiento espontáneo de las dislocaciones. Así, las dislocaciones tienden a distribuirse en posiciones de menor energía y se forma una estructura de «celdillas», formadas por paredes en las que se concentran gran cantidad de dislocaciones, y en cuyo interior hay muy pocas. En la Figura 7.11.a se muestra la estructura de las celdillas de dislocaciones, donde en el interior de las celdillas la red está muy poco distorsionada. Al haber menos obstáculos para las dislocaciones dentro de las celdillas, hay un menor freno, y por tanto un menor ritmo de endurecimiento.

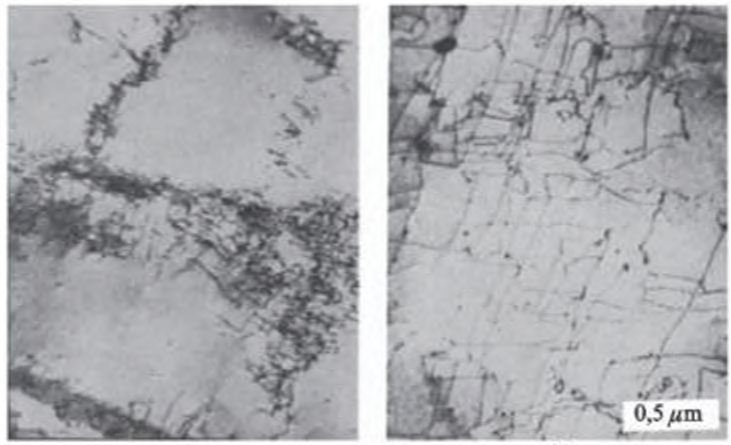


Figura 7.11. Estructura de dislocaciones obtenidas en hierro. a) Celdillas de dislocaciones en un cristal con un 9 % de deformación a temperatura ambiente; en el interior de las celdillas hay muy pocas dislocaciones. b) Distribución homogénea de dislocaciones tras una deformación del 7 % a −135 °C. (Fuente: D. Hull & D. J. Bacon, *Introduction to Dislocations*, 4.ª ed., Pergamon, 2001).

Al aumentar la deformación y aumentar la cantidad de dislocaciones, va siendo cada vez menor el tamaño de celdillas, por lo que hay un endurecimiento según lo visto en el apartado 7.1.2, aunque el ritmo de endurecimiento va progresivamente disminuyendo. Al mismo tiempo se reduce la capacidad de deformación, que depende del recorrido libre medio que pueden hacer las dislocaciones, y dicho recorrido disminuye al reducirse el tamaño de las celdillas. Es decir, la plasticidad y tenacidad del material serán menores.

La tendencia a la formación de celdillas no es la misma en todos los metales. En los metales cúbicos centrados en el cuerpo, y también en el Al, la tendencia a la formación de celdillas es grande. En los metales cúbicos centrados en las caras, como el cobre, el níquel o los aceros inoxidables austeníticos, es menos probable que se formen celdillas. Esta diferencia justificaría el distinto ritmo de endurecimiento al aumentar el porcentaje de acritud en estos materiales.

Recapitulando, al aumentar la acritud en un material, aumentan la dureza, el límite elástico y la resistencia a tracción, disminuyen la plasticidad y la tenacidad, y también disminuye la conductividad

eléctrica (por aumentar la distorsión en la estructura). Además, la deformación plástica modifica la estructura granular, dado que los granos cristalinos se alargan en la dirección de deformación.

Finalmente, como ya se ha comentado, la acritud se produce por el gran aumento de la densidad de dislocaciones que se genera al deformar a baja temperatura. Pero si la deformación se realizara a alta temperatura, las dislocaciones podrían moverse mucho más fácilmente, y podrían ir reordenándose y aniquilándose entre sí a medida que se fueran multiplicando durante el proceso de deformación. En consecuencia, el número de dislocaciones se mantendría aproximadamente constante durante todo el proceso. Si al deformar a alta temperatura el número de dislocaciones no cambia, no habrá acritud. Es decir, al deformar plásticamente un metal a alta temperatura, no habrá un endurecimiento significativo durante el proceso de deformación.

7.2.2. Recocido contra acritud

Tras deformar en frío un material metálico, éste queda en una situación metaestable, puesto que se ha elevado la energía libre del cristal al crearse una gran cantidad de dislocaciones, y esa situación no es de equilibrio. Al material le interesa minimizar su energía libre, y las dislocaciones incrementan siempre la energía libre del material (véase el apartado 4.2.2), por lo que el estado de equilibrio correspondería a una situación con cero dislocaciones. Es muy difícil eliminar por completo todas las dislocaciones existentes en el interior del cristal, pero si se eleva la temperatura, habrá una mayor facilidad para el movimiento de las dislocaciones y se producirá una evolución hacia la estabilidad, buscando siempre reducir el número de dislocaciones presentes en la microestructura.

El ***recocido contra acritud*** (*annealing*) consiste en un calentamiento del material tras la deformación en frío de forma que el material pierde progresivamente acritud, y por tanto dureza, límite elástico y resistencia, pero aumenta su plasticidad y tenacidad, merced a un proceso en el que se formarán nuevos granos, con muy pocas dislocaciones en su interior.

Si se realiza un tratamiento de recocido contra acritud elevando la temperatura, y manteniendo la temperatura elegida constante con el tiempo, comenzarán a producirse una serie de cambios progresivos en la microestructura y propiedades del material. Se distinguen tres etapas en la evolución de la microestructura: restauración, recristalización y crecimiento de grano. Son etapas secuenciales, de modo que la situación final dependerá de la temperatura elegida y del tiempo de tratamiento.

Es interesante hacer notar que, si la acritud fue originada por un proceso de deformación a baja temperatura realizado con el objetivo de aumentar la dureza y la resistencia del material, habrá que tener precaución para que calentamientos posteriores no produzcan recocido contra acritud. Por otro lado, si la acritud fue el resultado de un proceso de conformado para obtener una pieza con una cierta geometría, puede no interesar el estado final de acritud, fundamentalmente si afectaran al comportamiento en servicio la mayor dureza o la menor plasticidad y tenacidad, y en ese caso es recomendable dar al material un tratamiento de recocido contra acritud.

7.2.2.a. Restauración (*recovery*)

Durante esta primera etapa del recocido contra acritud se mantiene la estructura granular inicial, es decir, *no cambia la forma de los granos* (normalmente el grano queda alargado después del proceso de deformación en frío), pero hay *un cambio en el número y posición de las dislocaciones*.

Hay que tener en cuenta que la mayor temperatura permite a las dislocaciones moverse y cambiar de plano, lo cual facilita que se reordenen en posiciones de menor energía, además de aniquilarse entre sí en algunos casos y disminuir el número total de dislocaciones (aunque no en gran medida).

La disposición de las dislocaciones en posiciones estables de equilibrio da lugar a una poligonización, o *formación de subgranos* (véase el apartado 4.2.5.a), tal como se representa en la Figura 7.12. Además, hay una evolución de la estructura previa de «celdillas» formada durante la deformación

http://fullengineeringbook.blogspot.com 244 of 503.

plástica en frío: disminuye el espesor de las paredes, disminuye el número de dislocaciones en el interior y el tamaño de las celdillas crece, habiendo una tendencia final también a la formación de subgranos.

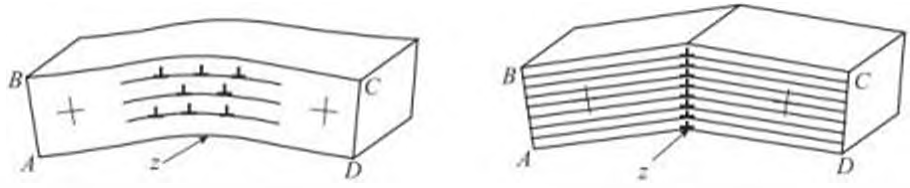


Figura 7.12. En la etapa de restauración, las dislocaciones creadas durante la deformación plástica previa se reordenan en posiciones de mínima energía, formando bordes de subgrano.

La etapa de restauración se inicia rápidamente y se ralentiza con el tiempo. Habrá una mayor o menor evolución según la temperatura y tiempo aplicados. Al aumentar la temperatura, se favorece el movimiento de las dislocaciones, así como todos los procesos difusivos, por lo que los tiempos del proceso se acortan.

Durante la restauración, los cambios microestructurales producen una variación apreciable de las propiedades del material (tanto físicas como mecánicas). Al reducirse el número de dislocaciones y reordenarse, disminuye la distorsión, y por tanto disminuyen las tensiones internas, disminuyen moderadamente la dureza y el límite elástico y aumentan ligeramente la plasticidad y tenacidad. Además, al reducirse la distorsión de la estructura, también habrá un ligero aumento de la conductividad eléctrica.

7.2.2.b. Recristalización (*recrystallization*)

En esta etapa se produce un fuerte descenso de la energía libre del material cristalino porque hay gran disminución de dislocaciones. Además, *se sustituye la estructura granular inicial por otra nueva*, en un proceso de nucleación y crecimiento, que conduce a una microestructura de granos equiaxiales formada a partir de los granos alargados iniciales. Los nuevos granos van creciendo gracias a la reordenación de los átomos de la red en las proximidades de la entrecara del nuevo grano (Figura 7.13), y esa reordenación permite que los átomos vayan situándose, siempre que les sea posible, en posiciones de equilibrio, por lo que *la nueva microestructura presenta muy pocas dislocaciones en su interior*.

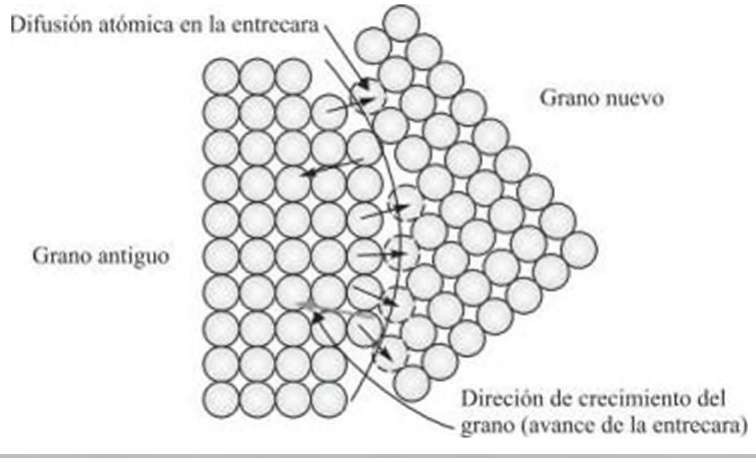


Figura 7.13. Durante la recristalización los nuevos granos van creciendo a expensas de los antiguos. La difusión atómica a través de la entrecara entre los dos granos permite a los átomos del grano inicial situarse en las posiciones reticulares correspondientes a la estructura del nuevo grano cristalino.

Los núcleos de los nuevos granos se forman a partir de la estructura previa de subgranos, algunos de los cuales crecen y se transforman en granos. Los nuevos granos aparecen preferentemente en las zonas más deformadas y junto a los bordes de grano primitivos, que son las regiones del material con mayor energía, y por tanto donde es más fácil que se alcance la energía de activación necesaria para que se produzca la nucleación.

La velocidad del proceso de recristalización viene regulada por la velocidad de nucleación, N, y la velocidad de crecimiento, C. Ya se sabe que, en las transformaciones en estado sólido, cuanto mayor es la temperatura, mayores son las velocidades de nucleación y crecimiento (véase Capítulo 6, apartado 6.3.1), y por tanto, la recristalización es más rápida. Por otra parte, cuanto mayor es la deformación previa por acritud, mayor es la energía disponible en el interior del material, y mayores serán también las velocidades de nucleación (puesto que al estar más deformado, el número de dislocaciones inicial será mayor y hay muchas más zonas favorables para la nucleación de nuevos granos) y crecimiento, con lo cual el proceso será más rápido, además de obtenerse un menor tamaño de los nuevos granos.

Al tratarse de un proceso de nucleación y crecimiento, es imprescindible que haya difusión atómica por lo que son importantes la temperatura y el tiempo. Esto significa que la formación y el crecimiento de nuevos granos va avanzando con el tiempo, y según la combinación temperatura-tiempo aplicada, la recristalización puede ser parcial o total. Se hace necesario, por tanto, definir una ***temperatura de recristalización***, T_R, como aquella temperatura para la que se produce la recristalización completa en 1 hora. En los metales puros, la temperatura de recristalización es del orden de 0,2-0,3 T_f (siendo T_f la temperatura absoluta de fusión). Con temperaturas elevadas, se produciría recristalización en tiempos muy cortos, mientras que para tiempos largos de permanencia, puede haber recristalización a temperaturas muy inferiores a T_R.

Existen varios factores que influyen en T_R y pueden modificarla. Por ejemplo, la pureza del material, ya que la presencia de impurezas y aleantes disueltos eleva la temperatura T_R, puesto que son obstáculos que frenan y dificultan el movimiento de las dislocaciones, retrasando la etapa de restauración, y obligando a subir la temperatura para que el proceso de recristalización se complete en 1 hora. Por otra parte, al aumentar la cantidad de deformación, o al disminuir el tamaño de grano inicial, disminuye T_R, ya que al haber más energía dentro del material, los procesos se aceleran, y no es necesario tener una temperatura tan elevada para que se produzca la nucleación y crecimiento de los nuevos granos. De igual modo, cuanto menor sea la temperatura de deformación previa en el proceso de acritud, menor será T_R, ya que el número de dislocaciones en el interior del material será mayor.

Durante la etapa de recristalización se produce una acusada variación de las propiedades del material. Disminuyen mucho la dureza, el límite elástico y la resistencia, ya que los nuevos granos crecen con muy pocas dislocaciones. Por esta misma razón, aumentan significativamente la plasticidad y tenacidad. Además, al disminuir apreciablemente la distorsión de la estructura cristalina, aumenta la conductividad eléctrica del metal.

7.2.2.c. Crecimiento de grano (*grain growth*)

Todo policristal tiende a aumentar el tamaño de sus granos, puesto que de esa manera se reduce la superficie de borde de grano (que es una zona distorsionada, con mayor energía), disminuyendo la energía libre del material. Tras la etapa de recristalización, puede producirse crecimiento de grano por permanencia a temperatura elevada.

El proceso de crecimiento de grano se acelera al subir la temperatura. Partiendo de un tamaño de grano inicial D_0, para una temperatura dada, el tamaño medio de grano, D, crece con el tiempo t según la expresión:

$$D^n - D_0^n = K \cdot t (n \geq 2) \tag{7.7}$$

Hay que tener en cuenta que la segregación (acumulación de soluto o partículas) en borde de grano entorpece el crecimiento de los granos equiaxiales formados durante la recristalización. Las partículas precipitadas, fundamentalmente, «enganchan» las entrecaras de los granos formados, dificultando el movimiento y recolocación de los átomos próximos al borde de grano, y por tanto entorpecen el crecimiento. Cuanto mayor sea la cantidad de partículas, menor será el tamaño de grano final. Un ejemplo de utilización de este mecanismo de inhibición del tamaño de grano tras la recristalización se da en las aleaciones de aluminio, a las que se añaden partículas, denominadas dispersoides, precisamente con este fin.

En ciertas condiciones puede producirse un crecimiento de grano exagerado, lo que en ocasiones se denomina ***recristalización secundaria***. En este proceso, unos pocos granos crecen mucho a costa de los demás. Habrá que tener precaución en estos casos porque el crecimiento de grano puede deteriorar las propiedades mecánicas a baja temperatura (el grano basto baja la dureza y el límite elástico, y puede deteriorar también la plasticidad y la tenacidad, como se ha comentado en el apartado 7.1.2), y dar problemas en el caso de que se vaya a realizar un conformado posterior, ya que la deformación excesiva que puede sufrir el grano basto durante el proceso de conformado puede favorecer la aparición de lo que se conoce como «piel de naranja», una condición superficial no deseable caracterizada por una apreciable rugosidad superficial.

En la Figura 7.14 se ha representado la variación de la forma y tamaño de los granos del material durante las etapas de restauración, recristalización y crecimiento de grano. Durante la etapa de restauración (Figura 7.14.a) se mantienen los granos alargados que se habían obtenido en el proceso de deformación plástica en frío. Durante la recristalización (Figura 7.14.b) se van formando granos nuevos, equiaxiales, a partir de los granos antiguos alargados, que van desapareciendo progresivamente. Una vez finalizada la recristalización, si se mantiene o sube la temperatura se producirá un crecimiento de los granos equiaxiales (Figura 7.14.c).

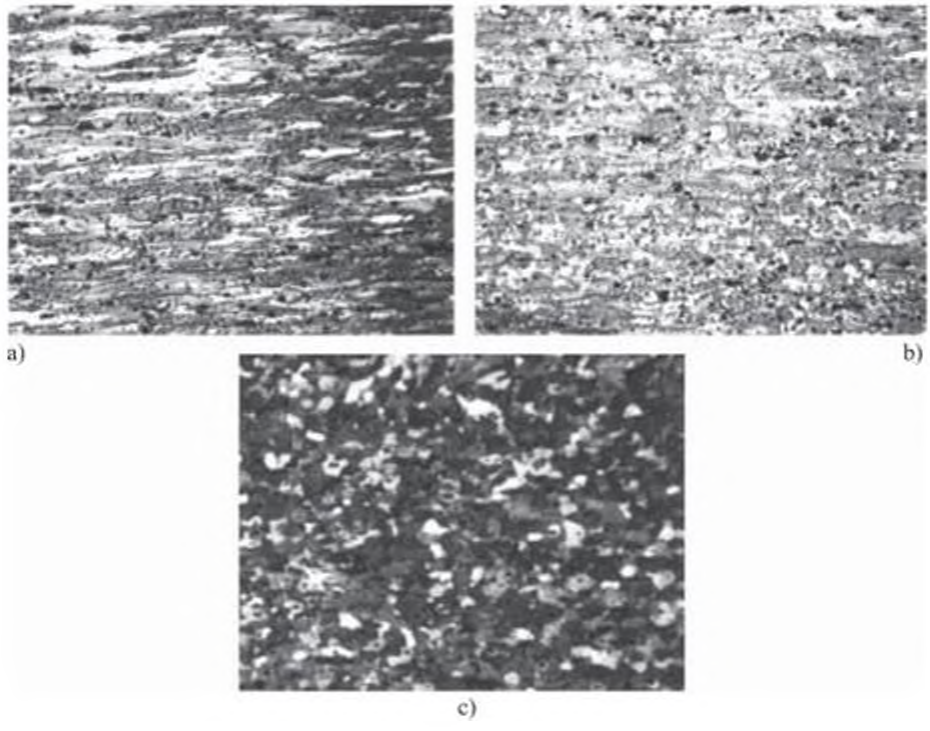


Figura 7.14. Evolución del tamaño y la forma de grano durante el recocido contra acritud. a) Restauración; b) recristalización parcial; c) recristalización total.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 247 of 503.

En la Figura 7.15 se muestra la variación de dureza con la temperatura de recocido contra acritud, para un tiempo de tratamiento fijado previamente, en este caso 45 minutos, a partir de muestras de una aleación Al-Mg laminada hasta obtener un 50 % de reducción de espesor.

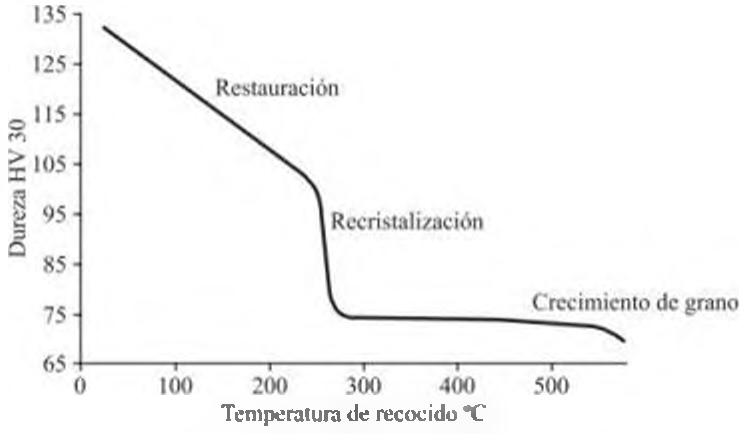


Figura 7.15. Evolución la dureza con la temperatura de tratamiento durante el recocido contra acritud. Aleación Al-Mg con un 50 % de reducción de sección previa. Tiempo de tratamiento en todos los casos: 45 min.

A medida que aumenta la temperatura a la que se realiza el tratamiento de recocido contra acritud, el avance del proceso, para un mismo tiempo, es mayor. Si el material se calienta a temperaturas bajas, estará teniendo lugar la restauración de la estructura por lo que baja progresivamente la dureza, lo que se correspondería con un pequeño aumento del alargamiento porcentual a rotura. A mayores temperaturas, en el tiempo de tratamiento seleccionado ya podrá producirse la recristalización del material, y la dureza disminuye apreciablemente por disminuir mucho el número de dislocaciones. Es en este intervalo de temperaturas donde se consigue una mejora significativa de la plasticidad del material. Una vez que se supera la temperatura para la cual se completa la recristalización en el tiempo de tratamiento elegido, podría producirse crecimiento de los granos recristalizados por permanencia a alta temperatura, con una disminución de dureza que en este caso concreto no es muy acusada.

7.3. Endurecimiento por solución sólida

Como se indicó al comienzo del capítulo, todo aquello que frene o impida el movimiento de las dislocaciones en los materiales cristalinos obliga a aumentar la tensión necesaria para que dichas dislocaciones avancen y, por tanto, hace aumentar el límite elástico y la dureza del material. La presencia de átomos de soluto disueltos en el interior de una red cristalina (ya sean aleantes o impurezas) produce generalmente un endurecimiento, ya que entorpecen el movimiento de las dislocaciones a través de la red. En el siguiente apartado se analizarán los mecanismos o razones por las que la existencia de soluto disuelto endurece el material. A continuación se expondrán dos fenómenos que pueden aparecer en aleaciones con átomos de soluto disueltos y que pueden modificar la curva tensión-deformación en ensayos de tracción, como son el envejecimiento estático y el envejecimiento dinámico por deformación.

7.3.1. Mecanismos de endurecimiento por solución sólida

Hay tres mecanismos, o si se prefiere, tres causas o razones fundamentales por las que se produce endurecimiento por solución sólida: la distorsión de la red que provoca el soluto, las diferencias en el

http://fullengineeringbook.blogspot.com 248 of 503.

módulo elástico a cizalladura del soluto y del material base, y el endurecimiento químico. Estos mecanismos pueden actuar todos al mismo tiempo, sumándose los efectos.

7.3.1.a. Distorsión de la red

El átomo de soluto siempre va a tener distinto tamaño que los átomos del disolvente. Por ello, cuando se introduce un átomo diferente en la red, los átomos del material base que hay alrededor son desplazados de sus posiciones de equilibrio, produciéndose una distorsión local de la red cristalina. Esas distorsiones llevan asociados campos de tensiones, de manera que los átomos intersticiales producen a su alrededor tensiones normales y de cizalladura, mientras que los átomos en sustitución crean únicamente tensiones normales (de tracción o compresión).

Las tensiones generadas por los átomos de soluto interaccionan con los campos de tensiones asociados a las dislocaciones (véase el Capítulo 4, apartado 4.2.4.a). La existencia de esas fuerzas de interacción, más o menos intensas, entorpece el avance de las dislocaciones, obligando a aumentar la tensión exterior aplicada para poder vencer esos campos de tensiones que aparecen alrededor del soluto, lo que supone un endurecimiento de material.

Las dislocaciones helicoidales generan a su alrededor campos de tensiones que solo poseen componentes de cizalladura. Las dislocaciones en arista crean campos de tensiones que poseen componentes tanto normales como de cizalladura. Por ello, *los átomos intersticiales*, que generan importantes tensiones de tracción y de cizalladura, interaccionan con todo tipo de dislocaciones, helicoidales, de arista y mixtas, pudiendo ser causa de fragilidad por frenar demasiado a dichas dislocaciones, impidiendo la deformación plástica. Por ello, generalmente no se emplean soluciones sólidas intersticiales. Los *átomos sustitucionales* interaccionan solo con las dislocaciones de arista, ya que las helicoidales no generan tensiones normales a su alrededor. Las soluciones sólidas sustitucionales son las habitualmente utilizadas para endurecer materiales metálicos.

En la realidad, si los átomos de soluto sustitucionales se asocian, es decir, se acumulan átomos de soluto en una cierta zona del cristal, pueden aparecer alrededor también tensiones de cizalladura, y en este caso ya sí podrían interaccionar con las dislocaciones helicoidales, produciendo un mayor aumento de dureza. De igual modo, si se disponen un átomo sustitucional de soluto y una vacante, uno junto a otro (para minimizar la distorsión en el cristal y por tanto su energía), también aparecerán tensiones con componentes de cizalladura, lo que de nuevo provoca un mayor endurecimiento.

El *endurecimiento que se obtiene por este mecanismo, en soluciones sólidas sustitucionales, es tanto mayor cuanto mayor sea la diferencia de tamaño entre el átomo de soluto y el de disolvente*, siempre que se den las condiciones para que pueda tenerse una solución sólida (véase el Capítulo 5, apartado 5.4.2.a), ya que se generan mayores niveles de tensión alrededor del soluto. En la Figura 7.16 se ha representado el límite elástico de diferentes aleaciones de cobre en función del porcentaje de aleante introducido por sustitución en la aleación. Puede comprobarse que, en el caso de átomos de níquel o de zinc, con un tamaño similar al cobre, el endurecimiento es mucho menor que al introducir berilio, con una acusada diferencia de tamaño. También puede verse que alrededor de los átomos de menor tamaño los enlaces atómicos de los átomos de cobre se han relajado, aproximándose a la posición del átomo de soluto y generando tensiones de tracción, mientras que si el átomo de soluto es de mayor tamaño (por ejemplo, estaño), los átomos son desplazados por el soluto de sus posiciones de equilibrio creándose en esa zona tensiones de compresión.

En el caso de las soluciones sólidas intersticiales, cuanto mayor sea la diferencia de tamaño entre el átomo y el hueco que ocupa (teniendo en cuenta que el hueco disponible en la red siempre es menor), mayor será la distorsión de la red y más efectivo será el frenado de las dislocaciones, a costa de perder capacidad de deformación plástica, y por tanto ductilidad y tenacidad.

En general, para pequeñas proporciones de soluto, denominando «c» a la concentración de soluto, hay una relación lineal entre el incremento del límite elástico y la cantidad de soluto disuelto:

$$\Delta R_p = A \cdot c^{1/2} \tag{7.8}$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 249 of 503.

Esa expresión es válida para átomos de soluto introducidos por sustitución o por inserción, y no solo es aplicable a materiales metálicos, sino también a sólidos iónicos. Para concentraciones altas se pierde la linealidad, dejando de ser válida la Ecuación (7.8), y podría haber una concentración óptima para la cual el endurecimiento se haría máximo.

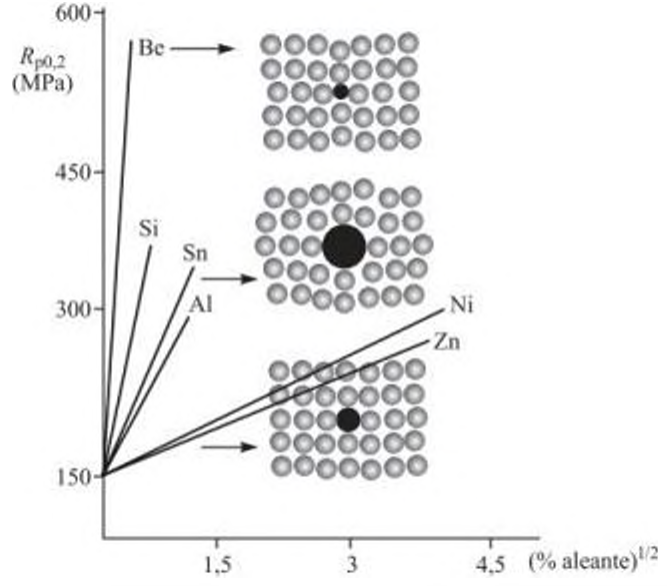


Figura 7.16. Variación del límite elástico con el contenido de aleante en diversas aleaciones de cobre reforzadas por sustitución. Se ha representado la distorsión de la red que provocan el berilio, estaño y zinc.

7.3.1.b. Endurecimiento por diferencias en el módulo elástico a cizalladura

Como ya se ha visto, la energía asociada a una dislocación es proporcional al módulo elástico a cizalladura, G ($E \approx Gb^2$). Si en la estructura hay átomos de soluto con distinto módulo de cizalladura, se introducen variaciones en esa energía, lo que puede producir efectos atractivos o repulsivos entre las dislocaciones y el soluto.

Si la presencia del átomo de soluto disminuye el módulo elástico a cizalladura, G, respecto al del metal base, aparecerá una fuerza de atracción entre el soluto y la dislocación, puesto que la energía media baja si el soluto sustituye a parte del disolvente en la zona de la dislocación. Si la presencia del soluto aumenta el módulo elástico a cizalladura respecto al del disolvente, habrá una fuerza de repulsión dado que si el soluto se situara en la zona de la dislocación, haría aumentar la energía elástica de la misma. En cualquiera de los casos, para mover la dislocación en presencia del soluto y producir deformación plástica, habrá que aumentar la tensión exterior, bien para aproximarla al soluto cuando la interacción es repulsiva, como para alejarla cuando la componente es atractiva.

El incremento de tensión adicional para deformar por este mecanismo es directamente proporcional a la diferencia entre el módulo elástico a cizalladura del material cuando está disuelto el soluto y el módulo elástico del metal base, es decir, a la variación en la energía de la dislocación que introduce el soluto.

7.3.1.c. Endurecimiento químico

En el caso de dislocaciones disociadas (véase el Capítulo 4, apartado 4.2.9.b), si el soluto se segrega (es decir, si se acumula) por difusión en la zona del defecto de apilamiento, disminuye la energía

asociada al defecto, γ_{SF}, con lo cual las dislocaciones parciales se separan más y habrá que incrementar la tensión exterior aplicada para poder acercar las parciales y que se recombinen si tienen que superar obstáculos. Hay, por tanto, un endurecimiento, y este efecto se hace más importante a alta temperatura ya que los átomos de soluto tienen mayor capacidad de difusión y aumentará la concentración de soluto en la zona del defecto de apilamiento.

Puede concluirse que el endurecimiento en el caso de soluciones sólidas sustitucionales es tanto mayor cuanto mayor sea la diferencia entre los tamaños del soluto y disolvente, mayor sea la diferencia entre el módulo elástico del soluto y del disolvente, y cuanto mayor sea la concentración de soluto (hasta un máximo).

7.3.2. Envejecimiento estático

Tanto el soluto disuelto como las dislocaciones distorsionan la red cristalina, incrementando la energía libre del material. La asociación entre una dislocación y algunos átomos de soluto puede hacer que la energía total del cristal sea menor que cuando ambos tipos de defectos se hallan separados, por lo que aparecerá una fuerza de atracción entre las dislocaciones y el soluto, que tenderá a situarse en la zona de la dislocación. En la Figura 7.17 se ha representado una dislocación en arista y una serie de átomos de soluto de diferente tamaño.

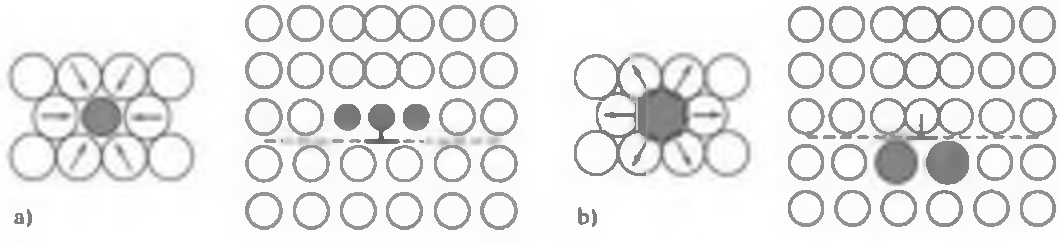


Figura 7.17. Distorsión y posiciones estables de átomos de soluto sustitucionales en la zona de una dislocación en arista, a) en el caso de átomos de soluto de menor tamaño que el disolvente; b) en el caso de átomo de soluto de mayor tamaño.

Cuando los átomos de soluto están disueltos sustitucionalmente, si el átomo de soluto tiene menor tamaño que el metal base crea a su alrededor tensiones de tracción y, para minimizar la energía del sistema, se situará en la zona de la dislocación sometida a compresión (la zona en la que se halla el semiplano extra). Si el átomo de soluto tiene mayor tamaño que el de disolvente, crea tensiones de compresión, con lo que este tipo de soluto tiende a situarse en el lado de tracción de la dislocación en arista. Los átomos de soluto intersticiales siempre se sitúan en la zona de tracción de la dislocación en arista, pues es donde hay mayor distancia entre los átomos, y por tanto los huecos en la estructura son mayores, facilitando la inserción del soluto.

Por tanto, en el caso de un material cristalino con átomos disueltos en su interior, si los átomos de impurezas o los aleantes migran por difusión hasta las dislocaciones, pueden acumularse en torno a ellas, formando a su alrededor lo que se conoce como nubes de soluto (nubes o atmósferas de Cottrell). La atmósfera de soluto alrededor de una dislocación hace que ésta quede anclada, porque ha disminuido la energía libre al hacerlo el campo de tensiones que la rodea.

Para poner en movimiento esas dislocaciones ancladas o permitir el nacimiento de otras nuevas, se precisa una tensión mínima τ_{CRSS} sustancialmente mayor de la prevista, ya que las dislocaciones han de ser «liberadas» de sus atmósferas de soluto. Este efecto es conocido como ***envejecimiento estático*** (*strain aging*).

http://fullengineeringbook.blogspot.com 251 of 503.

Debido a esto, en el ensayo de tracción en ocasiones se observa el ***pico del límite elástico*** (*yield point*), representado en la Figura 7.18.a. Una vez liberadas las dislocaciones, la tensión que necesitan para avanzar por la red y deformar plásticamente, es menor. Este fenómeno es frecuente en redes cúbicas centradas en el cuerpo de metales de transición con impurezas intersticiales, como por ejemplo en hierro con impurezas de C y N.

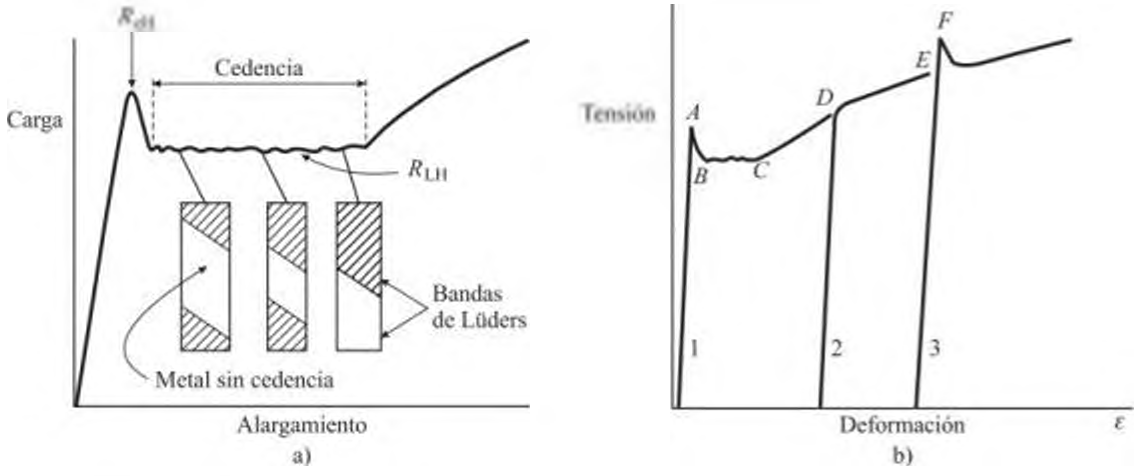


Figura 7.18. a) Pico del límite elástico y cedencia en una curva tensión-deformación; b) envejecimiento estático.

Una vez superado el pico del límite elástico se produce deformación plástica, y es común observar una ***zona de cedencia*** inmediatamente después (Figura 7.18.a), que se corresponde con un tramo aproximadamente horizontal de la curva carga-alargamiento (o tensión-deformación). En la zona de cedencia el material se deforma bajo una tensión prácticamente constante, es decir, que las dislocaciones se mueven prácticamente sin necesidad de aumentar la tensión. Esto puede explicarse pensando en que, por un lado, para liberar las dislocaciones de las atmósferas de soluto es preciso que la tensión aplicada sobre ellas sea mayor que la que necesitarán para avanzar por su plano una vez liberadas de la atmósfera, y cuando lo consigan avanzarán a mayor velocidad. Por otro lado, una dislocación liberada puede moverse una cierta distancia hasta que interacciona con otras dislocaciones u otro tipo de obstáculos y se frena; si una gran cantidad de dislocaciones se liberan a la vez y avanzan al mismo tiempo, producen una deformación plástica sin necesidad de aumentar la tensión.

La existencia de una tensión máxima para liberar a las dislocaciones de las atmósferas de soluto, y de una tensión más pequeña para que esas dislocaciones liberadas se muevan hace que, en este tipo de materiales, en lugar de definir un límite elástico de forma convencional, se defina un *límite superior de cedencia*, R_{sll}, que sería el valor máximo de la tensión antes de comenzar la deformación plástica (esto es, la tensión necesaria para liberar a las dislocaciones de sus atmósferas de soluto), y un *límite inferior de cedencia*, R_{Lll}.

El pico del límite elástico puede eliminarse utilizando materiales sin impurezas disueltas, lo que resulta caro, o dando previamente una pequeña deformación plástica, como se observa en la Figura 7.18.b. Si al deformar hasta el punto D se retira la carga sobre la probeta y se vuelve a cargar inmediatamente (curva 2 de la figura), ya no aparece el pico en la nueva curva de tracción, porque las dislocaciones se han liberado y ya no están ancladas.

Sin embargo, en esa misma figura, si tras retirar la carga transcurre un tiempo suficiente, los átomos de soluto podrán difundirse otra vez hacia las dislocaciones (incluso a temperatura ambiente, dependiendo de la naturaleza del disolvente y el soluto), anclándolas de nuevo. Al realizar posteriormente un ensayo de tracción sobre el material, como las dislocaciones vuelven a estar ancladas, al aplicar una nueva carga (curva 3) aparece otra vez el pico del límite elástico (punto F de la figura). En

conclusión, el problema puede volver a aparecer al cabo de un tiempo si se permite que haya difusión de soluto (además, este proceso se acelera por calentamiento).

También es preciso señalar que en el ensayo de tracción de un material que presenta pico del límite elástico, la deformación en la zona de cedencia no suele ser uniforme a lo largo de la probeta. Cuando la probeta se deforma, a tensión constante, aparecen las *bandas de Lüders*, localizadas en alguna región de la sección calibrada de la probeta, en las que se concentra la deformación plástica. Una vez que se forman estas bandas de Lüders, van ensanchándose a lo largo de la probeta hasta deformar toda su longitud, a medida que progresa la deformación plástica prácticamente sin endurecimiento, según se esquematiza en la Figura 7.18. Cuando toda la probeta ha sufrido esa deformación plástica en cedencia, se alcanza el punto C de la Figura 7.18.b, y a partir de ese momento ya se tiene el endurecimiento por acritud habitual. El avance de las bandas de Lüders deja unas marcas en la superficie del material. Estas marcas pueden aparecer también en procesos de embutición o estampación produciendo un acabado superficial indeseable.

7.3.3. Envejecimiento dinámico por deformación

El envejecimiento dinámico por deformación (*Dynamic Strain Aging, DSA*) es un fenómeno que tiene lugar durante la deformación de materiales cristalinos con aleantes o impurezas disueltos en solución sólida. Como se vio en el Capítulo 4, apartado 4.2.11, al aumentar la temperatura baja el límite elástico y la dureza del material y aumenta su capacidad de deformación plástica. Sin embargo, en los materiales en los que se produce DSA (que en realidad son casi todos los materiales metálicos), hay un intervalo de temperatura en el cual, de forma no esperada aumenta el límite elástico del material en lugar de descender a medida que aumenta la temperatura, el alargamiento a rotura (la plasticidad) alcanza un mínimo y, en muchas ocasiones, aparecen dientes de sierra en los ensayos de tracción (Figura 7.19).

La explicación de este fenómeno estriba en que, a medida que las dislocaciones se mueven durante la deformación plástica, van encontrando átomos de soluto que pasan a moverse conjuntamente con ellas, al tiempo que parte del soluto también se va difundiendo hasta las dislocaciones. Existen, por tanto, nubes de soluto que se van acumulando en las dislocaciones, las frenan, y pueden llegar a pararlas. Al llegar a este punto, es preciso subir la tensión aplicada para desanclar las dislocaciones, y cuando esto se consiga cada dislocación se moverá de nuevo, libre de la atmósfera de soluto, necesitando una menor tensión para avanzar, con lo que cae bruscamente la tensión en la curva tensión-deformación, apareciendo un diente de sierra. En cuanto las dislocaciones comiencen de nuevo su movimiento por el interior de los granos cristalinos, empezarán a capturar átomos de soluto, repitiéndose el fenómeno de forma dinámica durante la deformación plástica. La aparición de oscilaciones o dientes de sierra se conoce como efecto Portevin-Le Châtelier.

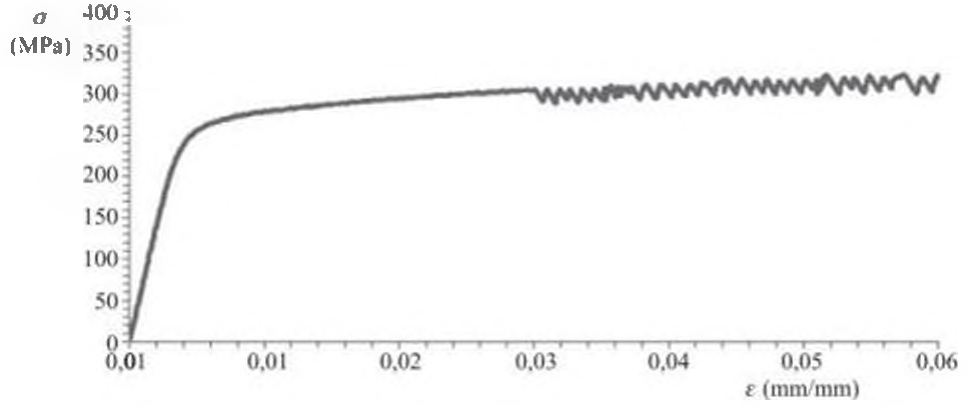


Figura 7.19. Aleación Al-Mg. Efecto Portevin Le-Châtelier, consistente en la aparición de dientes de sierra en el ensayo de tracción.

El DSA solo se produce a temperaturas intermedias. A baja temperatura, por un lado el soluto no puede difundirse hasta las dislocaciones y se acumula muy poco, y por otro la activación térmica no contribuye mucho al avance de las mismas, lo que obligaría a aumentar mucho la tensión para que se produjera el desanclaje de las dislocaciones, por lo que no se produce DSA. A alta temperatura la energía térmica permite a las dislocaciones superar las atmósferas de soluto sin necesidad de aplicar una tensión mecánica, y tampoco hay DSA.

7.4. Endurecimiento por segundas fases

La adición de aleantes a un metal puede favorecer la aparición de diferentes fases cristalinas. Si hay dos fases distintas, pueden darse dos casos: las dos fases distintas pueden estar formando granos cristalinos individuales diferentes o una de las fases puede encontrarse embebida dentro de la otra, según se muestra en la Figura 7.20.

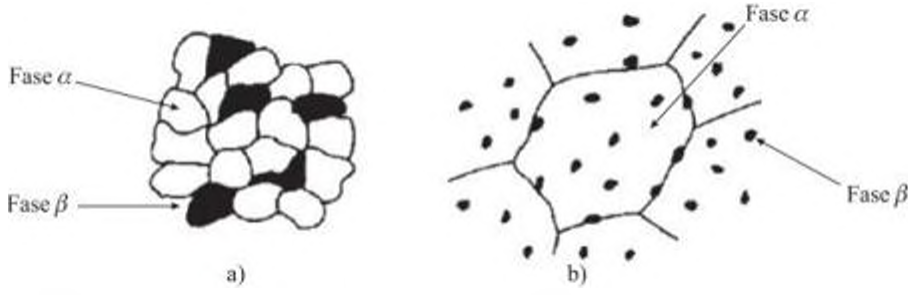


Figura 7.20. Presencia de dos fases en un material en el caso en que a) cada fase forma cristales individuales independientes; b) una de las fases (β) está embebida dentro de los granos de la otra fase (α).

Cuando hay una mezcla de cristales de dos fases, la fase más dura entorpece la deformación de la otra fase, y esto produce un endurecimiento. Hay que recordar que, para que se produzca deformación plástica en un policristal, deben moverse dislocaciones por varios sistemas de deslizamiento de todos los granos del material y debe acoplarse la deformación de los granos adyacentes en los bordes de grano. La presencia de granos de una segunda fase más dura, por un lado dificulta la deformación plástica en los otros granos, y además obliga a subir la tensión aplicada para conseguir que en esa segunda fase se muevan también dislocaciones (siempre que ello sea posible). En consecuencia, se producirá una mejora de la dureza, límite elástico y resistencia del material, aunque disminuirá su capacidad de deformación plástica. En ocasiones, una fase actúa como matriz (la fase que tiene continuidad por toda la microestructura del material) y la otra como disperso, quedando rodeada por granos de la fase matriz. El mejor comportamiento mecánico se obtiene cuando la fase matriz es la más deformable plásticamente y la fase dispersa es la más dura, pues se logra un endurecimiento del material manteniendo capacidad de deformación plástica.

La situación en la que una de las fases se halla embebida dentro de la otra se verá en el apartado 7.5, en la que una serie de partículas (que actúan como disperso) se hallan distribuidas en el interior de los granos cristalinos. Como también se ha comentado, existe un caso especial cuando la segunda fase, mediante algún tratamiento térmico, precipita finamente dentro de los cristales de la matriz metálica formando precipitados. En este caso se habla de endurecimiento por precipitación.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 254 of 503.

7.5. Endurecimiento por partículas

En muchas ocasiones se procede a reforzar los materiales metálicos con partículas dispersas en el interior de los granos cristalinos, de forma que el grano actúa como matriz (la fase que tiene continuidad por toda la microestructura del material) y las partículas como disperso.

Las partículas dispersas dentro de los granos cristalinos, generalmente de muy pequeño tamaño, frenan a las dislocaciones más que los átomos de soluto aislados. Es un sistema muy eficaz para conseguir buenas propiedades, ya que la matriz metálica es dúctil, lo cual permite el movimiento de las dislocaciones y por tanto no habrá fragilidad, mientras que las partículas entorpecen, pero no impiden, el avance de dichas dislocaciones, y por tanto obligan a aumentar la tensión para producir deformación plástica, es decir, endurecen.

Como se verá en este apartado, las propiedades alcanzadas por una aleación reforzada con partículas dependerán de diversos factores, como la fracción en volumen de partículas (f), del tamaño y la morfología de las partículas, de la resistencia de la partícula a ser cizallada, o de la presencia de defectos de apilamiento en la red y la energía asociada a los mismos.

7.5.1. Tipos de partículas de refuerzo

En primer lugar, a lo largo del texto se va a hacer mención, fundamentalmente, a un tipo especial de partículas como son los *precipitados*, y se hablará en muchas ocasiones de *endurecimiento por precipitación*. Un precipitado es una partícula con una característica especial como es que, mediante calentamiento de la aleación, los átomos de aleante que lo constituyen pueden disolverse en la red cristalina de la matriz, dejando de existir por tanto la partícula. A continuación, mediante enfriamiento o por otro tipo de tratamiento térmico (cualquier proceso en el que se modifica la temperatura de un material para provocar algún cambio en su microestructura y, en consecuencia, en sus propiedades), puede ser posible lograr de nuevo la agrupación del soluto para volver a formar el precipitado. Este proceso, conocido como precipitación, precisa de la posibilidad de difusión del soluto a través de la red, y por ser un fenómeno térmicamente activado, la temperatura y el tiempo de tratamiento controlan la formación y la evolución de los precipitados. De hecho, cuando hay precipitación, controlando el tipo, cantidad y tamaño de los precipitados formados se pueden variar mucho las propiedades del material, y en la práctica se optimizarán los tratamientos térmicos para alcanzar la dispersión idónea de partículas.

Hay muchas partículas de refuerzo que no pueden disolverse por calentamiento y por tanto no pueden ser obtenidas posteriormente por precipitación (por ejemplo, partículas de óxido). Estos tipos de partículas tienen temperaturas de disolución por encima de la temperatura de utilización del metal de la matriz, por lo que una vez formadas durante la solidificación de la aleación (o introducidas en el material por algún otro medio), no cambiará su cantidad, tamaño o forma, ni durante el servicio ni en los tratamientos térmicos a los que sea preciso someter al material.

Según la relación que exista a través de la superficie de entrecara entre las redes de la matriz y las partículas, éstas pueden ser:

- *Partículas coherentes*: su red cristalina es la misma que la de la matriz, con un parámetro de red similar, y posee su misma orientación. Existe una continuidad de los planos y direcciones cristalográficos a través de la entrecara (Figura 7.21.a), aunque en ésta haya una cierta distorsión. En la zona de entrecara los átomos de la matriz y de la partícula están enlazados, pero las posiciones que ocupan no serán de equilibrio en ninguna de las redes debido a la necesidad de ajustar los diferentes tamaños de celdilla que hay a cada lado de la entrecara. Es, por tanto, un defecto superficial, que introduce una energía libre adicional en el material.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 255 of 503.

- *Partículas incoherentes*: la matriz y las partículas tienen redes (o parámetros de red) muy diferentes, o diferentemente orientadas, por lo que no existe conexión alguna entre planos y direcciones cristalográficas (Figura 7.21.b).
- *Partículas semicoherentes*: la matriz y la partícula tienen redes parcialmente semejantes, con continuidad de planos y direcciones solo en algunas zonas de la entrecara (Figura 7.21.c).

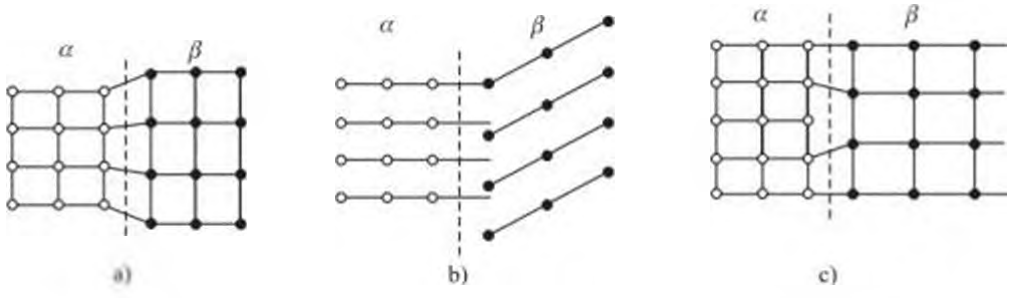


Figura 7.21. Tipos de partícula en función de la relación entre las redes de matriz y partícula a través de la entrecara: a) coherentes; b) incoherentes; c) semicoherentes. (Fuente: T. H. Courtney, *Mechanical Behavior of Materials*, McGraw Hill, 1990).

7.5.2. Mecanismos mediante los que una dislocación puede superar una partícula

El objetivo de introducir las partículas en el interior de la red cristalina es que actúen como un obstáculo al avance de las dislocaciones, lo que provocará un endurecimiento del material. Ya se ha comentado en varias ocasiones que, al reforzar un material cristalino mediante obstáculos, interesa dificultar dicho avance, pero nunca impedirlo por completo, ya que se impediría la deformación plástica y el material se haría frágil. Las dislocaciones tienen que ser capaces de superar las partículas en la medida que puedan, para que el material retenga una cierta plasticidad.

Hay dos mecanismos básicos mediante los que una dislocación puede superar las partículas que encuentre al avanzar por su plano de deslizamiento: atravesar la partícula interiormente (es decir, deslizar por el interior de la partícula, cizallándola), o esquivarla de alguna manera.

Las partículas coherentes son, en general, cizalladas por las dislocaciones, según se muestra en la Figura 7.22, ya que al coincidir los planos y direcciones cristalinas, la dislocación puede moverse por el mismo plano de deslizamiento por el que avanzaba antes de entrar en la partícula. En realidad, las partículas coherentes serán atravesadas por las dislocaciones solo cuando su tamaño es pequeño puesto que, para tamaños de partícula grandes, como se verá más adelante, hay un tamaño crítico por encima del cual la dislocación prefiere esquivar la partícula coherente que cizallarla porque necesita menos energía para hacerlo.

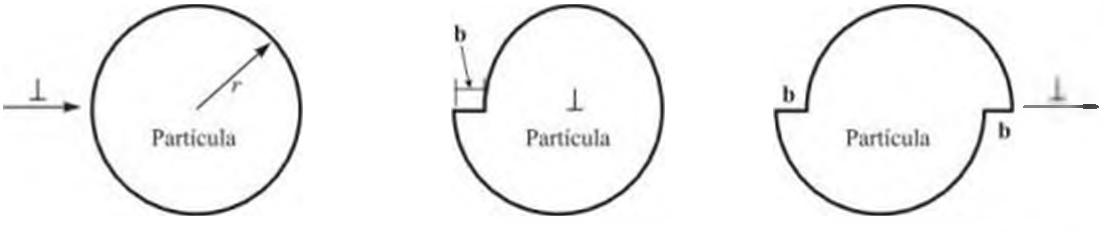


Figura 7.22. Las dislocaciones pueden atravesar partículas coherentes, cizallándolas y produciendo un escalón de deslizamiento en la partícula igual a **b**.

Las partículas incoherentes no son cizallables, es decir, nunca podrán ser atravesadas por las dislocaciones ya que no hay continuidad de planos y direcciones entre la partícula y la matriz, y la dislocación tendrá que buscar otro camino para seguir avanzando o quedará anclada. En este caso, la dislocación quedará frenada delante de la partícula, que pasa a ser un obstáculo impenetrable, y podría superarla por trepado (si hay alta temperatura y la dislocación es de arista), por deslizamiento cruzado (si se trata de una dislocación helicoidal), por el mecanismo de Orowan, que se comenta en el siguiente apartado, válido para cualquier tipo de dislocación.

Por su parte, las partículas semicoherentes solo podrán ser cizalladas ocasionalmente, a lo largo de planos y direcciones en los que exista continuidad entre la matriz y la partícula.

7.5.3. Mecanismos de endurecimiento por partículas

Existen diversas causas por las que aumentan la dureza y el límite clástico al introducir partículas dispersas en una matriz metálica. Estos mecanismos, además, pueden ser diferentes según si las partículas existentes en el plano de la dislocación sean cizallables o no, tal y como se discute a continuación.

7.5.3.a. Mecanismos de endurecimiento con partículas no cizallables

A baja temperatura, el mecanismo por el que les resulta más sencillo a las dislocaciones de todo tipo superar las partículas es el ***mecanismo de Orowan***, mecanismo de gran importancia por el que, las dislocaciones superan los obstáculos situados en su plano de deslizamiento. Este mecanismo se halla representado esquemáticamente en la Figura 7.23. Cuando una dislocación que avanza por su plano de deslizamiento se encuentra dos partículas impenetrables, debe curvarse entre dichas partículas, ya que no puede cizallarlas. Al curvarse, quedan enfrentadas, alrededor de cada partícula, dos ramas de dislocación del mismo tipo, situadas en el mismo plano y de signo opuesto que se atraen y se aniquilan. Como resultado, se forma un bucle de dislocación alrededor de cada partícula mientras que la dislocación original puede seguir avanzando por su plano de deslizamiento sin problema.

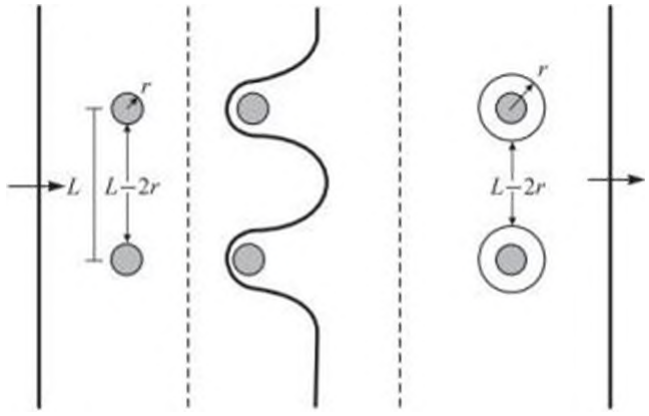


Figura 7.23. Esquema del mecanismo de Orowan para superar obstáculos no cizallables en el plano de deslizamiento de la dislocación. (Fuente: T. H. Courtney, *Mechanical Behavior of Materials*, McGraw Hill, 1990).

La tensión necesaria para curvar la dislocación y que logre superar las partículas en su plano de deslizamiento es:

$$\tau_{Or} = \frac{Gb}{L - 2r} \tag{7.9}$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 257 of 503.

Esa tensión depende de la distancia entre partículas, y solo depende de eso, no de la resistencia de la partícula ni de su tamaño, porque no la atraviesa).

Si, a continuación, llegara una segunda dislocación, como la distancia entre los obstáculos que tiene que superar se ha reducido por la presencia de los bucles habrá que aumentar la tensión para curvar esta nueva dislocación, es decir, se produce un endurecimiento, tanto mayor cuanto más avance la deformación plástica del material.

Por otra parte, llegará un momento en el que las dislocaciones no podrán pasar por el pequeño espacio que quede entre los bucles porque haría falta una tensión elevadísima. Se dice entonces que el mecanismo se ha agotado y se pierde capacidad de deformación plástica. A partir de ese momento las dislocaciones tendrán que buscar otras formas de esquivar las partículas.

Además, si el número de bucles que se forma alrededor de las partículas es muy grande, se estará formando un apilamiento de dislocaciones que crea un campo de tensiones en la zona de la entrecara entre la matriz y el precipitado. Ese campo de tensiones puede llegar a generar una microgrieta, comenzando la rotura, de dos formas; o bien rompiéndose la entrecara entre el precipitado y la matriz o bien produciéndose la rotura de la partícula por su interior.

También puede obtenerse la *tensión adicional*, $\Delta\tau_c$, *necesaria* para que una dislocación supere obstáculos no cizallables por el *mecanismo de Orowan* y forme bucles alrededor de las partículas, en función de la fracción en volumen, f, el tamaño medio de partícula, r, y la distancia media entre partículas en el plano, L:

$$\Delta\tau_c = \frac{K}{L - 2r} = \frac{K\sqrt{f}}{r} \tag{7.10}$$

La tensión que hace falta para deformar cuando una dislocación esquiva una serie de partículas por el mecanismo de Orowan aumenta cuando disminuye la distancia entre partículas ya que el radio de curvatura de la dislocación para superarlas será menor (véase el Capítulo 4, apartado 4.2.4.d). Ello implica que la tensión aumenta cuando disminuye r para una misma fracción en volumen, puesto que si disminuye el tamaño de partícula en esas condiciones, aumentará su número y será menor la distancia entre ellas. Además, el aumento de la fracción en volumen, f, para un tamaño de partícula fijo hará que haya un mayor número de partículas y la distancia entre ellas será más pequeña, lo que eleva $\Delta\tau_c$, como se ve en la Figura 7.24.

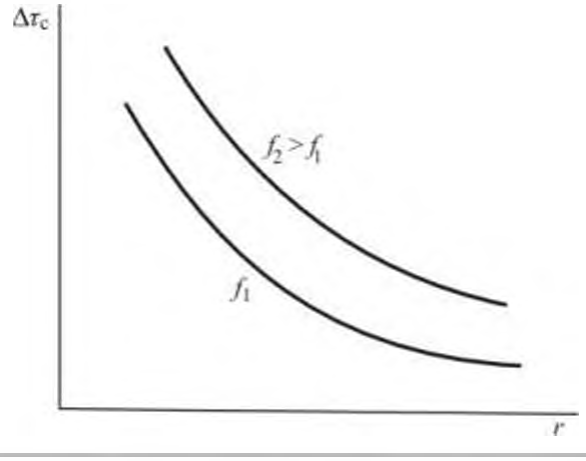


Figura 7.24. Tensión precisa para que una dislocación avance a través de una serie de partículas no cizallables por el mecanismo de Orowan, en función del tamaño de partícula (r) y la fracción en volumen (f). (Fuente: T. H. Courtney, *Mechanical Behavior of Materials*, McGraw Hill, 1990).

7.5.3.b. Mecanismos de endurecimiento con partículas cizallables

La presencia de partículas cizallables (necesariamente coherentes o semicoherentes) aumenta la dureza y límite elástico del material por varias razones.

En primer lugar, se produce lo que se denomina un *endurecimiento por coherencia*. Como la partícula y la matriz tienen diferente parámetro de red, hay una distorsión de la red en la entrecara (Figura 7.25), creándose un campo de tensiones alrededor de la partícula que habrá que superar con un incremento de tensión adicional. Cuanto mayor sea la diferencia entre los parámetros de red, mayor será la distorsión y también el campo de tensiones a vencer por las dislocaciones. Además, no es preciso que la partícula esté situada físicamente en el plano por el que se mueve una dislocación para que suponga un freno para su avance, ya que las tensiones creadas en la entrecara se extienden hasta una cierta distancia de la partícula, aunque debilitándose progresivamente.

En segundo lugar, cuando la partícula es cizallada por la dislocación aumenta la superficie de entrecara entre la partícula y la matriz, como puede apreciarse en el esquema de la Figura 7.22. Debido a que la entrecara es una zona distorsionada, tiene una mayor energía, y para crearla hay que aportar una energía adicional que requiere un aumento de la tensión mecánica aplicada.

En tercer lugar, las partículas suelen tener mayor módulo elástico a cizalladura que la matriz, así que cuando la dislocación entra en la partícula su energía aumentará. Para que esto suceda, se requiere de nuevo aplicar una tensión adicional.

Además, si la partícula tiene una red ordenada (véase Capítulo 4, apartado 4.2.9.d), el paso de la dislocación provoca un desorden, para lo que es necesario aplicar una energía (tensión) adicional.

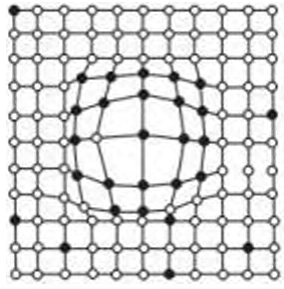


Figura 7.25. Distorsión en la entrecara entre la matriz y el precipitado.

Como resultado de todos esos mecanismos, la tensión adicional precisa para que las dislocaciones cizallen (atraviesen) una distribución de partículas (pueden ser precipitados o no) cizallables es:

$$\Delta\tau_c = K \cdot \sqrt{f \cdot r} \tag{7.11}$$

donde f es la fracción en volumen de partículas, r es el radio medio de partícula y K es una constante que depende, entre otros factores, de la resistencia de las partículas a ser cizalladas. En la Figura 7.26 se representa esta dependencia. Al aumentar la fracción en volumen de partículas, es decir, la cantidad total de las mismas, aumenta la tensión necesaria para cizallar la partícula y deformar, hasta un máximo. La fórmula es válida para valores pequeños de f y r. Para valores grandes del radio de la partícula la tensión $\Delta\tau_c$ decrece, ya que si la fracción en volumen se mantiene constante, al aumentar el tamaño de las partículas se reduce mucho su número y entorpecen menos a las dislocaciones.

En este punto hay que tener en cuenta que el hecho de que la partícula sea cizallable significa que la dislocación puede atravesarla, pero no que necesariamente prefiera atravesarla. Las dislocaciones tienden siempre a minimizar su energía, situarse en posiciones de mínima energía y, naturalmente, elegir aquellas condiciones energéticamente más favorables. Esto significa que, para superar cualquier

http://fullengineeringbook.blogspot.com 259 of 503.

tipo de obstáculo, las dislocaciones elegirán siempre el mecanismo que suponga un menor coste energético, o precisen de una menor tensión para que tengan lugar. Aunque una dislocación pueda atravesar una partícula coherente, solo lo hará si el hecho de cizallarla implica una menor energía que superarla por otro mecanismo.

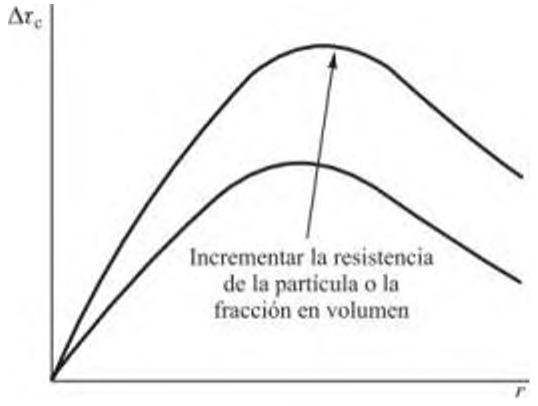


Figura 7.26. Tensión precisa para que una dislocación avance a través de una distribución de partículas coherentes, cizallándolas, en función del tamaño de partícula (r) y la fracción en volumen (f).

Concluyendo, ante una partícula coherente la dislocación puede elegir entre atravesarla (cizallándola) o esquivarla por el mecanismo de Orowan, y elegirá siempre lo que le suponga una menor energía y por tanto una menor tensión. A la vista de la Figura 7.27, se deduce que en el caso de partículas cizallables existe un radio crítico u óptimo de partícula, al que corresponde la máxima tensión necesaria para deformar, esto es, el máximo endurecimiento. Por debajo de ese tamaño, las partículas son cizalladas puesto que es la opción que requiere una menor tensión. Para tamaños mayores, son superadas por el mecanismo de Orowan, a pesar de ser cizallables.

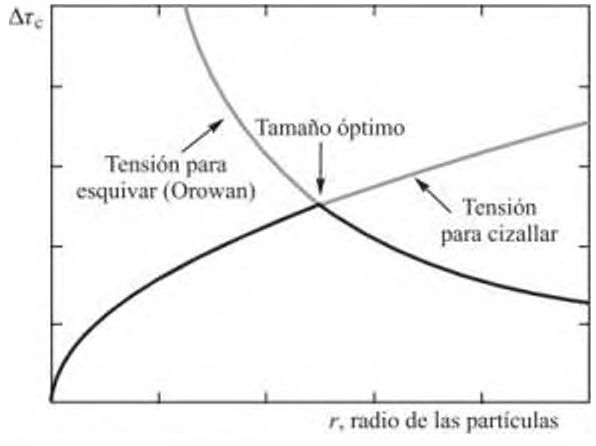
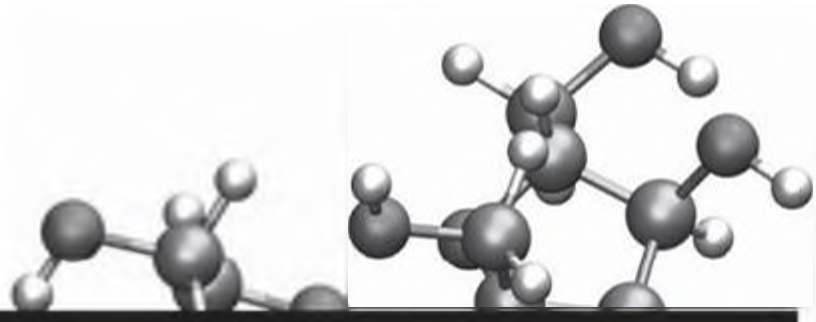


Figura 7.27. Tamaño óptimo para obtener máximo endurecimiento en el caso de partículas cizallables. Por debajo de ese radio óptimo las partículas son cizalladas por las dislocaciones. En el caso de radios mayores, las dislocaciones optan por esquivarlos por el mecanismo de Orowan.

8



Comportamiento en servicio de los materiales metálicos

8.1. Oxidación y corrosión

8.2. Fatiga

8.3. Fluencia

* Este capítulo ha sido elaborado por Nuria Martín Piris y José María Badía Pérez.

En el Capítulo 2 se estudiaron las propiedades generales de los materiales y se describió su comportamiento mecánico a través de una serie de ensayos, sencillos de realizar, que proporcionan valores cuantitativos de determinadas propiedades características de cada material. Este comportamiento puede cambiar radicalmente en función de las condiciones reales de servicio a las que se encuentra sometido cada componente. Así, por ejemplo, el efecto del ambiente puede producir una degradación del material, tanto de forma aislada como en combinación con otra serie de acciones físicas. La aplicación de cargas variables puede producir rotura catastrófica de un material metálico incluso con tensiones inferiores al límite elástico. Y las temperaturas elevadas pueden poner en marcha nuevos mecanismos de deformación plástica que cambien las dimensiones de la pieza e incluso produzcan la rotura de la misma.

En este capítulo se prestará atención, por tanto, a tres fenómenos, con sus correspondientes mecanismos de fallo en servicio, que perjudican gravemente la utilización de los materiales metálicos: los procesos de oxidación y corrosión, fatiga y fluencia, que se describen a continuación.

8.1. Oxidación y corrosión

La ***corrosión*** de un material metálico se define como una reacción química o electroquímica entre un metal y su ambiente, que produce un deterioro del mismo y de sus propiedades. Este proceso, que ocasiona, generalmente, pérdida de material, no debe ser confundido con otro tipo de acciones físicas como pueden ser el desgaste o la erosión.

A causa de los procesos corrosivos, el metal pierde su estado elemental y pasa a un estado combinado, más estable desde el punto de vista termodinámico. La corrosión puede verse como un fenómeno opuesto a la metalurgia extractiva. La mayoría de los metales se encuentran en la naturaleza en estado combinado, más estable, formando por ejemplo óxidos, sulfuros o carbonatos. A partir de estos compuestos, los metales puros se obtienen mediante procesos complejos realizados a altas temperaturas en atmósferas reductoras, procesos electroquímicos u otros, que normalmente requieren grandes aportes energéticos. Los metales así obtenidos, al quedar en contacto con el ambiente, tienden a volver a las condiciones iniciales de las cuales se les transformó para su utilización práctica. Desde el punto de vista de la química del proceso, los átomos metálicos se transforman en iones, cediendo sus electrones a un elemento no metálico (por ejemplo, el oxígeno). Sin embargo, no todos los metales presentan esta tendencia a reaccionar con el medio ambiente. En consecuencia, los materiales metálicos pueden clasificarse como ***metales nobles***, que son estables en su forma elemental (por ejemplo, el Hg, Ag, Pd, Pt y Au), o ***metales activos***, que son estables en forma combinada (por ejemplo, el Na, Ca, Al, Cr, Ti, Fe...).

Los fenómenos de corrosión son muy variados y pueden ser clasificados dependiendo de diversos criterios. Así, pueden clasificarse en función del medio corrosivo (corrosión atmosférica, corrosión por ácidos...), del tipo de ataque (uniforme, localizado, intergranular...), de las posibles acciones físicas involucradas también en el proceso (corrosión bajo tensiones, corrosión-fatiga...), o en función de los mecanismos de reacción (oxidación directa y corrosión electroquímica). De todas ellas, la más importante para conocer cómo se desarrolla el fenómeno es la distinción en función de los mecanismos de reacción involucrados. En la oxidación directa, el metal se combina con el medio mediante una reacción directa, en la cual los átomos del metal reaccionan químicamente con el medio agresivo, en un proceso que involucra a toda la superficie del cristal. En la corrosión electroquímica, el daño está producido por la acción de pilas electroquímicas en las que, en las zonas anódicas, se produce la disolución del metal.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 262 of 503.

La corrosión supone pérdidas económicas muy grandes, tanto directas, debidas a los costes de protección (aplicación de pinturas, recubrimientos metálicos como el plaqueado en aleaciones de aluminio o el galvanizado de aceros, procesos de tipo electroquímico como el anodizado del aluminio y sus aleaciones, protección catódica...), mantenimiento y sustitución de componentes metálicos inutilizados por la degradación ambiental, como indirectas (necesidad de sobredimensionamiento de componentes, pérdidas de eficiencia o contaminación, por ejemplo), lo que hace muy importante el estudio del proceso y los medios de protección.

8.1.1. Oxidación directa

En los procesos de oxidación directa se produce una reacción química directa entre dicho metal y el ambiente agresivo, en la que el metal pierde electrones, quedando cargado positivamente (esto significa que se combinará con un átomo no metálico, que queda cargado negativamente). Este mecanismo no requiere la presencia de un electrolito y la reacción se produce generalmente con un gas, habitualmente el oxígeno de la atmósfera (formándose como resultado un óxido), pero también puede producirse con otras sustancias, como el azufre (dando lugar, en este caso, a la formación de sulfuros). El daño producido en la oxidación directa afecta a toda la superficie metálica de manera similar, de forma generalizada. Como no requiere electrolito, es el fenómeno principal que se produce en metales sometidos a la acción de gases a temperatura elevada (cuando no es posible que se condense sobre el material humedad u otro tipo de capa acuosa), por lo que la oxidación directa también se conoce como *corrosión seca* o *corrosión a alta temperatura*, sin que esto signifique, por supuesto, que no pueda producirse a bajas temperaturas.

La «*oxidación*» se define como una pérdida o cesión de electrones, lo que implica que existe otra sustancia que los recibe, mediante su «*reducción*». Las reacciones que tienen lugar en el proceso, denominando M al elemento metálico, serían las siguientes:

$$\begin{array}{ll} \text{Oxidación:} & M \rightarrow M^{+n} + ne^- \\ \text{Reducción:} & O + 2e^- \rightarrow O^{-2} \\ \hline \text{Reacción química:} & 2M + (n/2)\,O_2 \rightarrow M_2O_n \end{array}$$

Esta reacción se produce en la superficie en contacto con el medio, donde se van a generar los productos de la reacción. Dichos productos de reacción, por ejemplo una capa de óxido, tienen que permitir la difusión, tanto de electrones como de iones, a su través, para que prosigan las reacciones químicas correspondientes. Dado que la difusión es un fenómeno térmicamente activado, la oxidación directa se favorece al aumentar la temperatura.

La fuerza impulsora de la reacción de oxidación es la disminución de energía libre que se produce en el paso del estado metálico al estado combinado, siendo una reacción espontánea ($\Delta G < 0$). Sin embargo, la formación de la primera capa de productos de corrosión, si es continua sobre la superficie del material, y no es volátil ni da lugar a la formación de una capa líquida, puede dificultar la ulterior entrada en contacto del oxígeno con el metal, constituyendo una protección para éste. Las capas de óxido que alcanzan un espesor estable y frenan el proceso de degradación del resto del metal, se denominan capas protectoras. Ejemplos característicos de este fenómeno son la oxidación del aluminio y del titanio.

8.1.1.a. Relación de Pilling-Bedworth

Las capas de óxido formadas en un material metálico pueden ser protectoras o no, dependiendo básicamente de su estructura y composición. En 1923 Pilling y Bedworth emitieron una teoría para predecir el comportamiento de las capas de óxido, basándose en la relación entre el volumen del óxido

http://fullengineeringbook.blogspot.com 263 of 503.

formado en el proceso y del metal consumido en la reacción. Supóngase una reacción de oxidación del tipo:

$$n\,M + n'\,O_2 \rightarrow M_nO_{2n'}$$

El volumen de metal consumido en dicha reacción de oxidación es:

$$V_M = n\frac{A}{d} \tag{8.1}$$

donde V_M es el volumen del metal consumido en la reacción de oxidación, n es el número de moles de metal consumidos para producir un mol de óxido, A el peso atómico del metal y d la densidad del metal. Por otra parte, el volumen del óxido producido en la oxidación es:

$$V_{ox} = \frac{M}{D} \tag{8.2}$$

donde V_{ox} es el volumen del óxido formado en la reacción de oxidación, M el peso molecular del óxido y D la densidad del óxido.

La relación de Pilling-Bedworth, R, se define como el cociente entre el volumen del óxido formado y el volumen del metal consumido en la reacción de oxidación. En la Tabla 8.1 se muestra el valor de R para diferentes metales puros.

$$R = \frac{V_{ox}}{V_M} = \frac{M \cdot d}{n \cdot D \cdot A} \tag{8.3}$$

En función de la relación de Pilling-Bedworth, se formarán capas de óxido con características diferentes:

- En el caso de metales con $R < 1$ ($V_{ox} < V_M$), el óxido formado no recubre totalmente la superficie del metal. Son *óxidos porosos no protectores*. Como la capa es porosa, no es necesario que haya difusión a través del óxido para que progrese la oxidación. En estos casos la oxidación directa prosigue de forma permanente y el espesor de la capa de óxido crece linealmente con el tiempo.
- Si $R > 1$ ($V_{ox} > V_M$), la capa de óxido recubre la superficie metálica por completo, pudiéndose formar capas de óxido protector. La protección dependerá de las características del óxido.

Tabla 8.1. Relación de Pilling-Bedworth para algunos metales.

Metal	Óxido	R	Metal	Óxido	R
K	K_2O	0,45	Be	BeO	1,68
Na	Na_2O	0,57	Ti	TiO_2	1,76
Ca	CaO	0,64	Si	SiO_2	1,88
Mg	MgO	0,81	Cr	Cr_2O_3	2,07
Al	Al_2O_3	1,28	Fe	Fe_2O_3	2,14
Pb	PbO	1,40	V	V_2O_3	3,18
Ni	NiO	1,52	W	WO_3	3,35
Cu	Cu_2O	1,64	Mo	MoO_3	3,40

Así, si la estructura de la capa es tal que permite la difusión de reactantes (oxígeno, iones) a través de la misma, el espesor de la capa de óxido crece de forma parabólica con el tiempo. Sin embargo, si la capa de óxido tiene una estructura que impida la difusión del oxígeno o del metal, el espesor de la capa de óxido crece asintóticamente con el tiempo, alcanzando un espesor máximo que se mantiene estable e inhibe la reacción (mientras no se modifique la temperatura de trabajo). En esta situación se dice que el metal se ha pasivado. Este es el caso más deseable para los metales de interés tecnológico.

- Si $R \gg 1$ ($V_{ox} \gg V_M$, típicamente $R > 3$), el óxido formado es excesivamente voluminoso y suele perder el carácter protector debido a las tensiones internas que se generan en la capa de óxido por el gran aumento de volumen, descascarillándose dicha capa. Si la capa de óxido se desprende, el proceso de degradación del material no se detiene, sino que continúa con el tiempo.

8.1.1.b. Cinética de la oxidación

La ***velocidad de oxidación*** puede definirse como la variación del espesor de la capa de óxido en función del tiempo, o como la variación del peso de la capa de óxido por unidad de área, en función del tiempo. En la Figura 8.1 se muestra la ganancia en peso de la capa de óxido en función del tiempo, lo que proporciona una representación gráfica para las diferentes *leyes de oxidación*: lineal, parabólica, y asintótica.

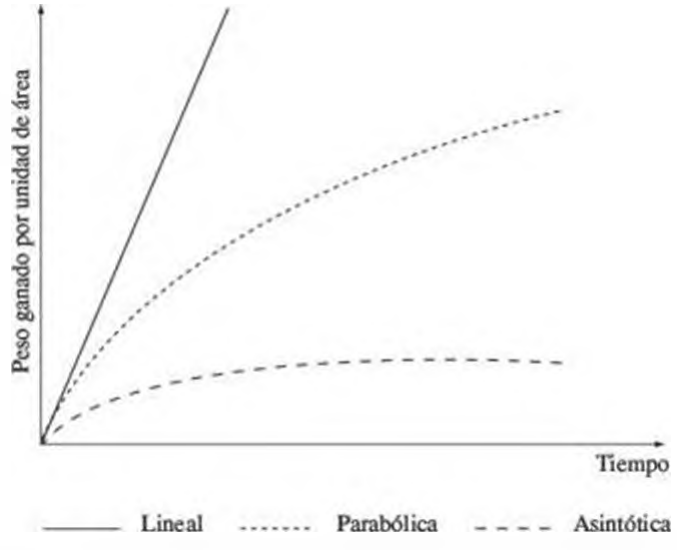


Figura 8.1. Leyes de oxidación.

Como ya se ha indicado, la ley rectilínea o lineal se produce en metales que forman capas de óxido con una relación de Pilling-Bedworth $R < 1$, en la que la presencia de poros hace la capa permeable al oxígeno y permite que éste llegue hasta el metal. Las leyes parabólicas o asintóticas son características de los metales de interés tecnológico más importantes en el rango de temperaturas de uso, y se obtienen con relaciones $R > 1$. Las leyes asintóticas suelen corresponder a capas de óxido más delgadas y normalmente dan lugar a tiempos de vida en servicio más largos. En cualquier caso, no hay que perder de vista que existen diferentes factores de los que depende la ley de corrosión, como por ejemplo la red cristalina y las propiedades mecánicas del metal y de los óxidos formados, la atmósfera a la que se expone el metal, o la temperatura de servicio.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 265 of 503.

8.1.2. Corrosión electroquímica

La corrosión electroquímica se desarrolla en presencia de un electrolito, por lo que también se denomina *corrosión acuosa* o *corrosión húmeda*. El electrolito más habitual es el agua, con diferentes composiciones (diferente grado de acidez e iones en disolución). La degradación no es homogénea en toda la superficie del metal, sino que la corrosión se localiza en determinadas zonas sobre la superficie de la pieza. La corrosión electroquímica es la que rige la mayoría de los procesos corrosivos a baja temperatura.

8.1.2.a. Descripción del proceso

En la corrosión electroquímica se generan pilas eléctricas entre zonas de la superficie del metal no exactamente iguales (por ejemplo, cuando hay contacto entre metales distintos, o zonas con distinta actividad en la superficie del metal, como pueden ser dos regiones de composición diferente). Van a existir, por tanto, zonas anódicas y zonas catódicas. En las regiones anódicas el metal experimenta una reacción de oxidación, formándose cationes metálicos y desprendiéndose electrones (por tanto, en las zonas anódicas se produce la disolución del metal). Los cationes formados pueden ser solubles y pasar al electrolito, produciéndose la degradación del metal. Los electrones desprendidos circulan a través del metal (conductor) desde las zonas anódicas hasta las zonas catódicas de la superficie, donde se produce una reacción de reducción, en la que se consumen electrones. El metal catódico permanece relativamente inmune. La reacción de oxidación y la de reducción tienen que producirse al mismo tiempo y con idéntica velocidad global para evitar la acumulación de carga eléctrica en el metal.

La reacción anódica consiste, por tanto, en la disolución del metal que se corroe:

$$M \rightarrow M^{+n} + ne^-$$

En la zona catódica pueden producirse diferentes reacciones acopladas a la reacción anódica. La más común es aquella en la que los iones hidroxilos (OH^-) pasan al medio y se disuelven en él. Se produce en zonas bastante oxigenadas:

$$2H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$

En el caso de un metal inmerso en un medio ácido (rico en cationes de hidrógeno), los H^+ capturan los electrones procedentes de la disolución del metal, reduciéndose y desprendiéndose H_2 en forma gaseosa. Además, en presencia de oxígeno, el H_2 puede reaccionar con el oxígeno disuelto en el agua y formar OH^-.

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

En medio acuoso, también es común que se produzca la reducción del oxígeno, según la reacción:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$$

Por otra parte, si la reacción de reducción fuera $M^{+n} + ne^- \rightarrow M$, el balance daría una corrosión efectiva nula (con $\Delta G = 0$, en una situación de equilibrio). Es decir, la velocidad de la reacción en ambos sentidos sería la misma y, en consecuencia, el efecto sería similar a una redistribución del metal (es el caso del Au). Pero en la mayoría de los metales no se verifica esta reacción de reducción acoplada a la anódica.

Finalmente, en función de las sustancias presentes en el medio acuoso, pueden producirse también otro tipo de reacciones de reducción, como por ejemplo:

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

$$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$$

$$NO^{1-} + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 266 of 503.

En la Figura 8.2 se muestra una pila de corrosión electroquímica típica, con las reacciones de oxidación y reducción más comunes.

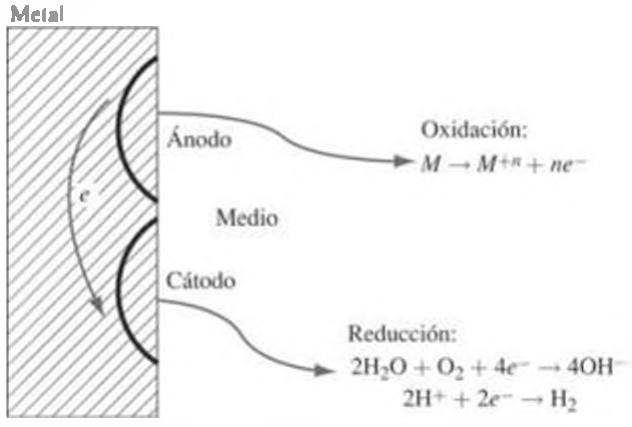


Figura 8.2. Pila de corrosión electroquímica. En el ánodo se produce una reacción de oxidación y el metal cede electrones. El cátodo recibe los electrodos liberados por el ánodo, reduciéndose.

Un caso interesante y muy ilustrativo del proceso de corrosión de un metal, que muestra cómo se produce el daño y la degradación del material, es el del hierro. En presencia de la humedad ambiente, el hierro actúa como ánodo, oxidándose (liberando electrones) pasando a ion Fe^{2+} y entrando en solución. Los electrones liberados se desplazan, por conducción a través del metal, hasta el cátodo, donde reaccionan con el agua y el oxígeno de la atmósfera, desprendiéndose iones OH^-. Estos iones hidroxilo, generados en el cátodo, reaccionan con los iones Fe^{2+} del ánodo para dar lugar a hidróxido ferroso. Finalmente, en presencia de oxígeno, el hidróxido ferroso se oxida, formándose un óxido férrico hidratado, que constituye lo que se conoce como herrumbre, depositándose sobre la pieza metálica, que con el tiempo irá transformándose y destruyéndose. En la Figura 8.3 se muestra un esquema del proceso. Las reacciones que describen este proceso global serían las siguientes:

$$2Fe \rightarrow 2Fe^{2+} + 4e^-$$
$$2H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$
$$2Fe^{2+} + 4OH^- \rightarrow 2Fe(OH)_2$$
$$2Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 \cdot H_2O$$

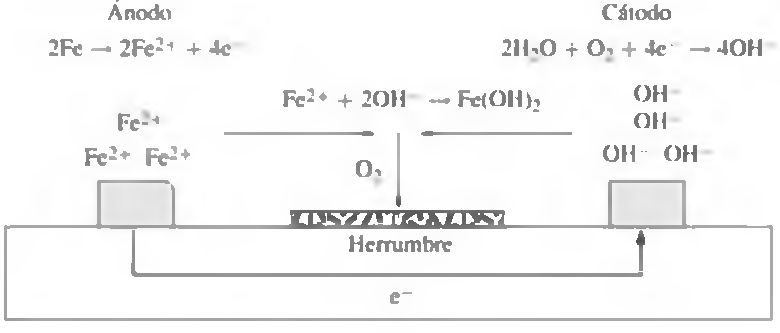


Figura 8.3. Esquema del proceso del corrosión del hierro puro.

La corrosión electroquímica se produce en los metales por ser conductores, por lo que en aquellos metales con baja conductividad no se favorece el proceso de corrosión.

8.1.2.b. Potenciales electroquímicos

El origen de la existencia de zonas anódicas y catódicas está en la diferencia de potencial electroquímico entre distintas regiones del material. El potencial de equilibrio de un elemento metálico se define como el potencial que resulta del equilibrio dinámico de la reacción reversible $M \leftrightarrow M^{+n} + ne^-$ (es decir, del equilibrio entre la tendencia del metal para ionizarse y pasar a la solución, y la de los cationes a depositarse sobre el metal). Por otra parte, el potencial normal de electrodo se determina a partir de una semipila de $2H^+/H_2$ en unas condiciones estándar (cuyo potencial se hace igual a cero, de forma arbitraria, en la escala de potenciales) y otra del metal en una solución de sus iones M^{n+}/M. Determinando los potenciales de electrodo, pueden clasificarse los metales de menor a mayor actividad. Los metales con un potencial más negativo tienden a actuar como ánodo, atacándose. Situar en contacto, en un cierto medio, dos metales con diferente potencial electroquímico implica, por tanto, que el más electronegativo se corroe, mientras el más electropositivo actúa como cátodo y no sufre daño ambiental. En la Tabla 8.2 se muestran algunos potenciales normales de electrodo para diversos metales, en la que puede verse que el oro y el cesio ocupan extremos opuestos en la serie de potenciales, siendo el oro, por tanto, un metal noble, mientras que el cesio sufrirá corrosión en presencia de cualquier otro metal en contacto con él. En cualquier caso, estos valores se pueden ver modificados en función del medio y las condiciones concretas de servicio.

Tabla 8.2. Serie de potenciales de electrodo para diferentes metales. Los metales con potenciales negativos tienen una alta tendencia a disolverse.

Media reacción	Potencial (V)	Media reacción	Potencial (V)
$Cs^+(aq) + e^- \rightarrow Cs(s)$	−2,92	$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn(s)$	−0,13
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ca(s)$	−2,76	$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Pb(s)$	−0,13
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mg(s)$	−2,38	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0,00
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Al(s)$	−1,68	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0,34
$Ti^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ti(s)$	−1,63	$Cu^+(aq) + e^- \rightarrow Cu(s)$	+0,52
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	−0,76	$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0,80
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Cr(s)$	−0,74	$Hg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Hg$	+0,85
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$	−0,44	$Au^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Au(s)$	+1,52
$Co^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Co(s)$	−0,28	$Au^+(aq) + e^- \rightarrow Au(s)$	+1,83
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	−0,25		

8.1.2.c. Papel de las heterogeneidades en la corrosión electroquímica

El carácter anódico puede adquirirse por la presencia de heterogeneidades. Estas heterogeneidades crean diferencias de potencial electroquímico entre diferentes puntos de la superficie metálica, dando lugar a zonas anódicas y catódicas, lo que genera una pila de corrosión que conduce a la disolución de las zonas anódicas. Las heterogeneidades pueden tener su origen en el propio metal o en el medio en contacto con él.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 268 of 503.

Entre las **heterogeneidades en el metal**, hay que destacar en primer lugar las *heterogeneidades composicionales*, bien por la existencia de distintas fases (partículas precipitadas, inclusiones...) o por presencia de segregación (concentración no uniforme de un aleante o impureza en el seno del metal), que dan zonas con distinto potencial electroquímico. Muchas inclusiones son de acción catódica, por lo que favorecen el ataque anódico del metal adyacente. También son importantes las *heterogeneidades estructurales*, relacionadas con la irregularidad en la distribución de los átomos, como puede ser la anisotropía de los granos cristalinos en policristales, la presencia de bordes de grano (que suelen ser más activos y propensos a actuar como ánodo, y más aún si por precipitación o segregación su composición química es distinta a la del resto del cristal), diferentes tamaños de grano, o la existencia de zonas con alta densidad de dislocaciones o con dislocaciones que afloran a la superficie. Las *heterogeneidades mecánicas* se deben a tensiones internas residuales (originadas por tratamientos térmicos o por deformación en frío localizada), puntos de concentración de tensiones y cualquier distribución de tensiones no uniforme. Las zonas con mayores tensiones tienden a actuar anódicamente. Finalmente, las *heterogeneidades superficiales* corresponden a faltas de uniformidad en la superficie, tales como la discontinuidad de películas o capas protectoras, la presencia de partículas o capas de contaminantes, arañazos, uniones bimetálicas (en estructuras formadas por metales diferentes directamente acoplados), etc.

Las **heterogeneidades provocadas por el medio** pueden tener su origen en diferencias de concentración salina, *composición del medio* (sobre todo si existen agentes especialmente corrosivos) o pH, o *diferencias en la concentración de oxígeno*, característica en las pilas de aireación diferencial. Además, en el caso de estructuras sometidas a la acción de un *fluido en movimiento*, las zonas de mayor movilidad del fluido tienden a tener un carácter anódico y las de menor movimiento carácter catódico, favoreciéndose la formación de una pila de corrosión.

Finalmente, incluso en materiales y medios altamente homogéneos, pueden aparecer inhomogeneidades si hay variación de ciertas condiciones físicas entre distintas zonas de la superficie. Así, cuando hay *diferencias de temperatura*, las zonas más calientes tienen mayor tendencia a comportarse con un carácter anódico. En otros casos el origen son las diferencias de potencial causadas por un campo eléctrico externo que actúa sobre el metal, en el caso de que se produzcan fugas de corriente (presencia de *corrientes locales o vagabundas*), lo que conduce a la formación de zonas anódicas y catódicas.

8.1.3. Tipos de corrosión

Los tipos de corrosión se pueden clasificar en función de la zona del material que resulta afectada por el proceso. Desde este punto de vista se puede distinguir entre corrosión generalizada y corrosión localizada. Sin embargo, debido a que la corrosión electroquímica tiende a atacar solo determinadas zonas, prácticamente la totalidad de los diferentes tipos de corrosión que pueden describirse corresponden a corrosión localizada. A continuación se hace una breve descripción de los principales tipos de corrosión.

8.1.3.a. Corrosión uniforme

La corrosión uniforme, o generalizada, es un proceso electroquímico que afecta a toda la superficie del metal de igual manera, es decir, toda la superficie sufre un proceso de deterioro muy similar. Se produce por la condensación de la humedad ambiental sobre la superficie del metal. Por ello, cuanto mayor sea la condensación y el tiempo de contacto (*tiempo de mojado*) con la superficie mayor será la velocidad de corrosión.

Hay diferentes ***factores que influyen*** en el modo en que se desarrolla la corrosión uniforme. Uno de ellos es la *temperatura*. A temperaturas por debajo de 60ºC existe oxígeno disuelto en la humedad condensada sobre la superficie del metal, por lo que en este rango la velocidad de corrosión aumenta

http://fullengineeringbook.blogspot.com 269 of 503.

al aumentar la temperatura. Por encima de 60ºC la posibilidad de condensación disminuye, disminuyendo a su vez la tendencia a la corrosión uniforme. Así pues, según aumenta la temperatura por encima de ese valor, disminuye la velocidad de corrosión. En cuanto a las condiciones climáticas, es evidente que un aumento en la *humedad relativa* supone un incremento de la velocidad de corrosión. Por otra parte, la lluvia, generalmente, reduce la velocidad de corrosión (salvo el caso de la lluvia ácida por su composición en iones), ya que supone un lavado de las superficies eliminando iones que favorecen el proceso de corrosión. Desde el punto de vista de la corrosión son más dañinos los ciclos de secado y mojado por condensación alternativos, ya que se produce un aumento en la concentración de iones perjudiciales. La *forma de la superficie* también es importante, ya que puede determinar el tiempo de humectación de la misma, siendo más fácil la condensación de la humedad ambiental en las superficies cóncavas que en las convexas. Respecto a la *condición superficial* del material, el tiempo de humectación aumenta en superficies porosas o rugosas (por poder permanecer la humedad condensada en esas zonas más tiempo sin evaporarse), lo que supone un aumento de la corrosión. También influye significativamente el *tipo de atmósfera*. Las atmósferas se clasifican según su composición en atmósfera rural, urbana, industrial y marina. Cuanto mayor sea la concentración en iones de estas atmósferas mayor será la tendencia a la corrosión de los metales. La atmósfera industrial puede contener sulfuros, fosfatos, y sulfatos, mientras que la atmósfera marina es rica en cloruros. Por último, son muy negativos los *contaminantes catalizadores* (por ejemplo, la presencia de ácidos puede deberse a ciertos óxidos superficiales, como es el caso $SO_2 \rightarrow SO_4H_2$). También es el caso de partículas de polvo que crean ácidos a partir de sulfuros, generando pH bajos.

8.1.3.b. Corrosión localizada

Los procesos de corrosión localizada tienen en común que ésta se produce preferentemente en determinadas zonas. Los tipos de corrosión localizada más destacables son la corrosión galvánica, por aireación diferencial, por picaduras, intercristalina, bajo tensiones, bacteriológica y la corrosión-erosión.

Corrosión galvánica

Este tipo de corrosión tiene lugar cuando se dan simultáneamente las siguientes condiciones: contacto eléctrico de materiales con potenciales electroquímicos diferentes y presencia de un electrolito común (o puente salino). Se produce un fenómeno de corrosión acelerado, dado que el material con carácter anódico se corroe a mayor velocidad que si estuviese en dicho electrolito de forma aislada. A este fenómeno se le denomina *acoplamiento galvánico*. El metal con carácter catódico, sin embargo, reduce la velocidad de corrosión comparada con su comportamiento aislado en presencia de dicho electrolito. Esta circunstancia puede aprovecharse para proteger un material poniéndolo en contacto con otro que tenga carácter anódico frente a él, y que actúa como ánodo de sacrificio. Esto permite proteger, por ejemplo, al hierro y sus aleaciones mediante la utilización de ánodos de sacrificio de zinc o magnesio. Sin embargo, en diseños en los que la selección del material es errónea, el resultado es catastrófico (por ejemplo, aluminio en contacto con elementos de acero en atmósfera marina, Figura 8.4).

Los factores de los que depende la corrosión galvánica están relacionados principalmente con el diseño. Dado que la velocidad de corrosión es función de la densidad de corriente existente, dicha velocidad de corrosión y el fallo del sistema se favorecen con la existencia de altas diferencias de potencial entre metales en contacto, los medios agresivos, o la relación geométrica entre superficies (si las superficies catódicas son muy grandes en comparación con las áreas anódicas, la gran demanda de electrones por parte de las zonas catódicas conduce a una rápida corrosión de la zona anódica; esta situación es típica de superficies atornilladas o remachadas).

http://fullengineeringbook.blogspot.com 270 of 503.

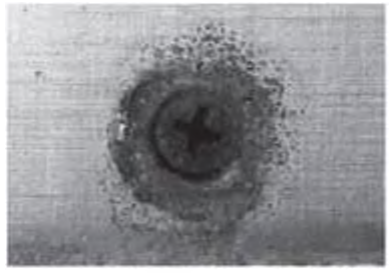


Figura 8.4. Corrosión galvánica en la unión de chapas de aluminio con tornillos de acero.

Corrosión por aireación diferencial

También se denomina corrosión en resquicios o corrosión en hendiduras (*crevice corrosion*). La existencia de una zona del componente metálico donde la renovación del líquido es difícil puede hacer que la concentración en el electrolito de la sustancia responsable de la reacción catódica (normalmente, oxígeno), sea menor en esos resquicios que en el resto del material. Esta falta de renovación del electrolito produce una pila de aireación diferencial, puesto que en las zonas con mayor concentración de oxígeno tiende a producirse una reacción catódica, mientras las zonas empobrecidas en oxígeno tienen carácter anódico respecto al resto, produciéndose en ellas la disolución del metal. Por tanto, se produce un acoplamiento galvánico debido a la existencia de dos potenciales diferentes, aunque se trate del mismo material, es decir, que el proceso de corrosión se debe a una variación en la composición del electrolito (provocada por la ausencia de oxígeno disuelto), no del metal. Además, el área de la zona anódica es mucho más pequeña que la catódica, por lo que su velocidad de corrosión crece mucho.

La existencia de estas zonas susceptibles de sufrir corrosión por aireación diferencial puede deberse a cuestiones de diseño (solapes, taladros, ranuras, grietas...) o una mala limpieza (por ejemplo, salpicaduras de pintura o soldadura). Ejemplos típicos de zonas donde puede presentarse el problema son las uniones remachadas o mediante tuercas, tornillos o arandelas (Figura 8.5).

Figura 8.5. Corrosión por aireación diferencial producida en un sistema de unión de acero inoxidable 304 en agua de mar. (Fuente: b) *ASM Handbook* (Vol. 13 Corrosion), 9.ª ed., ASM International).

8.1.3.c. Corrosión por picaduras

La corrosión por picaduras (*pitting corrosion*) es un tipo de corrosión localizada que se concentra en zonas muy reducidas. Es típica de materiales que son capaces de pasivarse, como el aluminio, el titanio o los aceros inoxidables, y se produce al romperse localmente la capa de óxido protectora. Estas

http://fullengineeringbook.blogspot.com 271 of 503.

zonas desprotegidas de la capa de óxido se comportan como ánodos frente al resto en presencia de un ambiente agresivo. Cuando se inicia la picadura, se dificulta el acceso del medio al interior de la misma, lo que produce una acidificación. La reacción anódica está muy localizada en pequeños puntos de la pieza, mientras que la reacción catódica tiene lugar en toda la superficie, lo que puede conducir a un proceso corrosivo muy rápido. La peligrosidad de este tipo de corrosión no es la pérdida de peso de material producida, ya que es pequeña respecto al total del componente, sino su carácter localizado y direccional. Por ello, aunque la cantidad de material atacado no sea muy grande, el daño producido sí puede serlo, por ejemplo, cuando se trate de componentes destinados a contener fluidos, ya que existe riesgo de perforación (caso de fugas en tuberías de conducción de gases o líquidos) o en estructuras sometidas a fatiga, donde la picadura de corrosión supone un punto de concentración de tensiones en superficie muy favorable para el desarrollo de grietas de fatiga.

La picadura se genera cuando los iones agresivos se adhieren a la capa pasiva, desplazando al oxígeno del óxido existente y degradando la capa protectora. Parece existir un potencial crítico en el metal por debajo del cual el fenómeno no tiene lugar. Los puntos de la superficie con mayor riesgo para la generación de picaduras son los bordes de grano, las dislocaciones emergentes, las inclusiones (óxidos, sulfuros, etc.), zonas con segregación, o partículas de cualquier tipo que contaminen la superficie.

Si en el medio hay presencia de cloruros, el problema se agrava, ya que se genera un menor pH del electrolito en la zona de la picadura, acelerando la corrosión localizada. Los pH pueden alcanzar valores de 1,0 o 1,5 en la superficie del metal, produciéndose una acidificación del fondo de la picadura lo que facilita la corrosión en dicha zona direccionalmente. La reacción que se produce es del tipo:

$$M^{+n} + n\mathrm{Cl}^- + n\mathrm{H_2O} \rightarrow M(\mathrm{OH})_n + n\mathrm{HCl}$$

En la Figura 8.6 se muestra un ejemplo del proceso autocatalítico de crecimiento de una picadura de corrosión para un acero inoxidable en un ambiente con NaCl. La rápida disolución de la capa pasiva en la picadura provoca una reducción de oxígeno en las zonas de la superficie adyacentes, aumentando la diferencia de acidez entre las zonas anódica y catódica a medida que progresa el proceso.

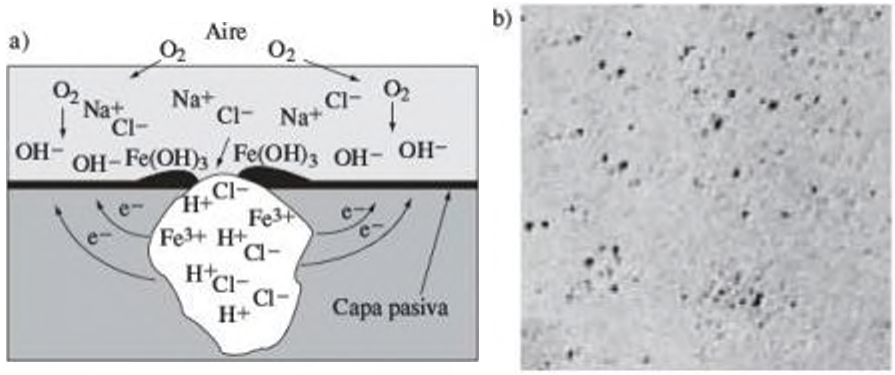


Figura 8.6. Corrosión por picaduras en un acero inoxidable. a) Esquema del proceso corrosivo; b) aspecto de la superficie de una pieza con picaduras de corrosión. (Fuente: b) *ASM Handbook*, 9.ª ed., ASM International).

8.1.3.d. Corrosión intergranular o intercristalina

Se trata de un tipo de corrosión que afecta a los bordes de grano de la estructura. Los bordes de grano son más propensos a disolverse anódicamente que el resto del material, debido a la mayor distorsión existente y su mayor energía asociada.

Existen, además, toda una serie de fenómenos, que dependen del tipo de aleación concreta, que pueden favorecer la corrosión localizada en la zona de los bordes de grano, mediante distintos mecanismos. Uno de ellos es la precipitación de determinadas fases en borde de grano, lo cual empobrece en elementos de aleación las zonas adyacentes, generando diferencias en potencial electroquímico entre dichas zonas. En este supuesto, se pueden presentar dos situaciones, o bien que la fase formada en borde de grano sea más reactiva (anódica) que el grano, en cuyo caso la corrosión se produce por disolución en estas zonas, o bien que la fase en borde de grano sea más noble (catódica), con lo que la corrosión afecta a las zonas inmediatamente adyacentes al borde de grano.

Este tipo de corrosión supone poca pérdida de peso y tiempos de proceso relativamente bajos, y produce una disminución de la sección resistente de las piezas, lo que conlleva un debilitamiento de las mismas. Los componentes pueden perder su integridad estructural, incluso en materiales que inicialmente eran resistentes a la corrosión. En la Figura 8.7 se muestra una micrografía típica tomada sobre una sección transversal de una aleación de aluminio que ha sufrido corrosión intergranular.

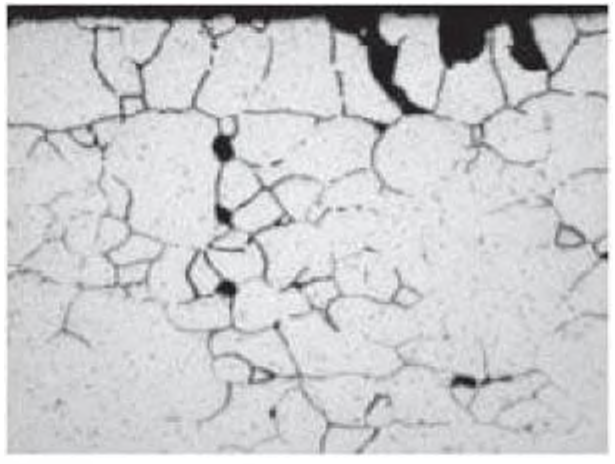


Figura 8.7. Corrosión intergranular en una aleación de aluminio.

Ejemplos de materiales sensibles a este tipo de corrosión son los aceros inoxidables austeníticos y ferríticos, o las aleaciones de aluminio que han sufrido quemado durante el tratamiento térmico, como se comentará en el Capítulo 9, apartado 9.2.2.c.

8.1.3.e. Corrosión por exfoliación

La corrosión por exfoliación es característica de materiales con una microestructura muy direccional, en la que los granos cristalinos se hallan aplastados y alargados en una dirección, de forma que el espesor de dichos granos es muy inferior a la longitud y anchura característica de los mismos. Esta situación es muy común en el caso de materiales metálicos sometidos a procesos de deformación plástica en frío como la forja o la laminación.

Si en un material con este tipo de estructura, hay además en los bordes de grano segundas fases, impurezas u otro tipo de inhomogeneidades que favorezcan la corrosión intercristalina, el proceso corrosivo progresará de forma paralela a la superficie del material y la formación de productos de corrosión voluminosos (por ejemplo, hidróxidos en aleaciones de aluminio), provocará la aparición de tensiones y la separación de los granos cristalinos por capas, formándose unas láminas o escamas características de este proceso (Figura 8.8). Estas láminas se irán desprendiendo y el material perderá gradualmente su continuidad estructural.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 273 of 503.

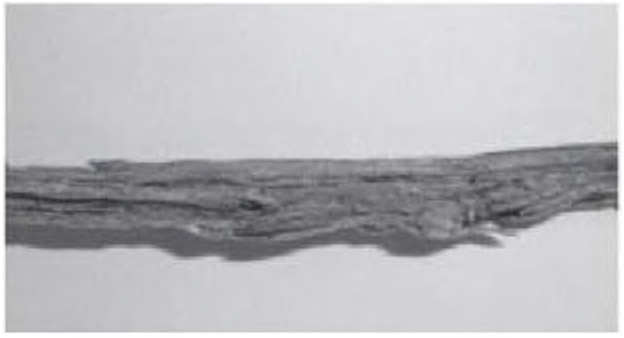


Figura 8.8. Corrosión por exfoliación en una aleación de aluminio laminada.

8.1.3.f. Corrosión bajo tensiones

La corrosión bajo tensiones (*Stress Corrosion Cracking*, SCC), se produce cuando se dan simultáneamente tres factores: la presencia de un medio agresivo (específico para cada material), una tensión de tracción suficiente (residual o aplicada externamente, y que puede ser muy inferior al límite elástico) y un material susceptible a este tipo de corrosión. La acción combinada de la tensión y el medio corrosivo favorece la formación y/o crecimiento de grietas (frecuentemente, ramificadas). La supresión de cualquiera de esos dos factores, evita la nucleación de grietas o detiene la propagación de las ya formadas.

Para que el fenómeno tenga lugar, es preciso que el factor de intensidad de tensiones en la zona de la grieta sea superior a un valor mínimo o umbral, K_{ISCC} (que depende del material, de la geometría y de las cargas aplicadas). A continuación, mientras se mantengan las condiciones que favorecen el daño, las grietas progresarán a una velocidad dada hasta alcanzar el valor máximo admisible del factor de intensidad de tensiones para ese material, es decir, su tenacidad de fractura K_{IC}, momento en el que se producirá la rotura catastrófica del componente. En la Figura 8.9 se muestra la velocidad de propagación de grietas (siendo a el tamaño instantáneo de la grieta) en función del factor de intensidad de tensiones, en la que puede apreciarse que no hay propagación por debajo de un nivel umbral. Cómo progrese después la grieta depende de las condiciones específicas del proceso.

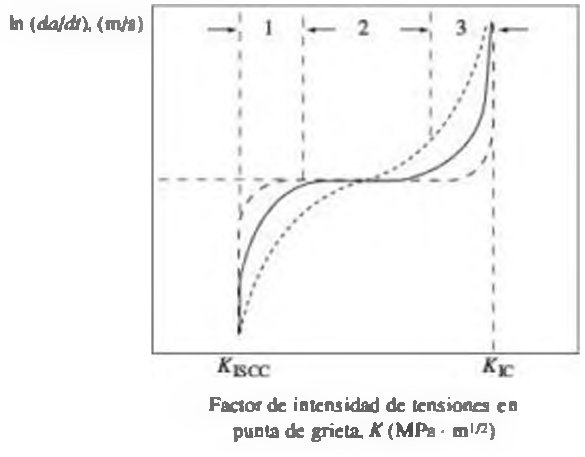


Figura 8.9. Velocidad de propagación de grietas de corrosión bajo tensiones en función del factor de intensidad de tensiones en punta de grieta, K.

Existe una serie de factores adicionales que influyen en la corrosión bajo tensiones. En primer lugar, la existencia de una capa de óxido superficial, que en el caso de ser continua debe romperse para que se inicie el proceso (por ello, la corrosión bajo tensiones solo se produce en medios específicos). La temperatura también aumenta la velocidad del proceso de corrosión bajo tensiones. En la Figura 8.10 puede verse una micrografía correspondiente a un acero inoxidable que ha sufrido corrosión bajo tensiones.

Figura 8.10. Corrosión bajo tensiones en un acero inoxidable. Nótese la presencia de grietas ramificadas características del proceso.

8.1.3.g. Corrosión microbiológica

La corrosión microbiológica hace referencia a fenómenos de corrosión electroquímica que tienen lugar en presencia de microorganismos. Puede suponer el 50 % de los casos de corrosión en sistemas enterrados. Los microorganismos pueden ser bacterias acrobias y anaerobias, hongos o microalgas.

Existen dos mecanismos por los que la presencia de estos microorganismos pueden acelerar la corrosión. En primer lugar, la *producción de biopelículas* por parte de microorganismos que crecen en las superficies metálicas formando colonias. La presencia de estos microorganismos entre la superficie metálica y el medio puede generar cambios en dicha interfase, modificando las condiciones de la entrecara y acelerando el proceso de corrosión electroquímica. En segundo lugar, los microorganismos pueden modificar la composición del electrolito, acidificándolo, debido a determinadas reacciones metabólicas en presencia de humedad, lo cual también acelera los procesos de corrosión.

La corrosión microbiológica puede desarrollarse en circuitos de refrigeración o tanques de almacenamiento de combustible (lo que puede suponer un problema, por ejemplo, en estructuras aeronáuticas). La mayoría de los metales y sus aleaciones son susceptibles de sufrir este proceso, entre ellos el acero y el aluminio y sus aleaciones.

8.1.3.h. Corrosión asistida por fenómenos mecánicos

Se incluyen en este grupo aquellos procesos en los que, además de la corrosión, existe degradación o pérdida de material debida a fenómenos mecánicos. Entre ellos están la corrosión-erosión, la corrosión-fricción (*fretting corrosion*), la corrosión-fatiga y la corrosión-cavitación.

La ***corrosión-erosión*** se produce cuando un líquido en movimiento (en régimen laminar o turbulento), en contacto con la pieza metálica, contiene partículas en suspensión. Estas partículas tienen un efecto erosivo sobre el material, ya que rompen la película de óxido protectora en caso de que exista

http://fullengineeringbook.blogspot.com 275 of 503.

(con lo que el metal expuesto actúa como ánodo frente al resto de la superficie) y arrastran los productos de corrosión formados La velocidad de corrosión depende de la composición del líquido y de su velocidad.

La ***corrosión-fricción*** (*fretting corrosion*) es un proceso combinado de desgaste y corrosión en el que se produce pérdida de material en superficies en contacto con movimiento relativo. El desgaste de la capa de óxido produce el desprendimiento de finas partículas de óxido que quedan atrapadas entre las superficies en movimiento relativo, actuando como un abrasivo. El daño puede ser serio y catastrófico. Se produce en cualquier pieza sometida a vibraciones. Un ejemplo típico tiene lugar en el caso de los álabes de turbinas de gas, en los que puede producirse corrosión-fricción en la zona de unión de la raíz o talón del álabe al disco.

La ***corrosión-fatiga*** se pone de manifiesto en materiales sometidos a tensiones repetidas o cíclicas, en presencia de un medio ambiente agresivo, cuya interacción acelera la rotura del material. Se puede producir en cualquier medio corrosivo e incluso con tensiones muy pequeñas.

En la ***corrosión-cavitación*** las burbujas de vapor que pueden producirse en el seno de un líquido impactan sobre la superficie metálica y pueden llegar a implosionar cuando la presión en el líquido es superior a la presión de vapor. Estas implosiones provocan fuertes impactos del líquido sobre el metal, que pueden romper la capa protectora formando hendiduras y generando daños progresivos sobre la superficie metálica.

Figura 8.11. Daño por cavitación en un propulsor de bomba de aluminio moldeado.

8.1.4. Acciones contra la corrosión

Existen toda una serie de ***acciones genéricas*** para evitar o paliar los efectos negativos de la corrosión. Una solución factible en ocasiones puede ser la sustitución del material atacado por otro de mayor resistencia al medio de trabajo. En ocasiones, la modificación de la composición química del material puede conducir a la formación de capas de óxido protectoras en contacto con la atmósfera, induciendo la pasivación del material y retrasando el daño por corrosión. La protección mediante pinturas o recubrimientos metálicos (o con metales más nobles o con aleaciones que actúen como ánodos de sacrificio) es también una opción corriente, como también lo es el aumento artificial del espesor de las capas de óxido protectoras en el caso de metales que se pasivan (por ejemplo, el anodizado de aleaciones de aluminio). En otras ocasiones la solución consiste en estimar el tiempo de vida útil de la pieza sometida a corrosión y calcular el sobredimensionamiento necesario para su permanencia en servicio durante un tiempo dado; pasado este tiempo, la pieza se sustituye por una nueva.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 276 of 503.

También pueden considerarse ***acciones específicas*** en función del tipo de degradación que va a sufrir el componente. La corrosión por aireación diferencial puede reducirse optimizando el diseño de los componentes y de los sistemas de circulación de fluidos, para evitar zonas de movimiento nulo del fluido o de posible concentración de líquido que impida su renovación. La corrosión intergranular en materiales como los aceros inoxidables o las aleaciones de aluminio susceptibles a este tipo de ataque puede reducirse mediante un tratamiento térmico adecuado. Entre las medidas de protección contra la corrosión microbiológica están el recubrimiento superficial mediante pinturas que impidan la formación de colonias o el uso de biocidas. El efecto de la cavitación puede reducirse mediante un adecuado diseño que evite la formación de burbujas sobre el metal o el empleo de materiales duros con una superficie lo más lisa posible que limite el efecto de las implosiones cuando la generación de burbujas no pueda evitarse. La corrosión-fatiga puede limitarse mediante la adición de inhibidores o recubrimientos, En cuanto a la corrosión-fricción, una medida preventiva es el empleo de una lubricación adecuada que dificulte el contacto metal con metal e impida el acceso del oxígeno a la zona en rozamiento.

8.2. Fatiga

8.2.1. Generalidades

Se denomina ***fatiga*** al proceso mediante el cual un material, sometido a cargas variables y más o menos periódicas, puede romper al cabo de un determinado número de ciclos, sin deformación previa apreciable, y aun cuando las tensiones aplicadas sean inferiores a su límite elástico.

El ***proceso de fallo*** tiene lugar por creación de una grieta que irá creciendo con el tiempo de aplicación de las cargas, hasta que alcance un tamaño crítico y propague de forma catastrófica. La rotura final es instantánea. También es importante tener en cuenta que, para que se produzca el fallo, es preciso que existan tensiones locales de tracción, al menos durante una parte del ciclo de carga. Como se verá a continuación, la fatiga está asociada a procesos de deformación plástica a nivel local, aunque macroscópicamente, es frágil: el material rompe sin deformación plástica macroscópica apreciable, y con una absorción de energía en deformación plástica prácticamente nula.

Cuando una estructura está sometida a cargas de fatiga es necesario realizar un ***diseño adecuado*** teniendo en cuenta, por una parte, el material y proceso de obtención más apropiado, ya que no todos los materiales presentan el mismo comportamiento a fatiga (cada material posee una vida a fatiga diferente), ni se comporta igual una aleación de forja que una de moldeo. Además habrá que tener en mente cuestiones como la rugosidad superficial del material o la presencia de puntos de concentración de tensiones. Por otra parte, los métodos de inspección de materiales solo permiten detectar la presencia de grietas de un cierto tamaño, por lo que nunca podrá asegurarse la ausencia de grietas de tamaño inferior al nivel de sensibilidad del método de inspección. Esas grietas indetectables no tienen por qué ser peligrosas para el material, e incluso una vez que sean detectables, pueden crecer hasta alcanzar un tamaño crítico, momento en el que sí producirían el fallo del componente. Esto implica que en los materiales estructurales se va a asumir la presencia de grietas siempre y cuando no alcancen un tamaño, morfología o situación que comprometa la vida en servicio de la estructura. Si hay grietas preexistentes y se somete el material a fatiga, la grieta crecerá. Dicho crecimiento deberá ser controlado mediante revisiones periódicas que permitan desechar el componente cuando en su interior haya grietas de un tamaño muy cercano al crítico, pero no necesariamente antes. Esas revisiones periódicas suelen realizarse mediante técnicas de ensayos no destructivos.

En los procesos de fatiga un material puede estar sometido a distintos tipos de ***cargas variables***, ya sean cargas cíclicas (periódicas) o cargas aleatorias. En el caso de cargas cíclicas, cualquier ciclo de carga puede descomponerse en una carga media, de tracción o de compresión, a la que se le superpone

http://fullengineeringbook.blogspot.com 277 of 503.

una carga alternativa. Una vez determinadas las cargas o la tensión máxima y mínima de trabajo a las que va a estar sometido un material, se definen una serie de parámetros de carga que permiten estudiar matemática y empíricamente su comportamiento. En la Figura 8.12 se muestran dos tipos de distribuciones de tensión variable, una periódica y otra aleatoria, a las que puede estar sometido en servicio un material. Muchos componentes aeronáuticos, como pueden ser los diferentes elementos estructurales (fuselaje, estabilizadores o elementos sustentadores) o propulsivos (álabes del rotor o del estator del compresor o de la turbina de un turborreactor, o la propia cámara de combustión) pueden estar sometidos a cualquiera de esas condiciones de carga. De hecho, la fatiga aleatoria se conoce también como «fatiga aeronáutica» por ser característica de este tipo de estructuras y es muy difícil de modelizar, quedando lejos del alcance de este libro. Dentro de las distribuciones periódicas, las *distribuciones sinusoidales de carga*, como la de la Figura 8.12.a son muy comunes, y son las que suelen utilizarse para estudiar y caracterizar matemáticamente el proceso de fatiga. Para analizar la fatiga se definen una serie de parámetros como son la *tensión media* que actúa sobre el material, σ_m, la *tensión alternativa (o amplitud)*, σ_a, el *intervalo de tensiones*, σ_r, y el *cociente de tensiones*, R, que se obtienen del siguiente modo:

$$\sigma_m = \frac{\sigma_{máx} + \sigma_{mín}}{2}$$

$$\sigma_r = \sigma_{máx} - \sigma_{mín}$$

$$\sigma_a = \frac{\sigma_r}{2} = \frac{\sigma_{máx} - \sigma_{mín}}{2} \qquad (8.4)$$

$$R = \frac{\sigma_{mín}}{\sigma_{máx}}$$

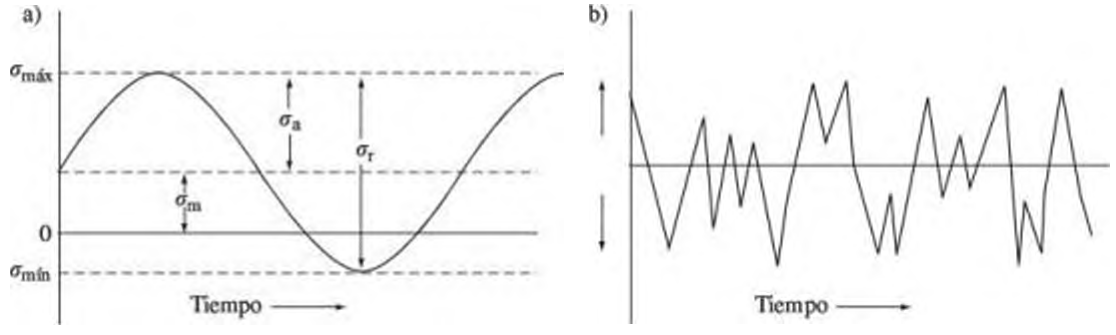


Figura 8.12. Cargas aplicadas en procesos de fatiga. a) Distribución periódica sinusoidal de cargas; b) distribución aleatoria.

8.2.2. Vida a fatiga y curvas *S-N*

Como ya se ha comentado, la fatiga es un problema tecnológico importante, por ejemplo, en el caso de las estructuras aeronáuticas, puesto que se hallan sometidas en muchos casos a cargas variables, por ejemplo, las alas y estabilizadores de los aviones, las palas de los helicópteros o multitud de componentes de los motores de reacción. Es importante determinar en estos casos cuál es el número de ciclos de carga, o el tiempo que un componente puede estar sometido a unas ciertas condiciones de servicio antes de suponer un peligro para la integridad de la aeronave o de cualquier otra estructura.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 278 of 503.

La ***vida a fatiga*** de un componente es el número de ciclos totales, N_f, que resiste el material hasta la rotura para un nivel de tensiones dado. Como la fatiga es un proceso de nucleación y crecimiento (o propagación), la vida del material depende del tiempo invertido en nuclear la grieta y del tiempo invertido en su propagación:

$$N_f = N_i + N_p \tag{8.5}$$

donde N_i es el *periodo de incubación*, es decir, el número de ciclos que tarda en nuclearse la grieta, y N_p es el *periodo de propagación*, a saber, el número de ciclos que es necesario aplicar hasta que una grieta, en su propagación, crezca alcanzando un tamaño crítico que provoque la rotura final instantánea.

Una forma de representar la vida a fatiga de un material son las ***curvas S-N*** (o ***curvas de Wöhler***), que muestran el número de ciclos para el fallo (rotura) de una probeta en función de la tensión cíclica aplicada. Generalmente, para el ensayo se emplean cargas sinusoidales con carga media nula, y se representa en el eje de ordenadas la amplitud de la tensión aplicada. Cuanto mayor es la tensión cíclica aplicada, menor es la vida a fatiga, como puede comprobarse en la Figura 8.13.a. Las curvas *S-N* se determinan mediante ensayos experimentales y los datos suelen llevar asociada una gran dispersión. Por ello, es preferible representar diferentes curvas en función de la probabilidad de fallo por fatiga para cada tensión alternativa aplicada (Figura 8.13.b).

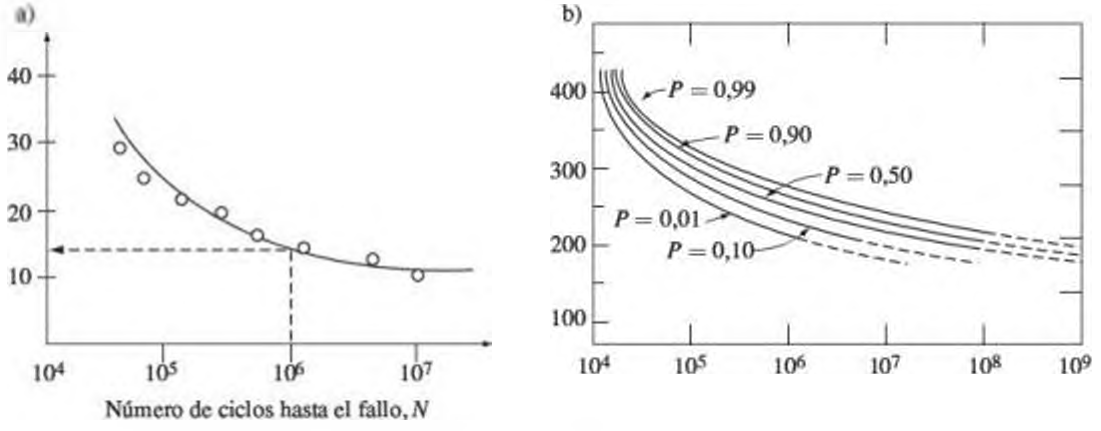


Figura 8.13. a) Curva *S-N* genérica; b) curvas *S-N* de probabilidad, *P*, de fallo por fatiga.

Las curvas *S-N* también pueden representarse de modo que, además del número de ciclos totales que soporta el material para un nivel de tensión dado, se muestren los ciclos de carga aplicados en cada una de las dos fases del proceso, iniciación y propagación de grieta, como se muestra en la Figura 8.14. De ese modo, para cada tensión alternativa aplicada, puede conocerse el número de ciclos invertido en cada una de las dos etapas.

Desde el punto de vista del número de ciclos que el componente soporta antes de que se produzca la rotura, pueden distinguirse dos tipos de fatiga. En primer lugar, la ***fatiga a altos ciclos*** (*High Cicle Fatigue*, HCF), que corresponde a vidas de fatiga $N_f > 10^4$ ciclos (por convención). Generalmente se produce con bajos niveles de tensión y la mayor parte de la vida se consume en el periodo de incubación (N_i es mucho mayor que N_p). En segundo lugar, la ***fatiga a bajos ciclos*** (*Low Cicle Fatigue*, LCF), cuando $N_f < 10^4$ ciclos. Normalmente se produce con altos niveles de tensión, y son importantes tanto la nucleación como la propagación de las grietas de fatiga.

Aparte de la vida a fatiga, el comportamiento de un material también puede caracterizarse mediante la ***resistencia a fatiga***, que se define como la máxima tensión, alternativa y simétrica, que puede

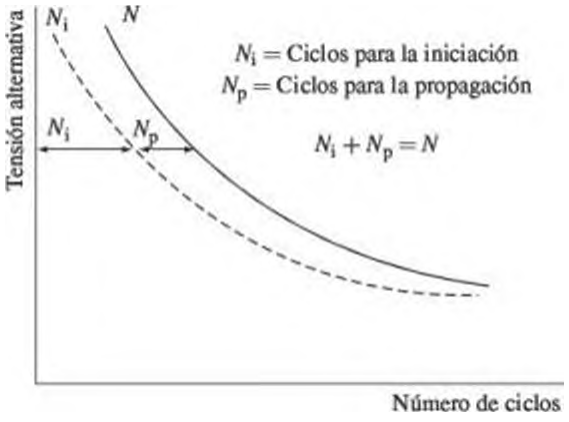


Figura 8.14. Curvas *S-N* mostrando el número de ciclos para la iniciación de la grieta y para la propagación de la misma hasta la rotura.

soportar el material, sin romper, en un determinado número de ciclos (fijado previamente). La resistencia a fatiga puede determinarse de forma sencilla a partir de las curvas *S-N* del material.

En algunos materiales, por ejemplo en los aceros, existe un nivel de tensión alternativa por debajo del cual el material nunca rompe por fatiga. La curva *S-N* se hace horizontal y se dice que el material presenta un ***límite de fatiga*** (Figura 8.15, caso A). En aceros, el límite de fatiga es del orden de 0,4 R_m (resistencia a tracción) para carga alternativa pura. En muchos metales no férreos, como Al, Cu o Mg, cualquier nivel de tensión lleva a rotura en un cierto número de ciclos, de modo que la curva *S-N* decrece continuamente y no presentan límite de fatiga (Figura 8.15, caso B). Por tanto, estos materiales se caracterizan mediante la vida a fatiga o la resistencia a fatiga (tensión para la que no rompe en N ciclos; en el aluminio suele tomarse como referencia un valor de $5 \cdot 10^8$ ciclos).

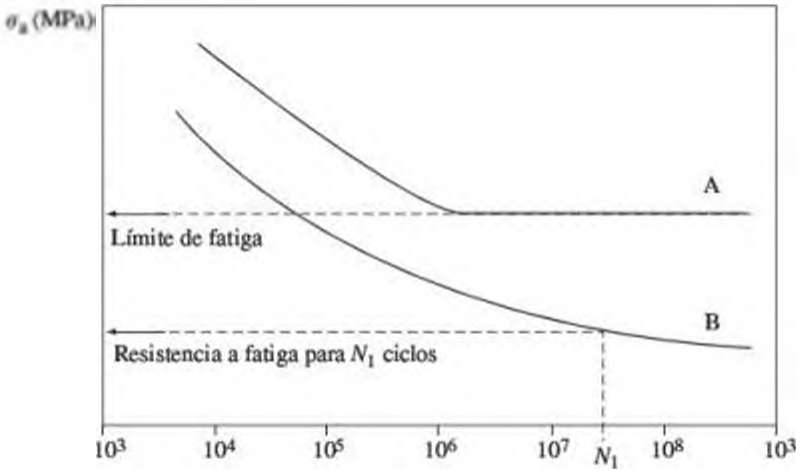


Figura 8.15. Curvas *S-N* para un material con límite de fatiga (caso A) y sin límite de fatiga (caso B).

La *tensión media aplicada* en un proceso de fatiga tiene una gran influencia en la vida a fatiga del material. Las tensiones medias de tracción reducen la vida a fatiga de los materiales. Al representar en un mismo gráfico las curvas *S-N* para una misma tensión alternativa, y diferentes tensiones medias de

tracción aplicadas (Figura 8.16) se comprueba que, cuanto mayor es la tensión media de tracción, σ_m, menor es el número de ciclos que soporta la probeta hasta la rotura.

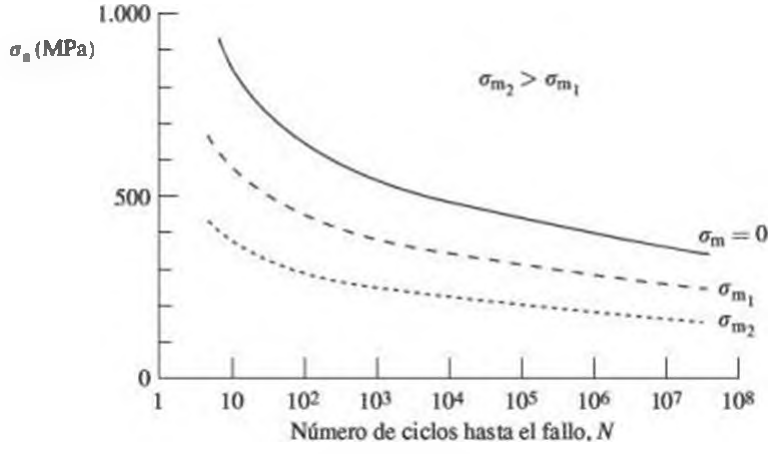


Figura 8.16. Curvas *S-N* obtenidas para diferentes tensiones medias de tracción. Para una tensión alternativa dada, el número de ciclos hasta el fallo disminuye al aumentar la tensión media aplicada.

Existen métodos teóricos y empíricos para estimar el efecto de la tensión media sobre la vida a fatiga. Uno de ellos es el ***diagrama de Goodman*** (Figura 8.17), que permite estimar la tensión alternativa (σ'_a), superpuesta a una tensión media σ_m, que hace romper una probeta en N ciclos, si se conocen la tensión alternativa pura (con carga media nula), σ_a, que hace romper la probeta en esos mismos N ciclos, y la resistencia a tracción del material, R_m:

$$\sigma'_a = \sigma_a \cdot \left(1 - \frac{\sigma_m}{R_m}\right) \tag{8.6}$$

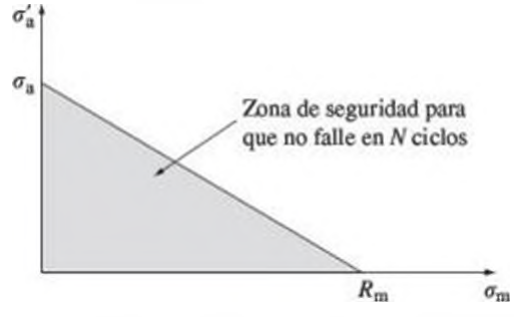


Figura 8.17. Diagrama de Goodman. Para cada tensión media aplicada, σ_m, permite estimar la tensión alternativa, σ'_a, que produce el fallo en N ciclos.

8.2.3. Etapas del proceso de fatiga

En el proceso de fatiga pueden distinguirse tres etapas, que se analizan a continuación. En primer lugar se nuclea una grieta, que crece a medida que se aplican sucesivos ciclos de carga, y finalmente alcanza un tamaño crítico y se produce la rotura catastrófica.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 281 of 503.

8.2.3.a. Nucleación de la grieta

Las grietas de fatiga se inician, generalmente, en puntos más débiles de la superficie de la pieza o en zonas donde haya concentración de tensiones, como cambios bruscos de sección, entallas o defectos superficiales (arañazos o picaduras de corrosión, rugosidad superficial...).

En la Figura 8.18 se muestra el esquema del proceso de nucleación de una grieta de fatiga en la superficie de una pieza metálica. Las altas tensiones locales provocan el movimiento de dislocaciones próximas a la superficie, situadas en ciertos planos de deslizamiento de un grano cristalino. Cuando esas dislocaciones en movimiento alcanzan la superficie del material producen la formación de escalones de deslizamiento. Como la carga se aplica de forma cíclica, durante la primera mitad del ciclo de carga una parte de las dislocaciones se mueven hacia la superficie, y en la segunda parte del ciclo de carga algunas dislocaciones se moverán hacia el interior del material por efecto de la tensión aplicada. Como resultado, la deformación alternativa local de la superficie da lugar a la formación de «extrusiones» e «intrusiones», que ya constituyen puntos de generación de microgrietas. A continuación, estas microgrietas crecerán bajo la acción de las tensiones cíclicas aplicadas.

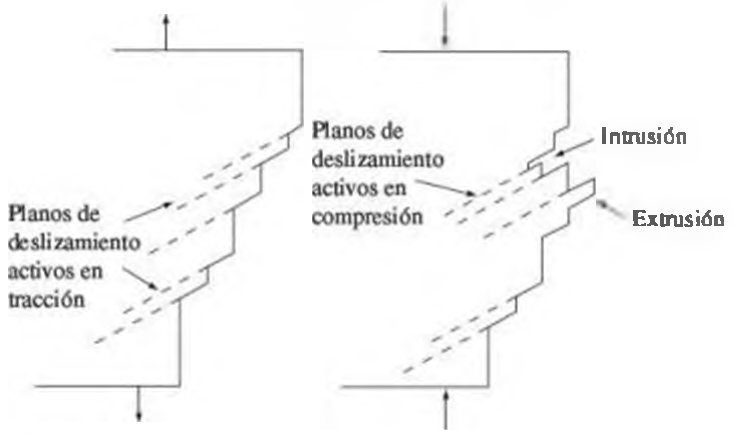


Figura 8.18. Formación de intrusiones y extrusiones en la superficie de una pieza metálica como consecuencia de la aplicación de tensiones alternas.

La probabilidad de nucleación de grietas de fatiga es mucho mayor en la superficie de las piezas (ya sea en superficies exteriores o en cavidades o defectos internos) debido a que es más fácil que deslicen planos cristalinos junto a una superficie libre puesto que hay menos restricción al movimiento de las dislocaciones. En la superficie del material, al estar expuesta al ambiente y a manipulación y contacto con otros objetos, también suele haber un mayor daño por ser más probable la presencia de defectos (arañazos, picaduras de corrosión, rugosidad...), en los que se produce una concentración de tensiones. Por ello, la tensión local en esas zonas es mayor que en el interior de la pieza y será más probable comenzar a mover dislocaciones cerca de la superficie. Además, en componentes sometidos a flexión o torsión, las mayores tensiones actúan en la superficie de la pieza, lo que de nuevo favorece la nucleación en esa zona.

8.2.3.b. Propagación de la grieta

La propagación de las grietas de fatiga pasa por dos momentos claramente diferenciados (véase la Figura 8.19). En una primera etapa (Etapa 1), la grieta avanza por planos cristalográficos, bajo la acción de tensiones de cizalladura. La grieta varía su orientación al pasar de un grano a otro y buscar otro plano cristalino favorable por el que propagarse. Tras atravesar varios granos, la grieta se va orientando

http://fullengineeringbook.blogspot.com 282 of 503.

progresivamente perpendicular a las tensiones locales de tracción que están actuando. En una segunda etapa (Etapa 2) la grieta ya avanza en dirección normal a las tensiones aplicadas. Desde este momento, el crecimiento de la grieta no está ligado a los planos cristalinos de la red, sino a la orientación de las tensiones aplicadas. La rotura es transcristalina (a través de los granos del material).

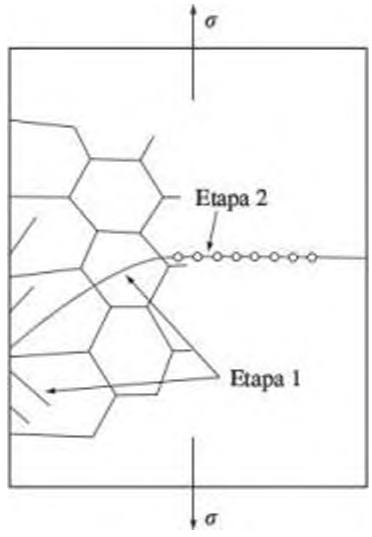


Figura 8.19. Propagación de grietas de fatiga. Inicialmente la grieta avanza por planos cristalinos, y va cambiando de orientación al atravesar diferentes granos, hasta orientarse perpendicularmente a las tensiones locales aplicadas.

En la Figura 8.20 se muestra la longitud de grieta, a, en función del número de ciclos de tensión aplicados. Para un nivel de tensión dado, la velocidad de crecimiento de grieta, da/dN (variación del tamaño de grieta, a, con cada ciclo de carga aplicado), que se corresponde con la pendiente de la curva en cada punto, aumenta al aumentar el tamaño de la grieta. Para una longitud de grieta dada, la velocidad de crecimiento de grieta aumenta a medida que aumenta el nivel de tensiones aplicado.

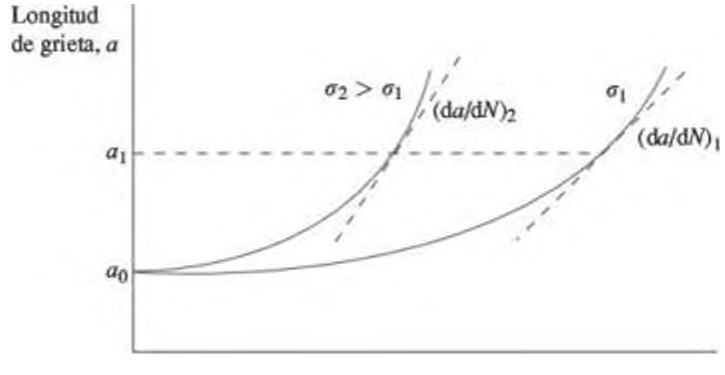


Figura 8.20. Variación de la longitud de grieta en función del número de ciclos y de la tensión media de fatiga aplicada.

En la Figura 8.21 se ha representado la velocidad de crecimiento de grietas de fatiga en la Etapa 2. En ella se muestra la velocidad de crecimiento de grieta, da/dN, en función de la amplitud del

factor de intensidad de tensiones en fatiga ($K_{máx} - K_{mín}$) = ΔK. Recuérdese que el factor de intensidad de tensiones es proporcional a la tensión aplicada, de manera que $K_{máx}$ y $K_{mín}$ son proporcionales, respectivamente a la tensión máxima y a la tensión mínima aplicadas durante el proceso de fatiga. En la Figura 8.21 pueden distinguirse tres regiones de comportamiento: I, II, y III. En primer lugar, para que crezcan las grietas de fatiga es necesario que exista un valor umbral de la amplitud del factor de intensidad de tensiones, ΔK_{th} (*threshold*). Esto significa que, con niveles de tensión bajos o tamaños de grieta pequeños, las grietas preexistentes pueden no crecer al aplicar cargas cíclicas.

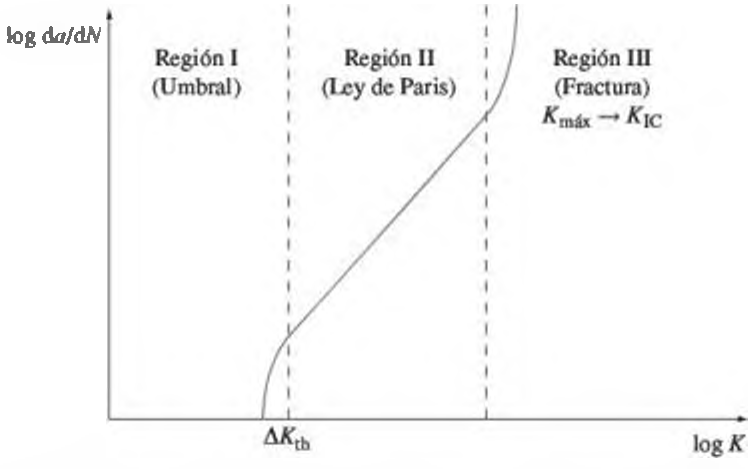


Figura 8.21. Velocidad de propagación de grietas de fatiga en función de la amplitud del factor de intensidad de tensiones.

Una vez que la amplitud del factor de intensidad de tensiones supera el valor umbral, la grieta comienza a crecer. En la región II se verifica la Ley de Paris:

$$\frac{da}{dN} = C(\Delta K)^m \tag{8.7}$$

donde C y m dependen del material, del ambiente y de los parámetros de carga. Esa relación implica que en la región II hay una relación lineal entre el logaritmo de la velocidad de crecimiento de grieta y el logaritmo de la amplitud del factor de intensidad de tensiones, siendo m igual a la pendiente de la recta.

8.2.3.c. Rotura final instantánea

En la región III de la Figura 8.21 se produce un crecimiento acelerado de la grieta previo a la rotura final. Cuando en el fondo de la grieta se alcanza un factor de intensidad de tensiones igual a K_{IC} (tenacidad de fractura del material), se produce la propagación instantánea de la grieta y la rotura catastrófica del material. Por tanto, la pieza falla cuando la grieta alcanza un tamaño crítico, a_c, (véase también el Capítulo 2, apartado 2.5) tal que se verifica la expresión:

$$Y\sigma_{máx}\sqrt{\pi a_c} = K_{IC} \tag{8.8}$$

Las ***superficies de rotura*** por fatiga presentan, a menudo, un aspecto característico y fácil de identificar. Macroscópicamente, en muchas ocasiones pueden observarse líneas aproximadamente concéntricas, conocidas como *playas de fatiga* (Figura 8.22.a y b). Cada vez que se hace una parada y dejan de aplicarse cargas (o si se modifican los niveles de tensión aplicada), queda marcada en la superficie una línea que indica hasta dónde había progresado la grieta en ese momento. Las playas de

fatiga se ven a simple vista y, cuando están presentes, permiten identificar el punto de origen de la grieta responsable del fallo. Las playas no aparecen si la aplicación de cargas ha sido continua, por lo que la ausencia de playas no permite descartar la fatiga como responsable del fallo. La zona de rotura final catastrófica ya no presenta playas, y el aspecto suele ser más rugoso. Microscópicamente, el relieve característico de la fatiga son las denominadas *estriaciones* (Figura 8.22.c) Cada estriación corresponde al avance de la grieta en un ciclo de carga. Solo se ven al microscopio electrónico, y no siempre se forman o son observables.

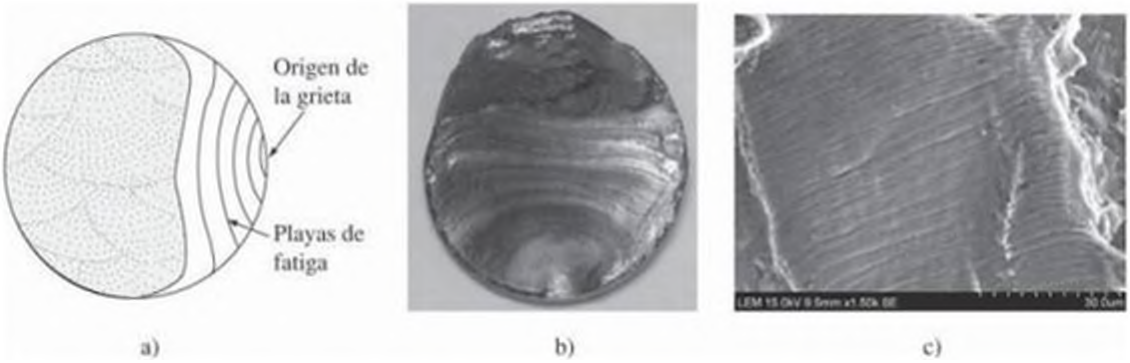


Figura 8.22. a) Esquema de la superficie de rotura de un eje sometido a fatiga; b) fotografía de la rotura por fatiga de un eje de acero; c) estriaciones en la superficie de rotura de una aleación de aluminio.

8.2.4. Factores que afectan a la vida a fatiga

Existen una serie de factores que favorecen o inhiben los procesos de fatiga, actuando sobre la etapa de nucleación de la grieta, la de propagación, o ambas. Entre ellas pueden destacarse las siguientes.

- La *tensión media aplicada*. Las tensiones medias de tracción aceleran el fallo por fatiga, mientras que las tensiones medias de compresión son beneficiosas, aumentando la vida a fatiga.
- *Factores de diseño*. La existencia de cambios bruscos de sección en la pieza (sin un radio de acuerdo adecuado), así como de filetes en roscas, entallas, taladros, o de cualquier punto donde pueda haber concentración de tensiones, baja la vida a fatiga.
- *Condición superficial*. Cuanto mayor sea la dureza en la superficie, más difícil es nuclear la grieta, puesto que resulta más difícil mover dislocaciones. Sin embargo, las capas blandas superficiales bajan la vida a fatiga, puesto que facilitan la formación de extrusiones e intrusiones y por tanto la nucleación de la grieta.
- El *acabado superficial*. Un buen acabado superficial, con baja rugosidad, sin marcas o entallas, sin corrosión y sin grietas preexistentes, alarga la vida a fatiga.
- *Calidad del material*. La mala calidad implica la presencia de inclusiones, poros, microgrietas..., que son puntos de concentración de tensiones y por tanto favorece el fallo por fatiga. También es perjudicial una estructura granular basta puesto que, al ser mayor el tamaño de los granos, también lo es el de los planos cristalinos y por ello es mayor la cantidad de deformación que puede producirse por el desplazamiento de las dislocaciones, facilitando la formación de extrusiones e intrusiones.
- *Plasticidad del material*. Cuanto mayor es, más lentamente se propagan las grietas de fatiga, lo que alarga la etapa de propagación y por tanto la vida a fatiga. La razón de este efecto beneficioso es que, si la ductilidad es elevada, las tensiones de fatiga deforman la zona de la punta

http://fullengineeringbook.blogspot.com 285 of 503.

de la grieta, redondeándola, lo que la hace menos agresiva, disminuyendo la concentración de tensiones en el borde de la grieta y dificultando su avance.

- *Influencia del medio ambiente.* Puede producirse, por ejemplo, fatiga térmica (fenómeno originado por tensiones de origen térmico generadas por las dilataciones y contracciones que experimenta el material ante sucesivos cambios de temperatura) o interacción corrosión-fatiga.
- La *temperatura*. Al subir la temperatura, bajan el límite elástico y la dureza del material (véase el Capítulo 4, apartado 4.2.11) favoreciéndose la nucleación de la grieta, lo cual resulta perjudicial para la vida a fatiga del componente.

A la vista de los factores que pueden afectar al desarrollo de los procesos de fatiga, puede señalarse una serie de ***acciones con efectos positivos frente a la fatiga*** por retrasar la nucleación de la grieta, su crecimiento o la rotura catastrófica. En primer lugar, es importante diseñar con radios de acuerdo amplios para reducir la concentración de tensiones en ciertos puntos de la pieza. También conviene introducir tensiones residuales de compresión en la superficie; esto puede hacerse por deformación plástica, mediante el granallado o «*shot peening*». Por otra parte, para retrasar la nucleación interesa endurecer la superficie del material, lo que puede hacerse a través de tratamientos específicos. Por ejemplo, mediante tratamientos de modificación química superficial (como la cementación o la nitruración, en aceros), o mediante tratamientos térmicos de endurecimiento localizado (como el temple superficial). También puede endurecerse la superficie dando acritud superficial, es decir, deformando plásticamente la superficie a baja temperatura (por ejemplo, mediante un granallado), sin olvidar que disponer de piezas con tamaño de grano fino aumenta el límite elástico y la dureza. Otra acción positiva que alarga la vida a fatiga es tener un buen acabado superficial. Finalmente, cuando hay riesgo de fallo por fatiga lo mejor es trabajar un material con buena calidad, sin grietas y con pocos poros o inclusiones.

Para terminar, hay que considerar que las propiedades idóneas para resistir a fatiga dependen de que se esté trabajando en fatiga a altos o a bajos ciclos. Para trabajar en condiciones de fatiga a altos ciclos hay que tratar de alargar la etapa de nucleación de grieta, que es en la que se invierte la mayor parte de la vida a fatiga de la pieza en esas condiciones. Interesan, por tanto, materiales con alto límite elástico (alta dureza, al menos en la superficie), ya que la mayor resistencia a la deformación plástica retrasa la nucleación de grietas En la fatiga a bajos ciclos interesa alargar la etapa de propagación, por lo que interesa que el metal posea alta ductilidad (desde este punto de vista, son mejores las redes con alta capacidad de deformación, como la cúbica centrada en las caras y la cúbica centrada en el cuerpo). También interesa una alta capacidad de endurecimiento por acritud.

8.3. Fluencia

8.3.1. Definición

La ***fluencia*** (*creep*) consiste en una deformación plástica del material, permanente y progresiva con el tiempo, bajo la acción de una carga aplicada. En los materiales metálicos es un importante problema tecnológico a partir de temperaturas del orden de $0{,}4T_f$ (temperatura absoluta de fusión).

A alta temperatura, aunque la tensión aplicada sea muy inferior al límite elástico del material, éste se irá deformando progresivamente, modificando sus dimensiones, pudiendo incluso llegar hasta la rotura. La velocidad a la que se produce la deformación por fluencia dependerá de la naturaleza y estado del material, de la carga aplicada y de la temperatura, entre otros factores.

El comportamiento a fluencia puede evaluarse tecnológicamente de diferentes formas. Puede determinarse la deformación plástica sufrida al cabo de un cierto tiempo, o el tiempo transcurrido en condiciones de fluencia hasta la rotura, o la tensión que produce la rotura para un tiempo de vida determinado.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 286 of 503.

A la hora de analizar el comportamiento de los materiales, se distinguen dos regímenes de fluencia, la fluencia a baja temperatura (que tiene lugar a temperaturas $T < 0{,}4T_f$) y la fluencia a alta temperatura (que se pone de manifiesto cuando $T > 0{,}4T_f$). El tipo de deformación y las condiciones en que se produce es diferente en cada uno de ellos, por lo que resulta interesante estudiarlos separadamente.

8.3.2. Fluencia a baja temperatura

A temperaturas inferiores a 0,4 T_f, aunque puede haber deformación progresiva, la velocidad de deformación desciende rápidamente con el tiempo. La variación de la deformación total del material por fluencia es muy pequeña (prácticamente despreciable) y sigue una ley de tipo logarítmico. Denominando ε_t a la deformación total que experimenta un material al aplicar una tensión dada, ε_0 a la deformación instantánea producida en el primer momento de aplicación de la tensión (y que puede ser elástica o plástica, en función de que se haya superado o no el límite elástico del material), y ε_f a la deformación que sufre el material por fluencia, se tiene:

$$\begin{aligned} \varepsilon_t &= \varepsilon_0 + \varepsilon_f \\ \varepsilon_t &= \alpha_1 \ln (1 + \alpha_2 t) \end{aligned} \qquad (8.9)$$

La deformación por fluencia a bajas temperaturas se produce por movimiento de dislocaciones en la red cristalina. A esas temperaturas, una vez que se ha aplicado la tensión correspondiente y se ha obtenido un nivel de deformación instantánea, algunas dislocaciones aún podrán avanzar por activación térmica, produciendo una cierta deformación plástica.

La temperatura contribuye al movimiento de dislocaciones, pero en pequeña medida, porque a bajas temperaturas solo hay energía suficiente para que algunas dislocaciones avancen por activación térmica, pero rápidamente quedan enganchadas frente a obstáculos. Por otra parte, al aumentar el nivel de deformación, aumenta la densidad de dislocaciones, dificultando su movimiento. Por tanto, en este régimen, a medida que aumenta la deformación por fluencia, va disminuyendo la capacidad de seguir progresando la deformación, llegándose a estabilizar las dimensiones del material una vez transcurrido un cierto tiempo (véase la Figura 8.23). Por ello, la fluencia a baja temperatura solo es importante en aplicaciones de alta estabilidad dimensional, como por ejemplo, antenas de seguimiento de satélites.

8.3.3. Fluencia a alta temperatura

La fluencia a alta temperatura sí puede ser peligrosa para el material y provocar fallos en servicio, ya sea debido a una deformación excesiva del componente que perjudica su utilización, o a la rotura del material.

En la Figura 8.23 se muestra la evolución con el tiempo de la deformación que experimenta un material metálico, bajo la acción de una tensión constante, σ, en función de la temperatura y de la tensión aplicada. Como puede comprobarse, para temperaturas inferiores a $0{,}4T_f$, tras la deformación instantánea inicial ε_0 el material sufre una pequeña deformación por fluencia que después ya no progresa, manteniendo sus dimensiones inalterables con el tiempo, como se ha comentado en el apartado anterior. Para cualquier temperatura superior, la deformación progresa de forma continua con el tiempo, y si se mantiene la carga durante el tiempo suficiente, siempre se llega al fallo por rotura. En la fluencia a alta temperatura, por tanto, hay una gran influencia de la tensión y de la temperatura. Como se aprecia en la figura, al aumentar la tensión o la temperatura, aumenta la deformación instantánea inicial del material, aumenta la velocidad de deformación y disminuye el tiempo hasta la rotura, t_R.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 287 of 503.

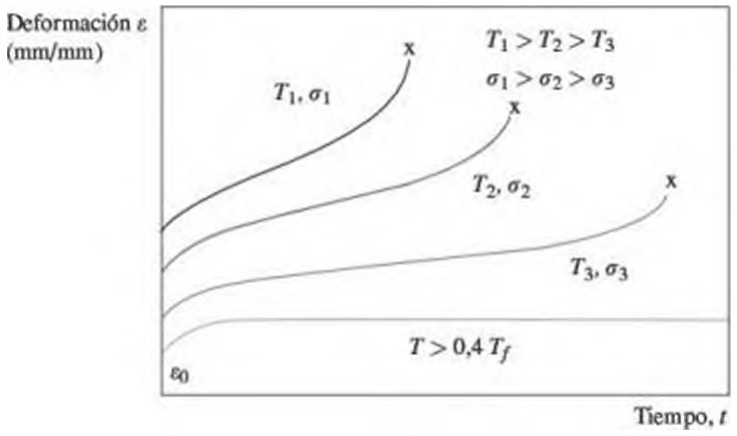


Figura 8.23. Deformación con el tiempo de un metal, bajo la acción de una tensión constante, en función de la temperatura, T, y de la tensión aplicada, σ.

Por tanto, la curva típica de fluencia a temperatura elevada puede representarse esquemáticamente como se muestra en la Figura 8.24. En ella se distinguen varias etapas. En primer lugar, hay una deformación instantánea convencional (elástica o plástica), ε_0. A continuación, a medida que transcurre el tiempo manteniendo la tensión, se suceden tres etapas: una primera etapa de fluencia (*fluencia transitoria o fluencia primaria*), en la que la velocidad de deformación decrece con el tiempo, una segunda etapa de fluencia (*fluencia secundaria o estado estacionario*), en la que la velocidad de deformación por fluencia es mínima y constante, y una tercera etapa de fluencia (*fluencia terciaria*), que conduce a la rotura del material.

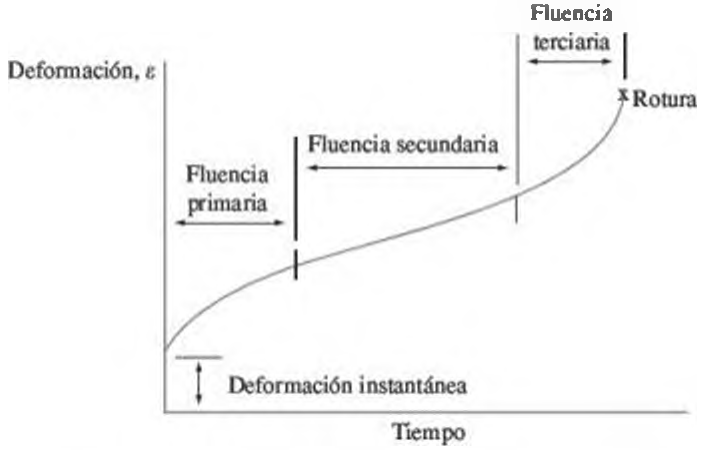


Figura 8.24. Curva típica de fluencia a alta temperatura. Pueden distinguirse tres etapas sucesivas, antes de producirse la rotura del material.

8.3.3.a. Primera etapa de fluencia

En esta etapa la velocidad de deformación decrece con el tiempo. La deformación total que experimenta el material se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$\varepsilon_t = \varepsilon_0 + \beta t^{1/3} \tag{8.10}$$

En la primera etapa de fluencia la deformación se debe sobre todo al movimiento y multiplicación de dislocaciones por efecto de la activación térmica. Al aumentar el número de dislocaciones se produce un frenado de las mismas, y va disminuyendo la deformación que se produce con el tiempo. Cuanto mayor es la temperatura y/o la tensión aplicada, mayor es la velocidad de deformación por fluencia y menor el tiempo que se tarda en alcanzar la segunda etapa.

8.3.3.b. Segunda etapa de fluencia (estado estacionario)

Durante la etapa de fluencia secundaria, la velocidad de deformación es mínima y aproximadamente constante. En metales, puede aplicarse la siguiente ecuación, de modo general, para determinar la velocidad de deformación por fluencia en estado estacionario:

$$\dot{\varepsilon} = A\left(\frac{\sigma}{E}\right)^n \left(\frac{1}{d}\right)^m \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right) \tag{8.11}$$

donde σ es la tensión de fluencia, E el módulo elástico del material, d el tamaño medio de grano y Q la energía de activación del mecanismo de deformación por fluencia que esté actuando. La deformación por fluencia en esta etapa tiene lugar por la acción de varios ***mecanismos de fluencia*** (simultáneos o no): fluencia por difusión, fluencia por movimiento de dislocaciones y fluencia por deslizamiento de bordes de grano.

Fluencia por difusión

La fluencia por difusión resulta importante cuando los niveles de tensión son relativamente bajos. Para comprender este mecanismo, hay que tener en cuenta que, cuando un cristal está sometido a fuerzas exteriores, se genera una gran cantidad de vacantes junto a los bordes de grano sometidos a tracción porque en esas zonas disminuye la energía de activación para la formación de vacantes (al estar más separados los átomos entre sí, disminuye la fuerza de atracción entre ellos, y es más fácil arrancar un átomo para formar una vacante). Este exceso de vacantes provoca la aparición de gradientes en la concentración de vacantes en el interior de los granos cristalinos. En consecuencia (y siempre que la temperatura sea suficiente para que pueda haber fenómenos de difusión), habrá un flujo neto de vacantes desde las zonas con exceso de vacantes a las zonas con menor concentración de vacantes, y por tanto, un flujo de átomos en sentido inverso. El resultado es que los granos se alargan en la dirección en que actúan las tensiones de tracción, tal como se ve en la Figura 8.25.

Pueden distinguirse dos situaciones distintas en función del camino preferente por el que se difunden las vacantes y por tanto también los átomos, conocidas como fluencia de Coble y fluencia de Nabarro-Herring, produciéndose esta última a mayor temperatura.

Si la temperatura de trabajo está comprendida en el intervalo $0{,}4T_f \leq T \leq 0{,}7T_f$, tiene lugar la ***fluencia de Coble***. Los átomos solo pueden difundirse a través de caminos en los que sea más fácil la difusión, como las superficies libres, los bordes de grano o el núcleo de las dislocaciones. La difusión por esas regiones requiere una energía de activación menor que la difusión a través del interior del cristal. Si Q_{SD} es la energía de activación necesaria para la autodifusión (difusión de átomos del material a través del propio cristal), la energía de activación para la difusión por esos caminos preferenciales (normalmente bordes de grano) es aproximadamente la mitad, es decir, $Q = 0{,}5Q_{SD}$.

Cuando el mecanismo fundamental de fluencia es la fluencia difusional, la velocidad de deformación crece linealmente con la tensión aplicada. Por tanto, en la Ecuación (8.11), el valor del parámetro n en este caso es $n = 1$. Además, en la fluencia de Coble el valor del parámetro m es $m = 3$, lo cual pone de manifiesto la gran importancia del tamaño de grano en este mecanismo. Cuanto menor sea el tamaño de grano, d, mayor es la velocidad de deformación por fluencia, lo que se explica teniendo en cuenta que, cuanto menor es el tamaño de grano, mayor será la superficie total de borde de grano, y por tanto mayor la probabilidad de que haya difusión por esas zonas.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 289 of 503.

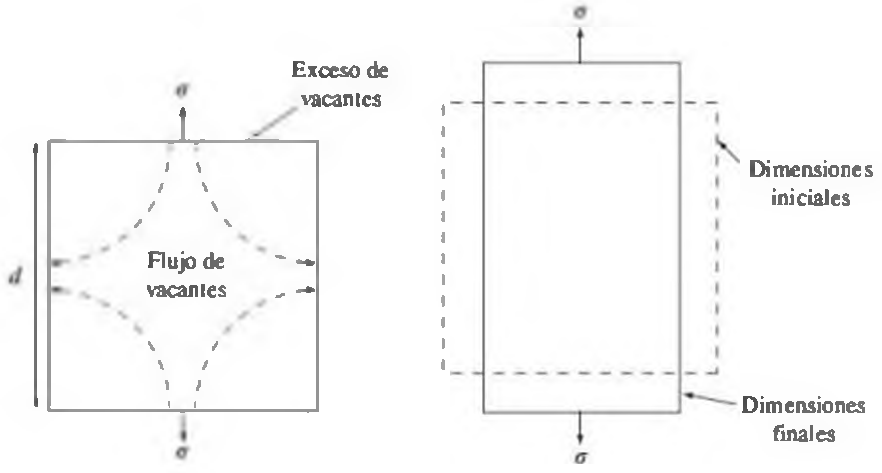


Figura 8.25. En las zonas sometidas a tracción se genera un exceso de vacantes. Si la temperatura es suficientemente alta, habrá un flujo neto de vacantes hasta las zonas con menor concentración de vacantes. El flujo inverso de átomos que se produce alarga el material en la dirección de las tensiones de tracción aplicadas.

Si la temperatura de trabajo es tal que $T > 0{,}7T_f$, se produce ***fluencia de Nabarro-Herring***. El material posee energía suficiente para que tenga lugar la difusión de átomos a través del interior de los granos. La energía de activación del proceso será $Q = Q_{SD}$. Los parámetros de la Ecuación (8.11) son $n = 1$; $m = 2$. De nuevo, el tamaño de grano es importante, puesto que cuanto mayor sea el tamaño de grano, mayores son las distancias que tienen que recorrer los átomos que se difunden por el interior del cristal, lo que dificulta la difusión, disminuyendo la velocidad de deformación por fluencia.

Fluencia por dislocaciones

Las tensiones aplicadas, junto a la elevada temperatura de trabajo, pueden mover dislocaciones que a baja temperatura permanecerían inmóviles, mientras que las móviles pueden avanzar con mucha mayor facilidad. En este mecanismo, se van a producir dos procesos simultáneos y contrapuestos.

Por un lado, habrá un *endurecimiento por acritud*, ya que al haber movimiento de dislocaciones, favorecido por la temperatura, éstas se multiplican y se irán frenando progresivamente por aumentar la cantidad de obstáculos para su avance. Esto implicaría mayores tensiones para que pudiera continuar la deformación plástica por movimiento de dislocaciones.

Por otro lado, se produce un *ablandamiento por restauración*. Al haber alta temperatura, se favorece el cambio de plano de las dislocaciones (por deslizamiento cruzado o trepado), y esto facilita que se recombinen dislocaciones del mismo tipo y de signo opuesto, aniquilándose. De este modo, baja el número total de dislocaciones y es más fácil moverlas, facilitándose la deformación plástica del material. La alta temperatura también permite que las dislocaciones se reordenen en posiciones de menor energía y se acumulen en ciertas regiones formando límites de subgrano, dejando por tanto zonas del material más libres de dislocaciones, por las que se facilita su movimiento.

Esos procesos de endurecimiento y ablandamiento se compensan en esta segunda etapa de fluencia, de forma que la densidad de dislocaciones tiende a mantenerse constante y se alcanza un estado estacionario: la velocidad de deformación en la segunda etapa por este mecanismo es constante.

Como se ha dicho anteriormente, cuando se aplican tensiones pequeñas, predomina la fluencia por difusión. En aquellas situaciones en las que las tensiones que actúan sobre el material sean elevadas, predominará la fluencia por dislocaciones, y la velocidad de deformación crece muy rápidamente al aumentar la tensión aplicada ($n = 3$).

http://fullengineeringbook.blogspot.com 290 of 503.

Fluencia por deslizamiento de bordes de grano

Los granos cristalinos pueden sufrir desplazamientos relativos entre sí, deslizando unos respecto a otros en la dirección de aplicación de la tensión. Cuanto más fino es el grano, más fácil es el desplazamiento relativo. El grano basto y alargado en la dirección de la tensión aplicada dificulta la deformación por deslizamiento de bordes de grano. De hecho, este mecanismo solo es importante para tamaños de grano muy pequeños, produciendo, cuando puede tener lugar, deformaciones plásticas muy elevadas, en un proceso conocido como superplasticidad.

Resumiendo, en relación al tamaño de grano, para tener buen comportamiento a fluencia interesan estructuras de grano basto, e incluso mejor monocristalinas, pues de esa forma desaparece el borde de grano en el material. De ese modo, se reduce la posibilidad de fluencia por difusión y también se reduce la probabilidad de deslizamiento relativo entre granos adyacentes.

En cuanto a los valores de n, m y Q de la Ecuación (8.11), éstos varían según los niveles de tensiones o temperatura, pues cambian los mecanismos de deformación por fluencia. En la Tabla 8.3 se resumen los mecanismos de deformación dominantes en la segunda etapa de fluencia para cada combinación nivel de tensión-temperatura.

Tabla 8.3. Mecanismo de deformación dominante en la segunda etapa de fluencia en función del nivel de tensiones aplicado y de la temperatura.

Mecanismo de deformación	Temperatura	Tensiones	n	Q
Movimiento de dislocaciones a muy alta temperatura	$T \geq 0{,}7T_f$	Altas/medias	>3	Q_{SD}
Movimiento de dislocaciones a alta temperatura	$0{,}4T_f \leq T \leq 0{,}7T_f$	Altas/medias	>3	$0{,}5Q_{SD}$
Difusión de vacantes. Mecanismo de Nabarro-Herring	$T \geq 0{,}7T_f$	Bajas	1	Q_{SD}
Difusión de vacantes. Mecanismo de Coble	$0{,}4T_f \leq T \leq 0{,}7T_f$	Bajas	1	$0{,}5Q_{SD}$

Los mecanismos de deformación predominantes para una determinada combinación de tensión-temperatura, así como la velocidad de deformación en la segunda etapa de fluencia, pueden determinarse también a partir de los ***mapas de deformación***. En estos diagramas se representa la *tensión normalizada* (relación entre la tensión a que está sometido el material y el módulo elástico del mismo) frente a la *temperatura homóloga* (cociente entre la temperatura de trabajo y la temperatura de fusión del material), tal como se muestra en la Figura 8.26. Los mapas de deformación se trazan, de forma experimental, para cada material y para un tamaño de grano determinado, y permiten conocer el mecanismo de deformación predominante en función de las condiciones de servicio del material.

8.3.3.c. Tercera etapa de fluencia

En la tercera etapa de fluencia la velocidad de deformación crece rápidamente con el tiempo, hasta que se produce la rotura, es decir, la deformación se acelera. El aumento en la velocidad de deformación es consecuencia de una serie de fenómenos que tienen lugar en la pieza metálica. En primer lugar, se produce una reducción de sección del material como consecuencia de la deformación plástica de modo que,

http://fullengineeringbook.blogspot.com 291 of 503.

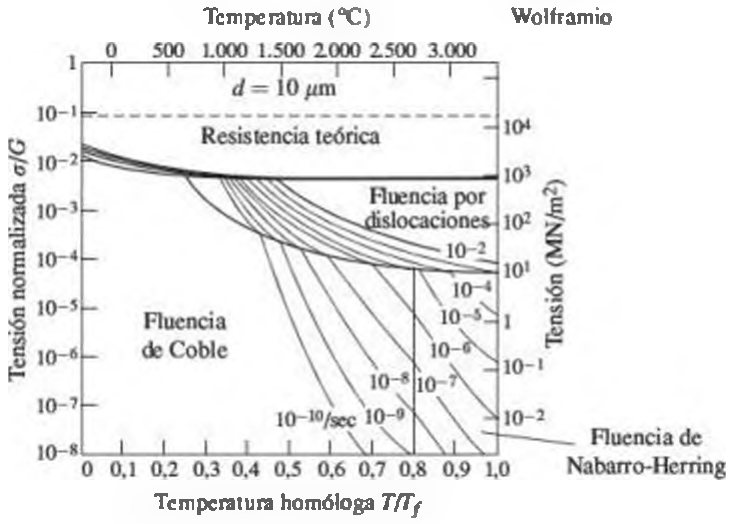


Figura 8.26. Mapa de deformación para el wolframio. A partir de la temperatura homóloga y la tensión normalizada de trabajo, puede determinarse el mecanismo dominante y la velocidad de deformación en la segunda etapa de fluencia.

bajo la acción de una carga constante, aumenta la tensión real que actúa sobre el material, acelerando la deformación. Puede además llegar a producirse estricción localizada (inestabilidad mecánica).

De igual modo, puede haber inestabilidades microestructurales que hagan disminuir la resistencia del material, debidas por ejemplo a procesos de recristalización, o a coalescencia de precipitados. También puede producirse nucleación y crecimiento de microgrietas y cavidades en los bordes de grano, en muchas ocasiones provocadas por una mala acomodación de la deformación plástica de granos adyacentes; si esto es así, el tiempo de rotura aumenta si el material posee una alta capacidad de deformación plástica.

En el caso de trabajar con estructuras de grano basto, los granos deben estar preferentemente orientados en la dirección de carga, ya que de ese modo se reduce la probabilidad de rotura por fluencia. Esto es así porque, en fluencia, es común que el fallo se produzca por propagación de grietas intergranulares (es decir, que se propagan a través de los bordes de grano), principalmente en los bordes de grano sometidos a tensiones de tracción. Las grietas se propagan con mayor facilidad si las tensiones aplicadas son perpendiculares a la dirección de avance de la grieta, ya que en ese caso las tensiones tienden a abrir la grieta, lo que favorece su avance. Si el grano es alargado en la dirección de las tensiones aplicadas, se reduce la cantidad de bordes de grano perpendiculares a las tensiones de trabajo (véase la Figura 8.27). Además, cuando se forme una grieta y avance por un borde de grano perpendicular a las tensiones, se frenará al llegar a un punto como A, puesto que para continuar avanzando debería hacerlo de forma paralela a las tensiones, y ese avance es mucho más lento porque en esa dirección las tensiones no tienden a abrir la grieta y propagarla.

8.3.4. Parámetros de diseño en fluencia

Los parámetros más utilizados para diseñar a fluencia, es decir, los parámetros que suelen fijarse en función de las condiciones de trabajo y que determinan el material seleccionado para una aplicación concreta, son la *velocidad de deformación* en la segunda etapa de fluencia (que puede obtenerse a partir de los diagramas de deformación), o el tiempo transcurrido hasta la rotura. El *tiempo de rotura* es inversamente proporcional a la velocidad de deformación por fluencia.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 292 of 503.

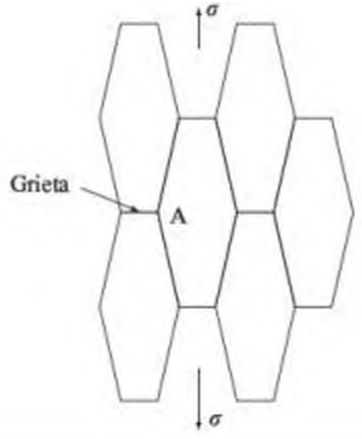


Figura 8.27. En fluencia, los granos alargados en la dirección de las tensiones aplicadas frenan el avance de grietas intergranulares perpendiculares a dichas tensiones.

Para una tensión de trabajo dada, el tiempo hasta la rotura y la temperatura están relacionados a través del ***parámetro de Larson-Miller***:

$$\text{PLM} = T(C + \log t_f) \tag{8.12}$$

donde T es la temperatura en K, C es una constante, que depende del material, y que suele ser del orden de ~20, y t_f es el tiempo hasta la rotura, en horas.

Para cada tensión, puede obtenerse experimentalmente el valor del parámetro de Larson-Miller. Como puede verse en la Figura 8.28, cuanto menor es la tensión de trabajo, mayor es el parámetro de Larson-Miller. Las combinaciones de temperatura y tiempo que den el mismo parámetro de Larson-Miller, provocan el fallo con la misma tensión de rotura. Cuanto mayor es la temperatura de trabajo, el tiempo hasta la rotura, para una tensión dada, es menor.

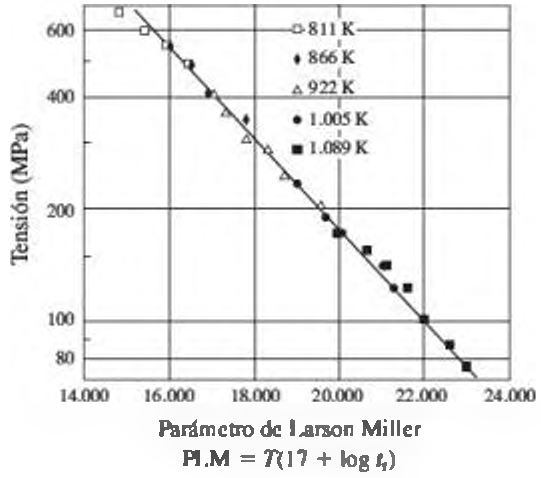


Figura 8.28. Parámetro de Larson-Miller en función de la tensión aplicada. Para todas las combinaciones de temperatura y tiempo que proporcionan el mismo valor del PLM, el material falla con la misma tensión de rotura.

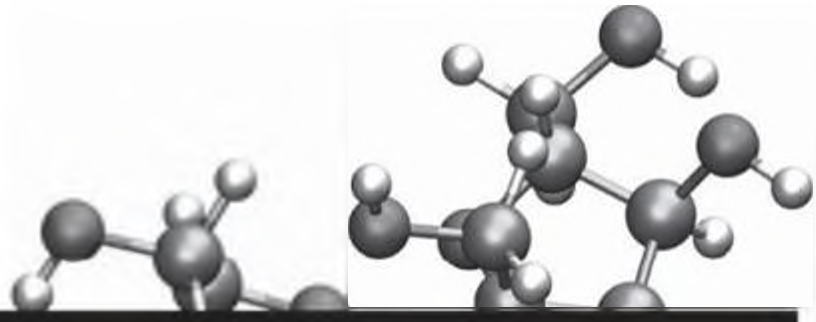
8.3.5. Diseño de aleaciones para trabajar en fluencia

Para trabajar en fluencia es deseable que las aleaciones empleadas cumplan con una serie de requisitos que tienen como objetivo reducir la deformación por fluencia para una tensión, temperatura y tiempo de trabajo dados. Desde este punto de vista, el comportamiento óptimo se obtiene si se cumplen las siguientes condiciones:

- Fabricar las piezas con un material tal que la matriz posea una estructura cristalina compacta (mejor cúbica centrada en las caras), ya que así se dificultan los procesos de difusión (véase el Capítulo 6, apartado 6.1.3).
- Emplear una matriz estable hasta la temperatura de fusión, es decir, un material que no sufra cambios alotrópicos (que podrían provocar cambios dimensionales).
- Trabajar con materiales con alta temperatura de fusión, para retrasar los fenómenos difusivos a mayores temperaturas.
- Trabajar con materiales con alta plasticidad (por esto es preferible un material con red cúbica centrada en las caras), pues de esa manera es más fácil acomodar la deformación de granos adyacentes y se reduce la probabilidad de formación de grietas en puntos triples (puntos de unión de tres granos cristalinos), lo que disminuye el riesgo de rotura intergranular.
- Reforzar el material por solución sólida, para frenar las dislocaciones (efectivo solo hasta una determinada temperatura, puesto que después los átomos pueden superarse solo con la activación térmica), y disminuir la capacidad de difusión de los átomos del metal base.
- Reforzar el material por precipitación o con partículas insolubles (óxidos), para frenar las dislocaciones, y disminuir la capacidad de autodifusión.
- Reforzar los bordes de grano, por ejemplo mediante precipitación de partículas en ellos, para dificultar el deslizamiento relativo y dificultar la generación de vacantes en esas zonas.
- Utilizar materiales con un tamaño de grano grueso y alargado en la dirección de las tensiones aplicadas. El grano grueso dificulta la fluencia por difusión, y el comportamiento se optimiza si las piezas son monocristalinas.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 294 of 503.

9



Materiales metálicos

9.1. El hierro y sus aleaciones

9.2. El aluminio y sus aleaciones

* Este capítulo ha sido elaborado por Nuria Martín Piris y José María Badía Pérez.

http: / / fullengineeringbook.blogspot.com 295 of 503.

Los materiales metálicos han sido, tradicionalmente, los materiales para ingeniería por excelencia. La utilización en aplicaciones estructurales tanto de aleaciones férreas (de base hierro) y de aleaciones no férreas, entre las que se encuentran las denominadas aleaciones ligeras, por su menor densidad, hace imprescindible el estudio de estos materiales en cualquier curso básico de Ciencia de los Materiales.

Los materiales metálicos empleados en aplicaciones de ingeniería suelen dividirse en diferentes grupos. En primer lugar, las aleaciones base hierro o ***aleaciones férreas***. A este grupo pertenecen los aceros al carbono, los aceros de baja aleación, los aceros de alta aleación y las fundiciones. En segundo lugar, las ***aleaciones no férreas***, haciendo referencia al resto de metales que no contienen hierro como constituyente mayoritario (pero que tampoco pueden considerarse como aleaciones ligeras): cobre, níquel, zinc, plomo, estaño, metales refractarios y metales preciosos. Las ***aleaciones ligeras*** son aleaciones base aluminio, magnesio, titanio, y berilio. Finalmente, existen también ***materiales compuestos de matriz metálica***.

En este texto, al menos en esta primera edición, se analizarán únicamente dos de los principales tipos de aleaciones ampliamente utilizados en la industria: las aleaciones férreas (aceros y fundiciones) y las aleaciones de aluminio.

9.1. El hierro y sus aleaciones

El hierro (Fe) es un metal de transición, con número atómico 26 y de gran abundancia en la corteza terrestre. Es un metal maleable, de color gris y ferromagnético a temperatura ambiente. Su densidad es de 7,8 g/cm^3. Una característica importante del hierro es la posibilidad de cristalizar, a la presión atmosférica, según diferentes redes, en función de la temperatura. Por debajo de 912 °C es estable la *fase alfa* (α), que cristaliza en una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y es ferromagnética por debajo de 770 °C (su punto de Curie). Entre 912 °C y 1.394 °C el hierro cristaliza en la *fase gamma* (γ), con una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) y que no es ferromagnética. La fase γ es más compacta que la α por lo que, al producirse la transformación $\alpha \rightarrow \gamma$, el hierro se contrae, debido a que un mismo número de átomos se reordenan de manera que ocupan un volumen menor. Finalmente, entre 1.394 °C y la temperatura de fusión del hierro (1.538 °C) el hierro cristaliza en la *fase delta* (δ), con una red cúbica centrada en el cuerpo y que puede considerarse como una nueva aparición, a mayor temperatura, de la fase alfa, aunque la fase δ no es ferromagnética. Por las mismas razones indicadas anteriormente, la transformación $\gamma \rightarrow \delta$ va acompañada de una dilatación de la pieza de hierro.

A presiones muy elevadas, aparece una nueva fase alotrópica, denominada *fase épsilon* (ε), que presenta una red hexagonal. Esta fase puede conseguirse a la presión atmosférica añadiendo al hierro una importante cantidad de manganeso.

La comprensión de los tamaños relativos de los huecos que existen en las redes cristalinas de las fases alfa y gamma del hierro (las más comunes en el empleo del hierro y sus aleaciones) resulta de gran importancia a la hora de explicar el comportamiento del carbono en los aceros (que son aleaciones Fe-C). En la Figura 9.1 se muestra la posición de los huecos octaédricos y tetraédricos en la red cúbica centrada en el cuerpo y en la red cúbica centrada en las caras. En la Tabla 9.1 se resumen los valores del parámetro de red y del tamaño de los huecos octaédricos y tetraédricos en cada una de esas dos fases, a 912 °C (temperatura a la que coexisten ambas).

En la Tabla 9.1 puede verse, en primer lugar, que el parámetro de red es mayor en la fase gamma, lo cual parecería en principio contradictorio con el hecho de que esta fase sea más compacta. Debe recordarse, sin embargo, que en la red cúbica centrada en las caras hay 4 átomos por celdilla, mientras que en la cúbica centrada en el cuerpo solo hay dos. Si se divide el volumen de cada celdilla (a^3) por

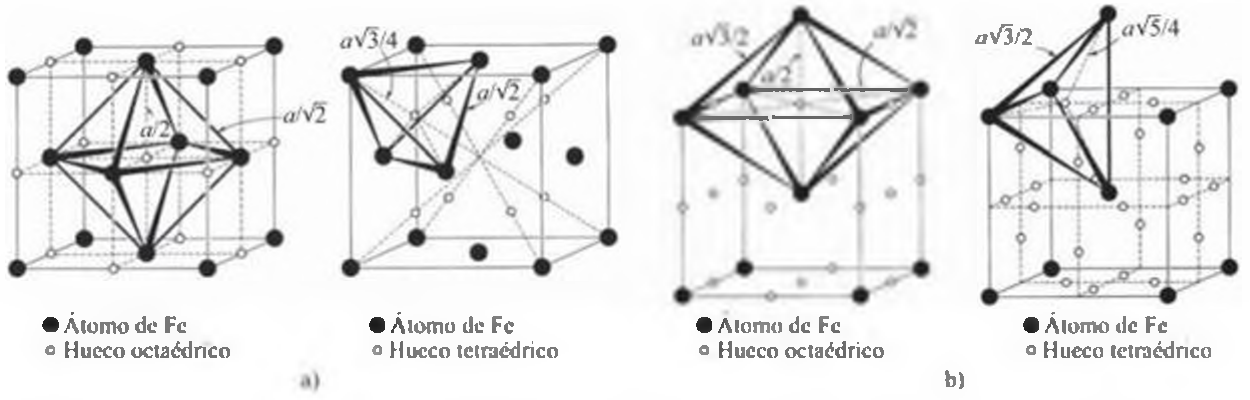


Figura 9.1. Posiciones de los huecos octaédricos y tetraédricos en a) la red cúbica centrada en las caras y b) la red cúbica centrada en el cuerpo del hierro.

Tabla 9.1. Valores del parámetro de red, del radio atómico y del tamaño de los huecos de la red en las fase α y γ del hierro a la temperatura de cambio alotrópico.

Valores a 912 °C ($\alpha \rightarrow \gamma$)	Fase α	Fase γ
Parámetro de red, a	0,2906 nm	0,3647 nm
Radio atómico, r	0,1258 nm	0,1289 nm
Tamaño de los huecos octaédricos	0,019 nm	0,053 nm
Tamaño de los huecos tetraédricos	0,036 nm	0,029 nm

el número de átomos que hay en ella, se comprueba que el volumen que corresponde a cada átomo es ligeramente menor en la fase γ. Por tanto, un mismo número de átomos ocupará un menor volumen cuando el hierro cristaliza en la fase γ que en la fase α. Además, el hierro no presenta exactamente el mismo radio atómico en ambas fases, siendo ligeramente mayor en la más compacta.

Como puede comprobarse, los huecos de mayor tamaño son los huecos octaédricos de la fase γ. Todos los demás huecos son mucho menores. El diámetro del átomo de carbono es 0,07 nm, y por tanto mayor que el tamaño de cualquiera de los huecos de las redes del hierro. El único hueco de tamaño más parecido es el octaédrico de la fase γ, de modo que la distorsión que produciría al introducirse en la red de forma intersticial será menor si lo hace en esos huecos. Debido a esto, el carbono se disolverá en cierta proporción en la fase γ, colocándose en sus huecos octaédricos. Dado que el tamaño de los huecos de la fase α es mucho menor que el del carbono, la introducción de átomos de carbono generará una gran distorsión de la red cristalina. Además, dentro de esta red, parecería lógico que el carbono se colocase en los huecos tetraédricos, que son de mayor tamaño; sin embargo, lo hace en los octaédricos, mucho más pequeños, porque la distorsión total que provoca en la red (el desplazamiento relativo del conjunto de los átomos de hierro vecinos), es menor. El carbono, al colocarse en esos, desplaza mucho los átomos de los vértices superior e inferior pero poco a los laterales, alargando el octaedro. En conclusión, dada la fortísima distorsión que provoca el átomo de carbono en esos huecos, la solubilidad máxima del carbono en la red α del hierro será pequeñísima, como se verá más adelante.

La adición de carbono al hierro da lugar a toda una familia de aleaciones hierro-carbono, entre las que puede distinguirse los aceros y las fundiciones, como se comentará a continuación.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 297 of 503.

9.1.1. El diagrama hierro-carbono

Si se añade una cierta cantidad de carbono al hierro en estado líquido, y después se deja que la aleación evolucione hasta su estructura de máximo equilibrio, se comprueba que, a temperatura ambiente, ambos elementos no interaccionan entre sí sino que forman cristales por separado, es decir, que el hierro cristaliza como fase α mientras que el carbono forma cristales de grafito. Sin embargo, en general resulta extraordinariamente difícil conseguir esa situación de equilibrio; de hecho, en la inmensa mayoría de los casos, el carbono no llegará a formar grafito. En su lugar, y como solución alternativa, el carbono reacciona con el hierro para formar un carburo, denominado ***cementita***, de fórmula Fe_3C. La cementita es un compuesto en el que el 25 por ciento de los átomos son de carbono (en peso, el porcentaje de carbono es del 6,67 %), que cristaliza en una red ortorrómbica, es ferromagnética hasta los 218 °C, muy dura (68-70 HRC) y frágil.

El verdadero diagrama Fe-C de equilibrio sería el diagrama hierro-grafito, pero, en la práctica, el que se utiliza es el diagrama hierro-cementita. En la Figura 9.2 se muestran ambos.

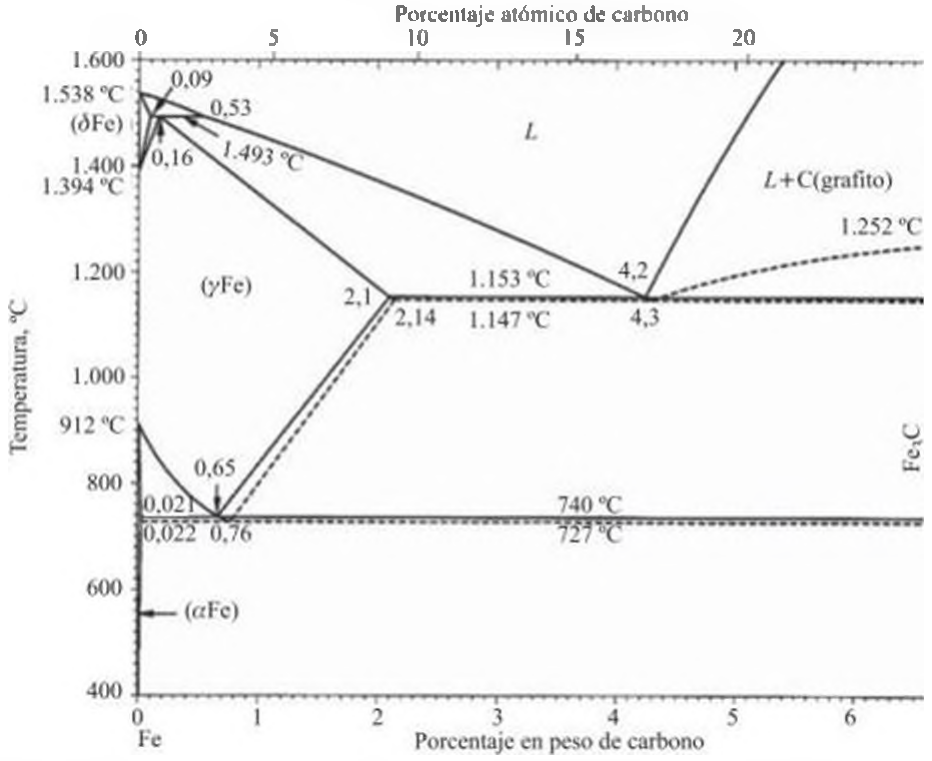


Figura 9.2. Diagrama hierro-carbono (línea continua) y diagrama hierro-cementita (línea de trazos).

En este diagrama, las fases α, γ y δ del hierro reciben un nombre diferente dado que, en realidad, no son fases puras de hierro sino soluciones sólidas, porque existe en ellas una cantidad mayor o menor de átomos de carbono disueltos de forma intersticial. Se denomina ***ferrita*** a la solución sólida de carbono en la red alfa del hierro. Se conoce como ***austenita*** la solución sólida de carbono en la red gamma del hierro. Finalmente, se habla de ***ferrita δ*** para designar a la solución sólida de carbono en la red delta del hierro.

En el diagrama puede verse que la *máxima solubilidad del carbono* en la ferrita se tiene a 727 °C, y es únicamente del 0,022 % de C en peso, valor muy pequeño porque, como ya se ha dicho, el tamaño del

hueco es muchísimo más pequeño que el del átomo de carbono. Sin embargo, la solubilidad en la austenita es mucho mayor. A 727 °C es capaz de disolver un 0,76 % de C, llegando hasta un 2,14 % a 1.147 °C. El carbono se coloca en los huecos octaédricos, con un tamaño más parecido al del átomo de carbono.

En el diagrama hierro-carbono utilizado en la práctica, es decir, el diagrama Fe-Cementita, aparecen tres importantes ***reacciones invariantes***: una reacción peritéctica a 1.493 °C, una reacción eutéctica a 1.147 °C, y una reacción eutectoide a 727 °C:

1.493 °C: Ferrita δ (0,09 % C) + líquido (0,53 % C) ↔ Austenita (0,16 % C)
1.147 °C: Líquido (4,3 % C) ↔ Austenita (2,14 % C) + Cementita (6,67 % C)
727 °C: Austenita (0,76 % C) ↔ Ferrita (0,022 % C) + Cementita (6,67 % C)

Al constituyente producto de la reacción eutéctica, compuesto por una mezcla de austenita y cementita, se le denomina ***ledeburita***. El constituyente eutectoide, mezcla de ferrita y cementita, recibe el nombre de ***perlita***, y es un constituyente importante dentro del mundo de los aceros. Generalmente, la perlita del diagrama Fe-C forma granos con una estructura interna de láminas alternas de ferrita y cementita, en la que las láminas de ferrita son mucho más gruesas que las de cementita, como se observa en la Figura 9.3.

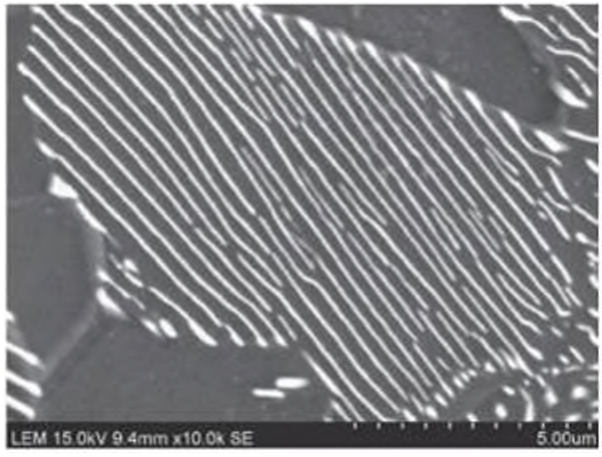


Figura 9.3. Estructura laminar de la perlita (imagen de microscopio electrónico de barrido, MEB). Las láminas de cementita (no metálica) aparecen en un tono más claro y brillante.

Es habitual dividir el diagrama Fe-C en dos regiones, correspondientes a los dos tipos básicos de aleaciones que se utilizan a nivel industrial: las aleaciones con un contenido en carbono entre 0 % y 2,1 % de C, denominadas ***aceros***, y las aleaciones con una cantidad de carbono entre 2,1 % y 6,67 % de C, conocidas como ***fundiciones***. Cada una de esas dos regiones del diagrama responde a necesidades específicas del proceso de fabricación que se va a aplicar industrialmente.

Los *aceros* son aleaciones que se forjan a temperatura elevada, es decir, se someten a un proceso de deformación plástica para conseguir que el material adopte la forma que se desea. Por tanto, deben ser aleaciones que permanezcan en estado sólido incluso a temperaturas muy altas, ya que la facilidad de deformación es mayor cuanto mayor sea la temperatura (véase el Capítulo 4, Apartado 4.2.11), es decir, interesa que posean una temperatura de fusión muy elevada. A esas temperaturas deben estar constituidas por una única fase que tenga gran capacidad de deformación. En el diagrama de la Figura 9.2 puede verse que, en el rango de composiciones de los aceros, existe una amplia región en la que el único constituyente presente es la austenita, con red cúbica centrada en las caras, la de mayor plasticidad, según se vio en el Capítulo 4, Apartado 4.2.7.b.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 299 of 503.

Por el contrario, las *fundiciones* son aleaciones que se destinan a la fabricación de piezas por moldeo. En esta técnica, el metal fundido es colado en un molde hueco, cuyo interior reproduce exactamente la forma que se desea para la pieza. Una vez solidificado el metal, se extrae la pieza, que ya tiene la forma definitiva y no va a ser deformada posteriormente. Para una aleación de moldeo, las características más interesantes serían el tener una baja temperatura de solidificación, así como un intervalo de solidificación (diferencia entre la temperatura de líquidus y la de sólidus) pequeña. Nótese en el diagrama Fe-C que ambas condiciones las cumplen las fundiciones, sobre todo con contenidos en carbono cercanos al de la eutéctica.

A la vista de la Figura 9.2, y en función del contenido en carbono, pueden distinguirse tres tipos de aceros: *aceros hipoeutectoides*, que tienen un contenido en carbono inferior al correspondiente al eutectoide perlita, esto es, entre 0 y 0,76 % de C, y que son los mayoritariamente utilizados en la industria, *aceros eutectoides*, que son aquellos cuyo contenido en carbono es del orden del de la perlita, es decir, en torno a 0,76 % de C, y *aceros hipereutectoides*, que presentan un porcentaje de carbono por encima del eutectoide, entre 0,76 % y 2,14 % de C. Del mismo modo, puede distinguirse *fundiciones hipoeutécticas* (con un porcentaje de carbono comprendido entre 2,14 % y 4,3 % de C), *fundiciones eutécticas* y *fundiciones hipereutécticas* (con más de un 4,3 % de C).

Por otra parte, en la zona del diagrama correspondiente a los aceros, se definen varios ***puntos críticos*** (véase la Figura 9.4). El punto crítico inferior, A_1, corresponde a la temperatura a la que se produce la transformación perlítica (reacción eutectoide). El punto crítico superior, A_3, es la temperatura, en los aceros hipoeutectoides, por encima de la cual el único constituyente presente es la austenita. El punto crítico superior, A_{cm}, es la temperatura, en los aceros hipereutectoides, por encima de la cual el único constituyente presente es la austenita. Las temperaturas A_1, A_3 y A_{cm} son aquellas a las que ocurren las transformaciones correspondientes, para calentamientos o enfriamientos extraordinariamente lentos (es decir, en condiciones próximas al equilibrio termodinámico). Esas condiciones no se presentan generalmente en la práctica industrial, por lo que las temperaturas de esos puntos críticos varían según la velocidad de calentamiento o enfriamiento. Así, las temperaturas en calentamiento (A_{c1}, A_{c3} y A_{ccm}), son mayores que las de equilibrio, mientras que las obtenidas en enfriamiento (A_{r1}, A_{r3} y A_{rcm}), son menores que las de equilibrio.

La Figura 9.4 permite analizar la ***microestructura de equilibrio de los aceros***. De acuerdo con el diagrama Fe-C, los *aceros hipoeutectoides* con estructura de equilibrio estarán constituidos, a temperatura ambiente, por una mezcla de granos de ferrita y perlita. Cuanto mayor sea la cantidad de carbono, mayor es la cantidad de perlita, como se comprueba fácilmente aplicando la regla de la palanca (véase el Capítulo 5). Dado que la perlita es una mezcla de una fase blanda (la ferrita) y una dura (la cementita), su dureza será notablemente superior a la de la ferrita. Por tanto, en los aceros hipoeutectoides, a mayor cantidad de carbono, el acero tendrá mayor dureza, límite elástico y resistencia a tracción, aunque menos plasticidad y tenacidad.

La microestructura de los *aceros eutectoides* estará únicamente constituida por granos de perlita, y lógicamente serán más duros pero menos plásticos que los hipoeutectoides. Por último, los aceros hipereutectoides tienen una microestructura de equilibrio formada por granos de cementita y de perlita, por lo que serán los aceros que, en esas condiciones, tendrán mayor dureza pero también mayor fragilidad.

La Figura 9.4 también ayuda a ver la evolución microestructural de un acero durante procesos de enfriamiento y calentamiento. Así, si se calienta un acero hipoeutectoide hasta una temperatura por encima de su punto crítico superior A_3, la microestructura estará formada únicamente por granos de austenita. Si la aleación es enfriada lentamente, la evolución sigue una línea vertical en el diagrama Fe-C, correspondiente al porcentaje en carbono del acero. Al cruzar en enfriamiento la temperatura A_3, empezarán a formarse y a crecer, en los bordes de grano de la austenita, los nuevos granos de ferrita, cuyo número y tamaño va aumentando conforme más baja es la temperatura, de manera que progresivamente la austenita va siendo sustituida por la ferrita. El carbono presente en la austenita, que resulta insoluble en la ferrita que se va formando, va siendo segregado hacia el centro de los granos de austenita, aún sin transformar, por lo que el contenido en carbono de la austenita restante va aumentando paulatinamente. Al llegar al punto crítico inferior, A_1, lo que queda de los granos primitivos de

http://fullengineeringbook.blogspot.com 300 of 503.

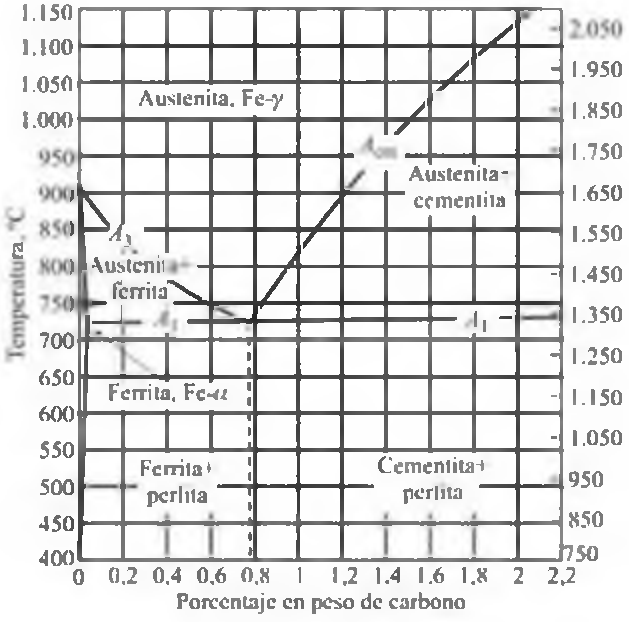


Figura 9.4. Detalle del diagrama hierro-carbono en la zona correspondiente a los aceros, mostrando las posiciones de los puntos críticos.

austenita sin transformar habrá alcanzado una concentración del 0,76 % de C, y en ese momento toda la austenita residual sufrirá la transformación eutectoide y se transformará en perlita. En consecuencia, la estructura final estará generalmente constituida por granos de ferrita, que actúan como matriz, rodeando a granos de perlita, que hace de constituyente disperso. En la Figura 9.5 se muestran dos microestructuras ferrítico-perlíticas de equilibrio correspondientes a dos aceros hipoeutectoides con diferentes porcentajes de carbono. Como puede verse, cuanto mayor es la cantidad de carbono presente en el acero, mayor es el porcentaje de perlita obtenido en el enfriamiento.

En los aceros hipereutectoides, la transformación en enfriamiento desde una temperatura por encima de A_{cm} daría lugar a una microestructura formada por placas de cementita (nucleadas en los bordes de grano de la austenita original) que rodean a los granos de perlita.

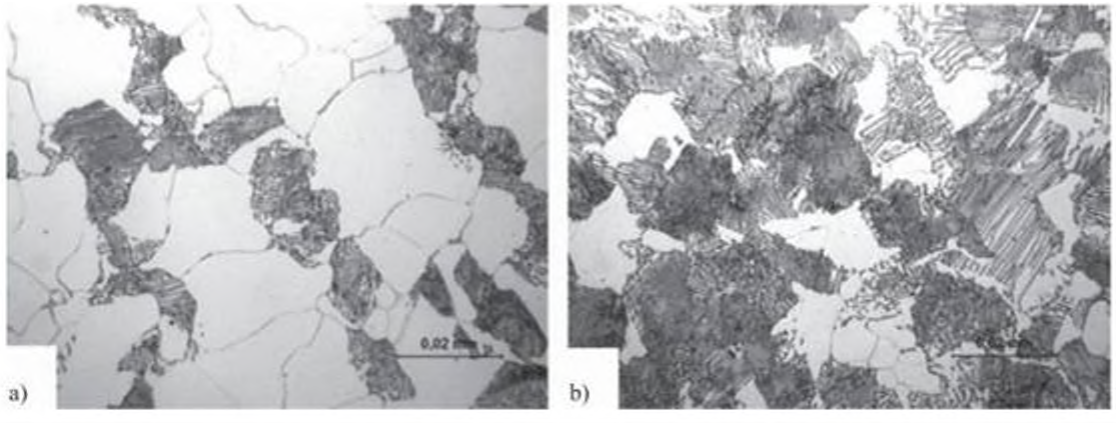


Figura 9.5. Estructura de un acero hipoeutectoide a) con un 2,0 % de C y b) con un 0,55 % de C.

Los puntos críticos de un acero pueden obtenerse mediante ***un ensayo dilatométrico***. Partiendo de una probeta con una estructura de equilibrio a temperatura ambiente (formada, por tanto, por ferrita y perlita, a la vista del diagrama de la Figura 9.4), y calentando a una velocidad controlada, es posible determinar los puntos críticos a partir de las contracciones y dilataciones que experimenta la probeta. En la Figura 9.6 se muestra un ejemplo para un acero hipoeutectoide. Al alcanzar, en calentamiento, el punto crítico inferior, A_1, la perlita pasa a austenita, más compacta, lo que supone una disminución de volumen. Esa disminución de volumen continúa al aumentar la temperatura, pues la ferrita restante, menos compacta, irá progresivamente transformándose en austenita. Cuando toda la estructura es ya austenita, es decir, en el momento en que se supera el punto crítico superior A_3, la probeta dilata de forma lineal, con una pendiente correspondiente al coeficiente de dilatación de la austenita.

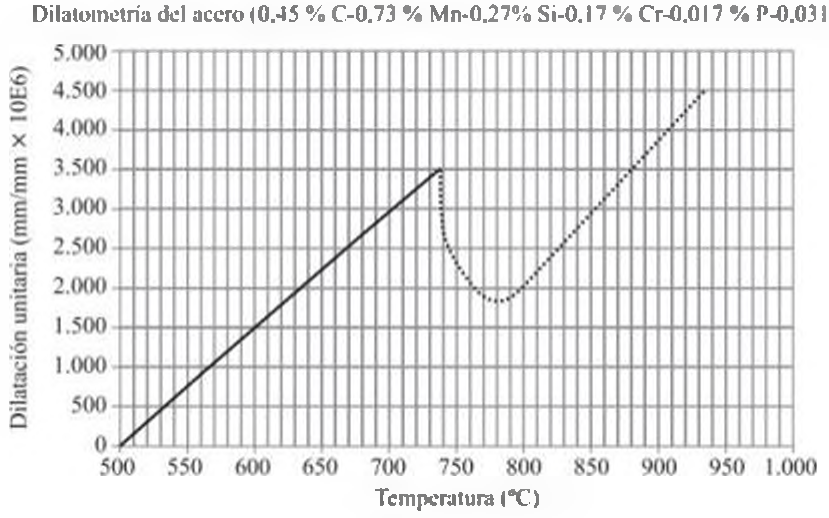


Figura 9.6. Ensayo dilatométrico de un acero hipoeutectoide.

9.1.2. Transformaciones de la austenita

9.1.2.a. Austenización

Austenizar un acero consiste en trasformar su estructura en austenita. Para austenizar completamente un acero hay que calentar la aleación a una temperatura a la que solo sea estable la estructura austenítica (es decir, por encima de A_{c3} si el acero es hipoeutectoide, o de A_{cm} si es hipereutectoide), y mantener el acero a esa temperatura el tiempo suficiente para que se produzca la transformación.

Debe elegirse una temperatura de austenización adecuada para el acero. Si la temperatura de calentamiento está muy poco por encima del punto crítico superior, la difusión es más lenta y el tiempo de permanencia en el horno debe ser largo. Sin embargo, si la temperatura es demasiado alta, el tamaño de grano de la austenita puede crecer, lo que es desfavorable para las propiedades mecánicas del acero. En general, en los aceros hipoeutectoides, la temperatura de austenización suele estar entre 30 y 80 °C por encima de A_{c3}, según los casos.

Una vez conseguida la estructura austenítica, esta se transformará durante el enfriamiento posterior en otras fases, según sea la velocidad a la que se enfríe, dado que es imposible retenerla a temperatura ambiente, incluso con enormes velocidades de enfriamiento.

http: / / fullengineeringbook.blogspot.com 302 of 503.

9.1.2.b. La transformación martensítica

Si, desde la región austenítica, se enfría muy lentamente el acero (por ejemplo apagando el horno y dejando dentro el material), la austenita se irá transformando progresivamente en los constituyentes que le corresponda según el diagrama de equilibrio Fe-C. Como ya se ha comentado, en el caso de aceros hipoeutectoides, al cruzar en enfriamiento el punto A_3, se irá formando ferrita y, al llegar a la temperatura A_1, la austenita restante se transformará en perlita. Si, por el contrario, se aplica una gran velocidad de enfriamiento, no se podrán realizar las transformaciones del diagrama, ya que todas ellas son transformaciones de tipo térmico, que implican difusión y, por tanto, tiempo para que los átomos se vayan moviendo por la red cristalina.

Con *altas velocidades de enfriamiento* no puede ocurrir ninguna transformación térmica, y por tanto la austenita (que es, en principio, absolutamente inestable a temperatura ambiente y por tanto precisa transformarse en otra cosa) recurrirá a una transformación de tipo atérmico. De hecho, la austenita se transforma en otra fase, inexistente en el diagrama de equilibrio Fe-C, denominada ***martensita***.

La martensita presenta las siguientes ***características***: tiene una red tetragonal centrada en el cuerpo; se forma por deslizamiento de planos y maclado en la red austenítica; va desarrollándose como manojos de placas o láminas muy alargadas dentro de la austenita, según determinados planos y direcciones de los granos de austenita; adopta forma de agujas cuando se observa en un microscopio (véase la Figura 9.7). La transformación de la austenita en martensita produce en el acero un significativo aumento de volumen (por tratarse de una transformación desde una red compacta a otra que no lo es), tanto mayor cuanto más porcentaje en carbono tenga el acero.

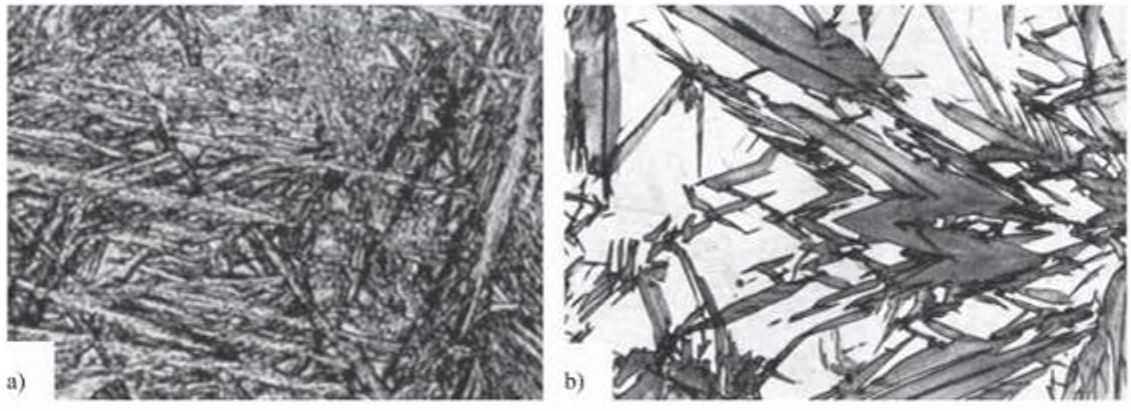


Figura 9.7. Microestructuras de la martensita en aceros. a) 1.000x; b) 5.000x.

La martensita es una fase muy dura debido a la fortísima distorsión de la red que provocan los átomos de carbono retenidos intersticialmente en ella, dado que el brusco enfriamiento no le permite expulsarlos a pesar de que el tamaño de los huecos es muy inferior al del carbono. La dureza también se debe, aunque en menor medida, a la muy alta cantidad de dislocaciones formadas durante la transformación martensítica. De hecho, el acero con estructura martensítica presentará los mayores valores posibles de dureza, límite elástico y resistencia a tracción, junto a muy baja plasticidad y tenacidad.

Desde el punto de vista de la composición del acero, la dureza de la martensita está influida, fundamentalmente, por el contenido en carbono. A mayor cantidad de carbono, mayor será la distorsión de la red de la martensita, y más difícil les será a las dislocaciones moverse por ella, por lo que mayores serán la dureza y el límite elástico del acero. Sin embargo, la presencia de otros aleantes prácticamente no afecta a la dureza de esta fase. Esos aleantes se encuentran disueltos por sustitución dentro de la red martensítica, y el efecto de distorsión adicional que provocan en ella es despreciable frente al

http://fullengineeringbook.blogspot.com 303 of 503.

efecto del carbono (disuelto intersticialmente). A efectos prácticos, puede considerarse que la dureza de la martensita depende casi exclusivamente del contenido en carbono. Otros aleantes presentes podrían, como mucho, sumar alguna unidad al valor de la dureza.

Características de la transformación martensítica

Dado que la transformación martensítica es de tipo atérmico, no aumentará la cantidad de fase transformada por permanencia de tiempo a una determinada temperatura. Al contrario, para que avance la transformación habrá que ir disminuyendo continuamente la temperatura del acero.

Para que comience la formación de martensita, se precisa enfriar el acero con estructura austenítica por debajo de una determinada temperatura, denominada M_s. Al seguir enfriando el acero por debajo de ese valor, irá aumentando la cantidad de austenita transformada en martensita, hasta que, al llegar a la temperatura denominada M_f, se habrá completado la transformación. Por tanto, pueden definirse las siguientes temperaturas: M_s, temperatura de comienzo de la transformación martensítica; M_f, temperatura a la que finaliza la transformación martensítica; M_X, temperatura a la que se ha producido la formación de un X % de martensita. Por ejemplo, en M_{60} la estructura estará compuesta por un 60 % de martensita y en principio el resto corresponderá a un 40 % de austenita (sin transformar).

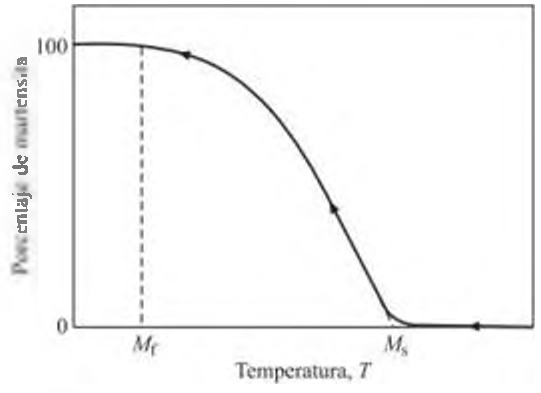


Figura 9.8. Porcentaje de martensita obtenido en función de la temperatura alcanzada durante el enfriamiento brusco de un acero.

Si la temperatura hasta la que se enfría el acero está por encima de la temperatura M_f, no se producirá la formación completa de la martensita, quedando un cierto porcentaje de austenita sin transformar, que se denomina ***austenita retenida***. Resulta habitual que el valor de M_f esté por debajo de la temperatura ambiente, y en consecuencia es normal que exista en el acero una pequeña cantidad de «austenita retenida».

Los valores de M_s y M_f dependen de la composición del acero. Cuanto mayor es la cantidad de carbono, más bajas son esas temperaturas. La presencia de elementos aleantes también las modifican, haciéndolas descender en la mayoría de los casos.

9.1.2.c. La transformación bainítica

Existen condiciones de enfriamiento que son excesivamente rápidas para que puedan nuclearse las fases de equilibrio (por ejemplo, la ferrita y perlita en los aceros hipoeutectoides), y sin embargo son demasiado lentas para que se produzca la reacción martensítica. En esas situaciones, existe en la austenita una cierta capacidad de difusión atómica, pero no se alcanzan las condiciones para que se nuclean las fases de equilibrio. En tales casos, la austenita va a optar por generar un nuevo tipo de transformación, también básicamente de tipo térmico, que se denomina transformación bainítica.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 304 of 503.

Las ***bainitas*** son unos constituyentes con una estructura interna no homogénea, sino formada por una matriz de ferrita y un disperso de cementita. Vistas al microscopio, tienen generalmente forma acicular, creciendo según determinados planos y direcciones de los cristales de austenita dentro de los cuales se forman. Su microestructura interna depende de las posibilidades de difusión del carbono dentro de la austenita, y por tanto de la temperatura a la que se forman. Habitualmente se distingue entre bainitas superiores y bainitas inferiores.

Las ***bainitas superiores*** se forman a temperaturas relativamente elevadas, aunque inferiores a las de la transformación ferrítico-perlítica. El carbono tiene, por efecto de la temperatura, movilidad suficiente para desplazarse ciertas distancias, y esta capacidad de difusión permite que salga de determinadas zonas, acumulándose en otras. Como resultado, la microestructura de este tipo de bainitas suele estar constituida por formas aciculares de ferrita con formación de precipitados de cementita en los bordes de las agujas (Figura 9.9).

Las ***bainitas inferiores*** se desarrollan a temperaturas más bajas, pero siempre superiores a la M_s de comienzo de la reacción martensítica. Su forma es asimismo acicular, pero en este caso, debido a las escasas posibilidades de difusión del carbono a esas temperaturas, los precipitados de cementita se encuentran finamente dispersos por el interior de las propias agujas de ferrita (Figura 9.10).

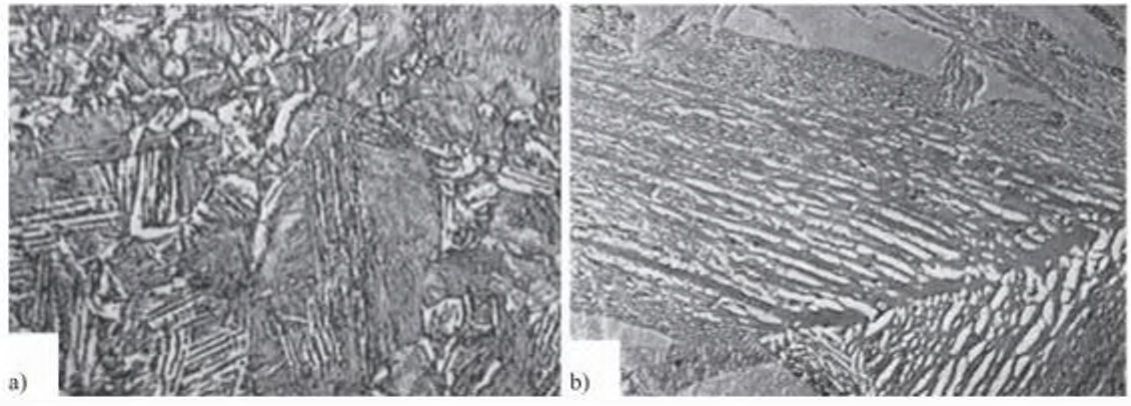


Figura 9.9. Microestructuras de las bainitas superiores en aceros (agujas de ferrita, rodeadas de cementita). a) Microscopio óptico, 1.000x; b) MET, 10.000x.

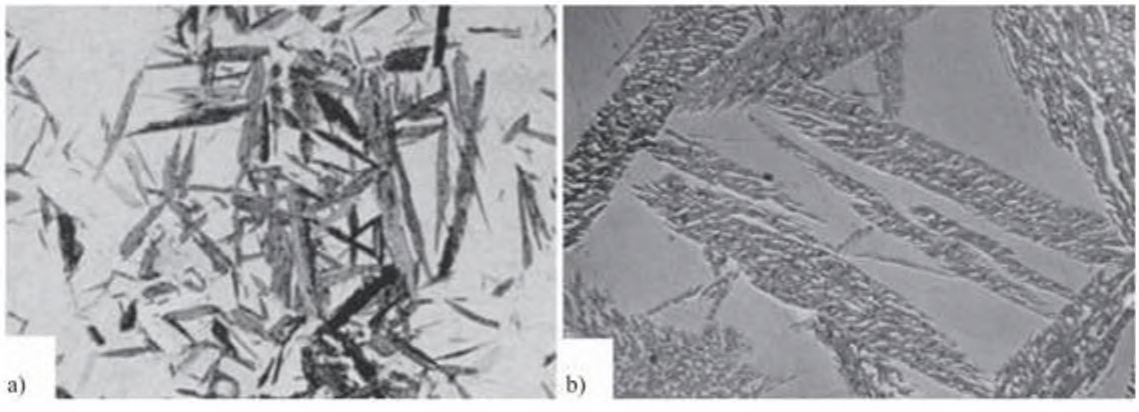


Figura 9.10. Microestructuras de las bainitas inferiores en aceros (agujas de ferrita, con precipitados de cementita en su interior). a) Microscopio óptico, 1.000x; b) MET, 10.000x.

Las propiedades mecánicas del acero con estructura bainítica son intermedias entre las que corresponden a una estructura ferrítico-perlítica y las de una estructura martensítica, y también dependen del tipo de bainita que se desarrolle. En las bainitas inferiores, los precipitados de cementita dispersos por el interior de las agujas de ferrita frenarán de forma más efectiva a las dislocaciones y presentarán mayores niveles de dureza y resistencia.

9.1.2.d. Diagramas temperatura-tiempo-transformación. Curvas TTT del acero

Los diagramas TTT (estudiados previamente en el Capítulo 6) indican la evolución de la descomposición de la austenita (tanto el porcentaje que se transforma como en qué constituyentes se transforma), en función de la temperatura y el tiempo. Existen dos tipos diferentes de diagramas TTT. Por un lado, los ***diagramas de transformación isotérmica*** (IT), que indican la evolución de la descomposición de la austenita, mantenida a temperatura constante, en función de esa temperatura y del tiempo de permanencia a la misma. Son los diagramas TTT más usuales (véase el esquema de la Figura 9.11). Por otro lado, los ***diagramas de enfriamiento continuo*** (CT), que muestran el proceso de descomposición de la austenita al ir bajando la temperatura con distintas velocidades de enfriamiento (Figura 9.12).

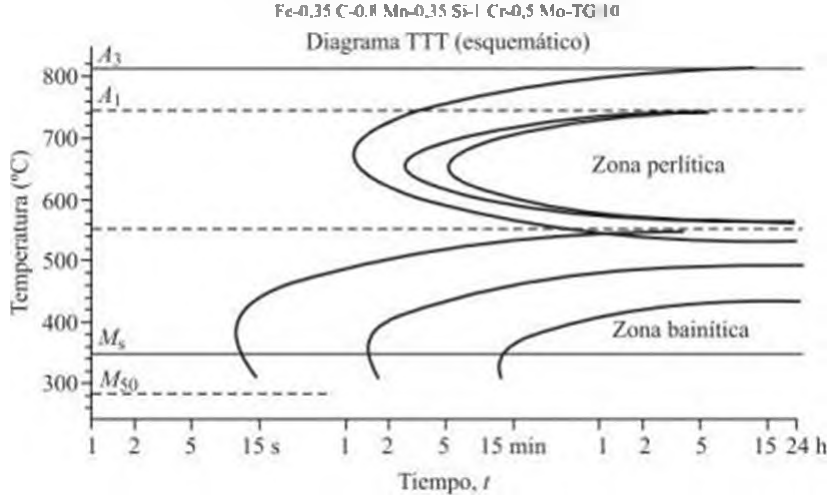


Figura 9.11. Esquema de un diagrama TTT isotermo para un acero al carbono.

Se trata de diagramas similares, pero con ciertas diferencias. En ambos tipos de diagramas aparecen dibujadas diferentes curvas, que corresponden a porcentajes crecientes de austenita transformada. La curva situada más a la izquierda (1 %) marca la combinación temperatura-tiempo a la que empieza la transformación. En la banda superior de ambos diagramas aparece la transformación ferrítico-perlítica. En la zona intermedia se sitúa la reacción bainítica que puede, o no, estar claramente separada de la anterior. En la zona inferior aparecen dibujadas una serie de líneas horizontales que representan la transformación martensítica. La horizontal superior marca la temperatura M_s, y las sucesivas paralelas, cada vez a menor temperatura, marcan las temperaturas a las que se van consiguiendo porcentajes crecientes de martensita.

El esquema de la Figura 9.12 permite estimar, a priori, cómo estará constituida la microestructura del acero en función de la velocidad de enfriamiento aplicada. Así, velocidades de enfriamiento mayores que la correspondiente a V_1 dan lugar a una estructura totalmente martensítica. A la velocidad V_2 la microestructura estaría formada por un 50 % de bainitas y un 50 % de martensita. Cualquier

http://fullengineeringbook.blogspot.com 306 of 503.

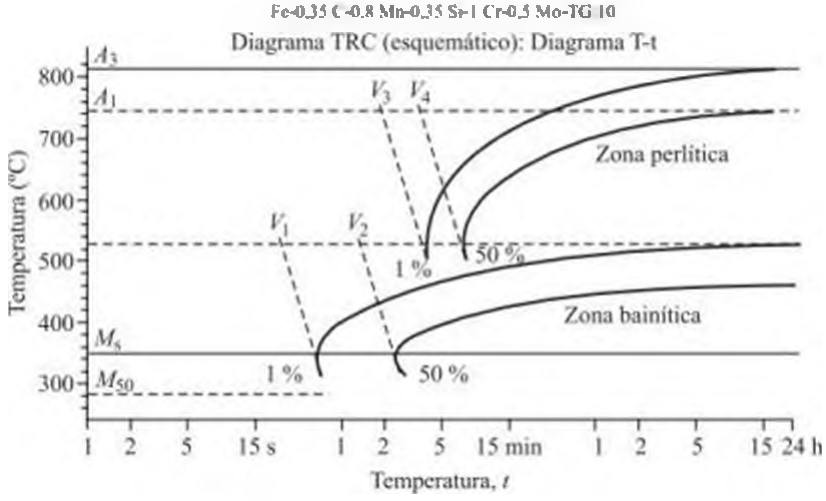


Figura 9.12. Esquema de un diagrama TTT de enfriamiento continuo para un acero al carbono. Las líneas V_1, V_2, V_3 y V_4 indican velocidades de enfriamiento progresivamente más lentas.

velocidad de enfriamiento menor que V_3 daría como resultado, en el ejemplo de la figura, la aparición de perlita. Una velocidad como V_4 proporcionaría un 50 % de perlita, y el resto de la microestructura estaría constituida por bainitas (si la velocidad de enfriamiento estuviera por detrás de la curva correspondiente al 100 % de bainita), o por bainita y martensita; por ejemplo, si la línea V_4 fuera tangente al 80 % de bainita, esto significaría que el 80 % del 50 % de austenita que quedaba sin transformar pasaría a bainita. En este caso, la microestructura final estaría formada por un 50 % de perlita, un 40 % de bainita, y el resto (un 10 % del total) de martensita.

9.1.2.e. Influencia de los elementos de aleación en las transformaciones de la austenita

La adición al acero de ciertos elementos de aleación modifica de manera significativa tanto el diagrama Fe-C como los diagramas TTT de descomposición de la austenita, porque influyen mucho en la cinética de las diferentes reacciones. Desde el punto de vista de su acción sobre las transformaciones, estos elementos aleantes pueden dividirse en dos grupos, con efectos específicos distintos: ***elementos gammágenos***, como el Ni, Mn, Cu, N, que estabilizan la austenita, favoreciendo la existencia de esta fase frente a la de la ferrita, y ***elementos alfágenos*** (Cr, Mo, V, W, Nb, Al, Si, Ta), que estabilizan la ferrita, favoreciendo la formación de esta fase frente a la austenita.

La *acción de los elementos aleantes sobre el diagrama Fe-C* es diferente según el tipo de aleante de que se trate. Así, los elementos gammágenos bajan las temperaturas A_1 y A_3, y disminuyen el porcentaje de carbono del eutectoide (es decir, que la perlita que se forma tiene menos de 0,76 % de C). Los elementos alfágenos suben, con alguna excepción, las temperaturas A_1 y A_3, disminuyen el porcentaje de carbono del eutectoide, y tienden a reaccionar con el carbono para formar carburos diferentes de la cementita. Son por tanto elementos formadores de carburos. En cualquier caso, tanto unos como otros, disueltos en la ferrita, la endurecen, mejorando el límite elástico y la resistencia del acero.

La *acción de los elementos de aleación sobre los diagramas TTT* también es diferente según el tipo de aleante. Los elementos gammágenos retrasan hacia tiempos mayores las transformaciones perlítica y bainítica de forma similar, rebajan las temperaturas M_s y M_f de la reacción martensítica, y desplazan a temperaturas más bajas las transformaciones perlítica y bainítica. Desde este punto de vista,

http://fullengineeringbook.blogspot.com 307 of 503.

el C tiene una influencia similar sobre las curvas TTT. Los elementos alfágenos desplazan a mayores temperaturas la reacción perlítica, y a menores temperaturas la bainítica, retrasan bastante en el tiempo la transformación perlítica (pero poco la bainítica, lo que hace que aparezcan claramente separadas ambas reacciones, con la bainítica más adelantada en el tiempo), y desplazan a más bajas temperaturas las M_s y M_f de la martensita. El boro, que no pertenece a ninguno de los dos tipos de aleantes, retrasa extraordinariamente las transformaciones perlítica y bainítica.

Finalmente, el *tamaño de grano austenítico* también influye en los diagramas TTT de los aceros. Hay que tener en cuenta que, tanto la transformación ferrítico-perlítica como la bainítica, comienzan a nuclearse preferentemente en los bordes de los granos de austenita, que son zonas con mayor energía. Cuanto menor es el tamaño de grano de la austenita de partida, mayor superficie total de bordes de grano habrá en el material y, en consecuencia, más cantidad de zonas favorables para la nucleación y crecimiento de las nuevas fases durante las transformaciones térmicas. Por ello, un tamaño pequeño de los granos de austenita permite una más rápida nucleación de las nuevas fases, y en consecuencia las curvas de los diagramas TTT se desplazarán hacia la izquierda (a menores tiempos de transformación).

En la Figura 9.13 pueden compararse las curvas TTT de dos aceros con un contenido similar en carbono, pero con diferente cantidad de elementos aleantes. Se comprueba que los elementos aleantes desplazan las curvas perlítica y bainítica hacia tiempos mayores, y las temperaturas de transformación martensítica a valores más bajos. Así mismo, en el acero correspondiente a la Figura 9.13.b, la alta proporción de elementos alfágenos desplaza la zona perlítica más a la derecha que la bainítica, separándolas también en el eje de temperaturas.

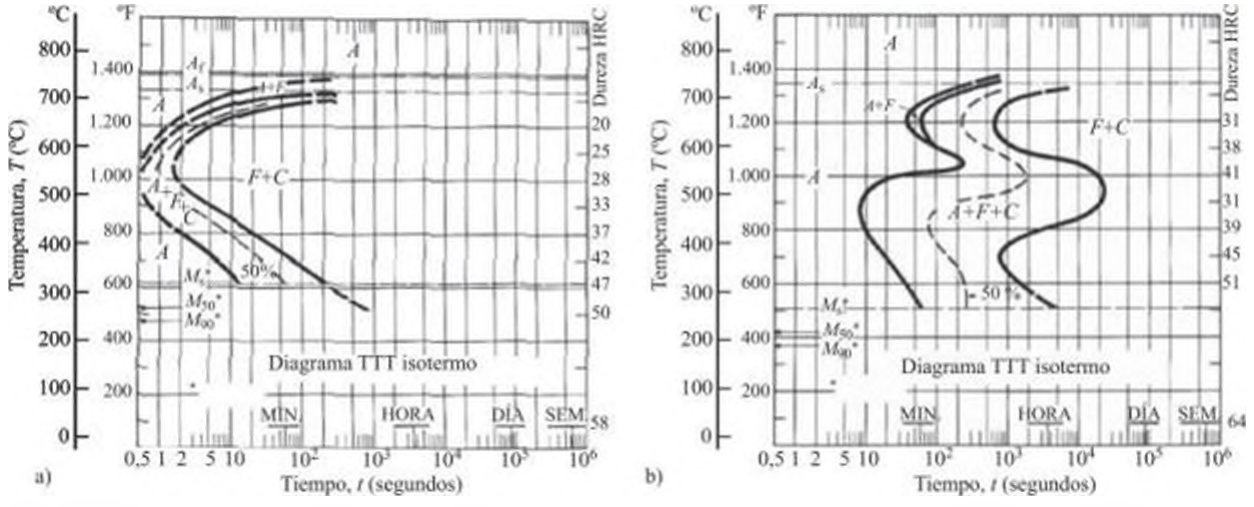


Figura 9.13. Curvas TTT para dos aceros con el mismo porcentaje de carbono y diferente contenido en elementos aleantes. A: austenita; F: ferrita; C: cementita. a) Composición: Fe-0,54C-0,46Mn (tamaño de grano 7-8). b) Composición: Fe-0,55C-0,60Mn-1,03Cr-0,19Mo-0,36Ni (tamaño de grano 7-8).

9.1.3. Temple y templabilidad de los aceros

Se define el ***temple*** de un acero como aquel tratamiento que busca obtener en la pieza una dureza elevada, favoreciendo la formación en la misma de una estructura martensítica. El tratamiento completo consistirá por tanto en un calentamiento a temperatura elevada, para conseguir una estructura austenítica (austenización), seguido de un enfriamiento suficientemente brusco para impedir el desarrollo de cualquier transformación de tipo térmico (que pueda dar lugar a ferrita, perlita o bainitas).

Como medio de enfriamiento, deberá elegirse un medio que asegure el templado completo de la pieza. Un posible criterio para ello sería, para tener la máxima seguridad, aplicar siempre la forma más brusca de enfriamiento posible. Esta solución, sin embargo, como se verá a continuación, resulta una mala idea ya que, a mayor velocidad de enfriamiento aplicada (enfriamientos más bruscos), se originan en la pieza mayores tensiones y deformaciones, con riesgo incluso de agrietamiento.

9.1.3.a. Características del medio de enfriamiento en el temple

A la hora de realizar un tratamiento de temple debe elegirse el medio de enfriamiento más idóneo para cada pieza concreta, de manera que cumpla las dos condiciones siguientes: que sea suficientemente rápido para evitar las transformaciones perlítica y bainítica, y que sea lo más lento posible, para minimizar las tensiones internas y el peligro de rotura de la pieza. En cuanto a los posibles medios de enfriamiento, su mayor o menor agresividad dependerá de la composición, temperatura y agitación del fluido utilizado.

Cuando se introduce la pieza en el medio de temple para proceder a su enfriamiento, existe un transporte de calor dentro de la pieza, desde el centro de la misma (más caliente) hasta la superficie (más fría). Ese calor transportado hasta la superficie es transferido a continuación al fluido de temple a través de la entrecara pieza-fluido. El calor extraído de la pieza, por unidad de tiempo y de superficie, puede estimarse como:

$$\frac{dQ}{dt} = -M(T_s - T_m) \tag{9.1}$$

siendo T_s la temperatura de la superficie de la pieza, T_m la temperatura del medio de temple y M un parámetro denominado *coeficiente de película*, que indica la eficacia del medio en la evacuación de calor de la pieza, y que depende de la composición del medio, su calor específico, viscosidad, temperatura, agitación y otras variables. Hay que tener en cuenta, además, que en el momento en el que la pieza, a gran temperatura, se introduce en un medio líquido, el líquido inmediatamente en contacto con la pieza puede pasar a fase vapor, lo que implica una extracción de calor más lenta. Es recomendable, de hecho, mover suavemente la pieza para romper esa fase vapor y permitir que sea el líquido el que esté en contacto directo con el acero.

A efectos de valorar y comparar la eficacia de las diferentes formas de enfriar, se define un nuevo parámetro, la ***severidad de temple***, identificado con la letra H, y cuyo valor es

$$H = \frac{M}{2K} \tag{9.2}$$

donde K es la conductividad térmica del acero, valor que resulta similar de unos aceros a otros. Cuanto mayor sea el valor de H adjudicado a un medio de temple, mayor es su agresividad, o sea más rápidamente enfría a la pieza en cuestión. En la práctica industrial resulta muy difícil conseguir enfriamientos con H mayor que 2. La Tabla 9.2 muestra la severidad de temple de distintos medios y con diferentes estados de agitación.

Tabla 9.2. Severidad de temple, H, de diferentes medios.

	Aire	Aceite	Agua	Solución salina
Sin circulación del fluido ni agitación de la pieza	0,02	0,25-0,3	0,9-1,0	2,0
Circulación (o agitación) suave	—	0,3-0,35	1,0-1,3	2,0-2,2
Circulación media	—	0,35-0,5	1,3-1,5	—
Circulación intensa	0,05	0,5-0,8	1,6-2,0	4,0

http://fullengineeringbook.blogspot.com 309 of 503.

Sin embargo, podría imaginarse un medio teórico ideal, aunque inexistente, que enfriase la superficie de las piezas de forma instantánea hasta la temperatura del medio, y al que le correspondería lógicamente una severidad de temple, H, infinita. Una pieza introducida en ese ***medio ideal de temple***, sufriría un enfriamiento inmediato de su superficie hasta la temperatura del fluido, y se mantendría así durante todo el tiempo necesario para que se enfriara también el centro de la pieza.

Por otra parte, si se supone una pieza de forma cilíndrica y diámetro D, los gradientes de temperatura que se generan en la misma entre su centro y la superficie durante el enfriamiento dependen de la severidad de temple del medio, concretamente, son proporcionales a $H \cdot D$, de manera que se tendrán grandes gradientes cuando se templen piezas gruesas en medios muy agresivos. Cuanto mayores son estos gradientes térmicos, mayores tensiones se generan en la pieza y mayor será el riesgo de agrietamiento. En conclusión, de entre los diversos medios de temple disponibles industrialmente, deberá elegirse el más adecuado a la pieza a templar, que dependerá del acero y de la forma y tamaño de la pieza.

9.1.3.b. Tensiones y agrietabilidad durante el temple

El brusco enfriamiento que es preciso aplicar durante el tratamiento de temple crea importantes diferencias de temperatura entre la superficie y el centro de las piezas a templar. Este gradiente de temperaturas es el responsable del desarrollo de importantes tensiones internas en la pieza. La presencia de estas tensiones internas de temple es indeseable porque pueden alcanzar valores elevados (y se sumarán a las tensiones exteriores durante el funcionamiento en servicio, lo que puede producir el fallo imprevisto de la pieza), pueden distorsionar fuertemente la pieza y también pueden originar grietas en el material. Lógicamente, las tensiones internas que se producen serán función de los gradientes de temperatura entre superficie y núcleo del acero. Todo lo que haga aumentar ese gradiente, aumentará el nivel de tensiones internas.

En cuanto al ***origen de las tensiones internas de temple***, hay que tener en cuenta que, cuando durante el enfriamiento del temple la superficie llega a la temperatura M_s, empieza a formarse martensita, aumentando la cantidad formada a medida que baja la temperatura. La formación de martensita provoca una dilatación de la aleación (por el paso de una red más compacta, la austenita, a una red menos compacta, la martensita), de manera que la zona superficial que se está transformando tiende a dilatarse, mientras que el interior de la pieza, mucho más caliente, aún sigue siendo austenita. La dilatación de la superficie se compensa con deformaciones locales del centro de la pieza, que aún está en un estado blando, de manera que ello no genera tensiones en la pieza. La situación es muy diferente cuando, más tarde, el centro de la pieza se enfría lo suficiente para bajar su temperatura por debajo de M_s. Cuando el núcleo se transforma, trata de dilatarse, pero el exterior de la pieza, ya frío y muy duro, carece de posibilidades de deformación plástica para permitir la dilatación del centro. En consecuencia, la imposibilidad de dilatarse del centro de la pieza provoca que quede sometido a tensiones internas de compresión, mientras que en la superficie se desarrollan elevados niveles de tensión de tracción, que podrían provocar el agrietamiento de la superficie.

Existe una serie de ***factores que influyen en las tensiones internas*** que aparezcan en el temple y en el riesgo de agrietamiento de la pieza:

- Por parte del *acero utilizado*, influyen el contenido en carbono (a mayor porcentaje de carbono, mayor es el cambio de volumen que se produce en la transformación martensítica) y la temperatura M_s. Cuanto más baja sea esta temperatura, más se retarda la transformación del núcleo y, cuando se produzca, la superficie ya será completamente martensita. Además, al disminuir la temperatura, menor es la capacidad de deformación de la martensita formada. Por tanto, la presencia de aleantes (incluido el carbono), es desfavorable desde este punto de vista, porque bajan M_s.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 310 of 503.

- Por parte de las *características de la pieza*, influyen el espesor de la pieza (mayores espesores crean mayores gradientes de temperatura y, en consecuencia, mayores niveles de tensiones), las formas complejas y las variaciones bruscas de sección (porque producen diferencias de enfriamiento, y por tanto diferentes dilataciones, entre unas zonas y otras de la pieza).
- Por parte del *tratamiento aplicado*, influyen la temperatura de austenización, ya que cuanto mayor sea, mayores gradientes se formarán en la pieza, con el consiguiente aumento de las tensiones, y la forma de enfriamiento utilizada. A mayor severidad de temple, H, mayores serán los gradientes de temperatura entre centro y superficie, y de nuevo, se generarán más tensiones internas.

9.1.3.c. Templabilidad del acero

Puede definirse la ***templabilidad*** de un acero como la mayor o menor facilidad que tiene ese acero para ser templado. Un acero con mucha templabilidad (o muy templable) sería aquel que se templase incluso con velocidades lentas de enfriamiento. Por el contrario, un acero muy poco templable sería el que precisase de un enfriamiento muy brusco para conseguir obtener la estructura martensítica. Por tanto, la mayor o menor templabilidad de un acero se puede relacionar con la mayor o menor velocidad de enfriamiento precisa para templarlo.

Se define la ***velocidad crítica de temple completo*** como la mínima velocidad de enfriamiento que hay que aplicar a un acero en estado austenítico para conseguir una estructura totalmente martensítica. En la Figura 9.12, la velocidad crítica de temple corresponde a la velocidad V_1. Desde este nuevo punto de vista, un acero será muy templable (es decir, tendrá mucha templabilidad), si su velocidad crítica de temple es muy pequeña. La velocidad crítica de temple es, por tanto, una forma de medir y comparar la templabilidad de los aceros.

Por otra parte, existe una relación directa entre los conceptos de velocidad crítica de enfriamiento y diámetros críticos. Los ***diámetros críticos*** pueden definirse como los diámetros de barra para los que, al ser enfriados en un medio de temple elegido previamente, se tiene en el centro de la barra una velocidad de enfriamiento igual a la crítica para obtener la estructura deseada.

Es posible definir diámetros críticos (o su equivalente, velocidades críticas de enfriamiento), para condiciones muy distintas en el centro de la barra. Por ejemplo, el diámetro crítico para 50 % de martensita (que se expresa de la forma DM50), es el diámetro de barra que, templado en el medio elegido, consigue en el centro de dicha barra una estructura del 50 % de martensita, siendo el 50 % restante otros constituyentes (ferrita, perlita, bainita). Los valores de todos estos diámetros críticos van aumentando, para un mismo acero, al ir eligiendo formas más severas de enfriamiento (mayores valores de H).

Los mayores valores posibles para los diámetros críticos son los que se obtendrían si se pudiese utilizar para templar el medio ideal, con una H infinita. Esos valores de diámetros críticos, no alcanzables en la práctica, se denominan ***diámetros críticos ideales***.

Pueden definirse, asimismo, diámetros críticos referidos a otros constituyentes diferentes de la martensita. Son particularmente importantes el diámetro crítico de perlita 99 (DP99: diámetro para el que se consigue en el centro de la barra un 1 % de perlita), el diámetro crítico de perlita 50 (DP50: diámetro para el que se obtiene un 50 % de perlita), el diámetro crítico de bainita 99 (DB99: diámetro para el que se consigue un 1 % de bainita en el centro de la barra), y el diámetro crítico de bainita 50 (DB50: diámetro para el que se obtiene un 50 % de bainita). En todos los casos, el resto puede estar formado por cualquier otro constituyente.

Hay que señalar que se utiliza un criterio diferente para definir los diámetros críticos al 99 % para la martensita por un lado, y para la perlita y bainita por otro. Para la martensita, el DM99 implica la existencia del 99 % de martensita, mientras que para la perlita o bainita, el DP99 o DB99 se refiere a la presencia del 1 % de la fase correspondiente (es decir, que el 99 % no sea perlita o bainita, según

http://fullengineeringbook.blogspot.com 311 of 503.

corresponda). Los DB99 y DP99 son, por tanto, los valores de diámetros de barra por encima de los cuales empiezan a aparecer en el centro de la barra los constituyentes bainita o perlita, respectivamente.

Los diámetros críticos ideales no se pueden determinar experimentalmente, pero se estiman a partir de ciertos modelos y aproximaciones. Existen gráficos y fórmulas para determinar de forma aproximada los diámetros críticos ideales a partir de la composición química del acero. También existen otras curvas y expresiones que permiten, una vez conocido el diámetro crítico ideal de un acero, *DI* (con un criterio determinado, por ejemplo, DM50), calcular el diámetro crítico, *D*, correspondiente a cualquier medio de enfriamiento real (con severidad de temple, *H*). En la Figura 9.14 se muestra un ejemplo de curvas que relacionan *D* y *DI*.

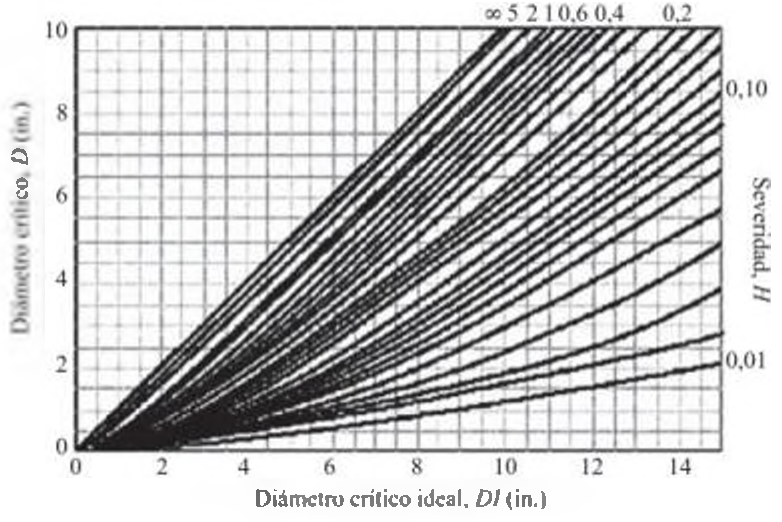


Figura 9.14. Relación entre el diámetro crítico y el diámetro crítico ideal en función del medio de temple.

Respecto a la ***elección del medio de temple***, la forma idónea para templar un acero será la más suave (lenta) capaz de obtener en el centro la estructura deseada, y ello depende de la templabilidad del acero y de la pieza a templar. Por otro lado, para un mismo acero, cuanto mayor es el espesor de la pieza, más lentamente se enfría su centro por lo que, para conseguir una misma estructura, habrá que utilizar un medio de temple con mayor severidad *H*. Si se precisa conocer el medio de temple de una pieza, fabricada con un cierto acero, lo primero que se necesita es conocer su templabilidad, o sea el diámetro crítico ideal del acero para la microestructura deseada en el centro de la pieza.

Si la pieza a templar no tiene forma de barra, se necesita calcular para la misma lo que se denomina ***diámetro equivalente***, que es el diámetro de barra para el que, enfriado en el mismo medio de enfriamiento que se va a utilizar para templar la pieza, la velocidad de enfriamiento en el centro de dicha barra es igual a la que existe en el centro de la pieza real. A partir del diámetro crítico ideal del acero y del diámetro equivalente de la pieza, la Figura 9.14 permite conocer la severidad de temple, *H*, que hay que utilizar para realizar el enfriamiento. Al disminuir la severidad de temple, la velocidad de enfriamiento es menor y se obtendrán microestructuras de menor dureza.

9.1.3.d. El ensayo Jominy

El ensayo Jominy es un ensayo específicamente diseñado para poder medir y comparar la templabilidad de los aceros. Para su realización, se parte de una probeta cilíndrica del acero correspondiente,

http://fullengineeringbook.blogspot.com 312 of 503.

de 100 mm de longitud y 25 mm de diámetro. La probeta se austeniza completamente, se extrae del horno y se coloca en un soporte especialmente diseñado, de manera que es enfriada mediante un chorro de agua que incide exclusivamente en la cara inferior del cilindro (Figura 9.15). Al cabo de diez minutos, la probeta se retira y termina de enfriarse por inmersión en agua. Después, se realiza un pequeño chaflán, mediante rectificado, a lo largo de una generatriz de la probeta, y se mide la dureza Rockwell C (HRC) a lo largo de dicha generatriz (Figura 9.16). Finalmente, se dibuja la curva (llamada curva Jominy, Figura 9.17) que representa la dureza en cada punto a lo largo de la longitud de la probeta en función de la distancia a la cara que ha recibido el chorro de agua (lo que se conoce como *distancia Jominy*).

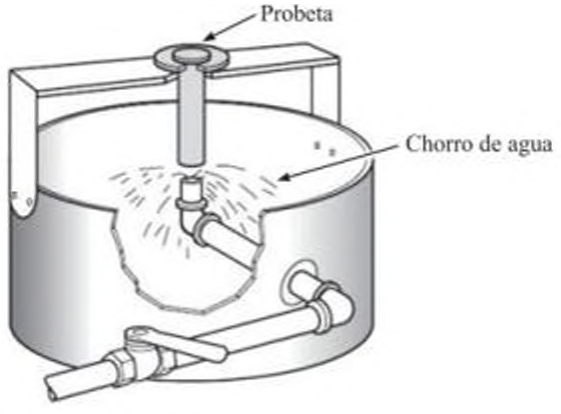


Figura 9.15. Sistema de enfriamiento en el ensayo Jominy.

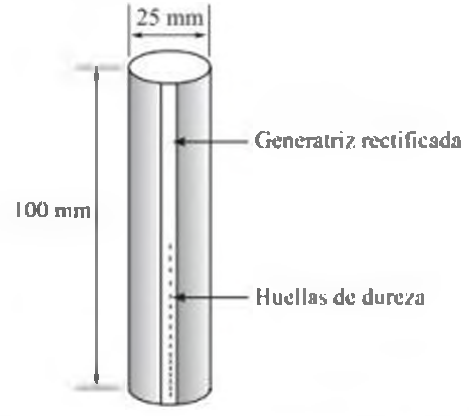


Figura 9.16. Probeta rectificada tras el enfriamiento para la medida de durezas.

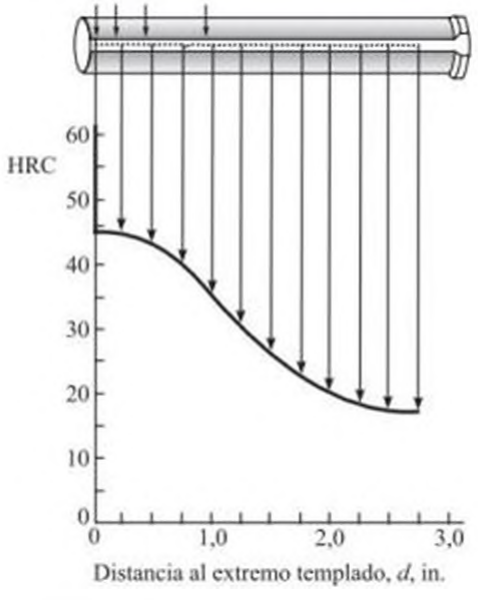


Figura 9.17. Obtención y representación de la curva Jominy de un acero.

Con esta forma especial de enfriamiento, cada punto de la probeta, a lo largo de una generatriz, se habrá enfriado a una velocidad diferente, según su posición a lo largo de la misma. La cara directamente en contacto con el chorro de agua habrá sufrido un enfriamiento muy rápido. La velocidad de enfriamiento irá progresivamente disminuyendo, a lo largo el eje de la barra, al aumentar la distancia a esa cara. En la Figura 9.18 se muestra una curva que indica la velocidad media de enfriamiento de cada sección transversal a lo largo de la probeta de acero, en función de su distancia a la cara enfriada por el chorro de agua.

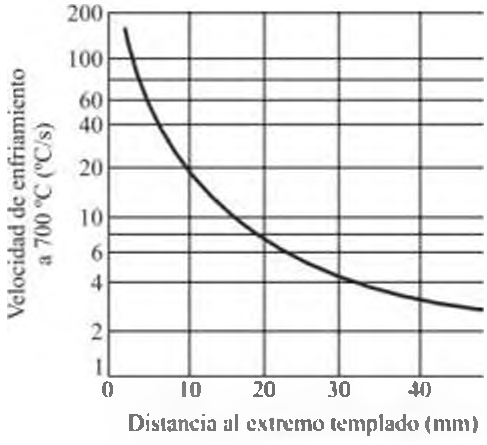


Figura 9.18. Velocidad media de enfriamiento a lo largo de la probeta Jominy.

La base de la probeta Jominy, que ha recibido de manera continua el impacto del chorro de agua fría, habrá templado completamente y tendrá una estructura completamente martensítica, por lo que la dureza medida sobre esa cara de la probeta corresponderá a la dureza de la martensita. Esa dureza máxima (y por tanto, la estructura martensítica) se mantiene hasta una determinada distancia, *d*, a lo largo del eje de la probeta. La velocidad de enfriamiento correspondiente a ese punto de la probeta será la velocidad crítica de enfriamiento de ese acero para temple completo, puesto que es la mínima para la que se cumple esa condición. Cuanto más ancha es la zona de la probeta que mantiene la dureza de temple, mayor será la templabilidad del acero. A partir de esa distancia se forman constituyentes más blandos que la martensita, y la dureza disminuye progresivamente.

Por otra parte, a partir de la curva Jominy se puede obtener la velocidad de enfriamiento necesaria para alcanzar con el acero una determinada microestructura o dureza. Por ejemplo, partiendo de un acero con un 0,33 % de C, si se deseara obtener una estructura con un 50 % de martensita, en la Figura 9.19.a puede verse que la dureza correspondiente sería 40 HRC. A continuación, se entraría en la curva Jominy del acero con ese valor de dureza, para determinar a qué distancia del extremo templado se alcanza. Finalmente, con la gráfica de la Figura 9.18, es posible conocer qué velocidad de enfriamiento le corresponde a ese punto.

También existen diferentes gráficos que relacionan las distancias Jominy con los diámetros críticos ideales, de manera que a cada distancia longitudinal desde el extremo templado de la probeta le corresponde un determinado valor de diámetro crítico ideal. Es decir, a partir de la curva Jominy pueden obtenerse los diámetros críticos ideales para diferentes criterios. Por ejemplo, para saber cuál es el diámetro crítico ideal para 99 % de martensita (máximo diámetro de barra en el que en el centro de la misma se obtiene un 99 % de martensita, templado en un medio ideal), se determinaría en la curva Jominy cuál es la máxima distancia a la que se mantiene la dureza de temple, y con ese valor, entrando en la curva de Carney (Figura 9.20), se obtendría el valor buscado para DM99.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 314 of 503.

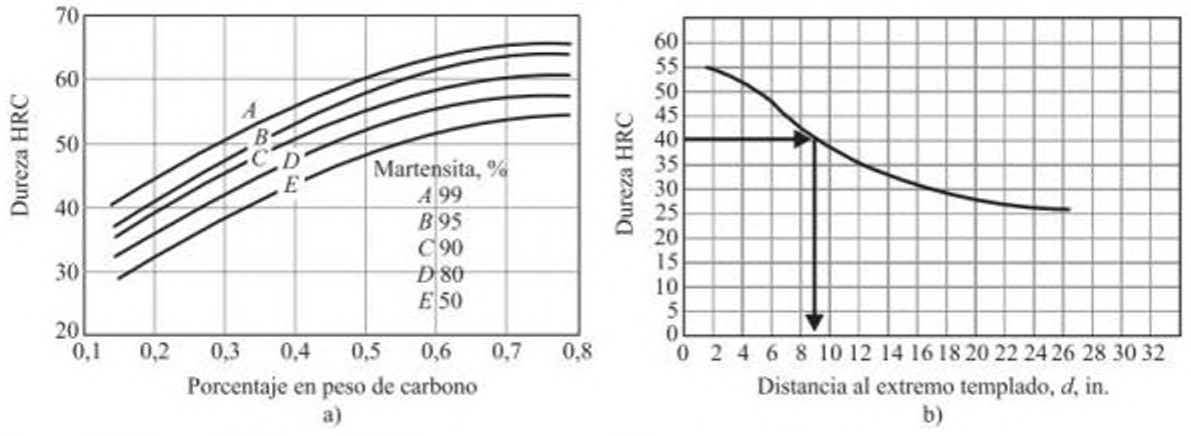


Figura 9.19. a) Curva de Hodge y Orehosky; relaciona el porcentaje en peso de carbono con la dureza de temple en función del porcentaje de martensita obtenido. b) Curva Jominy del acero.

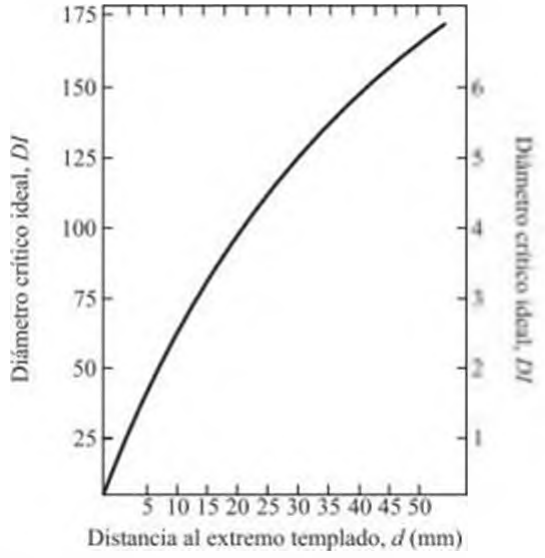


Figura 9.20. Curva de Carney, que relaciona el diámetro crítico ideal de un acero con la distancia al extremo templado correspondiente del ensayo Jominy.

9.1.3.e. Temple incompleto

En la práctica industrial, no es habitual realizar temples completos, es decir, temples en los que se obtenga una estructura totalmente martensítica en toda la pieza. De hecho, existen muchas situaciones en las que no se requiere alcanzar la máxima dureza en el centro de la pieza. En muchos componentes y elementos, las mayores tensiones se aplican en la superficie, mientras que en el centro de las mismas, debido a que las componentes de flexión y/o torsión se hacen nulas allí, las tensiones son inferiores, por lo que no es preciso exigirle al material en esas zonas las máximas prestaciones. Además, como se verá más adelante, tras el temple se suele aplicar al acero otro tratamiento, denominado revenido, que hace disminuir la dureza y la resistencia alcanzadas durante el temple. Esta pérdida de

http://fullengineeringbook.blogspot.com 315 of 503.

propiedades es mayor en la estructura de temple completo que en el caso de un temple incompleto, por lo que, si el revenido se da a temperatura media o alta, se produce una notable igualación de propiedades entre la superficie y el centro de la pieza.

Por ello, en muchos casos se va a considerar como temple correcto aquel que consigue en el centro de la pieza un 50 % de martensita, sobre todo si el otro 50 % está constituido por bainitas. Esto significa que el diámetro crítico a considerar, a la hora de elegir el medio de temple idóneo, no será el DM99 sino el DM50. Para saber si el otro 50 % serán bainitas o una mezcla de bainitas y perlita, lo que se hace es comparar los diámetros DB50 y DM50. Si ambos son iguales, la estructura está compuesta al 50 % por martensita y bainita. Otra forma alternativa de comprobarlo es comparar los diámetros DP99 (para el que la perlita empieza a formarse) y DB50. Si DP99 < DP50, la perlita aparece antes de que se alcance el 50 % de bainita, y por tanto se incumple la condición exigida.

Con la condición de obtener un 50 % de martensita, el que el 50 % restante sean bainitas se consigue con mucha mayor facilidad si se utilizan aceros con una significativa cantidad de elementos aleantes alfágenos (por ejemplo aceros con Cr-Mo) porque en ellos la transformación ferrítico-perlítica está mucho más retrasada que la bainítica, por lo que durante el enfriamiento continuo del temple incompleto se cruzará la región bainítica pero no la perlítica (no apareciendo este constituyente).

La aplicación de un temple incompleto supone algunas ventajas. Por ejemplo, permite enfriar más lentamente el acero, lo que hace disminuir las tensiones internas que se generen así como el riesgo de agrietamiento durante el temple. Además, si se usa el mismo medio de enfriamiento, para fabricar la pieza puede emplearse un acero con menos elementos aleantes (es decir, con menor templabilidad) y, en consecuencia, más barato.

9.1.4. Tratamiento de revenido de los aceros

Tras el temple completo de un acero, este se encuentra en un estado de máxima dureza, límite elástico y resistencia, pero con unos niveles de plasticidad y tenacidad peligrosamente bajos. A esta situación hay que sumar la presencia de importantes niveles de tensiones internas, desarrollados en la pieza durante el enfriamiento brusco. En consecuencia, no resulta recomendable el empleo de piezas de responsabilidad en estado de temple debido al riesgo de rotura frágil imprevista, por lo que debe tomarse algún tipo de medida para solucionar de alguna manera la fragilidad del acero en ese estado, que proviene, sobre todo, de la dificultad de las dislocaciones para moverse por la red de la martensita, fuertemente distorsionada por los átomos de carbono retenidos en ella. Para mitigar el problema hay que facilitar el movimiento de las dislocaciones, lo que se consigue si se permite a los átomos de carbono salir de la red de la martensita. Ello implica calentar el acero para facilitar la difusión del carbono por la red tetragonal, y que se concentre en algunos puntos de ella para formar carburos, disminuyendo progresivamente la dureza del material y aumentando su plasticidad y tenacidad.

Se denomina ***revenido*** al tratamiento térmico aplicado al acero tras un tratamiento de temple con el fin de favorecer la descomposición de la estructura martensítica y su evolución hacia situaciones más estables desde el punto de vista termodinámico, y producir, asimismo, durante el calentamiento, la disminución de las tensiones internas presentes en la pieza. El tratamiento de revenido se aplica calentando el acero a una determinada temperatura durante un cierto tiempo, seguido de un enfriamiento. Las transformaciones que sufre la martensita durante el revenido son de tipo térmico, con difusión, debido a la acción combinada de la temperatura y el tiempo por lo que, en principio, se pueden conseguir efectos similares aumentando una de las variables y disminuyendo la otra de forma adecuada. En la práctica industrial no resulta rentable dar tratamientos en tiempos largos, por lo que la duración habitual de los revenidos suele ser de 1 a 2 horas. Por ello, se juega con la temperatura a la hora de conseguir una mayor o menor descomposición de la estructura martensítica. El enfriamiento posterior no resulta crítico, por lo que lo más cómodo y habitual será aplicar un enfriamiento al aire, salvo algunos casos específicos.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 316 of 503.

Al ir aumentando la temperatura de revenido, va disminuyendo la dureza, el límite elástico y la resistencia del acero, aumentando, en principio, su ductilidad y tenacidad.

9.1.4.a. Etapas del revenido

A continuación se describen las principales etapas del proceso de descomposición durante el revenido de la estructura obtenida tras el temple:

- *1.ª etapa (100-250 °C). Precipitación de carburos de transición.* Al aumentar la temperatura, existirá una cierta movilidad del carbono, que se irá concentrando en algunos puntos del interior de las agujas de martensita, donde precipita en forma de carburos de transición. En consecuencia, va disminuyendo la cantidad de átomos de carbono disueltos en la martensita, y la distorsión es menor. Durante esta etapa, solo hay una pequeña disminución de la dureza del acero, porque se compensan en cierto modo el efecto ablandador de la menor distorsión de la red de la martensita con el endurecimiento que provoca la precipitación de una gran cantidad de pequeños carburos en el seno de las agujas. En cuanto a la microestructura tras esta etapa del revenido, prácticamente no hay diferencia con respecto al temple, según se muestra en la Figura 9.21.a.
- *2.ª etapa (200-300 °C). Descomposición de la austenita retenida.* En la mayoría de los aceros, la temperatura M_f queda por debajo de la temperatura ambiente, lo que implica que, tras el temple, permanecerá aún un cierto porcentaje de austenita sin transformar, dispersa entre las placas de martensita. Durante el calentamiento del revenido, esta austenita (inestable desde el punto de vista termodinámico), evolucionará hacia la estructura estable descomponiéndose en ferrita y cementita. Dado que en la mayoría de los casos la cantidad de austenita retenida es muy pequeña, esta etapa afecta poco a la dureza y resistencia del acero.
- *3.ª etapa (250-350°). Formación de precipitados de cementita.* Los carburos de transición formados al comienzo de la descomposición de la martensita son sustituidos por otros carburos, más estables y de mayor tamaño, correspondientes a la cementita. La martensita expulsa de su red la práctica totalidad del carbono retenido (que formará precipitados de cementita). De ese modo, la martensita deja de tener una red tetragonal para hacerse cúbica centrada en el cuerpo, es decir, se transforma en ferrita. Tanto la expulsión del carbono como el cambio de red facilitan el movimiento de las dislocaciones, por lo que en esta etapa sí se produce una significativa pérdida de dureza y resistencia del acero.

Por encima de 350° no aparece en principio ninguna otra etapa, pero se producirá la coalescencia de los precipitados de cementita, aumentando bastante de tamaño y disminuyendo en número, lo que origina un fuerte ablandamiento ya que son precipitados incoherentes y aumenta la distancia entre ellos (véase el Capítulo 7, Apartado 7.5.3). Además, a altas temperaturas se produce en la ferrita un proceso de restauración (reordenación y aniquilación parcial de dislocaciones) e incluso una recristalización para temperaturas y tiempos elevados. Todo ello contribuye a una importante bajada de la dureza y resistencia, tanto mayor cuanto mayor es la temperatura de revenido. La microestructura, a temperaturas por encima de los 600 °C, estará constituida por una matriz de ferrita con glóbulos de cementita dispersos en la misma (Figuras 9.21.b y c). Si en el acero hay elementos formadores de carburos, también se formarían carburos de estos elementos, como se indicará a continuación.

Al ir aumentando la temperatura de revenido, esto es, a medida que la estructura martensítica original va evolucionando hacia el equilibrio, el acero va a ir perdiendo dureza, límite elástico y resistencia a tracción, pero a cambio mejora extraordinariamente en plasticidad y tenacidad, al tiempo que se eliminan las tensiones internas desarrolladas durante el temple. También hay que indicar que no existen mejores o peores temperaturas de revenido para aplicar a un acero. La selección de la temperatura dependerá del nivel de propiedades que se necesite en la pieza, de acuerdo con las condiciones en las que tiene que trabajar en servicio.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 317 of 503.

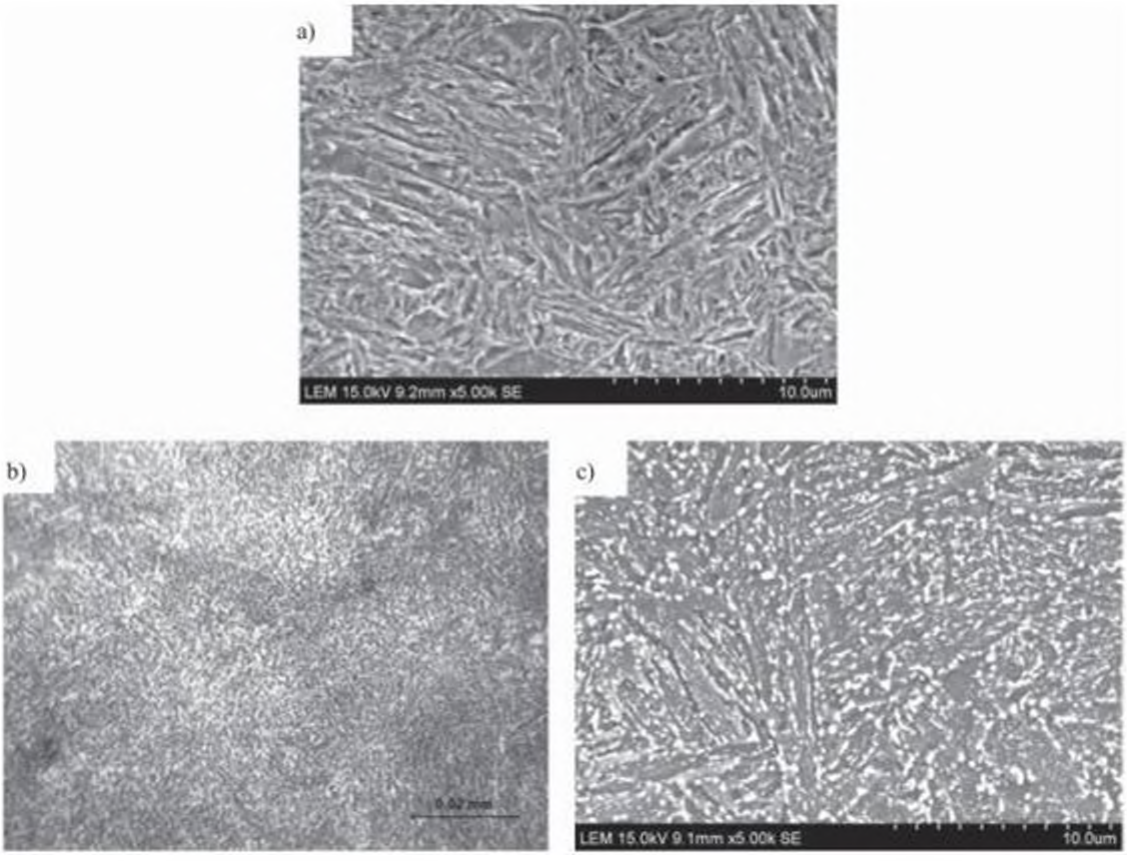


Figura 9.21. Microestructuras de un acero al carbono revenido durante una hora. a) A 100 °C, MEB, 5.000x; b) A 650 °C, microscopio óptico, 1.000x; c) A 650 °C, MEB, 5.000x.

9.1.4.b. Influencia de los elementos de aleación en el revenido

Los elementos aleantes influyen en el comportamiento del acero durante el proceso de revenido. Estos elementos de aleación, disueltos en la red de la martensita, modifican la cinética de su descomposición y la de formación de los precipitados de carburos, retrasando su evolución hacia el equilibrio. Ello implica que una misma temperatura de revenido produzca, en general, una menor pérdida de dureza y resistencia en el acero si este está aleado. Por tanto, los aleantes disminuyen el ablandamiento en el revenido.

Por otra parte, la presencia de cantidades suficientes de elementos formadores de carburos (Cr, Mo, V, W, Ti) da lugar a una nueva etapa en el proceso de revenido. Entre 450 °C y 650 °C, los precipitados de cementita formados van a ser sustituidos por otros carburos de los elementos aleantes, con estructura coherente y finamente dispersos. Esta nueva estructura de precipitación frena más a las dislocaciones, por lo que se puede llegar a producir en el acero un aumento de la dureza y resistencia. Este proceso de endurecimiento durante el revenido de estos aceros se conoce con el nombre de ***dureza secundaria***. En la Figura 9.22 se muestra la variación de la dureza Rockwell de un acero con un 0,35 % de C con contenidos crecientes de molibdeno durante revenidos de 1 hora a diferentes temperaturas. La ausencia de molibdeno hace que la dureza del material disminuya a medida que la martensita pierde carbono y se forman y coalescen los precipitados de cementita. La presencia de molibdeno produce una precipitación adicional de carburos de molibdeno entre los 550 °C y los 600 °C que suponen un gran incremento de dureza en los tratamientos dados en ese intervalo de temperatura.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 318 of 503.

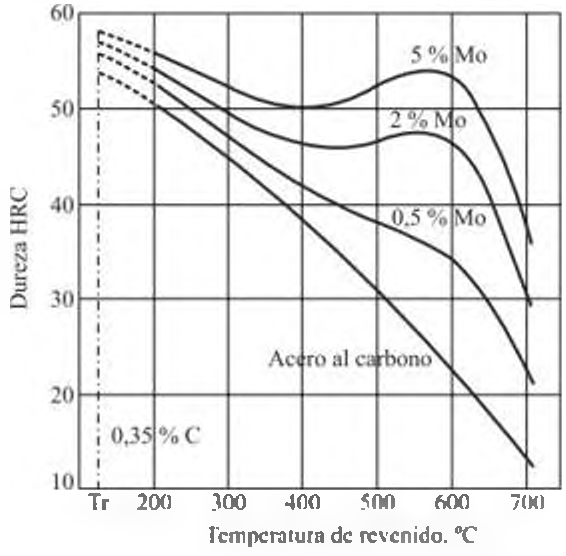


Figura 9.22. Variación de la dureza Rockwell de un acero con un 0,35 % de C con contenidos crecientes de molibdeno durante revenidos de 1 hora a diferentes temperaturas.

El tratamiento completo de temple más revenido recibe el nombre de ***bonificado***, y genera en el acero una estructura de precipitación, que es la más idónea para optimizar el conjunto de las propiedades mecánicas, tanto de dureza y resistencia como de plasticidad y tenacidad, ajustándolas a las necesidades concretas para las condiciones en que se va a trabajar la pieza. Proporciona además un buen comportamiento a fatiga. El aspecto negativo de la aplicación del bonificado a una pieza viene desde el punto de vista económico ya que, según sea el espesor de la pieza, puede resultar necesario utilizar un acero con mucha templabilidad, lo que significa la presencia en la composición del acero de aleantes como el Cr, Ni o Mo, que lo encarecen bastante. Además, el propio tratamiento completo es caro porque conlleva dos etapas de calentamiento y permanencia en horno. Por ello, no es el tratamiento más habitual que se aplica a los aceros, sino que queda reservado a aplicaciones estructurales de responsabilidad que precisen simultáneamente de suficientes niveles de resistencia, plasticidad y tenacidad, así como buen comportamiento a fatiga.

9.1.4.c. Procesos de fragilización durante el revenido

Durante la aplicación de un tratamiento de revenido a un acero pueden desarrollarse ciertos procesos que dañan al material, puesto que lo fragilizan, bajando la tenacidad y plasticidad sin que, por otro lado, se mejore ninguna otra propiedad mecánica. Los dos procesos más habituales de fragilización durante el revenido son la fragilidad de revenidos bajos (*tempered martensite embrittlement*) y la fragilidad de revenido (*temper embrittlement*).

Fragilidad de revenidos bajos

Suele aparecer por permanencia a temperatura entre 250 y 370 °C, y conlleva una significativa pérdida de ductilidad y tenacidad. Se produce, en mayor o menor medida, en la mayoría de los aceros (salvo en los que tienen muy bajos niveles de impurezas).

La rotura es a veces transcristalina (a través de los granos cristalinos) y otras intercristalina (a través de los bordes de grano del material). En el caso de roturas transcristalinas, el proceso parece estar asociado a la formación de delgadas placas de cementita durante la descomposición de la austenita

http://fullengineeringbook.blogspot.com 319 of 503.

retenida en la segunda etapa del revenido. El desarrollo de estas placas pudiera estar relacionado con la existencia de ciertas impurezas en el acero. La fragilidad con rotura intercristalina parece deberse a la segregación de fósforo a los bordes de grano de la austenita durante la austenización del acero. Este fósforo concentrado en los bordes de grano quedaría retenido en esas posiciones tras el temple, y modificaría localmente el proceso de precipitación de la cementita, favoreciendo la rotura frágil por esas zonas.

El silicio tiene una acción favorable frente a la fragilidad de revenidos bajos, ya que mitiga su efecto y desplaza el margen en el que aparece a mayores temperaturas, permitiendo en consecuencia dar revenidos en el intervalo de temperaturas potencialmente peligroso.

■■ Fragilidad de revenido

El problema aparece generalmente a temperaturas comprendidas entre 375 y 575 °C. Se desarrolla en el acero templado por permanencia dentro de ese margen de temperaturas durante el revenido o durante su utilización en servicio, e incluso por enfriamiento lento en ese margen desde temperaturas de revenido más elevadas. Suele ser una fragilidad reversible. El material dañado puede regenerar su tenacidad por calentamiento a temperaturas por encima de 575 °C.

Se debe a la acción de diversas impurezas (Sb, P, Sn, As) que, incluso en concentraciones inferiores al 0,01 %, emigran a las zonas del primitivo borde de grano austenítico durante el revenido, disminuyendo la cohesión intergranular y facilitando en consecuencia la rotura frágil por esos bordes de grano. La impureza más fragilizadora durante el revenido es el fósforo, dado que se difunde muy rápidamente, mientras que las otras impurezas tienen una movilidad muy inferior, necesitando tiempos mucho mayores para generar el problema.

Para que se desarrolle este tipo de fragilidad, no suele ser suficiente la presencia de las impurezas citadas, sino que se necesita la presencia de ciertos elementos aleantes que aceleran la migración de las mismas hacia las posiciones de los antiguos bordes de grano. La presencia de elevados porcentajes de Mn y Si favorece la segregación de impurezas y por tanto favorece la fragilización del acero. Algo similar hacen el Cr y el Ni, sobre todo si están ambos presentes. Acción opuesta tiene el Mo, que reacciona con el fósforo existente formando compuestos con él, de manera que ya no queden átomos de fósforo libres para emigrar a los bordes de grano. Esta es la razón por la que en la normativa actual europea de aceros para temple y revenido no exista ningún acero normalizado que tenga Cr y Ni únicamente, sino que llevan además Mo.

La fragilidad de revenido aparece principalmente en aceros aleados (sin Mo) y con una significativa cantidad de impurezas. En resumen, para evitar o mitigar el problema de la fragilidad de revenido deben de adoptarse algunas de las siguientes medidas: evitar dar revenidos en el margen de temperaturas potencialmente peligrosas, si se sospecha la posibilidad de aparición del problema; en los revenidos a temperaturas por encima de ese margen, proceder posteriormente a un enfriamiento rápido de la pieza, para evitar que permanezca mucho tiempo en el intervalo crítico; utilizar aceros con niveles muy bajos de impurezas; no utilizar aceros con elevados porcentajes de manganeso y silicio si se van a dar revenidos en ese rango de temperatura y, finalmente, emplear aceros con Mo, sobre todo si están presentes como aleantes el Cr y el Ni.

9.1.5. Otros tratamientos térmicos de los aceros

9.1.5.a. Recocidos

En general, se utiliza la palabra recocido para hacer referencia a un conjunto de tratamientos térmicos que tienen como objetivo el obtener en el acero una estructura próxima al equilibrio, con unos niveles bajos de dureza, límite elástico y resistencia a tracción, junto a una alta plasticidad y tenacidad. Existen diversos tipos de recocidos, en función del objetivo concreto que se persiga.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 320 of 503.

Recocido total o de regeneración *(full annealing)*

Es el tipo de recocido más habitual en los aceros. Si se habla simplemente de «recocido», se hace referencia a este tipo de tratamiento. Su objetivo es obtener una estructura de acuerdo con el diagrama Fe-C. En los aceros hipoeutectoides el acero se austeniza a una temperatura ligeramente superior a A_3 (en los hipereutectoides, se hace a una temperatura ligeramente superior a A_1), para posteriormente apagar el horno, manteniendo la pieza en su interior hasta que se haya producido la transformación completa de la estructura. De este modo el enfriamiento se produce muy lentamente, lo que favorece que se desarrollen completamente las transformaciones del diagrama.

La estructura final del recocido de regeneración, en un acero hipoeutectoide, estará constituida por ferrita y perlita, salvo en aceros con tanta templabilidad que, incluso en estas condiciones de enfriamiento lento, podría formarse bainita.

Con esa microestructura ferrítico-perlítica, los aceros hipoeutectoides presentarán una baja dureza, límite elástico y resistencia, pero bastante plasticidad y tenacidad. A mayor cantidad de carbono, el acero tendrá más dureza y resistencia pero menos plasticidad y tenacidad. En consecuencia, se elegirá el porcentaje en carbono del acero en función de la combinación de propiedades más idónea para la aplicación concreta a la que vaya a ser destinado.

Recocido de homogeneización

Es un tipo de recocido que se realiza calentando el acero muy por encima del punto crítico A_3. El objetivo es favorecer la homogeneización de la composición en el material, eliminando en lo posible la segregación que se hubiese producido en el acero durante su proceso de fabricación. Se aplica, por ejemplo, a los lingotes del acero tras su solidificación.

La permanencia de bastante tiempo a temperatura muy elevada favorece la movilidad atómica, con lo que los elementos aleantes segregados se homogeneizan, difundiéndose desde las zonas más ricas a las más pobres, dentro del material. Por otra parte, la alta temperatura de austenización favorece la formación de un tamaño de grano basto de la austenita, lo que se traducirá en un tamaño basto de la ferrita y perlita que se forme durante el enfriamiento. Esa estructura basta deteriora las propiedades del acero, por lo que posteriormente deberá aplicarse algún otro tipo de tratamiento que modifique esta situación.

Recocido globular

La estructura ferrítico-perlítica no es la que proporciona la mayor plasticidad y tenacidad. La microestructura óptima desde estos puntos de vista es aquella con matriz ferrítica dentro de la cual se encuentran dispersos glóbulos de cementita.

Si una estructura perlítica se mantiene tiempo suficiente en unas condiciones de temperatura que favorezcan su evolución hacia el equilibrio termodinámico, se producirá una descomposición de las placas de cementita, que serán sustituidas por una dispersión de glóbulos de carburo, disminuyendo la energía libre del material. Este es el objetivo del recocido globular. El acero con tratamiento de recocido globular presenta los menores valores posibles de dureza, límite elástico y resistencia, pero la mayor plasticidad y tenacidad.

La estructura de matriz de ferrita con glóbulos dispersos de cementita se puede conseguir de distintas formas. La primera, a partir de una estructura martensítica, aplicando un revenido a una temperatura inferior pero muy próxima a A_1, durante un tiempo suficientemente largo (esta forma no se utiliza habitualmente). La segunda manera es a partir de una estructura ferrítico-perlítica mediante una larga permanencia a una temperatura algo menor que A_1 (lo que se conoce como *recocido globular subcrítico*). En tercer lugar, puede obtenerse a partir de una estructura ferrítico-perlítica mediante un calentamiento a una temperatura oscilante un poco por encima y por debajo de A_1 (*recocido globular oscilante*).

http://fullengineeringbook.blogspot.com 321 of 503.

El recocido globular se aplica en la práctica por diversas razones. En aceros de muy bajo contenido en carbono, se realiza para conseguir la máxima plasticidad posible de cara a su conformado a temperatura ambiente (forja, doblado, etc.). En aceros hipoeutectoides con alto contenido en carbono y en los hipereutectoides, se aplica para mejorar su maquinabilidad, esto es, su capacidad de ser utilizados en procesos de fabricación por arranque de viruta (torno, fresa, etc.). Hay que tener en cuenta que la presencia de una gran cantidad de placas de cementita (muy duras) dificulta el proceso de arranque de viruta y puede dañar la herramienta de corte. Tras el recocido de globulización esas placas duras ya no existen, y la mecanización se realiza con mucha mayor facilidad, pues la herramienta corta fundamentalmente a través de la matriz de ferrita.

Recocido contra acritud

Si un acero con estructura ferrítico-perlítica se somete a un proceso de deformación plástica en frío, se producirá un endurecimiento por acritud, alargándose los granos de ferrita en la dirección de deformación y multiplicándose las dislocaciones en su interior. Para ablandar posteriormente el material, se le aplicará un recocido contra acritud (véase el Capítulo 7, Apartado 7.2.2), calentándolo a una cierta temperatura durante un determinado tiempo.

Atendiendo a la temperatura del recocido contra acritud, si esta es inferior a la temperatura de recristalización de la ferrita, se producirá en dicha ferrita únicamente un proceso de restauración. Por tanto, habrá una reordenación interna y destrucción parcial de las dislocaciones, con el probable desarrollo de una estructura de subgranos. Ello conlleva un moderado ablandamiento. Si la temperatura de recocido es mayor que la temperatura de recristalización, se producirá la regeneración completa de la estructura, con la desaparición de los granos antiguos deformados, y su sustitución por otros nuevos, equiaxiales y con pocas dislocaciones en su interior, con lo que se habrá perdido el endurecimiento producido por la acritud.

9.1.5.b. Normalizado

El normalizado consiste en austenizar el acero a una temperatura por encima del punto crítico superior (A_3 o A_{cm}), dejándolo a continuación enfriarse al aire en calma. En los aceros hipoeutectoides con bajo contenido en aleantes, el objetivo de este tratamiento es el de conseguir una estructura ferrítico-perlítica similar a la del recocido total, pero más fina.

Respecto del recocido, en el normalizado de aceros con pocos aleantes los granos de ferrita son más pequeños (por ser el enfriamiento más rápido, según se comentó en el Capítulo 6, Apartado 6.3.2), y el espesor de las láminas de ferrita y cementita dentro de la perlita es menor, debido a que la capacidad de difusión durante el tratamiento es menor. Además, como la velocidad de enfriamiento no es muy lenta, se modifican las posiciones de las líneas del diagrama Fe-C, desplazándose el punto eutectoide hacia una menor concentración de carbono. Por tanto, en el normalizado se producirá una mayor proporción de perlita que en el recocido.

Todo ello se traduce en diferencias en las propiedades mecánicas: un acero normalizado tiene más dureza, límite elástico y resistencia, y algo menos de plasticidad que un acero recocido. La tenacidad suele ser similar, e incluso en algunos casos es mayor en el normalizado. Al igual que sucede en el recocido, en los aceros normalizados, cuanto mayor es la cantidad de carbono, mayor es la dureza y la resistencia pero menor es la plasticidad y la tenacidad.

El normalizado es un tratamiento razonablemente económico porque, aunque la temperatura de austenización que se utiliza es algo mayor que la del recocido (para favorecer una mayor homogeneización), como el enfriamiento se hace al aire, el horno utilizado queda libre para realizar otros tratamientos.

Aparte de para mejorar las propiedades mecánicas, en ocasiones se aplica un normalizado a piezas de acero tras su forja o moldeo, para producir en ellas una cierta homogeneización de composición y un afino de grano antes, por ejemplo, de proceder a realizar un temple.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 322 of 503.

Este tipo de tratamiento se aplica preferentemente en aceros al carbono (no aleados) o con muy poca cantidad de elementos de aleación. Los aceros con una gran cantidad de aleantes tendrán mucha templabilidad, lo que puede hacer que, durante el enfriamiento al aire, se formen bainitas e incluso martensita, quedando una estructura compleja y con un conjunto de propiedades no interesantes para su empleo en servicio.

En la Figura 9.23 se muestran las temperaturas típicas a las que se realiza el calentamiento del acero en los diferentes tratamientos de recocido y normalizado.

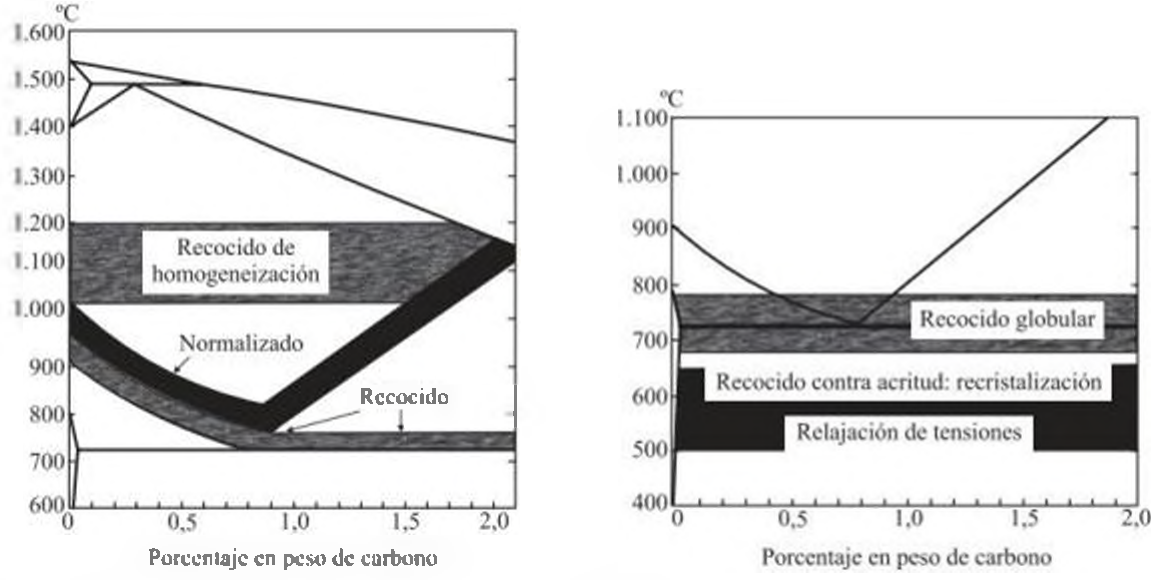


Figura 9.23. Temperaturas típicas de tratamiento para los diferentes tipos de recocido y el normalizado de aceros.

9.1.5.c. Tratamientos isotérmicos

Son tratamientos que tienen en común el que la austenita se enfría rápidamente hasta una determinada temperatura, que se mantiene de forma constante durante un cierto tiempo. Para realizar estos tratamientos hay que considerar el diagrama de transformación isotérmica del acero.

Recocido isotérmico

En este tratamiento se enfría rápidamente la pieza en estado austenítico hasta una temperatura comprendida dentro de la zona ferrítico-perlítica del diagrama TTT isotermo, manteniéndose la temperatura elegida el tiempo necesario para cruzar la curva correspondiente al 100 % de transformación. A continuación, la pieza es sacada del horno y enfriada al aire.

Este proceso presenta ventajas respecto del recocido convencional. Así, en el recocido isotérmico se obtiene una estructura más homogénea y fina (tanto más cuanto más baja sea la temperatura de tratamiento), y eligiendo adecuadamente la temperatura de tratamiento se pueden conseguir mejores propiedades mecánicas. Además, para ciertas temperaturas se puede obtener una estructura completamente perlítica, evitando la aparición de ferrita. También se tarda menos tiempo en completar el tratamiento, dado que la pieza no se enfría dentro del horno sino al aire. Finalmente, es la forma más fácil de obtener una estructura perlítica en aceros de gran templabilidad, en los que incluso con enfriamientos lentos resulta difícil evitar la formación de bainitas.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 323 of 503.

Martempering

En el martempering el acero, tras la austenización, es enfriado rápidamente (introduciéndolo en un baño de aceite o de sales fundidas) hasta una temperatura un poco superior a M_S, y después se mantiene a esa temperatura hasta que se considere que se han igualado las temperaturas de la superficie y el centro de la pieza. A continuación, se saca la pieza del baño y se deja enfriar al aire, produciéndose durante este enfriamiento la transformación martensítica (véase la Figura 9.24.a). El tiempo de permanencia a la temperatura de tratamiento debe ser, en cualquier caso, inferior al necesario para que se inicie la transformación bainítica. Por ello, la aplicación de este tratamiento puede realizarse únicamente en aceros con mucha templabilidad, de manera que exista un intervalo de tiempo suficientemente grande, a temperaturas un poco por encima de M_S, antes de que se inicie la reacción bainítica.

El objetivo del martempering es dar al acero un temple, consiguiendo una estructura completamente martensítica, pero evitando que se generen en la pieza tensiones peligrosas. El mantenimiento a temperatura constante hace desaparecer el gradiente de temperatura en la pieza. Como la transformación martensítica se produce durante el enfriamiento al aire posterior, las diferencias de temperatura entre superficie y núcleo serán pequeñas y las tensiones internas que se desarrollen en la pieza también serán pequeñas, de modo que no existe riesgo de agrietamiento.

Tras el martempering, la pieza debe recibir un tratamiento de revenido, para mejorar su plasticidad y tenacidad, al igual que en el temple convencional.

Austempering

El objetivo es conseguir, mediante un tratamiento isotérmico, una estructura completamente bainítica. Para su realización, se austeniza adecuadamente el acero y a continuación se enfría rápidamente por inmersión en sales fundidas hasta una temperatura correspondiente a la zona bainítica del diagrama de transformación isotérmica. La pieza se mantiene a esa temperatura hasta que se consiga la transformación completa de la austenita en bainita, dejando que se enfríe al aire (véase la Figura 9.24.b).

Las propiedades finales de la pieza dependerán de la temperatura elegida, ya que, como se vio en el Apartado 9.1.2.c, la estructura interna y las propiedades de las bainitas dependen de su temperatura de

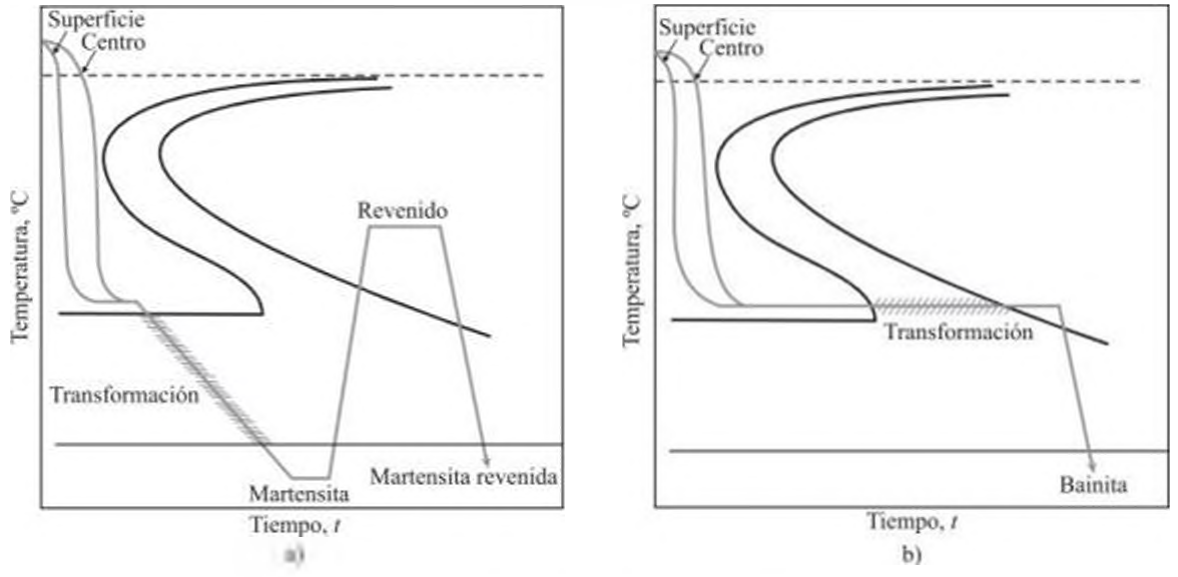


Figura 9.24. Tratamientos isotérmicos en aceros. a) Martempering. b) Austempering.

formación. Al realizar el austempering a más baja temperatura, se obtiene mayor dureza y menor plasticidad. Al igual que en el martempering, se precisan aceros de alta templabilidad para poder realizar en la práctica este tratamiento. No hay que aplicar posteriormente ningún tratamiento de revenido.

Entre las ventajas del austempering frente al tratamiento completo de bonificado (temple más revenido) puede destacarse que, para una misma resistencia y dureza, con el austempering se consigue una mayor plasticidad y tenacidad, y además no necesita un revenido posterior. Por otra parte, durante la descomposición de la austenita, al hacerlo isotérmicamente, no se desarrollan tensiones internas en la pieza, y por tanto no hay riesgo de distorsión o agrietamiento. Entre los inconvenientes hay que señalar el elevado precio de los aceros en los que se puede aplicar, y la complejidad de su ejecución, con un baño de sales fundidas en las que hay que mantener sumergida la pieza, en ocasiones durante bastante tiempo.

9.1.6. Tratamientos superficiales del acero

Como ya se ha comentado previamente, mediante el tratamiento de temple se puede conseguir una dureza muy elevada en un acero, tanto mayor cuanto mayor sea su contenido en carbono. Para alcanzar la máxima dureza, el acero debe ser enfriado suficientemente rápido, lo cual resulta especialmente fácil en la superficie, que está en contacto directo con el fluido de temple. Por otra parte, hay que tener en cuenta que el tratamiento de temple completo endurece, si se ha realizado de forma correcta, la totalidad de la pieza, incluido el núcleo de la misma, lo que le proporciona alto límite elástico y resistencia pero baja plasticidad y tenacidad. Para mejorar estas dos últimas características, se precisa dar posteriormente un tratamiento de revenido, a temperaturas suficientemente altas, lo que se traduce en una significativa pérdida de dureza. La disminución de propiedades en la superficie no es buena, puesto que es allí donde se localizan habitualmente las mayores tensiones de trabajo, y donde se produce el contacto y rozamiento con otras piezas.

Por tanto, mediante los tratamientos convencionales de temple y revenido no resulta fácil tener en las piezas una combinación ideal de propiedades, es decir, alta dureza en la superficie para soportar las mayores cargas de trabajo y el rozamiento exterior (mejorando además el comportamiento a fatiga), y notable plasticidad y tenacidad en el interior de la pieza, que proteja frente a una rotura frágil. Esta combinación es especialmente interesante en elementos que trabajen preferentemente a flexión y torsión, estados en los que el núcleo soporta tensiones pequeñas. Sí podría conseguirse un compromiso aceptable utilizando aceros con poca templabilidad y/o velocidades de enfriamiento insuficientes, de manera que únicamente se templase la superficie, quedando el interior con una estructura compleja de perlita y/o bainitas. Pero existen otras alternativas, mucho más interesantes, para conseguir esa adecuada combinación de propiedades. En todas ellas se actúa específicamente sobre la zona superficial de las piezas, bien aplicando un tratamiento que endurezca únicamente el exterior del material (*temple superficial*), o bien enriqueciendo la superficie con ciertos elementos, como C y N, que van a elevar mucho la dureza de la zona enriquecida (*cementación* y *nitruración*).

9.1.6.a. Temple superficial

En el temple superficial se trata de conseguir que únicamente austenice la zona superficial del acero, siendo en consecuencia lo único que se endurezca tras un enfriamiento rápido posterior. Para ello, habrá que aplicar calor únicamente a la superficie de la pieza, mediante técnicas suficientemente energéticas que permitan calentar rápidamente la superficie a temperaturas muy elevadas (por encima del punto crítico superior), sin un calentamiento significativo del interior. Existen diversas técnicas de calentamiento para conseguir un temple superficial:

- *Calentamiento a la llama.* Se aplica exteriormente una llama, mediante algún tipo de soplete o instalación, alrededor de la superficie de la pieza y de la manera más uniforme posible, con la potencia y tiempo precisos en función del espesor de capa endurecida que se quiera obtener. Posteriormente, la superficie es enfriada rápidamente, generalmente mediante chorros de agua.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 325 of 503.

- *Calentamiento por inducción.* La pieza se somete a la acción de un campo magnético exterior variable (por ejemplo, introduciéndola en el interior de un solenoide), que genera, solo en las proximidades de la superficie, unas corrientes eléctricas (corrientes inducidas o de Foucault), que calientan esa zona por efecto Joule. La intensidad de esas corrientes superficiales, así como la profundidad hasta donde penetran, dependen de la frecuencia del campo. Frecuencias muy elevadas generan corrientes muy intensas concentradas en espesores muy pequeños. La pieza debe ser posteriormente enfriada rápidamente.
- *Calentamiento mediante láser o haz de electrones.* Son técnicas muy energéticas y permiten austenizar capas muy delgadas, que a continuación se enfrían rápidamente por conducción hacia el interior (el calentamiento está muy concentrado en la superficie).

La composición de la pieza (particularmente su contenido en carbono) a la que se va a aplicar un temple superficial debe elegirse en función de la dureza que se pretenda alcanzar en su superficie. Tras el temple, puede considerarse en algunos casos la conveniencia de dar un revenido, para mejorar tenacidad de la superficie.

9.1.6.b. Cementación

La cementación es un proceso con el cual se busca conseguir un importante enriquecimiento en carbono de la zona superficial de la pieza. Para enriquecer superficialmente en carbono un acero, basta con calentarlo a una temperatura suficientemente alta dentro de la región austenítica del diagrama Fe-C y dejarlo un tiempo adecuado en ambiente rico en carbono, capaz de irlo transfiriendo a la pieza (recuérdese que la austenita es capaz de disolver hasta un 2,1 % de carbono).

Durante el proceso de cementación, se desarrollan dos sucesos de forma simultánea. Por un lado se produce una reacción en el ambiente que causa la aportación de carbono a la superficie, siendo absorbido por esta, y por otro el carbono absorbido se va difundiendo hacia el interior del acero. La evolución de la capa enriquecida será función de la capacidad del medio exterior de aportar carbono a la superficie, y de la velocidad de difusión de este hacia el interior. Ambas son función de la temperatura a la que se realiza el proceso.

El espesor de la capa enriquecida en carbono, d, crece con el tiempo de acuerdo con la expresión $d = K \cdot t^{1/2}$, donde el parámetro K crece al aumentar la temperatura. En la Figura 9.25.a puede verse la evolución de la profundidad de la capa cementada en un acero al carbono con un 0,15 % de C, en función de la temperatura para un tiempo de tratamiento prefijado. En la Figura 9.25.b se observa el aumento en la profundidad de capa para tiempos crecientes, una vez fijada la temperatura de cementación.

La cementación puede realizarse en un ambiente gaseoso. En este caso, el gas que rodea a la pieza se obtiene por combustión de gases hidrocarbonados, y tiene como composición una mezcla de CO, CO_2, CH_4, H_2, H_2O y N_2. A la temperatura de proceso, se produce una serie de reacciones entre ellos, en las que se genera carbono, que se deposita y absorbe en la superficie del acero. Este es el tipo de cementación más utilizado, especialmente indicado además para producción a gran escala.

En la cementación, el *contenido en carbono* que habitualmente se pretende conseguir en la superficie de la pieza está comprendido entre el 0,8 % de C y el 1 % de C, y va disminuyendo progresivamente hacia el interior. Mayores contenidos en carbono no interesan porque pueden hacer la capa demasiado frágil y además favorecen la presencia de mucha austenita retenida tras el temple, lo que genera una dureza menor si no se aplica un temple hasta temperaturas inferiores a la ambiente. La *temperatura utilizada* generalmente para la realización de la cementación está entre 850 y 950 °C. Finalizado el proceso de cementación, lo habitual es proceder al *temple directo* de la pieza, obteniéndose una estructura martensítica en la capa cementada, y una estructura en el núcleo (que también es austenítico a la temperatura de cementación) que será función de la forma de enfriamiento aplicada, la templabilidad del acero y el espesor de la pieza. Tras el temple, se desarrollan en la capa cementada tensiones de compresión, cuyo máximo no se encuentra justo en la superficie sino un poco hacia el

http://fullengineeringbook.blogspot.com 326 of 503.

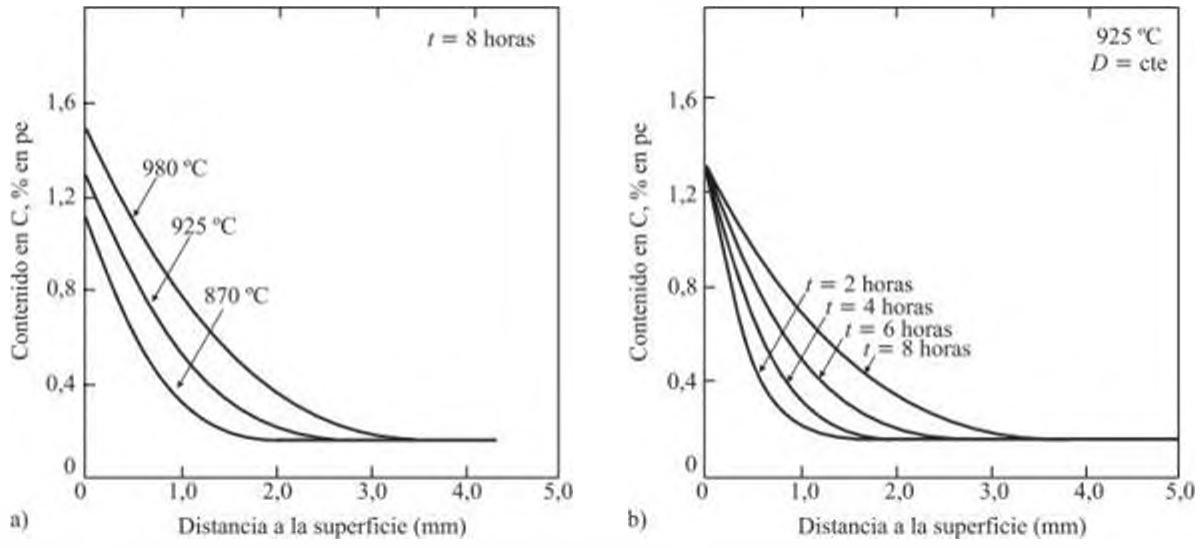


Figura 9.25. Profundidad de capa cementada para un acero al carbono con un 0,15 % de C (supuesta la difusividad D constante) en función de a) la temperatura de cementación para un tiempo de tratamiento de 8 horas y b) el tiempo de tratamiento para una temperatura de 925 °C.

interior. Posteriormente se puede aplicar un *revenido a baja temperatura* ($\leq$200 °C) para relajar esas tensiones.

Para tener una mejor calidad de la capa cementada (es decir, para tener mayor dureza y mejor comportamiento a fatiga), se minimiza en lo posible la temperatura de cementación, utilizando además aceros que favorezcan la formación de un grano austenítico fino. Los *aceros para cementación* comúnmente utilizados tienen bajo contenido en carbono, del orden de 0,2 % de C. En la Tabla 9.3 se muestra la designación europea y composición química de algunos aceros para cementación. Si no hay elementos aleantes, el núcleo quedará con una microestructura ferrítico-perlítica, blanda y tenaz. Si se precisa un mayor nivel de propiedades en el interior, la pieza podrá fabricarse con un acero aleado, con mayor templabilidad, que permitirá en el interior la aparición de constituyentes bainíticos e incluso algo de martensita.

Tabla 9.3. Designación europea y composición química de aceros para cementación.

Designación	% C	% Mn	% Cr	% Mo	% Ni
C10E	0,07-0,13	0,30-0,60	—	—	—
C16E	0,12-0,18	0,60-0,90	—	—	—
17Cr3	0,14-0,20	0,60-0,90	0,70-1,00	—	—
16MnCr5	0,14-0,19	1,00-1,30	0,80-1,10	—	—
18CrMo4	0,15-0,21	0,60-0,90	0,90-1,20	0,15-0,25	—
18NiCr5-4	0,16-0,21	0,60-0,90	0,90-1,20	—	1,20-1,50
17NiCrMo6-4	0,14-0,20	0,60-0,90	0,80-1,10	0,15-0,25	1,20-1,50
14NiCrMo13-4	0,11-0,17	0,30-0,60	0,80-1,10	0,20-0,30	3,00-3,50

Nota. En todos los aceros: % Si $\leq$ 0,40; % P $\leq$ 0,025; % S $\leq$ 0,035.

La cementación proporciona al material una capa superficial de gran dureza y resistencia a la abrasión y al desgaste. La elevada dureza y la existencia de tensiones de compresión mejoran mucho el comportamiento a fatiga de la pieza. En cuanto al núcleo, si se ha elegido con cuidado la composición del acero y el medio de temple, se tendrá una estructura que proporcione una adecuada tenacidad y plasticidad.

9.1.6.c. Carbonitruración

Es un proceso similar a la cementación, que se realiza asimismo en la zona austenítica del diagrama Fe-C, en el que el objetivo es enriquecer simultáneamente la superficie de la pieza en carbono y nitrógeno. La dureza de la capa carbonitrurada será la suma de la correspondiente a la martensita más la aportada por los nitruros que precipitan en ella. Las capas que se consiguen con este proceso son más finas que las capas cementadas, porque el nitrógeno interfiere el proceso de difusión del carbono por la red de la austenita.

9.1.6.d. Nitruración

Se trata de un proceso que pretende endurecer superficialmente un acero mediante su enriquecimiento en nitrógeno. La mayoría del nitrógeno introducido precipita formando nitruros, que frenan muy eficazmente a las dislocaciones, por lo que producen un excepcional incremento de la dureza. A diferencia de la cementación, este proceso se produce en el acero con estructura ferrítica, por calentamiento a 500-560 °C. Además, la nitruración no precisa de un enfriamiento rápido porque no existe ninguna reacción, en el diagrama de fases, entre la temperatura de nitruración y la ambiente. Por tanto, no se produce distorsión de la pieza ni aparecen tensiones adicionales por enfriamiento brusco.

Antes de la nitruración, las piezas de acero deben ser sometidas a un tratamiento de temple, seguido de un revenido a alta temperatura, de 550 a 700 °C. La temperatura de revenido debe ser, en cualquier caso, superior a la que se vaya a utilizar para la nitruración, por lo que la aplicación de esta no modificará la microestructura, ni por tanto las propiedades, del interior de la pieza.

No se nitruran habitualmente los aceros al carbono, porque la capa nitrurada resulta muy frágil, con tendencia a saltar y desprenderse. Los *aceros para nitruración* tienen un contenido medio en carbono (0,25 %-0,40 % de C) así como ciertos elementos aleantes (Al, Cr, V, Mo) formadores de nitruros, que además dan templabilidad al acero. Resulta especialmente eficaz el aluminio, en torno al 1 % de Al, proporcionando una gran dureza pero dejando una capa con baja tenacidad. El Cr permite alcanzar menor dureza, pero hace a la capa más tenaz. En la Tabla 9.4 se muestra la designación y composición química de algunos aceros para nitruración.

Tabla 9.4. Designación europea y composición química de aceros para nitruración.

Designación	% C	% Mn	% Al	% Cr	% Mo	% V
24CrMo13-6	0,20-0,27	0,40-0,70	—	3,00-3,50	0,50-0,70	—
32CrAlMo7-10	0,28-0,35	0,40-0,70	0,80-1,20	1,50-1,80	0,20-0,40	—
31CrMoV9	0,27-0,34	0,40-0,70	—	2,30-2,70	0,15-0,25	0,10-0,20
34CrAlMo5-10	0,30-0,37	0,40-0,70	0,80-1,20	1,00-1,30	0,15-0,25	—
40CrMoV13-9	0,36-0,43	0,40-0,70	—	3,00-3,50	0,80-1,10	0,15-0,25

Nota. En todos los aceros: % Si ≤ 0,40; % P ≤ 0,025; % S ≤ 0,035.

La nitruración de una pieza de acero presenta una serie de ventajas. Genera una capa superficial de elevadísima dureza, frecuentemente superior a la alcanzable mediante cementación. Esa dureza proporciona a la pieza una gran resistencia frente al desgaste y a la abrasión. El espesor de la capa, sin embargo, resulta generalmente inferior al de las capas cementadas. El comportamiento a fatiga queda también muy mejorado porque el frenado que los nitruros precipitados imponen a las dislocaciones entorpece la nucleación de grietas. Además, la realización del proceso de nitruración no produce distorsión alguna en las piezas. Finalmente, las piezas nitruradas pueden trabajar en servicio a temperaturas razonablemente elevadas (pero siempre inferiores a las utilizadas en el proceso). Ello no sería posible en el caso de las piezas cementadas porque se produciría de inmediato un revenido de la capa.

9.1.7. Clasificación de los aceros

Los aceros pueden ser clasificados desde distintos puntos de vista: su composición, sus propiedades mecánicas, sus aplicaciones, etc. Una primera clasificación divide los aceros en dos grandes grupos: aceros al carbono (o aceros no aleados) y aceros aleados.

Hay que tener en cuenta que la composición química del acero es la que concreta sus propiedades y comportamiento en servicio, en función del tratamiento térmico que se les haya aplicado. Hay una serie de elementos que van a estar presentes siempre, en todos los tipos de acero: el carbono, el fósforo y el azufre, y el manganeso y el silicio (ambos en pequeñas cantidades).

El *carbono* es el elemento que define el mundo de los aceros. El porcentaje presente en el acero dependerá de las propiedades que se le vayan a exigir. En algunos casos muy particulares, como ciertos aceros inoxidables, su contenido es extremadamente bajo, porque su presencia resulta desfavorable desde algún punto de vista.

El *fósforo* y el *azufre* son impurezas indeseables que se arrastran del proceso de obtención del acero, y cuya completa eliminación resulta prácticamente imposible, a un coste económico razonable. Cuanto mayor sea la cantidad de estos elementos, peor será la calidad del acero, ya que deterioran las propiedades mecánicas que se pueden conseguir. El fósforo se disuelve en la ferrita, endureciéndola, lo cual en principio es positivo, pero deteriora mucho la tenacidad, haciendo al material mucho más frágil. Además, en los aceros templados y revenidos favorece la aparición del fenómeno de fragilidad de revenido. Por su parte, el azufre es insoluble en la red de hierro por lo que, al solidificar, forma sulfuros con el hierro y otros posibles elementos presentes en la aleación, deteriorando la plasticidad y tenacidad del acero. Los aceros de mayor calidad presentarán unos límites máximos admisibles menores en estos elementos.

Por otra parte, en los denominados *aceros calmados*, se ha procedido a eliminar la totalidad del oxígeno disuelto en el metal fundido antes de su solidificación. Ello es importante porque, si quedase oxígeno disuelto, durante la solidificación este reaccionaría con el carbono (igualmente disuelto), para formar burbujas de CO que, atrapadas en el interior del acero, darían lugar a la presencia de poros, deteriorando las propiedades mecánicas del material. Ese proceso de desoxidación se realiza habitualmente añadiendo al metal fundido una pequeña cantidad de *manganeso* y *silicio*, que son desoxidantes muy enérgicos. Reaccionan con el oxígeno y lo retiran del metal líquido. Los aceros calmados presentan entre 0,3 % y 0,8 % de Mn, y entre 0,2 % y 0,35 % de Si. Además, la presencia del manganeso y silicio produce otros beneficios colaterales.

Respecto del manganeso, su presencia resulta fundamental para modificar la composición y comportamiento de los sulfuros que se forman durante la solidificación. En ausencia de manganeso, el azufre solidifica como sulfuro de hierro. Este sulfuro tiende a formar, junto a la austenita, una eutéctica cuyo punto de fusión es relativamente bajo. Si, al forjar el acero, se calienta a una temperatura por encima de la de fusión de la eutéctica, esta se hará líquida dentro de la pieza, lo que genera grietas durante la deformación en caliente. Debido a que el manganeso tiene mayor avidez por el azufre

http://fullengineeringbook.blogspot.com 329 of 503.

que el hierro, si hay manganeso no se forma sulfuro de hierro sino de manganeso, cuya temperatura de fusión es mucho mayor, desapareciendo el problema. Si la cantidad de manganeso es alta, también mejora la templabilidad del acero.

9.1.7.a. Aceros al carbono (o aceros no aleados)

Son aquellos aceros que únicamente llevan carbono como aleante para conseguir las propiedades deseadas. Representan un porcentaje muy mayoritario dentro del total de aceros utilizados a nivel mundial. Se utilizan habitualmente con estructura ferrítico-perlítica, obtenida mediante recocido o normalizado. A mayor cantidad de carbono, mayor proporción de perlita se formará y, en consecuencia, aumentarán la dureza, el límite elástico y la resistencia a tracción, disminuyendo la plasticidad y tenacidad. En la Tabla 9.5 se muestra la designación de algunos aceros al carbono, así como la composición química correspondiente a cada uno de ellos.

Los aceros al carbono son aceros con muy mala templabilidad, por lo que solo se podrán templar piezas muy delgadas de estos aceros, que además deberán ser enfriadas en medios muy severos. Para espesores mayores, se produce un temple incompleto y únicamente se templará la zona más superficial, quedando el interior más blando, pero también más tenaz. Este temple superficial resulta suficiente para determinadas aplicaciones industriales.

Tabla 9.5. Designación europea y composición de diferentes aceros al carbono.

Designación	% C	% Si max	% Mn	% P max	% S max
C35	0,32-0,39	0,40	0,50-0,80	0,045	0,045
C40	0,37-0,44	0,40	0,50-0,80	0,045	0,045
C45	0,42-0,50	0,40	0,50-0,80	0,045	0,045
C55	0,52-0,60	0,40	0,60-0,90	0,045	0,045
C60	0,57-0,65	0,40	0,60-0,90	0,045	0,045

9.1.7.b. Aceros aleados

En este tipo de aceros se añaden otros elementos aleantes que facilitan la manipulación de la microestructura (por ejemplo mediante los tratamientos térmicos) para alcanzar las características mecánicas buscadas, o que mejoran algún aspecto del comportamiento en servicio (por ejemplo la resistencia a la corrosión). Los elementos aleantes son elementos añadidos voluntariamente al acero, de cara a conseguir una mejora de sus propiedades, desde algún punto de vista.

Según el efecto que producen sobre el comportamiento del acero, los aleantes pueden dividirse en dos categorías. En primer lugar, los elementos de acción estructural, que intervienen en la cinética de las transformaciones modificando las mismas, favoreciendo la formación de nuevos precipitados, etc. Pertenecen a este grupo los aleantes que mejoran la templabilidad o los que favorecen la precipitación durante el revenido, por ejemplo. En segundo lugar, los elementos de acción sustancial: aquellos que, añadidos al acero, le comunican una propiedad o comportamiento especial. Por ejemplo, el cromo, en cantidad suficiente, mejora la resistencia a la corrosión.

Los aceros se pueden clasificar también desde distintos puntos de vista, tales como el tratamiento que van a recibir, el tipo de producto que se va a fabricar con ellos o su comportamiento en servicio. Algunos grupos de aceros existentes son los aceros aleados para temple y revenido, estudiados de forma genérica en los apartados anteriores (véanse algunas designaciones y composiciones de estos aceros en la Tabla 9.6), los aceros para cementación o nitruración (comentados en el Apartado 9.1.6), los aceros para herramientas, los aceros para muelles, los aceros de muy alta resistencia, o los aceros inoxidables.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 330 of 503.

Tabla 9.6. Designación europea y composición de diferentes aceros aleados para temple y revenido.

Designación	% C	% Mn	% Cr	% Mo	% Ni	% Otros
46Cr2	0,42-0,50	0,50-0,80	0,40-0,60	—	—	—
37Cr4	0,34-0,41	0,60-0,90	0,90-1,20	—	—	—
25CrMo4	0,22-0,29	0,60-0,90	0,90-1,20	0,15-0,30	—	—
42CrMo4	0,38-0,45	0,60-0,90	0,90-1,20	0,15-0,30	—	—
34CrNiMo6	0,30-0,38	0,50-0,80	1,30-1,70	0,15-0,30	1,30-1,70	—
36NiCrMo16	0,32-0,39	0,50-0,80	1,60-2,00	0,25-0,45	3,60-4,10	—
51CrV4	0,47-0,55	0,70-1,00	0,90-1,20	—	—	V: 0,10-0,25
30MnB5	0,27-0,33	1,15-1,45	—	—	—	B: 0,0008-0,0050
33MnCrB5-2	0,30-0,36	1,20-1,50	0,30-0,60	—	—	B: 0,0008-0,0050

Nota. En todos los aceros: % Si ≤ 0,40; % P ≤ 0,025; % S ≤ 0,035.

9.1.8. Aceros para herramientas

Los aceros para herramientas se emplean para fabricar todo tipo de instrumentos utilizados en el conformado de materiales, tanto por deformación plástica en frío o en caliente (forja, extrusión, estirado...) como por procesos de corte y/o arranque de viruta (fresado, torneado, taladrado...). La diversidad de procedimientos y condiciones de trabajo hace que existan en el mercado multitud de aceros para herramientas, tanto al carbono como aleados, y apropiados tanto para trabajo en frío como en caliente.

En cualquier caso, los aceros para herramientas han de poseer *alta dureza* y límite elástico, para evitar deformaciones de la herramienta durante el servicio, por lo que serán, en general, aceros de alto contenido en carbono. La mayoría de las veces la dureza deseada se obtiene mediante tratamientos de temple que proporcionen una martensita suficientemente dura, lo que requiere del acero una templabilidad suficiente y un contenido en carbono adecuado a la dureza buscada. Desde este punto de vista, existen aceros de herramientas de temple en agua, de temple en aceite y de temple al aire. En algunos aceros de herramientas con los aleantes adecuados también puede utilizarse el fenómeno de la dureza secundaria durante el revenido. La elevada dureza implica, normalmente, una *alta resistencia al desgaste*, otra propiedad interesante en un acero para herramientas. Ambas propiedades deben mantenerse incluso ante eventuales calentamientos de la herramienta. Por tanto, también hay que tener en cuenta la *dureza en caliente*, esto es, la resistencia al ablandamiento a temperaturas elevadas, y viene reflejada, en cierto modo, por la oposición que ofrece el material al ablandamiento en el revenido. En el caso de aceros de herramientas que trabajen a más de 500 °C es fundamental que posean elementos aleantes como W, Cr o Mo, que proporcionan dureza secundaria durante el revenido por precipitación de carburos. Asimismo, es fundamental que posean suficiente *tenacidad* (sin olvidar que en el comportamiento de la pieza, además del material, pueden influir el diseño y acabado de la herramienta). Los aceros que deban resistir choques en frío incorporarán una cantidad inferior de carbono (entre 0,4-0,6 % de C). Además, habrá que considerar otros factores, según las condiciones de trabajo particulares, tales como la deformación máxima admisible en la herramienta, la descarburación superficial tolerable, el tratamiento térmico requerido, la resistencia al choque térmico (agravada por la mala conductividad térmica de estos aceros) o la maquinabilidad (la aptitud para el mecanizado mejora con la adición de azufre, por ejemplo; el plomo, elemento que se añade habitualmente para mejorar la maquinabilidad de los aceros, no se añade a los aceros de herramientas).

http://fullengineeringbook.blogspot.com 331 of 503.

En la Tabla 9.7 se muestran algunas designaciones y composiciones de diferentes aceros para herramientas.

Tabla 9.7. Designación europea y composición de diferentes aceros para herramientas.

Designación	% C	% Si	% Mn	% Cr	% Mo	% V	% W	% Ni
Aceros para trabajo en frío: aceros indeformables								
95MnCrW5	0,90-1,05	0,10-0,40	1,05-1,35	0,35-0,65	—	0,05-0,25	0,40-0,70	—
X100CrMoV5	0,90-1,05	0,10-0,40	0,35-0,65	4,50-5,50	0,90-1,40	0,25-0,45	—	—
X210CrW12	2,00-2,30	0,10-0,40	0,15-0,45	11,0-13,0	—	—	0,80-1,10	
X210CrMoV12	1,90-2,20	0,10-0,40	0,15-0,45	11,0-13,0	0,70-1,00	0,20-0,40	—	—
Aceros para trabajo en frío: aceros resistentes al desgaste								
100Cr6	0,95-1,10	0,15-0,35	0,25-0,45	1,35-1,65	—	—	—	—
102WCrV5	0,95-1,15	0,10-0,35	0,15-0,35	0,40-0,75	—	0,10-0,30	1,00-1,60	—
Aceros para trabajo en frío: aceros resistentes al choque								
45WCrSi8	0,40-0,50	0,80-1,10	0,15-0,45	0,90-1,20	—	0,10-0,30	1,70-2,30	—
60SiMoCr8	0,55-0,62	1,70-2,20	0,70-1,00	0,20-0,35	0,30-0,50	0,10-0,30	—	—
Aceros para trabajo en caliente								
35CrMo7	0,40-0,60	0,30-0,80	0,50-1,50	1,25-2,00	0,40-0,60	—	—	—
40NiCrMoV15	0,35-3,45	0,10-0,40	0,35-0,65	1,70-2,00	0,40-0,60	0,05-0,25	—	3,60-4,10
X37CrMoV5	0,32-0,42	0,90-1,20	0,25-0,55	4,50-5,50	1,20-1,70	0,30-0,50	—	—
X30WCrV9	0,25-0,35	0,10-0,40	0,15-0,45	2,50-3,50	—	0,30-0,50	8,50-9,50	—
Aceros rápidos								
	% C	% Si	% Mn	% Cr	% Mo	% V	% W	% Co
18-1-1-5	0,75-0,85	0,45	0,40	3,50-4,50	0,50-0,80	1,10-1,60	17,2-18,7	4,80-5,30
10-4-3-10	1,20-1,35	0,45	0,40	3,50-4,50	3,20-3,90	3,00-3,50	9,00-10,5	9,50-10,5
2-9-2	0,95-1,05	0,45	0,40	3,50-4,50	8,20-9,20	1,50-2,20	1,50-2,10	—
1-10-1-8	1,05-1,20	0,45	0,40	3,50-4,50	9,00-10,0	0,90-1,40	1,30-1,80	7,50-8,50

Nota. En todos los aceros: % P ≤ 0,030; % S ≤ 0,030.

9.1.8.a. Aceros al carbono para herramientas

Estos aceros, de gran aplicación para la fabricación de herramientas para los usos más diversos, incorporan porcentajes de carbono variables entre 0,5 % y 1,3 %. Las herramientas que deban poseer gran tenacidad por trabajar a choque, como martillos, alicates, tijeras o destornilladores, se fabrican con aceros con contenidos entre 0,5 % y 0,7 % de C. Las herramientas de corte (brocas, fresas, cuchillas o limas) poseen contenidos superiores al 0,70 % de C, y tendrán mayor dureza y resistencia al desgaste, pero menor tenacidad.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 332 of 503.

Estos aceros no incorporan otros elementos aleantes, salvo pequeñas cantidades de vanadio (en torno al 0,2 % de V), y/o cromo (hasta un 0,6 % de Cr), en algunos casos, para aumentar algo la templabilidad y reducir ligeramente el gran ablandamiento que sufren en el revenido por la ausencia de aleantes). A consecuencia de la baja templabilidad, estos aceros han de ser templados en agua. Además, debido al ablandamiento que experimentan estos aceros al subir la temperatura, no se utilizan para trabajar en caliente. En las variantes de alta calidad, el azufre y el fósforo están limitados al 0,020 % en peso.

9.1.8.b. Aceros de herramientas para trabajar en frío

Los aceros al carbono presentan limitaciones en su empleo para herramientas, como la baja templabilidad, la baja tenacidad y escasa resistencia al desgaste en algunos casos. Por ello se han desarrollado aceros aleados específicos para trabajar a baja temperatura, y que pueden clasificarse en aceros indeformables, aceros resistentes al desgaste y aceros resistentes al choque.

- ***Aceros indeformables.*** Se denominan aceros indeformables a un conjunto de aceros que pueden ser templados en aceite o al aire, de modo que se generen muy pocas tensiones en el proceso de enfriamiento y, por tanto, prácticamente no experimentan variaciones dimensionales en el temple. Un grupo de aceros de este tipo está constituido por aceros de baja aleación, de temple en aceite, que contienen manganeso y cantidades menores de cromo, molibdeno o wolframio, para mejorar la templabilidad. Presentan gran indeformabilidad en el temple, por lo que es menos probable que se deformen o agrieten que los de temple en agua, sobre todo cuando se trata de piezas de forma compleja y grandes dimensiones. Típicamente incorporan en torno a un 0,9-2,0 % de C y hasta un 1 % de Mn. Poseen buena resistencia al desgaste y maquinabilidad, pero se ablandan durante el revenido (se dan tratamientos como máximo a 200 °C) y la dureza en caliente tan baja como la de los aceros de herramientas al carbono. Existe otro grupo de aceros indeformables que incorporan cantidades mayores de cromo (5 % o 12 % de Cr), y en este caso son también resistentes al desgaste. Es frecuente que, después del tratamiento de temple y revenido, las dimensiones sean prácticamente idénticas a las que tenían antes del mismo. Los aceros indeformables se utilizan en terrajas, punzones y matrices de corte, calibres y galgas.
- ***Aceros resistentes al desgaste.*** La mejora de la resistencia al desgaste se logra con la adición de Cr y W, que forman carburos de alta dureza. Para ello, incluyen altos porcentajes de carbono (1,0-1,5 % de C). A veces se añade vanadio, que también forma carburos y aumenta la dureza en caliente.
- ***Aceros resistentes al choque.*** Son aceros de alta tenacidad, lo que se consigue con bajos contenidos en carbono, entre 0,4-0,65 % de C (sacrificando dureza). Existen diferentes tipos, según el elemento de aleación mayoritario. Hay aceros al silicio (de baja templabilidad y temple en agua), al cromo (llevan en torno al 1 % de Cr), al níquel (utilizables a mayores temperaturas gracias a contenidos entre 1,5-4 % de Ni) y al wolframio (en cantidades inferiores al 2 %), con muy alta resistencia al desgaste y gran tenacidad; la posibilidad de tener dureza secundaria hace que se ablanden menos en el revenido y se empleen cuando exista riesgo de calentamiento de la herramienta.

9.1.8.c. Aceros de herramientas para trabajar en caliente

Se emplean en aplicaciones en las que la herramienta vaya a trabajar a temperatura elevada o sufrir grandes calentamientos, y deben mantener sus propiedades a temperaturas hasta 600 °C o incluso superiores. Se les exige que mantengan una dureza suficiente en servicio (nunca inferior a 35 HRC), sin problemas de deformación ni rotura. Serán aceros muy aleados, por lo que la conductividad térmica es baja y evacúan muy mal el calor; deberán tomarse precauciones, como el uso de refrigerantes. También habrá que tomar medidas para evitar carburaciones o descarburaciones superficiales.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 333 of 503.

Dentro de este grupo existen aceros de alta ductilidad y resistentes a impacto, idóneos para aplicaciones en las que la pieza solo sufre ciertos calentamientos locales (como matrices de estampado en caliente o moldes para metales con bajo punto de fusión). Son aceros al Cr-Mo o Cr-Ni-Mo. También existen aceros resistentes al choque térmico, que incorporan más de un 1 % de silicio y mayores contenidos en cromo (próximos al 4 %). Finalmente, la adición de wolframio como aleante principal, en torno a un 9 % de W, hace al acero resistente al desgaste a temperaturas elevadas, pudiendo utilizarse a temperaturas superiores a 650 °C.

9.1.8.d. Aceros rápidos

Los aceros al carbono de herramientas no permiten emplear altas velocidades de corte, debido a la baja vida de la herramienta como consecuencia del elevado calentamiento en servicio por rozamiento. Los aceros rápidos van a poseer una excepcional dureza en caliente además de una gran resistencia al desgaste, pudiéndose trabajar con las herramientas a temperaturas próximas a 600° sin disminuir su rendimiento, lo que permite emplearlos para mecanizar a gran velocidad. Están normalizados diferentes aceros rápidos: al wolframio, al molibdeno y al molibdeno-cobalto. Su principal aplicación es la fabricación de herramientas de corte. También se emplean en la construcción de matrices de extrusión y punzones de corte.

La composición de estos aceros varía entre límites bastante amplios. Pueden llevar entre 0,8-1,75 % de C, hasta un 9 % de Mo, entre 1-18 % de W y hasta un 10 % de cobalto. Son aleaciones muy complejas, que no pueden estudiarse en diagramas de equilibrio binarios. Además, presentan gran segregación tras la solidificación, no eliminable mediante recocido, por lo que han de ser forjadas en caliente con grandes deformaciones para minimizar el problema.

Pueden ser sometidos a tratamientos de recocido o de temple y revenido. La austenización ha de hacerse a temperaturas muy altas (las óptimas están próximas a 1.200 °C, pero habrá que evitar fusiones locales que puedan disminuir la tenacidad), para poder disolver todos los carburos previos, y así poder obtener en el temple martensita rica en carbono y una precipitación adecuada de los carburos reforzadores durante el revenido. Aparte de poseer gran dureza tras el tratamiento final (mayor de 60 HRC), se comportan como aceros indeformables (pueden templarse en aceite o al aire).

La microestructura de los aceros rápidos es muy compleja. Tras el temple, están constituidos por cerca de un 25 % de carburos dispersos en una matriz martensítica con un 20 % de austenita retenida, ya que la M_f está muy por debajo de la temperatura ambiente por el gran contenido en elementos aleantes. El revenido puede incluir dos procesos de calentamiento buscando la precipitación de carburos y la transformación de la austenita retenida.

Además, estos aceros pueden ser sometidos a diferentes tratamientos superficiales con el fin de prolongar su durabilidad. Pueden emplearse diferentes recubrimientos (TiC, TiN, diamante...), siempre que posean alta dureza y estabilidad térmica, una buena adherencia de la capa de recubrimiento con el acero, una aceptable resistencia a la oxidación y corrosión, un bajo coeficiente de fricción y alta estabilidad frente a los tratamientos térmicos a los que será sometido el acero rápido al que recubren.

9.1.9. Aceros inoxidables

Según la normativa europea (EN 10088), se definen como inoxidables los aceros que contienen al menos un 10,5 % de cromo y un máximo de 1,2 % de carbono. Tienen en común el presentar un excelente comportamiento frente a diferentes tipos de corrosión, en muchos ambientes que resultan perjudiciales para los aceros convencionales y otras aleaciones metálicas. La razón de este buen comportamiento reside en que, si en el acero existe una cantidad suficiente de cromo, se forma en la superficie de la pieza una delgada película de óxidos de Cr que es capaz de soportar la acción agresiva de muchos ambientes. En tanto esta capa no sea destruida o dañada por los agentes exteriores, actuará a modo de coraza que protege al interior del material de la degradación que sufriría en ausencia de ella.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 334 of 503.

9.1.9.a. El diagrama hierro-cromo

Dado que todos los aceros inoxidables contienen elevados porcentajes de cromo, resulta imprescindible, para comprender los diferentes tipos de aceros inoxidables y su microestructura, tener un conocimiento preciso de las fases que aparecen en el diagrama Fe-Cr (Figura 9.26).

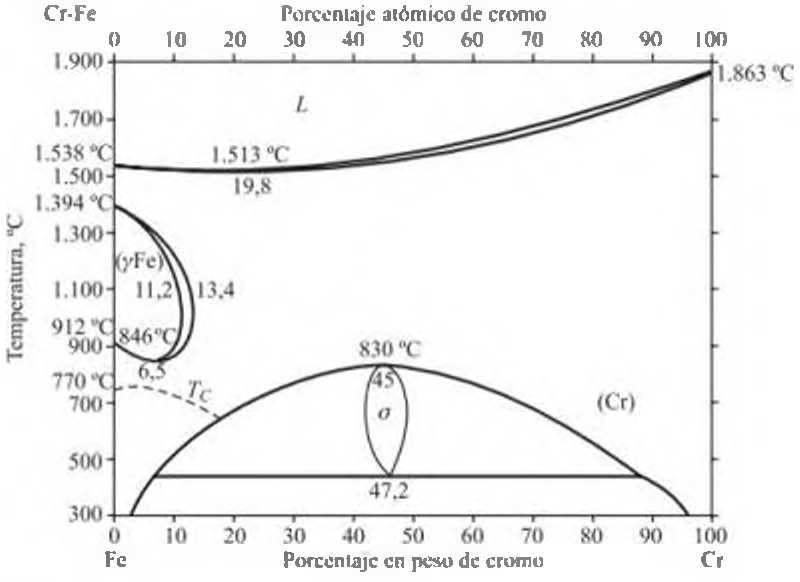


Figura 9.26. Diagrama de fases hierro-cromo.

El cromo es un aleante alfágeno cuando se disuelve en la red del hierro, es decir, que favorece que este cristalice en la red cúbica centrada en el cuerpo, restringiendo por tanto en el diagrama la región en que existe la austenita. Ello se comprueba, efectivamente, si se observa el diagrama Fe-Cr, en el que puede verse que para contenidos superiores al 13 % Cr, la estructura de la aleación es completamente ferrítica a todas las temperaturas. Para valores inferiores de Cr, se aprecia en el diagrama la presencia de una zona (denominada *bucle* γ) en la que la fase estable es la austenita, existiendo ferrita para temperaturas por encima y por debajo de esa región. La presencia en la aleación de Si, Mo, V, Al, Nb, Ti, W y otros elementos refuerza la acción estabilizadora de la ferrita que produce el Cr.

En la zona central del diagrama, en un margen de temperaturas entre 500 y 820 °C, aparece la reacción de formación de una fase, denominada fase σ. Su presencia en la aleación deteriora gravemente su plasticidad y tenacidad. Afortunadamente, posee una cinética de formación muy lenta, por lo que únicamente se desarrolla en el acero por permanencia durante mucho tiempo en el margen de temperaturas peligroso. Ciertos aleantes (Mo, Ti, Nb), que se van añadir a algunos aceros, pueden acelerar la formación de esta fase.

También aparece en el diagrama, en torno a 470 °C, una transformación correspondiente a una reacción de desmezcle. En ella, la solución sólida Fe-Cr se descompone, generando en su seno una fina precipitación de cristales (fase α'), asimismo cúbicos centrados en el cuerpo, muy ricos en Cr y coherentes con la matriz. Estos precipitados frenan extraordinariamente a las dislocaciones, por lo que su presencia mejora mucho la dureza y límite elástico de la aleación. Desgraciadamente, ello conlleva una importante disminución de la plasticidad y la tenacidad, lo que hace frágil al material. En consecuencia, la presencia de este precipitado α' resulta dañina y debe evitarse. A este perjudicial proceso

http://fullengineeringbook.blogspot.com 335 of 503.

de precipitación se le conoce con el nombre de *fragilidad de los 475 °C*. Afortunadamente, también tiene una lenta cinética de formación, por lo que únicamente se desarrolla por permanencia a temperaturas entre 400 y 600 °C. Es más probable que ocurra para contenidos altos en cromo, en los que incluso puede formarse por enfriamiento lento desde temperaturas elevadas. En el caso de que haya aparecido este problema, puede eliminarse por calentamiento a temperaturas por encima de 600° y posterior enfriamiento rápido.

En la composición de los aceros inoxidables van a aparecer, aparte por supuesto del Cr (que es elemento imprescindible), otros aleantes e impurezas, cuya presencia influirá sobre las transformaciones del diagrama.

- *Influencia del carbono sobre el diagrama Fe-Cr.* El carbono va a estar presente en todos los aceros inoxidables, en una cierta cantidad, añadido de forma voluntaria como impureza. El carbono influye en la posición y tamaño del bucle γ. Cuanto mayor es el contenido en carbono, el bucle se hace más ancho en temperatura y se desplaza hacia mayores contenidos en cromo. Si, por ejemplo, un acero tiene un 0,3 % de C, el valor mínimo de Cr necesario para que la estructura estable sea la ferrita a todas las temperaturas se eleva hasta el 27 %, valor muy superior al que se precisa en ausencia de carbono (13 % Cr). Este comportamiento resulta fundamental para definir los márgenes de composición de los diferentes tipos de aceros inoxidables, como se verá más adelante. La presencia de nitrógeno produce un efecto parecido sobre el bucle.
- *Influencia del níquel sobre el diagrama Fe-Cr.* La adición de níquel puede alterar de forma radical las fases presentes en un acero inoxidable. Al contrario del efecto del cromo, la presencia de Ni estabiliza la austenita (fase γ) del acero. Para contenidos crecientes en níquel, se puede retener a temperatura ambiente una cierta cantidad de austenita, e incluso, para porcentajes suficientes de níquel (que serán función del contenido en Cr), se llegará a tener una estructura completamente austenítica. El Mn, Co y Cu también tienen un efecto similar.

9.1.9.b. Tipos de aceros inoxidables

La microestructura que presenta un determinado acero inoxidable a temperatura ambiente depende de su composición, lo que a su vez dependerá del equilibrio de fuerzas entre la acción alfágena del Cr y la gammágena del Ni, junto a la acción que el resto de aleantes produce en uno u otro sentido. Para estimar el efecto que el resto de aleantes adicionales tienen a la hora de favorecer la estructura ferrítica o austenítica, se han desarrollado algunas fórmulas que calculan los porcentajes de *Cr equivalente* y *Ni equivalente*, esto es, que traducen ese efecto adicional como si aumentase la cantidad de Cr y Ni presentes en el acero. Unas de las fórmulas empíricas más utilizadas son las siguientes:

$$Cr_{eq} = \%\,Cr + 2\,\%\,Si + 1{,}5\,\%\,Mo + 5\,\%\,V + 5{,}5\,\%\,Al + 1{,}75\,\%\,Nb + 1{,}5\,\%\,Ti + 0{,}75\,\%\,W$$

$$Ni_{eq} = \%\,Ni + \%\,Co + 30\,\%\,C + 25\,\%\,N + 0{,}5\,\%\,Mn + 0{,}3\,\%\,Cu$$

En estas expresiones puede verse el carácter de cada uno de los aleantes (alfágeno o gammágeno), así como su efectividad, reflejada por el coeficiente que le corresponde. En 1949 Schaeffler realizó un diagrama en el que, entrando con los valores de Cr y Ni equivalentes calculados con las expresiones anteriores, se indicaba el tipo de microestructura presente en el acero a temperatura ambiente. En la Figura 9.27 se ha representado dicho diagrama de Schaeffler. En él puede verse que existen zonas donde la estructura es austenítica, ferrítica o martensítica así como regiones en que existe a temperatura ambiente una mezcla de ellas. La zona martensítica corresponde a composiciones para las que, a temperatura ambiente, la estructura estable es la ferrita pero existe a temperatura elevada un margen para el que es estable la austenita, de manera que si se calienta el acero dentro de ese margen y se enfría a velocidad suficientemente rápida, lo que se obtiene es una estructura martensítica.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 336 of 503.

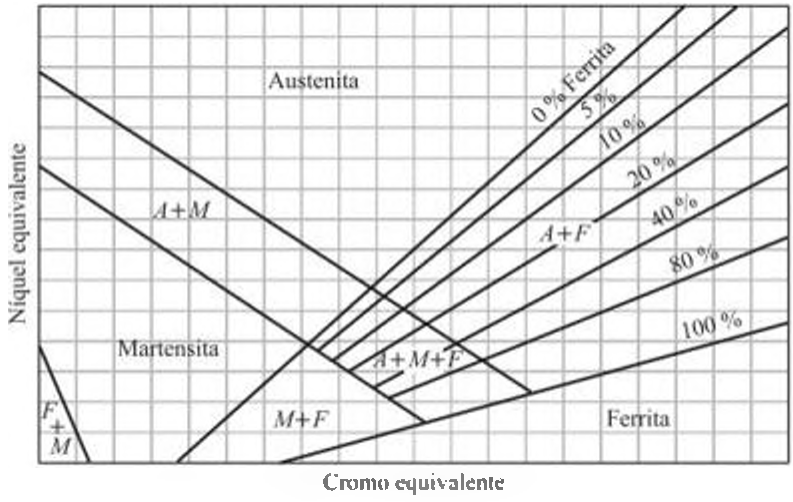


Figura 9.27. Diagrama de Schaeffler para aceros inoxidables.

En función de la microestructura que presentan a temperatura ambiente, los aceros inoxidables se clasifican en ferríticos, martensíticos, austeníticos y austenoferríticos.

9.1.9.c. Aceros inoxidables ferríticos

Los aceros inoxidables ferríticos son básicamente aleaciones Fe-Cr, en las que la única fase estable a temperatura ambiente es la ferrita. Si se desea que esta fase sea la única existente a cualquier temperatura, el porcentaje de Cr debe ser suficiente para situarnos en el diagrama Fe-Cr a la derecha del bucle γ. Para ello, deben tener un mínimo de 13 % de cromo. Si existe un cierto porcentaje de carbono, el bucle se desplaza hacia la derecha, como ya se ha indicado, por lo que habrá que añadir una mayor cantidad de cromo.

Dado que en estos aceros no existe ninguna transformación, aparte de la posible aparición de las fases σ o α', ambas muy negativas desde el punto de vista de la tenacidad, no se les puede endurecer mediante tratamientos térmicos. Las únicas vías posibles para mejorar sus propiedades mecánicas son añadir una mayor cantidad de Cr, así como otros elementos aleantes que se disuelvan en la ferrita, lo que dará lugar a un cierto endurecimiento por solución sólida, o producir un endurecimiento por acritud, deformando la aleación en frío. Sin embargo, este mecanismo no es muy utilizado en este tipo de aceros porque no se genera un importante endurecimiento, y rápidamente se deteriora la plasticidad y tenacidad del acero. En consecuencia, la única forma habitual de empleo de estos aceros es en estado de recocido. Por ello, la resistencia final no es muy alta (400-600 MPa).

En estos aceros, el tamaño de grano de la ferrita influye de manera significativa sobre las propiedades. Un tamaño basto disminuye la dureza y el límite elástico, dañando mucho además la plasticidad y tenacidad (véase el Capítulo 7, Apartado 7.1.2).

Al poseer una red cúbica centrada en el cuerpo, los aceros inoxidables ferríticos presentan el fenómeno de la temperatura de transición dúctil-frágil. El valor de esta temperatura depende de la composición y del tamaño de grano. También influye el espesor del producto, llegando a estar la temperatura de transición significativamente por encima del ambiente para espesores muy gruesos, lo que habrá de tenerse en cuenta para evitar fallos en servicio. El C y N también elevan esta temperatura.

Por otra parte, si el acero permanece mucho tiempo a temperatura elevada, presentan riesgo de fragilización por formación de fase σ. La presencia de Mo, Ti y Nb favorece la aparición de esta fase. Además, estos aceros son, lógicamente, sensibles a la fragilización de los 475 °C. El problema se desarrolla si se mantiene el material entre 400 y 600 °C durante mucho tiempo.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 337 of 503.

Algunos de los aceros ferríticos llevan una cierta cantidad de Mo para mejorar el comportamiento a corrosión en ciertos casos. Por último, los aceros inoxidables ferríticos son ferromagnéticos hasta llegar a la temperatura de Curie de la ferrita. En la Tabla 9.8 se muestra la designación y composición química de diferentes aceros inoxidables ferríticos.

Tabla 9.8. Designación europea y norteamericana (AISI) y composición de diferentes aceros inoxidables ferríticos.

Designación	AISI	% C	% Si	% Cr	Otros
X2CrTi12	409L	<0,03	<1,00	10,5-12.5	Ti: (6(C+N))-0,65
X6Cr13	410S	<0,08	<1,00	12,0-14,0	—
X6Cr17	430	<0,08	<1,00	16,0-18,0	—
X3CrTi17	430Ti	<0,05	<1,00	16,0-18,0	Ti: (4(C+N)+0,15)-0.80
X3CrNb17	430Nb	<0,05	<1,00	16,0-18,0	Nb: 12xC – 1,0
X6CrMo17-1	434	<0,08	<1,00	16,0-18,0	Mo: 0,90-1,40
X10CrAlSi25	—	<0,12	0,70-1,40	23,0-26,0	Al: 1,20-1,70

Nota. En todos los casos. Mn < 1,00 %, P < 0,040 %; S < 0,030 %.

9.1.9.d. Aceros inoxidables martensíticos

Los aceros inoxidables martensíticos son aceros en los que, mediante el adecuado tratamiento térmico, puede conseguirse una estructura completamente martensítica. En consecuencia, se podrán alcanzar valores de dureza y resistencia muy elevados (más de 1.400 MPa). Resultan muy adecuados para aplicaciones en que se precisan esos niveles de propiedades, junto a un buen comportamiento a corrosión. Presentan ferromagnetismo.

Estos aceros son básicamente aleaciones Fe-Cr con una cierta cantidad de carbono. La proporción de Cr y C se ajusta de manera que el acero se sitúe, en el diagrama Fe-Cr, en una zona que caiga bajo el bucle γ. Por tanto, si la aleación se calienta hasta una temperatura dentro de ese bucle, toda la ferrita se transformará en austenita. Un enfriamiento posterior suficientemente rápido transformará dicha austenita en martensita. Dado que el cromo mejora mucho la templabilidad del acero, el elevado porcentaje presente en esta familia hace que la velocidad crítica de enfriamiento, para templar completamente, sea pequeña. En consecuencia, la forma más habitual de enfriamiento para el temple de un acero martensítico es en aire, aunque si la pieza es muy gruesa podría requerirse el hacerlo en aceite. Esta baja velocidad de enfriamiento evita que se desarrollen peligrosas tensiones durante el temple.

Tras el temple, el acero estará muy duro, pero presentará una baja plasticidad y tenacidad. Para mejorar estas propiedades, se procederá a aplicar a continuación un tratamiento de revenido a las temperaturas apropiadas. Mayor temperatura producirá una mayor disminución de dureza y resistencia pero una mejor recuperación de la plasticidad y tenacidad. La presencia de una cantidad importante de Cr hace que durante el revenido aparezca el fenómeno de dureza secundaria por la precipitación de carburos de cromo, de manera que la dureza y resistencia no disminuyen de forma importante hasta temperaturas de revenido altas. La estabilidad que proporciona la precipitación de carburos permite a estos aceros trabajar en servicio a temperatura elevada, aunque siempre inferior en al menos 150° a la de revenido, para evitar una pérdida significativa de propiedades durante su utilización en servicio.

En los aceros martensíticos suele aparecer, durante el revenido, el problema de la «fragilidad de revenido». Tratamientos entre 420 y 540 °C generan una disminución de la tenacidad, sobre todo a impacto, de manera que los revenidos deben darse por debajo o por encima de ese margen.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 338 of 503.

Los aceros martensíticos que más se usan llevan bajo C, pero existen algunos con contenido muy elevado. Estos últimos presentarán una dureza elevadísima y serán muy buenos frente a la abrasión y el desgaste pero, desgraciadamente, serán frágiles. Lógicamente, a mayor cantidad de carbono, mayor dureza se conseguirá tras el temple y revenido.

Al igual que los aceros inoxidables ferríticos, estos aceros presentan el problema de la temperatura de transición dúctil-frágil, que en ocasiones es del orden de la temperatura ambiente. En la Tabla 9.9 se muestra la designación y composición química de diferentes aceros inoxidables martensíticos.

Tabla 9.9. Designación y composición de diferentes aceros inoxidables martensíticos.

Designación	% C	% Si	% Mn	% Cr	% Ni	Otros
X15Cr13	012-0,17	<1,00	<1,00	12,0-14,0	—	—
X20Cr13	0,16-0,25	<1,00	<1,50	12,0-14,0	—	—
X30Cr13	0,26-0,35	<1,00	<1,50	12,0-14,0	—	—
X5CrNiCuNb16-4	<0,07	<0,70	<1,50	15,0-17,0	3,00-5,00	Cu: 3,00-5,00 Nb: 5xC-0,45
X7CrNiAl17-7	<0,09	<0,70	<1,00	16,0-18,0	6,50-7,80	Al: 0,70-1,50

Nota. En todos los casos, P < 0,045 %; S < 0,015 %.

9.1.9.e. Aceros inoxidables austeníticos

Los aceros inoxidables austeníticos consiguen retener una estructura completamente austenítica a temperatura ambiente. Ello implica una serie de propiedades que los caracterizan. Al tener una red cúbica centrada en las caras, su capacidad de deformación plástica es bastante mejor que la de los tipos anteriores de aceros inoxidables. Tienen baja resistencia (≈ 500 MPa) una buena plasticidad (alargamientos en torno al 40 %) y tenacidad, incluso a bajas temperaturas. No presentan temperatura de transición dúctil-frágil, siendo por tanto los únicos aceros inoxidables que pueden ser utilizados sin problemas a temperaturas criogénicas. No tienen, en principio, reacciones de precipitación que los fragilicen por permanencia a temperatura elevada, como ocurre en los aceros inoxidables ferríticos. Por último, no son ferromagnéticos. Debido al buen conjunto de propiedades que presentan, son, con mucha diferencia, la familia de aceros inoxidables más utilizada.

En la mayoría de los aceros austeníticos, la retención hasta la temperatura ambiente de la red cúbica centrada en caras se consigue mediante la adición de cantidades suficientes de níquel. La presencia de este elemento mejora además el comportamiento a corrosión en ciertas situaciones y ambientes. En algunos aceros de esta familia, la estabilización de la austenita se consigue con una menor cantidad de níquel, pero añadiendo a cambio manganeso y nitrógeno, que son otros dos potentes estabilizadores de la fase γ.

A algunas aleaciones se les añade una cierta cantidad de Mo, que mejora la resistencia a la corrosión en ciertos ambientes potencialmente dañinos. Sin embargo, el molibdeno es un potente estabilizador de la ferrita, por lo que su presencia debe compensarse con una mayor cantidad de níquel, de cara a mantener la microestructura completamente austenítica.

Los aceros inoxidables austeníticos no presentan, al calentarlos, transformaciones que permitan aplicar tratamientos térmicos para endurecerlos. En consecuencia, las posibilidades de mejorar las propiedades mecánicas de este grupo de aceros son endurecer por solución sólida o por acritud. Respecto al endurecimiento por solución sólida, al aumentar la cantidad de níquel y cromo, o

http://fullengineeringbook.blogspot.com 339 of 503.

añadir algún otro elemento soluble en la austenita, las dislocaciones se verán más frenadas y ello conllevará una mejora de la dureza y resistencia. Mención especial debe hacerse de la extraordinaria capacidad endurecedora del nitrógeno, ya que se disuelve intersticialmente en la red, lo que la distorsiona mucho más. En cuanto al endurecimiento por acritud, mediante deformación en frío, la red cúbica centrada en las caras de estos aceros permite utilizar esta técnica de endurecimiento sin problemas.

El hecho de que la estructura a temperatura ambiente de estos aceros sea austenítica no significa necesariamente que esa sea la estructura más estable. Al contrario, en las composiciones con menor contenido en níquel existe una tendencia termodinámica a la formación de martensita, que no se materializa en la práctica porque la temperatura M_s de inicio de la transformación está por debajo del ambiente. Sin embargo, si se facilita que el material pueda evolucionar hacia el equilibrio, aparecerá martensita. Esto se puede conseguir, en los aceros con austenita metaestable, bien enfriando a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente, de manera que se alcance M_s (*temple subcero*), bien deformando plásticamente el material (*tratamientos TRIP*, es decir, con transformaciones inducidas por plasticidad). Esta deformación introduce una energía adicional en la red y favorece la aparición de una cierta cantidad de martensita. La martensita formada contribuye al endurecimiento del acero (se pueden alcanzar resistencias de 1.000 MPa). En consecuencia, el endurecimiento por acritud en estos casos es especialmente efectivo, porque no solo se endurece la austenita por multiplicación e interacción de dislocaciones dentro de ella, sino que a ello hay que sumar el efecto endurecedor de la formación de martensita. Además, la martensita existente dentro de un acero austenítico le proporciona un cierto grado de magnetismo, al ser esta fase ferromagnética.

Sensibilización de aceros inoxidables austeníticos

Un problema importante que puede aparecer en estos aceros es lo que se denomina *sensibilización*. Durante la permanencia a temperaturas entre 480 y 815 °C (e incluso en enfriamientos lentos a través de esa zona), puede producirse una precipitación de carburos de cromo en los bordes de grano de la austenita. Para la formación de esos carburos, el carbono absorbe parcialmente el cromo existente junto a los bordes de grano, de manera que en esas zonas disminuye el contenido en ese elemento. Si las zonas anexas a los bordes de grano quedan demasiado empobrecidas en cromo, de manera que la cantidad local existente sea insuficiente para lograr la inoxidabilidad del acero, se producirá un ataque corrosivo del medio exterior agresivo a través de esas zonas no suficientemente protegidas. Este tipo de corrosión intercristalina se da frecuentemente, si no se toman las precauciones necesarias, en estructuras soldadas. Las zonas de la pieza próximas al cordón de soldadura sufren, durante el proceso de soldeo, un calentamiento hasta temperaturas próximas a la de fusión y luego, debido a la mala conductividad térmica de estos aceros, se enfrían lentamente a través del margen de temperaturas peligroso, lo que puede dar lugar a la precipitación de carburos y por tanto a la sensibilización del acero. En los aceros ferríticos puede desarrollarse un problema similar a este, si bien no resulta tan frecuente porque se utilizan en soldadura mucho menos, dadas las dificultades que presentan al emplearse esta técnica de unión.

Para asegurar la ausencia de precipitados de carburos intergranulares, se aplica a estos aceros un tratamiento de recocido, con calentamiento a temperatura muy elevada (a la que los posibles carburos existentes se disuelven) seguido de enfriamiento rápido para evitar que vuelvan a precipitar. Sin embargo, si un material con ese tratamiento es posteriormente soldado, el tratamiento se vuelve ineficaz junto al cordón de soldadura, donde podrán formarse nuevamente los carburos.

Para evitar definitivamente el problema de la sensibilización, hay dos alternativas. En primer lugar, utilizar aceros con una cantidad de carbono especialmente baja (<0,03 % de C), de manera que la precipitación intergranular sea muy escasa o incluso nula. Sin embargo, el menor contenido en C hace que estos aceros tengan algo menos de resistencia y límite elástico. En segundo lugar, pueden

http://fullengineeringbook.blogspot.com 340 of 503.

añadirse elementos estabilizadores, como el Nb, Ti y Ta. Estos elementos son formadores de carburos muy potentes, de manera que captan el carbono antes que el Cr para formar carburos. En consecuencia, lo que se formará en los bordes de grano será carburos de estos elementos y no de Cr, por lo que no se desarrollarán zonas empobrecidas en este elemento y por tanto no aparecerá el problema.

Algunas aleaciones de esta familia, con elevados contenidos de Cr y Ni, resultan especialmente resistentes a la oxidación a temperatura elevada.

Tabla 9.10. Designación europea y norteamericana (AISI) y composición de diferentes aceros inoxidables austeníticos.

Designación	AISI	% C	% Si	% Mn	% Cr	% Ni	Otros
X10CrNi18-8	301	<0,15	<2,00	<2,00	16,0-19,0	6,0-9,5	—
X2CrNi18-7	301LN	<0,03	<1,00	<2,00	16,0-18,5	6,0-8,0	N: 0,10-0,20
X2CrNiN18-10	304LN	<0,03	<1,00	<2,00	17,5-19,5	8,5-11,5	N: 0,12-0,22
X5CrNi18-10	304	<0,07	<1,00	<2,00	17,5-19,5	8,0-10,5	—
X6CrNiTi18-10	321	<0,08	<1,00	<2,00	17,0-19,0	9,0-12,0	Ti: 5xC-0,70
X2CrNiMo17-12-2	316L	<0,03	<1,00	<2,00	16,5-18,5	10,0-13,0	Mo: 2,0-2,5
X5CrNiMo17-12-2	316	<0,07	<1,00	<2,00	16,5-18,5	10,0-13,0	Mo: 2,0-2,5
X12CrMnNiN17-7-5	—	<0,15	<1,00	5,50-7,50	16,0-18,0	3,50-5,50	N: 0,05-0,25
X15CrNiSi20-12	—	<0,20	1.50-2,50	<2,00	19,0-21,0	11,0-13,0	—
X8CrNi25-21	—	<0,10	<1,50	<2,00	24,0-26,0	19,0-22,0	—

Nota. En todos los casos, P< 0,045 %; S< 0,015 %.

9.1.9.f. Aceros austenoferríticos

Denominados también *aceros dúplex*, se caracterizan por tener, a temperatura ambiente, una microestructura compuesta por una mezcla de austenita y ferrita en proporciones más o menos similares. Dada la presencia de granos de ferrita, pueden desarrollarse en ellos procesos de fragilización por permanencia en determinados márgenes de temperatura. Presentan una resistencia mayor que la de los aceros austeníticos. Su comportamiento a corrosión es bueno en general, siendo mejor que el de los otros tipos de aceros inoxidables en algunos casos.

9.1.9.g. Aceros endurecibles por precipitación (PH)

Son un grupo especial de aceros inoxidables, que tienen en común la posibilidad de ser extraordinariamente endurecidos por la precipitación de fases intermetálicas diferentes a los carburos, para lo cual tienen elementos aleantes específicos, añadidos con ese fin. Llevan muy poco carbono (≈ 0,1 % de C), así como ciertas cantidades de elementos, como el Al, Cu, Nb y V, que son los que precipitarán durante el correspondiente tratamiento térmico.

Estos aceros logran, mediante tratamientos térmicos adecuados, altos valores de límite elástico y resistencia, manteniendo al mismo tiempo una notable tenacidad y plasticidad, y presentando por supuesto un buen comportamiento a corrosión. Resultan más caros que los aceros inoxidables convencionales, siendo su principal empleo en la industria aeroespacial.

Según la microestructura que presentan, los aceros PH se dividen a su vez en martensíticos, semiaustenísticos y austeníticos.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 341 of 503.

Los aceros martensíticos obtienen, como su propio nombre indica, una estructura de martensita tras un tratamiento de temple. Al tener muy poco carbono, esta martensita no presenta mucha dureza pero, durante el revenido posterior en torno a 500 °C, se produce una precipitación muy endurecedora de fases intermetálicas, que les proporciona unos elevados niveles de dureza y resistencia (hasta 1.400-1.800 MPa, con alargamientos próximos al 10 %).

Los aceros semiaustenítico se caracterizan por presentar, tras el temple, una estructura mezcla de martensita y austenita. La temperatura de austenización influye mucho en la proporción de ambas fases. Temperaturas elevadas permiten la disolución completa de los aleantes, lo que hace bajar la M_s y, por tanto, aumenta mucho la proporción de austenita retenida. Esta austenita puede ser transformada en martensita posteriormente, bien aplicando un enfriamiento por debajo de la temperatura ambiente (temple subcero) o mediante deformación plástica, al igual que ocurre en los inoxidables austeníticos. El revenido posterior produce una precipitación muy endurecedora, con propiedades similares a los aceros PH martensíticos.

Finalmente, los aceros austeníticos presentan una estructura únicamente de austenita tras el enfriamiento desde temperatura elevada, y contienen unas cantidades mayores de níquel (en torno a un 25 %), para conseguir estabilizar esa estructura. Un calentamiento posterior a temperaturas elevadas (700-800°) permite la precipitación dentro de la austenita de fases intermetálicas que generan una gran mejora de propiedades. Los aceros austeníticos alcanzan niveles de dureza y resistencia inferiores a los de los otros dos tipos (resistencias próximas a los 1.100 MPa). Sin embargo, resultan muy interesantes porque, al tener una red cúbica centrada en las caras, presentan buena tenacidad incluso a temperaturas criogénicas. Además, mantienen sus propiedades mecánicas a temperaturas bastante elevadas.

9.1.10. Aceros de muy alta resistencia (UHS)

Se definen como aceros de alta resistencia aquellos que tienen resistencias superiores a 1.200 MPa, pero mantienen una buena plasticidad y tenacidad, requeridas para usos estructurales. Cuando los valores de resistencia son superiores a 1.600 MPa, la resistencia específica (resistencia/densidad) pasa a ser comparable a la de las aleaciones ligeras, lo que permite su utilización en otro tipo de sectores como el aeroespacial.

Hay que tener en cuenta que las altas resistencias suelen llevar asociada una serie de inconvenientes, como la disminución de la tenacidad, el aumento de la sensibilidad a entalla o la fragilidad por hidrógeno, aumentar la corrosión bajo tensiones y deteriorar el comportamiento a fatiga (estos aceros pueden no presentar un límite de fatiga, y romper incluso con tensiones muy bajas tras un alto número de ciclos).

La tenacidad, para un nivel de resistencia dado, puede mejorarse aumentando la calidad del acero, es decir, rebajando el contenido de impurezas (*S* y *P* no deben superar el 0,002 %, cuando su contenido habitual es de 0,01-0,03 %), disminuyendo el contenido en impurezas que aumentan la fragilidad de revenido (como As, Sb y Sn) y rebajando el contenido de intersticiales (H, O y N). Así, se logra disminuir el contenido en inclusiones (que producen un efecto de entalla) y otros efectos fragilizadores. También es importante eliminar defectos de proceso, como segregación, grietas, tensiones internas, descarburación, o precipitados frágiles. Finalmente, puede lograrse una mejora de la tenacidad con altos contenidos en níquel (9-10 %).

En los aceros basados en la martensita de Fe-C, las altas resistencias se obtienen con revenidos bajos (en torno a 200 °C), o mediante revenidos altos, aprovechando la dureza secundaria, aumentando el contenido en carbono y actuando sobre el tipo y cantidad de aleantes. También hay aceros basados en la martensita Fe-Ni, que endurecen por precipitación. Además, es importante el control del tamaño de grano, empleándose habitualmente afinantes de grano.

Entre los aceros de alta resistencia pueden incluirse los aceros inoxidables martensíticos, los austeníticos con acritud (o con martensita generada por deformación plástica) y los aceros inoxidables PH, ya comentados.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 342 of 503.

9.1.10.a. Aceros de baja aleación

Son aceros con un contenido medio-alto en carbono (0,3-0,45 % de C), con combinaciones 1,0 Cr-0,25 Mo, pudiendo añadirse en torno a 1,0-2,0 % de Ni para mayor templabilidad. En este tipo de aceros el temple debe realizarse de manera que genere las menores tensiones posibles, por lo que se templan en aceite. Posteriormente, reciben un revenido a baja temperatura para eliminar las posibles tensiones residuales, manteniendo una altísima resistencia a tracción ($R_m \approx 2.000$ MPa). Puede añadirse vanadio, en un 0,1-0,2 % de V, como afinante de grano y para aumentar la templabilidad y la dureza secundaria en el revenido, si bien esto solo se pone de manifiesto si se disuelven completamente los carburos de vanadio durante la austenización; para ello, es preciso austenizar a temperatura más alta, lo que podría producir un crecimiento de grano no deseado.

Por otra parte, la existencia de una bahía en las curvas TTT (separación en temperaturas entre la zona perlítica y bainítica), permite realizar temples escalonados, enfriando hasta la zona de la bahía y manteniendo esa temperatura el mayor tiempo posible, para terminar de templar después. Con este tratamiento se mitigan tensiones de temple y se minimizan las deformaciones en piezas de muy alta responsabilidad estructural.

9.1.10.b. Aceros con 5 % de cromo (aceros de matricería)

El objetivo de aumentar el porcentaje de cromo es conseguir una elevada dureza secundaria en el revenido. Estos aceros se denominan de matricería por emplearse para fabricar matrices de estampa y forja. Son aceros aptos para servicio en caliente y poseen valores de resistencia a tracción a temperatura ambiente de 1.800 a 2.100 MPa (con alargamientos a rotura del 6-10 %). Son similares a los aceros de baja aleación pero con alto contenido en Mo (1,5-4,0 %), además de tener V (0,5-1,0 %) y altos contenidos en Si (1,0 %). El contenido en carbono se elige en función de la combinación dureza-tenacidad que se desee, con porcentajes entre el 0,2 % y 0,4 % de C. No contienen níquel debido a que rebaja demasiado la temperatura M_s, lo que obligaría a recurrir al temple subcero para templar completamente, y se producirían gran cantidad de tensiones.

En estos aceros la temperatura de austenización ha de ser muy alta (1.000 °C), debido a la necesidad de disolver todos los carburos. Esto acentúa la agrietabilidad en el temple, lo cual obliga a templar al aire (posible gracias a su gran templabilidad por la alta cantidad de aleantes) o recurrir a temples escalonados. En el temple se obtiene martensita, pero su baja M_s hace que se origine mucha austenita retenida, lo que hace necesario un doble revenido. Por otro lado, el revenido a 550-650 °C aprovecha la dureza secundaria, sobre todo del V y Mo.

La resistencia a la oxidación puede mejorarse con recubrimientos como nitruración o aluminizado por inmersión. Por último, existe una variante de estos aceros con un 0,8 % de C, que presenta muy buena resistencia al desgaste, con durezas muy elevadas (60-64 HRC), aunque frágiles. Son interesantes, por ejemplo, para cojinetes de motores de reacción.

9.1.10.c. Aceros con 9 % de níquel

Son aceros con alta tenacidad, proporcionada por el alto contenido en níquel. Se distinguen dos tipos diferentes, en función de los aleantes presentes:

- *Tipo 9 Ni-4 Co-Cr-Mo-V.* El contenido en carbono es bajo (0,2-0,3 % de C), el suficiente para poder templar pero manteniendo la tenacidad. Aunque el níquel aumenta esa tenacidad, lo hace a costa de disminuir la M_s, razón por la que se añade cobalto, que es el único elemento de aleación que consigue subirla. En cuanto al resto de elementos de aleación, Cr, Mo y V aportan dureza secundaria en el revenido (aunque el aumento de resistencia no es muy elevado porque la cantidad de carbono presente para formar carburos es baja). El vanadio, además, actúa como

http://fullengineeringbook.blogspot.com 343 of 503.

afinante de grano. Pueden obtenerse valores de R_m entre 1.600 y 1.700 MPa. Además, tienen buena tenacidad a temperatura ambiente. Una variante de este tipo de acero, con menos carbono (0,1 %) y mayor contenido en níquel (10 %) y cobalto (8,0 %), posee una menor resistencia (1.350 MPa) y se emplea para construir cascos de submarinos.

- *Tipo 9Ni-0,9Mn-0,2Si.* Son también aceros de bajo carbono (0,1 %), buscando la mejor tenacidad posible. Se austenizan a 800-850 °C y requieren temple en agua. Un segundo calentamiento a temperaturas entre 480 °C y 600 °C con enfriamiento posterior en agua, produce austenita (en cantidad dependiente de la temperatura y tiempo de tratamiento), que queda retenida tras el enfriamiento. Esa austenita retenida es la que da tenacidad a bajas temperaturas, lo que permite utilizarlos en aplicaciones criogénicas (por ejemplo, depósitos de gases licuados).

9.1.10.d. Aceros con 14 % de cobalto

Se desarrollaron para la industria de la aviación, a partir del tipo 9,0 % de Ni y bajo contenido en carbono. El tipo más usado es 0,14 C-14 Co-10 Ni-2 Cr-Mo, que alcanza una resistencia a tracción de 1.650 MPa, con una ligera pérdida de tenacidad. El cobalto además retrasa el ablandamiento en el revenido e incrementa la actividad del carbono en la formación de carburos. En cuanto a los tratamientos, se austenizan a 820 °C con temple en aire, un enfriamiento a –75 °C y un revenido-maduración a 500 °C. Revenidos más altos pueden producir austenita, que tiene la ventaja de no tener temperatura de transición.

Estos aceros presentan una alta resistencia y buen comportamiento a corrosión y a corrosión bajo tensiones. Se están usando sobre todo en trenes de aterrizaje y en aplicaciones aeroespaciales. Recientemente, a partir de ellos, se han desarrollado los aceros AerMet, en los que aumenta el contenido en carbono (0,25-0,35 % de C), pudiendo alcanzarse resistencias superiores a los 2.400 MPa.

9.1.10.e. Aceros Maraging

Son aceros basados en el sistema Fe-Ni y en ellos no interviene el carbono en las transformaciones. El endurecimiento se produce por temple, del que se obtiene una martensita en la cual el níquel está disuelto sustitucionalmente (y no intersticialmente, como era el caso del Fe-C) con lo que la dureza en este caso es menor, y posterior precipitación de compuestos intermetálicos en la matriz.

En su composición suele haber un 18-25 % de Ni, entre un 8-12 % de Co, un 3-5 % de Mo, un 0,5-1,5 % de Ti, pequeñas cantidades de Al (0,1 %) y la menor cantidad posible de carbono, para evitar que se forme TiC, que produce fragilidad. Las condiciones de equilibrio de estos aceros vienen determinadas por el diagrama Fe-Ni. Para estos aceros se definen M_s y M_f, principio y fin de la transformación de la austenita en martensita (en enfriamiento), y A_s y A_f, principio y fin de la transformación de la martensita en austenita (en calentamiento).

En este sistema, las transformaciones estables se producen con dificultad, sobre todo porque A_s y M_s varían mucho con los elementos de aleación. El tratamiento térmico de temple consiste en calentar para formar austenita (denominado tratamiento de *solución*), y enfriar al aire para producir una martensita cúbica con muchas dislocaciones, que no es dura, pero sí mecanizable. Puede haber austenita retenida, que hace la estructura aún más blanda. El calentamiento posterior (*maduración*), a unos 450-500 °C durante 2-6 horas, produce precipitación de distintos compuestos intermetálicos, como Ni_3Mo y Ni_3Ti. La martensita puede someterse a deformación antes de la maduración (*nurforming*) aumentando la resistencia. Este tratamiento térmico no produce distorsiones ni cambios de volumen importantes.

Con los aceros maraging se consiguen valores de R_m entre 1.600 y 2.400 MPa, con alargamientos del 7-10 % y temperaturas de transición de –60 °C. Con altas purezas (contenidos en C, N, O, S y

http://fullengineeringbook.blogspot.com 344 of 503.

P inferiores a 10 ppm) se pueden alcanzar valores de tenacidad de fractura de 60 MPa · $m^{1/2}$. Poseen, por tanto, unas excelentes características mecánicas y el tratamiento térmico es sencillo. Tienen buena aptitud al conformado y mecanizado y facilidad para ser soldados. Presentan baja sensibilidad a entalla y buen comportamiento a corrosión. No tienen problemas de descarburación. Admiten bien la nitruración y otros tratamientos superficiales. Son aceros caros, pero la facilidad de transformación y procesado puede hacerlos relativamente baratos.

9.1.11. Aceros especiales

9.1.11.a. Aceros microaleados

Se denominan aceros microaleados HSLA (*high strength, low alloy*), a los aceros aleados con pequeñas cantidades de niobio (0,04 %), vanadio (0,10 %) y titanio (0,03 %), conjuntamente o no, y laminados en caliente de forma controlada para obtener estructuras de grano muy fino, con valores elevados del límite elástico y la resistencia a tracción, y una baja temperatura de transición dúctil-frágil (del orden de −70 °C). Su contenido en carbono es muy bajo (0,003-0,008 % de C), con manganeso hasta el 1,5 %. Los productos obtenidos son bandas o planchas laminadas en caliente, y se emplean en bruto de laminación en tuberías, chapas para automóviles y barcos, entre otros. Poseen alta resistencia a tracción, un límite elástico entre 450-550 MPa, gran tenacidad, buena conformabilidad y soldabilidad, y su precio es bajo.

Las propiedades se logran con microestructuras de grano fino y posteriores tratamientos de endurecimiento por precipitación de carburos y nitruros. El proceso de laminación en caliente puede hacerse de dos formas distintas, según la estructura final obtenida: austenita altamente deformada no recristalizada (*laminación controlada*, con una laminación inicial a 1.200 °C y sucesivas pasadas a temperaturas cada vez más bajas, terminando en torno a 950 °C, lo que hace el proceso largo y costoso; finalizada la laminación, con un enfriamiento controlado, la austenita se transforma en ferrita), o austenita recristalizada de grano muy fino (*laminación con recristalización controlada*, en la cual la laminación termina a 1.050 °C, obteniéndose una ferrita de grano muy fino por enfriamiento rápido; se emplea en aceros sin Nb, que desciende la temperatura de recristalización y haría aumentar el tamaño de grano).

Es fundamental el control de las inclusiones, que bajan la ductilidad y pueden provocar agrietamientos y desgarros. Las inclusiones de MnS, alargadas y de baja dureza, son las más dañinas, pero también pueden dar problemas las cadenas de óxidos. El problema se resuelve añadiendo Zr, Ca o tierras raras como el Ce, que disminuyen la plasticidad de las inclusiones y hacen que adopten formas esféricas.

9.1.11.b. Aceros para muelles

En el caso de aceros para muelles, interesa que posean un elevado límite elástico, para que las tensiones aplicadas no produzcan deformaciones permanentes y el muelle recupere la forma inicial al retirar las cargas. El módulo elástico de los aceros prácticamente no varía con la composición química, por lo que la única forma de lograr que el muelle absorba más energía elástica durante la deformación, es aumentar el límite elástico. El límite elástico exigido para estos aceros está comprendido entre 900 y 1.800 MPa.

Son aceros con alto contenido en carbono (superior al 0,5 % de C), que se emplean en estado de temple y revenido. Hay variantes aleadas al Mn-Si (hasta un 0,9 % de Mn y un 2,0 % de Si), y al Cr-Mn (que mejoran la templabilidad y reducen el riesgo de deformaciones y aparición de grietas), que hacen aumentar el límite elástico. Son susceptibles de descarburación, lo que resulta muy peligroso, puesto que la aparición de capas de ferrita en superficie baja la resistencia y favorece la formación de grietas de fatiga.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 345 of 503.

9.1.11.c. Aceros de fácil mecanización

La mejor microestructura para el mecanizado es aquella constituida por una matriz, continua, de baja dureza y resistencia, y un disperso en forma de glóbulos. De este modo aumenta la duración de la herramienta y disminuye el riesgo de embozamiento por la viruta arrancada.

Los mejores aceros para ser mecanizados son aquellos en los que la dureza está comprendida entre 140 y 200 unidades Brinell, y el cociente entre la resistencia a tracción y el límite elástico está comprendido entre 0,85 y 0,95. Para poder tener aceros aptos para el mecanizado, el contenido en carbono ha de ser bajo, y en cambio, puede aumentar el porcentaje de impurezas. Las inclusiones disminuyen la sección efectiva de la pieza, disminuyendo la resistencia, o inducen fragilidad, lo que facilita la rotura de la viruta. Se utilizan para piezas sin responsabilidad estructural.

Dentro de este grupo, están los aceros al azufre, con un contenido del 0,30 % de S, que forma finas partículas de sulfuros de manganeso, homogéneamente distribuidas si el proceso es correcto, que reducen la fricción entre la herramienta y la viruta, haciendo que esta rompa y salte con facilidad. También existen aceros al plomo (entre 0,15-0,35 %), insoluble en el acero, y que queda disperso en forma de glóbulos esféricos. Los aceros al teluro incorporan 0,04-0,06 % de este elemento, que hace que las inclusiones adquieran una forma redondeada; son los más mecanizables de todos.

9.1.12. Las fundiciones

Las fundiciones son aleaciones hierro-carbono con composiciones específicamente diseñadas para ser utilizadas en procesos de fabricación por moldeo, debido a su baja temperatura de fusión (muy inferior a la de los aceros), a la baja viscosidad de la fase líquida y al moderado margen de solidificación, que hace que experimenten una discreta contracción durante el enfriamiento. Esto supone tener que añadir una cantidad elevada de carbono, trabajando con composiciones próximas a la eutéctica (que corresponde al 4,3 % de C). Es posible obtener piezas con formas complejas, aunque las propiedades mecánicas serán inferiores a las de las aleaciones de forja.

Según la composición y la velocidad de enfriamiento, durante la solidificación, el carbono aparecerá como cementita o como grafito. Junto al carbono (en cantidades superiores al carbono de saturación de la austenita), el elemento aleante fundamental de las fundiciones es el silicio. Su presencia desplaza el porcentaje de carbono de la eutéctica hacia la izquierda, lo que hace disminuir el margen de solidificación y mejora la colabilidad (ya que, para la misma cantidad de carbono, aumenta la proporción de eutéctica). Para tener en cuenta su efecto, se define el concepto de «***carbono equivalente***», que indica qué porcentaje de carbono hay que considerar, a la hora de ubicar la aleación en el diagrama Fe-C, para situar en él la fundición.

$$\text{Carbono equivalente, } CE = \%\,C + 1/3\,\%\,Si + 1/3\,\%\,P$$

Cuando el carbono equivalente de una fundición alcanza el valor de 4,3 %, su estructura al solidificar será totalmente eutéctica. La expresión del *CE* pone de manifiesto el efecto del silicio en el desplazamiento de la composición eutéctica hacia menores contenidos en carbono. La presencia de un 2,1 % de Si desplaza la eutéctica desde el teórico 4,3 % de C a un 3,6 % de C. Otro efecto fundamental de la presencia de silicio es su fuerte *efecto grafitizante*, lo que significa que permite que el sistema evolucione según el diagrama de equilibrio estable, y por tanto favorece la formación de grafito durante la solidificación, en lugar de cementita, para lo cual se añaden contenidos en silicio hasta un 3 %. Otros elementos grafitizantes son el Cu y Ni. Por el contrario, tienen efecto opuesto (esto es, frenan la formación de grafito, favoreciendo la aparición de carburos) el Cr, Mn, Mo, V.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 346 of 503.

Aparte de C y Si, las fundiciones pueden contener hasta un 1,5 % de Mn, un 1,8 % de P (lo cual mejora aún más la colabilidad de la fundición) y hasta un 0,25 % de S. También hay fundiciones aleadas, que contienen otros elementos de aleación, como Cu, Ni, Mo, Al o Ti, con el fin de modificar algunas de sus propiedades físicas y mecánicas, como la resistencia a oxidación y corrosión o la resistencia al desgaste.

Además de la presencia de aleantes, otro parámetro que influye en la forma en que aparecerá el carbono, es la velocidad de enfriamiento durante la solidificación. En una misma fundición puede formarse grafito o cementita según el modo de enfriamiento. Ya se ha comentado con anterioridad que el grafito, aunque es una fase más estable desde el punto de vista termodinámico, resulta más difícil de nuclear que la cementita, de manera que enfriamientos lentos permitirán la formación de grafito, mientras que enfriamientos rápidos favorecerán la aparición de cementita.

En función de todos estos parámetros, existen en el mercado diferentes tipos de fundiciones, con estructuras, propiedades y, en consecuencia, aplicaciones muy distintas. Puede distinguirse entre fundiciones blancas, grises, dúctiles y maleables.

9.1.12.a. Fundiciones blancas

Se denominan así porque presentan una superficie de fractura con aspecto claro, cristalino y brillante. Poseen cantidades moderadas de carbono y silicio, sometiéndose a enfriamientos relativamente rápidos (lo que implica que han de ser espesores de pieza pequeños), para impedir la aparición de grafito en vez de cementita (responden, por tanto, al diagrama Fe-Cementita). Durante la solidificación, se forma una estructura de austenita más cementita. Ya en estado sólido, la austenita se transformará, al llegar a la temperatura eutectoide, en perlita, por lo que a temperatura ambiente están constituidas por perlita y cementita. En la Figura 9.28.a puede verse esta microestructura.

Si en la fundición hay una importante cantidad de aleantes (Cr, Mo, V), podrán formarse en el enfriamiento estructuras bainíticas o martensíticas en lugar de la perlita. Debido a la gran cantidad de carburos con alta dureza presentes en estas fundiciones, tienen una dureza muy elevada, así como una gran resistencia al desgaste y a la abrasión. Como contrapartida, tienen baja plasticidad y tenacidad, siendo además extremadamente difíciles de mecanizar (conformar por arranque de viruta). Sus aplicaciones industriales estarán enfocadas a la fabricación de piezas que, por sus condiciones de trabajo en servicio, precisen de una gran resistencia al desgaste. Se emplean, por ejemplo, en rodillos de laminación.

9.1.12.b. Fundiciones grises

Deben su nombre al aspecto grisáceo de sus superficies de fractura, consecuencia de la presencia de grafito. Suelen tener entre el 2,0 y 4,0 % de C y del 1,0 al 3,0 % de Si. Al solidificar, el carbono aparece como grafito en forma de escamas o placas dispersas por la austenita. Durante el enfriamiento tras la solidificación, la austenita puede transformarse en perlita o ferrita. Enfriamientos muy lentos, junto a elevadas proporciones de C y Si, favorecen la formación de ferrita. En caso contrario, lo que se tendrá será una matriz perlítica. En la Figura 9.28.b puede verse una microestructura típica de una fundición gris, con escamas de grafito dispersas en una matriz ferrítica.

Las agrupaciones de grafito no tienen prácticamente ninguna resistencia, actúan como puntos de concentración de tensiones, y además suelen estar interconectados unos a otros, lo que favorece la rotura a lo largo de los mismos. Esto se traduce en una muy baja plasticidad y tenacidad. Tienen poca resistencia a impacto. Por otra parte, su dureza y resistencia depende de que la matriz formada sea perlítica o ferrítica. Una propiedad muy notable de estas fundiciones es su enorme capacidad de amortiguación de las vibraciones, por lo que se utilizan para la fabricación de piezas sometidas a ese tipo de solicitaciones. Presentan un muy buen comportamiento en moldeo, permitiendo la fabricación de piezas muy complejas. Tienen además buena maquinabilidad.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 347 of 503.

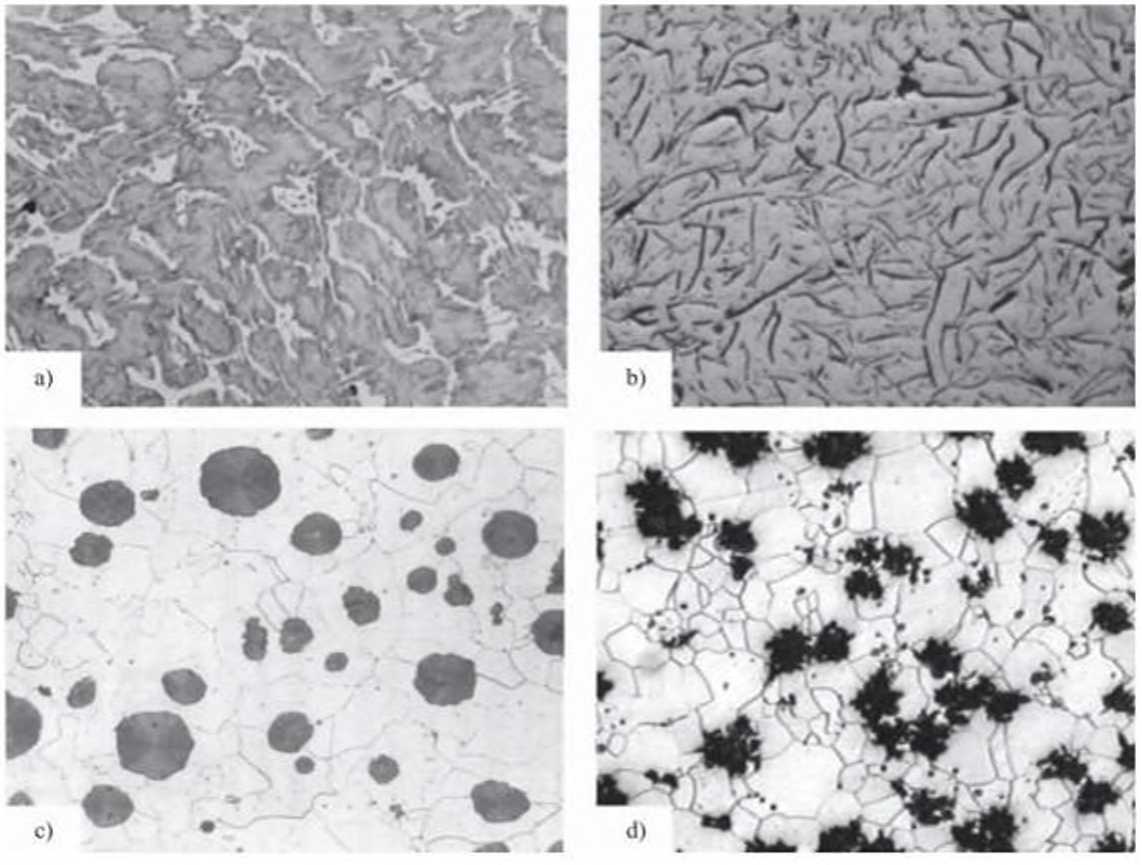


Figura 9.28. a) Fundición blanca; b) fundición gris; c) fundición dúctil; d) fundición maleable. Microscopio óptico, 100x.

9.1.12.c. Fundiciones dúctiles

También se denominan *fundiciones nodulares o esferoidales*. Al solidificar una fundición de este tipo, se forma una estructura de austenita y nódulos esféricos de grafito. Puesto que se desea la formación de grafito, suelen tener un porcentaje de C y Si similar a las fundiciones grises, y deben ser enfriadas lentamente durante la solidificación. El grafito solidifica con forma esférica debido a la acción del cerio o magnesio, que se añaden al metal fundido en proporciones adecuadas antes de colar (por ejemplo, un 0,05 % en peso de Mg). Tras la solidificación, la austenita se transformará en ferrita o perlita, en función de la composición y velocidad de enfriamiento. Resulta habitual que alrededor de los nódulos de grafito se forme una costra de ferrita, siendo la matriz perlítica. Un elevado contenido en Si y enfriamientos lentos favorecen la obtención de una matriz exclusivamente ferrítica (Figura 9.28.c). Enfriamientos más rápidos y la presencia de aleantes como el Mn, Cr o Mo, favorecen la formación de perlita. Puede conseguirse la estructura ferrítica aplicando a una fundición perlítica un recocido específico de ferritización.

La forma nodular del grafito hace que este no actúe negativamente respecto de la tenacidad. En consecuencia, estas fundiciones presentan unas combinaciones de resistencia, tenacidad y plasticidad mucho mejores que las fundiciones grises. A título de ejemplo, si dos fundiciones, una gris y otra dúctil, poseen ambas una resistencia del orden de 400 MPa, la fundición gris presentará un alargamiento a rotura del orden del 1 % y la dúctil del 18 %.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 348 of 503.

Al igual que en las fundiciones grises, la dureza y resistencia dependerán del tipo de matriz que se haya formado. La matriz perlítica dará más dureza y resistencia, pero menos plasticidad y tenacidad. La maquinabilidad es similar a la de las fundiciones grises, pero su capacidad de amortiguamiento de las vibraciones es mucho peor. La fluidez y moldeabilidad son excelentes. Se usan en piezas estructurales que requieren una adecuada combinación de resistencia y tenacidad, buena maquinabilidad y bajo coste, por ejemplo en piezas de automóvil.

9.1.12.d. Fundiciones maleables

El adjetivo *maleable* hace referencia a su buena capacidad de deformación plástica. Durante la solidificación en el proceso de moldeo se forman, como en las fundiciones dúctiles, nódulos de grafito, pero en las maleables estos nódulos no son perfectamente esféricos sino que presentan contornos irregulares (Figura 9.28.d).

El proceso de formación de los nódulos de grafito es completamente diferente al de las fundiciones dúctiles. En el caso de las fundiciones maleables, durante la solidificación en el proceso de moldeo se obtiene una fundición blanca, es decir, el carbono aparece formando grandes cantidades de carburo de hierro (cementita). Para favorecer esta estructura, en la composición suele haber menos carbono y silicio que en las fundiciones dúctiles y grises. Posteriormente, se someten a un tratamiento térmico de ***grafitización***, en el que la cementita se transforma en grafito. Para ello, se calienta la fundición hasta una temperatura del orden de 800-950 °C, por encima de la temperatura eutectoide, a la que coexisten austenita y cementita. Durante el tiempo de permanencia a esa temperatura, se van nucleando nódulos de grafito en la entrecara cementita-austenita, hasta que los carburos desaparecen por completo. Si se desea una matriz ferrítica, desde la temperatura de formación del grafito se enfría moderadamente hasta una temperatura algo superior a la del eutectoide, y desde allí a una velocidad extraordinariamente lenta (de 3 a 10 grados por hora). Si por el contrario se desea una matriz perlítica, se enfría al aire desde la temperatura de tratamiento. También puede obtenerse una matriz martensítica.

Las fundiciones maleables presentan propiedades similares a las fundiciones dúctiles (buena resistencia y gran ductilidad), puesto que su microestructura también es similar. La dureza y resistencia dependerá de que su matriz sea ferrítica o perlítica. Tienen buena maquinabilidad.

9.1.12.e. Fundiciones atruchadas

Las fundiciones atruchadas son fundiciones intermedias entre la fundición blanca y la gris. Durante la solidificación, siguen el diagrama Fe-C estable, formándose grafito, y antes de que el líquido eutéctico termine de solidificar, saltan al diagrama metaestable, formándose cementita. La microestructura está formada por escamas o láminas de grafito embebidas en la matriz (como en una fundición gris), mientras que la matriz está formada por cementita y perlita (como en una fundición gris). Son difíciles de mecanizar y esto hace que no tengan gran aplicación industrial.

9.2. El aluminio y sus aleaciones

9.2.1. Propiedades del aluminio

El aluminio es el metal más abundante en la corteza terrestre, por encima del hierro. Sin embargo, hasta principios del siglo XIX no se tuvieron los conocimientos químicos necesarios para reducir los compuestos en los que se presenta. Oersted fue capaz de aislar el aluminio metal en 1825, pero hasta 1888 no se produjo la obtención a gran escala, gracias al desarrollo del método Hall-Heroult de la

http://fullengineeringbook.blogspot.com 349 of 503.

electrolisis de alúmina fundida. Desde entonces, el aluminio se obtiene a partir de la bauxita (mineral mezcla de óxidos de aluminio, hierro y silicio, entre otros), por descomposición electrolítica de la alúmina (Al_2O_3), después de haber extraído esta de la bauxita. Es necesario un tratamiento posterior para purificar el aluminio líquido obtenido, y aunque no es posible eliminar por completo las impurezas, es importante porque determinan la calidad del aluminio (las fases intermetálicas de Fe y Si deterioran la tenacidad). Por otra parte, el proceso de obtención del aluminio es muy contaminante y consume gran cantidad de energía, lo que hace rentable el reciclado a partir de las chatarras, con mucho menor consumo de energía. Sin embargo, en ciertas industrias, como el sector aeroespacial, solo se consume aluminio de primera fusión (no reciclado).

El aluminio tiene una *densidad* de 2,7 g/cm^3, por lo que es un metal de los denominados ligeros, y esta circunstancia determina muchas de sus aplicaciones. En circunstancias en las que se busque un ahorro de peso, hay que tener en cuenta que los aleantes aumentan dicha densidad, excepto el berilio (que no se usa), el magnesio y el litio. El *coeficiente de dilatación* del aluminio es muy alto, lo cual no es muy favorable. Prácticamente todos los aleantes lo bajan (entre los más usados están el Si, Ni y Fe), salvo el Mg y Zn, que lo elevan; se deben añadir en cantidades apreciables para que se observen resultados. La *conductividad térmica* es muy elevada. En cuanto a la *conductividad eléctrica*, el aluminio es un buen conductor (como el resto de los metales ligeros, excepto el titanio), pero los elementos de aleación empeoran siempre ese comportamiento, disminuyendo la conductividad en mayor o menor medida, incluso cuando la conductividad eléctrica del aleante es mayor que la del aluminio. Además, el descenso producido por los aleantes es aún más acusado si están en solución sólida. El Cr, Mn, V, Ti, Zr y Li tienen un efecto especialmente negativo en la conductividad eléctrica. Para mantener una alta conductividad interesa que la cantidad de aleantes e impurezas sea mínima. En aplicaciones en que la conductividad es importante, se controla que el contenido de Cr + Mn + Ti + V < 0,03 %. En ocasiones se añade boro para precipitar los restos disueltos de las impurezas y mejorar el comportamiento. Por otra parte, el aluminio posee alta absorbancia y reflectancia (por esto se usa en el control térmico de sistemas espaciales).

El aluminio puro posee, además, un excelente *comportamiento a corrosión*, gracias a que, en presencia del oxígeno atmosférico forma una capa de óxido estable, compacta y bien adherida a la superficie, que protege al resto de la pieza en muchos ambientes. Cuando en el aluminio hay elementos aleantes, la capa tiene imperfecciones, lo que disminuye la protección. Existen procedimientos para mejorar la resistencia a corrosión del aluminio, por ejemplo, el ***anodizado***, proceso por el que se aumenta artificialmente el espesor de la capa de óxido. El anodizado consiste en una oxidación electrolítica en la que la pieza actúa como ánodo. Como electrolito se usa agua acidulada. El recubrimiento que se forma, consta de dos zonas muy diferentes. Por un lado, una capa barrera, en contacto con el metal, muy fina y aislante eléctricamente; una vez que se forma esta capa, su espesor se mantiene prácticamente constante. Por otro lado, una capa porosa, situada en el exterior, de óxido de aluminio anhidro. Esta segunda capa tiene una estructura celular hexagonal, con un poro central que penetra hasta la capa barrera. La presencia de esos poros resta eficacia a la capa de óxido protectora, por lo que en ocasiones se recurre a cerrar esos poros, mediante el ***sellado***, que consiste en hidratar la capa de alúmina de la zona exterior, de manera que aumente su volumen, cerrando los poros. Generalmente se realiza por inmersión en agua caliente, desionizada, con un pH ligeramente ácido y una temperatura del agua próxima a la de ebullición. Con este proceso se consigue mejorar la resistencia a corrosión, aunque la capa final es más blanda, lo que puede reducir la resistencia al desgaste y empeorar el comportamiento a fatiga.

Respecto a las propiedades mecánicas, el aluminio posee una rigidez bastante baja, con un *módulo elástico* del orden de 70 GPa (frente a los 200 GPa de los aceros). En general, todos los aleantes elevan el módulo elástico, pero el litio es el elemento más efectivo para aumentar la rigidez. El aluminio puro también tiene muy *baja dureza, límite elástico y resistencia*, lo que no lo hace apto para usos estructurales, pero esas características pueden mejorarse empleando diversos mecanismos

http://fullengineeringbook.blogspot.com 350 of 503.

de endurecimiento, como la acritud (deformación plástica en frío), solución sólida y precipitación. Como contrapartida, su red cúbica centrada en las caras hace que posea una excelente capacidad de deformación plástica.

9.2.2. Estados de tratamiento del aluminio y sus aleaciones

El aluminio y sus aleaciones pueden someterse a diferentes tratamientos térmicos y mecánicos con el fin de mejorar sus características mecánicas. Las designaciones de los estados de tratamientos básicos son las siguientes:

- F: Bruto de fabricación.
- O: Recocido.
- H: Acritud.
- W: Tratamiento térmico de solución.
- T: Tratamiento térmico de endurecimiento estructural.

9.2.2.a. Endurecimiento por acritud del aluminio

La aplicación de deformación plástica en frío (conocido como ***estado H1***) mejora significativamente las propiedades mecánicas del aluminio puro o de una aleación de aluminio: se produce un notable incremento del límite elástico y la dureza, un aumento de la resistencia a tracción, y al mismo tiempo, una pérdida de plasticidad y tenacidad en el material.

Como se comentó en el Capítulo 7, Apartado 7.2.1, las variaciones de las propiedades mecánicas (aumento de dureza y límite elástico y disminución del alargamiento porcentual a rotura), son especialmente importantes para los primeros niveles de deformación plástica (véase la Figura 9.29). Posteriormente, al ir aumentando la acritud, baja el ritmo de variación. Para niveles de acritud muy grande, prácticamente no hay cambios en dichas propiedades.

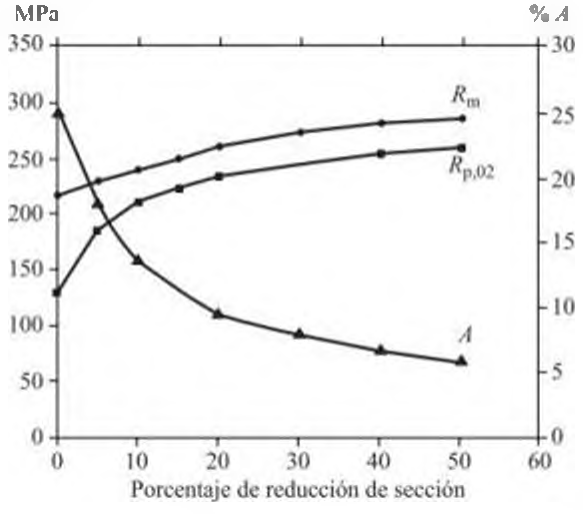


Figura 9.29. Variación del límite elástico, resistencia a tracción y alargamiento porcentual a rotura en función del porcentaje de acritud en una aleación Al-Mg 2,5 (5052).

Tras la deformación plástica, puede aplicarse un recocido contra acritud (véase el Capítulo 7, Apartado 7.2.2), para producir una evolución de la microestructura y de las propiedades en función de la temperatura y del tiempo. Al aumentar la temperatura de recocido, para un tiempo dado, bajan la dureza y el límite elástico, aumentando la plasticidad del material, según puede observarse en la Figura 9.30. La presencia de elementos aleantes, disueltos o precipitados, modifica la cantidad y velocidad de endurecimiento por acritud.

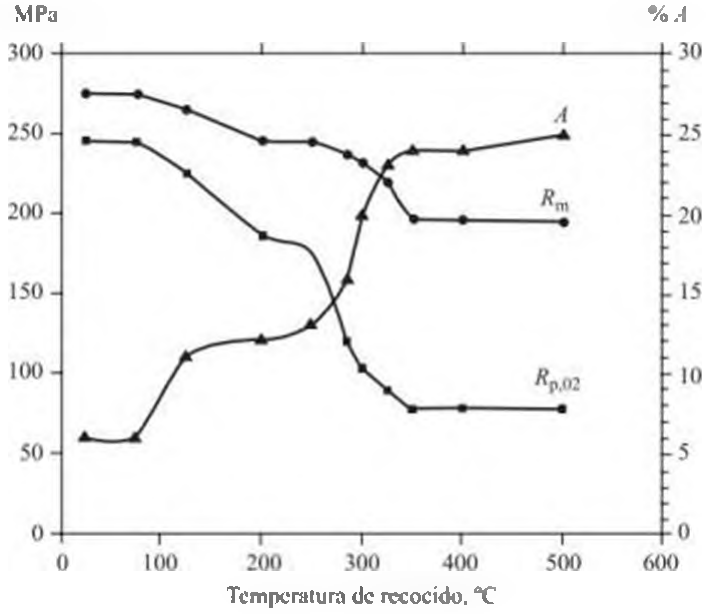


Figura 9.30. Variación del límite elástico, resistencia a tracción y alargamiento porcentual a rotura en función de la temperatura de recocido contra acritud (tiempo de tratamiento: 1 hora), en una aleación Al-Mg (5052) con un 33 % de acritud.

Tras la acritud, puede darse un recocido parcial, quedando el material en un ***estado H2***. En la Figura 9.31 se compara la plasticidad de una probeta de una aleación de aluminio en estado H1 con un cierto nivel de resistencia, con otra probeta del mismo material en caso de que, tras dar una acritud mayor que en el primer caso, posteriormente se realice un recocido parcial hasta alcanzar la misma resistencia alcanzada en el tratamiento H1. Puede comprobarse que en el estado H2 se consigue una mayor plasticidad que cuando solo se da acritud. Será necesario controlar la evolución de la microestructura en función de la temperatura y el tiempo de recocido, sin olvidar la influencia de los elementos aleantes que puedan estar presentes, disueltos o precipitados.

Estabilizado

Las aleaciones de aluminio en estado H1, cuando alcanzan un nivel de dureza y resistencia por acritud, y no se calientan posteriormente, mantienen normalmente esas propiedades con el tiempo. En el caso de aleaciones de Al-Mg, se produce un ablandamiento con el tiempo debido a que algunas dislocaciones y parte de los átomos de magnesio se reordenan, a temperaturas próximas a la ambiente, en posiciones de menor energía, con independencia del tipo de deformación que se le haya aplicado (cuanto mayor sea la deformación, mayor será este efecto). La solución a este problema está en aplicar un proceso de «estabilizado» (***estado H3***), que consiste en un calentamiento posterior a la deformación

http://fullengineeringbook.blogspot.com 352 of 503.

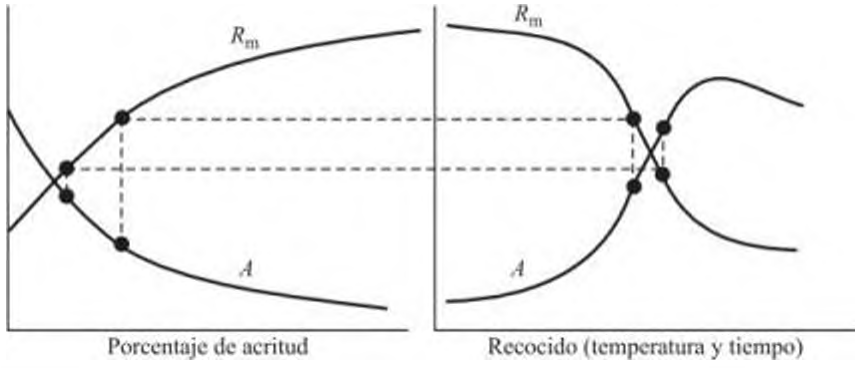


Figura 9.31. Comparación del alargamiento a rotura para un mismo nivel de resistencia entre una aleación de aluminio a) sometida únicamente a acritud (H1) y b) sometida a acritud y recocido parcial (H2).

plástica en frío en el que, al permitir una cierta movilidad de los aleantes y de las dislocaciones, se consigue que la pérdida de propiedades tenga lugar durante el tratamiento, y no en servicio, quedando en situación estable el resto de su vida útil.

Subdivisiones del estado H (acritud)

H1x. Acritud solamente. Estas designaciones se aplican a los productos que son endurecidos por deformación plástica en frío con objeto de obtener la resistencia mecánica deseada sin tratamiento térmico suplementario.

H2x. Acritud y recocido parcial. Productos endurecidos por deformación plástica en frío por encima de lo deseado para ser posteriormente reblandecidos hasta un nivel apetecido por medio de un recocido parcial. Los estados H2x presentan el mismo valor mínimo de resistencia a la tracción que los estados H1x correspondientes, y una plasticidad ligeramente superior.

H3x. Acritud y estabilizado. Productos endurecidos por deformación plástica en frío y cuyas características mecánicas son estabilizadas por tratamiento térmico a baja temperatura. Esta designación se aplica solo a las aleaciones que, de no ser estabilizadas, se reblandecen progresivamente a temperatura ambiente (aleaciones Al-Mg).

H4x. Acritud y lacado o pintado. Productos endurecidos por deformación plástica en frío y que pueden experimentar un cierto recocido parcial en el curso de tratamiento de curado térmico a que se someten después de las operaciones de lacado o pintado.

El segundo dígito después de la letra H puede ser un 8, (Hx8), y se atribuye habitualmente al estado más duro normalmente producido. El dígito 4 designa los estados para los que la resistencia a la tracción está aproximadamente a medio camino entre la de estado O y la de los estados Hx8. El dígito 2 designa los estados para los que la resistencia a la tracción está aproximadamente a medio camino entre la del estado O y la de los estados Hx4. El dígito 6 designa los estados para los que la resistencia a la tracción está aproximadamente a medio camino entre la de los estados Hx4 y la de los estados Hx8. Finalmente, el dígito 9 designa los estados cuyo valor mínimo de resistencia a la tracción supera en al menos 10 MPa a la de los estados Hx8.

En la Tabla 9.11 se muestran valores del límite elástico, resistencia a tracción y alargamiento porcentual a rotura de un aluminio de alta pureza con distintos estados y niveles de acritud. Puede comprobarse cómo, a medida que aumenta el nivel de acritud a que se somete el material, aumentan la resistencia y límite elástico, disminuyendo la plasticidad. También puede verse que, en el caso de someter al aluminio a un recocido parcial, para una misma resistencia a tracción, el alargamiento es mayor que cuando solo se aplica acritud.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 353 of 503.

Tabla 9.11. Valores mínimos especificados en la norma europea para chapas de aluminio (99,7 % de pureza) de espesor 1 mm.

Estado	$R_{p\,0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A (%)
O	15	60	25
H12	55	80	6
H14	70	100	4
H16	90	110	2
H18	105	125	2
H22	50	80	8
H24	60	100	6
H26	80	110	3

9.2.2.b. Endurecimiento por solución sólida

Como se vio en el Capítulo 5, Apartado 5.4.2, para que se produzca una solución sólida sustitucional, los factores de solubilidad, que indican la posibilidad de que un elemento metálico se disuelva en la red de otro (la electronegatividad, el tamaño de los átomos, la red cristalina y la valencia) han de ser parecidos. Al aplicar estos criterios al caso del aluminio, se comprueba que los átomos de la gran mayoría de los aleantes difieren bastante del diámetro atómico del aluminio, y que la mayoría de los posibles aleantes generalmente son divalentes, mientras que el Al es trivalente. Debido a estas condiciones, a temperatura ambiente la posibilidad real de disolver aleantes y endurecer por solución sólida es prácticamente inexistente. El único elemento que se disuelve en el aluminio a temperatura ambiente es el galio, hasta de un 20 % (pero no mejora las propiedades del aluminio). El Mg y el Zn pueden disolverse hasta un 1 %, y el resto de elementos de aleación tiene una solubilidad máxima a temperatura ambiente del 0,1 %, cantidades insuficientes para lograr algún endurecimiento por solución sólida. La razón fundamental de esta baja solubilidad es la fuerte tendencia del Al a formar compuestos intermetálicos muy estables.

Sin embargo, algunos elementos sí se disuelven bastante al aumentar la temperatura. Este es el caso del Cu, Zn, Mg, Si, Mn, Li y Ag (este último no suele emplearse porque es muy pesado y estropea la baja densidad del aluminio). En la Figura 9.32 se muestra la solubilidad en función de la temperatura, en el diagrama binario de equilibrio, para los aleantes añadidos con más frecuencia al aluminio. Es la existencia de esa línea de cambio de solubilidad con la temperatura la que va a permitir llevar a cabo tratamientos térmicos de endurecimiento en las aleaciones de aluminio. Como se verá a continuación, por enfriamiento rápido desde temperatura elevada se puede retener una solución sólida sobresaturada, es decir, con más cantidad de aleante disuelto del que admite en equilibrio el aluminio a temperatura ambiente. Posteriormente, ese exceso de aleante puede salir de la red, dando lugar a la formación de precipitados.

9.2.2.c. Tratamiento térmico de las aleaciones de aluminio (bonificado)

El objetivo del tratamiento es obtener una estructura de precipitación adecuada a las necesidades en servicio. Por ejemplo, tener máxima dureza y límite elástico, o tener una buena combinación de plasticidad y resistencia, u optimizar el comportamiento a corrosión. Lo que se pretende con el bonificado es endurecer la aleación por precipitación de la forma más eficaz y controlada posible. Las etapas de las que se compone son dos, solución y maduración.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 354 of 503.

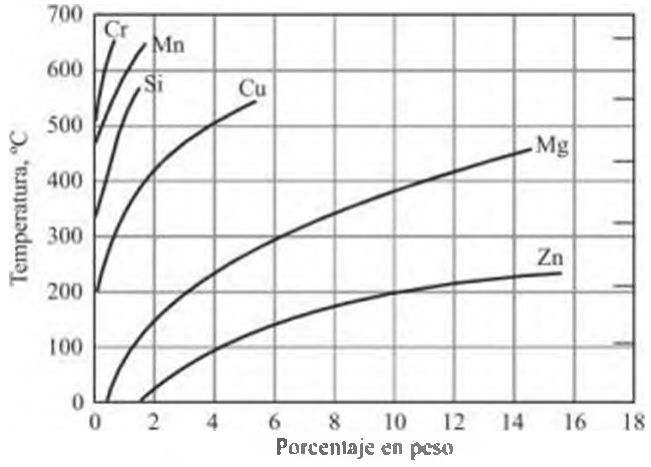


Figura 9.32. Variación de la solubilidad en aluminio, en función de la temperatura, en el diagrama binario de equilibrio, para diferentes aleantes.

Tratamiento de solución

La etapa de solución tiene como objetivo conseguir disolver y retener en la red, a temperatura ambiente, la mayor cantidad de aleante disuelto (tras lo cual, se alcanza *estado W*), para lo cual se aprovecha el cambio de solubilidad del aleante al aumentar la temperatura. Se compone de tres etapas sucesivas: calentamiento a temperatura adecuada, a la que los aleantes presentes puedan disolverse, permanencia durante el tiempo necesario para que, por difusión, pueda producirse esa disolución y, finalmente, un enfriamiento a velocidad suficiente para evitar que los aleantes puedan salirse de la red durante dicho enfriamiento.

- *Temperatura de solución.* Interesa que sea elevada, para disolver la máxima cantidad de aleante posible (lo que implicará una mayor precipitación posterior). Esa temperatura depende de la composición de la aleación, y ha de ser mayor cuanto mayor sea el contenido en aleantes presente, si se pretende disolverlo por completo. En la Figura 9.33, se muestra un diagrama binario genérico con una reacción eutéctica y con cambio de solubilidad del elemento B en A con la temperatura (lo habitual en las aleaciones de aluminio empleadas). A la temperatura T_2 es posible disolver todo el aleante presente para la composición nominal correspondiente al C_2 % de B. Si la temperatura de solución es insuficiente, habrá menos aleante disuelto y se obtendrán menores características finales. Por ejemplo, a la temperatura T_1 solo se podrá tener disuelto el C_1 % de B. Si la temperatura es excesiva, se llegará a la fusión de alguna zona de la microestructura produciéndose lo que se denomina quemado, tras el que la aleación queda totalmente inservible para ser utilizada. La temperatura de calentamiento deberá ser, por tanto, inferior a la de la eutéctica de menor punto de fusión presente en la aleación. Además, en el proceso de disolución de los aleantes no se pueden compensar entre sí temperatura y tiempo, es decir, mantener más tiempo la aleación a una temperatura dada no hace aumentar la cantidad de soluto disuelto (hay una solubilidad máxima a cada temperatura). Esto hace que la temperatura de solución tenga una extraordinaria importancia en las propiedades finales que pueden obtenerse en el tratamiento de bonificado, como puede verse en la Figura 9.34.
- *Tiempo de permanencia.* Debe ser suficiente para disolver y homogeneizar el aleante en la red del aluminio. Si el tiempo es insuficiente, se producirá menos disolución de soluto, obteniéndose menores propiedades tras el tratamiento. Si es excesivo, aparte de la pérdida

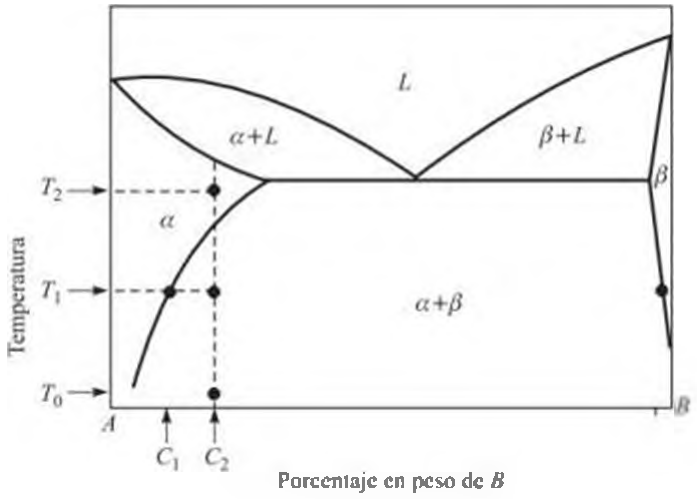


Figura 9.33. Diagrama binario mostrando la temperatura idónea de solución para una aleación con un C_2 % de *B*.

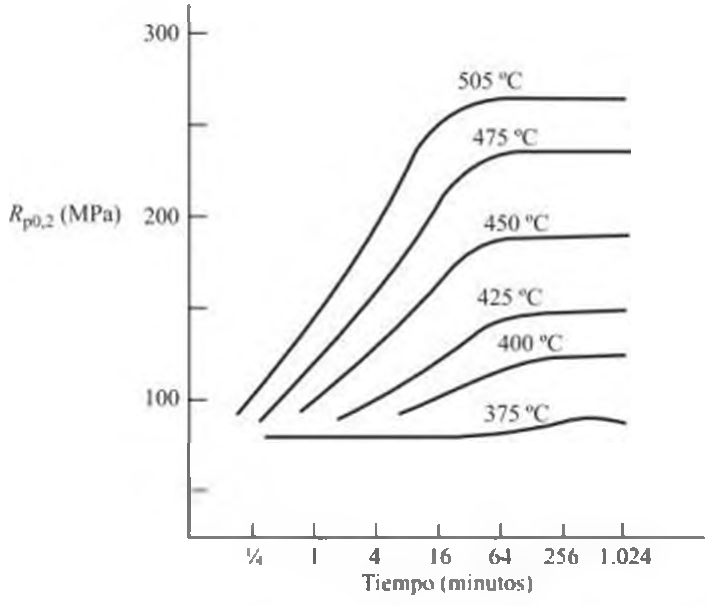


Figura 9.34. Influencia de la temperatura y el tiempo de solución sobre el límite elástico en una aleación Al-Cu-Mg bonificada.

económica que esto supone, habrá un mayor riesgo de aumento del tamaño del grano. Típicamente, el tiempo de solución para casi todas las aleaciones es 1 hora. Como puede verse en la Figura 9.34, con tiempos mayores no se consigue más disolución y por tanto, ya no mejoran las propiedades.

- *Enfriamiento.* El aleante disuelto a alta temperatura no puede permanecer disuelto a temperatura ambiente, según el diagrama de equilibrio. Al bajar la temperatura, el aleante tratará de salir de la red del aluminio (porque cada vez cabe menos disuelto en equilibrio), por difusión.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 356 of 503.

Con un enfriamiento suficientemente rápido, se puede impedir la difusión del aleante. Si la velocidad de enfriamiento es insuficiente, habrá precipitación durante el propio enfriamiento ya que, si hay tiempo suficiente y hay difusión, el aleante será expulsado de la red. La precipitación se produce en gran medida en el borde de grano, lo que provoca menores propiedades tras el tratamiento completo, y una mayor susceptibilidad a la corrosión intergranular. Si se retrasa el enfriamiento, es decir, si transcurre un cierto tiempo desde que la pieza sale del horno hasta que se introduce en un medio para enfriarla rápidamente, se producirán problemas similares de precipitación en borde de grano. Por otra parte, si la velocidad es excesiva, la pieza quedará con mayores tensiones residuales. Por todo esto, se define la *velocidad crítica de enfriamiento*, que es la menor velocidad capaz de retener en solución sólida todos los aleantes que se habían disuelto a alta temperatura, evitando su precipitación. Esa velocidad depende de la composición concreta de la aleación. Cuanto mayor sea la velocidad crítica, mayor será la sensibilidad al enfriamiento (mayor es el riesgo de no retener todo el aleante disuelto). Al aumentar el tamaño de la pieza, es necesario enfriar más rápidamente. Típicamente, el enfriamiento se realiza en agua.

- *Quemado*. El quemado consiste en el comienzo de la fusión del material, principalmente en bordes de grano. Puede producirse en la etapa de solución, si en el calentamiento se supera la temperatura de fusión de alguna eutéctica de la aleación. Resulta muy peligroso para la aleación, ya que el quemado favorece la corrosión intergranular debido a que los bordes de grano y el interior del grano quedan con distinta composición, pudiendo actuar como una pila galvánica. Además, baja la tenacidad, ya que los bordes de grano dañados resultan ser menos tenaces que el resto del material. Así mismo, pueden formarse grietas por el cambio de volumen de sólido a líquido, lo cual empeora el comportamiento a fatiga puesto que ya no sería preciso nuclear la grieta, y la vida del material quedaría reducida al periodo de propagación. También puede descender la resistencia mecánica (pueden quedar tensiones internas en el interior del material).

Secuencia de descomposición de la solución sólida sobresaturada

Tras el enfriamiento rápido del proceso de solución, el soluto está atrapado en una red sobresaturada. La solución sólida sobresaturada es enormemente inestable, por lo que la red expulsará el exceso de aleante en cuanto se den las condiciones para que haya difusión. La evolución hacia el equilibrio lleva a la precipitación del exceso de soluto disuelto, lo que producirá finalmente, en muchos tipos de aleaciones de aluminio, un endurecimiento de la aleación. En la mayoría de los sistemas de aleación del aluminio, el soluto no disuelto forma precipitados en el equilibrio, que son incoherentes con la matriz (fases de Laves, compuestos intermetálicos...). Sin embargo, la precipitación directa de la fase de equilibrio desde la solución sólida supone un gran salto energético y es muy complicado que se produzca. En la realidad no se forman directamente los precipitados incoherentes de equilibrio, sino que se va produciendo la evolución en una serie de pasos sucesivos, con formación progresiva de diferentes tipos de fases intermedias, con distinta composición y nivel de coherencia con la red cristalina del aluminio, en la que cada etapa de precipitación involucra una pequeña barrera energética, tal como puede verse en la Figura 9.35.

Se habla de descomposición de la solución sobresaturada para hacer referencia a la salida del soluto de la red del aluminio y la subsiguiente formación de partículas de precipitado. Esta descomposición se produce de manera secuencial, en una serie de etapas, que responden al siguiente esquema:

- *Solución sólida sobresaturada*. Es el punto de partida, una cantidad de aleante disuelto en la red en concentración superior a la de equilibrio a esa temperatura.
- *Formación de zonas de Guinier-Preston* (zonas *G-P*). Los átomos de soluto comienzan a difundirse, y dejan de estar uniformemente distribuidos para concentrarse en determinadas zonas de la red cristalina del aluminio. Se forman un gran número de zonas, ricas en el aleante que estaba disuelto en exceso. Los átomos de aleante tienen un tamaño diferente de los de

http://fullengineeringbook.blogspot.com 357 of 503.

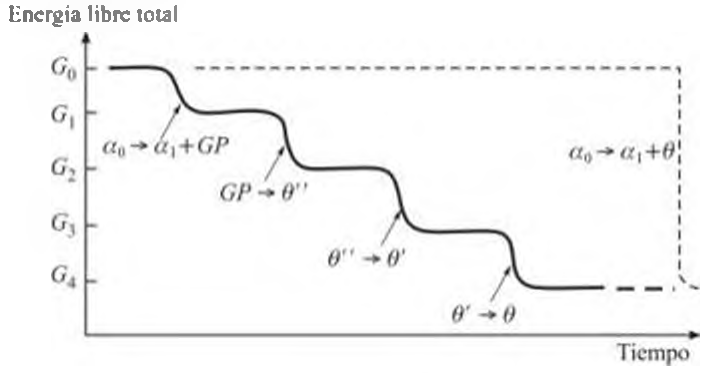


Figura 9.35. Variación de la energía libre de la aleación con el tiempo durante la evolución desde la solución sólida sobresaturada (α_0) hasta la fase de equilibrio, θ.

aluminio, de modo que en estas zonas (coherentes con la red del aluminio) se producen variaciones del parámetro de red, generando un campo de tensiones que frenará las dislocaciones, endureciendo la aleación. Las zonas de Guinier-Preston no tienen fórmula química, y no se pueden considerar un verdadero precipitado. En algunos sistemas de aleación pueden formarse más de un tipo de zonas *G-P*.

- *Formación de precipitados semicoherentes.* Las zonas *G-P* son aún inestables, de manera que, al aumentar la temperatura o el tiempo de tratamiento, tienden a redisolverse, y a continuación se forman verdaderos precipitados, con red cristalina y composición propia, de tipo semicoherente. Aún así, sigue existiendo inestabilidad.
- *Formación de precipitados incoherentes.* Es la situación más estable. Estos precipitados tienen gran tamaño, y son poco numerosos, por lo que las dislocaciones pueden sortearlos con facilidad por el mecanismo de Orowan (véase el Capítulo 7, Apartado 7.5.3), lo que da lugar a una disminución de la dureza y resistencia de la aleación.

El proceso descrito corresponde a la evolución completa desde la solución sólida sobresaturada pero, en función de la temperatura y tiempo aplicados, el proceso puede avanzar en mayor o menor medida. A temperatura ambiente, solo pueden formarse las zonas *G-P*, pues no hay energía suficiente para que progrese más la secuencia de precipitación. Para que se formen otros precipitados, es necesario elevar la temperatura.

Se define la *temperatura de solvus* de un determinado precipitado como aquella temperatura por encima de la cual, al descomponer la solución sólida, ya no se forma el tipo de precipitado considerado (se formará directamente el siguiente en la secuencia). La temperatura de solvus depende de la composición de la aleación. En la Figura 9.36 se muestra la temperatura de solvus de los diferentes precipitados que aparecen en el sistema Al-Cu.

El mayor valor de dureza y resistencia suele alcanzarse con precipitados combinados de zonas *G-P* y precipitados semicoherentes, generalmente con mayor proporción de éstos, como se verá a continuación.

Tratamiento de maduración

En esta etapa del tratamiento térmico de bonificado se produce la descomposición de la solución sólida, es decir, la precipitación del exceso de aleante. Debe hacerse en condiciones tales que se obtenga un tipo, tamaño y distribución de precipitados idóneos para optimizar las propiedades. Se pueden distinguir dos tipos de maduración: la maduración natural y la maduración artificial.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 358 of 503.

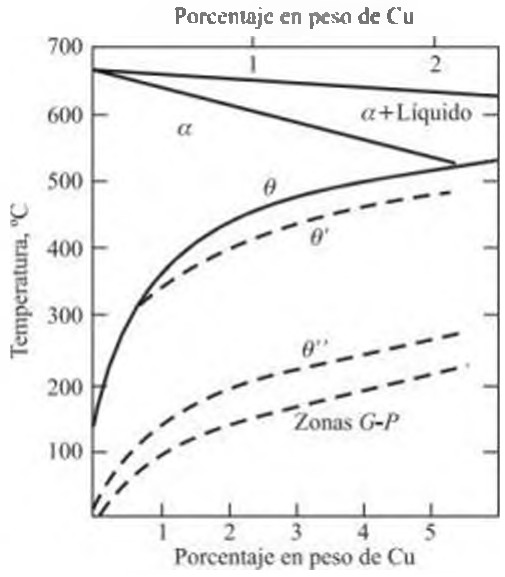


Figura 9.36. Temperaturas de sólidus de las diferentes fases formadas en la secuencia de descomposición de la solución sólida en el sistema Al-Cu.

- ***Maduración natural***. Se realiza espontáneamente a temperatura ambiente. La precipitación solo puede progresar hasta la formación de zonas *G-P*, por lo que las propiedades alcanzan un valor asintótico con el tiempo. La capacidad de difusión a temperatura ambiente, aunque es pequeña, se ve favorecida por la gran cantidad de vacantes que quedan retenidas durante el enfriamiento brusco del tratamiento de solución. Existe la posibilidad de retrasar la maduración natural disminuyendo la temperatura suficientemente, con lo que se frena la difusión del soluto y, por tanto, la precipitación.
- ***Maduración artificial***. Consiste en un calentamiento a una temperatura apreciablemente superior a la del ambiente, durante un tiempo determinado, con el fin de favorecer la difusión y la evolución hacia la estabilidad. Con la combinación adecuada de temperatura y tiempo se pueden obtener distintas cantidades de precipitado, y de diferente tipo, y llegar incluso a obtener precipitados incoherentes. Esto hace que, en función del tiempo de tratamiento transcurrido, se distingan tres etapas o estados diferentes: submaduración, maduración (correspondiente a la máxima dureza y resistencia) y sobremaduración.

En la Figura 9.37 se ha representado la dureza final de la aleación tras solución y maduración artificial, en función del tiempo de tratamiento para una temperatura dada (elegida de modo que pueda producirse la secuencia de precipitación completa). También se muestra un esquema de la microestructura correspondiente a diferentes tiempos de tratamiento. Partiendo de la dureza de la solución sólida sobresaturada, al comenzar la precipitación y formarse una elevadísima cantidad de zonas *G-P* y/o precipitados coherentes (aunque de tamaño muy pequeño), la dureza sube porque las dislocaciones han de cizallarlas para poder avanzar, y para ello se requiere aplicar más tensión que cuando el soluto se halla disuelto sustitucionalmente en la red del aluminio. Si en esta situación se parara el tratamiento, la aleación quedaría en un estado de *submaduración*, en el que, aunque ha aumentado la dureza, no ha alcanzado el valor máximo posible. Si sigue transcurriendo el tiempo, la evolución progresa y se van formando precipitados semicoherentes, que van creciendo en número y tamaño. Estos precipitados prácticamente nunca son cizallados por las dislocaciones (bien por falta

http://fullengineeringbook.blogspot.com 359 of 503.

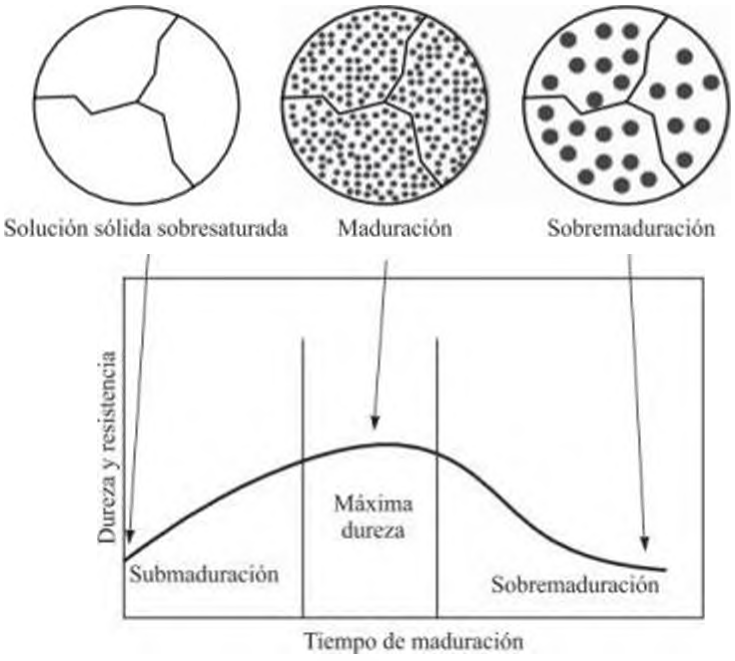


Figura 9.37. Variación de la dureza y la resistencia de una aleación de aluminio durante el tratamiento de maduración artificial, en función del tiempo.

de coherencia en el plano de deslizamiento de la dislocación, bien porque el tamaño del precipitado sea superior al crítico), y estas tendrán que superarlos por el mecanismo de Orowan. La tensión necesaria en este caso viene dada por la distancia entre partículas, que aún es muy pequeña, por lo que la dureza de la aleación en estas condiciones es muy alta. La dureza y el límite elástico alcanzan un valor máximo (tratamiento de *maduración o maduración a pico*), para una determinada combinación de zonas *G-P* y precipitados semicoherentes. Si continúa el tratamiento, se formarán precipitados incoherentes y se irá reduciendo muchísimo su número (dado que ya todo el aleante ha salido de la red y la cantidad total de aleante no varía). Al ir aumentando la distancia entre partículas, disminuye la tensión que es preciso aplicar para mover dislocaciones, y la dureza va disminuyendo (estado de *sobremaduración*), pudiendo llegar, para tiempos muy largos, a ser inferior a la dureza inicial de la solución sólida sobresaturada.

En la Figura 9.38 se ha representado la variación de límite elástico en función del tiempo de precipitación para diferentes temperaturas. Se comprueba que, al aumentar la temperatura, el tiempo para producir una cierta estructura de precipitación disminuye, lo cual es razonable al ser la precipitación un proceso regido por la difusión y, por tanto, térmicamente activado. Para temperaturas crecientes, las curvas de dureza son similares, pero desplazadas a tiempos menores.

Existe un fenómeno, relacionado con los bordes de grano del material, que se produce durante el proceso de maduración. Como los bordes de grano son zonas distorsionadas del material y con alta energía asociada, actúan como sumideros de vacantes y soluto. La consecuencia es que en los bordes de grano se forman precipitados incoherentes y de gran tamaño, mientras que en las zonas adyacentes al borde de grano, al no haber soluto ni vacantes suficientes, no hay precipitación, quedando sin reforzar. Esas regiones se denominan ***zonas libres de precipitado*** (PFZ, *precipitate free zones*, véase la Figura 9.39), y resultan peligrosas puesto que son una zona más débil de la estructura (favoreciendo la rotura intergranular y disminuyendo la tenacidad), además de tener una composición diferente del

http: / / fullengineeringbook.blogspot.com 360 of 503.

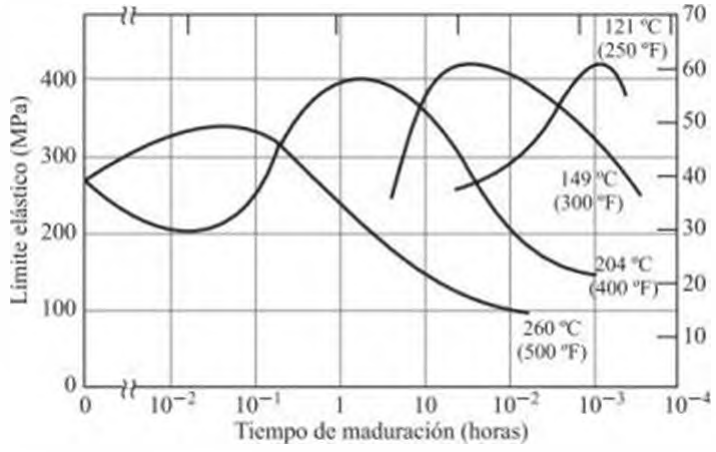


Figura 9.38. Variación del límite elástico de una aleación de aluminio durante la maduración, en función de la temperatura de tratamiento.

resto del material, lo que puede favorecer la corrosión intergranular o la corrosión bajo tensiones. El tamaño y trascendencia de las PFZ depende del tratamiento térmico aplicado.

Los diferentes estados de tratamiento térmico a los que puede ser sometida una aleación de aluminio se designan con la letra T. En la Tabla 9.12 se muestran las designaciones de los estados de tratamiento que incluyen una etapa de precipitación.

Por otra parte, es importante señalar que, en ciertas aleaciones (por ejemplo, en el sistema Al-Zn), el estado T6, aunque proporciona la máxima dureza y resistencia alcanzable en la aleación únicamente por tratamiento térmico, presenta el inconveniente de ser muy susceptible a determinados procesos de corrosión, fundamentalmente corrosión bajo tensiones y corrosión por exfoliación (este caso es favorecido si se trabaja con chapa o plancha). Una forma de reducir este problema es someter al material a una sobremaduración, que modifica la estructura de precipitado y reduce el riesgo de fallo, aunque ello suponga una reducción de la dureza, límite elástico y resistencia de la pieza. El nivel de sobremaduración puede ser moderado o severo. En la Tabla 9.13 se muestra la designación de los diferentes niveles de sobremaduración a los que puede someterse una aleación de aluminio.

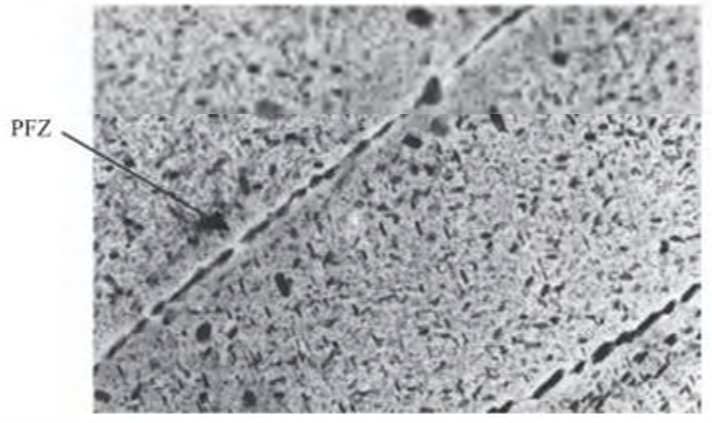


Figura 9.39. Zonas libres de precipitado (PFZ) en una aleación Al-Cu tras la maduración.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 361 of 503.

Tabla 9.12. Designación europea de los estados de tratamiento T de aleaciones de aluminio.

Designación	Descripción del tratamiento
T1	Enfriamiento desde la temperatura de conformación en caliente y maduración natural.
T2	Enfriamiento desde el conformado en caliente, acritud y maduración natural.
T3	Tratamiento de solución, acritud y maduración natural.
T4	Tratamiento de solución y maduración natural.
T5	Enfriamiento desde la temperatura de conformación en caliente y maduración artificial.
T6	Solución y maduración artificial.
T7	Solución y sobremaduración.
T8	Solución, acritud y maduración artificial.
T9	Solución, maduración artificial y acritud.

Tabla 9.13. Designación europea de los estados de tratamiento derivados del estado T7 de aleaciones de aluminio.

Designación	Descripción del tratamiento
T79	Sobremaduración muy limitada.
T76	Sobremaduración limitada de modo que se obtenga una resistencia a la tracción máxima compatible con una buena resistencia a corrosión por exfoliación.
T74	Sobremaduración limitada, intermedia entre los estados T73 y T76, de modo que se obtenga un nivel aceptable de resistencia a la tracción, de resistencia a la corrosión bajo tensión, de resistencia a la corrosión por exfoliación y de tenacidad de fractura.
T73	Sobremaduración completa de modo que se obtenga la mayor resistencia a corrosión bajo tensión.

Tensiones residuales de enfriamiento

En el enfriamiento rápido del tratamiento de solución de aleaciones de aluminio aparecen tensiones internas en las piezas, principalmente de compresión en el exterior y de tracción en el interior. La magnitud de esas tensiones depende de la sección de la pieza, temperatura y velocidad de enfriamiento. Cuanto mayor es el tamaño de la pieza, la temperatura inicial y/o la velocidad de enfriamiento, mayores son las tensiones residuales. Estas tensiones residuales pueden sumarse a las de servicio, reduciendo las prestaciones del material (aunque las tensiones de compresión en superficie pueden ser beneficiosas desde el punto de vista de la fatiga). También pueden dar problemas durante el mecanizado, provocando distorsión en las piezas.

Para tratar de contrarrestar esas tensiones internas que quedan tras el enfriamiento, en ciertos semiproductos se aplica una pequeña deformación plástica tras el tratamiento de solución y antes de la maduración. En la Tabla 9.14 se indican variantes de los tratamientos térmicos destinadas a reducir las tensiones internas del enfriamiento. En dicha tabla, la X de la designación puede corresponder a cualquiera de los estados de la Tabla 9.12.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 362 of 503.

Tabla 9.14. Designación de los estados de tratamiento destinados a reducir las tensiones internas tras la solución de aleaciones de aluminio.

Designación	Descripción del tratamiento
TX51	Para planchas y redondos laminados, tras la solución se realiza una tracción controlada con deformación permanente entre el 1-3 %, sin enderezado posterior.
TX510	Para barras, tubos y perfiles extruidos, tras la solución se realiza una tracción controlada similar a la anterior, sin enderezado posterior.
TX52	Deformación plástica del 1 al 5 % obtenida por esfuerzos de compresión.
TX54	Eliminación de tensiones por combinación de tracción y compresión, en piezas matrizadas por confinamiento en frío en la matriz de acabado.

9.2.3. Clasificación y designación de las aleaciones de aluminio

Se distingue entre aleaciones de aluminio para moldeo y aleaciones de aluminio para forja. Las *aleaciones de aluminio para moldeo* se diseñan para una adecuada colada del metal líquido en moldes que reproducen, directamente, la forma de la pieza. Con ellas se pueden fabricar piezas de forma compleja. El inconveniente del proceso de moldeo es la menor calidad microestructural (poros, cavidades de contracción, rechupes, segregación...).

En las *aleaciones de aluminio para forja* la colada se realiza en lingotes que, posteriormente, son deformados, por ejemplo por laminación o extrusión, obteniéndose distintos semiproductos (chapas, planchas, barras, alambres...). Estas aleaciones tienen mayor calidad que las de moldeo, por poseer menos defectos y ser éstos menos agresivos. Son las utilizadas mayoritariamente para aplicaciones estructurales.

9.2.3.a. Designación numérica de las aleaciones de forja

La designación europea es de la forma: EN AW-$X_1X_2X_3X_4$, donde EN indica que es Norma europea, y AW que se trata de una aleación de aluminio (A) para forja (W). El dígito X_1 indica la familia o serie de aleaciones (esto es, el aleante principal), según el siguiente código:

1: Aluminio sin alear
2: Al-Cu
3: Al-Mn
4: Al-Si
5: Al-Mg
6: Al-Mg-Si
7: Al-Zn
8: Otros aleantes (Al-Li, por ejemplo)

Los dígitos X_3X_4 son los que proporcionan la identificación de la aleación dentro de una familia o serie. Son números arbitrarios que solo sirven para distinguir una aleación de otra. Finalmente, el dígito X_2 suele ser un 0 para la primera aleación normalizada, y va cambiando para posibles variantes

http://fullengineeringbook.blogspot.com 363 of 503.

de esa primera aleación (modificaciones pequeñas de composición, en muchas ocasiones dirigidas a reducir la cantidad de impurezas de hierro y silicio para mejorar la tenacidad). Por ejemplo, la designación EN AW-2224 indica que es una aleación de la serie 2XXX(Al-Cu), y que es la segunda variante normalizada de la aleación original 2024.

9.2.3.b. Designación numérica de las aleaciones de moldeo

Designación americana

La nomenclatura de la *Aluminum Association* adopta un sistema de cuatro dígitos, de la forma $X_1X_2X_3X_4$.

Donde X_1 indica la familia a la que pertenece:

1: Aluminio sin alear
2: Al-Cu
3: Al-Si más Cu y/o Mg
4: Al-Si
5: Al-Mg
6: No utilizado
7: Al-Zn
8: Al-Sn

Los dígitos X_2X_3 indican la aleación concreta dentro de la familia. Por su parte, X_4 vale 0 para indicar la pieza moldeada, y 1 o 2 para indicar el lingote. Las posibles variantes de la aleación se indican con una letra mayúscula delante. Un ejemplo sería la aleación B356.0.

Nomenclatura europea

La designación consta de dos letras y un número con cinco cifras: EN L_1L_2-$N_1N_2N_3N_4N_5$. La primera letra L_1 será siempre A (indicativa de que se trata de un material de base aluminio). La segunda letra L_2 será B, si se refiere a lingotes para refusión, C, si se refiere a piezas moldeadas, y M, si hace referencia a aleaciones madre.

En cuanto a los números, en el aluminio sin alear la primera cifra N_1 es siempre 1, y la segunda cifra N_2 es siempre 0. La tercera y cuarta cifras, N_3N_4, indican el porcentaje mínimo de pureza por encima del 99 %. Por ejemplo, en un aluminio de pureza ≥99,70 %, $N_3N_4 = 70$. La quinta cifra N_5 sirve para diferenciar, dentro del mismo nivel de pureza, variantes en las que se limita de forma especial alguna impureza.

En las aleaciones de aluminio, la primera cifra N_1 indica la familia a la que pertenece la aleación, es decir, cuál es el aleante principal. Así, se emplea el 2 para las aleaciones Al-Cu, 4 para las Al-Si, 5 para las Al-Mg y 7 para las aleaciones Al-Zn. La cifra N_2 especifica el grupo al que pertenece dentro de la familia, como puede verse en la Tabla 9.15. La tercera cifra, N_3, identifica concretamente a la aleación dentro de su grupo. La cifra N_4 es, actualmente, igual a 0. La quinta cifra N_5 es siempre 0, salvo en aplicaciones aeroespaciales.

Cuando se trate de piezas moldeadas, el proceso utilizado se puede indicar poniendo una letra tras la designación numérica. Se emplea la letra *S* para el moldeo en arena, *K* para el moldeo en coquilla (molde permanente), *D* para el moldeo a presión (moldeo por inyección), y *L* para el moldeo de precisión (a la cera perdida).

En cuanto a la designación de los estados de tratamiento, se utiliza la misma nomenclatura que para las aleaciones de forja. Un ejemplo de designación completa de una pieza moldeada sería EN AC-42100 KT6 (pieza moldeada en coquilla, del grupo AlSi7Mg con tratamiento T6).

http://fullengineeringbook.blogspot.com 364 of 503.

Tabla 9.15. Designación europea de aleaciones de aluminio para moldeo.

Familia (N_1)	Grupo (N_2)
2	1 AlCu
4	1 AlSiMgTi
	2 AlSi7Mg
	3 AlSi10Mg
	4 AlSi
	5 AlSi5Cu
	6 AlSi9Cu
	7 AlSi (Cu)
	8 AlSiCuNiMg
5	1 AlMg
7	1 AlZnMg

9.2.4. Aleaciones de aluminio para forja

Las aleaciones de forja se suelen agrupar en *aleaciones no tratables térmicamente*, que únicamente se pueden endurecer, significativamente, por acritud (series 1XXX, 3XXX y 5XXX), y *aleaciones tratables térmicamente*, que son aquéllas en las que se puede obtener una mejora significativa de las propiedades mecánicas por tratamiento térmico (2XXX, 6XXX, 7XXX).

9.2.4.a. Microestructura de las aleaciones de forja

La microestructura de una aleación para forja está constituida por una matriz de cristales de solución sólida de aluminio. Además, puede haber, dispersas en esa matriz, otros tipos de fases formadas durante la solidificación, además de dispersoides y precipitados.

- ***Fases formadas durante la solidificación***. La presencia de estas fases es, generalmente, negativa para las propiedades de la aleación (disminuyen la plasticidad y tenacidad). Suelen ser eutécticas de bajo punto de fusión y fases intermetálicas con Fe y Si. Durante el proceso de forja, estas fases se fragmentan y se orientan dentro del material en la dirección de deformación.
- ***Dispersoides***. Son fases dispersas precipitadas en el interior de los cristales, con un tamaño medio de 0,05 a 0,5 µm. Suelen ser partículas de Mn, Cr o Zr. Los dispersoides precipitan durante un calentamiento a temperatura muy elevada, y no se ven afectados por los posibles tratamientos térmicos posteriores. Los dispersoides son favorables para la aleación porque endurecen, aunque modestamente (el aumento de la dureza depende de la distancia entre los dispersoides, que generalmente son incoherentes), actúan como antirrecristalizantes (anclando los límites de subgrano durante el recocido contra acritud, evitando la nucleación y desplazamiento del límite de grano, retrasando e incluso impidiendo la recristalización y el crecimiento de grano), y mejoran la tenacidad, pues homogeneizan la deformación plástica en aleaciones reforzadas con precipitados coherentes (ya que favorecen que las dislocaciones se muevan por muchos planos paralelos en lugar de por unos pocos planos cristalinos, lo cual produciría grandes apilamientos de dislocaciones en los bordes de grano, y en consecuencia grandes tensiones internas, reduciendo la tenacidad del material).

http://fullengineeringbook.blogspot.com 365 of 503.

- ***Precipitados***. Los precipitados son mucho más pequeños que los dispersoides (<0,1 μm). Se forman durante el tratamiento térmico. Son los principales responsables del gran incremento de la dureza y la resistencia que se alcanza tras el tratamiento térmico de bonificado.

9.2.4.b. Aleaciones de forja no tratables térmicamente

Aluminio sin alear (Serie 1XXX)

El aluminio puro tiene baja dureza y resistencia (por lo que no tiene aplicación estructural). Estas características pueden elevarse significativamente por acritud. Posee un excelente comportamiento a corrosión. Tiene aplicación en arquitectura y en la industria química, además de aplicaciones domésticas comunes, como el papel de aluminio.

Debido a que es un buen conductor eléctrico, el aluminio se usa como conductor, sobre todo en aplicaciones en las que el peso es un factor a tener en cuenta. Hay versiones de alta pureza para conductores eléctricos, que normalmente incorporan bajos niveles de (Ti + Cr + V + Mn), porque disminuyen la conductividad, y que incorporan boro, para hacer precipitar los elementos anteriores.

Aleaciones Al-Mn (serie 3XXX)

La adición de manganeso al aluminio mejora la resistencia mecánica, manteniendo un excelente comportamiento a corrosión y una alta ductilidad. El manganeso no se disuelve en el aluminio a temperatura ambiente, pero a altas temperaturas, puede disolverse hasta un máximo del 1,8 % de Mn. Sin embargo, nunca se llega a estas concentraciones porque existe el riesgo de aparición de fases grandes de $MnAl_6$, que no son deseables.

Tras la solidificación, la aleación queda sobresaturada en Mn. Un calentamiento posterior a temperatura elevada favorece la precipitación de dispersoides, ricos en manganeso, que proporcionan un pequeño endurecimiento adicional. La forma realmente eficaz de aumentar la dureza en estas aleaciones es por acritud. La adición de magnesio produce un efecto de refuerzo por solución sólida, además de acelerar el endurecimiento por acritud, aumentando la densidad de dislocaciones y haciendo que se distribuyan de manera más homogénea. Son soldables. Su principal aplicación es en envases y latas del sector alimentario (ya que pesan poco, son fácilmente reciclables, y la alta conductividad térmica del aluminio hace que el producto contenido en ellas se enfríe rápidamente). En la Tabla 9.16 puede verse la composición química de algunas aleaciones de este grupo.

Tabla 9.16. Designación europea y composición química de aleaciones Al-Mn (serie 3XXX). Porcentajes en peso.

Aleación	% Mn	% Mg	% Cu	% Fe	% Si	% Zn
3002	0,05-0,025	0,05-0,20	≤0,15	≤0,10	≤0,08	≤0,05
3003	1,0-1,5	≤0,05	0,05-0,2	≤0,70	≤0,60	≤0,10
3203	1,0-1,5	≤0,05	≤0,05	≤0,70	≤0,60	≤0,10
3004	1,0-1,5	0,80-1,3	≤0,25	≤0,70	≤0,30	≤0,25
3104	0,80-1,4	0,80-1,3	0,05-0,25	≤0,80	≤0,60	≤0,25
3105	0,30-0,80	0,20-0,80	≤0,3	≤0,70	≤0,60	≤0,40
3007	0,30-0,80	≤0,60	0,05-0,3	≤0,70	≤0,50	≤0,40
3207	0,40-0,80	≤0,10	≤0,10	≤0,45	≤0,30	≤0,10
3008	1,2-1,80	≤0,01	≤0,10	≤0,70	≤0,40	≤0,05

http://fullengineeringbook.blogspot.com 366 of 503.

Aleaciones Al-Mg (serie 5XXX)

El diagrama Al-Mg presenta una gran variación de solubilidad del magnesio con la temperatura, desde un 15 % que es posible disolver a 450 °C, hasta un 1 % a temperatura ambiente. A pesar de esta amplia variación de la solubilidad, muestran una pobre respuesta ante los tratamientos térmicos, debido a que los precipitados que se forman (Al_3Mg_2) son muy grandes y poco numerosos. Por ello, se consideran no tratables térmicamente y el proceso de endurecimiento utilizado generalmente es la acritud.

La adición del magnesio al aluminio es favorable porque endurece por solución sólida al quedar el Mg atrapado en la red. Además, el magnesio interacciona con las dislocaciones durante la acritud, favoreciendo el endurecimiento, y mejora el comportamiento a corrosión, sobre todo en los ambientes marinos, siendo el comportamiento incluso mejor que el del propio aluminio puro. En ocasiones se añaden aleantes formadores de dispersoides para elevar la temperatura de recristalización y subir ligeramente la resistencia.

Estas aleaciones, en estado H1, no son estables y con el tiempo van perdiendo dureza y resistencia, con un consecuente aumento de la plasticidad, por la reordenación de dislocaciones y soluto buscando minimizar la energía del sistema, que trae como consecuencia una menor distorsión global y una mayor facilidad para el movimiento de las dislocaciones. Como se comentó previamente, es muy peligroso que esta pérdida de propiedades tenga lugar en servicio, por lo que a las aleaciones Al-Mg se les da un tratamiento H3 (estabilización) para que la disminución de propiedades se produzca en un tratamiento controlado y ya no haya variación en servicio.

También aparecen problemas de inestabilidad en el caso de soluciones sólidas con un porcentaje en magnesio superior al 3 %, debido a la tendencia a precipitar Mg_2Al_3 en el borde de grano (tendencia que se acelera al aumentar la acritud y la temperatura), lo que a su vez aumenta el riesgo de corrosión intergranular, por exfoliación o bajo tensiones. Como consecuencia, no se usan aleaciones con un porcentaje superior al 5,5 % de Mg.

Estas aleaciones se utilizan en los sectores de alimentación, la industria química, y en aplicaciones marinas y criogénicas. También son soldables. En la Tabla 9.17 se muestra la composición química de algunas aleaciones Al-Mg.

Tabla 9.17. Designación europea y composición química de aleaciones Al-Mg (serie 5XXX). Porcentajes en peso.

Aleación	% Mg	% Mn	% Cr	% Fe	% Si	% Cu	% Zn
5005	0,5-1,1	≤0,20	≤0,10	≤0,70	≤0,30	≤0,20	≤0,25
5050	1,1-1,8	≤0,10	≤0,10	≤0,70	≤0,40	≤0,20	≤0,25
5052	2,2-2,8	≤0,10	0,15-0,35	≤0,40	≤0,25	≤0,10	≤0,10
5252	2,2-2,8	≤0,10	≤0,05	≤0,10	≤0,08	≤0,10	≤0,05
5652	2,2-2,8	≤0,01	0,15-0,35	Fe + Si ≤ 0,40		≤0,04	≤0,10
5154	3,1-3,9	≤0,10	0,15-0,35	≤0,40	≤0,25	≤0,10	≤0,20
5254	3,1-3,9	≤0,01	0,15-0,35	Fe + Si ≤ 0,45		≤0,05	≤0,20
5056	4,5-5,6	0,05-0,2	0,05-0,2	≤0,40	≤0,30	≤0,10	≤0,10
5456	4,7-5,5	0,5-1,0	0,05-0,2	≤0,40	≤0,25	≤0,10	≤0,25
5357	0,8-1,2	0,15-0,45	≤0,05	≤0,17	≤0,12	≤0,200	≤0,05
5457	0,8-1,2	0,15-0,45	≤0,03	≤0,10	≤0,08	≤0,20	≤0,05
5182	4,0-5,0	0,20-0,50	≤0,10	≤0,35	≤0,20	≤0,15	≤0,25
5283	4,5-5,1	0,50-1,0	≤0,05	≤0,30	≤0,30	≤0,03	≤0,10
5086	3,5-4,5	0,20-0,70	0,05-0,25	≤0,50	≤0,40	≤0,10	≤0,25

http://fullengineeringbook.blogspot.com 367 of 503.

9.2.4.c. Aleaciones de forja tratables térmicamente

Aleaciones Al-Mg-Si (serie 6XXX)

Las aleaciones Al-Mg no son tratables térmicamente, pero la adición de silicio sí permite realizar tratamientos de solución y maduración. Cuando ambos elementos están presentes en el aluminio, forman un compuesto intermetálico de valencia normal, el $SiMg_2$, que cumple la relación %Mg/%Si (en peso) = 1,73. El compuesto $SiMg_2$ se comporta como un único componente, por lo que puede trabajarse con el diagrama pseudobinario Al-$SiMg_2$, en el que hay variación de solubilidad con la temperatura (no es soluble a temperatura ambiente y se disuelve el 1,8 % a elevadas temperaturas).

La solución sólida sobresaturada se descompone durante la maduración según una secuencia: SS → zonas *G-P* (aciculares) → β' → β. El precipitado β' ($SiMg_2$ hexagonal) es semicoherente, mientras que el precipitado de equilibrio es incoherente (Si Mg_2 cúbico centrado en las caras). En cuanto al tratamiento térmico que se da a estas aleaciones, pueden ser enfriamientos directos desde la temperatura de extrusión (T1, T5) o con posterior solución (T4, T6). La maduración natural es débil, por lo que se suelen someter a maduración artificial.

Las aleaciones Al-Mg-Si poseen propiedades mecánicas medias dentro del conjunto de las aleaciones de aluminio, además de buena forjabilidad y facilidad de extrusión, buena soldabilidad y buen comportamiento a corrosión. Su aplicación más habitual es en arquitectura, mobiliario y carpintería metálica de aluminio, en ventanas y puertas. También existen aleaciones específicas para conductores eléctricos.

Cuanto mayor sea la cantidad de $SiMg_2$ presente (hasta un 1,8 %), mayor es el límite elástico y la resistencia. Un exceso de magnesio respecto de la relación ideal mejora poco las características mecánicas e incluso puede ser negativo, ya que puede reducir la solubilidad del $SiMg_2$. Un exceso de silicio eleva la resistencia y el límite elástico, pero empeora ligeramente el comportamiento a corrosión y disminuye la tenacidad. La adición de cobre eleva la resistencia mecánica y retrasa la cinética de maduración natural que, en ocasiones, si se produce antes de realizar una maduración artificial, conduce a unas menores propiedades mecánicas. También se pueden añadir elementos formadores de dispersoides (Mn, Cr, Zr) con la finalidad de conseguir un efecto antirrecristalización y una mejora en la tenacidad. La adición de Pb y Bi facilita el mecanizado de estas aleaciones. Por otra parte, la capacidad de extrusión es menor cuanto mayor sea el contenido de $SiMg_2$. Los excesos tanto de Si como de Mg son perjudiciales desde este punto de vista, sobre todo en el caso del Mg. También es negativa la presencia de formadores de dispersoides.

En la Tabla 9.18 se muestra la designación europea de distintas aleaciones de la serie 6XXX.

Tabla 9.18. Designación europea y composición química de aleaciones Al-Mg-Si (serie 6XXX). Porcentajes en peso.

Aleación	% Mg	% Mn	% Cr	% Fe	% Si	% Cu	% Zn
6060	0,35-0,60	≤0,10	≤0,05	0,10-0,30	0,30-0,60	≤0,10	≤0,15
6063	0,45-0,90	≤0,10	≤0,10	≤0,35	0,20-0,60	≤0,10	≤0,10
6005	0,40-0,60	≤0,10	≤0,10	≤0,35	0,60-0,90	≤0,10	≤0,10
6082	0,45-0,90	≤0,10	≤0,10	≤0,35	0,20-0,60	≤0,10	≤0,10
6061	0,80-1,2	≤0,15	0,04-0,35	≤0,70	0,40-0,80	0,15-0,40	≤0,25

Tabla 9.18. *(Continuación).*

Aleación	% Mg	% Mn	% Cr	% Fe	% Si	% Cu	% Zn
6261	0,70-1,0	0,20-0,35	≤0,10	≤0,40	0,40-0,70	0,15-0,40	≤0,20
6013	0,80-1,2	0,20-0,80	≤0,10	≤0,50	0,60-1,0	0,60-1,1	≤0,25
6056	0,60-1,2	0,40-1,0	≤0,25	≤0,50	0,70-1,3	0,50-1,1	0,10-0,70
6156	0,60-1,2	0,40-0,70	≤0,25	≤0,20	0,70-1,3	0,70-1,1	0,10-0,70

Aleaciones Al-Cu (serie 2XXX)

Son aleaciones endurecibles por tratamiento térmico. Los elementos de aleación fundamentales son el Cu y el Mg. Algunas aleaciones de la serie 2XXX también se denominan *duraluminios*. Su desarrollo va ligado al de la industria aeronáutica, especialmente durante la primera mitad del siglo XX.

En estas aleaciones el cobre forma precipitados endurecedores, pero deteriora el comportamiento a corrosión. El magnesio participa en la formación de precipitados. Además su presencia acelera el proceso de descomposición de la solución sólida, ya que se asocia a las vacantes de la red cristalina para minimizar la distorsión, aumentando la concentración de vacantes, lo que favorece la maduración natural. El silicio, en cantidad suficiente, puede formar precipitados endurecedores; en el caso de que forme fases intermetálicas deteriora la plasticidad y la tenacidad. El manganeso forma dispersoides, que actúan como antirrecristalizantes, y sube ligeramente las propiedades mecánicas. El níquel mejora el comportamiento mecánico a temperatura elevada y disminuye el coeficiente de dilatación. El bismuto y el plomo facilitan el mecanizado, fraccionando la viruta. El Ti, Zr y V actúan como afinantes de grano, mientras que el hierro forma fases intermetálicas, deteriorando la tenacidad.

La secuencia de descomposición de la solución sólida sobresaturada es diferente en función de los elementos de aleación presentes. En el sistema Al-Cu se forman dos tipos diferentes de zonas *G-P* antes de la formación de los precipitados de equilibrio. La secuencia es del tipo: SS → zonas *G-P*1 (monocapa coherente) → zonas *G-P*2 (θ'': discos coherentes) → θ' → θ. El precipitado θ' ($CuAl_2$ tetragonal) es semicoherente, mientras que el precipitado θ de equilibrio, es incoherente ($CuAl_2$ tetragonal centrado). En este sistema, apenas se produce endurecimiento por maduración natural. En general, las aleaciones sin magnesio presentan mejor forjabilidad y soldabilidad que las aleaciones Al-Cu-Mg.

En el sistema Al-Cu-Mg la evolución de la solución sólida sobresaturada lleva a la formación de un precipitado de equilibrio, el $CuMgAl_2$ (ortorrómbico), y en el sistema Al-Cu-Mg-Si, el precipitado final tras la secuencia completa es el $Cu_2Mg_8Si_6Al_5$ (hexagonal). En las aleaciones comerciales pueden producirse simultáneamente varios de estos procesos de precipitación, que colaboran en proporción variable al endurecimiento del material.

Las aleaciones de la serie 2XXX tienen gran aplicación en la industria aeronáutica, utilizándose en estado T3, T4, T6 y T8, según la aleación concreta de que se trate.

En el caso de las aleaciones Al-Cu-Mg se obtienen propiedades mecánicas bastante elevadas, solo superadas por las aleaciones de la serie 7000 (Al-Zn-Mg-Cu). El crecimiento de grietas en fatiga es relativamente bajo en relación con las aleaciones de la serie 7000. Pueden presentar un mejor comportamiento a temperaturas relativamente elevadas que el resto de aleaciones de aluminio.

Su resistencia a corrosión es, en general, mala. El cobre disuelto en el proceso de corrosión se deposita en zonas de la superficie, acelerando el ataque por actuar como una pila galvánica. Son aleaciones muy susceptibles a la corrosión por picaduras. También tienen riesgo de sufrir corrosión por exfoliación (mayor en T3 y T4 que en T6 y T8) y corrosión bajo tensiones. Se utilizan ampliamente en remaches, fuselaje, alas, y estructuras forjadas. Un ejemplo es la aleación 2024, con buena tolerancia

http://fullengineeringbook.blogspot.com 369 of 503.

al daño en estado T3, que fue la primera aleación utilizada mayoritariamente en la estructura de los aviones, de gran utilización hasta la actualidad (para fabricar la parte inferior del ala y el fuselaje).

En la Tabla 9.19 se muestra la designación europea de algunas aleaciones de la serie 2XXX.

Tabla 9.19. Designación europea y composición química de aleaciones Al-Cu y Al-Cu-Mg (serie 2XXX). Porcentajes en peso.

Aleación	% Mg	% Mn	% Fe	% Si	% Cu	Otros
2219	≤0,02	0,20-0,40	≤0,30	≤0,20	5,8-6,8	V: 0,05-0,15 Ti: 0,02-0,10 Zr: 0,10-0,25
2519	0,05-0,40	0,10-0,50	≤0,30	≤0,25	5,3-6,4	V: 0,05-0,15 Ti: 0,02-0,10 Zr: 0,10-0,25
2011	≤0,05	≤0,05	≤0,70	≤0,40	5,0-6,0	Bi: 0,50-0,60 Pb: 0,20-0,60
2117	0,20-0,50	≤0,20	≤0,70	≤0,80	2,2-3,0	—
2117A	0,40-1,0	0,40-1,0	≤0,70	0,20-0,80	3,5-4,5	Zr + Ti ≤ 0,25
2014	0,20-0,80	0,40-1,2	≤0,70	0,50-1,2	3,9-5,0	—
2214	0,20-0,80	0,40-1,2	≤0,30	0,50-1,2	3,9-5,0	—
2024	1,2-1,8	0,30-0,90	≤0,50	≤0,5	3,8-4,9	—
2124	1,2-1,8	0,30-0,90	≤0,30	≤0,2	3,8-4,9	—
2026	1,0-1,6	0,30-0,80	≤0,07	≤0,05	3,6-4,3	Zr: 0,05-0,25
2056	0,60-1,4	0,10-0,50	≤0,12	≤0,10	3,30-4,30	Zn: 0,40-0,80
2618	1,3-1,8	≤0,05	0,9-1,3	0,10-0,25	1,9-2,7	Ni: 0,90 Zr + Ti ≤ 0,25-1,2
2618A	1,2-1,8	≤0,25	0,9-1,4	0,15-0,25	1,8-2,7	

Aleaciones Al-Zn-Mg (serie 7XXX)

Son aleaciones tratables térmicamente. Endurecen de forma muy eficaz por tratamiento térmico, tanto en maduración natural (estado T4) como en maduración artificial (estado T6). Su desarrollo va ligado al de la industria aeronáutica, especialmente durante la segunda mitad del siglo XX. En estas aleaciones el cinc forma, junto con el magnesio, los precipitados endurecedores durante el tratamiento. En ausencia de Mg, el cinc es poco eficaz como endurecedor y, de hecho, cuanto mayor sea la cantidad de Zn + Mg, mayores son las características mecánicas. En cuanto al cobre, tiende a empeorar el comportamiento a corrosión general, pero mejora la corrosión bajo tensión. Además aporta endurecimiento por precipitación. El cromo, en este tipo de aleaciones, es el formador de dispersoides más importante; además mejora el comportamiento a corrosión general y bajo tensión. El manganeso también es utilizado, aunque con menor importancia. El circonio, en las aleaciones

http://fullengineeringbook.blogspot.com 370 of 503.

de última generación, está sustituyendo al Cr y al Mn como formador de dispersoides y antirrecristalizante. Además se usa como afinante de grano. Finalmente, el hierro y el silicio son impurezas inevitables, que siempre aparecen en la composición química, y forman compuestos intermetálicos deteriorando la tenacidad (las aleaciones de alta calidad poseen cantidades muy bajas de estos dos elementos). En la Tabla 9.20 puede verse la composición química de algunas aleaciones de este grupo.

Tabla 9.20. Designación europea y composición química de aleaciones Al-Zn-Mg y Al-Zn-Mg-Cu (serie 7XXX). Porcentajes en peso.

Aleación	% Mg	% Mn	% Cr	% Fe	% Si	% Cu	% Zn	% Zr
7005	1,0-1,8	0,20-0,70	0,06-0,20	≤0,40	≤0,35	≤0,10	4,0-5,0	0,08-0,20
7020	1,0-1,4	0,05-0,5	0,10-0,35	≤0,40	≤0,35	≤0,20	4,0-5,0	0,08-0,20
7075	2,1-2,9	≤0,30	0,18-0,28	≤0,50	≤0,40	1,2-2,0	5,1-6,1	—
7475	1,9-2,6	≤0,06	0,18-0,25	≤0,12	≤0,10	1,2-1,9	5,2-6,2	—
7079	2,9-3,7	0,10-0,30	0,10-0,25	≤0,40	≤0,30	0,40-0,80	3,8-4,8	—
7010	2,1-2,6	≤0,10	≤0,05	≤0,15	≤0,12	1,5-2,0	5,7-6,7	0,10-0,16
7050	1,9-2,6	≤0,10	≤0,04	≤0,15	≤0,12	2,0-2,6	5,7-6,7	0,08-0,15
7049	2,0-2,9	≤0,20	0,10-0,22	≤0,35	≤0,25	1,2-1,9	7,2-8,2	—
7449	1,8-2,7	≤0,20	—	≤0,15	≤0,12	1,4-2,1	7,5-8,7	Ti + Zr ≤ 0,20
7056	1,5-2,3	≤0,20	—	≤0,12	≤0,10	1,2-1,9	8,5-9,7	0,05-0,15

En los sistemas Al-Zn-Mg, la presencia del magnesio es obligatoria para que se pueda producir la precipitación endurecedora. El precipitado mayoritario de equilibrio depende de la cantidad relativa de Zn y Mg. Si $3 < Zn/Mg < 7$, precipita $MgZn_2$ (η, hexagonal). Si $Zn/Mg < 2{,}5$, precipita $Mg_3Zn_3Al_2$ (T, cúbico). La secuencia de precipitación es de la forma SS → zonas *G-P*(I) → zonas *G-P*(II) → η' → η en un caso, y SS → zonas *G-P* → T' → T en el otro.

Las aleaciones Al-Zn-Mg sin cobre poseen resistencia media y son soldables. En ellas es posible retener la solución sólida sobresaturada a temperatura ambiente con velocidades muy bajas de enfriamiento. Presentan cierta tendencia a la corrosión bajo tensiones, dependiendo de la estructura y del tratamiento; este problema se puede solucionar con pequeñas adiciones de cobre, que además mejora la resistencia.

Las aleaciones Al-Zn-Mg-Cu poseen la resistencia a tracción más alta entre las aleaciones de aluminio. Alcanzan una resistencia específica tan elevada como las de las aleaciones de titanio o los aceros de alta resistencia. Son muy susceptibles a corrosión bajo tensiones en el estado T6, y pueden producirse fallos en servicio de componentes en ese estado, por lo que en muchos casos puede ser preferible trabajar con el material en estado T7. En general, a mayor sobremaduración en el tratamiento térmico, mejor es el comportamiento frente a la corrosión por exfoliación y bajo tensiones, aunque se pierden dureza y resistencia. Son las aleaciones mayoritariamente utilizadas en la estructura de muchos aviones comerciales. La aleación 7075 fue la primera de la familia utilizada en aeronáutica, y ha tenido una extraordinaria importancia en la industria aeroespacial hasta la actualidad.

En la Tabla 9.21 se muestran algunas propiedades mecánicas de aleaciones de aluminio tratables térmicamente, en diferentes estados de tratamiento.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 371 of 503.

Tabla 9.21. Valores mínimos alcanzables, según norma europea, en diferentes aleaciones de aluminio para forja tratables térmicamente, en distintos estados de tratamiento.

Aleación	Estado	$R_{p\,0,2}$ mín (MPa)	R_m mín (MPa)	A mín (%)
2014	T6	390	440	7
2024	T3	290	435	14
2024	T8	400	460	6
6061	T6	240	290	7
7020	T6	280	350	8
7075	T6	470	540	7
7075	T76	425	500	7
7075	T73	385	460	7

Aleaciones Al-Li

El litio es el metal más ligero (d = 0,53 g/cm^3). Su adición a las aleaciones de aluminio hace disminuir la densidad. Además, eleva significativamente el módulo elástico del aluminio (tanto disuelto como formando precipitados). El tipo de precipitado que se forme, y por tanto el tratamiento térmico, influye en el módulo elástico del material.

Las aleaciones Al-Li se desarrollaron de cara a su utilización aeroespacial, para lo cual se plantearon una serie de objetivos a conseguir. En primer lugar, como mínimo, un 10 % más de módulo elástico y un 10 % menos de densidad que las aleaciones convencionales. Por otra parte, características mecánicas capaces de igualar a las correspondientes a estos tres grupos de aleaciones de aluminio: aleaciones con alta resistencia (por ejemplo, 7075-T6), aleaciones con resistencia media (por ejemplo 2014-T6, 7075-T73), y aleaciones tolerantes al daño (como la 2024-T3).

La solubilidad del litio en el aluminio es del 4 % en peso a 596 °C, pero a temperatura ambiente es menor de 0,5 % en peso. Este cambio de solubilidad con la temperatura abre la posibilidad de obtener una estructura de precipitación por tratamiento térmico. La solución sólida sobresaturada sufre una secuencia de descomposición en la maduración del tipo: S. S. S. $\rightarrow \delta'$ (Al_3Li) $\rightarrow \delta$ (AlLi). El precipitado δ' posee una estructura ordenada y coherente con la matriz, con baja deformación por coherencia. Es cizallable y precipita homogéneamente y con forma esférica. El precipitado δ cristaliza en forma de placas, con una estructura cúbica semicoherente o incoherente. Se nuclea, preferente en los bordes de grano produciendo un empobrecimiento local en litio y por tanto la formación de zonas libres de precipitado, lo que hace que las aleaciones binarias posean baja ductilidad y tenacidad, y justifica la necesidad de añadir otros aleantes.

En las aleaciones Al-Cu-Li, la adición de cobre disminuye la solubilidad del litio, y viceversa, por lo que hay una mayor tendencia a la precipitación. Los precipitados que se forman dependen de la cantidad de aleantes, la relación Cu/Li y la temperatura de maduración. Cuando el porcentaje de Cu es mucho mayor que el de litio puede formarse el precipitado $CuAl_2$ durante la maduración, que contribuye al endurecimiento.

Todas estas aleaciones llevan circonio, para la formación de dispersoides $ZrAl_3$, que producen un efecto beneficioso sobre la homogeneidad de deformación, mejorando la tenacidad.

En estado T8 estas aleaciones pueden alcanzar niveles de resistencia similares a la 7075-T6. Su tenacidad no es muy buena. Presentan una velocidad de crecimiento de grieta en fatiga (bajo tensiones medias de tracción) más lenta que las aleaciones convencionales 2XXX y 7XXX. Por último, los problemas de control de impurezas, coste del litio, colada y conformado en caliente encarecen estas aleaciones.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 372 of 503.

9.2.5. Aleaciones de aluminio para moldeo

Son aleaciones destinadas a la obtención de piezas y componentes mediante procesos de moldeo. En este tipo de aleaciones son importantes conceptos como la ***moldeabilidad*** (aptitud de una aleación para obtener por moldeo piezas correctas dimensionalmente y sanas), que depende de la fluidez y de la contracción durante la solidificación. La ***fluidez*** es la aptitud de una aleación para moldear piezas de pared delgada y reproducir los detalles finos. La fluidez aumenta al disminuir la viscosidad y la tensión superficial, y disminuye al aumentar el contenido de inclusiones y al aumentar el intervalo de temperaturas en el que se produce la solidificación de la aleación. La ***agrietabilidad en caliente***, o fragilidad de contracción (*hot tearing*) es la tendencia a la formación de grietas en una pieza moldeada, debida a las tensiones internas que se producen durante la solidificación (en el proceso, las aleaciones de aluminio se contraen entre un 2 % y un 8 %). Esa contracción origina tensiones en la parte ya solidificada, con el riesgo de formación de grietas intergranulares. Cuanto menor es el margen de solidificación (zona de fragilidad) y más fino es el grano, menor es el riesgo de agrietabilidad en caliente.

Las aleaciones de aluminio para moldeo más utilizadas actualmente son las aleaciones aluminio-silicio. El diagrama de fases Al-Si (Figura 9.40), presenta una reacción eutéctica a 577 °C para un 12 % de Si en peso. En función del contenido en silicio se distingue entre aleaciones hipoeutécticas (con un contenido inferior al 12 % de Si), constituidas por dendritos de aluminio y masas de eutéctica, aleaciones eutécticas, con un 12 % de Si, y aleaciones hipereutécticas (con más de un 12 % de Si), formada por cristales primarios de silicio y masas de eutéctica.

La moldeabilidad de estas aleaciones es muy buena o excelente. Al aumentar el porcentaje de silicio mejora la fluidez por el menor intervalo de temperaturas de solidificación (en las hipoeutécticas) y porque el silicio baja la viscosidad del líquido. Con contenidos de silicio crecientes disminuye el riesgo de agrietamiento por disminuir la zona de fragilidad, que se llega a hacer nula. Además, el silicio se dilata al solidificar, compensando la contracción del aluminio; la contracción al solidificar se hace nula para 25 % Si.

Por otra parte, cuanto mayor sea el contenido en silicio (duro pero frágil), mayor será la dureza y resistencia pero peor la ductilidad y tenacidad. La resistencia a fatiga es deficiente. Con enfriamientos más rápidos se consigue una microestructura más fina, mejorando la resistencia y la ductilidad.

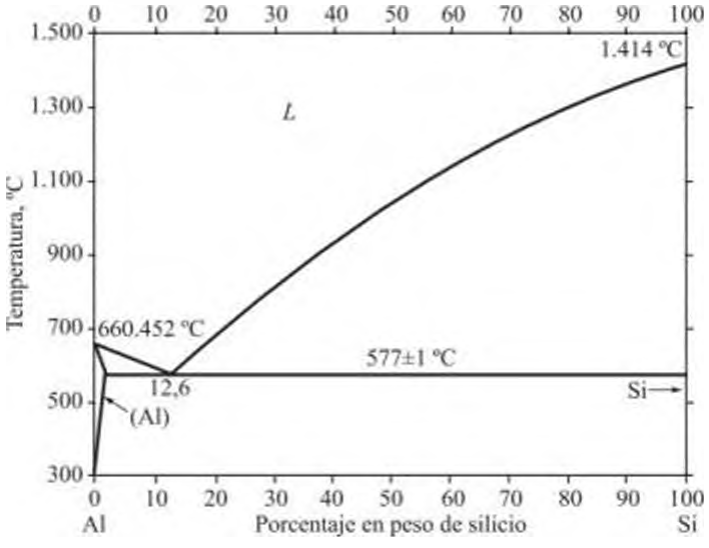


Figura 9.40. Diagrama de fases aluminio-silicio.

La presencia de hierro es en principio negativa, pues conduce a la formación de placas frágiles de Al-Fe-Si, que deterioran la tenacidad y ductilidad. En este sentido, hay que destacar la acción positiva del Mn, que modifica la composición y morfología de las fases con Fe.

En general, las aleaciones Al-Si poseen una deficiente maquinabilidad, ya que los cristales de silicios son duros, y desgastan la herramienta. Por esta misma razón las aleaciones con más porcentaje de silicio tienen buena resistencia al desgaste. Son también aleaciones con buen comportamiento a corrosión.

La estructura normal de la eutéctica está constituida por placas de silicio en matriz de aluminio. Esas placas hacen frágil la aleación, y la situación es peor cuanto más basta es la estructura. Esto puede hacer necesario llevar a cabo la ***modificación de la eutéctica Al-Si***. La modificación es un proceso mediante el cual se sustituye la estructura de placas por otra fibrosa, mucho menos frágil (Figura 9.41). Se realiza mediante la adición al metal líquido de elementos *modificadores*. Las aleaciones modificadas mejoran su resistencia y ductilidad, y también la maquinabilidad. La modificación es tanto más conveniente cuanto mayor sea la cantidad de eutéctica y cuanto más lenta sea la solidificación. Sin embargo, este proceso afecta a la moldeabilidad porque reduce la fluidez y favorece la porosidad.

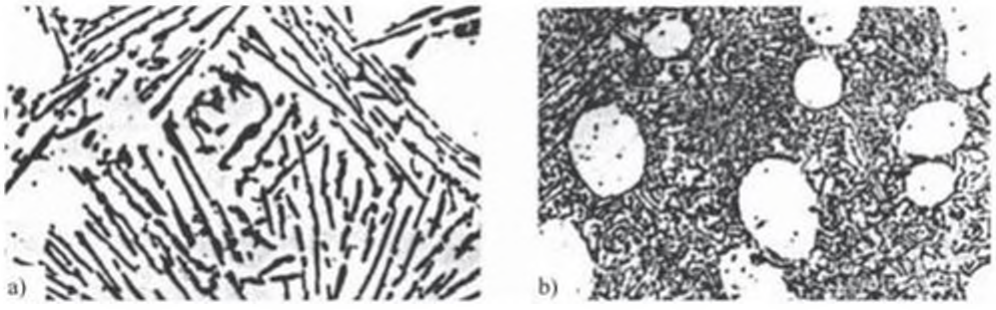


Figura 9.41. Estructura de moldeo de una aleación binaria Al-12 % Si. a) Eutéctica formada por placas de silicio en matriz de aluminio; b) Eutéctica modificada con sodio.400x.

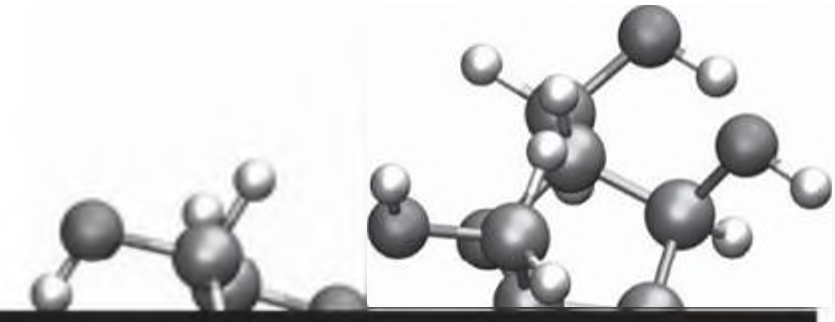
La modificación clásica se realiza por adición de pequeñas cantidades de sodio (0,005-0,015 % de Na). El sodio se pierde rápidamente por oxidación o evaporación, por lo que hay que añadirlo poco antes de colar, y se perderá el efecto al refundir. Si se añade sodio en exceso tiene lugar una sobremodificación, obteniéndose una estructura más basta, y se deterioran las propiedades. La modificación con estroncio (0,03-0,05 % de Sr) presenta ventajas: el Sr tiene menos tendencia a eliminarse, lo que permite la refusión, y hay un menor riesgo de sobremodificación.

También existen aleaciones *aluminio-silicio-magnesio*. Son aleaciones hipoeutécticas con 0,3-0,7 % de Mg. La adición de magnesio a las aleaciones Al-Si las hace tratables térmicamente, pudiendo utilizarse en estado T5, T6, o T7. Permiten la formación de precipitados del tipo $SiMg_2$, lo que mejora de resistencia y límite elástico. El tratamiento de solución suele ser largo para permitir la globulización de las placas de silicio, lo cual tiene un efecto positivo sobre ductilidad y maquinabilidad.

También se utilizan aleaciones *aluminio-silicio-cobre*. La adición de cobre a las aleaciones Al-Si mejora la resistencia a temperatura ambiente y a alta temperatura y mejora la maquinabilidad, pero reduce la ductilidad y empeora el comportamiento a corrosión. Son aleaciones tratables térmicamente, en las que la adición de magnesio mejora la respuesta al tratamiento. La presencia de níquel refuerza la resistencia a alta temperatura. Las aleaciones con alto silicio combinan buena colabilidad, resistencia al desgaste y buen comportamiento a temperatura elevada, por lo que encuentran aplicación en motores de combustión interna.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 374 of 503.

10



Materiales poliméricos

10.1. Clasificación

10.2. Características estructurales

10.3. Masa molecular y polidispersidad

10.4. Técnicas de determinación de masas moleculares

10.5. Polimerización

10.6. Estados amorfo y cristalino en polímeros: transiciones térmicas

10.7. Polímeros reticulados: termoestables

10.8. Propiedades mecánicas de los polímeros

10.9. Solubilidad de los polímeros

10.10. Propiedades eléctricas de los polímeros

10.11. Propiedades ópticas de los polímeros

10.12. Degradación de los polímeros

10.13. Conformado de materiales poliméricos

10.14. Aplicaciones de los materiales poliméricos

* Este capítulo ha sido elaborado por Margarita González Prolongo.

La palabra polímero significa literalmente muchas partes. Los materiales poliméricos están constituidos por moléculas grandes formadas por gran número de unidades químicas enlazadas entre sí. El polietileno, por ejemplo, que se obtiene a partir del monómero etileno, está constituido por unidades monoméricas $—CH_2—CH_2—$ enlazadas covalentemente:

$$n\ \underset{\text{etileno}}{CH_2 = CH_2} \rightarrow \underset{\text{polietileno}}{—(—CH_2—CH_2—)_n—}$$

cada unidad monomérica se puede considerar un eslabón de la cadena polimérica que contiene n unidades. La reacción de formación del polímero a partir del monómero se llama polimerización y el número de unidades monoméricas en la cadena es el grado de polimerización, n. La longitud de las cadenas puede variar, por ejemplo: en polietilenos comerciales suele encontrarse entre 10^3-10^4 unidades etileno por molécula. Esta característica diferencia a los polímeros del resto de las sustancias químicas: un mismo polímero puede tener un amplio rango de masas moleculares.

La estructura química de los polímeros, a pesar de su gran tamaño, es muy sencilla, y no es diferente de la de las moléculas pequeñas, la base de dicha estructura es covalente pudiendo además existir simultáneamente algún otro tipo de enlace (iónico) y fuerzas de interacción intermoleculares (van der Waals y/o enlaces de hidrógeno). Sin embargo, el gran tamaño molecular confiere propiedades peculiares a estos materiales, lo que unido a su trascendencia tecnológica ha dado lugar a que constituyan un grupo de estudio propio. El término macromolécula es más amplio y describe moléculas gigantes con gran número de átomos, dentro de esta denominación se encuentran los polímeros.

Las características macromoleculares empiezan a manifestarse a partir de masas moleculares* $M > 10^4$. El rango usual de masas moleculares en polímeros sintéticos es $10^5 < M < 10^6$. Los materiales con masas moleculares comprendidas entre $10^3 < M < 10^4$ se denominan oligómeros y sus propiedades suelen depender de la masa molecular, cuando $M > 10^5$ se denominan altos polímeros. La macromolécula de mayor tamaño conocida es el ADN ($M = 10^{10}$).

Desde la Segunda Guerra Mundial ha habido un continuo desarrollo de polímeros sintéticos, orientado a su utilización tecnológica. Los materiales poliméricos han adquirido gran importancia en aplicaciones como materiales plásticos, cauchos, adhesivos, pinturas, materiales estructurales, fibras, materiales ópticos, membranas... Hoy en día los materiales poliméricos son utilizados en todas las áreas de actividad de las sociedades modernas: alimentación, telecomunicaciones, medicina, agricultura... siendo su producción una parte esencial de su economía.

Los materiales poliméricos presentan una amplia gama de propiedades, algunas inalcanzables por otros materiales, cabe destacar como propiedades características: la baja densidad (de ahí su implantación en las industrias de transporte: automóvil, aeronáutica y naval), buen aislamiento térmico y eléctrico, resistencia al ataque químico, posibilidad de conformado tanto en formas sencillas como complejas, y bajo coste. Son productos baratos, no solo por las materias primas sino también porque los procesos de fabricación suelen ser sencillos. El empleo de polímeros en utensilios de uso común es tan amplio que cualquier actividad que se desarrolle involucra algún componente polimérico. El uso de materiales poliméricos para proyectos mecánicos ofrece muchas ventajas como ahorro de determinados componentes a través de diseños adecuados, eliminación de muchas operaciones finales de acabado, simplificación del montaje, reducción de peso, reducción de ruido, pues amortiguan vibraciones, y a veces eliminación de la lubricación. En muchos casos el material polimérico puede proporcionar una mejor solución que el metálico. La desventaja de los materiales poliméricos respecto a los metálicos, está en la menor resistencia mecánica y módulo elástico, aunque este inconveniente se ha solventado con la fabricación de materiales compuestos de matriz polimérica, reforzados con fibras cerámicas o poliméricas. Otra limitación es la temperatura de uso, los metales y cerámicos conservan sus propiedades a temperaturas muy superiores a los polímeros, y aunque en las últimas décadas se han desarrollado polímeros resistentes a altas temperaturas, su temperatura de degradación no supera 600 °C. Por otro lado los polímeros tienen una amplia utilización en diseños eléctricos generalmente por sus propiedades aislan-

* Masa molecular relativa = masa de la molécula / (1/12) masa del carbono C^{12}, es adimensional.

http: / / fullengineeringbook.blogspot.com 376 of 503.

tes, aunque en las últimas décadas se han desarrollado polímeros semiconductores, que se utilizan en la fabricación de LEDS y transistores. Finalmente algunos materiales poliméricos presentan propiedades únicas que los hacen insustituibles para ciertas aplicaciones, como ejemplo los elastómeros o cauchos, que además constituyen una industria estratégica para los países desarrollados.

10.1. Clasificación

Existen diversas posibilidades para la clasificación de los materiales poliméricos.

10.1.1. Polímeros naturales y sintéticos

Según su procedencia pueden ser naturales (biopolímeros) o sintéticos. La celulosa, el caucho y las proteínas como la fibroína de la seda son polímeros naturales. Muchos de los polímeros naturales pueden ser sintetizados como el 1,4-cis-poliisopreno (caucho natural). Los polímeros sintéticos son fabricados por el hombre para obtener mejores materiales, en muchos casos imitando productos naturales. Son polímeros sintéticos el polietileno, poliestireno, poliamidas alifáticas o nailones, poliamidas aromáticas o poliaramidas, poliésteres... Todos estos polímeros se obtienen a partir de derivados del petróleo o del gas natural como: etileno, propileno y butadieno. La estructura química de algunos polímeros naturales y sintéticos se muestra en la Tabla 10.1, donde junto al nombre aparece la abreviatura o el nombre comercial por los que usualmente se les identifica.

Tabla 10.1. Polímeros naturales y sintéticos.

Polímeros naturales	
Fibroína de la seda*	$-(-NH-\underset{\displaystyle R}{\underset{\vert}{C}}H-CO-)_n-$
Caucho natural (NR)	$-(-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}=CH-CH_2-)_n-$
Polímeros sintéticos	
Polietileno (PE)	$-(-CH_2-CH_2-)_n-$
Poliestireno (PS)	$-(-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{\vert}{C}}H-)_n-$
Nailon 6	$-(-(CH_2)_5-NH-CO-)_n-$
Poliaramida (Kevlar®)	$-(-C_6H_4-NH-CO-)_n-$
Poli(dimetilsiloxano) (PDMS)	$-(-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{Si}}}}-O-)_n-$

* Siendo R alternativamente: H, CH_3 y CH_2OH

http://fullengineeringbook.blogspot.com 377 of 503.

10.1.2. Homopolímeros y copolímeros

Los polímeros según estén constituidos por uno o varios tipos de unidades monoméricas se clasifican en homopolímeros y copolímeros. Los homopolímeros están formados por unidades monoméricas idénticas:

~AAAAAAAAAAAAAAAAAA~

por ejemplo, cuando la unidad monomérica es A ≡ —CH_2—CH_2— se tiene el polietileno.

Los polímeros constituidos por dos tipos de unidades monoméricas se denominan copolímeros, y según la disposición de las mismas pueden ser:

copolímeros al azar:

~AABAAAABBBABABAAABBBAABBBAAAABBA~

copolímeros alternados:

~ABABABABABABABABABABABABAABABABA~

y copolímeros en bloque:

dibloque: ~AAAAAAAAAAAAAAAABBBBBBBBBBBBBBB~
tribloque: ~AAAAAAAAABBBBBBBBBBBBBAAAAAAAAA~

En los copolímeros denominados de injerto uno de los monómeros forma la cadena principal y el otro monómero forma las cadenas laterales:

```
                    BBBBBBBB
                    B
~AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA~
        B
        BBBBBB
```

Como ejemplo: para las unidades monoméricas A ≡ —CH_2—CH_2— y B ≡ —CH_2—CHOH— el copolímero se denomina poli(etileno-co-vinil alcohol). Si se conoce el tipo se sustituye la partícula —co— por: r («random», al azar) , alt («alternate», alterno), b- («block», en bloque).

La copolimerización origina nuevos productos con propiedades diferentes de los homopolímeros respectivos. Las propiedades del copolímero pueden ser intermedias entre las de los homopolímeros o totalmente nuevas.

Cuando en el polímero están presentes tres tipos distintos de unidades monoméricas se llama terpolímero.

10.1.3. Polímeros orgánicos e inorgánicos

Los polímeros orgánicos están formados por cadenas carbonadas, además de los átomos de carbono se suelen presentar átomos de H, O, N, S y halógenos. La mayoría de los polímeros son de cadena carbonada. En los polímeros inorgánicos las cadenas principales están formadas por átomos de Si, P o S. Un ejemplo típico son las siliconas como el polidimetilsiloxano, ilustrado en la Tabla 10.1

10.1.4. Polímeros lineales, ramificados y reticulados

Los polímeros lineales y los ramificados están constituidos por cadenas independientes lineales o ramificadas que pueden ser separadas unas de otras sin romper ningún enlace químico, una forma de separarlas es la disolución. En la Figura 10.1 se muestran fragmentos de cadena lineal y ramificada de polietileno.

Los polímeros reticulados están formados por cadenas o moléculas que se entrecruzan mediante enlaces químicos formando una red tridimensional y que, por lo tanto, no podrán separarse sin romper esos enlaces químicos. La Figura 10.1 ilustra un fragmento de polietileno reticulado en el que el átomo de carbono cuaternario, C, es el punto de inicio de cuatro cadenas, y se denomina reticulación o nudo de la red polimérica: en la figura solo se muestra una reticulación del material.

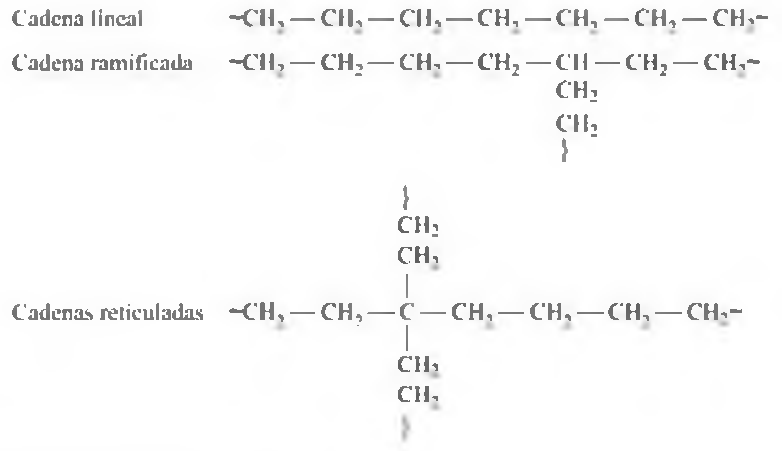


Figura 10.1. Polietileno: lineal, ramificado y reticulado.

Las cadenas poliméricas se suelen representar por líneas, como se ilustra en la Figura 10.2 para polímeros de cadena flexible: lineales, ramificados y reticulados. Como ejemplo concreto de un polímero altamente reticulado la Figura 10.3 muestra la red tridimensional de un polímero fenólico originada en la polimerización del fenol con el formaldehído.

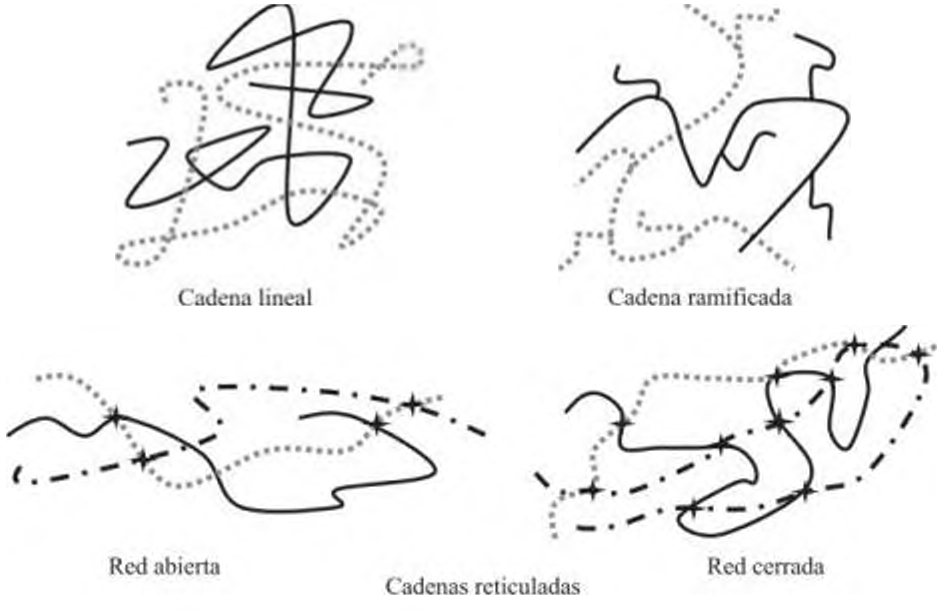


Figura 10.2. Polímeros de cadena flexible: lineales, ramificados y reticulados. (+ representa enlace químico = reticulación).

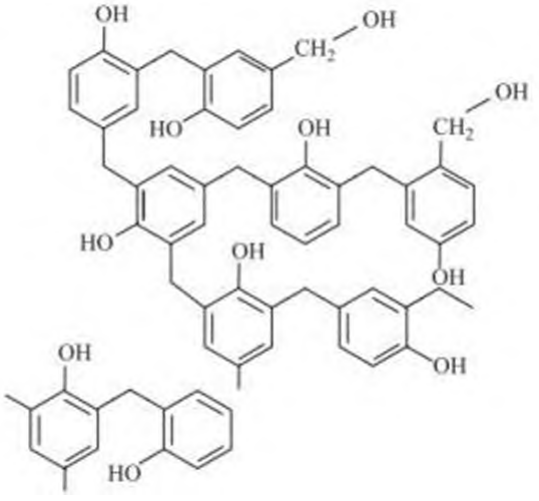


Figura 10.3. Termoestable fenólico.

10.1.5. Termoplásticos, termoestables y elastómeros

Por último la clasificación tecnológica divide los polímeros según su comportamiento termomecánico, que decide su aplicación estructural, en: termoplásticos, termoestables y elastómeros. Los termoplásticos están formados por cadenas lineales o ramificadas que no están unidas entre sí por enlaces químicos, por lo que estos materiales fluyen por efecto del calor y tienen la posibilidad de disolverse en líquidos, por ejemplo el poliestireno se disuelve en benceno. Para ser conformados requieren la aplicación de calor, luego al enfriarlos adquieren la forma deseada. Los termoplásticos pueden ser recalentados y reformados varias veces sin sufrir cambios significativos en sus propiedades.

Los elastómeros están formados por redes abiertas, es decir, cadenas lineales flexibles que se han reticulado ligeramente (menos de un 10 % de enlaces químicos entre cadenas), como característica presentan muy buenas propiedades elásticas a temperatura ambiente, alcanzando deformaciones muy altas que pueden llegar hasta 1.000 %. Debido a su estructura reticulada los elastómeros no fluyen por efecto del calor y los disolventes únicamente los hinchan, no pudiendo separar las cadenas para disolverlos. El típico elastómero es el caucho natural vulcanizado, es decir, reticulado con un 1 % en peso de azufre (Figura 10.4).

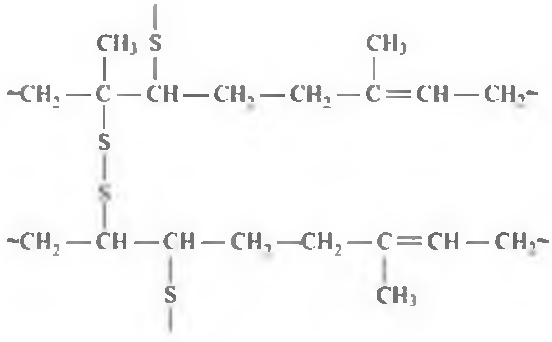


Figura 10.4. Caucho natural vulcanizado.

Los termoestables son materiales poliméricos rígidos que no fluyen por efecto del calor. Están constituidos por redes muy reticuladas (alto grado de entrecruzamiento) y no experimentan apenas hinchamiento con los disolventes. Se obtienen mediante reacciones químicas de reticulación que dan lugar a un material que no se puede fundir, ni reformar, es decir, se fabrican con forma permanente. A altas temperaturas se degradan sin experimentar fluencia alguna. Se describen también como termoendurecibles y en alguna ocasión como termofijos. Un ejemplo es la resina fenólica de la Figura 10.3.

10.2. Características estructurales

10.2.1. Flexibilidad molecular. Conformaciones

La rotación entorno a los enlaces sencillos —C—C— no está impedida, esta característica confiere a los polímeros de cadena carbonada gran flexibilidad. En la Figura 10.5 se ilustra cómo manteniendo fijo el ángulo de enlace C—C—C (109,5°) los átomos de carbono en la cadena pueden encontrarse en cualquier posición de la circunferencia definida por el ángulo y la longitud de enlace. Como consecuencia, una cadena puede adoptar diferentes disposiciones en el espacio llamadas conformaciones. En la Figura 10.6 se muestra la conformación totalmente extendida en zig-zag para el polietileno. El libre giro de los enlaces origina conformaciones ovilladas, en la Figura 10.7 se muestran tres de las numerosas conformaciones ovilladas que podría adoptar una cadena flexible, se ha supuesto una cadena suficientemente larga de forma que en la representación se pierde el detalle de los ángulos de enlace. La libertad de rotación puede quedar en parte impedida por la presencia de grupos voluminosos, por ejemplo si en el polietileno se sustituyen átomos de hidrógeno por átomos de cloro o por grupos metilo. El cambio conformacional ocurre sin modificación de los enlaces de la molécula, solo por la rotación en torno a los enlaces. La energía térmica hace que una conformación se convierta en otra, además

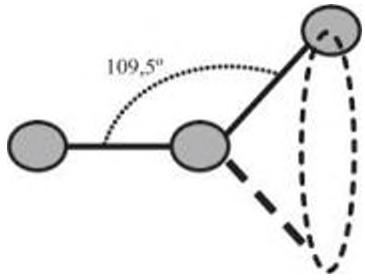


Figura 10.5. Rotación libre, ● átomo de carbono.

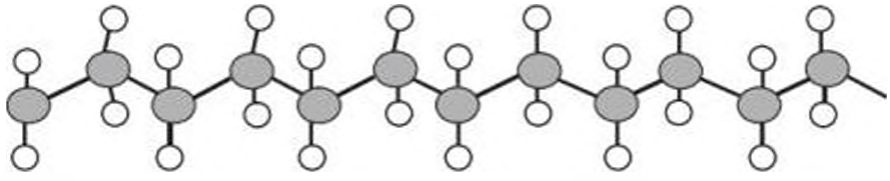


Figura 10.6. Conformación extendida en zig-zag para el polietileno, ⊗ carbono, ○ hidrógeno.

Figura 10.7. Cadenas flexibles: conformaciones ovilladas.

al aumentar la energía térmica las cadenas pueden adoptar un mayor número de conformaciones. De todas las conformaciones, la totalmente extendida en zig-zag, es la que se elige en muchas ocasiones para representar las cadenas poliméricas.

La flexibilidad depende del tipo de cadena principal, las cadenas: —C—C—C—, —C—O—C— y especialmente —Si—O—Si— son flexibles. La inclusión de anillos aromáticos (—C_6H_4—) o grupos amida (—NH—CO—) en la cadena principal aumenta la rigidez. Como ejemplo: las poliamidas alifáticas, como el nailon 6 [(—NH—$(CH_2)_5$—CO—)$_n$] , son más flexibles que las poliamidas aromáticas, como la poli-p-fenilentereftalamida [(—NH—C_6H_4—CO—)$_n$] (Kevlar^R) cuyas moléculas son como varillas. Para un polímero de cadena flexible las moléculas en estado amorfo y disuelto toman conformaciones ovilladas. Muchas propiedades de los polímeros, como el comportamiento elastomérico (Apartado 10.8.4), se explican en base al gran número de conformaciones que pueden adoptar las cadenas bajo determinadas condiciones.

10.2.2. Estereorregularidad, tacticidad

Las estructuras estereorregulares o estereoisómeros de un polímero presentan los mismos enlaces pero diferente disposición espacial de los átomos, no pudiendo convertir una en otra por simple rotación de los enlaces. Se pueden dar en polímeros de cadena carbonada con unidades monoméricas del tipo: —CH_2—CXY— (polímeros vinílicos) cuando los sustituyentes en un carbono son grupos distintos: $X \neq Y$. La estereorregularidad llamada también tacticidad es típica de polímeros vinílicos. La diferente disposición espacial de las unidades monoméricas en la cadena conduce a diferentes estructuras estereorregulares o estereoisómeros, como se ilustra en la Figura 10.8 para un polímero vinílico (—CH_2—CHR—) en la conformación totalmente extendida en zig.-zag. En el estereoisómero isotáctico los grupos R se disponen al mismo lado de la cadena. En el estereoisómero sindiotáctico los grupos R se disponen alternativamente a un lado y otro de la cadena. En el polímero denominado atáctico no hay regularidad en la disposición espacial de los grupos R. No es posible convertir un estereoisómero en otro, pues ello implicaría la rotura de los enlaces químicos.

Los polímeros generalmente no son totalmente sindiotácticos ni totalmente isotácticos, de forma que su tacticidad se especifica por el porcentaje de triadas monoméricas en disposición isotáctica y sindiotáctica. La tacticidad de una muestra se determina mediante la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN). Los polímeros con diferente tacticidad presentan diferentes propiedades físicas y mecánicas, por ejemplo: los polímeros isotáctico y sindiotáctico son cristalizables, pero presentan temperaturas de fusión diferentes, mientras que los atácticos forman generalmente sólidos amorfos.

10.2.3. Isomería *cis-trans*

Cuando en la cadena principal existen dobles enlaces, éstos pueden estar en disposición *cis* o *trans*. Ejemplos típicos de polímeros que presentan isomería *cis-trans* son: el polibutadieno

http://fullengineeringbook.blogspot.com 382 of 503.

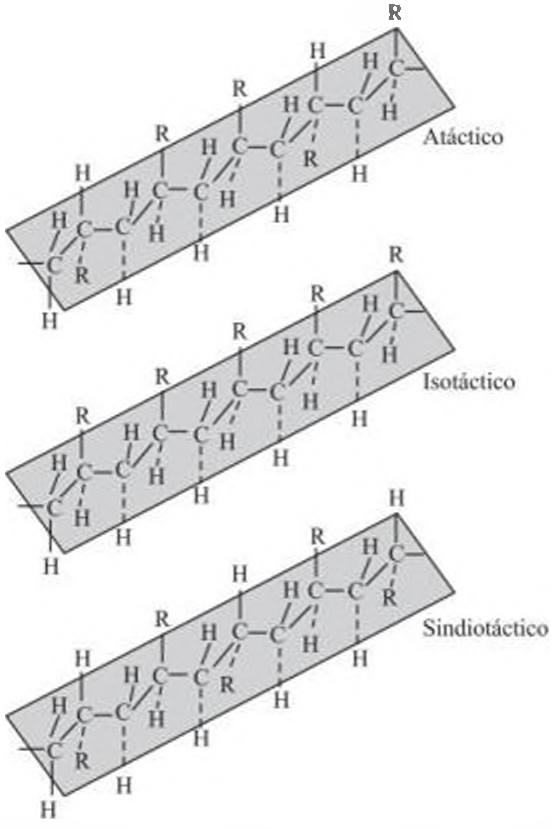


Figura 10.8. Polímeros estereorregulares del tipo $-CH_2-CHR-$, configuraciones: atáctica, isotáctica y sindiotáctica en conformación extendida en zig-zag.

$(-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n$ y el poliisopreno $(-CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2-)_n$, los isómeros *cis* y *trans* de este último se muestran en la Figura 10.9. En el isómero *cis* los grupos CH_3 y H se sitúan al mismo lado de la cadena, en el isómero *trans* se sitúan en lados opuestos. Esta isomería es debida a que la rotación entorno a los dobles enlaces está impedida, es decir, para poder realizar la rotación entorno a un doble enlace habría que romperlo. El 1,4 poliisopreno en configuración *cis* es conocido como caucho natural, cuyas propiedades elastoméricas son excelentes, sin embargo el polímero en configuración *trans* es a temperatura ambiente un sólido duro.

Figura 10.9. Configuraciones *cis* y *trans* del 1,4 poliisopreno.

10.3. Masa molecular y polidispersidad

La mayoría de las propiedades de los materiales poliméricos son consecuencia de su elevada masa molecular. La determinación de la masa molecular de un polímero es crucial en su selección para una determinada aplicación, pues el tamaño de sus cadenas determina su solubilidad, elasticidad, capacidad para la formación de fibras, resistencia mecánica... Las muestras de polímeros sintéticos suelen estar formadas por cadenas de distinta longitud (cadenas con la misma estructura química pero diferente grado de polimerización) por lo que se denominan muestras polidispersas. Un polímero monodisperso tiene todas las moléculas de igual tamaño, el mismo grado de polimerización. Muchos biopolímeros son monodispersos y algunos polímeros sintéticos se pueden conseguir esencialmente monodispersos mediante métodos especiales de síntesis.

La polidispersidad diferencia a los polímeros de las moléculas sencillas, por ejemplo, el octano está constituido por moléculas idénticas $CH_3—(CH_2)_6—CH_3$, mientras que el polietileno $CH_3—(CH_2—CH_2—)_n—CH_3$ es un material polimérico constituido por cadenas de diferente longitud (para polietilenos comerciales: $n = 10^3 - 10^4$).

Las muestras de polímeros se caracterizan determinando su masa molecular promedio. Existen diferentes maneras de definir la masa molecular media de los polímeros. La masa molecular promedio en número, $\bar{M}_n$, se define como:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \tag{10.1}$$

donde N_i es el número de cadenas de grado de polimerización i, (i unidades monoméricas en cada cadena) y M_i la masa molecular de las cadenas de grado de polimerización i. Si M_0 es la masa molecular de la unidad monomérica: $M_i = i \cdot M_0$. El tamaño medio de las cadenas de una muestra se puede calcular como el grado de polimerización promedio en número, $\bar{x}_n$:

$$\bar{x}_n = \frac{\sum iN_i}{\sum N_i} \tag{10.2}$$

La masa molecular promedio en peso, $\bar{M}_w$, se define como:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \tag{10.3}$$

donde W_i es la masa de cadenas de grado de polimerización i, y $W_i = N_i \cdot M_i$. El tamaño medio de las cadenas se calcula como el grado de polimerización promedio en peso, $\bar{x}_w$:

$$\bar{x}_w = \frac{\sum iW_i}{\sum W_i} \tag{10.4}$$

En el numerador de la Ecuación 10.3 aparece el término M_i^2, consecuentemente $\bar{M}_w$ es más sensible que $\bar{M}_n$ a la presencia de masas moleculares grandes. Siempre se cumple que $\bar{M}_w \geq \bar{M}_n$. El índice de polidispersidad, r, definido por la relación: $r = \bar{M}_w/\bar{M}_n$, indica el grado de heterogeneidad de tamaños moleculares de la muestra. Como es evidente las muestras monodispersas tienen $r = 1$. El índice de polidispersidad suele tomar valores entre 1,5 y 2,5, aunque en algunos polímeros puede llegar hasta 15.

La masa molecular promedio en número se obtiene a través del análisis de grupos terminales o mediante la medida de propiedades coligativas de las disoluciones del polímero, como la presión osmótica. La masa molecular promedio en peso se determina midiendo la dispersión

de luz de disoluciones poliméricas. La descripción completa de una muestra requiere conocer la curva de distribución de masas moleculares, como se ilustra en la Figura 10.10, en ella se representa la fracción en peso $w_i = W_i/W$ (siendo W el peso total de la muestra, $W = \Sigma\ W_i$) frente a la masa molecular M_i. Para una distribución sencilla hay una masa molecular más probable (el máximo de la curva). Las curvas de distribución de masas moleculares se determinan experimentalmente mediante la técnica de cromatografía de permeación de gel, GPC, que se basa en la diferente permeabilidad de las cadenas poliméricas a través de un gel en función de su masa molecular.

Generalmente hay un rango de masas moleculares en el que la propiedad deseada del material polimérico es óptima para una determinada aplicación. Por ejemplo la presencia de pesos moleculares muy bajos en una muestra actúa como plastificante (Apartado 10.6.1) reduciendo las temperaturas de fusión y de reblandecimiento del material. Por el contrario, la presencia de cadenas de alto peso molecular puede originar problemas de procesado, pues estas cadenas contribuyen a aumentar la viscosidad del fundido.

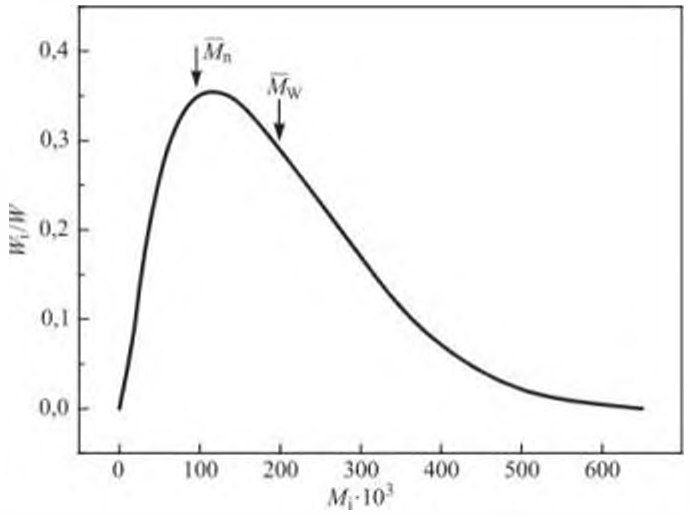


Figura 10.10. Curva de distribución de masas moleculares de un polímero polidisperso.

Como ejemplo, para ilustrar el cálculo de los promedios, si una muestra de poliestireno de 10 gramos está constituida, por seis fracciones, cuyas masas molares son:

Fracción	W_i (g)	Masa molar, M_i (g/mol)
1	0,45	7.000
2	0,85	12.000
3	2,90	17.000
4	2,80	22.000
5	2,20	27.000
6	0,80	32.000

http://fullengineeringbook.blogspot.com 385 of 503.

Para calcular la masa molecular promedio en peso, primero se obtiene W_iM_i para cada fracción y aplicando la Ecuación 10.3:

$$\bar{M}_W = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{209.250}{10} = 20{,}9 \cdot 10^3 \text{ g/mol}$$

Para calcular la masa molecular promedio en número mediante la Ecuación 10.1, se divide numerador y denominador por el número de Avogadro ($N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol):

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum (N_i/N_A) M_i}{\sum (N_i/N_A)} = \frac{\sum N_{\text{moles i}} M_i}{\sum N_{\text{moles i}}}$$

El número de moles en cada fracción se calcula como: $N_{\text{moles i}} = (W_i/M_i)$ moles y $N_{\text{moles i}} M_i = W_i$:

Fracción	$N_{\text{moles i}} = W_i/M_i$ moles	$N_{\text{moles i}} M_i = W_i$ (g)
1	$6{,}43 \cdot 10^{-5}$	0,45
2	$7{,}08 \cdot 10^{-5}$	0,85
3	$17{,}1 \cdot 10^{-5}$	2,90
4	$12{,}7 \cdot 10^{-5}$	2,80
5	$8{,}15 \cdot 10^{-5}$	2,20
6	$2{,}50 \cdot 10^{-5}$	0,80

Resultando:

$$\sum N_{\text{moles i}} = 53{,}96 \cdot 10^{-5} \text{ moles}$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_{\text{moles i}} M_i}{\sum N_{\text{moles i}}} = \frac{10}{53{,}96 \cdot 10^{-5}} = 18{,}5 \cdot 10^3 \text{ g/mol}$$

El índice de polidispersidad será:

$$r = \bar{M}_W / \bar{M}_n = 1{,}13$$

10.4. Técnicas de determinación de masas moleculares

La mayoría de los métodos de determinación de masas moleculares de polímeros se basan en la medida de propiedades físicas de las disoluciones poliméricas. Los métodos experimentales para determinar la masa molecular de los polímeros se clasifican en relativos y absolutos. Los métodos relativos requieren un calibrado previo que relacione la propiedad medida con la masa molecular. Estos calibrados se realizan midiendo la propiedad en diferentes muestras de polímero, preferentemente monodispersas, cuya masa molecular se ha determinado mediante un método absoluto. Son métodos relativos la vicosimetría y la cromatografía de permeación de gel (GPC). Con los métodos

http://fullengineeringbook.blogspot.com 386 of 503.

absolutos directamente a partir de la propiedad se obtiene la masa molecular. La medida de propiedades coligativas de las disoluciones del polímero, como la presión osmótica, y la medida de la dispersión de luz de disoluciones poliméricas son métodos absolutos. En este apartado se describen: un método absoluto, medida de la presión osmótica (osmometría de membrana), y dos métodos relativos de amplia utilización en los laboratorios de las industrias y laboratorios de investigación, viscosimetría y GPC.

10.4.1. Osmometría de membrana

La medida de la presión osmótica de disoluciones se realiza en osmómetros como el representado esquemáticamente en la Figura 10.11. El osmómetro tiene dos cámaras separadas por una membrana semipermeable, es decir, una membrana que deja pasar las pequeñas moléculas de disolvente, pero impide el paso de las moléculas de polímero. Inicialmente se coloca en una cámara el disolvente y en la otra una disolución del polímero a estudiar de concentración c, y se deja alcanzar el equilibrio osmótico a una temperatura T. El disolvente pasa hacia la cámara de la disolución por lo que se eleva la altura del líquido en la columna de la disolución, en el equilibrio la presión osmótica, π, viene dada por la presión de la columna de líquido de altura h:

$$\pi = \rho g h \tag{10.5}$$

siendo ρ la densidad de la disolución, que por ser diluida será similar a la del disolvente, y g la gravedad.

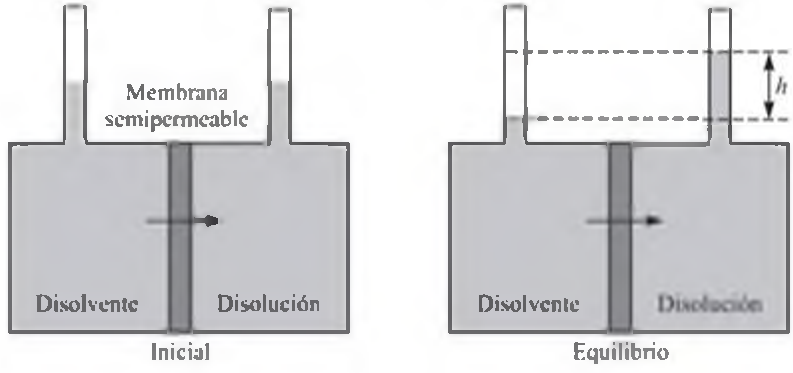


Figura 10.11. Esquema de un osmómetro de membrana.

El experimento se repite con otras disoluciones de distinta concentración, y con los resultados obtenidos se representa π/cRT frente a la concentración (R es la constante universal de los gases) como muestra la Figura 10.12.

El comportamiento para disoluciones diluidas es lineal y corresponde a la ecuación:

$$\frac{\pi}{cRT} = \frac{1}{\bar{M}_n} + BcM_n \tag{10.6}$$

donde B se denomina segundo coeficiente del virial y contiene información de la calidad de las interacciones polímero-disolvente. A partir de la ordenada en el origen se obtiene la masa molecular de la muestra de polímero, para el ejemplo de la Figura 10.12 $\bar{M}_n = 9{,}5 \cdot 10^5\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 387 of 503.

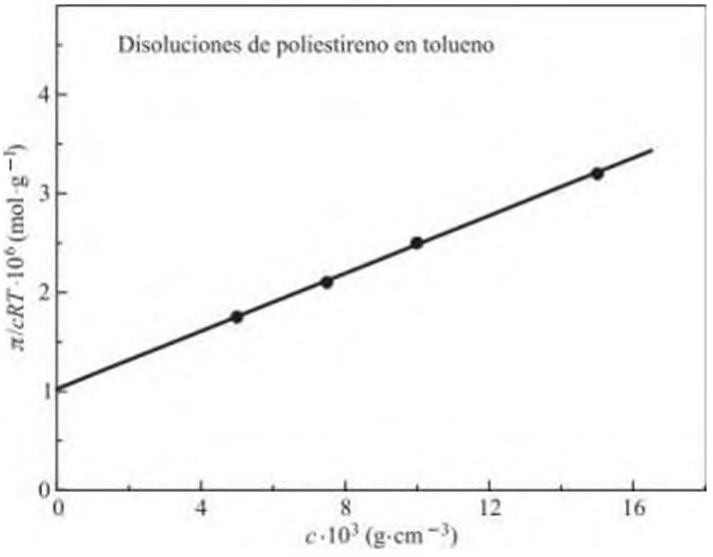


Figura 10.12. Representación de π/cRT frente a la concentración, c, de cuatro disoluciones de una muestra de poliestireno en tolueno.

10.4.2. Viscosimetría

La viscosimetría es una técnica relativa, pero muy sencilla y barata por lo que es muy utilizada. Se basa en la gran viscosidad que presentan las disoluciones de polímeros en relación con el disolvente puro, lo que es debido a la dificultad de movimiento de las largas cadenas poliméricas que se encuentran en conformación ovillada en la disolución. Este aumento de viscosidad se caracteriza mediante la viscosidad relativa, η_r:

$$\eta_r = \frac{\eta_i}{\eta_0} \tag{10.7}$$

y la viscosidad específica:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_i - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1 \tag{10.8}$$

siendo η_0 y η_i las viscosidades absolutas del disolvente y de la disolución de polímero de concentración c_i.

La magnitud que es proporcional al tamaño de las moléculas de polímero disuelto en un determinado disolvente a una temperatura T es la denominada viscosidad intrínseca $[\eta]$, que se define como:

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \to 0} \frac{\ln \eta_r}{c} \tag{10.9}$$

$[\eta]$ se obtiene a partir de la determinación de las viscosidades relativas y específicas de varias disoluciones del polímero de concentración conocida, realizando las extrapolaciones a concentración nula de η_{sp}/c y de $(\ln \eta_r)/c$, como se ilustra en la Figura 10.13. Las ecuaciones que representan el comportamiento lineal son:

Ecuación de Huggins:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c \tag{10.10}$$

Ecuación de Kraemer:

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - k''[\eta]^2 c \tag{10.11}$$

k' y k'' son constantes, para polímeros flexibles $k' + k'' = 0{,}5$.

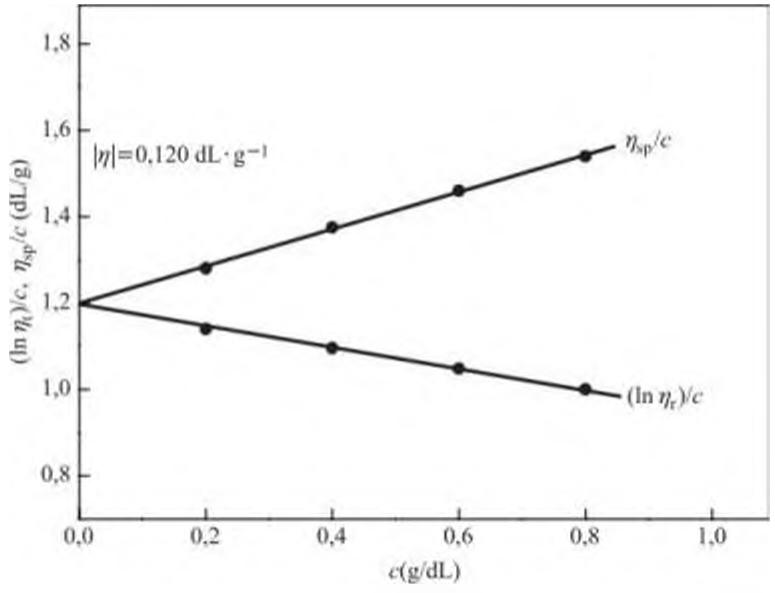


Figura 10.13. Extrapolaciones de Huggins y Kraemer para una muestra de poliestireno disuelta en tolueno a 25 °C.

Para cada polímero disuelto en un disolvente a una temperatura dada T, $[\eta]$ se correlaciona con la masa molecular M mediante la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = KM^a \tag{10.12}$$

Las constantes K y a se determinan para cada sistema polímero-disolvente a la temperatura seleccionada, mediante la medida de $[\eta]$ de varias muestras de polímero preferentemente monodispersas, cuyas masas moleculares han sido determinadas por un método absoluto. La recta de calibrado se representa como:

$$\log [\eta] = \log K + a \log M \tag{10.13}$$

Una vez conocidas K y a, para obtener la masa molecular de una muestra bastará con determinar $[\eta]$ de esa muestra en ese disolvente a la temperatura especificada y obtener M mediante la Ecuación 10.12. Las constantes de Mark-Houwink han sido determinadas para la mayoría de los polímeros de interés tecnológico en diferentes disolventes y temperaturas y se encuentran recogidas en los libros de datos de propiedades de polímeros («Polymer Handbook»).

http: / /fullengineeringbook.blogspot.com 389 of 503.

Los viscosímetros que se utilizan son viscosímetros capilares como el de la Figura 10.14. En estos viscosímetros se mide el tiempo, t, que tarda en vaciarse el volumen V de líquido al pasar a través de un capilar de longitud L y radio r y se calcula la viscosidad del líquido como:

$$\pi = A\rho t \tag{10.14}$$

siendo A una constante que depende de la geometría del viscosímetro y ρ la densidad del líquido. Para obtener η_r no es necesario conocer A, además como las disoluciones son diluidas su densidad será similar a la del disolvente:

$$\eta_r = \frac{\eta_i}{\eta_0} = \frac{A\rho_i t_i}{A\rho_0 t_0} = \frac{\rho_i t_i}{\rho_0 t_0} \approx \frac{t_i}{t_0} \tag{10.15}$$

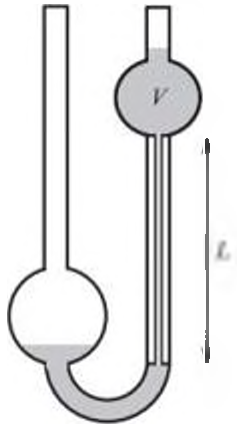


Figura 10.14. Esquema de un viscosímetro capilar.

10.4.3. Cromatografía de permeación de gel, GPC

La cromatografía de permeación de gel, GPC, se basa en la diferente permeabilidad de las cadenas poliméricas a través de un gel en función de su masa molecular. El gel es un polímero reticulado, usualmente poliestireno reticulado, con poros de diferentes tamaños (10^5 nm a 10 nm) y está contenido dentro de una columna por la que se pasa un flujo continuo, f, del disolvente seleccionado (usualmente f = 1 ml/min). En la Figura 10.15 se muestra un esquema del equipo de GPC. A la salida de la columna se sitúa el detector que generalmente es de índice de refracción, el detector mide la diferencia de índice de refracción entre el líquido que sale de la columna y el del disolvente puro. En un tiempo inicial t_0 se inyecta en la columna una pequeña fracción de la disolución del polímero a estudiar (10 µL). Las moléculas del polímero atraviesan el gel forzadas por el flujo de disolvente, las moléculas más grandes son las primeras en salir de la columna, se dice que eluyen primero, las más pequeñas son las últimas en eluir (ver Figura 10.15b). Esto es debido a que cuanto menores son las moléculas, mayor será su recorrido a través del gel al poder penetrar un mayor número de poros.

El registro obtenido, que se denomina cromatograma, se ilustra en la Figura 10.16. El cromatograma representa en ordenadas la diferencia de índice de refracción, que es proporcional a la masa de polímero que está eluyendo en cada momento, y en abscisas el volumen de elución, V_e, que se obtiene

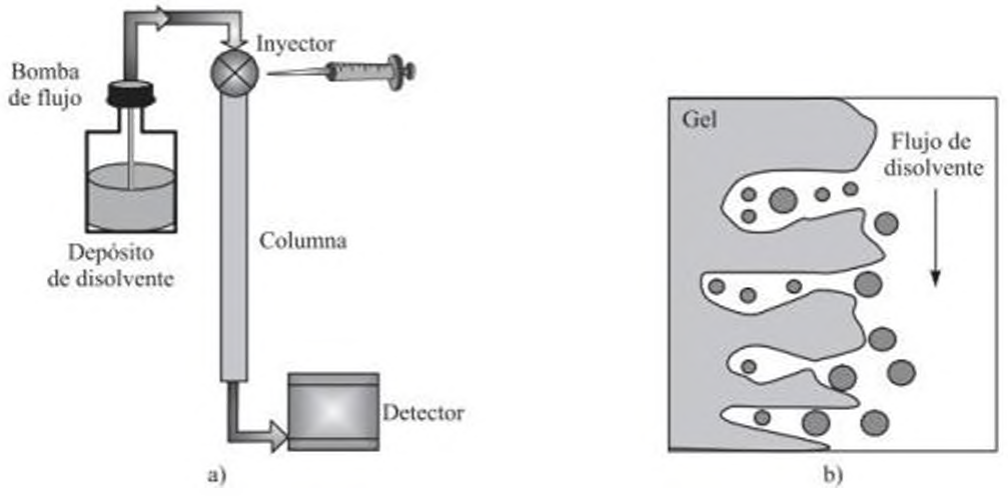


Figura 10.15. a) Esquema de un equipo de GPC. b) Separación por tamaños en una columna de GPC.

a partir del tiempo de elución, t_e, como: $V_e = t_e \cdot f$ (el tiempo de elución es el tiempo transcurrido desde el momento de la inyección). Esta técnica necesita un calibrado previo que relacione V_e con la masa molecular del polímero que eluye con ese volumen, es por tanto una técnica relativa de determinación de masas moleculares. El calibrado se realiza con muestras monodispersas y permite convertir el cromatograma en la curva de distribución de masas moleculares de la muestra de polímero estudiada como se ilustra en la Figura 10.16.

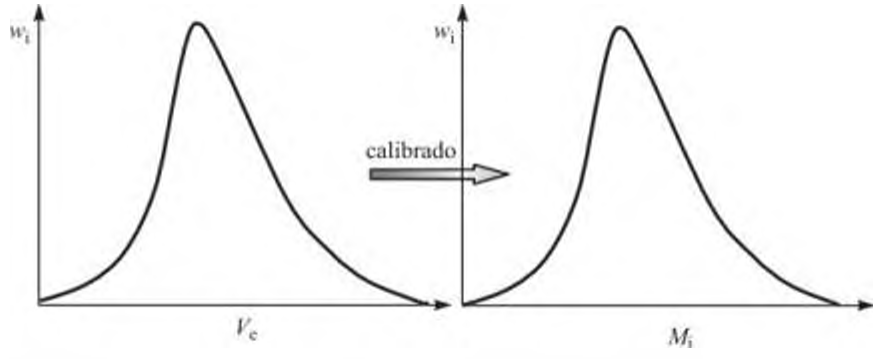


Figura 10.16. Cromatograma de GPC y curva de distribución de masas moleculares.

10.5. Polimerización

Para sintetizar un polímero a partir de un compuesto monomérico, es necesario que sea capaz de reaccionar por dos puntos de su molécula, para convertirse en un eslabón de una cadena polimérica. La reacción de formación del polímero, a partir del monómero, se llama polimerización. Se distinguen dos tipos de polimerizaciones, por adición en cadena y por reacciones en etapas.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 391 of 503.

10.5.1. Polimerización por adición en cadena

En la polimerización de adición en cadena los monómeros del tipo insaturado, como el etileno, se adicionan abriendo el doble enlace y dando lugar al polímero:

$$n\,CH_2{=}CH_2 \rightarrow -(CH_2-CH_2)_n-$$

o bien a partir de moléculas cíclicas la apertura y adición de los ciclos conduce al polímero como el polióxido de etileno:

$$n\,H_2C\underset{\diagdown\,\diagup}{-}CH_2 \rightarrow -(CH_2-CH_2-O-)_n-$$
$$\quad\;\; O$$

La apertura de los dobles enlaces en las polimerizaciones de adición se realiza mediante iniciadores de tipo iónico (anión o catión) o generadores de radicales libres (fragmentos de moléculas con un electrón desapareado, R·). La polimerización radical, es decir, la apertura de doble enlace y adición en cadena iniciada por radicales libres, es el método más utilizado para obtener polímeros vinílicos y diénicos. En este tipo de polimerizaciones se distinguen tres etapas: iniciación, propagación y terminación. En la iniciación el iniciador, I, genera radicales libres (R·) que se unen al monómero abriendo el doble enlace e iniciando la polimerización:

Iniciación:

$$I \rightarrow 2R\cdot$$
$$R\cdot + CH_2{=}CH_2 \rightarrow R-CH_2-CH_2\cdot$$

Se usan iniciadores que con luz o calor forman dichos radicales, como los peróxidos. Así el peróxido de benzoílo ($C_6H_5-CO-O-O-OC-C_6H_5$) a 70 °C se descompone formando dos radicales libres ($C_6H_5-CO-O\cdot$).

En la etapa de propagación los monómeros se van uniendo al radical iniciado formando las cadenas poliméricas:

Propagación:

$$R-CH_2-CH_2\cdot + CH_2{=}CH_2 \rightarrow R-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2\cdot$$
$$R-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2\cdot + CH_2{=}CH_2 \rightarrow R-(CH_2-CH_2)_2-CH_2-CH_2\cdot$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$R-(CH_2-CH_2)_{x-1}-CH_2-CH_2\cdot + CH_2{=}CH_2 \rightarrow R-(CH_2-CH_2)_x-CH_2-CH_2\cdot$$

La terminación consiste en la desactivación de las cadenas, puede ser por combinación:

$$R-(CH_2-CH_2)_x-CH_2-CH_2\cdot + R-(CH_2-CH_2)_y-CH_2-CH_2\cdot \rightarrow R-(CH_2-CH_2)_n-R$$
$$n = x + y + 2$$

o por dismutación:

$$R-(CH_2-CH_2)_x-CH_2-CH_2\cdot + R-(CH_2-CH_2)_y-CH_2-CH_2\cdot \rightarrow$$
$$R-(CH_2-CH_2)_x-CH_2-CH_3 + R-(CH_2-CH_2)_y-CH{=}CH_2$$

En las terminaciones por dismutación hay una transferencia protónica, y se dan preferentemente a altas temperaturas. La terminación por combinación, da lugar a polímeros de mayor masa molecular que la terminación por dismutación.

La etapa más lenta es la iniciación ($I \rightarrow 2R\cdot$), la propagación, es decir, el crecimiento de las cadenas es muy rápido. En cuanto aparece un radical libre su gran reactividad hace que reaccione rápidamente, por lo que se alcanza en poco tiempo un grado de polimerización (número de unidades monoméricas en la cadena) alto, del orden de 10^3-10^4. El tiempo de crecimiento de una cadena de 1.000 unidades

http://fullengineeringbook.blogspot.com 392 of 503.

monoméricas es de 10^{-2}-10^{-3} s. La terminación también es rápida respecto a la iniciación. Por lo tanto, durante la polimerización la concentración de radicales libres es baja (10^{-8} mol · L^{-1}). El polímero se va formando gradualmente, cada vez que se genera un radical libre (R·) origina rápidamente una cadena de alto grado de polimerización. Desde los primeros momentos de la polimerización hay cadenas largas junto con monómero sin reaccionar y con el tiempo aumenta el número de cadenas consumiendo monómero, no por crecimiento de las cadenas ya existentes sino por creación de nuevas cadenas. La velocidad de polimerización es tanto mayor cuanto mayor es la concentración de monómero y de iniciador, pero para obtener cadenas muy largas (altas masas moleculares) se emplean bajas concentraciones de iniciador y altas concentraciones de monómero. Para prevenir la polimerización de los monómeros durante el almacenamiento se les añade pequeñas cantidades de sustancias inhibidoras, que destruyen los radicales libres y evitan la polimerización del monómero envasado.

Las polimerizaciones de adición iniciadas con radicales libres son muy exotérmicas, por ello se suele evitar el método de la reacción en «masa» (mezcla de monómero e iniciador) pues al ser muy viscoso el medio, no se disipa bien el calor y existe riesgo de sobrecalentamiento e incluso explosión. La técnica de polimerización en disolución (monómero + iniciador + disolvente) permite un mejor control de la temperatura, pero tiene el inconveniente de tener que eliminar el disolvente y de que los disolventes suelen ser tóxicos. Las técnicas preferidas en la industria son las polimerizaciones en suspensión y en emulsión en agua. En la polimerización en suspensión, en el medio acuoso se dispersan gotitas de la mezcla monómero + iniciador (0,01-0,5 cm de diámetro), que mediante constante agitación y con ayuda de agentes coloidales se mantienen en suspensión. Al ser el medio acuoso se controla bien la temperatura, el polímero se obtiene en forma de pequeñas bolitas. En la polimerización en emulsión se utilizan agentes emulsionantes que disminuyen la tensión superficial del agua dando lugar a una emulsión de gotitas de monómero más pequeñas (~1-5 µm de diámetro). El polímero que se obtiene en emulsión en algunos casos se utiliza tal cual, sin posterior tratamiento ni purificación, como por ejemplo en la obtención de pinturas.

La polimerización radical forma esencialmente polímeros atácticos. Para conseguir polímeros isotácticos o sindiotácticos se recurre a la polimerización con iniciación aniónica o a la iniciada por catalizadores órgano-metálicos denominada polimerización por coordinación. En la Tabla 10.2 se listan los polímeros de adición más comunes.

Tabla 10.2. Principales polímeros obtenidos por reacciones adición en cadena.

Polietileno (PE)	Poliestireno (PS)
$-(CH_2-CH_2-)_n-$	$-(CH_2-CH(C_6H_5)-)_n-$
Polipropileno (PP)	**Poli(metacrilato de metilo) (PMMA)**
$-(CH_2-CH(CH_3)-)_n-$	$-(CH_2-C(CH_3)(COO-CH_3)-)_n-$
Poli(cloruro de vinilo) (PVC)	**Politetrafluoroetileno (Teflón®)**
$-(CH_2-CH(Cl)-)_n-$	$-(CF_2-CF_2-)_n-$

(Continúa)

Tabla 10.2. *(Continuación).*

Poli(acetato de vinilo) (PVAc)	Poli(óxido de metileno) (POM)
$-(CH_2-CH(OOC-CH_3))_n-$	$-(CH_2-O)_n-$
Poliacrilonitrilo (PAN)	**Polibutadieno (PB)**
$-(CH_2-CH(CN))_n-$	$-(CH_2-CH=CH-CH_2)_n-$

10.5.2. Polimerización en etapas: policondensación

En las polimerizaciones en etapas, monómeros bifuncionales dan lugar a la cadena polimérica por reacción entre los grupos funcionales. Ejemplos típicos son: los poliésteres obtenidos por reacción entre grupos funcionales ácido (—COOH) y alcohol (—OH) y las poliamidas obtenidas por reacción entre grupos funcionales ácido (—COOH) y amina ($—NH_2$).

En la obtención de poliésteres lineales, como el politereftalato de etilenglicol (PET) a partir de un dialcohol (etilén glicol) y un diácido (ácido ftálico), en la primera etapa se forman dímeros:

$$HO—CH_2—CH_2—OH + HOOC—C_6H_4—COOH \rightarrow HOCH_2—CH_2—OOC—C_6H_4—COOH + H_2O$$

En la siguiente etapa reaccionan los dímeros entre sí generando tetrámeros o los dímeros con el monómero que hubiera quedado sin reaccionar, formando trímeros. Todas las moléculas generadas están terminadas con grupos funcionales reactivos, por lo que en posteriores etapas siguen reaccionando entre sí. La reacción global es:

$$n\ HO—CH_2—CH_2—OH + n\ HOOC—C_6H_4—COOH \rightarrow H—(O—CH_2—CH_2—OOC—C_6H_4—CO)_n—OH + (2n-1)\ H_2O$$

La poliamida nailon 6.6 se obtiene a partir de hexametilén diamina y del ácido hexanodióco:

$$n\ H_2N—(CH_2)_6—NH_2 + n\ HOOC—(CH_2)_4—COOH \rightarrow H—(NH—(CH_2)_6—NH—CO—(CH_2)_4—CO)_n—OH + (2n-1)\ H_2O$$

La síntesis también se puede realizar partiendo de un único reactivo que lleve en su molécula los dos grupos funcionales, por ejemplo: la poliamida nailon 6, se puede obtener ácido a partir del ácido 6-amino hexanóico:

$$n\ H_2N—(CH_2)_5—COOH \rightarrow H—(NH—(CH_2)_5—CO—)_n—OH + (n-1)\ H_2O$$

Para las reacciones en etapas hay una relación muy sencilla entre el grado de polimerización, $\bar{x}_n$ y el grado de conversión, p. El grado de conversión, alcanzado en un tiempo, t, viene dado por la relación:

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} \tag{10.16}$$

donde N_0 es el número de grupos reactivos iniciales y N es el número de grupos que quedan sin reaccionar en un tiempo t. El grado de polimerización promedio en número $\bar{x}_n$, está relacionado con la conversión:

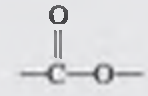
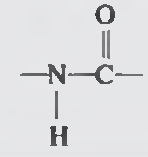
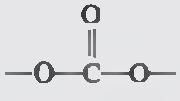
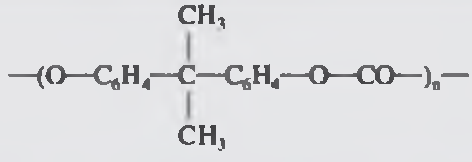
$$\bar{x}_n = \frac{1}{1-p} \tag{10.17}$$

mediante esta relación se puede calcular que para $p = 0.95$ (95 % reaccionado) $\bar{x}_n = 20$ y cuando $p = 0{,}99$ $\bar{x}_n = 100$, vemos que solo se alcanzan grados de polimerización altos si la conversión es grande ($p \to 1$). La masa molecular promedio en número se calcula como $\bar{M}_n = \bar{x}_n \cdot M_0$ siendo M_0 la masa molecular de la unidad monomérica. Cuando se aplica esta ecuación a la polimerización de monómeros distintos como diácido + diamina o diácido + dialcohol, formando unidades repetitivas [A-B], se toma como M_0 la mitad de la masa molecular de la unidad repetitiva. Por ejemplo: para obtener nailon 6.6 [—NH—$(CH_2)_6$—NH—CO—$(CH_2)_4$—CO—]$_n$ (masa de la unidad repetitiva = 226,4 g/mol) de 12.000 g/mol, que se corresponde con $\bar{x}_n = 106$, de acuerdo con la Ecuación 10.17 la conversión ha de ser del 99 %.

En las reacciones anteriores se ha supuesto que los reactivos se encuentran en proporción estequiométrica, es decir, el mismo número de grupos hidroxilo (–OH) que ácido (—COOH) para los poliésteres y el mismo número de grupos amino (—NH_2) que ádido (—COOH) para las poliamidas. La utilización de proporciones no estequiométricas, es decir, exceso de uno de los reactivos, permite controlar la masa molecular del polímero obtenido. El componente minoritario reaccionará totalmente y no quedará ningún grupo de su clase como terminal de cadena, todos los grupos terminales serán de la misma clase que los del mayoritario y no podrán reaccionar entre sí, por lo que la reacción se detiene sin alcanzar conversiones altas. Esta posibilidad de controlar la masa molecular es de gran interés en la tecnología de fibras, ya que el grado de polimerización de los polímeros formadores de fibras no debe ser muy elevado, por ejemplo para fabricar fibras de nailon 6.6 el valor óptimo es $\bar{x}_n \sim 110$ que corresponde a una masa molar promedio $\bar{M}_n \sim 12 \cdot 10^3$ g/mol.

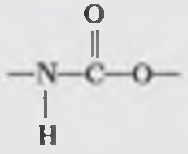
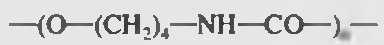
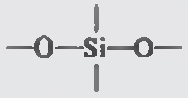
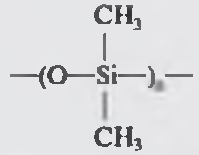
Las reacciones en las que se origina una molécula mayor que los reactivos, desprendiendo un producto de bajo peso molecular como el H_2O, se denominan condensaciones. Las reacciones anteriores son policondensaciones, por ello los poliésteres lineales y poliamidas se clasifican como polímeros de condensación. Otros polímeros que se obtienen por reacciones en etapas son los policarbonatos, poliuretanos y polisiloxanos. En la Tabla10.3 se ilustran las estructuras de estos polímeros. Mediante reacciones en etapas también se obtienen polímeros de altas prestaciones (buenas características termomecánicas) como: polisulfonas, poli(éter-cetonas), poliimidas y polímeros termoestables como epoxis y fenólicos, en estos casos se utilizan monómeros polifuncionales (Apartado 10.7).

Tabla 10.3. Principales polímeros obtenidos por reacciones en etapas.

Polímero	Grupo funcional	Ejemplo
Poliésteres		—(O—$(CH_2)_x$—OOC—C_6H_4—CO—)$_n$— $x = 2$, politereftalato de etileno (**PET**) $x = 4$, politereftalato de butileno (**PBT**)
Poliamidas		—(NH—$(CH_2)_6$—NH—CO—$(CH_2)_8$—CO—)$_n$— **nailon 6.10** —(NH—$(CH_2)_5$—CO—)$_n$— **nailon 6**
Policarbonatos		 policarbonato de bisfenol A (**PC**)

(Continúa)

Tabla 10.3. *(Continuación).*

Polímero	Grupo funcional	Ejemplo
Poliuretanos		 Spandex® (PUR)
Polisiloxanos		 polidimetil siloxano (PDMS)

Conviene tener en cuenta que algunos polímeros se pueden obtener tanto por polimerizaciones de adición en cadena como en etapas, por ejemplo el nailon 6 se obtiene por policondensación del ácido 6-amino hexanóico o por adición del monómero cíclico caprolactama —$(CH_2)_5$NH—CO—. Aunque se han descrito dos métodos de polimerización, hay que resaltar que existen otros métodos de polimerización avanzados que hacen uso de catalizadores y que permiten un control preciso de la estructura de la cadena polimérica (estereorregularidad) y de la polidispersidad.

10.6. Estados amorfo y cristalino en polímeros: transiciones térmicas

Los polímeros sólidos pueden encontrarse en estado amorfo o cristalino. En el estado amorfo las cadenas poliméricas se disponen de forma desordenada en conformaciones ovilladas. El estado cristalino se caracteriza por presentar orden tridimensional a largo alcance (se extiende en distancias de miles de veces el tamaño de la unidad monomérica). Las cadenas poliméricas en el estado cristalino adoptan conformaciones fijas extendidas, como la extendida en zig-zag (Figura 10.6). Estas conformaciones permiten que las cadenas se alineen paralelas unas a otras en empaquetamiento compacto formando las unidades cristalinas. Los polímeros comerciales se pueden presentar en ambos estados: amorfo y cristalino, algunos son muy cristalinos, en concreto las poliolefinas (PE, PP), otros presentan muy baja cristalinidad como el PVC, y otros son totalmente amorfos como el PMMA y PS atácticos. En todos los casos la presencia de estructuras cristalinas y la morfología tienen una influencia determinante en las propiedades físicas, térmicas y mecánicas del material.

10.6.1. Estado amorfo y transición vítrea

En un polímero en estado líquido (fundido) la energía térmica es suficiente para provocar movimientos de segmentos largos de las cadenas poliméricas. Cuando el fundido de un polímero amorfo, como el PS atáctico, se enfría, se alcanza una temperatura en la que cesan los movimientos segmentales de largo alcance formando un sólido amorfo o vidrio. Esta temperatura se denomina temperatura de transición vítrea, T_g. La T_g depende de la estructura química del polímero y consecuentemente varía mucho de un polímero a otro. Debido a su alta masa molecular, la mayoría de los polímeros se pueden obtener fácilmente en estado amorfo por rápido enfriamiento del fundido. Si durante el enfriamiento, la pérdida de movilidad es tal que las cadenas no llegan a adquirir la conformación extendida más

estable, no se formarán cristales. Muchos polímeros se obtienen totalmente amorfos y permanecen en este estado durante toda la vida del material. Los polímeros amorfos muestran diferentes propiedades físicas dependiendo de la temperatura. Son duros y frágiles a bajas temperaturas, es decir, cuando se encuentran en estado vítreo ($T < T_g$), presentando desorden molecular similar al de los líquidos aunque su apariencia es de sólido rígido. Al aumentar la temperatura y alcanzar la zona de la T_g, las cadenas adquieren suficiente energía para iniciar movimientos segmentales, el aspecto es muy distinto (gomoso) mostrándose fácilmente deformables, y a temperaturas superiores a T_g la movilidad es tal que se comportan como líquidos viscoelásticos. En la Figura 10.17 se ilustran los movimientos de cadena: bucles y segmentos terminales, que se activan en la zona de la transición vítrea.

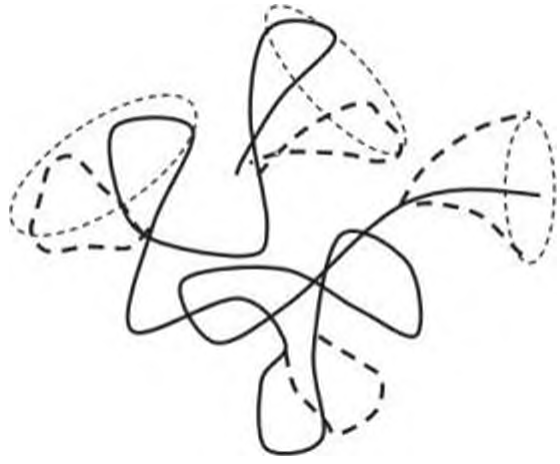


Figura 10.17. Movimientos de segmentos de la cadena polimérica en la zona de la T_g

A temperaturas menores que la T_g el polímero se encuentra en estado vítreo, su aspecto es de sólido rígido, en este estado los movimientos segmentales están congelados y solo se pueden producir movimientos locales o de corto alcance (algunas unidades monoméricas contiguas) y de grupos laterales. Estos movimientos locales son denominados relajaciones secundarias y son los precursores de los movimientos cooperativos de largo alcance que definen la transición vítrea. Las relajaciones secundarias influyen significativamente en las propiedades del estado vítreo, pudiendo justificar el carácter tenaz (no frágil) que presentan algunos polímeros amorfos a $T < T_g$ como los policarbonatos.

Muchos polímeros con capacidad de cristalizar se pueden obtener en estado vítreo (amorfo), para ello basta enfriar el fundido rápidamente hasta $T < T_g$ impidiendo la cristalización. Los polímeros que forman fácilmente vidrios son aquellos que presentan irregularidades en la cadena que dificultan la cristalización, por ejemplo: los polímeros vinílicos atácticos con grupos laterales voluminosos y los copolímeros al azar.

La transición vítrea no es específica de los materiales poliméricos, cualquier material que sea enfriado suficientemente rápido para evitar la cristalización formará un vidrio. Sin embargo, la transición vítrea, es una propiedad decisiva en la selección de polímeros para determinadas aplicaciones, puesto que al alcanzar la T_g el polímero amorfo pierde la rigidez del estado sólido, esta temperatura marca el límite de utilización estructural.

Cuando el polímero en estado amorfo está formado por cadenas suficientemente largas, estas se enlazan unas con otras mediante nudos físicos, enmarañamientos o enredos (no son enlaces químicos) como muestra la Figura 10.18. Cuanto más largas son las cadenas más enmarañamientos se originan y

http://fullengineeringbook.blogspot.com 397 of 503.

Figura 10.18. Polímero amorfo: tres cadenas poliméricas enmarañadas (nudos físicos).

más difícil resulta la separación de una cadena de las otras. Los enmarañamientos son muy importantes para explicar las propiedades viscoelásticas y mecánicas de los polímeros amorfos. La masa molecular crítica para que se formen enmarañamientos depende de la flexibilidad de la cadena polimérica y por lo tanto de su estructura química. La masa molecular crítica para formar enmarañamientos varía entre $M = 6.000$ y 30.000, usualmente los polímeros comerciales tienen mayores masas moleculares.

La transición vítrea se manifiesta en un cambio en el coeficiente de expansión térmica, $\alpha = (1/V)(dV/dT)$, que es mayor para el líquido que para el vidrio ($\alpha_l > \alpha_v$). En la Figura 10.19 se representa la variación del volumen específico, v_s, con la temperatura para un polímero amorfo. Se puede observar que hay un cambio de pendiente de v_s frente a T en la zona de la T_g, al aumentar la temperatura el polímero se dilata, pero lo hace en mayor proporción a temperaturas superiores a T_g.

El estado vítreo es de no equilibrio por lo que tiende a evolucionar hacia el estado metaestable de líquido subenfriado (Figura 10.19). El volumen específico que se determina a una temperatura $T < T_g$ disminuye con el tiempo. Sin embargo estos cambios solamente se detectan cuando la temperatura es próxima a T_g, ya que a menores temperaturas los movimientos están congelados. Esta variación de sus propiedades con el tiempo se denomina envejecimiento físico, e implica una compactación que en algunos casos prácticos debe ser considerada.

Se han desarrollado diversos modelos fenomenológicos para interpretar la transición vítrea. Se ha propuesto que marca el tránsito a un estado iso-viscoso, es decir, cuando un polímero se enfría desde el fundido la viscosidad aumenta rápidamente y alcanza un valor de viscosidad de $\sim 10^{12}$ Pa · s en la T_g.

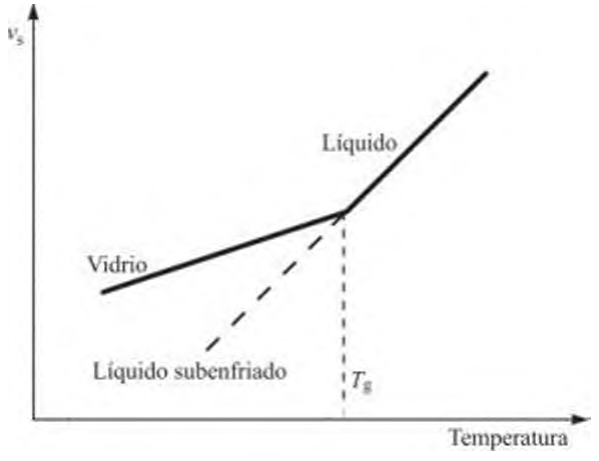


Figura 10.19. Variación del volumen específico, v_s, con la temperatura en un polímero amorfo.

Otra interpretación es suponer que en la T_g todos los polímeros poseen el mismo volumen libre. El volumen libre es la diferencia entre el volumen a una temperatura y el volumen que ocuparía a $T = 0$ K. El volumen libre es importante para justificar algunas propiedades como la viscosidad de los polímeros fundidos y la permeabilidad a los gases.

10.6.1.a. Factores que influyen en la transición vítrea

La temperatura de transición vítrea depende de la estructura química del polímero. En la Tabla 10.4 se dan los valores de T_g de algunos polímeros amorfos, importantes desde el punto de vista tecnológico. Cuanto más rígida es la cadena principal mayor es la T_g. Se puede observar que los polímeros de cadena flexible sin sustituyentes laterales, como el polietileno o con grupos laterales pequeños como el PDMS, tienen baja T_g, mientras que los de cadena rígida, por ejemplo los que contienen grupos aromáticos (—C_6H_4—), en la cadena principal tienen alta T_g, este es el caso de las polisulfonas, que en la cadena principal llevan unidades (—O—C_6H_4—SO_2—C_6H_4—). Los grupos laterales rígidos y voluminosos disminuyen la flexibilidad de la cadena aumentando la T_g, como puede observarse al comparar la T_g del PP, del PS y del PMMA con la del polietileno.

Las interacciones intermoleculares dificultan el movimiento segmental aumentando la T_g. Así para polímeros del tipo —(—CH_2—CHR)$_n$— a medida que el grupo R es más polar se forman interacciones más fuertes entre cadenas y aumenta la T_g, para R═CH_3 (polipropileno) $T_g = -19$ °C, para R═Cl (poli(cloruro de vinilo)) $T_g = 80$ °C y para R═CN (poliacrilonitrilo, PAN) $T_g = 97$ °C.

La T_g aumenta con la masa molecular para masas moleculares pequeñas, pero a partir de un determinado valor ($M \sim 10^4$) se mantiene prácticamente constante. Esto es debido a que los extremos de cadena aportan gran movilidad, pero en cadenas largas su presencia no es significativa.

Tabla 10.4. Temperaturas de transición vítrea, T_g, de algunos polímeros amorfos de interés tecnológico.

Polímero	T_g (°C)
Polietileno lineal (PE)	−110
Poli(dimetil siloxano) (PDMS)	−120
Polipropileno (PP)	−19
Poli(acetato de vinilo) (PVAc)	30
Poliestireno (PS)	100
Poli(metacrilato de metilo) (PMMA)	105
Policarbonato (PC)	150
Polisulfona (PSF)	190

Cuando los polímeros se reticulan formando enlaces químicos entre las cadenas (Figuras 10.2 y 10.4) se restringe la movilidad molecular y como consecuencia aumenta la T_g de la muestra reticulada respecto al polímero lineal. Por ejemplo: el caucho natural no reticulado tiene $T_g = -73$ °C, pero el polímero muy reticulado (más de 32 % en peso de azufre) puede llegar a $T_g = 85$ °C.

Los disolventes o líquidos de baja masa molecular absorbidos por los polímeros causan disminuciones de la T_g del polímero, este efecto se denomina efecto plastificante. La transición vítrea, T_g, de una mezcla homogénea de dos componentes 1 y 2, se puede estimar mediante la ecuación de Fox:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \qquad (10.18)$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 399 of 503.

donde T_{g1} y T_{g2} son las temperaturas de transición vítrea (en Kelvin) de los componentes 1 y 2 puros, y w_1 y w_2 son las fracciones en peso de los componentes en la mezcla ($w_1 + w_2 = 1$). Las sustancias de bajo peso molecular tienen T_g bajas, y al mezclarlas con los polímeros rebajan la T_g de estos. Esta propiedad se utiliza en aplicaciones en las que se desea disponer de un polímero más flexible, por ejemplo PVC plastificado con ésteres (ftalatos). La regla de Fox también se utiliza para estimar la T_g de mezclas homogéneas de polímeros.

Los copolímeros en bloque presentan dos T_gs con valores similares a los homopolímeros correspondientes, sin embargo los copolímeros al azar presentan una única T_g que puede estimarse mediante la ecuación de Fox, utilizando los valores de T_g de los homopolímeros correspondientes y conociendo la composición del copolímero. Como ejemplo se puede calcular la proporción de etileno necesaria en un copolímero al azar polietileno-co-propileno (no cristalino) para que el material posea $T_g = -50$ °C, conociendo las T_gs de los homopolímeros: T_g(PE) $= -120$ °C, T_g(PP) $= -19$ °C. Sustituyendo en la ecuación de Fox (Ecuación 10.18): $T_g = (-50 + 273{,}15)$, $T_{g1} = (-120 + 273{,}15)$, $T_{g2} = (-19 + 273{,}15)$, $w_2 = 1 - w_1$, siendo w_1 la fracción en peso de etileno, se obtiene $w_1 = 0{,}21$. El copolímero debe tener 21 % en peso de unidades monoméricas etileno (—CH_2—CH_2—) y 79 % en peso de unidades propileno (—CH_2—$CH(CH_3)$—).

10.6.2. Estado cristalino en polímeros

Bajo condiciones adecuadas algunos polímeros al ser enfriados desde el fundido pueden formar estructuras cristalinas. Para ello, las cadenas deben adquirir una conformación extendida (no ovillada) que las permita empaquetarse y dar lugar al orden tridimensional cristalino. La capacidad para cristalizar de los polímeros depende de la regularidad de las cadenas y de las interacciones entre ellas. Los polímeros cristalinos típicos son aquellos que presentan una estructura química y geométrica regular. El polietileno (PE) lineal que es el polímero más sencillo y regular, es altamente cristalino (90 %), pero el polietileno ramificado presenta menor cristalinidad (50 %). De la misma forma la copolimerización limita la cristalinidad, así mientras que el PE lineal y el polipropileno (PP) isotáctico son muy cristalinos, los copolímeros al azar polietileno-co-propileno no presentan cristalinidad. Uno de los factores que determina la cristalinidad de los polímeros vinílicos $(CH_2—CHR—)_n$ es la estereorregularidad. Los polímeros isotácticos y sindiotácticos son cristalinos, pero los atácticos con sustituyentes voluminosos son amorfos, así el PMMA y PS atácticos no presentan cristalinidad. Esto no es generalizable a todos los polímeros atácticos, como ejemplo de excepción la cristalinidad del alcohol polivinílico atáctico se justifica por el pequeño tamaño del grupo lateral (R≡OH) que junto con las interacciones intermoleculares ayudan al desarrollo de cristalinidad, la misma explicación justifica la cristalinidad en el poliacrilonitrilo (PAN). Finalmente, las interacciones intermoleculares por enlace de hidrógeno determinan la cristalinidad de muchos polímeros como las poliamidas.

El término semicristalino es utilizado preferentemente, pues no existen polímeros 100 % cristalinos. En los materiales poliméricos cristalinos coexisten regiones cristalinas, en las que las cadenas o parte de ellas se encuentran empaquetadas dando lugar a orden tridimensional de largo alcance, con regiones desordenadas en que las cadenas o parte de ellas muestran conformaciones típicas del estado amorfo (ovilladas). Los estudios de difracción de rayos X en polímeros cristalizados del fundido muestran zonas difusas típicas de líquidos junto con los anillos de difracción de fases cristalinas. El modelo de «micela con flecos», ilustrado en la Figura 10.20, fue inicialmente propuesto para justificar la presencia de regiones cristalinas y amorfas, y la posibilidad de que una misma cadena polimérica pertenezca a ambas zonas, parte de la cadena en conformación extendida (zonas cristalinas) y parte en conformación ovillada (zonas amorfas). Actualmente este modelo solo es aceptado para polímeros con baja cristalinidad, por ejemplo el PVC, pero sirve para ilustrar el hecho de que una misma cadena pueda pertenecer simultáneamente a zonas amorfas y cristalinas.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 400 of 503.

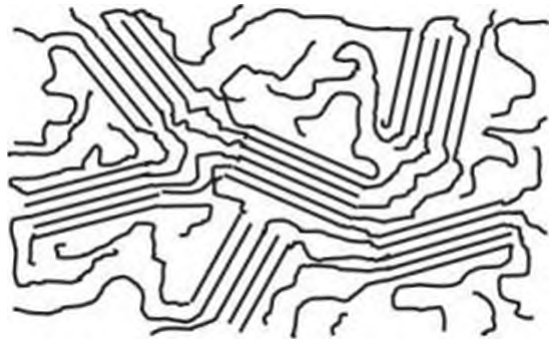


Figura 10.20. Polímero semicristalino: modelo de micela con flecos mostrando las zonas amorfas y cristalinas.

Las propiedades físicas y mecánicas del material polimérico van a depender del grado de cristalinidad, de la estructura cristalina de la morfología. La estructura cristalina se refiere a la forma en que las cadenas en conformación extendida se empaquetan para formar la estructura regular tridimensional del cristal. La morfología cristalina se refiere al tamaño y forma de los cristalitos, su distribución y su interconexión con las zonas amorfas.

10.6.2.a. Estructuras cristalinas en polímeros

Las técnicas de difracción de RX, de electrones y de neutrones, se han utilizado para determinar las estructuras cristalinas de muchos polímeros. Como en otros materiales cristalinos, el empaquetamiento de las cadenas poliméricas puede describirse utilizando las celdillas unidad de los siete sistemas cristalinos. En la celdilla unidad se ordenan los monómeros de las cadenas poliméricas y dependiendo de la complejidad del polímero decenas o cientos de átomos pueden estar situados en la celdilla unidad. Como se ha comentado las cadenas adquieren conformaciones extendidas de mínima energía, como la extendida en zig-zag o también de forma helicoidal. En una cadena aislada esta conformación queda determinada por las interacciones intramoleculares, pero en la red cristalina las interacciones intermoleculares (entre cadenas) confieren estabilidad a determinadas conformaciones. En todos los casos una misma cadena polimérica atraviesa muchas cedillas unidad. En la dirección de la cadena los átomos están enlazados covalentemente, mientras que en las direcciones transversales las interacciones son más débiles: van der Waals o enlace de hidrógeno, por lo que las unidades cristalinas son anisotrópicas. Las redes cúbicas no aparecen en polímeros.

La estructura cristalina del PE se ilustra en la Figura 10.21. Las cadenas que interaccionan por fuerzas de van der Waals, se empaquetan en celdillas ortorrómbicas de dimensiones: $a = 0{,}742$ nm, $b = 0{,}493$ nm y $c = 0{,}253$ nm, cada celdilla contiene el equivalente a dos unidades monoméricas. Aunque la estructura estable es la ortorrómbica, bajo deformaciones mecánicas evoluciona a estructuras cristalinas monoclínicas. El polimorfismo es frecuente en los polímeros, el politetrafluór etileno, Teflón® $(—CF_2—CF_2—)_n$ cristaliza en el sistema triclínico a bajas temperaturas y en el sistema hexagonal por encima de 19 °C. En este polímero, debido al tamaño de los átomos de flúor, la conformación en zig-zag se gira dando lugar a conformaciones helicoidales. A baja temperatura se forman hélices 13/1 (13 unidades monoméricas por vuelta de hélice) y a altas temperaturas hélices 15/1 (15 unidades monoméricas por vuelta de hélice). La transformación de una a otra implica un cambio de volumen del 1 %. Este cambio de volumen convierte a este polímero de alta resistencia térmica en inapropiado para fabricar piezas que requieran alta estabilidad dimensional.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 401 of 503.

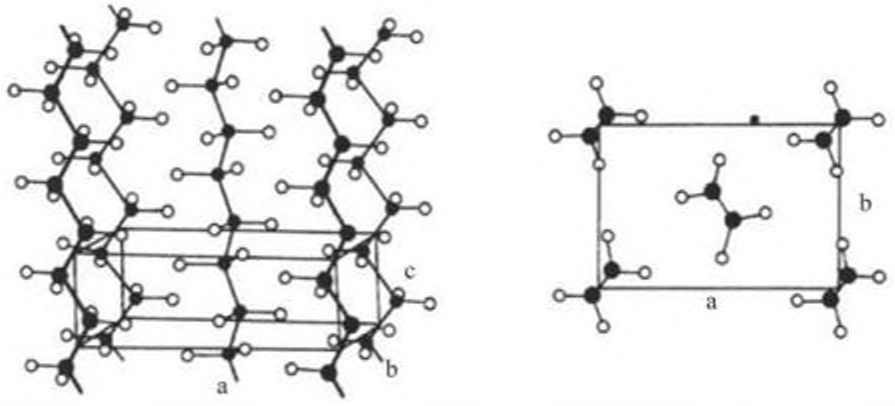


Figura 10.21. Estructura cristalina ortorrómbica de polietileno. Los círculos negros representan átomos de carbono y los círculos blancos átomos de hidrógeno.

Los polímeros isotácticos cristalizan en conformaciones helicoidales que facilitan la disposición espacial de los sustituyentes. La Figura 10.22 muestra las hélices 3/1 del polipropileno y poliestireno isotácticos. En las poliamidas las interacciones intermoleculares de enlace de hidrógeno determinan la conformación y empaquetamiento molecular, las cadenas adoptan conformaciones extendidas en zigzag que facilitan las interacciones intermoleculares. Se empaquetan en láminas como se muestra en la Figura 10.23.

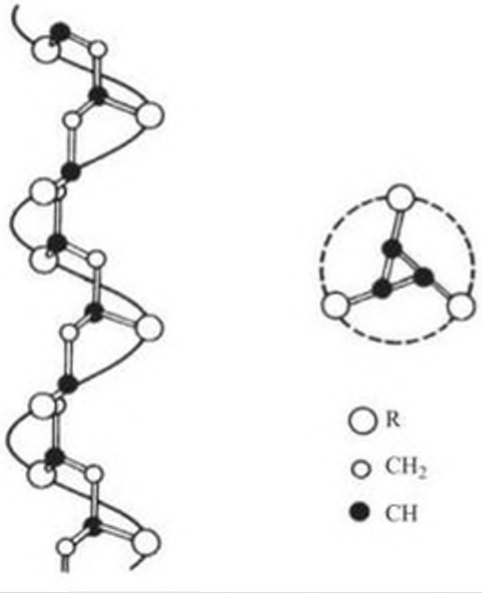


Figura 10.22. Conformaciones en hélice del poliestireno (R═C_6H_5) y del polipropileno (R═CH_3) isotácticos.

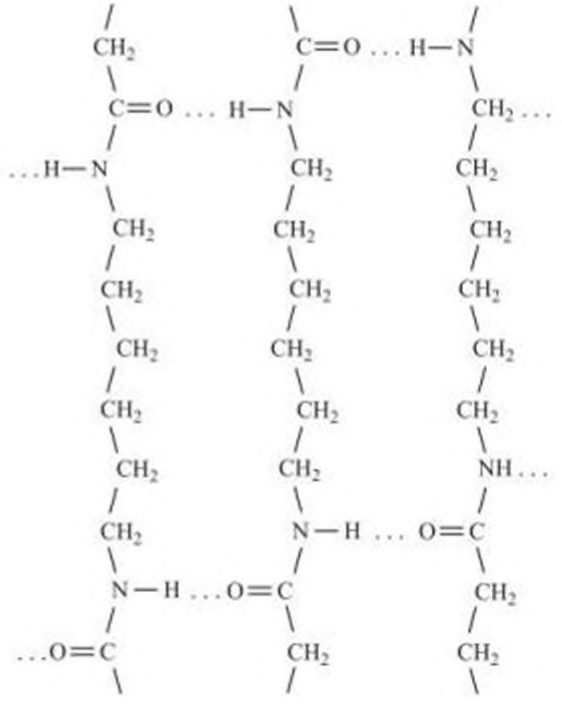


Figura 10.23. Conformaciones extendidas en zigzag del nailon 6.6.

10.6.2.b. Morfología cristalina en polímeros

La morfología cristalina se refiere a la descripción de la forma y tamaño de los cristalitos, cómo están organizados y su interconexión con la fase amorfa. Los polímeros pueden ser cristalizados desde disoluciones o desde el fundido. Desde disoluciones se pueden obtener monocristales, con forma de laminita plana (espesor 10 nm, y longitud varias micras). Los monocristales, aunque no tienen interés tecnológico, han servido para determinar cómo se ordenan las cadenas poliméricas en los cristalitos. Se ha comprobado que las cadenas se sitúan perpendiculares a las caras de la laminita formando sucesivos pliegues que determinan el espesor de la misma (Figura 10.24). La cristalización a partir de disoluciones concentradas produce estructuras más complejas debido al enmarañamiento de las cadenas.

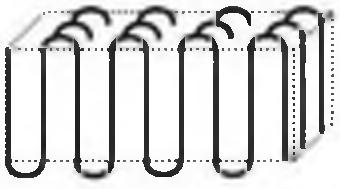


Figura 10.24. Cadenas plegadas formando una laminita cristalina.

Cuando los polímeros son cristalizados desde el fundido, las laminitas cristalinas se organizan formando estructuras esféricas denominadas esferulitas. En la Figura 10.25 se esquematiza una esferulita. En la esferulita, el polímero cristaliza en laminitas quedando las cadenas poliméricas perpendiculares a la dirección radial. El carácter anisotrópico de las esferulitas se refleja en la aparición de una sombra con forma de cruz de Malta cuando se observan con microscopios de luz polarizada. Las laminitas de una esferulita no son independientes, algunas cadenas poliméricas pasan de unas laminitas a otras manteniéndolas unidas, además diferentes esferulitas quedan unidas por cadenas que cristalizan formando parte de más de una esferulita. El polímero que queda entre las laminitas de la esferulita y entre esferulitas está desordenado, es decir, en estado amorfo. Solo en las etapas iniciales las esferulitas tienen formas perfectamente esféricas, cuando la cristalización progresa las esferulitas chocan entre sí perdiendo la forma esférica (Figura 10.26).

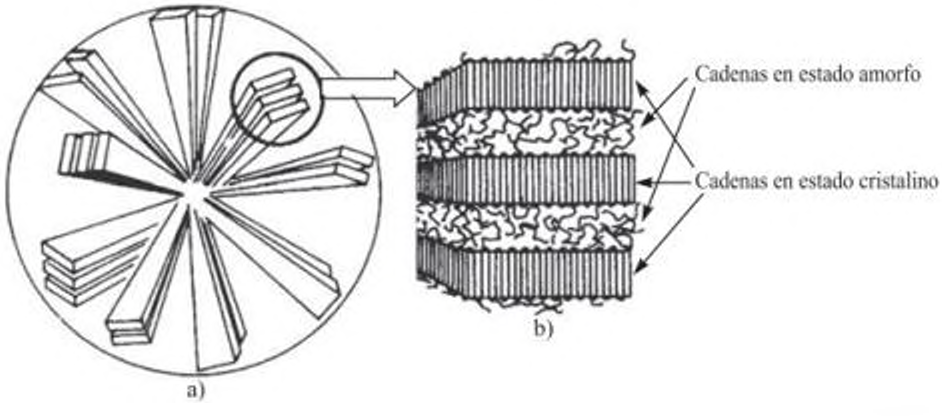


Figura 10.25. Representación esquemática de una esferulita; a) cadenas poliméricas formando laminitas cristalinas; b) polímero amorfo.

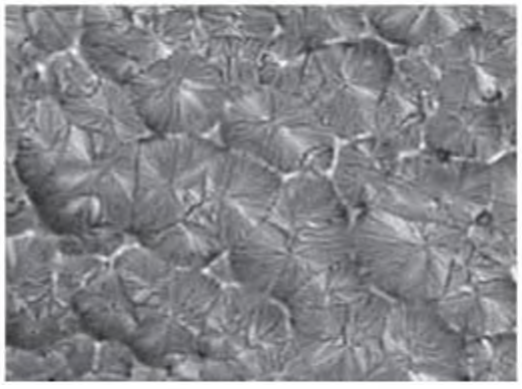


Figura 10.26. Micrografía óptica de un poliéster (poli-ε-caprolactona (—$(CH_2)_4$—O—CO—$)_n$). Esferulitas.

El número y tamaño de las esferulitas depende de la temperatura de cristalización, T_c, cuanto menor es T_c mayor número de esferulitas se nuclean y menor será el tamaño final alcanzado. El tamaño de las esferulitas influye en las propiedades mecánicas, cuanto más grandes son, más frágil es el material. Cuando el tamaño de las esferulitas llega a ser del orden de la longitud de onda visible, estas dispersan la luz y el polímero cristalino presenta un aspecto turbio, no transparente.

La morfología de esferulitas la presentan los polímeros cristalizados en condiciones estáticas, sin tensiones. Los polímeros cristalizados bajo tensión desarrollan morfologías diferentes de la esferulita. La cristalización bajo tensión tiene una gran importancia tecnológica, pues es la que tiene lugar en los polímeros que son procesados en forma de fibras (poliésteres, poliamidas, polímeros acrílicos). Para obtener fibras poliméricas, se hace pasar al polímero fundido o una disolución del mismo a través de una lámina con orificios muy finos denominada hilera, se forman hilos que son solidificados por enfriamiento o evaporación del disolvente, y finalmente son sometidos a un estiramiento unidireccional como se ilustra en la Figura 10.27. En este proceso el polímero se convierte en una fibra

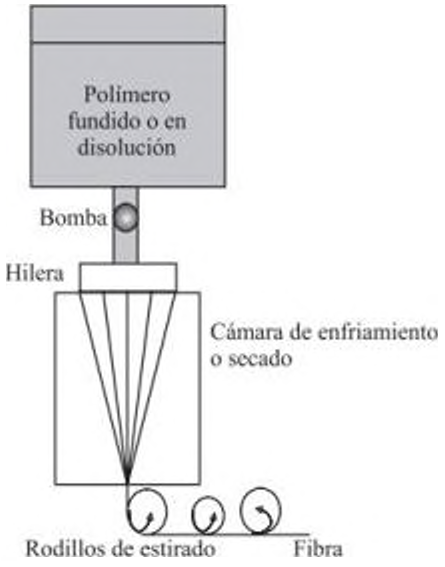


Figura 10.27. Obtención de fibras: hilado y estiramiento uniaxial.

cristalina en la que las cadenas poliméricas quedan preferentemente orientadas en la dirección de estiramiento como se ilustra en la Figura 10.28. Donde pueden apreciarse las zonas cristalinas con cadenas plegadas y las zonas amorfas de cadenas estiradas en la dirección del eje de la fibra. Con el estiramiento uniaxial la cristalinidad (porcentaje de polímero cristalino en la muestra) aumenta significativamente, así como el módulo elástico y la resistencia en la dirección longitudinal de la fibra (Apartado 10.8.3).

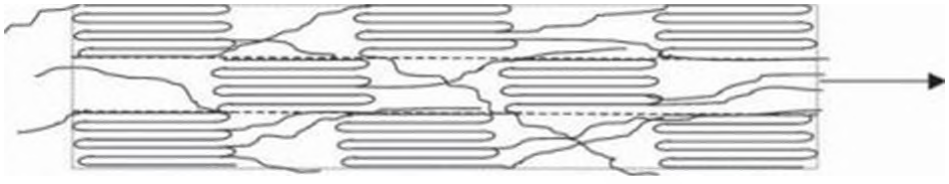


Figura 10.28. Orientación de las cadenas en una fibra. Zonas cristalinas: cadenas plegadas y zonas amorfas: cadenas estiradas en la dirección del eje de la fibra.

La cristalinidad confiere a los polímeros propiedades ventajosas, en especial en cuanto a la resistencia a la fluencia, resistencia mecánica y resistencia a los disolventes, esto determina su selección y preferencia respecto a los polímeros amorfos para determinadas aplicaciones, particularmente como polímeros de ingeniería, es decir, que pueden soportar las cargas en un amplio rango de temperaturas y en diferentes entornos, durante un tiempo prolongado (vida de servicio). Con polímeros cristalinos se fabrican fibras textiles como las de poliéster y poliamidas (nailones), fibras de alta resistencia como las de poliaramidas (Kevlar®) y de polietileno (Spectra®). Los poliésteres, poliamidas y el poli(óxido de metileno) ($(—CH_2—O)_n—$), son polímeros cristalinos clasificados como polímeros de ingeniería y son utilizados para fabricar piezas que requieren estabilidad dimensional hasta al menos 100 °C.

10.6.2.c. Grado de cristalinidad

El grado de cristalinidad, x_c, indica la proporción de polímero en estado cristalino que hay en una muestra. Esta magnitud tiene una gran importancia práctica pues las propiedades mecánicas del material dependen en gran parte de la cristalinidad (Apartado 10.8). El grado de cristalinidad se puede determinar mediante diferentes técnicas como: difracción de rayos X, calorimetría diferencial de barrido y espectroscopia infrarroja. El método más sencillo para determinar x_c es a través de la medida de densidades. Como consecuencia del orden y empaquetamiento de las cadenas poliméricas, las zonas cristalinas de los polímeros son más densas que las amorfas; por ello es posible estimar el grado de cristalinidad de la muestra midiendo su densidad, ρ, y conociendo las densidades del polímero totalmente amorfo, ρ_a, y la densidad teórica del polímero 100 % cristalino, ρ_c.

Una muestra semicristalina de masa m, estará constituida por parte amorfa y parte cristalina. El grado de cristalinidad se define como la fracción de masa cristalina:

$$x_c = \frac{m_c}{m_c + m_a} \tag{10.19}$$

donde m_c y m_a son las masas de material amorfo y cristalino, siendo la masa total $m = m_c + m_a$. El volumen específico de la muestra, v, será la suma de los volúmenes ocupados por material amorfo y cristalino:

$$v = v_c x_c + v_a(1 - x_c) \tag{10.20}$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 405 of 503.

donde v_a y v_c son los volúmenes específicos del polímero totalmente amorfo y del polímero hipotético 100 % cristalino, despejando en la Ecuación 10.20:

$$x_c = \frac{v_a - v}{v_a - v_c} \tag{10.21}$$

Si ρ, ρ_a y ρ_c son las densidades de la muestra semicristalina, del polímero totalmente amorfo y del polímero hipotético 100 % cristalino, es decir: $\rho = 1/v$, $\rho_a = 1/v_a$ y $\rho_c = 1/v_c$, sustituyendo en la Ecuación 10.21 se obtiene:

$$x_c = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)} \tag{10.22}$$

La cristalinidad se suele dar en % ($x_c \cdot 100$). Este es un método muy sencillo para determinar x_c, pues solo es necesario medir la densidad de la muestra, ρ, y conocer las densidades del polímero totalmente amorfo, ρ_a, y la densidad teórica del polímero 100 % cristalino, ρ_c. La densidad del material amorfo, ρ_a, bien se mide directamente consiguiendo polímero totalmente amorfo, o bien, en el caso de polímeros que son muy cristalinos, difíciles de conseguir totalmente amorfos, se calcula extrapolando la densidad del polímero fundido. El valor de ρ_c se calcula a partir de datos cristalográficos como masa/volumen de la celdilla unidad.

Por ejemplo, se puede calcular la densidad del PVC sindiotáctico 100 % cristalino sabiendo que cristaliza en el sistema ortorrómbico, con parámetros de red: $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ y $a = 1{,}040$ nm, $b = 0{,}530$ nm y $c = 0{,}510$ nm y que cada celdilla unidad contiene cuatro unidades monoméricas. La unidad monomérica es: —CH_2—CHCl— y la masa de la unidad monomérica: $M_0 = 62{,}5$ g/mol, por lo tanto:

Masa en la celdilla unidad:

$$m = \left(\frac{4 \cdot 62{,}5}{6{,}022 \cdot 10^{23}}\right) = 4{,}15 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

Volumen de la celdilla unidad:

$$V = (1{,}04 \cdot 10^{-7} \cdot 0{,}530 \cdot 10^{-7} \cdot 0{,}510 \cdot 10^{-7}) = 2{,}811 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$$

Densidad PVC 100 % cristalino:

$$\rho_c = \frac{m}{V} = 1{,}48 \text{ g/cm}^3$$

Si la densidad del PVC amorfo es: $\rho_a = 1{,}37$ g/cm^3, se puede calcular el porcentaje de cristalinidad en una muestra de PVC cuya densidad es $\rho = 1{,}40$ g/cm^3. Aplicando la Ecuación 10.22 se obtiene: $x_c = 0{,}29$, es decir, el 29 % de la masa de la muestra es cristalina y el 71 % de la masa es polímero amorfo.

El grado de cristalinidad depende, no solo de las características estructurales de la cadena (regularidad, interacciones intermoleculares), sino que también depende de la velocidad de enfriamiento utilizada en el proceso de solidificación. Al enfriar el fundido, el medio se hace progresivamente más viscoso y las cadenas enmarañadas deben tener suficiente tiempo para moverse, tomar la conformación extendida y alinearse en estado cristalino. Para cristalizaciones isotermas a T_c, la máxima velocidad de cristalización se alcanza para $T_c \sim T_m - 50$ °C, siendo T_m la temperatura de fusión del polímero, y consecuentemente cristalizando a dicha temperatura se obtienen los mayores grados de cristalinidad.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 406 of 503.

10.6.3. Transiciones térmicas: T_g y T_m

La transición vítrea estudiada en el Apartado 10.6.1 como transición entre el sólido amorfo y el estado líquido, también se da en la parte de material amorfo de los polímeros semicristalinos, éstos presentan dos transiciones térmicas: la fusión, T_m, de las zonas cristalinas y la T_g de las zonas amorfas. En estos polímeros a temperaturas superiores a T_g y menores que T_m el material mantiene la integridad estructural. Las cadenas como hemos visto atraviesan zonas cristalinas y amorfas, las zonas cristalinas mantienen la rigidez del sólido, mientras que la movilidad de las zonas amorfas le dan plasticidad y tenacidad.

La fusión representa la destrucción del orden cristalino (estructura y morfología) y se manifiesta por cambios discontinuos en el volumen y la entalpía. La fusión de los polímeros presenta ciertas características que la distingue de la fusión de compuestos moleculares pequeños. En primer lugar la fusión de los polímeros no ocurre a una única temperatura, sino que se produce en un intervalo de temperaturas que depende del tipo de muestra (masa molecular, polidispersidad, ramificaciones). Las laminitas cristalinas de diferentes tamaños presentes en las muestras funden a distintas temperaturas. Cuanto más grandes y perfectos sean los cristalitos formados mayor será la T_m. En la Figura 10.29 se muestra la variación del volumen específico con la temperatura para una muestra de polietileno lineal y otra de polietileno ramificado. El intervalo de fusión es mucho más estrecho en la muestra de PE lineal que en la del ramificado. Se ha de recordar que en la fusión de sustancias no poliméricas el volumen presenta una discontinuidad, estando en equilibrio a la temperatura de fusión dos fases, sólida y líquida, con distinto volumen específico. Las ramificaciones no solo disminuyen el grado de cristalinidad, sino que hacen que los cristalitos formados sean más imperfectos y que su T_m sea más baja y el intervalo de fusión más amplio.

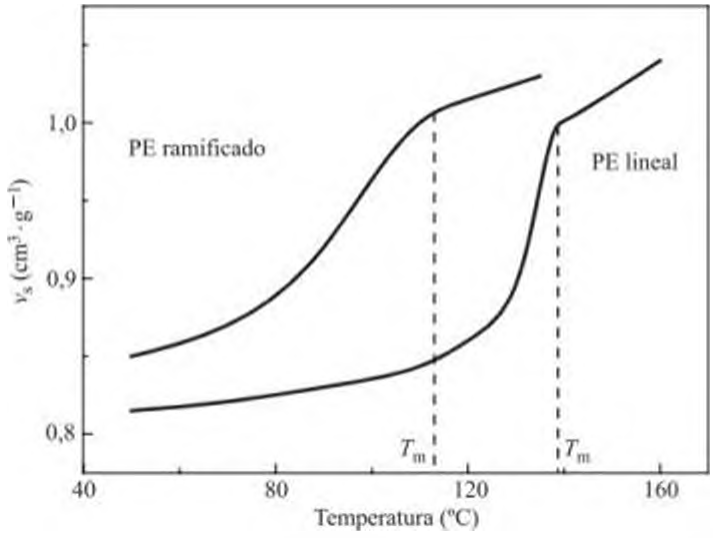


Figura 10.29. Variación del volumen específico con la temperatura para polietileno lineal y ramificado.

La segunda característica es que la temperatura de fusión depende de la historia térmica de la muestra, en particular de la temperatura de cristalización, T_c. Cuanto más próxima esté T_c a la temperatura de fusión, más perfectos son los cristales formados y mayor será su temperatura de fusión. El valor de T_m que correspondería a cristales perfectos de infinito tamaño se denomina temperatura de fusión de equilibrio termodinámico, T_m^0, pues se refiere al equilibrio de fusión de la fase más estable

(polímero ideal totalmente cristalino con todas las cadenas en conformación totalmente extendida). T_m^0 se obtiene extrapolando hasta $T_m = T_c$ los valores de T_m obtenidos para muestras cristalizadas a diferentes T_c. En el equilibrio de fusión se cumple: $\Delta G_m = 0 = \Delta H_m - T_m^0 \Delta S_m$, siendo ΔG_m, ΔH_m y ΔS_m la energía libre de Gibbs, la entalpía y la entropía de fusión respectivamente, de donde se tiene la relación entre T_m^0 y la entalpía y la entropía de fusión: $T_m^0 = \Delta H_m / \Delta S_m$. Cuanto más fuertes son las interacciones entre cadenas (por ejemplo en las poliamidas) mayor será ΔH_m y mayor la temperatura de fusión. Pero la temperatura de fusión dependerá también de la flexibilidad de las cadenas. Cuanto mayor es la flexibilidad de las cadenas mayor es la entropía conformacional (número de conformaciones accesibles en el fundido) y mayor será ΔS_m por lo que la temperatura de fusión de polímeros flexibles será menor que la de polímeros rígidos con similares interacciones. Las poliamidas alifáticas (nailones) son polímeros flexibles con valores de T_m en torno a 200-300 °C mientras que las poliaramidas (poliamidas aromáticas) como el Kevlar®, con cadenas muy rígidas por la presencia de anillos aromáticos, llegan a 500 °C sin fundir y finalmente, a mayores temperaturas, se degradan rompiendo enlaces químicos sin haber fundido.

La temperatura de fusión de los polímeros también se afecta por la presencia de disolventes que dan lugar a descensos de la temperatura de fusión. El descenso de la temperatura de fusión del polímero es tanto mayor cuanto más intensas son las interacciones polímero-disolvente. Un ejemplo típico son las poliamidas que absorben humedad y disminuyen su T_m. Ambas temperaturas, T_g y T_m, dependen de los mismos factores estructurales, por ello existe una correlación entre ambas transiciones. Para la mayoría de los polímeros se cumple $T_g = zT_m$ (en Kelvin) quedando z comprendida entre 0,5 y 0,8.

En las Figuras 10.19 y 10.29 se ha ilustrado cómo es posible detectar las transiciones térmicas T_g y T_m mediante la medida del volumen específico, v_s. Un polímero semicristalino presenta el comportamiento v_s-temperatura ilustrado en la Figura 10.30, un cambio de pendiente ($\alpha_L > \alpha_S$) en la T_g y un gran salto en T_m. A temperaturas $T < T_g$ el material polimérico semicristalino está formado por parte amorfa o vítrea y parte cristalina, al sobrepasar la transición vítrea la parte amorfa adquiere movilidad, pero la parte cristalina no se modifica, a $T = T_m$ se funden los cristales y la muestra se transforma en líquido.

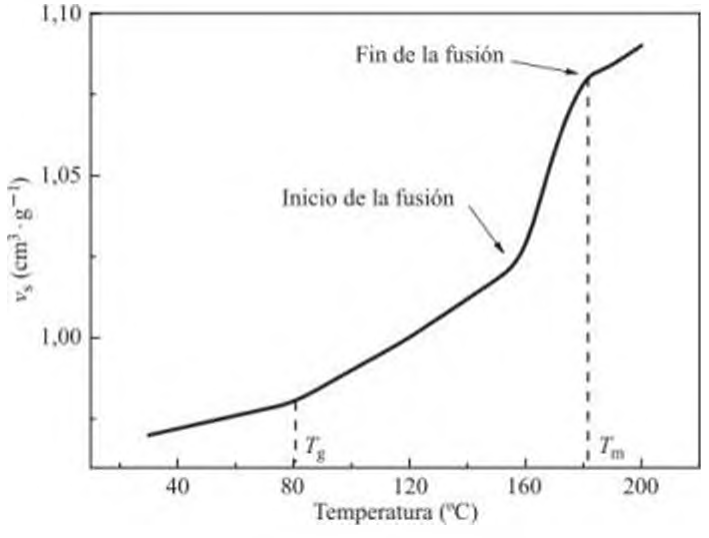


Figura 10.30. Variación del volumen específico con la temperatura para un polímero semicristalino: $T_g = 80$ °C y $T_m = 180$ °C.

La determinación de estas transiciones es imprescindible en la caracterización, selección y control de los materiales poliméricos. Cuando se determinan mediante medidas de volumen específico, el proceso es excesivamente lento, pues es necesario medir el volumen específico a cada temperatura. Se han desarrollado métodos dinámicos que permiten determinaciones rápidas de T_g y T_m. La técnica más utilizada es la calorimetría diferencial de barrido (DSC). El calorímetro tiene dos pequeños recipientes de platino, uno contiene una masa pequeña (5-20 mg) de la muestra de polímero dentro de una cápsula de aluminio y el otro contiene una cápsula idéntica, pero vacía que es la referencia, como se ilustra en la Figura 10.31. El calorímetro mide la diferencia de energía que se ha de suministrar a las cápsulas para mantenerlas a igual temperatura durante un barrido en temperatura a velocidad constante (usualmente 10 °C/min). Se obtienen termogramas como el de la Figura 10.32, donde se representa el flujo de energía, frente a la temperatura de la muestra en cada instante. Las T_gs son detectadas como saltos, que corresponden al cambio en la capacidad calorífica al pasar de sólido vítreo al estado líquido-gomoso. Las fusiones aparecen como picos endotérmicos, cuyo máximo se toma como T_m y su área permite obtener el calor de fusión. Esta técnica también se utiliza para determinar calores de reacción (Apartado 10.7).

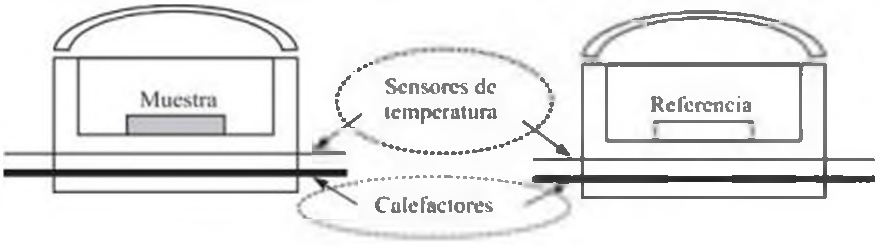


Figura 10.31. Célula de medida de un calorímetro diferencial de barrido, DSC.

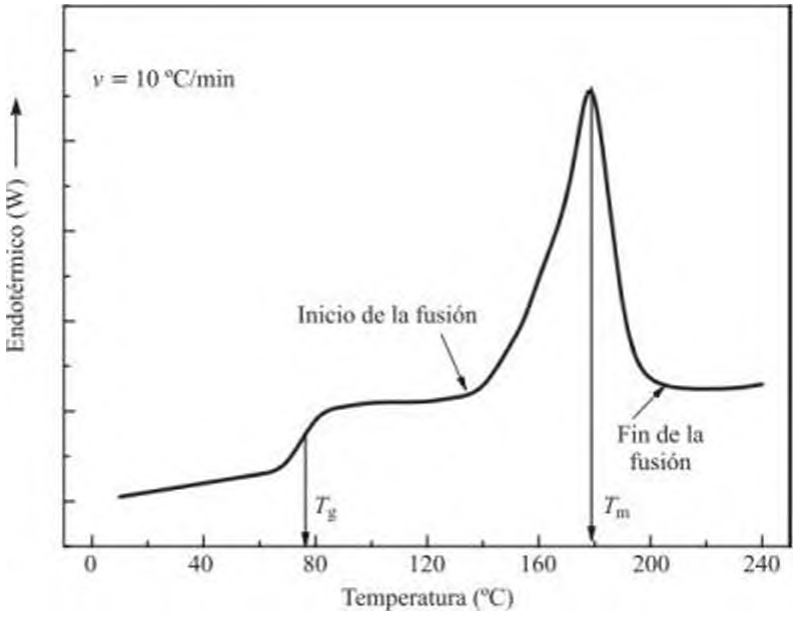


Figura 10.32. Termograma de DSC de un polímero semicristalino de T_g = 78 °C y T_m = 180 °C.

10.6.4. Carácter amorfo y cristalino de los termoplásticos de uso general y de ingeniería

En la Tabla 10.5 se especifica el carácter amorfo y cristalino de los principales termoplásticos de uso general y de ingeniería, indicando en su caso el grado de cristalinidad habitual. Sus respectivas fórmulas químicas se pueden ver en las Tablas 10.1, 10.2, 10.3. Conviene recordar que se clasifican como polímeros de ingeniería, aquellos polímeros que pueden soportar las cargas en un amplio rango de temperaturas y en diferentes entornos, durante un tiempo prolongado (vida de servicio). La mayoría de los termoplásticos de ingeniería son polímeros cristalinos, pero también entran en esta categoría polímeros amorfos de alta temperatura de transición vítrea.

Tabla 10.5. Carácter cristalino y amorfo de algunos termoplásticos.

Termoplásticos de uso general	
Polietileno (PE) cristalino	PE de baja densidad, LDPE, (x_c = 50-70 %) PE de alta densidad, HDPE, (x_c = 80-95 %)
Polipropileno (PP)	Cristalino (x_c = 80 %)
Poliestireno (PS)	Amorfo (atáctico)
Poli(cloruro de vinilo) (PVC)	Baja cristalinidad
Termoplásticos de ingeniería	
Poliésteres (PET, PBT)	Cristalinos (x_c = 0-40 %, fibras)
Poliamidas (nailones)	Cristalinos (x_c = 0-60 %, fibras)
Poli(óxido de metileno) (POM)	Muy cristalino (x_c = 80 %)
Poli(sulfuro de fenileno) (PPS)	Muy cristalino (—C_6H_4—S—)
Policarbonato (PC)	Amorfo
Poli(óxido de fenileno) (PPO)	Amorfo (—$C_6H_2(CH_3)_2$—O—)
Polisulfonas (PPF)	Amorfo (—O—C_6H_4—SO_2—C_6H_4—)

En la Tabla 10.6 se dan los correspondientes valores de las temperaturas de transición vítrea y, en el caso de ser cristalinos, la temperatura de fusión.

Tabla 10.6. Temperaturas de transición vítrea y de fusión de termoplásticos.

Polímero	T_g (°C)	T_m (°C)
Polietileno (PE)	−120 a −90	100; 130
Polipropileno (PP)	−19	175
Poliestireno (PS)	100	Amorfo
Poli(cloruro de vinilo) (PVC)	80	170 baja cristalinidad

(Continúa)

http://fullengineeringbook.blogspot.com 410 of 503.

Tabla 10.6. *(Continuación).*

Polímero	T_g (°C)	T_m (°C)
Poliésteres		
PET	70	270
PBT	40	224
Poliamidas (nailon 6.6)	50	265
Poli(óxido de metileno) (POM)	−85	195
Policarbonato (PC)	150	Amorfo
Poli(óxido de fenileno) (PPO)	210	Amorfo
Poli(sulfuro de fenileno) (PPS)	195	290
Polisulfonas (PPF)	190	Amorfo

10.7. Polímeros reticulados: termoestables

Los polímeros reticulados de alta temperatura de transición vítrea, denominados en inglés «*thermosetting polymers*» o «*thermosets*», son sólidos amorfos que no llegan a fluir por mucho que se aumente la temperatura, su estructura reticulada es el origen de este comportamiento. Además son insolubles, pues aún eligiendo disolventes que interaccionen favorablemente con el polímero, el único efecto que se puede observar es una pequeña absorción de las moléculas de disolvente en la estructura reticulada. A la hora de nombrar este tipo de materiales se han utilizado diferentes traducciones del término «*thermosetting*». Se les denomina polímeros termoendurecibles, porque en muchos casos para alcanzar la estructura reticulada se parte de reactivos que reaccionan a temperaturas altas dando lugar al polímero sólido, infusible e insoluble. Una traducción más académica, pero poco utilizada, es la de termofijos indicando que no fluyen por efecto del calor, en contraposición con los termoplásticos que llegan a fluir por efecto del calor. La denominación termoestable es la preferida en aplicaciones tecnológicas, sin embargo, aunque estos polímeros poseen alta T_g, acaban degradándose por efecto del calor. En general los polímeros termoestables poseen buena estabilidad dimensional y estabilidad térmica, alta resistencia química y buenas propiedades eléctricas.

La reacción de reticulación se denomina también reacción de curado. La funcionalidad de una molécula es el número de grupos reactivos que posee, y evidentemente al menos uno de los monómeros debe tener funcionalidad ≥ 3 para originar un polímero reticulado. Si el proceso se realiza de forma adecuada, el material resultante presentará una estructura altamente reticulada, será una red tridimensional de enlaces covalentes. El material se obtiene ya conformado, es decir, una vez obtenido no se le puede cambiar de forma. Estos polímeros se parecen a los elastómeros en que el flujo también queda impedido por las reticulaciones, aunque en los elastómeros el grado de reticulación es bajo (no superando el 10 %), pero difieren de los elastómeros en que los termoestables tienen temperaturas de transición vítrea superior a la ambiental, mientras que los elastómeros presentan T_gs muy inferiores a la temperatura ambiente. El componente principal de un polímero termoestable es la resina base o pre-polímero que es la que da nombre al producto, por ejemplo: epoxi, poliéster, fenólica..., el otro componente imprescindible es el agente de curado o de reticulación también llamado endurecedor que debe ser seleccionado de forma apropiada para cada resina, además se suelen añadir catalizadores para acelerar la reacción de curado.

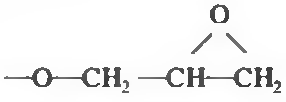
http://fullengineeringbook.blogspot.com 411 of 503.

10.7.1. Termoestables: epoxi, de poliéster insaturado y fenólicos

10.7.1.a. Termoestables epoxi

Los polímeros epoxi o epoxídicos son ampliamente utilizados como adhesivos y como matrices de materiales compuestos. El aumento del uso de materiales compuestos reforzados con fibras para aplicaciones estructurales, especialmente cuando el ahorro de peso es importante, ha provocado un aumento en la producción de polímeros epoxi. Se denominan resinas epoxi o epoxídicas tanto a los pre-polímeros formados por cadenas cortas que contienen grupos epoxi, como a los polímeros reticulados que se forman en el curado, es decir, al material termoestable.

Las resinas epoxi no reticuladas (pre-polímero) son moléculas que contienen grupos epoxi (también llamado oxirano), que es un éter cíclico de tres átomos: C, C, O. La mayoría de las resinas epoxi llevan grupos terminales del tipo glicidiléter:



En la Figura 10.33 se ilustra el pre-polímero epoxi más utilizado, para $n = 0$ es el diglicidil éter del bisfenol A (DGEBA), aunque esta denominación se usa de forma general cuando $n < 1$. Las resinas comerciales suelen estar constituidas mayoritariamente por DGEBA y tienen $T_g \sim -20$ °C. Otras resinas epoxi de mayor funcionalidad (número de grupos epoxi en la molécula) han sido desarrolladas para obtener termoestables con mayor densidad de entrecruzamiento y mayor T_g.

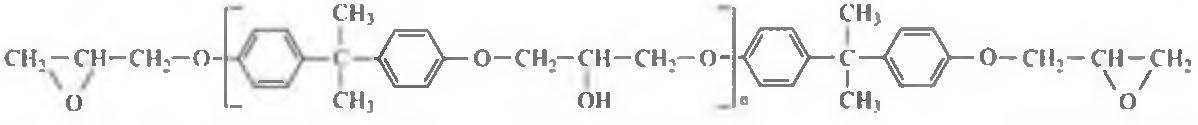


Figura 10.33. Pre-polímero epoxi bifuncional. Si $n < 1$ se denomina DGEBA.

El proceso de curado consiste en la reacción del pre-polímero epoxi con un agente de reticulación o curado, para producir el polímero reticulado infusible e insoluble. Los agentes de curado más comunes son diaminas. Los hidrógenos de las aminas reaccionan con el grupo epoxi. En la Figura 10.34 se muestra cómo procede la reacción de reticulación con una diamina, que es un agente de curado tetrafuncional (posee cuatro hidrógenos reactivos), cada hidrógeno reacciona con un grupo epoxi. Es importante resaltar que en la reacción no se originan subproductos volátiles. El desprendimiento de productos volátiles es indeseable en cualquier proceso de curado, ya que los productos volátiles originan poros en el material, que actuarán como concentradores de tensiones facilitando la propagación de grietas.

Dependiendo del agente de curado, la reacción puede producirse a temperatura ambiente o a altas temperaturas. Para curados a temperatura ambiente, los agentes más utilizados son poliaminas alifáticas. En estos casos, necesariamente, el producto comercial es suministrado en dos recipientes separados: uno contiene la resina epoxi y el otro contiene el endurecedor, y serán mezclados en el momento de su utilización. Cuando se desea obtener un material reticulado de alta T_g el curado se realiza a altas temperaturas empleando como endurecedores diaminas aromáticas, por ejemplo diamino difenil metano (DDM): $H_2N—(C_6H_4)—CH_2—(C_6H_4)—NH_2$ (DDM) que reacciona a 120-180 °C y diamino difenil sulfona (DDS): $H_2N—(C_6H_4)—SO_2—(C_6H_4)—NH_2$ que reacciona a 150-200 °C, o anhídridos de ácidos orgánicos. Cuando la reacción de reticulación tiene lugar únicamente a temperaturas altas, la resina y el endurecedor se suelen suministrar mezclados en proporciones estequiométricas.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 412 of 503.

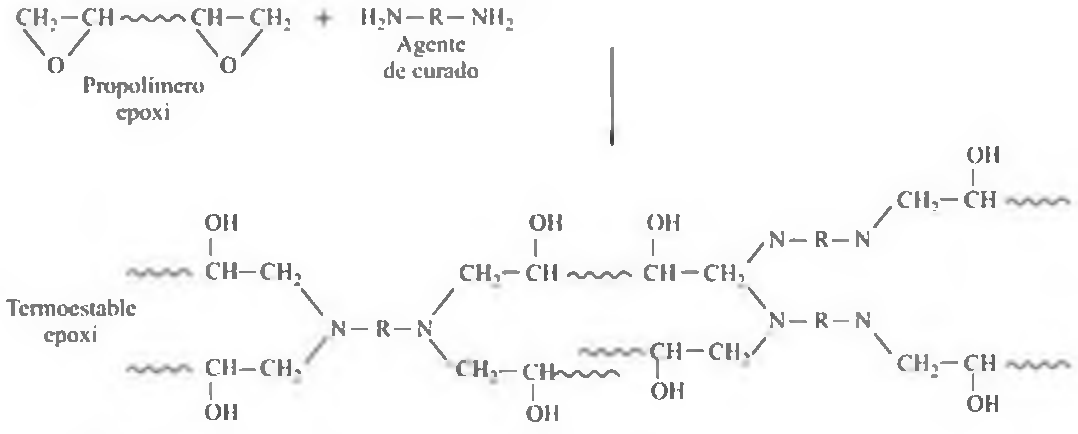


Figura 10.34. Reacción de entrecruzamiento de una resina epoxi con una diamina.

Las dos características más atractivas de las resinas epoxi, especialmente en su utilización como matrices de materiales compuestos, son que no generan productos volátiles en el proceso de curado y la baja contracción que experimenta el material durante el curado. Todos los termoestables se contraen durante el curado, ya que en el curado se sustituyen interacciones intermoleculares por enlaces químicos generando una red tridimensional de enlaces covalentes. La baja contracción en el curado hace que se puedan fabricar piezas con gran precisión dimensional y buen acabado superficial. Las resinas epoxi utilizadas como matrices de materiales compuestos para aplicaciones estructurales aeronáuticas se curan a alta presión, pues aunque las matrices epoxi no generan volátiles, en la preparación de los materiales compuestos (fibras + matriz) pueden quedar restos de los disolventes utilizados para facilitar la impregnación de las fibras por la resina. Con la aplicación de presiones ~ 8 atm se minimiza el volumen de los poros. Sus buenas propiedades mecánicas han determinado su utilización preferente frente a otras resinas termoestables en la fabricación de materiales compuestos de alta tecnología.

10.7.1.b. Termoestables de poliéster insaturado

Para obtener un termoestable de poliéster insaturado, el pre-polímero inicial es un poliéster lineal insaturado, es decir, un poliéster lineal que lleva dobles enlaces (instauraciones) en la cadena, el poliéster se entrecruza con monómeros vinílicos como el estireno ($CH_2{=}CH{-}C_6H_5$). La reacción de curado se muestra en la Figura 10.35. Generalmente se utilizan como iniciadores peróxidos orgánicos que generan radicales libres. La reacción se puede activar adicionando pequeñas cantidades de un acelerador como el naftenato de cobalto que facilita la descomposición del iniciador formando radicales libres. La reacción de curado de una resina poliéster es una reacción de entrecruzamiento por vía radical que conlleva la copolimerización entre el estireno y las moléculas de poliéster insaturado. En el proceso, el estireno actúa como agente entrecruzante entre las moléculas de poliéster polifuncionales (la funcionalidad la define el número de instauraciones). El estireno durante el curado puede polimerizar quedando las cadenas de poliéster unidas por cadenas de estireno, la longitud de las cadenas de poliestireno aumenta al aumentar la cantidad de estireno. El proceso se ilustra en la Figura 10.36 que muestra: la mezcla poliéster insaturado + estireno antes de la reacción de entrecruzamiento, y la estructura entrecruzada que se obtiene con la formación de cadenas de poliestireno sobre las insaturaciones de las cadenas de poliéster. Se utilizan relaciones poliéster insaturado/estireno que permiten obtener un material de dureza elevada y buena resistencia química.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 413 of 503.

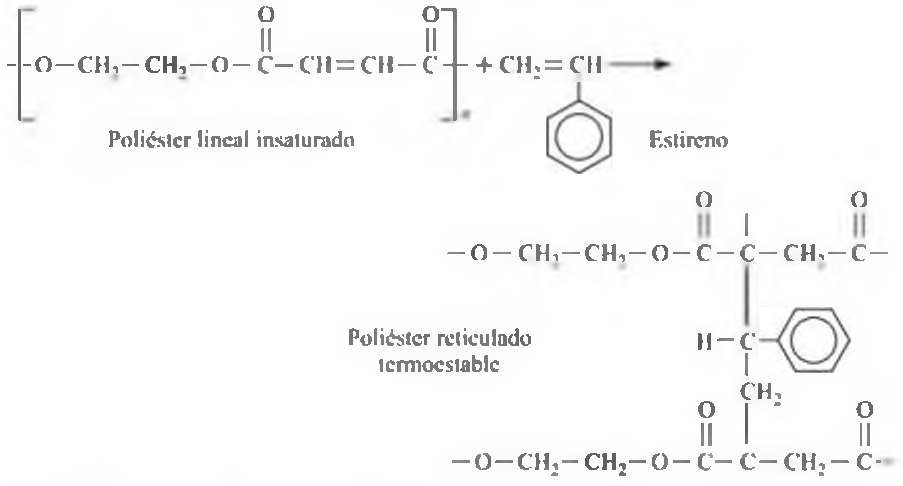


Figura 10.35. Reacción de entrecruzamiento de las resinas de poliéster insaturado.

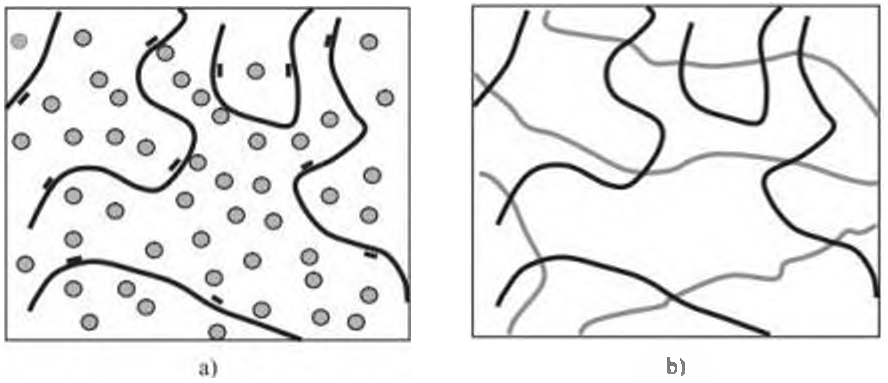


Figura 10.36. Esquema de la reticulación de un poliéster insaturado: a) mezcla inicial de cadenas de poliéster insaturado (—=—) con estireno (o), b) termoestable formado por cadenas de poliéster (—) que han quedando unidas por cadenas de poliestireno (—) después de la reacción de las insaturaciones (=).

En la formación de los termoestables de poliéster insaturado se produce una mayor contracción que en el curado de los termoestables epoxídicos. Para reducir la contracción en el curado se añaden termoplásticos tales como el poliacetato de vinilo o polimetacrilato de metilo. Durante el proceso de entrecruzamiento de la resina de poliéster se produce la separación de fases termoplástico-termoestable generando microvacíos que compensan la contracción de la resina. Otra desventaja de los termoestables de poliéster, respecto de los termoestables epoxídicos, es su menor resistencia al calor. Las principales ventajas de las resinas de poliéster son su baja viscosidad, rápido tiempo de curado y bajo costo.

10.7.1.c. Termoestables fenólicos

La reacción del fenol con el formaldehído conduce a estructuras reticuladas como la ilustrada en la Figura 10.3, en este caso es el fenol el reactivo trifuncional que da lugar al sistema reticulado. El mayor inconveniente de estos termoestables es que en las primeras etapas del proceso de curado

http://fullengineeringbook.blogspot.com 414 of 503.

se desprende agua. La mayor ventaja, debida a la presencia de anillos aromáticos, es su alta estabilidad térmica y carácter ignífugo, por ello se seleccionan para aplicaciones como el equipamiento interior de aviones.

10.7.2. Proceso de curado: gelificación y vitrificación

El proceso de obtención de polímeros termoestables, denominado curado, es un proceso complejo en el que se pueden distinguir diferentes etapas. Como se ilustra en la Figura 10.37, la reacción entre los reactivos (prepolímero y agente de reticulación) comienza con la formación de pequeñas cadenas lineales que posteriormente se convierten en cadenas ramificadas y finalmente dan lugar a estructuras reticuladas.

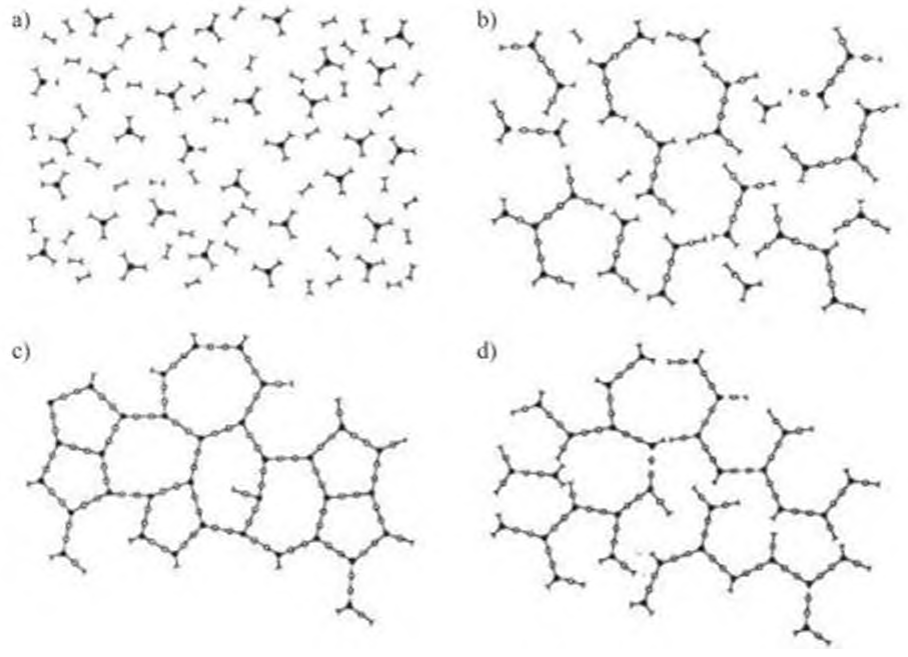


Figura 10.37. Representación en dos dimensiones del curado de termoestables. a) Monómeros o prepolímeros y agente de reticulación. b) Crecimiento y ramificación de cadenas. c) Estructura gelificada (gel) reticulación incompleta. d) Termoestable totalmente curado.

Según va avanzando la reacción, la masa molecular de las cadenas va aumentando, hasta que en un determinado momento diversas cadenas se unen formando una red de masa molecular infinita (infinita porque se extiende a todo el material) y la viscosidad tiende a infinito (se pierde la capacidad de flujo). Esta es una transformación irreversible, que se denomina gelificación: el líquido viscoso de partida se transforma en un gel elástico. La gelificación ocurre en un momento definido del curado que depende de la funcionalidad, reactividad y estequiometría de los reactivos. El grado de curado cuando se alcanza la gelificación se puede predecir a partir de la funcionalidad de los reactivos. Por ejemplo, el punto gel para una resina epoxi bifuncional (DGEBA) reticulada con una diamina tetrafuncional (cuatro hidrógenos amino), en proporciones estequiométricas se calcula que ocurrirá cuando la conversión alcanza 57,7 % (grado de curado = $x = 0{,}577$). La gelificación es característica de los termoestables y tiene gran importancia en el procesado ya que una vez alcanzada, el polímero no puede

http://fullengineeringbook.blogspot.com 415 of 503.

fluir, es decir, no es reformable. Al gelificar el producto toma la forma del molde y esa será su forma final. Se identifica como tiempo gel, el tiempo transcurrido desde el comienzo de la reacción hasta alcanzar el estado gelificado. La gelificación no detiene el proceso de curado, las reacciones químicas se siguen produciendo a la misma velocidad, aumentando la densidad de entrecruzamiento y la temperatura de transición vítrea del material.

La vitrificación es otra transformación que aparece durante el curado a diferentes tiempos dependiendo de la temperatura de curado. La vitrificación es la transformación del líquido viscoso o del gel elástico en un sólido duro y rígido (vidrio). A medida que va transcurriendo la reacción, el aumento de la masa molecular y del grado de entrecruzamiento se refleja en el aumento de la temperatura de transición vítrea del sistema reactivo. La vitrificación ocurre cuando la T_g del material que progresivamente va aumentando se iguala a la temperatura de curado, T_c. La reacción a partir de ese momento se vuelve muy lenta, pues están impedidos los procesos de difusión, la velocidad de reacción ya no depende de la reactividad de los reactivos sino que queda controlada por la difusión. En consecuencia la vitrificación supone prácticamente la parada de la reacción de curado. Sin embargo la vitrificación es una transformación reversible, es decir, calentando por encima de la T_g el sistema desvitrifica y volverían a iniciarse las reacciones.

En la Figura 10.38 se muestra la variación de la T_g con el tiempo de curado para una resina epoxi curada a 170 °C, se aprecia como la T_g va aumentando a medida que avanza la reacción, hasta alcanzar un valor constante. Junto a la curva T_g-tiempo se muestran los valores que va tomando la conversión o grado de curado, x.

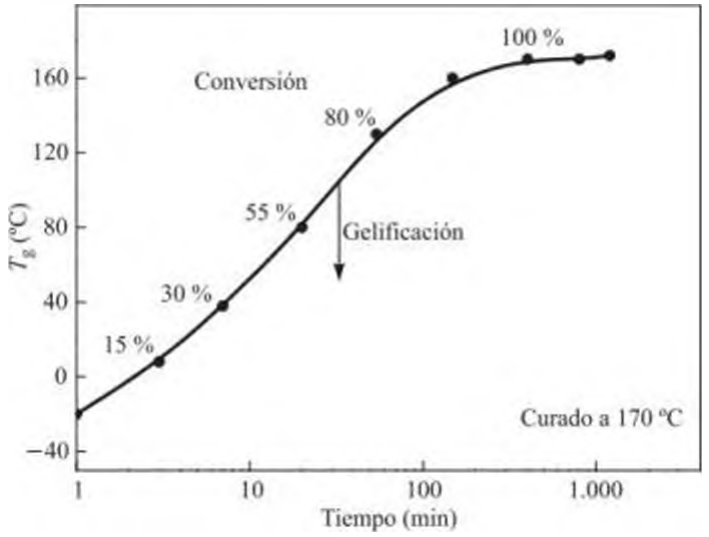


Figura 10.38. Variación de la T_g con el tiempo durante el curado isotermo de una resina epoxi curada con diamina (DGEBA + DDM). Se indica la conversión alcanzada a diversos tiempos y el punto de gelificación.

Las reacciones de curado suelen ser muy exotérmicas lo que permite estudiar el avance de la reacción midiendo el calor residual, ΔH_R, que es el calor que desprende el sistema después de haber estado reaccionando un tiempo t a una determinada temperatura. El sistema habrá alcanzado un grado de conversión, x, que se podrá calcular como:

$$x = \frac{\Delta H_T - \Delta H_R}{\Delta H_T} \tag{10.23}$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 416 of 503.

donde ΔH_T es el calor total de reacción. Si no se detecta calor residual la reacción se considera completa ($x = 1$). Estos calores de reacción se pueden determinar de forma sencilla en calorímetros diferenciales de barrido (DSC).

El caso mostrado en la Figura 10.38 corresponde a un curado realizado a una temperatura de curado suficientemente alta que permite alcanzar conversión total ($x \sim 1$). El sistema alcanza la máxima T_g ($T_g^\infty = 170$ °C) en el mismo momento en que vitrifica ($T_g = T_c$), la reacción en ese momento es total, no ha habido control difusional o lo que es lo mismo la vitrificación no ha detenido ninguna reacción. Sin embargo en curados a menor temperatura ($T_c < T_g^\infty$) la vitrificación se produce antes de haber alcanzado conversión total. El cambio de control químico a control difusional de la reacción, que se detecta por la abrupta disminución de la velocidad de reacción, ocurre cuando la T_g del sistema se iguala a T_c.

10.7.3. Diagrama temperatura-tiempo-transformación

Los diagramas temperatura-tiempo-transformación, TTT, representan los cambios fenomenológicos o transformaciones que tienen lugar durante el curado isotermo en función del tiempo de curado, en concreto, representan el momento en que se produce la vitrificación, la gelificación, la conversión total y la degradación térmica. La Figura 10.39 ilustra un diagrama TTT del curado de una resina termoestable. Las temperaturas de interés en el curado están marcadas en el diagrama:

- T_g^0: temperatura de transición vítrea del material no reticulado (sin reaccionar).
- T_g^{gel}: temperatura a la que se producen simultáneamente la gelificación y vitrificación del material.
- T_g^∞: temperatura de transición vítrea del material totalmente curado.

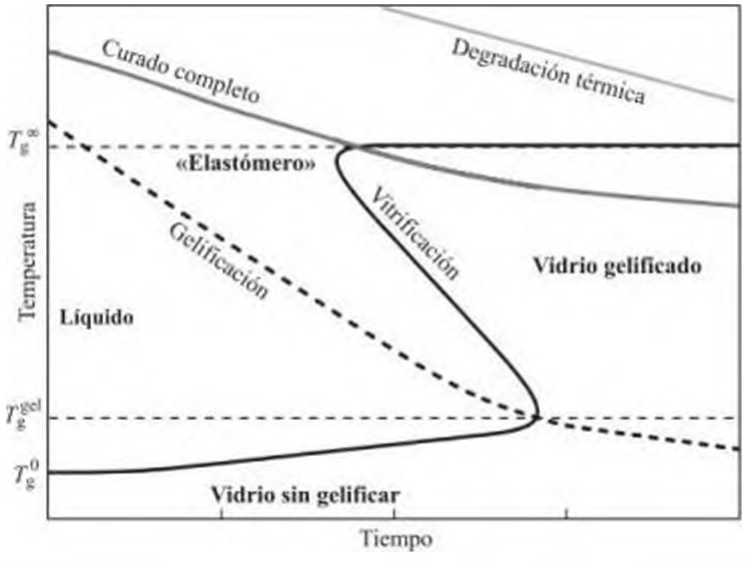


Figura 10.39. Diagrama TTT (tiempo-temperatura-transformación) para el curado de una resina termoestable.

Para construir estos diagramas se determinan los tiempos de vitrificación y gelificación en curados isotermos a diferentes temperaturas entre T_g^0 y T_g^∞. Las curvas generadas se denominan de vitrificación y gelificación respectivamente. Se representa también la curva de conversión total o curado completo, que se obtiene determinando a cada temperatura el tiempo necesario para alcanzar conversión total ($x = 1$).

http://fullengineeringbook.blogspot.com 417 of 503.

A temperaturas por debajo de T_g^0 la reacción de curado no se produce de forma significativa, pues el material está vitrificado, esta temperatura marca el límite de seguridad para el almacenamiento de los reactivos. Cuando se realiza el curado a temperaturas entre T_g^0 y T_g^{gel} la resina líquida reacciona sin llegar a gelificar, va aumentando su T_g hasta que se iguala a la temperatura de curado ($T_g = T_c$) momento en el cual se produce la vitrificación (se vuelve rígido y duro) y la reacción queda prácticamente detenida. En los curados realizados a temperaturas T_c entre T_g^{gel} y T_g^{∞}, el líquido viscoso inicial (prepolímero + agente de curado) primero gelifica dando lugar a una fase «elastomérica» (ya que su $T_g < T_c$), esta estructura reticulada crece hasta que su $T_g = T_c$ momento en que el material vitrifica (se vuelve rígido y duro) y la reacción prácticamente se detiene, en el caso en que $T_c < T_g^{\infty}$ la reacción se habrá detenido sin alcanzar la conversión total. Si $T_c = T_g^{\infty}$, en el momento en que vitrifica se alcanza el curado completo. Si $T_c > T_g^{\infty}$, la resina después de haber gelificado permanece en estado similar al elastomérico y solo al enfriar a $T < T_g$ se vuelve sólido rígido. Los protocolos de curado suelen estar formados por varias etapas de calentamiento a diferentes temperaturas, evidentemente en la última etapa se ha de alcanzar el curado completo, lo que se asegura subiendo hasta $T_c = T_g^{\infty}$.

En los curados a alta temperatura ($T_c > T_g^{\infty}$) han de evitarse largos tiempos de curado, pues pueden iniciase reacciones de degradación térmica. En algunos casos singulares, la degradación es parte del proceso tecnológico como en la preparación de materiales compuestos carbono-carbono, utilizados en los recubrimientos de las lanzaderas espaciales y en los sistemas de frenos de las aeronaves.

10.8. Propiedades mecánicas de los polímeros

El comportamiento mecánico de los materiales poliméricos es mucho más complejo que el de metales y cerámicos. El comportamiento mecánico depende del tipo de polímero, los termoplásticos, termoestables y elastómeros presentan comportamientos diferentes, además el comportamiento mecánico de los termoplásticos es diferente según sean polímeros amorfos o cristalinos. Así, a temperatura ambiente, se pueden observar una gran variedad de comportamientos: hay polímeros que se muestran como sólidos rígidos (PMMA), otros como sólidos plásticos fácilmente deformables (PVAc, PVC plastificado), otros presentan comportamiento elastomérico (caucho natural), otros son líquidos elásticos (algunos adhesivos: poliacrilatos) o líquidos viscosos (fluidos de silicona). Además un mismo polímero puede pasar de un comportamiento a otro simplemente variando la temperatura o el tiempo de aplicación de la carga. Por ejemplo: los polímeros amorfos se comportan como sólidos rígidos, indeformables a temperaturas $T < T_g$, como sólidos gomoso-elásticos a temperaturas $T \geq T_g$ y para $T \gg T_g$ como líquidos viscosos.

La característica general del comportamiento mecánico de los materiales poliméricos es su dependencia con la temperatura y el tiempo, lo que se conoce como comportamiento viscoelástico. El comportamiento mecánico de los polímeros depende de la temperatura, de la magnitud de la carga aplicada y del tiempo de aplicación de la carga (carácter viscoelástico). En el diseño de piezas la acción combinada de estos factores debe tenerse en cuenta, para ello habrá que considerar a las temperaturas de servicio, la variación de las propiedades mecánicas (módulo elástico) con el tiempo, las cargas que debe soportar la pieza y las máximas deformaciones que se pueden permitir. Las propiedades mecánicas más relevantes en el diseño de piezas son módulo elástico, resistencia y tenacidad.

10.8.1. Comportamiento viscoelástico

Si se somete a una probeta de un polímero amorfo a una carga fija de tracción la deformación del material irá progresivamente aumentando con el tiempo. Este fenómeno es consecuencia del carácter viscoelástico de los polímeros: son elásticos y por eso recuperan las dimensiones iniciales al retirar la

http://fullengineeringbook.blogspot.com 418 of 503.

carga, pero son viscosos puesto que presentan fluencia durante la aplicación de la misma. La denominación de fluencia viscoelástica corresponde al término inglés *creep*.

En la Figura 10.40 se muestra la variación de la deformación, ε, con el tiempo de aplicación de una carga fija de tracción sobre una probeta de polímero. Al aplicar la carga instantáneamente se produce una deformación, inversamente proporcional al módulo elástico del sólido. Esta deformación corresponde al segmento OA de la curva ($\varepsilon = a$). Esta respuesta rápida es seguida por la fluencia viscoelástica segmento AB, inicialmente rápida, pero que poco a poco se va ralentizando ($d\varepsilon/dt$ disminuye con el tiempo), se suele alcanzar luego una región de velocidad de deformación, $d\varepsilon/dt$, constante, correspondiente al segmento BC, es la zona de flujo viscoso.

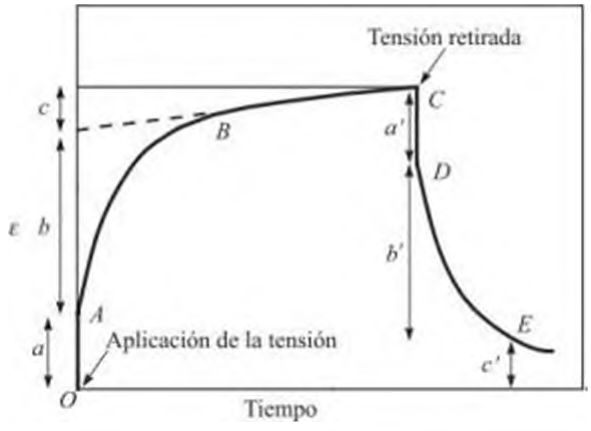


Figura 10.40. Curva de fluencia (ε-tiempo): respuesta inicial elástica = a, fluencia viscoelástica = b, flujo viscoso irrecuperable = c.

Al retirar la carga instantáneamente se recupera la deformación elástica, segmento CD ($a' = a$). A esta recuperación le sigue una lenta recuperación de la fluencia viscoelástica segmento DE ($b' = b$), pero si ha tenido lugar flujo viscoso este nunca se recuperará (es irreversible), quedando una deformación $\varepsilon = c'$. El flujo viscoso puede no aparecer ($c = 0$) entonces se alcanzará una deformación constante, totalmente recuperable, este es el caso de los polímeros reticulados que no fluyen y de los polímeros cristalinos a $T < T_m$, en los que los enlaces entre cadenas o reticulaciones y las zonas cristalinas evitan el flujo. Además en polímeros amorfos el flujo puede ser insignificante si se encuentran a temperatura inferior a la T_g.

La naturaleza viscoelástica de los polímeros hace que al someterlos a cargas, la deformación sea función del tiempo y que al retirar la carga la deformación se recupere. El comportamiento viscoelástico es debido al reordenamiento molecular inducido por la tensión. La aplicación de la carga produce el estiramiento de las cadenas que toman conformaciones más extendidas. A medida que el polímero se va deformando se generan tensiones opuestas a la aplicada, que van aumentando con el tiempo, si la carga se mantiene indefinidamente se alcanzaría un momento en que las tensiones aplicadas y las generadas se contrarrestarían y cesaría la fluencia viscoelástica. Al retirar la carga, las cadenas lentamente recuperarían su conformación inicial y la deformación volvería a ser nula. La deformación elástica total tiene dos contribuciones: una de tipo «hookeano», causada por la deformación de los ángulos y longitudes de enlace y otra de tipo entrópico originada por el aumento de orden al tomar las cadenas conformaciones estiradas.

El flujo viscoso solo aparece si los enmarañamientos o nudos físicos se deshacen dando lugar a desplazamientos de una cadena polimérica respecto a las vecinas lo que se favorece al aumentar la temperatura. Esta deformación no será recuperable y se denomina deformación viscosa.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 419 of 503.

Los polímeros utilizados en ingeniería presentan fluencia, pero no indefinidamente, recuperando las dimensiones cuando se retiran las cargas. El carácter viscoelástico implica que en las aplicaciones de estos materiales es necesario no solo considerar la magnitud de la carga aplicada, sino también el tiempo de aplicación. El comportamiento viscoelástico se manifiesta principalmente en las temperaturas próximas a la transición vítrea (zona de la transición vítrea) donde hay una gran movilidad segmental. La fluencia viscoelástica de los polímeros es diferente de la fluencia de los metales. Hay tres diferencias importantes: en los polímeros la fluencia es viscoelástica lineal (la tensión es función lineal de la deformación), en los polímeros la deformación por fluencia es recuperable y mientras la fluencia en los metales ocurre a temperaturas altas, en los polímeros ocurre a diferentes temperaturas dependiendo del polímero pudiendo aparecer a partir de -200 °C.

Para caracterizar el comportamiento viscoelástico se realizan dos tipos de experimentos, los de relajación y los de fluencia. En los experimentos de relajación (relajación de tensión) se somete a la probeta a una deformación constante, ε, y se mide cómo varía con el tiempo la tensión, $\sigma(t)$, necesaria para mantener esa deformación. Para deformaciones de tracción uniaxial: $\varepsilon = \Delta l/l_0$, siendo l_0 la longitud inicial de la probeta, y Δl el alargamiento, si las deformaciones son pequeñas ($\varepsilon < 1$ %) la tensión es proporcional a la deformación (viscoelasticidad lineal) y puede calcularse el módulo elástico dependiente del tiempo, $E(t)$, como:

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon} \tag{10.24}$$

La tensión necesaria para mantener la deformación disminuye con el tiempo, se dice que hay relajación de tensión y $E(t)$ se denomina módulo de relajación.

En los experimentos de fluencia (como el de la Figura 10.40) la probeta se somete a una tensión constante, σ, y se mide la deformación, $\varepsilon(t)$, en función del tiempo de aplicación de la tensión. Se calcula el módulo de fluencia o docilidad, $D(t)$, como:

$$D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma} \tag{10.25}$$

El módulo elástico en los polímeros varía drásticamente con la temperatura. Conocer la dependencia del módulo con la temperatura es el primer y más importante objetivo para las aplicaciones de los polímeros en ingeniería. Para estudiar cómo varía el módulo elástico con la temperatura en termoplásticos amorfos, cristalinos y polímeros reticulados, se consideran los valores isocronos del módulo elástico, es decir, valores de $E(t)$ determinados en experimentos realizados a tiempo fijo, por ejemplo, $t = 10$ segundos. En la Figura 10.41 se muestra la variación de E(10 segundos) con la temperatura para un termoplástico amorfo típico como es el poliisobutileno: [—(CH_2—$C(CH_3)_2$—)$_n$—] (PIB) cuya T_g es ~ -80 °C. Los termoplásticos amorfos en estado vítreo, $T < T_g$, (zona A) tienen valores del módulo elástico del orden de 10^9 Pa, con comportamiento de sólido rígido: en esta zona los únicos movimientos moleculares que tienen lugar durante la aplicación de la carga son de cortos segmentos de cadena y de grupos laterales, por lo que el sólido presenta un valor del módulo alto. Cuando aumenta la temperatura y se acerca a la zona de la transición vítrea (zona B) el módulo cae hasta 10^6 Pa, el polímero pierde rigidez y adquiere aspecto gomoso, permaneciendo el módulo prácticamente constante en un intervalo de temperaturas apreciable (zona C). Esta estabilización del módulo es un comportamiento similar al elastomérico y se atribuye a la presencia de enmarañamientos o nudos físicos entre las cadenas que impiden el flujo (Figura 10.18), pero con posteriores aumentos de temperatura se puede llegar a deshacer los enmarañamientos, con lo que comenzaría el flujo viscoso (zona D) originado por el deslizamiento de las cadenas.

En la zona de la T_g se produce una caída de módulo de tres órdenes de magnitud como consecuencia de los movimientos segmentales y mientras no se deshagan los enmarañamientos entre cadenas, la deformación será recuperable al retirar la carga (comportamiento viscoelástico), evidentemente

http://fullengineeringbook.blogspot.com 420 of 503.

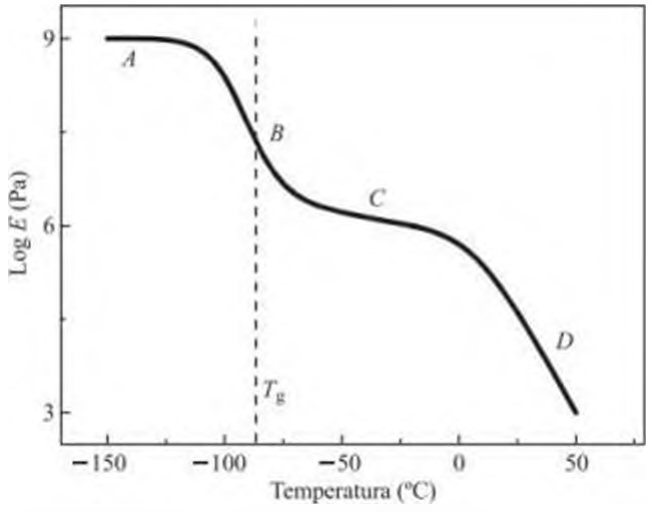


Figura 10.41. Variación del módulo elástico isocrono (10 segundos) con la temperatura para el polisobutileno ($T_g = -80$ °C).

si se alcanza la zona de flujo viscoso el proceso es irreversible. La variación del módulo elástico con la temperatura mostrada para el PIB es similar en todos los polímeros amorfos, la mayor diferencia reside en la temperatura en la que se produce la caída del módulo. Así, para el poliestireno (PS) este cambio ocurre a $T \sim 100$ °C $= T_g$. Por esto a temperatura ambiente (20 °C) el PS es un sólido rígido, mientras que el PIB es un sólido gomoso fácilmente deformable.

En la Figura 10.42 se compara el comportamiento E-temperatura de polímeros amorfos, cristalinos y reticulados. La variación E-temperatura para polímeros amorfos queda representada por las curvas (1) y (2), que corresponden a dos masas moleculares diferentes $M_{(1)} < M_{(2)}$. Cuanto mayor es la masa molecular del polímero más largas son las cadenas y se produce mayor número de

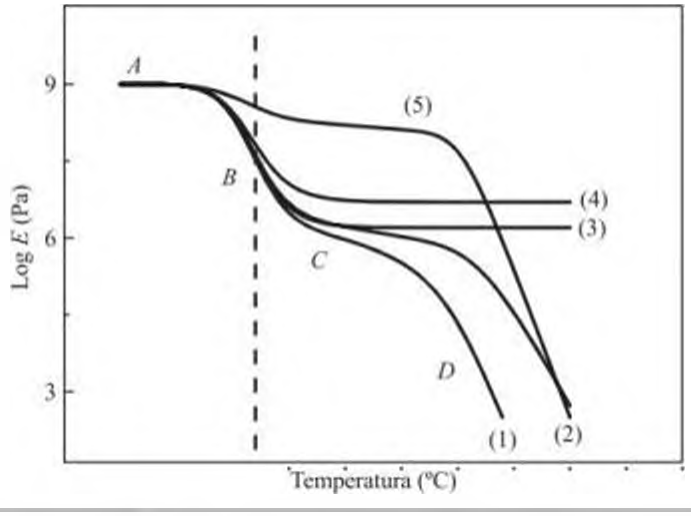


Figura 10.42. Variación del módulo elástico isocrono con la temperatura para polímeros amorfos: curvas (1) y (2) ($M_{(1)} < M_{(2)}$), cristalinos: curva (5) y reticulados: curvas (3) y (4). Los ejemplos corresponden a polímeros que poseen valores similares de la T_g.

enmarañamientos por lo que la zona *C* se extiende en un intervalo de temperaturas mayor, retrasando el flujo viscoso.

Los polímeros reticulados, como los elastómeros (por ejemplo, caucho vulcanizado) presentan un comportamiento *E*-temperatura similar a los termoplásticos amorfos, pero la zona *C* se extiende hasta la degradación térmica, en este caso los entrecruzamientos son enlaces químicos que solo se rompen a altas temperaturas. Cuanto más reticulado está el polímero mayor es el módulo de la zona *C* y mayor será la T_g (en la Figura 10.42 la curva 4 corresponde a un elastómero más reticulado que el representado por la curva 3). El comportamiento elastomérico se produce a $T > T_g$ en polímeros ligeramente reticulados (Apartado 10.8.4), presentando un módulo del orden de 10^6 Pa. En el caso de los polímeros termoestables, altamente reticulados, su T_g es muy alta, se comportan como sólidos rígidos a $T < T_g$ y presentan descensos de módulo al pasar la T_g y si se eleva la temperatura llegan a la descomposición térmica sin fluir. Los polímeros semicristalinos (curva 5 de la Figura 10.42) a $T < T_g$ son sólidos rígidos, como los amorfos, con módulos del mismo orden de magnitud (10^9 Pa), al pasar la T_g se observa una menor disminución de módulo en comparación con los polímeros amorfos, como consecuencia de la menor proporción de material amorfo. La presencia de material cristalino hace que el módulo mantenga valores elevados hasta que se alcanza la temperatura de fusión, T_m, donde se produce un descenso brusco del módulo como consecuencia de la fusión, a partir de T_m aparece el flujo viscoso. A temperaturas intermedias entre T_g y T_m, el material es un sólido flexible y tenaz debido a la movilidad segmental de las cadenas en las zonas amorfas.

De acuerdo con lo expuesto la temperatura de transición vítrea para termoplásticos amorfos y termoestables, y las temperaturas de transición vítrea y de fusión en los semicristalinos van a determinar las temperaturas de servicio de estos materiales. Consecuentemente los valores de T_g y T_m son la guía de selección de polímeros para cada aplicación. En aplicaciones estructurales los ingenieros suelen utilizar la temperatura de distorsión o deflexión térmica T_d que se define como la temperatura a la que el punto medio de una barra de sección cuadrada (de dimensiones 0,5 × 0,5 × 5 pulgadas, sostenida a 0,5 pulgadas de sus extremos) muestra una deflexión de 0,01 pulgada al ser cargada en el centro con 2,5 kg, durante un barrido de temperatura a 2 °C/min. Para los polímeros estructurales que deben mantener su forma bajo cargas, esta temperatura representa el valor límite en el que pueden ser utilizados. La temperatura de deflexión térmica está relacionada con la T_g siendo unos 10-20 °C menor que la T_g para termoplásticos amorfos y próxima a T_m para los altamente cristalinos.

Conocida la temperatura de servicio y seleccionado el material polimérico, en el diseño de las piezas no se puede usar indiscriminadamente la ecuación de elasticidad lineal ($\sigma = E \cdot \varepsilon$), pues el carácter viscoelástico hace que la deformación dependa no solo de la temperatura sino también del tiempo de aplicación de la carga. El carácter viscoelástico es dependiente de la temperatura. En la zona de la transición vítrea se manifiesta el comportamiento viscoelástico presentando una importante dependencia del módulo con el tiempo de aplicación de la carga. En la Figura 10.43 se muestra la variación *E*-tiempo para un polímero amorfo a temperatura fija, aparecen las mismas zonas que en la variación módulo elástico isocrono con la temperatura. El comportamiento es debido a los movimientos moleculares que se producen durante el tiempo de observación, si los tiempos de observación son cortos (Figura 10.41) es necesario elevar la temperatura para reblandecer el material, pero aunque la temperatura sea baja si el tiempo de duración del experimento es lo suficientemente grande pueden tener lugar movimientos moleculares que hacen que la muestra se comporte como fácilmente deformable. Este comportamiento se describe como equivalencia tiempo-temperatura, lo que significa que el aumentar la temperatura es equivalente a aumentar el tiempo de observación.

Para estudiar el comportamiento viscoelástico de los polímeros, lo más fácil es realizar medidas en función del tiempo a diversas temperaturas, en la Figura 10.44 se muestran los resultados *E*-tiempo a diferentes temperaturas para un polímero amorfo. A partir de estas curvas mediante desplazamientos horizontales adecuados se construyen las curvas maestras como la mostrada en la Figura 10.43 que sirven para predecir el comportamiento a tiempos largos. Hay que resaltar que en la Figura 10.43 la

http://fullengineeringbook.blogspot.com 422 of 503.

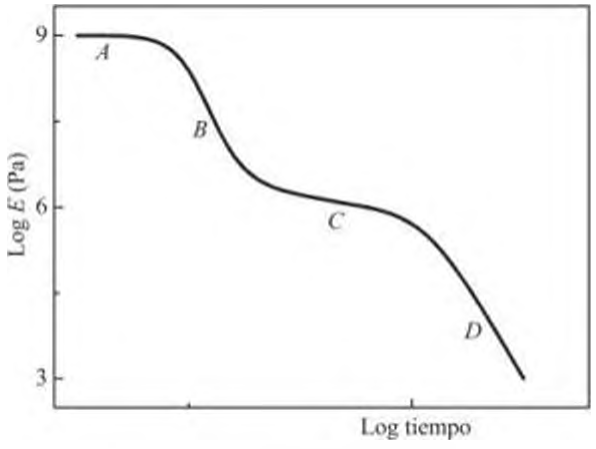


Figura 10.43. Variación de E con el tiempo a temperatura constante.

escala de tiempos es logarítmica, lo que refleja que son necesarios tiempos enormemente largos para poder observar fluencia, así el PS (T_g = 100 °C) se puede utilizar bajo cargas sin riesgo de alcanzar fluencia a $T < T_g$ durante períodos de tiempo muy largos. En el cálculo de estructuras se suele utilizar la aproximación seudoelástica, que consiste en aplicar las ecuaciones de elasticidad lineal utilizando los valores del módulo dependientes del tiempo, estos valores son calculados a partir de curvas de fluencia (deformación-tiempo) determinadas previamente. El método da buenos resultados siempre que el valor del módulo se elija teniendo en cuenta la vida de servicio de la pieza. Conociendo la deformación permitida a la pieza y las cargas aplicadas se evalúan las dimensiones de la pieza.

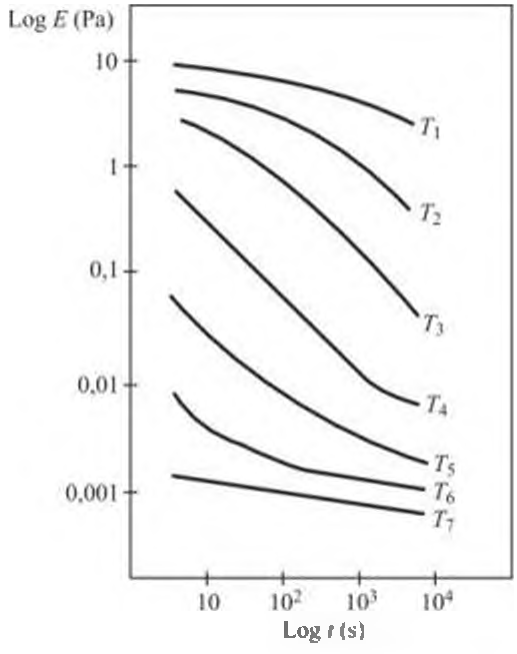


Figura 10.44. Variación de E con el tiempo a diferentes temperaturas: $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5 < T_6 < T_7$ para un termoplástico amorfo de $Tg_3 < Tg < Tg_4$.

10.8.2. Análisis térmico dinámico mecánico

El estudio de la viscoelasticidad puede llevarse a cabo mediante la técnica de análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA), para ello se aplica al polímero una deformación periódica, generalmente sinusoidal de una frecuencia determinada, a la que le corresponde una tensión también sinusoidal, aunque quedará desfasada respecto de la deformación como consecuencia del carácter viscoelástico. La deformación sinusoidal de amplitud ε_0 y frecuencia ω viene dada por:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \operatorname{sen}(\omega t) \tag{10.26}$$

siendo t el tiempo, la tensión sinusoidal de igual frecuencia, estará desfasada un ángulo δ :

$$\sigma = \sigma_0 \operatorname{sen}(\omega t + \delta) \tag{10.27}$$

siendo σ_0 la amplitud de la tensión.

En la Figura 10.45 se muestra la deformación y la tensión sinusoidal junto con la representación vectorial. La tensión se puede expresar como:

$$\sigma = [\sigma_0 \cos \delta] \operatorname{sen}(\omega t) + [\sigma_0 \operatorname{sen} \delta] \cos(\omega t) \tag{10.28}$$

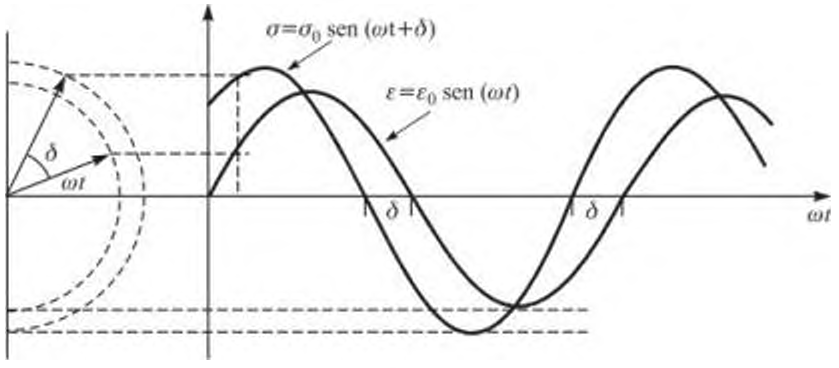


Figura 10.45. Desplazamiento, δ, entre la tensión y la deformación en polímeros viscoelásticos, representación vectorial.

Empleando notación compleja:

$$\sigma = [\sigma_0 \cos \delta] \operatorname{sen}(\omega t) + i[\sigma_0 \operatorname{sen} \delta] \cos(\omega t) = \sigma_0 \exp[i(\omega t + \delta)] \tag{10.29}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp[i\omega t] \tag{10.30}$$

Según las Ecuaciones 10.28 y 10.29 la tensión queda dividida en dos contribuciones: la contribución elástica, $[[\sigma_0 \cos \delta] \operatorname{sen}(\omega t)]$, que está en fase con la deformación y la contribución viscosa, $[[\sigma_0 \operatorname{sen} \delta] \cos(\omega t)]$, desfasada $\pi/2$ respecto a la deformación (obsérvese que la función es coseno).

Se pueden definir un módulo elástico, E', y un módulo viscoso, E'', como:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \tag{10.31}$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \operatorname{sen} \delta \tag{10.32}$$

El módulo de Young, E^* (módulo complejo dinámico), cociente entre la tensión y la deformación, se define como:

$$E^* = E' + iE'' = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\right)(\cos\delta + i\,\text{sen}\,\delta) = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\right)\exp(i\delta) \tag{10.33}$$

donde la componente real del módulo, E', denominada módulo de almacenamiento, está relacionada con la fracción de energía elástica retenida y cedida por el polímero en cada ciclo, y la componente imaginaria, E'', denominada módulo de pérdida, hace referencia a la fracción de energía disipada por el polímero en cada ciclo. A temperaturas inferiores a la T_g E'' es pequeña comparada con E' y por tanto E^* es prácticamente igual a E'. En la zona de la T_g, E' y E'' toman valores similares. La relación entre ambos componentes del módulo se denomina factor de pérdida o tangente del ángulo de desfase:

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'} \tag{10.34}$$

Para sólidos elásticos perfectos $\tan\delta = 0$ (en los metales y en el cuarzo $\tan\delta \to 0$). Sin embargo, los polímeros tienen valores de δ de varios grados dependiendo de la temperatura, en la zona de la transición vítrea $\delta \to 30°$. Los valores altos de $\tan\delta$ indican que parte de la energía mecánica se está disipando como calor, debido a la fricción interna. Esto es el origen de una importante aplicación de los polímeros como materiales para amortiguar vibraciones. Como ejemplos: la utilización en cascos de embarcaciones amortiguando vibraciones y ruidos del motor y del mar, y en zapatos deportivos donde se utilizan poliuretanos que amortiguan las ondas de choque producidas en cada paso contra el suelo, evitando daños en las rodillas y columna vertebral.

Los valores de E', E'' y $\tan\delta$ determinados a temperatura constante para un polímero varían con la frecuencia, E'' y $\tan\delta$ son muy pequeños a frecuencias altas y bajas y muestran un máximo a frecuencias intermedias, por otro lado E' toma valores altos a frecuencias altas y bajos a frecuencias bajas, esta caída de módulo indica que el polímero se comporta como sólido vítreo rígido a altas frecuencias y como goma deformable a bajas frecuencias. Este comportamiento está relacionado con los movimientos moleculares.

Mediante modelos mecánicos sencillos se puede simular el comportamiento viscoelástico de los polímeros. El modelo más sencillo es el modelo de Maxwell, que está constituido por un muelle de módulo, E_0, y un amortiguador lleno de un líquido de viscosidad, η, colocados en serie, como se muestra en la Figura 10.46. Este modelo bajo deformación constante, ε_0 (experimentos de relajación de tensión) predice para la variación de la tensión con el tiempo:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \tag{10.35}$$

siendo σ_0 la tensión inicial y $\sigma(t)$ el valor de la tensión en el tiempo t. τ tiene unidades de tiempo y se denomina tiempo de relajación, determina el descenso relativo de la tensión con el tiempo, cuanto mayor es τ más lento es el descenso de la tensión, en este modelo $\tau = \eta/E_0$.

Para la variación del módulo elástico se tiene:

$$E(t) = E_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \tag{10.36}$$

donde $\sigma_0 = E_0 \cdot \varepsilon_0$.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 425 of 503.

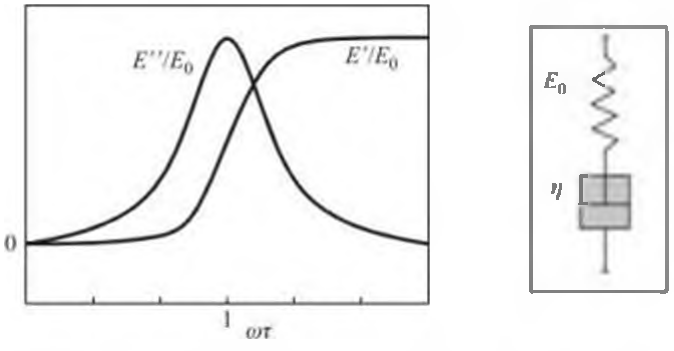


Figura 10.46. Variación de E'' y E' con $\omega\tau$ para el modelo de Maxwell: muelle y amortiguador en serie.

El modelo de Maxwell cuando la deformación aplicada es periódica (Ecuación 10.26) predice para los módulos de almacenamiento, E', y de pérdida, E'':

$$E' = \frac{E\tau^2\omega^2}{(\tau^2\omega^2 + 1)} \quad \text{y} \quad E'' = \frac{E\tau\omega}{(\tau\omega + 1)} \tag{10.37}$$

y

$$\tan\delta = \frac{1}{\tau\omega} \tag{10.38}$$

E' y E'' dependen del producto $\omega\tau$, en la Figura 10.46 se muestra como varían E' y E'' con $\omega\tau$. Se observa que E'' solo alcanza valores importantes si $\omega\tau$ no difiere mucho de 1 mostrando un máximo para $\omega = \tau$. Tanto para $\omega\tau \ll 1$ como para $\omega\tau \gg 1$ el comportamiento es básicamente elástico reversible ($E'' \to 0$). El módulo de almacenamiento, E' toma para $\omega\tau \gg 1$ valores altos (sólido rígido) y para $\omega\tau \ll 1$, valores bajos (sólido muy deformable). En la zona intermedia, ($\omega\tau \to 1$) el comportamiento no es elástico reversible, (máximo en E'') las mayores pérdidas se producen cuando la frecuencia del experimento coincide con el tiempo de relajación. Cuando se identifica este modelo con un polímero, el tiempo de relajación sería una característica de la cadena polimérica.

Se puede dar una interpretación molecular del comportamiento dinámico-mecánico. Cuando la frecuencia de deformación es muy alta, $\omega\tau \gg 1$, las cadenas poliméricas no disponen del tiempo necesario para moverse y relajar la tensión, el polímero se muestra como un sólido rígido, como si los movimientos moleculares no existiesen, porque éstos no tienen tiempo de seguir a las rápidas oscilaciones. El tiempo que disponen las cadenas para moverse antes de que se repita la deformación es $1/\omega$. Si este tiempo es comparable al tiempo que necesitan las cadenas para realizar determinados movimientos, éstos ocurrirán a velocidad finita dando fricción entre cadenas y disipando energía (máximo en E'' y tan δ). Cuando la frecuencia es baja, hay tiempo suficiente para que, en cada ciclo, se produzcan los movimientos de la cadena y el sólido se muestra elástico muy deformable.

La variación de tan δ con la temperatura se utiliza para determinar las transiciones térmicas de los polímeros. Los experimentos dinámico-mecánicos para polímeros se obtienen generalmente mediante barridos de temperatura a frecuencia fija (0,1-100 Hz), al pasar la zona de la T_g aparece un pico en tan δ, indicativo de la gran disipación de energía provocada por los movimientos segmentales que se han activado. Los máximos en tan δ sirven para determinar T_g. También aparecen máximos menos intensos en las relajaciones secundarias, estas aparecen a temperaturas menores que la T_g, y corresponden a movimientos locales de cadenas o de grupos laterales que en su movimiento disipan energía. En la Figura 10.47 se muestra un barrido de DMTA a frecuencia fija variando la temperatura para un polímero de $T_g \sim 170$ °C.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 426 of 503.

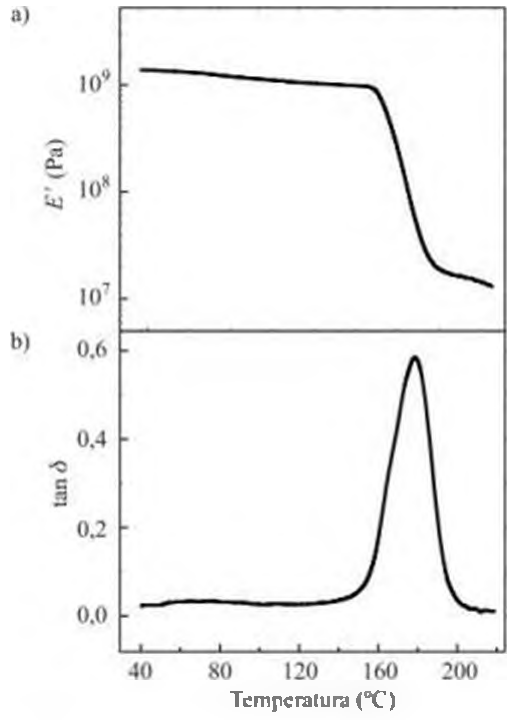


Figura 10.47. Curvas de DMTA a 1 Hz de un termoestable epoxi ($T_g \sim 170$ °C): a) E'-temperatura y b) tan δ-temperatura.

10.8.3. Curvas tensión-deformación

Otra propiedad importante es la resistencia mecánica. Predecir cuándo va a fallar un material en unas determinadas condiciones de carga es uno de los principales problemas del ingeniero. La principal causa de fallo de un material polimérico es por fluencia bajo la acción prolongada de una carga o por aplicación de una carga en un corto tiempo (impacto). Según el tipo de deformación que precede a la fractura se habla de fallo dúctil o frágil. La fractura frágil es más temida pues ocurre sin observar apenas deformación plástica. Sin embargo el fallo dúctil aparece después de una apreciable deformación permanente que sirve de aviso.

Las curvas tensión-deformación permiten distinguir el comportamiento dúctil del frágil. Como en los materiales metálicos, estas curvas se obtienen en la máquina universal de ensayos con probetas normalizadas, sometidas a tracción uniaxial, uno de los extremos permanece anclado y la mordaza del otro extremo estira de la probeta a una velocidad de alargamiento (dl/dt) constante. Se representa la tensión nominal o ingenieril (σ) frente a la deformación (ε), medida con un extensómetro situado en medio de la probeta. La mayor diferencia con los metales es que las curvas σ-ε de los polímeros varían con la velocidad de deformación (carácter viscoelástico).

En la Figura 10.48 se muestran los tipos de curvas tensión-deformación que presentan los diversos tipos de polímeros: termoplásticos, termoestables y elastómeros. En los polímeros con comportamiento frágil la dependencia de ε con la deformación es aproximadamente lineal y rompen a deformaciones $\varepsilon < 5$ % bajo tensiones de 50-70 MPa. Este comportamiento lo presentan termoestables y termoplásticos a $T < T_g$, como ejemplos: el poliestireno ($T_g \sim 100$ °C) y los termoestabes de tipo epoxi ($T_g \sim$ 120-180 °C) a temperatura ambiente. Los polímeros dúctiles presentan menor pendiente inicial (módulo) y fallan a grandes deformaciones (10-300 %), bajo tensiones menores (15-45 MPa) y el área

http://fullengineeringbook.blogspot.com 427 of 503.

bajo la curva (energía total absorbida) es mayor que en los polímeros frágiles. Así el material absorbe más energía cuando falla de forma dúctil que cuando presenta fractura frágil. Se comportan como polímeros dúctiles los semicristalinos a temperaturas intermedias entre T_g y T_m ($T_g < T < T_m$), entre ellos termoplásticos de uso común como el polietileno y termoplásticos de ingeniería como las poliamidas. El comportamiento elastomérico, típico de los cauchos, muestra deformaciones de hasta el 1.000 % bajo tensiones relativamente bajas (~15 MPa). Esto se estudiará en el Apartado 10.8.4.

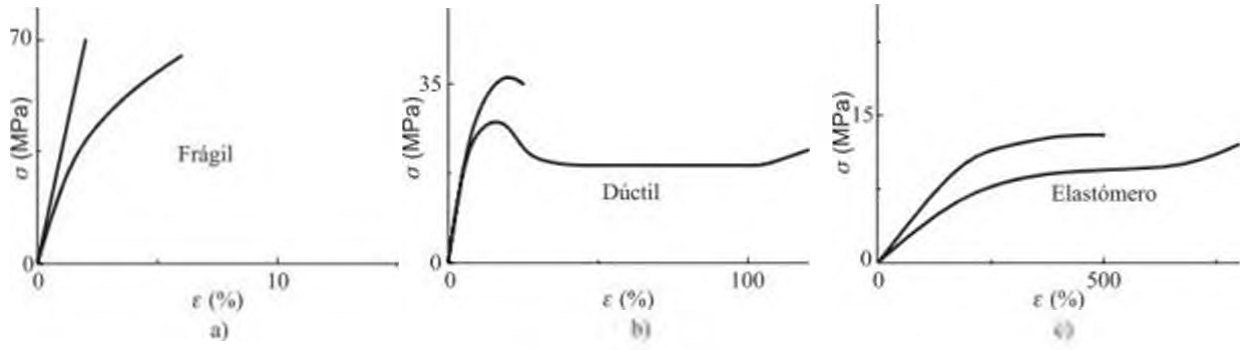


Figura 10.48. Curvas tensión-deformación de polímeros: a) frágiles, b) dúctiles, c) elastómeros.

10.8.3.a. Microfisuración

Algunos polímeros rompen de forma frágil sin signos de ductilidad como el PS a temperatura ambiente (Figura 10.48a), sin embargo el avance de las grietas va acompañado de cierta deformación plástica. Se produce una microfluencia localizada que origina microfisuras (correspondiente al término inglés *craze*). A simple vista las microfisuras parecen pequeñas grietas, pero al examinarlas por microscopía electrónica se detectan fibrillas de polímero de diámetro ~ 10 nm que unen las dos superficies del polímero (Figura 10.49). Este tipo peculiar de deformación plástica lo presentan casi todos los polímeros amorfos a $T < T_g$ y algunos semicristalinos como el polipropileno.

Las microfisuras se generan en la punta de la grieta, en las superficies de la probeta y en los defectos como vacíos o huecos, es decir, se nuclean en zonas donde hay alta concentración de tensiones. La microfisuración transcurre con aumento de volumen (las microfisuras están vacías solo unidas por microfibrillas). Las microfibrillas hacen que las microfisuras a diferencia de las grietas pueden soportar cargas transversales a la dirección de propagación.

En las probetas sometidas a tracción, las microfisuras aparecen perpendiculares a la dirección axial. Habitualmente son fáciles de observar, por ejemplo cuando flexionamos una regla de plástico y aparecen esas típicas rayas que dispersan la luz dañando el buen aspecto superficial del objeto, pero sin

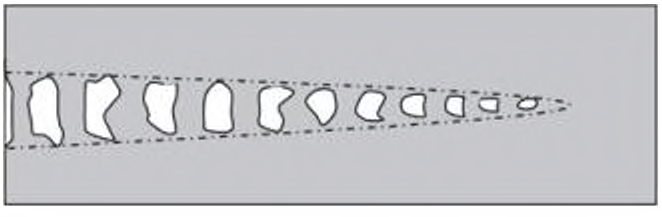


Figura 10.49. Esquema de una microfisura: vacíos separados por fibrillas que mantienen unidas las superficies.

menoscabo de su utilización. Sin embargo, en algunas aplicaciones la aparición de microfisuras inutiliza el componente, por ejemplo, cuando se requiere transparencia como en las cabinas de los helicópteros o cuando debe evitarse la porosidad como en las tuberías y recipientes estancos. En cualquier caso, el mayor inconveniente de la microfisuración es que en muchos polímeros es precursor de la fractura.

10.8.3.b. Fluencia y estirado en frío

Las curvas tensión-deformación de los polímeros dúctiles (Figura 10.48b) inicialmente son lineales, pero al aumentar la deformación empiezan a desviarse de la linealidad alcanzando una deformación a la que la pendiente de la curva se hace cero ($d\sigma/d\varepsilon = 0$). Esta condición define el punto de fluencia (que corresponde al término inglés *yield*). Algunos polímeros rompen inmediatamente después del punto de fluencia, pero los más dúctiles pueden alcanzar deformaciones grandes antes de romper, como el polietileno que llega a $\varepsilon \sim 300$ %.

En la Figura 10.50 se muestra la curva σ-ε de una probeta de polietileno 80 % cristalino ($T_g \sim -120$ °C, $T_m \sim 110$ °C) a temperatura ambiente. En la figura se ilustra la forma que va tomando la probeta durante el ensayo. El primer tramo es lineal y a partir de la pendiente se puede calcular el módulo elástico (E). A medida que aumenta la deformación, el aumento de la tensión va disminuyendo hasta que se alcanza un máximo, el punto de fluencia, que se caracteriza por la tensión de fluencia, σ_y, y la deformación de fluencia, ε_y. El punto de fluencia o límite elástico en los metales indica el punto a partir del cual existe deformación plástica permanente, pero, a diferencia de los metales, en los sólidos poliméricos es muy difícil distinguir entre la deformación elástica recuperable y la plástica (viscosa) no recuperable, ya que la extensión en que un polímero recupera sus dimensiones originales depende de la temperatura y del tiempo esperado para la recuperación. Así los termoplásticos de elevada masa molecular, en los que las cadenas se presentan muy enmarañadas (nudos físicos) llegan a recuperar las dimensiones originales sometiéndolos a un suave calentamiento. La fuerza recuperadora es entrópica como en los elastómeros (Apartado 10.8.4). En muchos polímeros no aparece tan claro el punto de fluencia pues en lugar de un máximo solo se muestra un cambio de pendiente. Generalmente el punto de fluencia aparece a deformaciones del 5-10 %, valor muy superior al de los metales (0,2 %). En las aplicaciones de los polímeros no se requiere la localización exacta del punto de fluencia.

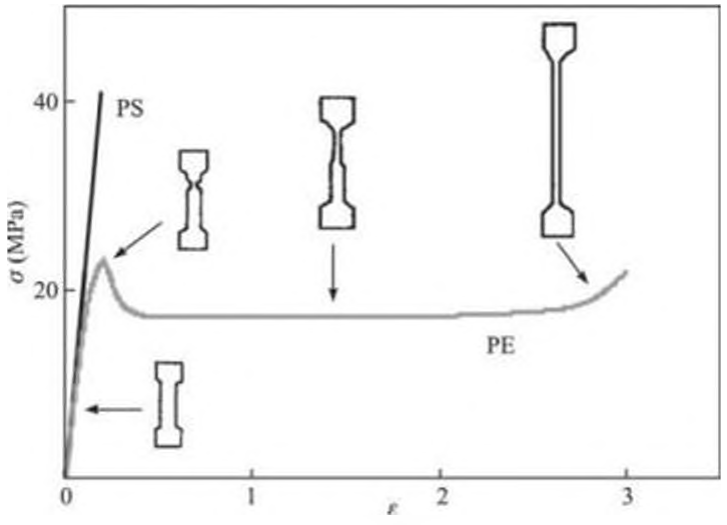


Figura 10.50. Curvas tensión-deformación para el poliestireno (PS) amorfo y para el polietileno (PE) 80 % cristalino, a temperatura ambiente. Se muestra la variación de las dimensiones de la probeta.

En el tramo inicial de la curva σ-ε, *tramo lineal* (Figura 10.50) la sección de la probeta disminuye de forma homogénea, es decir, la sección transversal es la misma en toda la probeta. Al alcanzar el máximo σ-ε, el área de la sección transversal comienza a disminuir rápidamente hasta que se forma un cuello en la probeta y a partir de este momento la fluencia ocurre a la velocidad impuesta por el ensayo, la tensión toma un valor prácticamente constante y el cuello comienza a extenderse a toda la probeta. Se dice que el cuello es estable y el proceso de denomina estiramiento o hilado en frío. Cuando el cuello se ha extendido a toda la probeta, súbitamente aumenta la tensión, es lo que se denomina endurecimiento por deformación y finalmente la probeta con forma de hilo rompe. La relación de estiramiento se calcula como el cociente entre la longitud final de la probeta estirada y la longitud inicial. Como el estirado en frío ocurre sin cambios de volumen, la relación de estiramiento se puede calcular como el cociente entre el área de la sección transversal inicial y la de la probeta final estirada (fibra o hilo). Durante el proceso de estirado en frío las cadenas poliméricas situadas en zonas cristalinas se reorientan y las laminitas cristalinas de las esferulitas quedan orientadas en la dirección de estiramiento, es decir en la dirección de la fibra (Figura 10.28), en el endurecimiento por deformación las cadenas o trozos de cadenas que estaban en conformación desordenada formando el material amorfo se orientan en la dirección de la fibra y en parte cristalizan. No todos los polímeros forman cuello estable, lo hacen los semicristalinos a temperaturas intermedias entre T_g y T_m. Para comparar el comportamiento dúctil del PE con el frágil del PS a temperatura ambiente, en la Figura 10.50 se incluye la curva σ-ε del poliestireno.

Hay que resaltar que el estiramiento en frío es una etapa fundamental en la fabricación de fibras. Por ejemplo, las fibras de nailon 6.6 se obtienen del fundido, enfriando los hilos que cristalizan y después se estiran con una relación de hilado entre 4 y 8. Se consiguen fibras 96 % cristalinas, con las cadenas orientadas en la dirección de la fibra, es decir, en esa dirección se sitúan los enlaces químicos de las cadenas poliméricas, en dirección transversal las cadenas interaccionan unas con otras mediante fuerzas intermoleculares: de van der Waals y enlaces de hidrógeno, con lo que el módulo longitudinal aumenta significativamente y es muy superior al transversal. Evidentemente como las fibras van cargadas axialmente no importa el valor del módulo transversal.

10.8.3.c. Transición frágil-dúctil

En los materiales poliméricos la fractura puede ser dúctil o frágil dependiendo de la velocidad de deformación y de la temperatura. El aumento de la temperatura favorece el fallo dúctil, mientras que las velocidades de deformación rápidas favorecen la fractura frágil. Ambos fallos pueden observarse en un material según las condiciones de servicio. Los termoplásticos presentan transición frágil-dúctil al aumentar la temperatura y al disminuir la velocidad de aplicación de carga. La temperatura a la que ocurre la transición frágil-dúctil depende de las características moleculares de la muestra, es decir, de la T_g y relajaciones secundarias que son mecanismos de absorción de energía, sin embargo, no se ha encontrado una correlación general entre dichas variables. Además la transición frágil-dúctil también depende de las características de la probeta, tales como el espesor, y la presencia de grietas, defectos superficiales y entallas que favorecen la fractura frágil.

La Figura 10.51 ilustra para un termoplástico amorfo típico, el poli(metacrilato de metilo) ($T_g \sim 105$ °C) el cambio de comportamiento de frágil a dúctil al aumentar la temperatura desde -40 °C a 140 °C. Las curvas σ-ε *obtenidas a temperaturas* $T \geq T_g$ *alcanzan* deformaciones grandes, pero en este caso a diferencia de los polímeros cristalinos como el PE no se forma cuello estable, sino que al aumentar la deformación el cuello continúa estrechándose hasta la fractura.

En la Tabla 10.7 se dan los valores de módulo elástico (E), resistencia a fluencia o tensión de fluencia (σ_y), resistencia a tracción (σ_{UTS}) y deformación (ε) en el punto de fractura de algunos polímeros representativos, a temperatura ambiente.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 430 of 503.

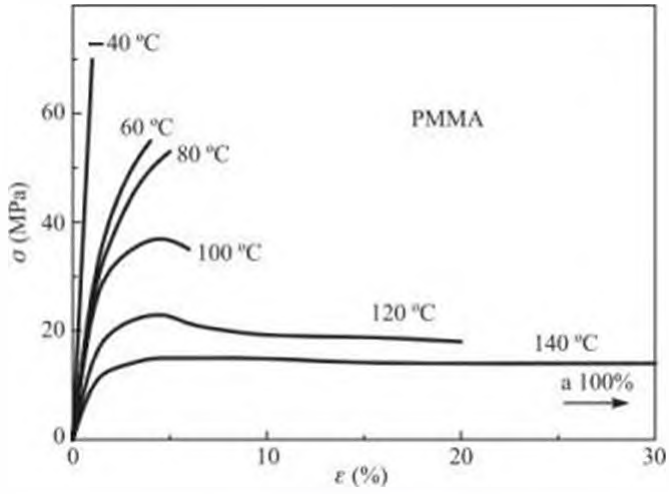


Figura 10.51. Transición dúctil-frágil del poli(metacrilato de metilo) (PMMA) amorfo, $T_g \sim 105$ °C.

Tabla 10.7. Propiedades mecánicas de algunos termoplásticos de interés a T ambiente, módulo elástico (E), resistencia a la fluencia (σ_Y), resistencia última (σ_{UTS}) y deformación en la fractura (ε).

Polímero	E (GPa)	σ_Y (MPa)	σ_{UTS} (MPa)	ε (%)
Polipropileno	1,0-1,6	23	25-40	200-600
Poliestireno	2,8-3,5	–	40-55	1-2,5
Poli(metacrilato de metilo)	2,4-2,8	–	50-70	2-5
Polietileno (baja densidad)	0,14-0,28	7-14	10-17	400-700
Policarbonato	2,4	60-65	55-70	60-120
Poli(cloruro de vinilo)	2,1-4,1	55-60	40-75	5-60
Politetrafluoretileno	0,41	10-14	15-30	100-200

10.8.4. Comportamiento elastomérico

Los elastómeros son polímeros de cadena flexible que se han reticulado ligeramente mediante enlaces químicos entre las cadenas, dando lugar a una estructura de red abierta (Figura 10.2). Estos materiales a $T > T_g$ se pueden alargar hasta diez veces su tamaño original y luego al retirar la tensión recuperar rápidamente su dimensión original. Los polímeros amorfos no cristalizables que se entrecrucen formando enlaces químicos entre cadenas, que impidan el flujo, se comportarán como elastómeros a $T > T_g$. Es evidente que lo interesante es tener comportamiento elastomérico en un intervalo amplio de temperaturas que incluya la temperatura ambiente, por lo que los elastómeros de interés tienen T_g muy bajas (−50 °C a −70 °C), en concordancia sus cadenas son muy flexibles.

Las curvas tensión-deformación de los elastómeros (Figura 10.48c) se inician con una pendiente muy baja, el módulo de elasticidad es pequeño, del orden de 10^6 Pa, la curva va aumentando progresivamente, en esta zona la deformación se recupera al retirar la carga, finalmente en la rotura se puede llegar a deformaciones del 1.000 %. En algunos elastómeros al final aparece una subida brusca que corresponde a la cristalización inducida por la deformación. El caucho natural vulcanizado (1 % de enlaces disulfuro S—S entre cadenas) (Figura 10.4) presenta este comportamiento.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 431 of 503.

La elasticidad de los elastómeros se caracteriza por el bajo valor del módulo elástico y las altísimas deformaciones recuperables, que la distingue de la elasticidad (hookeana) de metales, cerámicos y polímeros rígidos, esto es debido a que tiene un origen diferente. El comportamiento elastomérico es debido a los cambios entrópicos que tienen lugar durante la deformación. La fuerza F, requerida para alargar una probeta de longitud L, a volumen, V, y temperatura, T, constantes viene dada por la variación de la energía libre de Helmholtz, A, con la longitud:

$$F = \left(\frac{\partial A}{\partial L}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,V} \tag{10.39}$$

Siendo U la energía interna y S la entropía. El primer sumando refleja el cambio de la energía interna con el alargamiento y el segundo sumando el cambio de la entropía con el alargamiento. En los sólidos elásticos, como metales y cerámicos, al someterlos a tracción, los átomos se separan de su posición de equilibrio por lo que U varía (U es función de L), pero S no varía, es decir, la contribución entrópica es nula, y la variación de energía libre es igual a la variación de energía interna durante el estiramiento. Sin embargo, para los elastómeros la variación de energía interna en el estiramiento es prácticamente nula, por lo que la variación de energía libre se debe a la contribución entrópica. La justificación molecular se basa en las numerosas conformaciones que son accesibles a las cadenas flexibles de elastómero. Según ilustra la Figura 10.52 al estirar la probeta de elastómero se estiran los largos trozos de cadenas entre reticulaciones, restringiendo el número de conformaciones accesibles, pues solo las conformaciones estiradas son compatibles. Al soltar la carga aparecen fuerzas retráctiles como consecuencia de la tendencia a tomar un mayor número de conformaciones aumentando la entropía.

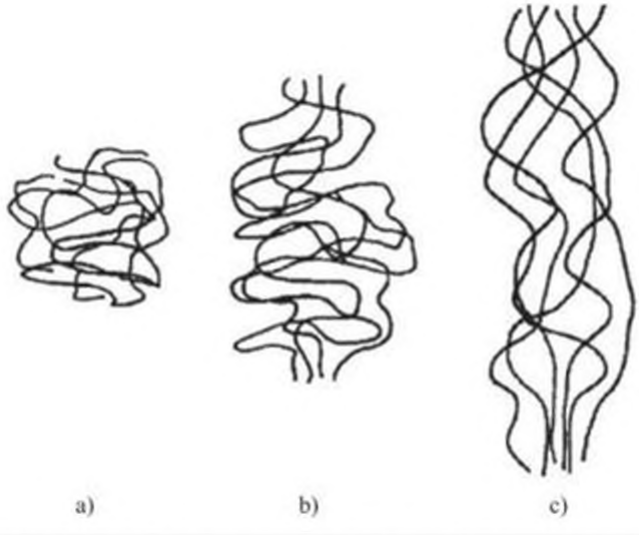


Figura 10.52. Cadenas de un elastómero: a) elastómero no perturbado, b) y c) elastómero estirado.

Se puede comprobar experimentalmente, que si el estiramiento se realiza de forma adiabática los elastómeros aumentan su temperatura, mientras que al estirar los metales la temperatura apenas varía o disminuye. En un estiramiento reversible adiabático no hay intercambio de calor, $\Delta Q = 0$ y la variación total de entropía $\Delta S_{Total} = 0$, al estirar el elástomero la entropía conformacional disminuye y para que $\Delta S_{Total} = 0$ la temperatura aumenta compensando el efecto. Además, cuando una tira

http://fullengineeringbook.blogspot.com 432 of 503.

de caucho que soporta un peso se calienta la tira se encoge, mientras que si fuese metálica se alargaría más. En los elastómeros el módulo elástico aumenta al aumentar la temperatura, ya que al aumentar la temperatura aumenta el número de conformaciones accesibles y consecuentemente aumenta la fuerza retráctil. Sin embargo, el módulo elástico de los metales disminuye al aumentar la temperatura pues se favorece la separación de los átomos de la posición de equilibrio definida por los enlaces entre átomos.

En los polímeros reticulados, se define la masa molecular entre nudos, M_c, como la masa molecular media de las cadenas entre enlaces químicos o reticulaciones. Cuanto más reticulado está el elastómero menor es M_c. Se puede demostrar que el módulo elástico es inversamente proporcional M_c:

$$E = \frac{\rho RT}{M_c} \tag{10.40}$$

donde ρ es la densidad del polímero, T la temperatura absoluta y R la constante universal de los gases. En la Figura 10.42 se mostró el aumento del módulo con el grado de reticulación. En la escala de dicha figura, sin embargo, no se aprecia el aumento del módulo del elastómero con la temperatura (zona *C*). La Ecuación 10.40 se utiliza para determinar la masa molecular entre nudos de los polímeros termoestables a partir de la medida de su módulo elástico a $T > T_g$, que se suele obtener a partir de medidas de DMTA.

Cuando los elastómeros cristalizan al final de la curva σ-ε, al cesar la tensión se recupera la deformación, pero presentan histéresis, es decir, el camino de carga no coincide con el de descarga. El área entre ambas curvas $(\sigma\text{-}\varepsilon)_{carga}$-$(\sigma\text{-}\varepsilon)_{descarga}$ es la energía disipada en cada ciclo carga-descarga. En algunos casos este fenómeno puede traer indeseables consecuencias, pues el calor generado puede llegar a degradar el elastómero.

10.8.5. Resistencia al impacto. Tenacidad de fractura

La fragilidad usualmente se estima mediante ensayos de impacto. La resistencia al impacto determina la capacidad de un material para mantener su integridad estructural y absorber energía sometido a cargas de impacto. Se determina midiendo la energía necesaria para fracturar por el impacto de un péndulo, una probeta de determinadas dimensiones en la que se ha practicado una entalla (ensayos de Charpy e Izod). Los ensayos de impacto nos proporcionan datos de polímeros, útiles en la selección del material, pero no sirven a la hora de definir el fallo de una pieza estructural bajo carga.

Los materiales siempre llevan defectos o grietas donde se concentran las tensiones y que determinan la fractura frágil de la pieza. La propiedad que se utiliza en el diseño mecánico es la tenacidad de fractura, K_{Ic}. Como ya se ha visto en el Capítulo 2, se determina midiendo el tensión, σ_F, que es necesaria para fracturar una probeta de forma y dimensiones estandarizadas que lleva una grieta de longitud, a. La tenacidad de fractura queda definida por: $K_{Ic} = Y\sigma_F\sqrt{\pi a}$, donde Y es un factor geométrico próximo a la unidad. Los materiales que fallan sin apenas deformación plástica tienen valores bajos de la tenacidad y los materiales tenaces presentan valores altos de K_{Ic}.

Los termoplásticos de uso común como poliestireno y polimetacrilato de metilo a temperatura ambiente tienen valores bajos de la tenacidad mientras que los termoplásticos de ingeniería como poliamidas (nailones), poliésteres (PET), poli(óxido de metileno) y policarbonatos son mucho más tenaces. Algunos termoplásticos por debajo de T_g muestran comportamiento no frágil, esto se atribuye a las relajaciones secundarias que ocurren por debajo de T_g y que son mecanismos de absorción de energía. Por ejemplo el policarbonato de bisfenol A (—O—C_6H_4—$C(CH_3)_2$—C_6H_4OCO—) es un termoplástico de $T_g \sim 150$ °C, amorfo y por lo tanto transparente, utilizado en la fabricación de ventanas de aviones, cascos... por su excelente resistencia al impacto. Esta resistencia se atribuye a relajaciones secundarias de rotaciones de fenilos en la cadena principal.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 433 of 503.

Los polímeros termoestables y la mayoría de los termoplásticos a $T < T_g$ presentan comportamiento frágil. Para utilizarlos como polímeros de ingeniería es necesario modificarlos. El procedimiento típico es la modificación con cauchos preparando los denominados polímeros resistentes al impacto. Los polímeros resistentes al impacto están constituidos por una fase continua o matriz del polímero frágil y una segunda fase elastomérica dispersa. Ejemplos típicos son el poliestireno de alto impacto (HIPS) que básicamente es un copolímero de injerto poli-estireno-co-butadieno que contiene entre 5-15 % de butadieno, y el ABS que es un terpolímero (poli-acrilonitrilo-co-butadieno-co-estireno). En ambos, HIPS y ABS, el butadieno forma la fase elastomérica que queda dispersa en la matriz termoplástica. Otro ejemplo son los termoestables de tipo epoxi modificados con cauchos o con termoplásticos tenaces. En la Figura 10.53 se muestra una micrografía de una resina epoxi modificada con termoplástico dúctil, las esferas son las partículas de termoplástico dispersas en la matriz termoestable. Si entre la fase elastomérica y la matriz rígida se establecen enlaces químicos se asegura una buena unión interfacial. El menor módulo de la fase elastomérica hace que las tensiones se concentren en la superficie de las partículas dispersas, produciéndose deformaciones plásticas localizadas en su entorno, lo que da lugar a una mayor absorción de energía aumentando la tenacidad y resistencia al impacto. La transparencia de estos materiales puede controlarse utilizando cauchos de índice de refracción similar al del polímero matriz y dispersando partículas de tamaño menor que la longitud de onda de la luz visible, λ, pues en caso contrario (partículas dispersas de tamaño mayor que λ y con índice de refracción distinto del de la matriz) la apariencia es traslúcida. En la Figura 10.54 se ilustran las curvas tensión-deformación del PS y del poliestireno de alto impacto (HIPS). La resistencia a tracción de HIPS es menor que la del PS, pero el área bajo la curva (energía absorbida) es mucho mayor, lo que también se refleja en un mayor valor de la tenacidad de fractura, K_{Ic}, y de la resistencia al impacto.

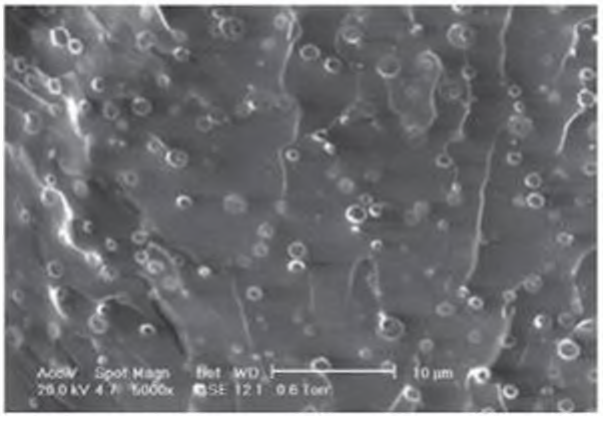


Figura 10.53. Micrografía electrónica de barrido (SEM) de una resina epoxi (DGEBA + DDS) modificada con poliacetato de vinilo: matriz epoxi + fase dispersa termoplástica.

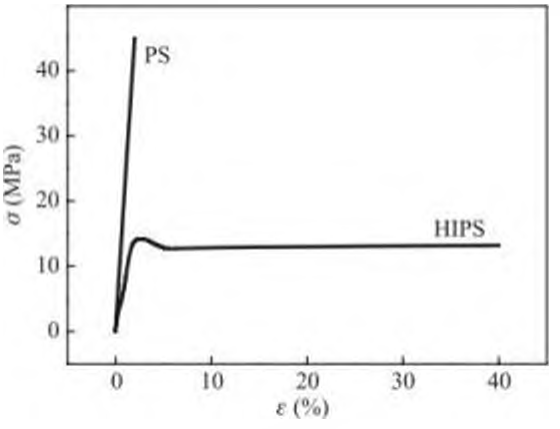


Figura 10.54. Curva tensión deformación del poliestireno (PS) y del poliestireno de alto impacto: copolímero de injerto estireno-butadino (HIPS).

10.9. Solubilidad de los polímeros

El estudio de la solubilidad de los polímeros en diferentes disolventes es importante a la hora de especificar su resistencia a determinados ambientes, por su utilización en la fabricación de envases, recipientes de almacenamiento, tuberías y maquinaria, así como en aplicaciones en las que el polímero se encuentra en disolución como pinturas, recubrimientos, hilado de fibras, algunos adhesivos, aceites

http://fullengineeringbook.blogspot.com 434 of 503.

multigrado... La selección de un material polimérico sin tener en cuenta su solubilidad puede tener desastrosas consecuencias, como ejemplo: para las rampas de aterrizaje de avión DC-8 se seleccionó un sellante elastomérico que, en contacto con el fluido hidráulico, se hinchaba y tuvo que ser reemplazado por el elastómero polietileno-co-polipropileno para rectificar el fallo. Además la caracterización macromolecular (determinación de masas moleculares y distribución de masas moleculares) se realiza fundamentalmente a través de medidas de propiedades físicas de disoluciones de polímeros (apartado 10.4).

Debido al gran tamaño de las moléculas, la solubilidad de los polímeros es más compleja que la de los compuestos de bajo peso molecular. La forma de proceder la disolución es ya diferente, en este caso son las pequeñas moléculas de disolvente las que en una fase inicial penetran la muestra del material polimérico hinchándole y formando un gel, en el caso de polímeros no reticulados (termoplásticos) el proceso continua hasta formar una verdadera disolución en la que se encuentran las macromoléculas separadas unas de otras. Cada una de las cadenas forma un ovillo más o menos solvatado por el disolvente según la calidad del mismo. Si el polímero es reticulado (entrecruzado covalentemente) el proceso se detiene en la fase de hinchamiento, la acción del disolvente no llega a separar las cadenas y en lugar de una disolución se obtiene un gel. El grado de hinchamiento depende de la interacción con el disolvente (cuanto mayor sea la interacción polímero-disolvente más hinchado estará el gel) y del grado de reticulación del material polimérico (a mayor reticulación menor hinchamiento). Los elastómeros que están ligeramente reticulados se hinchan significativamente en disolventes en los que el material sin reticular se disolvería, mientras que las resinas termoestables (altamente reticuladas) solo llegan a absorber pequeñísimas cantidades de disolventes.

La razón por la que un polímero es soluble en determinados disolventes está en primer lugar en la entropía (el desorden que se crea en el proceso de disolución) y en segundo lugar en los efectos energéticos o interacciones intermoleculares. Si la interacción entre las moléculas de los dos componentes es igual o superior a la interacción entre las moléculas en cada componente se producirá mezcla o disolución, si no es así, las moléculas iguales tenderán a unirse o aglomerarse, quedando dos fases en equilibrio: una rica en polímero y otra rica en disolvente. Las fuerzas intermoleculares que determinan la fortaleza de la interacción son: fuerzas de dispersión, dipolares e interacciones específicas. Se denominan fuerzas de dispersión las que actúan al interaccionar los dipolos instantáneos originados por las fluctuaciones de las nubes electrónicas de las moléculas, estas fuerzas están presentes en toda la materia. Para las moléculas polares, es decir, que poseen momentos dipolares permanentes, serán efectivas las interacciones dipolo-dipolo entre sus moléculas. En algunos casos aparecen fuertes interacciones intermoleculares denominadas interacciones específicas, como el enlace de hidrógeno («puente de hidrógeno») que se da entre átomos de hidrógeno unidos covalentemente a átomos muy electronegativos como flúor, oxígeno, nitrógeno, y otro átomo electronegativo como oxígeno, nitrógeno o flúor.

En ausencia de interacciones específicas se podrá aplicar a las disoluciones de polímeros la regla «semejante disuelve a semejante» donde semejante significa similares grupos químicos o polaridades. Desde el punto de vista termodinámico el proceso de disolución o mezcla queda definido, a temperatura y presión constantes, por la energía libre de mezcla:

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M \tag{10.41}$$

donde, ΔH^M y ΔS^M son las variaciones de la entalpía y de entropía en el proceso de mezcla y T la temperatura absoluta. Cuando $\Delta G^M < 0$ el proceso es espontáneo. Si no se dan interacciones específicas el término $T \cdot \Delta S^M$ será > 0 (aumentará el desorden en el proceso de disolución) por lo que el signo de ΔG^M quedará determinado por ΔH^M. La mayoría de las disoluciones son endotérmicas, $\Delta H^M > 0$ (excepto las formadas por moléculas con interacciones específicas fuertes) en ellas cuanto más próximo a cero sea ΔH^M más favorable será la mezcla. En estas disoluciones se puede aplicar la teoría de Hildebrand y Scott para establecer un criterio de selección de disolventes para polímeros, según esta teoría:

$$\Delta H^M = V^M \varphi_1 \varphi_2 (\delta_1 - \delta_2) \tag{10.42}$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 435 of 503.

donde V^M es el volumen molar de la mezcla, φ_1 y φ_2 las fracciones en volumen de los componentes de la mezcla, y δ_1 y δ_2 son los parámetros de solubilidad de los componentes, definidos como la raíz cuadrada de la energía de vaporización por unidad de volumen:

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta E_i}{V_i}\right)^{1/2} \tag{10.43}$$

El cociente $\Delta E_i/V_i$ es la densidad de energía cohesiva que indica la magnitud de las interacciones en cada componente. Así pues, la igualdad de parámetros de solubilidad conduce a $\Delta H^M \rightarrow 0$ es decir a la miscibilidad. Esta teoría solo es aplicable a mezclas endotérmicas, sin embargo su gran utilidad radica en que la mayoría de las disoluciones de polímeros son endotérmicas.

La determinación de δ de los líquidos volátiles es inmediata a través de las entalpías de vaporización. En el caso de los polímeros, su medida directa no es posible ya que se degradan antes de pasar al vapor, por ello se recurre a métodos indirectos en los que se asigna al polímero el valor de δ del mejor de sus disolventes. Dos son los métodos usuales: medida de la viscosidad y medida del hinchamiento. Para termoplásticos, se mide la viscosidad intrínseca de disoluciones del polímero en diferentes disolventes, y se asigna al polímero el valor de δ del disolvente en el que la viscosidad intrínseca es mayor, es decir, el del disolvente que solvata mejor al polímero. Para polímeros reticulados, se mide el hinchamiento que se produce en contacto con el disolvente y se asigna al polímero el valor de δ del disolvente que más hincha a la red polimérica.

En el Tabla 10.8 se dan los valores de δ para algunos disolventes y para algunos polímeros comunes en la Tabla 10.9. Estos datos son de gran utilidad, pues si no hay interacciones específicas un polímero será soluble en un disolvente cuando la diferencia de δ sea menor que 1 $(cal/cm^3)^{1/2}$. Así podemos deducir que el benceno y el tolueno son buenos disolventes del poliestireno, polibutadieno y caucho natural, mientras que el metanol y el agua no los disuelven, que el poli(metacrilato de metilo) se disolverá en acetato de etilo, tolueno, y benceno. El ftalato de dioctilo es buen disolvente del poli(cloruro de vinilo), como además es poco volátil se emplea como plastificante de este polímero (Ecuación 10.18).

Tabla 10.8. Parámetros de solubilidad de disolventes comunes.

Disolvente	δ $(cal/cm^3)^{1/2}$	Capacidad de formación de enlace de hidrógeno
Hexano	7,2	
Dietil éter	7,6	
Ciclohexano	8,2	
Tetracloruro de carbono	8,6	
Tolueno	8,9	
Ftalato de dioctilo	8,9	
Acetato de etilo	9,1	
Benceno	9,2	
Acetona	9,9	*
Dioxano	10,0	*
Etanol	12,9	**
Metanol	14,3	**
Agua	23,4	**

http://fullengineeringbook.blogspot.com 436 of 503.

Tabla 10.9. Parámetros de solubilidad de algunos polímeros.

Polímero	δ (cal/cm^3)$^{1/2}$
Politetrafluoretileno (teflón)	6,2
Polietileno	7,9
1,4-cispoliisopreno (caucho N)	8,3
Polibutadieno	8,4
Poliestireno	9,1
Poli(metacrilato de metilo)	9,5
Poli(cloruro de vinilo)	9,6
Nailon 6.6	13,6

Cuando hay posibilidad de interacciones específicas entre el polímero y el disolvente, la predicción de la solubilidad a través de los parámetros de solubilidad es errónea, como sucede por ejemplo en el caso del poli(cloruro de vinilo) (PVC) y el policarbonato de bisfenol A (PC) que tienen valores de δ similares y sin embargo, su comportamiento en cuanto a la solubilidad es muy diferente. El tetrahidrofurano (THF) es muy buen disolvente del PVC, por establecerse una interacción específica entre el éter del THF y el cloro del PVC, pero el THF no disuelve al PC. El cloroformo es buen disolvente del PC (se establecen interacciones de enlace de hidrógeno: —O—C═O...H—C—Cl$_3$), pero no es disolvente del PVC. Se puede predecir qué tipo de compuestos tienen tendencia a formar enlace de hidrógeno; así los compuestos polihalogenados forman enlaces de hidrógeno con éteres, cetonas, aldéhidos y ésteres. Algunas moléculas o grupos funcionales reúnen los requisitos para formar enlaces de hidrógeno entre ellos mismos y con otras moléculas, por ejemplo: el agua, ácidos carboxílicos, alcoholes y aminas.

Todo lo expuesto es válido para polímeros amorfos, en el caso de muestras cristalinas, hay que tener en cuenta que la cristalinidad supone una disminución de la energía libre que será necesario superar en el proceso de disolución. Los polímeros cristalinos polares como poliamidas, poliésteres... podrán disolverse si entre el polímero y el disolvente se establecen fuertes interacciones específicas. Por ejemplo, el nailon 6.6 (T_g = 50 °C, T_m = 265 °C) se disuelve por interacción de enlace de hidrógeno en disolventes con los que forma fuertes enlaces de hidrógeno como los fenoles y ácidos orgánicos. Sin embargo los polímeros muy cristalinos apolares que no dan lugar a fuertes interacciones con los disolventes, no llegan a disolverse si no es a temperatura próxima a la fusión. Este es el caso del polietileno ($T_m \sim$ 100 °C) que solo se disuelve en disolventes apolares como tolueno a temperaturas superiores a los 80 °C y del teflón (T_m = 325 °C) que solo se disuelve en líquidos fluorados a temperaturas superiores a 300 °C.

En la solubilidad de polímeros se debe tener en cuenta el efecto de la temperatura y de la masa molecular del polímero. El aumento del la masa molecular desfavorece la solubilidad y en disolventes de calidad media el aumento de la masa molecular del polímero puede conducir a la separación de fases. En la Figura 10.55 se muestra el diagrama de fases para dos muestras de poliestireno en ciclohexano. Las curvas de solubilidad representan la temperatura de separación de fases o precipitación frente a la facción en volumen de PS en la disolución (φ_2). Para cada muestra, por encima de la curva el sistema es miscible (1 fase, disolución), por debajo de la curva el sistema es inmiscible (dos fases en equilibrio: una rica en polímero, otra rica en disolvente). Así, puede deducirse del diagrama de fases (Figura 10.55) que el poliestireno de $M = 44 \cdot 10^3$ g/mol es totalmente miscible en ciclohexano a T = 25 °C, pues esta temperatura queda por encima de su curva de solubilidad, mientras que para la muestra de $M = 25 \cdot 10^4$ g/mol la solubilidad a 25 °C es parcial, dando lugar a dos fases en equilibrio, una rica en disolvente de composición $\varphi_2 = 0{,}02$ y otra rica en polímero de composición $\varphi_2 = 0{,}17$ respectivamente. Como en el caso del PS en ciclohexano, en la mayoría de las disoluciones de polímero el aumento de la temperatura favorece la solubilidad de los polímeros lineales y el hinchamiento de los polímeros reticulados. Cuando la temperatura disminuye el disolvente se hace peor, pudiendo

http://fullengineeringbook.blogspot.com 437 of 503.

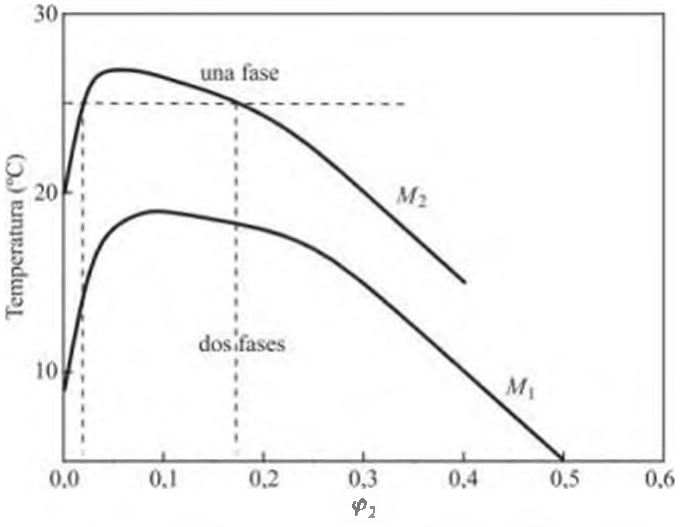


Figura 10.55. Diagrama de fases polímero-disolvente: poliestireno-ciclohexano. Influencia de la masa molecular del polímero: $M_2 = 25 \cdot 10^4$ gmol^{-1} y $M_1 = 44 \cdot 10^3$ gmol^{-1}.

alcanzarse una temperatura a la que disolvente y polímero no sean miscibles en todas proporciones. Sin embargo este no es el comportamiento general y en algunos sistemas la separación de fases ocurre al elevar la temperatura, este fenómeno es poco frecuente.

Un caso particular de solubilidad de polímeros son las mezclas o aleaciones de los mismos. En ocasiones la miscibilidad de dos polímeros es requerida: para obtener materiales de propiedades intermedias, para utilizar un polímero como plastificante de otro o incluso para abaratar el coste de un polímero mezclándolo con otro más barato. Sin embargo, lo más frecuente es que los polímeros sean inmiscibles debido a la baja entropía de mezcla de moléculas grandes. La miscibilidad de polímeros solo se alcanza cuando se establecen fuertes interacciones específicas entre los mismos. como es el caso del poli(hidroxiestireno) (—CH_2—$CH(C_6H_4OH$—)) que forma mezclas homogéneas (una fase) con el poli(acetato de vinilo) (—CH_2—$CH(OOC$—$CH_3)$—). En estas mezclas el aumento de la temperatura destruye las interacciones y provoca la inmiscibilidad.

10.10. Propiedades eléctricas de los polímeros

El uso de los polímeros en las ingenierías eléctrica y electrónica es un área de creciente interés, desde su uso tradicional como materiales aislantes y dieléctricos hasta el más reciente desarrollo de los polímeros conductores. La elección de un polímero para una aplicación concreta dependerá de sus propiedades eléctricas como resistividad, rigidez dieléctrica, constante dieléctrica y de su variación con la temperatura y la frecuencia del campo eléctrico aplicado.

10.10.1. Resistividad y rigidez dieléctrica

La mayoría de los polímeros son aislantes eléctricos, ya que los electrones de los átomos están localizados, formando enlaces covalentes y no dan lugar a corriente eléctrica cuando se someten a un campo eléctrico. La resistividad (recíproca de la conductividad) suele estar comprendida entre 10^{12}-10^{20} $\Omega \cdot$ cm (Tabla 10.10). Debido a su baja conductividad los materiales poliméricos son utilizados como aislantes. En

http: / /fullengineeringbook.blogspot.com 438 of 503.

estos materiales la conductividad es causada por la presencia de iones (impurezas, restos de catalizadores) y depende de su movilidad, por lo que aumenta con la temperatura. La absorción de agua por grupos polares, como ocurre en las poliamidas, influye notablemente aumentando la conductividad. El polietileno y el policloruro de vinilo son los materiales aislantes más ampliamente utilizados en aislamiento de cables, la razón está en su elevada resistividad y buena resistencia al envejecimiento y al agua.

Cuando el campo eléctrico supera los 100 kV en los polímeros se produce una descarga eléctrica, es decir, se causa la rotura dieléctrica y el material se vuelve conductor. El valor del campo eléctrico al que se produce la rotura depende del espesor de la muestra por lo que se describe a través de la denominada rigidez dieléctrica que se expresa en kV por unidad de espesor (Tabla 10.10). Es evidente que estos valores dependen del tiempo durante el que ha estado aplicado el campo, por ello los métodos de determinación de la rigidez dieléctrica se han estandarizado. Uno de los más utilizados consiste en aumentar el voltaje continuamente a una velocidad uniforme de 500 V/segundo hasta que se presenta el fallo. La rigidez dieléctrica depende de las imperfecciones presentes en el material, al aumentar el espesor de la muestra la probabilidad de existencia de defectos aumenta y por ello la rigidez dieléctrica disminuye, por la misma razón las muestras sometidas a cargas mecánicas pueden presentar valores menores de la rigidez dieléctrica.

Se han desarrollado polímeros cuyas cadenas están formadas por enlaces dobles y sencillos alternados (conjugación), el poliacetileno $(—CH_2═CH_2—)_n$ es un ejemplo, o con cadenas totalmente aromáticas como el polifenileno $(—C_6H_5—)_n$, que presentan buenas características conductoras. Estos polímeros se dopan con agentes químicos como el AsF_5 y pueden alcanzar conductividades similares a las de algunos metales. El mecanismo por el que se produce la conducción no está totalmente explicado, parece que los agentes dopantes dan lugar a nuevas bandas de energía que solapan con las bandas de valencia y conducción del polímero, originando una banda parcialmente llena y una alta concentración de electrones libres y huecos a temperatura ambiente. Los polímeros conductores podrán ser utilizados en aplicaciones en las que se requieran bajas densidades, actualmente se fabrican baterías recargables empleando electrodos poliméricos.

La resistencia superficial específica o resistividad superficial se define como la resistencia entre dos electrodos situados sobre la superficie de un material quedando entre ellos un área de 1 cm^2, en los polímeros los valores usuales son 10^{10}-10^{14} Ω. A diferencia de la resistividad en volumen, la resistividad superficial depende más de las condiciones extrínsecas (humedad ambiental, pulido superficial, contaminantes superficiales...) que de la propia naturaleza del material. A menudo es deseable una resistividad superficial baja para evitar la acumulación de cargas estáticas, que pueden ser molestas en los tejidos, causando la adherencia de filmes e impidiendo su manipulación, e incluso peligrosas en presencia de gases inflamables. La acumulación de cargas estáticas se evita añadiendo aditivos ionizables que se depositan en la superficie facilitando la conductividad superficial.

10.10.2. Constante dieléctrica

Para describir las propiedades de un aislante o dieléctrico se considera un condensador plano de placas paralelas de área A, con una pequeña separación entre placas. Si entre las placas se mantiene el vacío, la capacidad del condensador, C_0, se define como el cociente de la carga en cada placa, Q_0 (de signo opuesto) y el voltaje, V_0 ($C_0 = Q_0/V_0$). Si entre las placas se introduce un material aislante (dieléctrico), con el mismo voltaje se mantiene una carga mayor, Q, este aumento de la carga, es debido a la polarización del material. El campo eléctrico, da lugar a la polarización del dieléctrico quedando una carga superficial neta, Q', con lo que la carga total almacenada en presencia del dieléctrico será: $Q = Q_0 + Q'$ (Figura 10.56). La constante dieléctrica del material se define como la relación entre la carga total Q y la carga, Q_0:

$$\varepsilon = \frac{Q}{Q_0} = \frac{C}{C_0} \tag{10.44}$$

http://fullengineeringbook.blogspot.com 439 of 503.

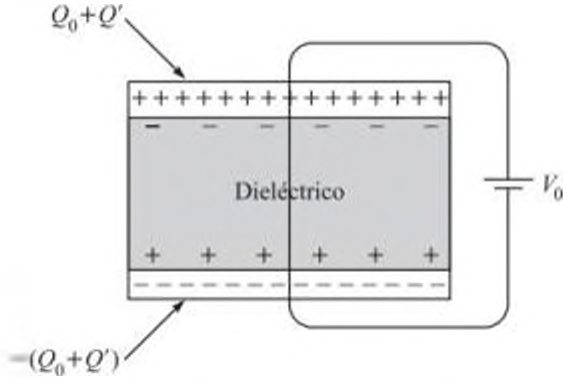


Figura 10.56. Esquema de un condensador de placas paralelas entre las que hay un material aislante o dieléctrico.

siendo C la capacidad del condensador con el dieléctrico. La constante dieléctrica de un material es el cociente de la capacidad del condensador con el material y la capacidad con el vacío entre placas. La constante dieléctrica para el aire seco es 1,0006. La carga inducida por unidad de área se denomina polarización, P:

$$P = \frac{Q'}{A} = \frac{(Q - Q_0)}{A} \tag{10.45}$$

La polarización de un dieléctrico es debida a los dipolos inducidos y a los dipolos permanentes que se orientan paralelos al campo. La polarización puede ser electrónica, atómica y de orientación. La polarización electrónica se origina por el desplazamiento de las nubes electrónicas provocado por el campo eléctrico, esta respuesta es casi instantánea (10^{-15} segundos), la polarización atómica, corresponde al desplazamiento de los átomos (10^{-13} segundos). Estos son los principales tipos de polarización en dieléctricos no polares. La polarización dipolar o de orientación se debe a la orientación de los dipolos permanentes que posee el material en la dirección del campo eléctrico, el tiempo necesario para que se produzca (10^{4}-10^{-8} segundos) depende de la movilidad de los átomos del material.

Si el material dieléctrico es sometido a un campo eléctrico alternante de frecuencia, ω, el tiempo que tiene el material para reaccionar es $1/\omega$, de forma que para frecuencias del orden de 10^{15} Hz (correspondiente a la radiación visible-ultravioleta) la polarización solo será electrónica. Para frecuencias dentro del rango del infrarrojo aparecerá la polarización atómica que suele ser pequeña comparada con la electrónica. A estas frecuencias tan altas los dipolos permanentes no pueden seguir al campo, pero si se disminuye la frecuencia a 10^{-4}-10^{8} Hz los dipolos tendrán tiempo de orientarse en el campo eléctrico y la polarización será la suma de las tres contribuciones: electrónica, atómica y de orientación.

Cuando los dipolos se orientan en el campo eléctrico se produce calor debido a la fricción de los segmentos de la cadena en movimiento. En la región de baja frecuencia la disipación de energía en un dieléctrico es pequeña, pero la energía disipada crece al aumentar la frecuencia. La disipación de calor será tanto mayor cuanto mayor sea su constante dieléctrica (más polar sea el polímero), mayor sea la frecuencia y mayor la temperatura (más próxima a la transición vítrea o a la fusión en los polímeros cristalinos).

Muchos polímeros son apolares, es decir, su momento dipolar total es nulo, como el polietileno y el poliestireno, otros polímeros con momentos dipolares de enlace importantes tienen momento dipolar molecular total nulo debido a la simetría, es decir, los momentos de enlace se contrarrestan y el

momento dipolar total es nulo, como el politetrafluoretileno. Los mejores materiales aislantes deben poseer una constante dieléctrica pequeña y alta rigidez dieléctrica (Tabla 10.10). El polietileno y poliestireno tienen bajas constantes dieléctricas, son los materiales poliméricos ideales para utilizar como aislantes en aplicaciones a alta frecuencia como televisión y radar, pues no son polares y al ser sometidos a campos eléctricos alternantes no disipan energía. Sin embargo para la utilización como dieléctricos en condensadores son más adecuados polímeros con mayores constantes dieléctricas que permitan almacenar más energía.

Ya que el proceso de relajación dipolar produce calor debido a la fricción de los segmentos de la cadena en movimiento, los materiales poliméricos pueden ser calentados sometiéndoles a campos de radio frecuencia, esto es especialmente útil en los procesos de fabricación de piezas gruesas ya que la conducción del calor en los polímeros es tan pequeña que puede llevar horas calentar una pieza a alta temperatura en un horno, además este fenómeno se aplica en la soldadura de piezas plásticas.

Tabla 10.10. Propiedades eléctricas de algunos materiales poliméricos a 20 °C.

Polímero	Resistividad en volumen ($\Omega \cdot$ cm)	Rigidez dieléctrica (kV/cm)	Constante dieléctrica (ε)	
			60 Hz	10^6 Hz
PTFE (Teflón®)	10^{20}	180	2,1	2,1
Polietileno (LDPE)	10^{20}	180	2,3	2,3
Poliestireno (PS)	10^{20}	240	2,5	2,6
Polipropileno (PP)	10^{19}	320	0,2	2,2
PMMA	10^{16}	140	3,7	3,0
PVC	10^{17}	240	3,2	2,9
PVC (plastificado)	10^{15}	280	6,9	3,6
Nailon 6.6(0,2 % agua)	10^{15}	145	4,0	3,4
Policarbonato	10^{18}	160	3,2	3,0
Termoestable fenólico	10^{13}	100	5,0-9,0	5,0

10.11. Propiedades ópticas de los polímeros

La mayoría de los polímeros son trasparentes e incoloros, por lo que se utilizan como recubrimientos y en envases que requieran transparencia. El poliestireno y poli(metacrilato de metilo) destacan por su claridad óptica que es superior a la de muchos vidrios inorgánicos, de ahí su aplicación en la fabricación de ventanas por ejemplo las de las cabinas de los aviones, en la fabricación de lentes, fibras ópticas... Otros polímeros son translúcidos y blanquecinos como los polietilenos, aunque en películas finas son transparentes, y algunos como las resinas fenólicas y las poliamidas, tienen color amarillento y son translúcidos u opacos. Las propiedades ópticas están relacionadas con la estructura química y la morfología del material.

El índice de refracción, n, está directamente relacionado con la polarizabilidad electrónica, que depende del momento dipolar inducido por la radiación. Los polímeros que poseen similar estructura química (cadenas de enlaces C—C) tienen índices de refracción similares en torno a 1,5: $1{,}33 < n < 1{,}73$. Cuando la luz incide sobre una muestra parte es reflejada, parte puede ser absorbida, parte puede ser dispersada y la fracción restante será transmitida. La transparencia está relacionada con la cantidad de luz que es transmitida por la muestra y será mayor cuanto menos luz refleje la

http://fullengineeringbook.blogspot.com 441 of 503.

muestra. La ecuación de Fresnel permite evaluar las pérdidas por reflexión, para luz que incide perpendicularmente a la superficie:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \tag{10.46}$$

ya que para los polímeros $n \sim 1{,}5$, $R = 0{,}04$, es decir, se refleja un 4 % de la luz y la transmitancia sería 96 %. Este valor ideal solo se alcanzaría si la luz no se absorbiera ni dispersara en el material. El más transparente de los polímeros es el poli(metacrilato de metilo) con un 92 % de transmitancia para longitudes de onda, $\lambda = 400\text{-}1.100$ nm.

La absorción de luz es característica de la estructura electrónica de cada polímero, que puede absorber la energía electromagnética de una determinada frecuencia por excitación de electrones a niveles electrónicos superiores, esta absorción se da en la zona visible-UV y da lugar al color. Los polímeros son generalmente incoloros, no absorben la luz visible, aunque sí absorben la radiación UV. Cuanto mayor es el espesor de la muestra mayor es la absorción. Los polímeros se pueden colorear con la adición de tintes que absorban las radiaciones adecuadas dejando pasar las correspondientes al color deseado.

Se dice que una muestra es transparente si es posible la percepción de objetos tras ella. Para que una muestra sea transparente es necesario que posea un índice de refracción constante. La presencia de zonas internas del tamaño de la longitud de onda de la luz incidente, con índice de refracción diferente al resto del material da lugar a la dispersión de luz en todas direcciones, lo que confiere turbidez a la muestra. Las mencionadas zonas internas pueden ser imperfecciones como polvo, burbujas, impurezas, pigmentos y partículas reforzantes, o las propias esferulitas en el caso de polímeros cristalinos, por ello los polímeros cristalinos suelen ser translúcidos u opacos, a excepción de aquellos con esferulitas de tamaño inferior a la longitud de onda visible. En los polímeros cristalinos, como el polietileno, sometidos a estiramiento bidireccional, se rompen las esferulitas formándose estructuras laminares homogéneas dando lugar a películas transparentes.

10.12. Degradación de polímeros

La degradación es la pérdida de la estructura molecular a través de reacciones químicas que dan lugar a la rotura de enlaces primarios en el polímero. Cuando la degradación conduce a la eliminación de monómero se denomina despolimerización. La pérdida de propiedades por efectos ambientales que modifican la estructura química o el grado de polimerización se denomina envejecimiento. La degradación puede ser térmica, mecánica, fotoquímica y química. La degradación química es producida por agentes químicos siendo las más importantes la oxidación, la hidrólisis y el envejecimiento por reticulación. La degradación causa cambios en las propiedades físicas, pudiendo llegar a un deterioro total del material.

10.12.1. Estabilidad térmica

La temperatura afecta al envejecimiento de los materiales poliméricos. Por debajo de la temperatura de transición vítrea, T_g, los movimientos moleculares están congelados por lo tanto el avance de las reacciones de degradación es lento. Sin embargo por encima de la T_g la movilidad molecular es muy superior, aumentando con la temperatura, lo que favorece los procesos de degradación. En las zonas cristalinas las cadenas se encuentran en un estado altamente ordenado, estando impedida la difusión y casi todos los movimientos, por ello en los polímeros semicristalinos las reacciones se producen preferentemente en la fase amorfa. La estabilidad térmica se indica por la temperatura a la que aparecen los primeros indicios de descomposición. Las reacciones de rotura de la cadena principal se inician a ~200 °C en los polímeros de cadena carbonada. Sin embargo para el teflón la mayor fortaleza del enlace C—F hace que no se descomponga hasta los 400 °C.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 442 of 503.

Algunos de estos procesos de descomposición tienen utilidad tecnológica, por ejemplo la fabricación de fibras de carbono a partir de poliacrilonitrilo, PAN. El calentamiento de fibras de PAN a elevadas temperaturas en presencia de oxígeno produce estructuras cíclicas que luego son grafitizadas a 2.000 °C en atmósfera de nitrógeno, formándose fibras de grafito, que se utilizan en la fabricación de materiales compuestos avanzados.

Los polímeros se suelen clasificar en ocho zonas de degradación temperatura-tiempo en función de la temperatura a la que conservan el 50 % de sus propiedades físicas y mecánicas. Los polímeros térmicamente estables como el teflón, los termoestables epoxídicos y los termoestables fenólicos pertenecen a la zona 5, pudiendo resistir temperaturas próximas a los 200 °C durante 100 h. Las mayores resistencias térmicas (zonas 6 y 7) se consiguen con cadenas inorgánicas como las siliconas reticuladas, o cadenas en las que hay mayoría de grupos aromáticos y pocos enlaces sencillos en la cadena principal como los polifenilenos, poliimidas y polibenzoimidazoles. Se debe recordar que los polímeros térmicamente estables por la presencia de grupos aromáticos en la cadena principal son más rígidos y poseen temperaturas de fusión y de transición vítrea altas.

10.12.2. Degradación por radiación solar

La radiación ultravioleta, U.V., es la parte de la radiación solar principal responsable de la iniciación de procesos degradativos de polímeros. La estructura del material cambia, bien por rotura de las cadenas, o formando reticulaciones entre cadenas. En la industria a veces se aprovecha este fenómeno y se realiza la reticulación de polímeros utilizando radiación U.V. controlada. Para evitar estas degradaciones se añaden aditivos que absorben luz U.V. Un ejemplo es el negro humo (párticulas de carbón) que se añade a los elastómeros en forma de dispersión de pequeñas partículas que actúan como fotoestabilizadores al absorber la radiación.

10.12.3. Degradación química

Es la degradación que ocurre por agentes químicos como oxígeno, ozono, ácidos y agua. Las más importantes son la degradación oxidativa y la degradación por hidrólisis.

La degradación oxidativa se produce por oxidantes siendo los más usuales el oxígeno y el ozono de la atmósfera. La oxidación de los polímeros puede originar cambios no deseados en sus propiedades mecánicas y eléctricas. La resistencia de un polímero a la oxidación depende en primer lugar de su estructura química. Uno de los grupos químicos más susceptibles a oxidación son las insaturaciones o dobles enlaces, que están presentes en la mayoría de los elastómeros. Las cadenas saturadas son más resistentes a la oxidación, así el polietileno, el poliestireno, el poliisobutileno, y el policarbonato, prácticamente no son oxidados a temperatura ambiente por el oxígeno atmosférico. La introducción de átomos de flúor aumenta la resistencia química, siendo el teflón uno de los polímeros más estables a la oxidación.

Otro factor determinante de la estabilidad de los polímeros a la oxidación, es la temperatura de transición vítrea. Si la T_g de un polímero es alta, la oxidación será pequeña a temperatura ambiente ya que al estar los movimientos moleculares congelados será difícil la propagación de las reacciones oxidativas. En los elastómeros (cauchos) que poseen dobles enlaces susceptibles de oxidación y que a temperatura ambiente se encuentran muy por encima de su T_g, la gran movilidad de las cadenas favorece la difusión del oxígeno al interior del material y la propagación de las reacciones oxidativas. Estos materiales se modifican por cloración, con lo que se protege el doble enlace, siendo los cauchos clorados más resistentes a la oxidación.

Por último, la hidrólisis es la reacción con el agua que se acelera en presencia de ácidos y bases. Son susceptibles de hidrólisis los polímeros que llevan grupos éster, amida, uretano...

http://fullengineeringbook.blogspot.com 443 of 503.

10.13. Conformado de materiales poliméricos

Los materiales polímericos funden o curan a bajas temperaturas en comparación con los metales, por ello se requiere menos energía para su conformado (es más barato). Las técnicas de conformado de los materiales poliméricos dependen del tipo de polímero termoplástico o termoestable. Los termoplásticos una vez sintetizados en forma de polvo o granular se calientan a temperaturas superiores a T_g y T_m para pasarlos a estado fundido y realizar el proceso de conformado. Los termoplásticos son reformables: se pueden volver a fundir y conformar. En los polímeros termoestables el conformado está ligado al proceso de curado, el prepolímero junto al agente de curado se introduce en moldes que son calentados, frecuentemente bajo presión, para producir las reacciones de curado formando la pieza de material de dimensiones fijas. Los termoestables una vez formados no se pueden volver a conformar.

Las técnicas utilizadas preferentemente son: el moldeo por extrusión, el moldeo por inyección y el moldeo por soplado para los termoplásticos, y el moldeo por compresión y moldeo por transferencia para los termoestables.

En la Figura 10.57 se ilustra el proceso de moldeo por extrusión, el material termoplástico en forma granular (granza) se introduce en la cámara de la extrusora y mediante un tornillo sin fin se impulsa a través del cilindro donde es calentado convirtiéndolo en un fluido viscoso. La extrusión es el proceso en el que el fluido pasa a través de una boquilla siendo inmediatamente enfriado por agua o aire para que solidifique. Se obtienen barras de diferentes secciones según la boquilla utilizada, como varillas cilíndricas, tubos huecos, láminas...

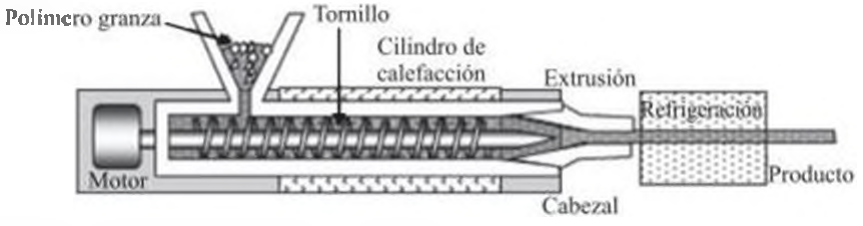


Figura 10.57. Moldeo por extrusión de polímeros termoplásticos.

El moldeo por inyección es similar al moldeo por extrusión, pero el material fundido se inyecta en moldes, manteniendo la presión hasta que el molde es enfriado y el polímero ha solidificado (30 segundos), a continuación el molde se abre y se extrae la pieza.

El moldeo por soplado es la técnica utilizada para fabricar botellas. En esta técnica se parte de un tubo hueco extruido que se coloca en el interior de un molde con la forma de la botella, a continuación se inyecta aire por el interior del tubo hasta que el plástico se adapta a la forma del molde.

En el moldeo por compresión una cantidad adecuada de prepolímero y agente de curado se introduce entre las piezas superior e inferior de un molde que se cierra y calienta bajo presión, para producir la reacción de curado. Una variedad es el moldeo por transferencia, en el que primero los componentes se funden en una cámara y después se inyectan en el molde.

10.14. Aplicaciones de los materiales poliméricos

En la introducción de este capítulo se recalcó que la baja densidad y el bajo coste son las propiedades más atrayentes de los polímeros. En los denominados termoplásticos de uso común su bajo coste decide su selección para múltiples usos. El grupo lo integran: polietileno, polipropileno, poli(cloruro de

vinilo), poliestireno y derivados, poli(metacrilato de metilo) y polímeros fluorados. Los cuatro primeros representan el 85 % de las ventas de termoplásticos, pues al ser los polímeros más baratos en cualquier aplicación siempre se considera su posible selección, normalmente para una determinada aplicación se pueden utilizar diferentes polímeros.

Otro grupo lo constituyen los denominados polímeros de ingeniería. Estos polímeros poseen propiedades que les capacitan para ser usados en aplicaciones estructurales, deben soportar las cargas mecánicas para las que han sido diseñados, en un amplio rango de temperaturas y en diferentes entornos durante un tiempo prolongado (vida de servicio). A este grupo pertenecen los poliésteres, las poliamidas y el poli(óxido de metileno), empleados en la fabricación de engranajes, cojinetes, y mecanismos móviles de los automóviles, el policarbonato utilizado como vidrio orgánico para ventanas, el poli(óxido de fenileno), el poli(sulfuro de fenileno) y las polisulfonas. Los termoplásticos de ingeniería presentan mejores propiedades, pero son significativamente más caros que los denominados termoplásticos de uso general.

Las propiedades básicas que determinan que un material polimérico se utilice como polímero de ingeniería son: resistencia a la fluencia, estabilidad dimensional y alta temperatura de deflexión térmica, tenacidad, resistencia al impacto y resistencia a la degradación. Además, en comparación con los termoplásticos de uso común presentan mayor módulo elástico y mayor resistencia mecánica. En su aplicación como materiales estructurales se recurre frecuentemente a reforzarlos con fibras de alto módulo, formando materiales compuestos. En estos materiales la presencia de la fibra reduce significativamente la fluencia del polímero que forma la matriz y aumentan significativamente el módulo elástico y resistencia a tracción del material con respecto al del polímero matriz. Por ejemplo, los nailones, polímeros semicristalinos con $T_g \sim 50$ °C, presentan a esta temperatura una caída de módulo de un orden de magnitud, pero cuando se refuerzan con fibra de vidrio se contrarresta este efecto y pueden ser utilizados como polímeros de ingeniería hasta 200 °C. Los polímeros de ingeniería tradicionales resultan menos costosos que los nuevos polímeros denominados de alta temperatura como las poliimidas o poliéter-éter cetonas que por su elevado costo tienen restringido su uso a aplicaciones específicas. En la Tabla 10.11 se resumen las principales características y aplicaciones de los polímeros termoplásticos de mayor interés.

El carácter termoplástico implica como ventaja la facilidad de moldeado. Sin embargo, la fluencia será uno de los mayores impedimentos al utilizar un polímero termoplástico como material sólido estructural o de ingeniería. Los polímeros termoestables, debido a su estructura reticulada no fluyen por efecto del calor o de las cargas, por ello son materiales idóneos para aplicaciones estructurales, aunque tienen como desventaja que el procesado conlleva la reacción de reticulación lo que los convierte en polímeros más caros que los termoplásticos. Con termoestables epoxi se preparan materiales compuestos (reforzados con fibra de carbono) utilizados para la fabricación de elementos estructurales de aviones, coches de Fórmula 1 y material deportivo, los termoestables de poliéster insaturado reforzadas con fibra de vidrio se emplean en la fabricación de cascos de embarcaciones y carrocerías de autos. En la Tabla 10.12 se resumen las principales características y aplicaciones de los polímeros termoestables más utilizados.

Los polímeros termoestables y termoplásticos a $T < T_g$ presentan comportamiento frágil. Para utilizarlos como polímeros de ingeniería es necesario modificarlos. El procedimiento típico es la modificación con elastómeros preparando los denominados polímeros resistentes al impacto (Apartado 10.8.5). Como excepción algunos termoplásticos por debajo de T_g muestran comportamiento no frágil, debido a las relajaciones secundarias que son mecanismos de absorción de energía, por ejemplo el policarbonato.

Los elastómeros son seleccionados por sus propiedades elastoméricas. El caucho natural (NR) se utiliza en gran escala porque tiene muy buenas propiedades. El elastómero sintético más importante es SBR, que es un copolímero de estireno y butadieno, otros cauchos sintéticos son el NBR, copolímero de acrilonitrilo y butadieno, el cloropreno cuya estructura es como el NR pero sustituyendo los grupos

http://fullengineeringbook.blogspot.com 445 of 503.

Tabla 10.11. Propiedades y aplicaciones de termoplásticos de uso común y de ingeniería.

Polímero	Propiedades	Aplicaciones
Polietileno	Buen aislante eléctrico, alta resistencia química, baja resistencia mecánica, tenaz a altas y bajas temperaturas, blando y flexible.	Botellas, recipientes, juguetes, aislantes eléctricos, espumas de embalaje, filmes transparentes, fibras para tejidos de protección a impactos...
Polipropileno	Muy buen aislante eléctrico, alta resistencia química, baja resistencia mecánica, resistencia a la distorsión térmica.	Botellas esterilizables, utensilios de laboratorio, recipientes, espumas de embalaje, fibras para tejidos, piezas de automóvil (reforzado con fibra de vidrio)...
Poli(cloruro de vinilo)	Muy barato, rígido y duro, plastificado es flexible y blando, ignífugo, buena resistencia química.	Tuberías, marcos de ventanas, recubrimientos de cabes, suelos, cuero sintético, impermeables, cortinas de baño...
Poliestireno	Buena transparencia, buen aislante eléctrico, estabilidad dimensional, barato, baja resistencia química, inflamable.	Paneles en alumbrado, juguetes, piezas transparentes de electrodomésticos...
ABS (poliacrilonitrilo-co-butadieno-coestireno)	Gran resistencia al impacto y tenacidad, resistente a la distorsión térmica, buenas propiedades eléctricas, inflamable.	Juguetes, teléfonos y ordenadores, carcasas de electrodomésticos, interiores de frigoríficos...
Politetrafluoruro de carbono (teflón)	Químicamente inerte, buen aislante eléctrico, bajo coeficiente de fricción, utilización hasta 260 °C.	Aislantes eléctricos a alta temperatura, cojinetes, tuberías y válvulas, recubrimientos antiadherentes...
Poli(metacrilato de metilo)	Extraordinaria transmisión de luz resistente a la degradación ambiental.	Vidrio orgánico, ventanas de aviones, reglas, objetos decorativos, paneles...
Nailones	Buena resistencia mecánica y a la abrasión, bajo coeficiente de fricción, tenaces, buena resistencia química, absorben agua.	Cojinetes, engranajes, componentes mecánicos para alta temperatura en automóviles y maquinaria, fibras...
Poliésteres (PET, PBT)	Películas flexibles y tenaces, alta resistencia mecánica y química, buen aislante eléctrico.	Botellas, piezas de equipos electrónicos, circuitos impresos, componentes de automóviles, fibras...
Policarbonatos	Transparente, gran resistencia al impacto, estabilidad dimensional, muy buena resistencia química.	Cascos de seguridad, lentes, ventanas de aviones, CDs, paneles para alumbrado...

—CH_3 por átomos de cloro, y las siliconas. Los elastómeros de tipo caucho son reforzados con partículas de grafito que además les confiere color negro y estabilidad a la radiación U.V., los del tipo silicona se refuerzan con vidrio con lo que conservan el aspecto incoloro translúcido. En la Tabla 10.13 se resumen las principales características y aplicaciones de elastómeros más importantes.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 446 of 503.

Tabla 10.12. Propiedades y aplicaciones de termoestables.

Polímero	Propiedades	Aplicaciones
Epoxi	Muy buenas propiedades mecánicas, estabilidad dimensional, baja contracción en el curado, resistencia química, buenas propiedades eléctricas, buenas propiedades adhesivas, frágil.	Reforzados con fibras de grafito o vidrio: componentes estructurales para aviones y material deportivo, enchufes, recubrimientos, adhesivos...
Poliéster insaturado	Muy buena estabilidad térmica, buenas propiedades mecánicas, barato.	Reforzados con fibra de vidrio: cascos de embarcaciones, paneles, aspas de aerogeneradores, componentes de automóviles...
Fenólicos	Excelente estabilidad térmica, buenas propiedades mecánicas, ignífugo.	Carcasas de motores, interior de aviones, teléfonos, accesorios electrónicos...

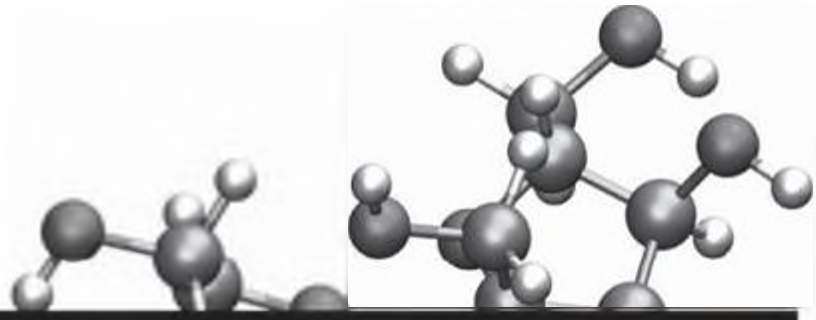
Tabla 10.13. Propiedades y aplicaciones de elastómeros.

Polímero	Propiedades	Aplicaciones
NR (Caucho natural)	Alto carácter elastomérico, buena resistencia a la abrasión, buen aislante, baja resistencia al calor, al ozono y a los aceites.	Neumáticos, tubos, tacones, juntas...
SBR (Copolímero de estireno butadieno)	Alto carácter elastomérico, buena resistencia a la abrasión, resistente al ozono y a los aceites.	Como el NR: neumáticos, tubos, tacones, juntas...
NBR (Copolímero de acrilonitrilo butadieno)	Muy buena resistencia a los aceites.	Mangueras para gasolina y disolventes no polares, juntas...
CR (Cloropreno)	Muy buena resistencia al ozono, al calor y a la llama.	Recubrimientos de cables, correas, mangueras, juntas...
Polsiloxanos	Resistente a temperaturas altas y bajas, buen aislante.	Aislantes para altas y bajas temperaturas...

Por último hay que destacar que los materiales poliméricos no se emplean como productos puros, sino que llevan numerosos aditivos: refuerzos para mejorar las propiedades mecánicas, rellenos para reducir el costo, sustancias para disminuir la contracción durante el curado, elastómeros para aumentar la tenacidad), sustancias ignífugas (productos halogenados y fosforados) para aumentar la resistencia a la propagación de llamas, lubricantes, antioxidantes, y estabilizadores térmicos para facilitar el procesado, colorantes, antiestáticos, plastificantes...

http://fullengineeringbook.blogspot.com 447 of 503.

11



Materiales cerámicos

11.1. Clasificación de los materiales cerámicos. Estructura

11.2. Diagramas de fases de los materiales cerámicos

11.3. Procesado de los materiales cerámicos

11.4. Propiedades de los materiales cerámicos

11.5. Mecanismos de aumento de la tenacidad de los materiales cerámicos

11.6. Cerámicos técnicos o ingenieriles

11.7. Vidrios

* Este capítulo ha sido elaborado por Catalina Salom Coll.

Los cerámicos son sólidos inorgánicos, materiales no metálicos que están formados por elementos metálicos y no metálicos con enlaces prioritariamente iónicos y/o covalentes procesados a altas temperaturas. Están constituidos por al menos un elemento metálico (incluyendo Si y Ge) y por elementos no metálicos tales como el C, N, O, P, o S. Ejemplos de materiales cerámicos: alúmina (Al_2O_3), carburo de silicio (SiC), nitruro de silicio (Si_3N_4) o sílice (SiO_2).

Su composición química es muy variada, pudiendo encontrar desde compuestos puros hasta mezclas de muchos componentes en diversas fases. Las propiedades de los cerámicos también varían extensamente debido a diferencias en los enlaces pero en general son materiales rígidos y frágiles con baja tenacidad y ductilidad. Son buenos aislantes térmicos y eléctricos debido a la ausencia de electrones de conducción. Los cerámicos poseen en general elevadas temperaturas de fusión y elevada estabilidad química. No resisten en general el choque térmico aunque sí resisten altas temperaturas sin cambiar mucho sus propiedades (resistencia a la termofluencia). La conservación de las propiedades mecánicas a altas temperaturas es debido principalmente a la presencia de fuertes enlaces covalentes e iónicos lo que justifica los altos valores de sus temperaturas de fusión y la elevada energía de activación requerida para que comience la difusión.

Como consecuencia de todas estas características la utilización más tradicional en ingeniería de los materiales cerámicos ha sido fundamentalmente en aplicaciones como refractarios. No obstante la mejora de propiedades tales como la resistencia al choque térmico y tenacidad en los nuevos materiales cerámicos ha extendido su utilización, siendo indispensables para muchos diseños en ingeniería en las industrias electrónica, informática, de comunicaciones, aeroespacial, etc. Ejemplos de la importancia estratégica de los materiales cerámicos en la tecnología avanzada serían los componentes de alta temperatura de motores turbina y las losetas cerámicas para la protección térmica de los transbordadores espaciales.

11.1 Clasificación de los materiales cerámicos. Estructura

En una primera clasificación los cerámicos utilizados en ingeniería pueden agruparse en: cerámicos tradicionales y cerámicos ingenieriles o técnicos.

- ***Cerámicos tradicionales***. Las materias primas de estos cerámicos son productos naturales sin control de pureza. Las cerámicas tradicionales incluyen:
  - a) **Productos de tierra cocida y porcelanas.** Se utilizan en la construcción y en la industria eléctrica respectivamente y están constituidos por arcilla (caolín) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, y cuarzo SiO_2, en el caso de los productos de tierra cocida (ladrillos y tejas) y además por feldespato $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot K_2O$ en el caso de las porcelanas.
  - b) **Vidrios.** Básicamente constan de un óxido generador del vidrio (SiO_2 o B_2O_3), de óxidos fundentes (K_2O o Na_2O) y de óxidos modificadores (PbO, Fe_2O_3, CaO, Cr_2O_3).
  - c) **Cementos.** Las materias primas son calizas y arcillas, dado que la composición de un cemento incluye los óxidos SiO_2, CaO y Al_2O_3.
- ***Cerámicos ingenieriles o técnicos***. Se trata de cerámicos constituidos por compuestos puros o casi puros procedentes de materias primas naturales o sintéticas. Ejemplos típicos son la alúmina (Al_2O_3), carburo de silicio (SiC), y nitruro de silicio (Si_3N_4).

Por otra parte los materiales cerámicos también pueden clasificarse en función de su **estructura** en cristalinos y amorfos.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 450 of 503.

- ***Cerámicos cristalinos***. Son cerámicos con enlaces predominantemente iónicos, tal es el caso de los cerámicos silicatos (incluyen a los cerámicos tradicionales) y cerámicos óxidos, como la alúmina, o con enlaces predominantemente covalentes como la sílice, carburo de silicio, diamante, etc.

  a) **Silicatos.** Muchos materiales cerámicos contienen estructuras del tipo silicato. Las arcillas, feldespatos y micas son productos naturales de este tipo. Las estructuras tipo silicato tienen especial importancia en materiales como vidrio, cemento, porcelanas aislantes y ladrillos de tierra cocida, están constituidas por una unidad básica fundamental en la que el silicio esta unido covalentemente a cuatro oxígenos dando lugar a una unidad tetraédrica.

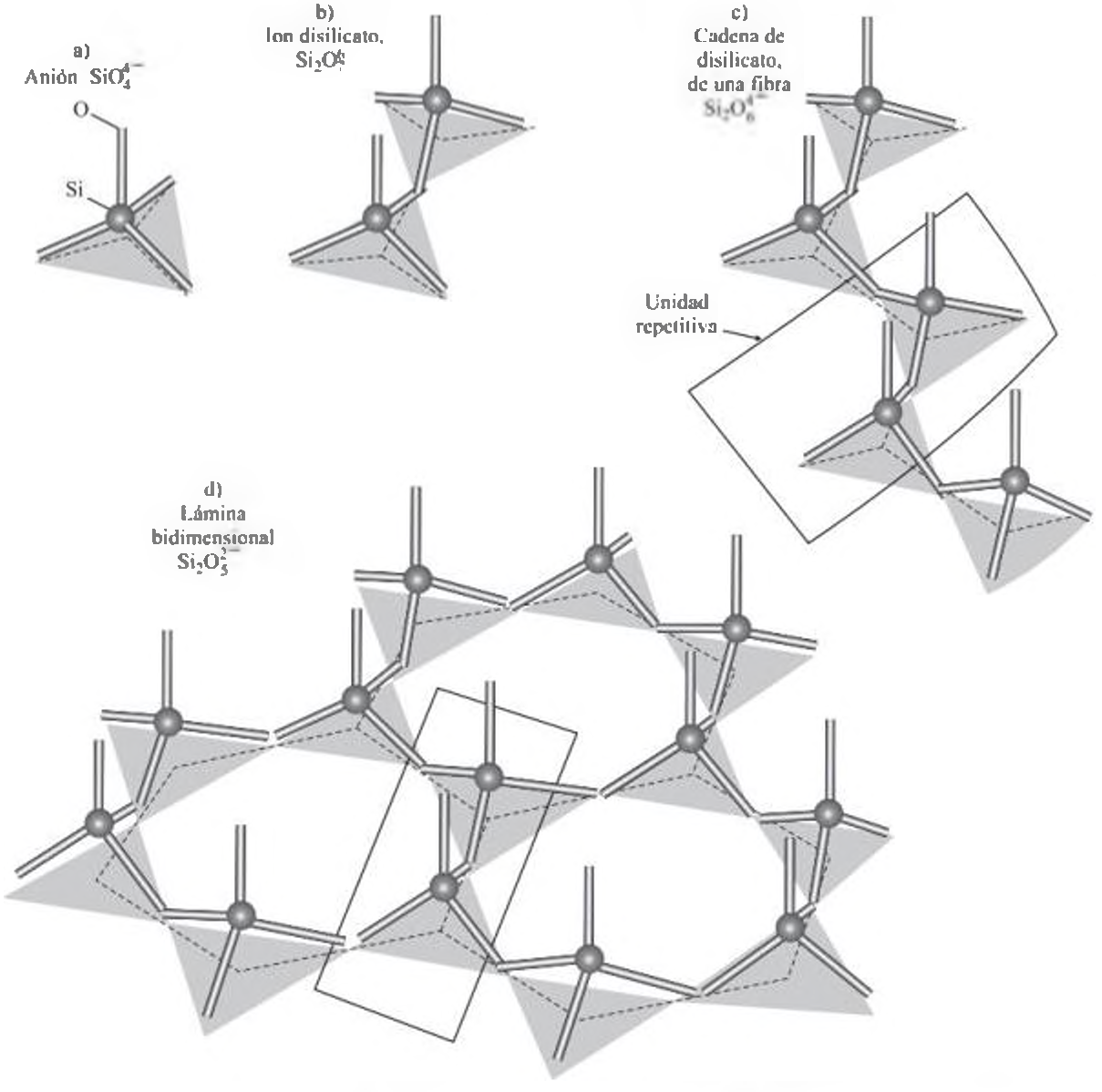


Figura 11.1. a) Estructura del anión SiO_4^{4-}. b) Estructura del anión de silicato $Si_2O_7^{6-}$. c) Estructura en cadena del anión $Si_2O_6^{4-}$. d) Estructura laminar del anión $Si_2O_5^{2-}$.

A causa del pequeño tamaño y elevada carga del catión Si^{4+} se establecen intensas fuerzas de enlace con el O^{2-} dando como resultado las unidades tetraédricas del anión ortosilicato SiO_4^{4-} (véase la Figura 11.1a). En casi todos los silicatos minerales los tetraedros de silicato están enlazados entre sí por un átomo de oxígeno que actúa como vértice de ambos tetraedros. Así por ejemplo si se unen dos tetraedros de silicato compartiendo un átomo de oxígeno (Figura 11.1b) la estructura resultante tiene dos átomos de silicio y siete átomos de oxígeno dando lugar al anión $Si_2O_7^{6-}$. Cuando la unión de tetraedros implica a un gran número de ellos se pueden generar cadenas, siendo el anión representativo de esta estructura el $Si_2O_6^{4-}$ (Figura 11.1c), o láminas cuando cada catión silicio comparte tres aniones de oxígeno. El anión representativo en este caso es el $Si_2O_5^{2-}$. Esta estructura laminar es la que corresponde al talco $Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$ y al caolín $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.

Cuando todos los aniones oxígeno de cada tetraedro de SiO_4^{4-} están compartidos con otros tetraedros de SiO_4^{4-}, la estructura se extiende en tres dimensiones. Esta unión de tetraedros forma el cuarzo SiO_2.

b) **Cerámicos óxidos.** Son cerámicos cristalinos en los que predomina el enlace iónico. Ejemplos típicos de este tipo de cerámicos son los refractarios de alúmina, de magnesia (MgO), la circonia (ZrO_2), la circonia parcialmente estabilizada (ZrO_2+CaO), etc. A título de ejemplo en la Figura 11.2 se muestra la estructura del MgO, que como puede observarse es análoga a la del NaCl.

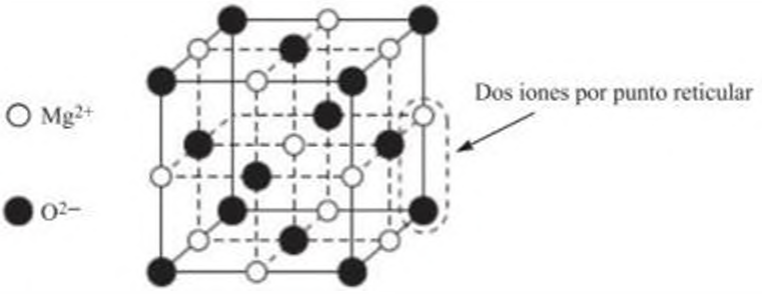


Figura 11.2. Estructura del MgO mostrando las posiciones de los iones en una celda unidad.

c) **Cerámicos no óxidos.** Son cerámicos cristalinos que incluyen sales como el $BaTiO_3$ o $KNbO_3$ (claramente compuestos iónicos), o bien sólidos covalentes como el SiC, BN, WC, Si_3N_4 y C (diamante), en los que las redes cristalinas correspondientes están constituidas exclusivamente por enlaces covalentes. La Figura 11.3 muestra la estructura del SiC, que recuerda a la del diamante, en la que uno de cada dos átomos se sustituye por silicio. Junto al diamante es una de las sustancias más duras conocidas, como se deduce de la estructura.

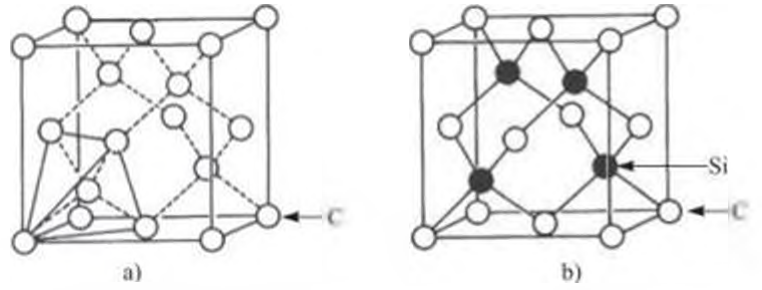


Figura 11.3. (a) Estructura del diamante; (b) carburo de silicio.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 452 of 503.

- ***Cerámicos no cristalinos***. En este grupo de cerámicos están incluidos exclusivamente los vidrios dada su naturaleza amorfa. Los vidrios comerciales están basados en la sílice. Están constituidos por los mismos tetraedros SiO_4^{4-} en que se basan los silicatos cristalinos pero en los vidrios están dispuestos de manera no ordenada o amorfa. En la Figura 11.4 se observa la disposición de los tetraedros en los dos casos.

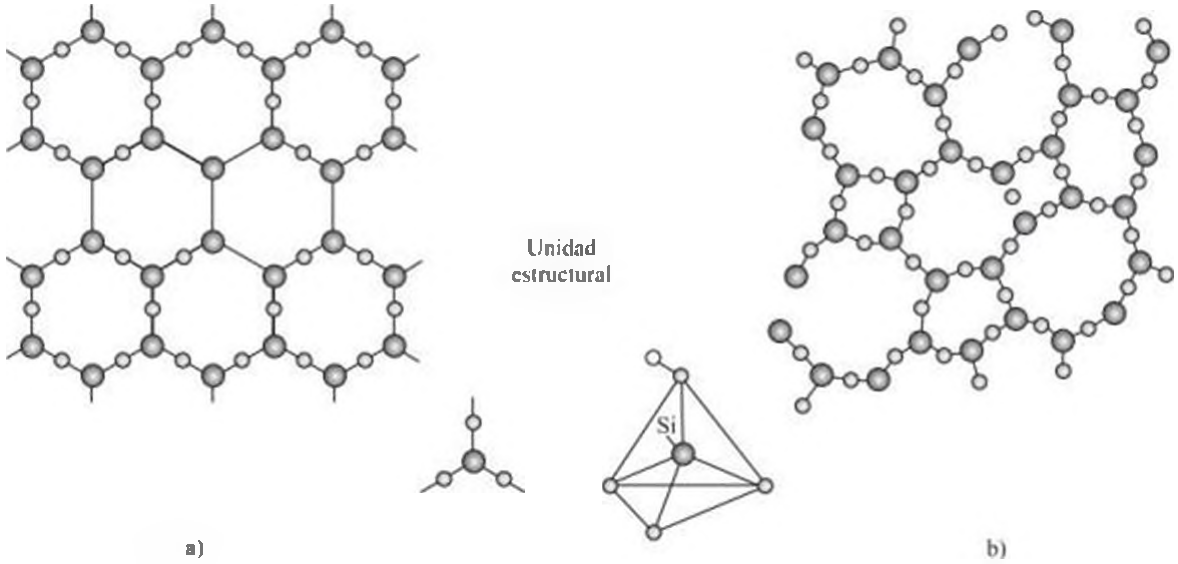


Figura 11.4. a) Estructura del cuarzo. b) Estructura del vidrio.

11.2. Diagramas de fases de los materiales cerámicos

Al igual que los metales, los materiales cerámicos presentan soluciones sólidas. Una serie importante de minerales corresponden a soluciones sólidas entre el óxido de magnesio, MgO, y el óxido de hierro, FeO, semejantes a las del sistema cobre-níquel en los metales. Ambos óxidos cristalizan dando lugar a estructuras como el cloruro de sodio. A diferencia de los metales, los procesos difusionales en los cerámicos son mucho más lentos debido a que necesitan mover varios iones en forma combinada para mantener la electroneutralidad. Esta dificultad hace que en muchas cerámicas con predominio de enlaces iónicos no sea posible el reordenamiento de largo alcance en procesos de calentamiento o enfriamiento dando lugar a estructuras vítreas.

Entre los diagramas de equilibrio más importantes merece destacar el correspondiente al sistema sílice-alúmina (SiO_2-Al_2O_3) (Figura 11.5).

Este diagrama de equilibrio es la base de muchas arcillas y de los refractarios más comunes que contienen Al_2O_3 y SiO_2. Presenta una fase intermedia llamada mullita que incluye el compuesto $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, y dos puntos invariantes que corresponden a transformaciones eutéctica y peritéctica a 1.587 °C y 1.828 °C respectivamente, además de los puntos invariantes de los extremos del diagrama, debido a las fusiones de los componentes puros SiO_2 y Al_2O_3. Como se deduce del diagrama el empleo de refractarios de alúmina-sílice con menos del 72 % de alúmina aproximadamente conduce a materiales que presentan fase líquida a temperaturas superiores a la temperatura eutéctica, limitándose por

http://fullengineeringbook.blogspot.com 453 of 503.

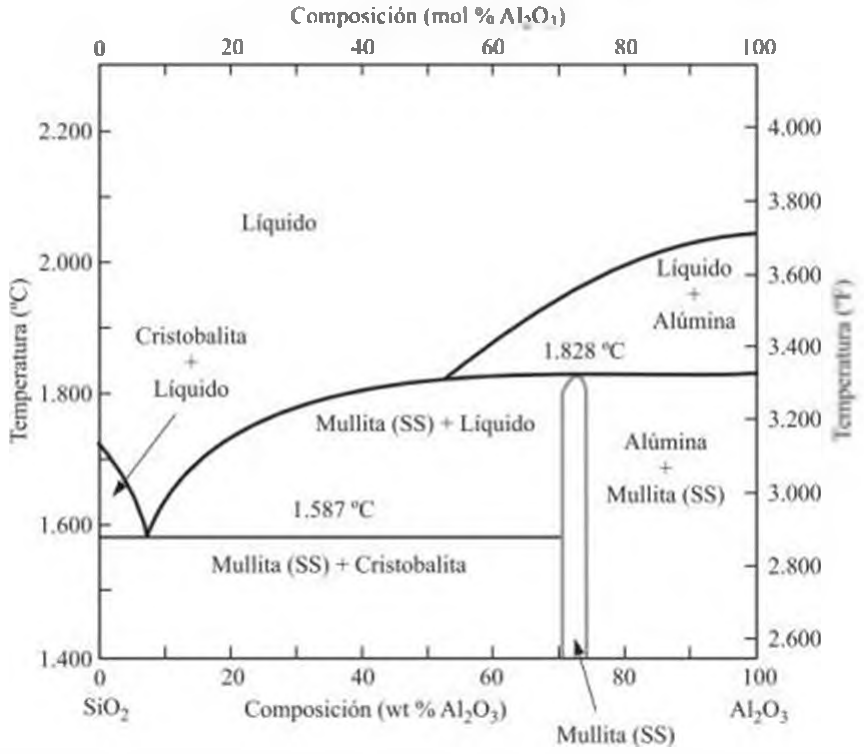


Figura 11.5. Diagrama de fases del sistema sílice-alúmina (SiO_2-Al_2O_3).

ello su utilización a dichas temperaturas. Sin embargo por encima del 72 % de alúmina, los correspondientes refractarios son fases sólidas estables y se emplean en la fabricación del acero donde se requieren temperaturas del orden de los 1.600 °C.

11.3. Procesado de los materiales cerámicos

El objetivo del procesado de materiales cerámicos es obtener productos de máxima compactación o densificación, con formas acabadas y de pureza controlada. En general los materiales cerámicos no se pueden forjar o mecanizar a partir de barras o láminas, para obtener una pieza terminada como ocurre con los metales, debido a que tienen altas temperaturas de fusión y además son frágiles. La mayoría de cerámicos tradicionales y técnicos son preparados por compactación de partículas en la configuración deseada y posterior tratamiento térmico para mantenerlas enlazadas. Las etapas básicas para conseguir la aglomeración de partículas son, la preparación del material, la compactación o elaboración de la forma (conformado), y el tratamiento térmico.

11.3.1. Preparación del material o elaboración de polvos

La preparación del material consiste en primer lugar en la obtención de partículas de tamaño inferior a una micra y de pureza controlada según uso. En el caso de los ***cerámicos tradicionales*** se utiliza un molino de bolas para alcanzar el tamaño de partícula deseado. Los inconvenientes que supone dicha

http://fullengineeringbook.blogspot.com 454 of 503.

técnica son la aglomeración de partículas, tamaños de partículas excesivamente grandes, dispersión de tamaños y contaminación.

En el caso de los ***cerámicos técnicos*** se utilizan técnicas químicas para conseguir el tamaño de partícula adecuado. Se llevan a cabo distintas reacciones químicas que conducirán a la obtención del polvo cerámico.

- Reacciones en fase vapor. En este tipo de reacciones los reactivos están en fase vapor y las partículas cerámicas que se obtienen son muy pequeñas y duras. Así se preparan el N_4Si_3, SiC y el Si, según las reacciones que se muestran a continuación:

$$SiCl_4 + NH_3 \rightarrow N_4Si_3 + HCl$$
$$SiCl_4 + CH_4 \rightarrow SiC + 4HCl$$
$$SiCl_4 + 2H_2 \rightarrow Si + 4HCl$$

- Oxidación y nitruración. En este caso el elemento metálico o semimetálico se somete a una oxidación directa, ya sea a través del oxígeno o del nitrógeno, obteniéndose un polvo cerámico monocomponente:

$$2Al(s) + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3 \qquad 3Si + 2N_2 \rightarrow N_4Si_3$$

- Descomposición de sales. Conducen a la obtención de un cerámico técnico, óxido metálico, por descomposición térmica de un carbonato del catión metálico.

$$MgCO_3 + \text{calor} \rightarrow CO_2 + MgO$$

11.3.2. Compactación-elaboración del «verde» o de la preforma

Una vez obtenidas las partículas cerámicas, la compactación de las mismas puede realizarse en condiciones secas o plásticas mezclando con aglutinantes u otros aditivos (lubricantes) en seco o húmedo. En este estado el material puede ser moldeado. En la elaboración de la preforma es importante controlar la fluidez de la pasta y la consistencia de la preforma. El prensado, el moldeo en barbotina y la extrusión son los métodos más utilizados para la elaboración de la preforma de los cerámicos.

En los **cerámicos tradicionales** se añade cierta cantidad de agua a las partículas formando una capa lubricante entre las láminas de la arcilla dotando a la mezcla de plasticidad. Para los cerámicos tradicionales de paredes delgadas y con formas más o menos complicadas, la preforma se consigue con la técnica de moldeo en barbotina. Para ello se coloca la mezcla (partículas cerámicas y agua) en un molde poroso que permita la absorción del líquido contenido en la mezcla en contacto con las paredes del molde. Así se forma una capa del material más o menos dura en la pared del molde. Cuando se ha conseguido el grosor necesario de pared, se interrumpe el proceso y el exceso de mezcla se desaloja de la cavidad, permitiendo que la pieza obtenida dentro del molde se seque lo suficiente como para que se pueda retirar del molde.

En el caso de los **cerámicos técnicos,** se parte del polvo seco o con pequeñas cantidades de agua o de un aglutinante orgánico que se introduce en un molde y con un pistón se lleva a cabo un ***prensado uniaxial*** para conseguir la simultánea compactación y conformado del polvo cerámico. Este método se usa para refractarios estructurales y cerámicos electrónicos (alúminas, titanatos...); el mayor inconveniente que presenta es que pueden formarse gradientes de densidad en la preforma. No obstante es un método muy utilizado dada la rapidez y variedad de formas.

En el proceso del ***prensado isostático*** el polvo cerámico se carga en un recipiente flexible (una bolsa) hermético, que está dentro de una cámara de fluido hidráulico a la que se aplica presión. La presión aplicada compacta el polvo uniformemente en todas las direcciones dando una pieza final que tendrá la forma del recipiente o bolsa flexible. La cerámica así consolidada se dice que está en estado

http://fullengineeringbook.blogspot.com 455 of 503.

«verde» y puede ser manipulada sin que se desmorone. En este estado es posible mecanizarla para darle la forma deseada. Los cerámicos procesados por prensado isostático incluyen bujías, herramientas de carburo o crisoles. Tanto el prensado uniaxial como el isostático se pueden realizar en caliente. Con ello se consigue mayor densidad y mejores propiedades mecánicas.

La técnica de ***extrusión*** se utiliza cuando se trata de cerámicos con formas no muy complicadas tales como tubos y perfiles. El polvo cerámico con un ligante, en estado plástico, se hace pasar desde la cámara de mezcla a la cámara de extrusión, en la que un tornillo sinfín lo empuja a presión hacia la boquilla de salida, que tiene la forma del perfil o tubo.

11.3.3. Tratamiento térmico

Es la etapa fundamental. En ella se adquiere la resistencia final. Consta de dos etapas para los **cerámicos tradicionales**. La primera etapa es el ***secado***. El objetivo es eliminar el aglutinante antes de calentar el cerámico a altas temperaturas. Calentando a la temperatura de unos 100 °C durante unas veinticuatro horas se elimina el agua y a temperaturas entre 200 °C y 300 °C se eliminan los aglutinantes orgánicos. Es preciso controlar la velocidad de pérdida del aglutinante puesto que, si es demasiado rápida, el cerámico puede agrietarse. Después de la eliminación del aglutinante el material admite mecanización sin que se desmorone.

En la segunda etapa el material cerámico es sometido a temperaturas del orden de los 1.100 °C en el caso de los cerámicos derivados de la arcilla. Esta etapa se conoce como ***cocido***. El objetivo de esta etapa es convertir a la pieza cerámica moldeada y seca en un producto permanente con la resistencia necesaria. A las temperaturas del cocido ocurren reacciones en estado sólido en las que las partículas tienden a disminuir su energía superficial. Desaparecen las partículas más pequeñas, uniéndose para formar partículas más grandes (véase la Figura 11.6); el producto resultante es la formación de una red insoluble de enlaces primarios. Esta reacción en estado sólido se conoce como ***sinterización***. Si se trata de cerámicos como las porcelanas, que en su formulación contienen óxidos alcalinos, el tratamiento térmico supone calentar hasta 1.200 °C. Los óxidos alcalinos actúan como fundentes. A 1.200 °C fluye la fase vítrea del cerámico y rellena poros; al enfriar vitrifica formando una matriz que aglutina o une a las partículas cristalinas. Este proceso se conoce como ***vitrificación***. Cuando ocurre la vitrificación, la porosidad obtenida es mucho menor, por lo que el producto es de mejor calidad pero a cambio la temperatura de uso también lo es, debido a problemas de contracción.

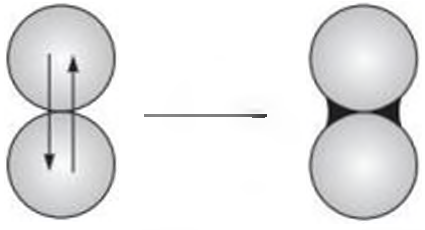


Figura 11.6. Sinterización. La difusión atómica tiene lugar en la superficie de contacto y se alarga para formar un cuello.

En el caso de los ***cerámicos técnicos*** se les somete a un tratamiento de sinterización a alta temperatura (generalmente a una temperatura alrededor de 2/3 de su temperatura de fusión, T_f). Mediante este tratamiento se consigue además de eliminar el aglutinante que las partículas del material se unan por difusión en estado sólido. El material poroso se transforma en un producto compacto y denso. Como ejemplo las bujías de alúmina; su T_f es 2.050 °C y se sinteriza a 1.600 °C. Microscópicamente los átomos difunden desde los bordes de grano que se forman en cada cuello hasta los poros y tienden a rellenarlos (Figura 11.7). La reducción del área superficial rige el proceso y la velocidad de difusión controla su cinética.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 456 of 503.

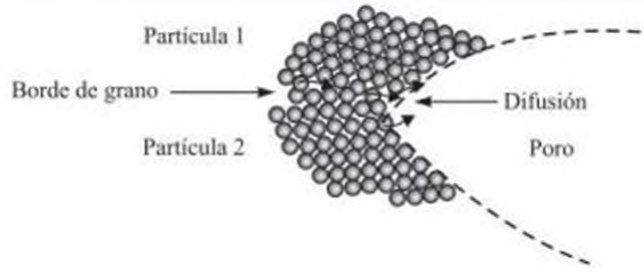


Figura 11.7. Mecanismo microscópico de la sinterización.

En ocasiones se lleva a cabo la sinterización reactiva en la que, además de las altas temperaturas, se hace circular un gas que reacciona con el cerámico dando lugar a un producto que rellena poros aumentando la densificación. Como ejemplos cabe citar el caso del carbono poroso, en el que al tratarlo con metano a altas presiones se genera una reacción química en la que el metano se descompone en hidrógeno (que se desprende) y grafito (carbono) que rellena poros, aumentando la densificación. También es el caso del silicio poroso que, al reaccionar con nitrógeno líquido o con amoníaco gas, forma nitruro de silicio, que contribuye a la compactación rellenando poros.

11.4. Propiedades de los materiales cerámicos

Este apartado incluye las propiedades relacionadas con las aplicaciones más importantes de los cerámicos. En primer lugar se expondrán las ***propiedades térmicas*** pues una de las principales aplicaciones de los cerámicos es como refractarios dado que pueden soportar temperaturas extremadamente altas sin perder su solidez. Generalmente tienen baja conductividad térmica, por lo que se utilizan como aislantes. Como ejemplo, ciertas partes de los cohetes espaciales se recubren de azulejos cerámicos que protegen la nave de las altas temperaturas causadas durante la entrada en la atmósfera. También se describirán las principales ***propiedades mecánicas***. La gran dureza de los cerámicos los hace materiales ampliamente utilizados como abrasivos y como puntas cortantes de herramientas. Por otra parte, su elevada resistencia a compresión (en comparación con los metales), incluso a temperaturas altas (hasta 1.500 °C) hace que en determinadas aplicaciones sean insustituibles por otros materiales. Asimismo se expondrá muy someramente, dentro de las ***propiedades eléctricas***, el carácter ferroeléctrico y piezoeléctrico de algunos cerámicos técnicos.

11.4.1. Propiedades térmicas

La importancia de las propiedades térmicas de los materiales cerámicos es consecuencia de los fuertes enlaces químicos presentes en ellos, lo que condiciona altas temperaturas de procesado y asimismo su utilización como materiales refractarios, dado que son capaces de soportar condiciones de servicio a altas temperaturas sin sufrir deformación apreciable. Las propiedades térmicas son básicamente la conductividad térmica, el coeficiente de expansión térmica y la resistencia al choque térmico.

11.4.1.a. Conductividad térmica

Es una propiedad que determina la selección de uno u otro cerámico para una determinada aplicación. Se define como la cantidad de calor en calorías que pasa en un segundo a través de un cubo de un metro de arista entre cuyas caras opuestas existe una diferencia de un grado. En general la mayoría de los materiales cerámicos tienen baja conductividad térmica, λ, debido a sus fuertes enlaces

http://fullengineeringbook.blogspot.com 457 of 503.

iónico-covalentes, por lo que son buenos aislantes térmicos; en estos casos y dada su estabilidad a temperaturas elevadas se utilizan en revestimientos de hornos en aplicaciones como afino de metales, producción de acero, fusión de vidrio, etc. En otros casos es necesario seleccionar un cerámico en determinadas aplicaciones con una buena conductividad térmica, como en intercambiadores de calor para recuperar el calor perdido en los hornos ya que los gases que resultan o bien están a temperaturas demasiado elevadas o bien son demasiado corrosivos para utilizar intercambiadores de calor metálicos. Los valores de A en los cerámicos oscilan desde 1,6 cal/(s.m. °C), en el caso de la sílice vítrea, hasta 300 cal/(s.m. °C). Los valores más elevados de A corresponden a algunos cerámicos ingenieriles, como SiC, BeO, grafito o diamante.

En el caso de los metales los transportadores de la energía térmica son principalmente los electrones mientras que, en los cerámicos, son las vibraciones de red. En la red cristalina los átomos o iones están situados en los nudos de la red. Cuando uno de los átomos se desplaza tiende a oscilar de su posición de equilibrio. Esta vibración se transmite progresivamente al conjunto de los átomos a modo de onda progresiva. La teoría cuántica lleva a asociarles un cuanto de vibración o fonón de energía. Dichas vibraciones son menos dispersadas cuando el material cerámico está compuesto por un solo elemento o bien cuando los elementos que lo componen tienen masas similares y no existen impurezas. Por esta razón el diamante y el grafito tienen conductividades térmicas que son aproximadamente el doble de la del cobre a temperatura ambiente. Los cerámicos BeO o SiC son ejemplos de cerámicos con buena conductividad térmica debido a que los átomos presentes tienen masas similares.

Por otra parte, los cerámicos vítreos tienen menor conductividad térmica que los cristalinos, pues las estructuras desordenadas favorecen la dispersión de fonones. El aumento de la porosidad también conlleva disminución de A, ya que la transmisión de fonones a través de los poros es lenta e ineficiente.

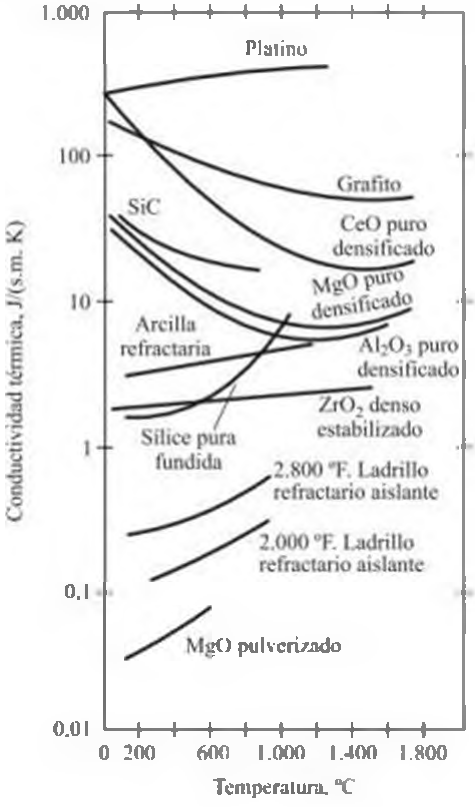


Figura 11.8. Conductividad térmica de diferentes cerámicos en función de la temperatura.

En relación a la temperatura, y en el caso de los cerámicos técnicos, un aumento de la temperatura supone la disminución de A, ya que al incrementar la temperatura se favorece la dispersión de fonones. No obstante, cuando se trata de cerámicos tradicionales, el comportamiento frente a la temperatura es el opuesto, es decir, al aumentar la temperatura aumenta la conductividad térmica debido a que disminuye la porosidad del material por coalescencia de partículas y por tanto se favorece la formación de un material más denso.

En la Figura 11.8 se muestran los datos de conductividad térmica de diferentes cerámicos, en la que puede apreciarse la variación de esta propiedad, según el tipo de cerámico, en función de la temperatura.

11.4.1.b. Coeficiente de expansión térmica

Se ha comentado, en relación a la conductividad térmica, que al aumentar la temperatura hay un aumento de la vibración térmica de los átomos del material y, en consecuencia, un aumento de la distancia media de separación entre átomos adyacentes. En general la dimensión global del material en una determinada dirección, L, aumentará al hacerlo la temperatura, T. Este hecho está reflejado en el coeficiente de dilatación lineal, α, que viene dado por la expresión:

$$\alpha = \frac{dL}{L dT} \tag{11.1}$$

donde las unidades de α son mm/(mm · °C).

A partir del tipo de estructura cristalina se puede predecir que los cerámicos covalentes, como el SiC o Si_3N_4, tendrán coeficientes de expansión térmica menores que los cerámicos iónicos tales como Al_2O_3 o ZrO_2. La razón es que los cerámicos iónicos poseen estructuras compactas (lo que también sucede en los materiales metálicos) y no existe suficiente espacio disponible en la estructura para absorber el aumento en la amplitud de vibración. En el caso de los cerámicos covalentes, parte del aumento en la amplitud de vibración puede absorberse en el espacio vacío dentro de la estructura mediante variación en los ángulos entre los enlaces covalentes. Los valores del coeficiente de expansión térmica para cerámicos están en el rango (2-11) · 10^{-6} K^{-1} a temperatura ambiente. La Figura 11.9 muestra los coeficientes de expansión térmica en función de la temperatura para tres óxidos cerámicos.

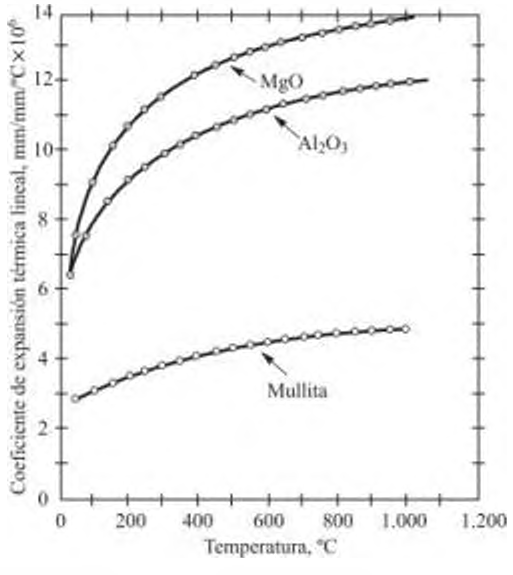


Figura 11.9. Coeficiente de expansión térmica de tres óxidos cerámicos en función de la temperatura.

11.4.1.c. Resistencia al choque térmico

El término choque térmico se utiliza para indicar las tensiones de origen térmico que se generan en un cerámico, o en cualquier material en general, al exponerse a una diferencia de temperaturas (normalmente en enfriamiento brusco) entre la superficie y el interior o entre varias regiones del componente, que conducen a la fractura del material. La resistencia al choque térmico está relacionada con la conductividad térmica, el coeficiente de expansión térmica, la resistencia mecánica y la tenacidad del material. Mejoran la resistencia al choque térmico una alta conductividad térmica (para que no se creen gradientes térmicos en el interior del material), una alta resistencia mecánica y tenacidad, así como un bajo coeficiente de expansión térmica, para evitar las tensiones internas que se generan como consecuencia de la dilatación y contracción del material.

11.4.2. Propiedades mecánicas

11.4.2.a. Resistencia a tracción y a compresión

El fallo mecánico de los cerámicos se presenta principalmente por defectos estructurales. Las principales fuentes de fractura en policristales cerámicos son las grietas superficiales producidas durante el acabado superficial, los poros, las inclusiones y los granos grandes que se forman durante el procesado. En los cerámicos, cuando la tensión que actúa sobre un poro alcanza un valor crítico, se forma una grieta y se propaga, ya que en estos materiales no hay mecanismos de absorción de energía como ocurre, en general, en los metales durante la deformación y, en consecuencia, muestran fractura frágil. Por tanto, sus curvas tensión-deformación son características de materiales cuya fractura cursa sin deformación plástica y con poca deformación elástica (Figura 11.10). El módulo de elasticidad alcanza valores del orden de los 300 GPa en cerámicos técnicos como el SiC. Son, pues, materiales muy rígidos, como consecuencia de su naturaleza de sólidos con fuerte enlaces iónicos-covalentes. La resistencia a compresión es mucho mayor que la resistencia a tracción, casi un orden de magnitud. Así, a tracción se puede fijar un valor representativo de la resistencia de 300 MPa, mientras que a compresión el valor de la resistencia es del orden de 2.000 MPa. Ello es debido a que, bajo cargas de compresión las grietas incipientes tienden a cerrarse, mientras que bajo cargas de tracción las grietas tienden a abrirse dando lugar a la fractura frágil.

En cualquier caso la porosidad es muy desfavorable para la resistencia del cerámico por dos razones: por una parte, los poros reducen el área de la sección a través de la cual se aplica la carga y por

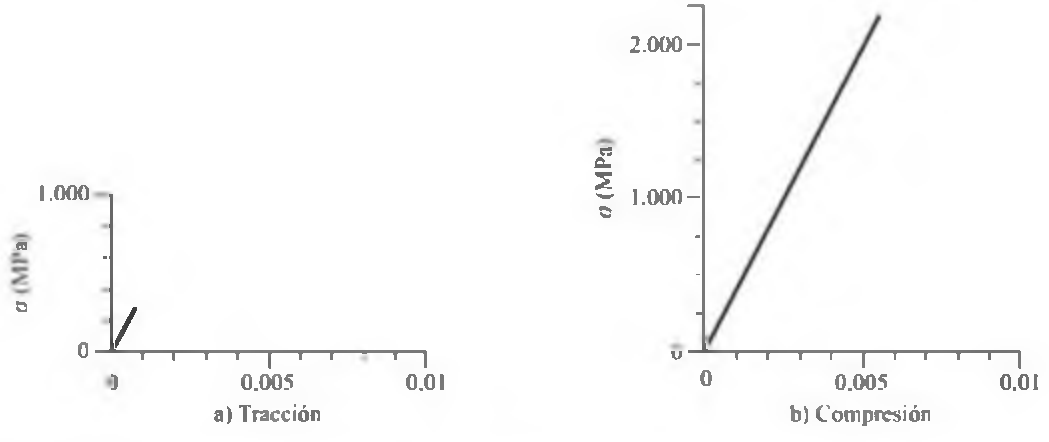


Figura 11.10. Curvas tensión-deformación: a) a tracción y b) a compresión para la alúmina (Al_2O_3) policristalina.

otra parte, también actúan como zonas de concentración de tensiones. El grado de influencia del volumen de poros sobre la resistencia a rotura se muestra en la Figura 11.11.

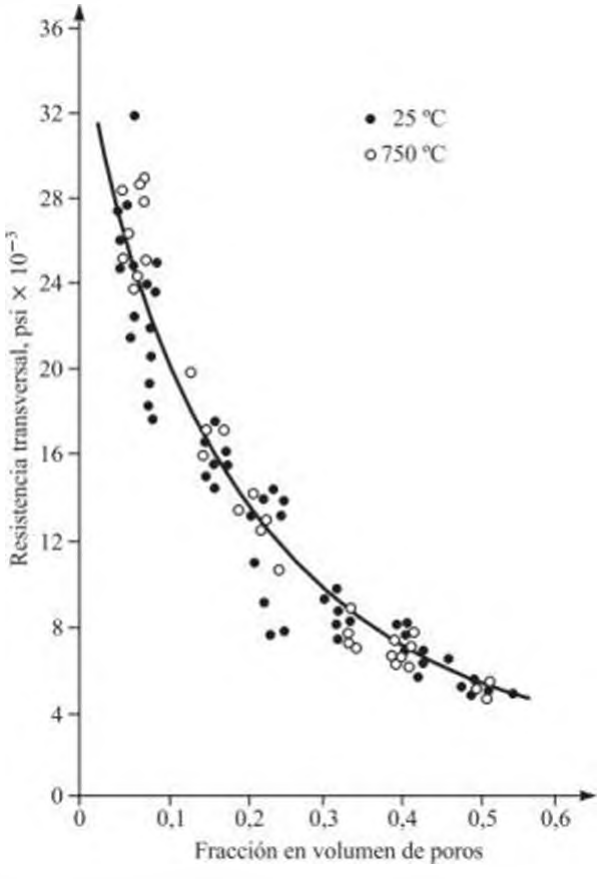


Figura 11.11. Influencia de la porosidad en la resistencia a tracción obtenida por compresión diametral de la alúmina. (Fuente: R. L. Coble, W. D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.* 39: 377, 1956).

En esta figura se muestran resultados experimentales de la variación de la resistencia a tracción transversal obtenida por compresión diametral de la alúmina en función de la fracción en volumen de poros, poniendo de manifiesto una variación exponencial:

$$\sigma_t = \sigma_0 \exp(-nP) \tag{11.2}$$

donde σ_t es la resistencia transversal y P la fracción en volumen de poros. Los valores de σ_0 y n se determinan experimentalmente. En los cerámicos totalmente densos, en los que no hay poros grandes, el tamaño de las grietas está normalmente relacionado con el tamaño de grano. En estos casos los cerámicos de tamaño de grano más fino son los que tienen grietas de tamaño más pequeño en los bordes de grano y por tanto resistencias mayores que las que presentan un tamaño de grano mayor.

11.4.2.b. Tenacidad de fractura

La tensión necesaria para mover dislocaciones en los cerámicos es del orden de $E/30$ (siendo E el módulo elástico del material), mucho mayor que en los materiales metálicos, en los que es $\sim E/1.000$. No obstante, a pesar de su elevada resistencia teórica, un material cerámico sometido a tracción rompe a

http://fullengineeringbook.blogspot.com 461 of 503.

una tensión normalmente muy inferior a la de los metales. Ello es debido a la baja tenacidad de fractura de los cerámicos, K_{IC}, consecuencia de los poros y microgrietas que se generan en el procesado. Estos defectos delimitan zonas donde hay alta concentración de tensiones y, cuando la tensión que soporta el material alcanza un valor crítico, se forma una grieta que se propaga rápidamente y que conduce al fallo del material. Los valores de tenacidad de fractura de los cerámicos son al menos un orden de magnitud inferior a los de los metales (véase la Tabla 11.1).

Tabla 11.1. Propiedades de cerámicos tradicionales, técnicos y materiales metálicos

Material	Densidad ($g \cdot cm^{-3}$)	Módulo elástico, E (GPa)	Tenacidad de fractura, K_{IC} ($MPa \cdot m^{1/2}$)	T_f (°C)	Conductividad térmica Λ ($w \cdot m^{-1}K^{-1}$)	Coeficiente expansión térmica, α (10^{-6}) K^{-1}
Alúmina	3,52	380	325	2.050	26	8,5
Carburo de silicio	3,20	400	4	2.837	84	4,3
Circona	5,6	200	4-18	2.570	1,5	8,0
Vidrio común	2,5	74	0,7	725	1	8,5
Porcelana	2,4	70	1,0	1.400	1	3,0
Aceros	7,8	210	> 30	1.500	50	15,0
Aleaciones aluminio	2,7	70	> 12	550	200	25,0

La resistencia de diseño de un cerámico está determinada por su baja tenacidad de fractura y por el tamaño de las microgrietas que contiene. Como ya se comentó en el Capítulo 2 en el apartado correspondiente a las propiedades mecánicas, son tres las variables que deben considerarse con respecto a la fractura para un determinado componente estructural en presencia de defectos: la tenacidad de fractura del material (K_{IC}), la tensión aplicada (σ) y el tamaño del defecto (a), suponiendo que el factor de condiciones de contorno Y pueda ser determinado. En el caso de un material cerámico, si K_{IC} y a están previamente especificados, es decir, si el tamaño máximo de una microgrieta interna es $2a_m$, el valor de la tensión de fractura vendrá dado por la siguiente expresión:

$$\sigma_m = \frac{K_{IC}}{Y(\pi \cdot a_m)^{1/2}} \tag{11.3}$$

11.4.2.b. Fatiga estática

El fenómeno de la fatiga también se observa en los cerámicos y vidrios pero sin aplicación de cargas cíclicas. A diferencia de los metales, está involucrado un mecanismo químico en lugar de uno mecánico. Se conoce como fatiga estática y provoca una pérdida de resistencia del cerámico consecuencia del daño microestructural que sufre al estar expuesto a ambientes que contienen agua; ocurre incluso a temperatura ambiente. Su origen es el crecimiento lento de microfisuras en la superficie, producido por la interacción química del cerámico y el agua del entorno (Figura 11.12).

http://fullengineeringbook.blogspot.com 462 of 503.

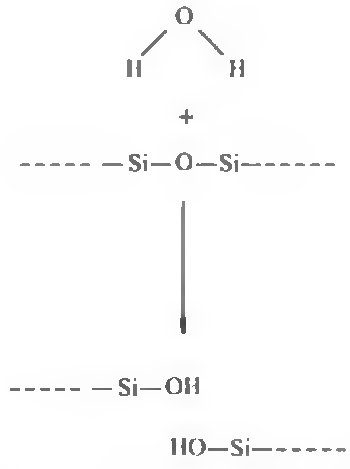


Figura 11.12. La acción del H_2O en la fatiga estática provoca la rotura de la red generando hidróxidos.

El agua y el vapor de agua alcanzan la punta de la grieta y reaccionan químicamente con el cerámico rompiendo los enlaces Si—O—Si o M—O—M, y formando un hidróxido. Este efecto es mayor cuanto mayor es la cantidad de fase vítrea presente en los bordes de grano, y cuanto más alta es la temperatura o la tensión aplicada.

Cuando la grieta ha crecido hasta la longitud crítica (Figura 11.13), el material falla repentinamente. Debido a que el modo de fallo recuerda a la rotura por fatiga, pero en este caso tiene lugar bajo la acción de una carga estática, se le denomina *fatiga estática*. Determinados cerámicos y el vidrio endurecido son particularmente propensos a esta clase de fallo debido a que contienen tensiones internas que pueden facilitar el crecimiento lento de grietas y producir la fractura rápida espontánea cuando la grieta crece suficientemente.

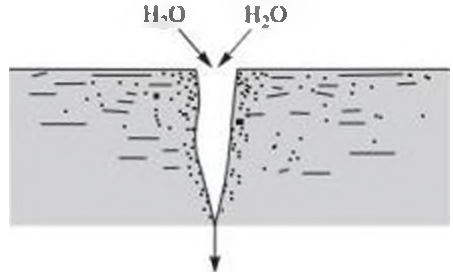


Figura 11.13. Crecimiento de grieta por rotura química de la red de óxidos.

11.4.3. Propiedades eléctricas

En relación a su comportamiento eléctrico los materiales se clasifican en conductores, semiconductores y dieléctricos. Los cerámicos no son conductores de la corriente eléctrica debido a la ausencia de electrones de conducción como consecuencia de sus enlaces covalentes e iónicos, que restringen la movilidad de los electrones. En la Tabla 11.2 se muestran las conductividades eléctricas de algunos materiales a temperatura ambiente. Los cerámicos se utilizan en muchas aplicaciones eléctricas y electrónicas. Principalmente como aislantes de corrientes eléctricas de alto y bajo voltaje. También en condensadores, en especial cuando se requieren dimensiones pequeñas. Otros son piezoeléctricos que

http://fullengineeringbook.blogspot.com 463 of 503.

convierten cambios de presión en corriente eléctrica y viceversa. La composición química y la microestructura de los cerámicos de utilización en aplicaciones eléctricas y electrónicas deben ser controladas con mayor rigor que las correspondientes a aplicaciones estructurales de cerámicos tradicionales como ladrillos y baldosas.

Tabla 11.2. Conductividad eléctrica de algunos materiales.

Material	Conductividad, σ ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$)	Clasificación eléctrica
Aluminio (recocido)	$35{,}36 \cdot 10^6$	Conductor
Cobre (recocido)	$58{,}00 \cdot 10^6$	Conductor
Hierro	$10{,}30 \cdot 10^6$	Conductor
Germanio (alta pureza)	2,0	Semiconductor
Silicio (alta pureza)	$0{,}40 \cdot 10^3$	Semiconductor
Óxido de aluminio	10^{-10}-10^{-12}	Aislante
Vidrio de borosilicato	10^{-13}	Aislante
Polietileno	10^{-12}-10^{-15}	Aislante
Nylon 66	10^{-12}-10^{-13}	Aislante

11.4.3.a. Materiales cerámicos aislantes o dieléctricos

Recuérdese que la *capacidad* de un condensador es una medida de su habilidad para almacenar carga eléctrica. La unidad en el SI para la capacidad es el culombio por voltio, o *faradio* (F). La capacidad, C, de un condensador de placas paralelas cuyas dimensiones de área de placas, A, son mucho más grandes que la distancia de separación, d, entre placas, viene dada por:

$$C = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \tag{11.4}$$

donde ε_0 es la *permitividad* eléctrica en el vacío $= 8{,}854 \times 10^{-12}\ F/m$. Cuando un dieléctrico (aislante eléctrico) (Figura 11.14) rellena el espacio entre las placas del condensador, la capacidad del mismo se incrementa por un factor, k, llamado *constante dieléctrica* del material dieléctrico. Es una constante adimensional. Para un condensador de placas paralelas con un dieléctrico entre las placas, su capacidad vendrá dada por:

$$C = k\ \varepsilon_0 \frac{A}{d} \tag{11.5}$$

Mediante la utilización de un material cerámico con una constante dieléctrica muy elevada se pueden obtener pequeños condensadores con capacidades muy altas. Es el caso del $BaTiO_3$, que posee una constante dieléctrica muy elevada entre 1.200 y 1.500. Con aditivos, las constantes dieléctricas pueden alcanzar valores de varios miles. Se han desarrollado pequeños condensadores cerámicos multicapa que proporcionan capacidades muy altas con tamaño mínimo.

Otra propiedad importante en la evaluación de materiales dieléctricos es la resistencia dieléctrica, definida como la medida de la habilidad de un material aislante de soportar un determinado voltaje

http: / /fullengineeringbook.blogspot.com 464 of 503.

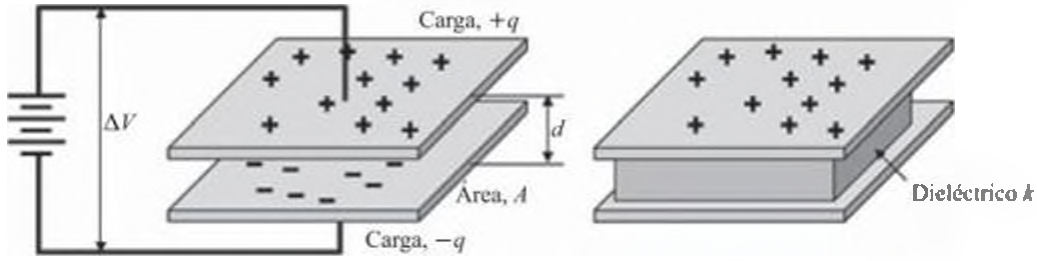


Figura 11.14. Condensador de placas paralelas simple y con un dieléctrico insertado entre sus placas.

sin fallar. Los materiales que tienen resistencia dieléctrica alta (usualmente expresada en voltios/mm o kilovoltios/mm), son buenos aislantes eléctricos. En la Tabla 11.3 se resumen los valores de la constante dieléctrica y la resistencia dieléctrica de algunos materiales cerámicos, así como las correspondientes a algunos materiales poliméricos.

Tabla 11.3. Constante dieléctrica y resistencia dieléctrica de algunos aislantes.

Material	Constante dieléctrica, k (a 1 MHz)	Resistencia dieléctrica (kV/mm) (valores medios a 60 Hz)
Alúmina (Al_2O_3 99,9 %)	9-10,1	10-35
Fosterita (Mg_2SiO_4)	6	9,8
Esteatita: 90 % de talco ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$); 10 % de arcilla ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)	6	6-11
Porcelana eléctrica: 50 % de arcilla ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$); 25 % de ($SiO_2$) y 25 % de feldespato ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$)	6	2-12
Titanato de bario ($BaTiO_3$ + aditivos)	3.000	12
Poliéster	3,3	21,7
Poliestireno	2,5	20

11.4.3.b. Materiales cerámicos ferroeléctricos

En algunos cerámicos iónicos, la celdilla unidad no tiene centro de simetría, lo que significa que poseen un pequeño dipolo eléctrico. Cuando estos materiales se sitúan frente a un campo eléctrico, los dipolos de todos los dominios se alinean en la dirección del campo, dando lugar a una polarización. La presencia de polarización en el material, después de retirado el campo eléctrico, debido a la alineación residual de dipolos permanentes, recibe el nombre de *ferroelectricidad*. En los materiales ferroeléctricos la orientación de un dipolo influye sobre los dipolos que lo rodean para que tengan una alineación idéntica.

Por otra parte los materiales con celdillas unidad simétricas son *paraeléctricos* y solo es posible una pequeña polarización, ya que el campo eléctrico aplicado causa pequeños dipolos inducidos.

Un material cerámico ferroeléctrico industrialmente importante es el $BaTiO_3$. A temperatura ambiente, la estructura de la celdilla del $BaTiO_3$ es ligeramente tetragonal, dado que el ion Ti^{4+} y los iones O^{2-} de la celda unidad se han desplazado ligeramente (tomando como referencia la estructura cúbica) en dirección opuesta, para crear un pequeño momento dipolar (Figura 11.15). El momento dipolar resultante de una unidad de volumen de este material será la suma de los momentos dipolares correspondientes a los dipolos de las celdillas unidad incluidas en dicho elemento de volumen. En el caso del $BaTiO_3$, por encima de 120 °C la cedilla unidad corresponde a una estructura cúbica. Al bajar de nuevo la temperatura por debajo de esta temperatura crítica de 120 °C, llamada temperatura de Curie, cambia la estructura del $BaTiO_3$ desde el sistema cúbico a ligeramente tetragonal por desplazamiento de las posiciones de los iones. A temperaturas superiores a la temperatura de Curie los dipolos se desorientan al azar y el material deja de ser ferroeléctrico.

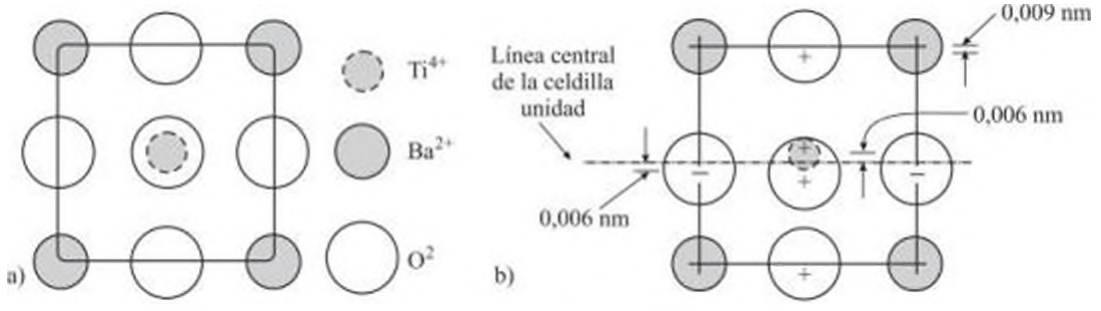


Figura 11.15. Vista frontal de las estructuras del $TiBaO_3$: a) cúbica a $T > 120$ °C; b) tetragonal a $T < 120$ °C.

11.4.3.c. Materiales cerámicos piezoeléctricos

Una de las aplicaciones más importantes de los materiales ferroeléctricos deriva de un fenómeno muy relacionado que se llama *efecto piezoeléctrico*. Los materiales piezoeléctricos posibilitan la conversión de energía mecánica en energía eléctrica y viceversa. Considérese una muestra de material ferroeléctrico como el $TiBaO_3$ que tiene un momento dipolar resultante como consecuencia del alineamiento de muchos momentos dipolares unitarios pequeños, como muestra la Figura 11.16. Al aplicar una presión (Figura 11.16.a), se reduce la longitud de la muestra en la dirección de la tensión aplicada y, por tanto, la distancia en los dipolos unitarios, lo que a su vez disminuye el momento dipolar total por unidad de volumen del material. Este cambio altera la densidad de carga en los extremos de la muestra (polarización) y por ello modifica la diferencia de voltaje entre dichos extremos. Por otro lado si se aplica un campo eléctrico entre los extremos de la muestra, la densidad de carga en cada extremo cambiará, provocando un cambio en las dimensiones de la muestra en la dirección del campo aplicado.

El efecto piezoeléctrico es utilizado en los transductores, que son dispositivos que convierten una forma de energía en otra. Un tipo de transductores es el caso de conversión de fuerzas eléctricas en respuestas mecánicas como el transductor de limpieza ultrasónico o el transductor de sonido submarino, en el cual la entrada de potencia eléctrica provoca que el transductor vibre para transmitir ondas sonoras.

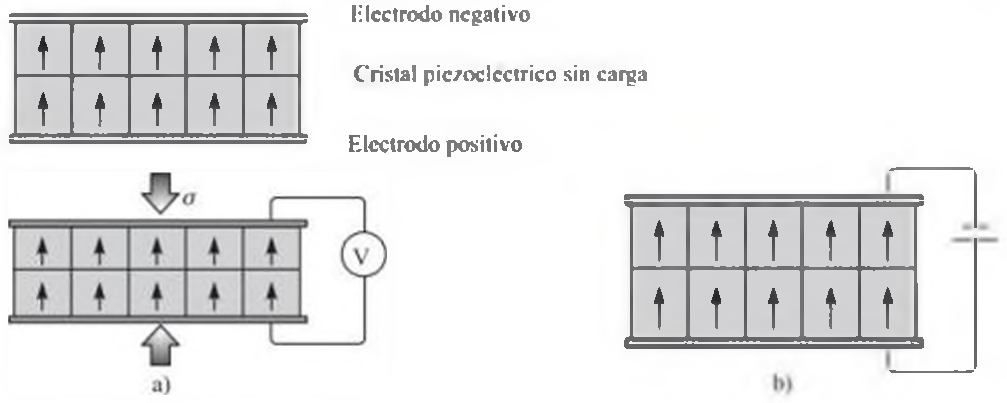


Figura 11.16. Material ferroeléctrico en el que hay una polarización debido a los dipolos permanentes. a) Un esfuerzo de compresión cambia la polarización e introduce un voltaje. b) Un voltaje aplicado provoca un cambio en la polarización y en consecuencia una modificación de las dimensiones.

11.5. Mecanismos de aumento de la tenacidad de los materiales cerámicos

Tres son los mecanismos que conducen a un aumento de la tenacidad en algunos materiales cerámicos, en relación a los valores medios de tenacidad que poseen este grupo de materiales. Estos mecanismos son: la transformación martensítica, el reforzamiento por deflexión de grietas y el reforzamiento por microgrietas.

11.5.1. Transformación martensítica

La transformación martensítica se define como un cambio estructural de primer orden en estado sólido. Supone un movimiento cooperativo de átomos que da lugar a un cambio de forma en la región que se transforma. La transformación martensítica no supone difusión, lo que implica que no hay una mezcla aleatoria de átomos durante el cambio estructural. Es decir, que el producto resultante de la transformación tiene la misma composición, orden atómico y defectos cristalinos que estaban presentes en la fase original. Dado que dichas transformaciones ocurren sin necesidad de difusión activada térmicamente, muchas ocurren a muy bajas temperaturas, incluso cerca del cero absoluto.

Esta transformación se produce en el caso concreto del óxido de circonio o circonia, ZrO_2, que es un óxido refractario (con temperatura de fusión de aproximadamente 2.700 °C), de una gran estabilidad química. Podría pensarse que el interés de este material reside en su aplicación como refractario. Sin embargo su utilización a elevadas temperaturas está limitada por las transformaciones de fase que tienen lugar al aumentar la temperatura. La circona pura existe en tres estructuras cristalinas: monoclínica, estable hasta 1.170 °C, tetragonal, estable desde 1.170 hasta 2.370 °C y cúbica, estable a temperaturas superiores a 2.370 °C.

$$\text{Fase monoclínica} \xrightarrow{1.170\ ^\circ\text{C}} \text{Fase tetragonal} \xrightarrow{2.370\ ^\circ\text{C}} \text{Fase cúbica}$$

En enfriamiento, la transformación desde la fase tetragonal a la fase monoclínica de la circonia supone un cambio de volumen (expansión $\cong$ 3,5 %) lo que provoca la aparición de una gran cantidad de grietas. Sin embargo si se añaden cantidades discretas ($\cong$10 % en moles) de determinados óxidos refractarios, tales como CaO, MgO, o Y_2O_3 (Figura 11.17), la estructura cúbica de la circonia se

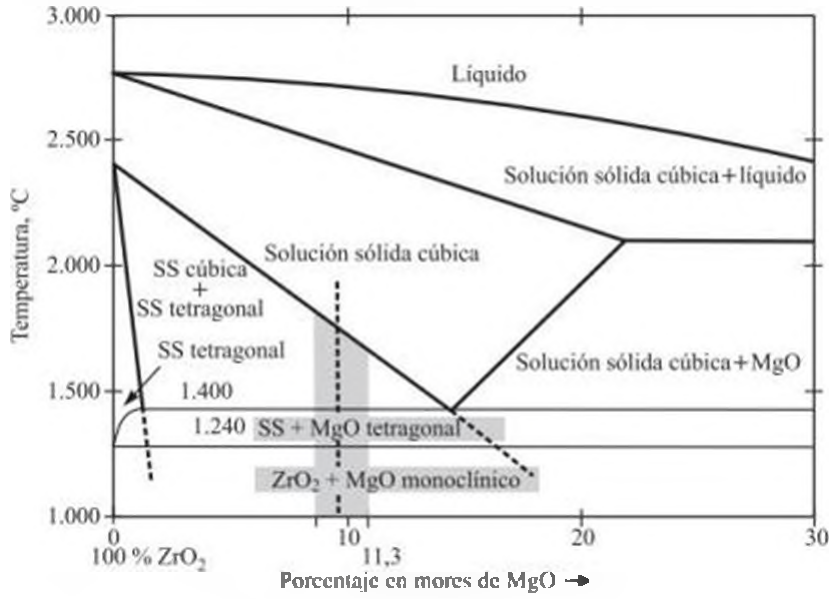


Figura 11.17. Diagrama de fases del sistema binario ZrO_2-MgO.

estabiliza a temperatura ambiente. A este tipo de circonia se le llama circonia totalmente estabilizada. La circonia estabilizada tiene baja tenacidad y, debido a su elevado coeficiente de expansión térmica, tiene una moderada resistencia al choque térmico. No obstante, si se calienta a 1.500 °C, donde es estable la forma tetragonal, empiezan a separarse partículas cristalinas muy pequeñas de esta fase, de manera que se forma una mezcla de una matriz con estructura cúbica junto con partículas muy pequeñas de estructura tetragonal. Se conoce como circonia parcialmente estabilizada (PSZ) y es el cerámico más tenaz que se conoce (véanse los valores de la tenacidad de fractura en la Tabla 11.1).

En la PSZ la fase tetragonal es metaestable a temperatura ambiente. Bajo la acción de tensiones en un material cerámico con grietas, la concentración de tensiones en punta de grieta contribuye a que la fase tetragonal se transforme localmente en la fase monoclínica (transformación martensítica), que es la forma estable a temperatura ambiente, provocando una expansión de volumen que se traduce en tensiones de compresión que cierran la grieta (Figura 11.18) y, en consecuencia, mejora notoriamente la tenacidad del material.

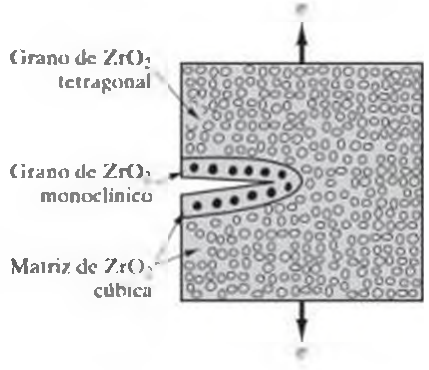


Figura 11.18. Cierre de la grieta como consecuencia de la transformación martensítica que experimenta la PSZ.

11.5.2. Reforzamiento por deflexión de grietas

Cuando en un material cerámico existe una fase dispersa en la matriz, esta fase puede comportarse como un obstáculo que impide el avance de la grieta. El desvío de la trayectoria de la grieta (que avanza preferentemente por un plano perpendicular a la tensión aplicada), modifica el modo de avance de la grieta al cambiar de plano, dificultando su propagación. La tenacidad de fractura del material aumenta. Si la fase dispersa es más rígida que la matriz (lo que significa que el módulo elástico de la fase dispersa es mayor que el de la matriz), al llegar la grieta que se propaga a las partículas de la fase dispersa, la dirección que seguirá la trayectoria de la propagación de la grieta será hacia el borde de la partícula, debido a que se generan tensiones de compresión (Figura 11.19.1). Por el contrario, si la fase dispersa es menos rígida que la fase continua o matriz, la trayectoria de la propagación de la grieta será hacia el interior de la partícula, hay una inflexión de la grieta (Figura 11.19.2). En cualquier caso, la grieta desvía su trayectoria, lo que supone aumentar el camino recorrido y un consumo mayor de energía y, por tanto, mayor tenacidad.

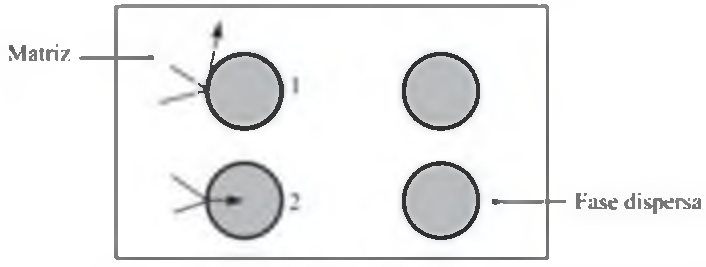


Figura 11.19. Cambios en el camino de la propagación de la grieta debido a la interacción de la grieta con la partícula.

11.5.3. Reforzamiento por microgrietas

En los materiales cerámicos se originan microgrietas en el proceso de fabricación y también como consecuencia de la presencia de varias fases en el material con distintos coeficientes de expansión térmica. Estas microgrietas se generan en las regiones de menor compactación y limitan su resistencia, pero por otra parte, proporcionan un mecanismo activo para absorber la deformación durante el choque térmico. El primer efecto de este mecanismo se debe a la expansión volumétrica que se produce al formarse las microgrietas, que tiende a cerrar la grieta durante la propagación. En la Figura 11.20 se observa cómo se detiene el avance de una grieta debido a la presencia en el material de microgrietas. El segundo efecto de

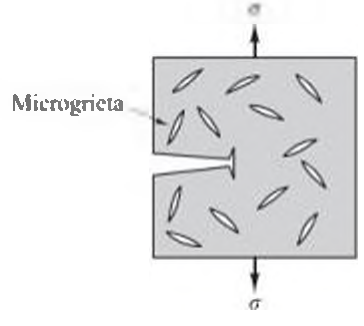


Figura 11.20. Frenado de avance de la grieta como consecuencia de las microgrietas producidas durante la fabricación del cerámico.

este mecanismo es la reducción del módulo elástico de la zona microfisurada, que implica que sea más deformable elásticamente que el resto del material, con mayor capacidad para disipar energía.

11.6. Cerámicos técnicos o ingenieriles

Los materiales cerámicos ingenieriles son de gran importancia por su aplicación en las diferentes ramas de la ingeniería. En contraste con los cerámicos tradicionales, las cuales se basan principalmente en la arcilla, los cerámicos técnicos o de ingeniería están constituidos principalmente de compuestos puros o casi puros, principalmente óxidos, carburos o nitruros como alúmina (Al_2O_3), nitruro de silicio (Si_3N_4), carburo de silicio (SiC), y circonia (ZrO_2), combinados con algunos otros óxidos refractarios. Tienen aplicación como aislantes, refractarios especiales, almacenadores de carga, semiconductores, ferroeléctricos, piezoeléctricos, tanto por sus propiedades mecánicas a altas temperaturas como por sus propiedades químicas (resistentes a la corrosión, catalizadores, biocompatibles y hemocompatibles).

A continuación se describirán las propiedades más relevantes de los cerámicos técnicos más importantes.

- ***Alúmina (Al_2O_3).*** Es uno de los cerámicos oxídicos más importantes y que tiene un espectro más amplio de resistencia a la corrosión. Es muy estable químicamente, resistente a la oxidación y reducción. Cuando su pureza es superior al 99,9 % presenta gran resistencia eléctrica. Sin embargo, no es muy resistente al choque térmico pero sí buen aislante térmico. La adición de TiO_2 aumenta su constante dieléctrica para aplicaciones electrónicas especiales.
- ***Circonia (ZrO_2).*** Cuando se estabiliza presenta excelentes propiedades mecánicas a temperatura ambiente. No obstante, experimenta transformaciones de fase cuando se calienta. Mezclada con aproximadamente el 10 % en moles de determinados óxidos como el MgO o Y_2O_3, y tratada térmicamente de manera adecuada, se transforma en la circonia parcialmente estabilizada, PSZ, cuya principal característica es su elevada tenacidad (véase el Apartado 11.5.1).
- ***Carburo de silicio (SiC).*** Presenta elevada resistencia mecánica a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas así como una elevada dureza y módulo elástico. Es estable en condiciones reductoras y en vacío. En atmósferas oxidantes es estable hasta 1.000 °C y por encima de 1.200 °C cuando se forma una capa protectora de SiO_2. Posee una densidad baja. Los enlaces C—Si son enlaces covalentes muy fuertes. La sinterización del material es difícil, sin embargo si se añaden pequeñas cantidades (1 %) de boro y carbono y si la sinterización se realiza alrededor de los 2.000 °C se puede llegar a alcanzar una densidad igual a la teórica.
- **Nitruro de silicio (SiN).** Su bajo coeficiente de expansión térmica, elevada dureza y resistencia mecánica a elevadas temperaturas lo confirman como un excelente material para aplicaciones estructurales. Presenta problemas de sinterización; es más resistente que el SiC. Tiene baja densidad y es muy rígido. A altas temperaturas (entre 1.800 y 1.900 °C) se descompone sin fundir. El fuerte enlace covalente entre sus átomos hace que mantenga un límite elástico elevado incluso a temperaturas muy elevadas.
- ***Nitruro de boro (BN).*** A veces se denomina carbono blanco, puesto que tiene un aspecto similar excepto en el color. Se presenta en dos formas alotrópicas: hexagonal y cúbica. La forma hexagonal presenta elevada resistencia a la temperatura. Se descompone a 2.200 °C y posee una alta resistencia a la corrosión. Se mecaniza fácilmente y es un excelente lubricante y aislante eléctrico. Por otro lado la forma del NB cúbica análoga al diamante tiene una dureza elevada y una baja conductividad eléctrica. Se utiliza en herramientas de corte.
- ***Nitruro de aluminio (AlN).*** Es estable en atmósferas no oxidantes a temperaturas cercanas a los 2.000 °C y su resistencia al choque térmico es aceptable. Posee una excelente combinación de propiedades tales como conductividad térmica, dureza y resistencia a temperaturas elevadas.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 470 of 503.

- ***Sialon (Si-Al-O-N) y Titanato de aluminio ($TiO_2 \cdot Al_2O_3$).*** El sialon es resistente al choque térmico. Presenta una buena resistencia a la oxidación hasta 1.500 °C y buenas propiedades mecánicas a temperatura ambiente. Por otra parte, el titanato de aluminio, aunque presenta pobres propiedades mecánicas debido a su bajo coeficiente de expansión térmica, se utiliza en aplicaciones que requieren resistencia al choque térmico y a la corrosión.

11.7. Vidrios

Algunos cerámicos covalentes pueden existir en forma amorfa (véase el Apartado 11.1), es decir, con un alto grado de desorden similar al de los líquidos, presentando orden solo de corto alcance. Es el caso de los vidrios. Se pueden definir como productos inorgánicos de fusión procesados a altas temperaturas y que al enfriar solidifican sin cristalizar. En los vidrios las moléculas no están distribuidas en un orden repetitivo de largo alcance como el que existe en los sólidos cristalinos. En el vidrio las moléculas cambian su orientación en forma aleatoria en todo el material sólido. Los vidrios presentan propiedades especiales que no se dan en otros materiales de ingeniería. La combinación de transparencia y dureza a temperatura ambiente, así como una excelente resistencia a la corrosión hacen al vidrio indispensable para muchas aplicaciones.

11.7.1. Temperatura de transición vítrea

La palabra solidificación tiene diferente sentido en los vidrios que en el caso de los sólidos cristalinos. Al enfriar un líquido, cuando se forma un sólido cristalino su volumen específico sufre una variación discontinua a su temperatura de solidificación, T_f, como se ilustra en la Figura 11.21 (hay una disminución de dicho volumen específico prácticamente a temperatura constante). Sin embargo, cuando se enfría un líquido y se forma un vidrio, no existe una temperatura definida a la que se convierte en un sólido, sino que se va haciendo cada vez más viscoso conforme disminuye la temperatura y evoluciona desde un estado plástico blando a un estado vítreo rígido y frágil en un estrecho intervalo de temperaturas. Durante este cambio, la pendiente de la curva de volumen específico frente a la temperatura disminuye marcadamente, como puede observarse asimismo en la Figura 11.21 y ya se discutió en el Capítulo 10. El punto de intersección de las dos pendientes corresponde a la temperatura de transición vítrea del vidrio, T_g. Por encima de su T_g las unidades estructurales del material son capaces de moverse. Por debajo de T_g la difusión no es posible y las unidades estructurales del material quedan inmovilizadas, dando lugar a un material vítreo.

11.7.2. Composición y estructura de los vidrios

Los vidrios más abundantes están basados en la sílice, *dióxido de silicio*, el ***óxido formador de vidrio***. La unidad fundamental de estos vidrios es el anión ortosilicato, SiO_4^{4-}, en el cual cada átomo de silicio está unido covalentemente a cuatro átomos de oxígeno (véase la Figura 11.4). En dicha figura se puede apreciar la diferencia del vidrio con otro silicato cristalino; en el vidrio, los tetraedros correspondientes a los aniones SiO_4^{4-} están unidos vértice a vértice constituyendo una red, pero sin orden de largo alcance.

El *óxido de boro* B_2O_3 también es un óxido formador de vidrio. La unidad fundamental en este caso es al anión BO_3^{3-} con una estructura triangular plana, en la que los átomos de boro están ligeramente fuera del plano que forman los átomos de oxígeno. En los vidrios de borosilicato a los que se agregan óxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, los triángulos de BO_3^{3-} se pueden convertir en tetraedros de BO_4^{4-}, siendo los cationes alcalinos o alcalinotérreos los que suministran la neutralidad eléctrica.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 471 of 503.

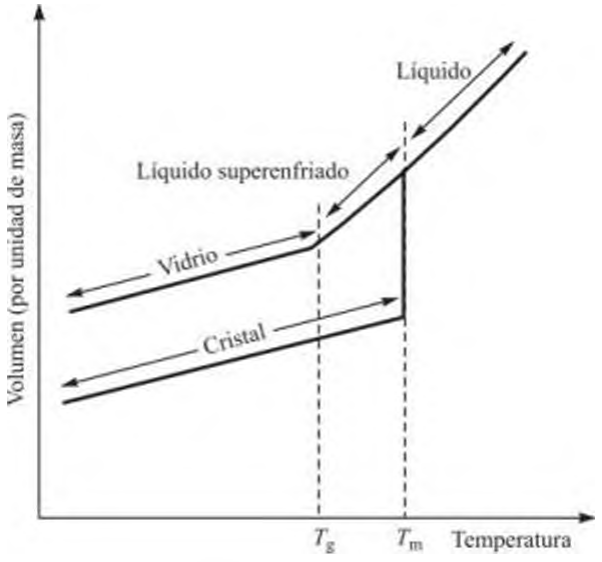


Figura 11.21. Variación del volumen específico en la solidificación de materiales cristalinos y vítreos. T_g es la temperatura de transición vítrea del material vítreo. T_f es la temperatura de fusión del material cristalino.

11.7.2.a. Óxidos modificadores de vidrios

Los óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos se conocen como óxidos modificadores de redes porque rompen la red vítrea. Se añaden para disminuir la viscosidad del vidrio y por tanto su temperatura de transición vítrea, para que pueda ser trabajado y conformado con más facilidad. Los átomos de oxígeno de estos óxidos se interponen en las redes del vidrio, en puntos de unión del tetraedro (véase la Figura 11.22) rompiendo la red y produciendo átomos de oxígeno con un electrón no

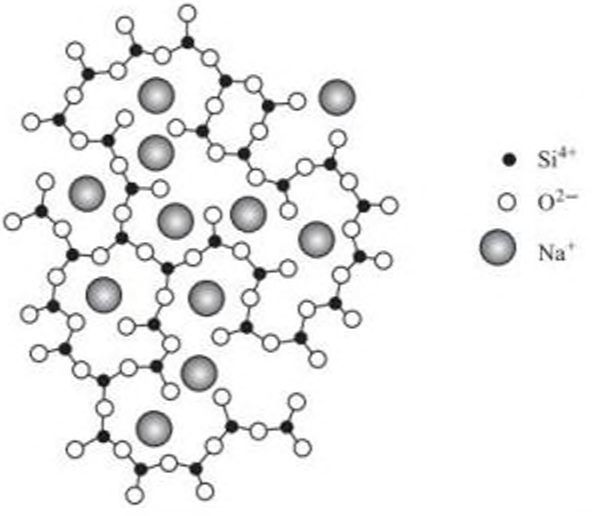


Figura 11.22. Vidrios con óxidos modificadores; obsérvese que los iones metálicos Na^{+} que provienen del Na_2O no entran en la red.

compartido. Los iones Na^+ y K^+ que proceden de los óxidos Na_2O y K_2O no entran en la red, pero permanecen en sus intersticios como iones metálicos, enlazados iónicamente, provocando la solidificación del vidrio.

11.7.2.b. Óxidos intermedios en vidrios

Los óxidos intermedios son aquellos que no tienen capacidad para formar un vidrio por sí mismos pero pueden formar parte de una red ya existente, tal es el caso de los óxidos de plomo y de aluminio. El óxido de aluminio, Al_2O_3, puede introducirse en la red de sílice como anión AlO_4^{5-}, remplazando a algunos de los aniones SiO_4^{4-} (Figura 11.23). No obstante, como el catión aluminio es Al^{3+}, frente al Si^{4+}, se produce una descompensación de carga, consiguiéndose la neutralidad eléctrica con la adición de cationes alcalinos. Los óxidos intermedios se añaden al vidrio de sílice para obtener propiedades especiales.

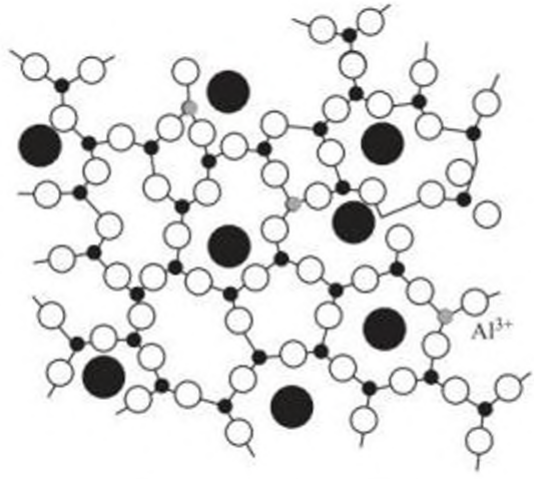


Figura 11.23. Vidrios con óxidos intermedios; obsérvese que los iones metálicos Al^{3+} forman parte de la red.

11.7.3. Viscosidad de los vidrios

La viscosidad de los vidrios y su variación con la temperatura es un parámetro que determina en gran medida su procesado y aplicaciones. El vidrio se comporta como un líquido viscoso a temperaturas superiores a su temperatura de transición vítrea. A medida que la temperatura del vidrio aumenta progresivamente, a partir de la temperatura de transición vítrea, la viscosidad del vidrio disminuye y el flujo viscoso se presenta con mayor facilidad. El efecto de la temperatura sobre la viscosidad de un vidrio sigue una variación tipo Arrhenius:

$$\eta = \eta_0 \exp^{-Q/RT} \tag{11.6}$$

donde η es la viscosidad del vidrio (en poises, P); η_0 es un factor preexponencial; Q es la energía de activación molar para el flujo viscoso; R es constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta. En la Figura 11.24 se muestra la curva viscosidad-temperatura característica de un vidrio.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 473 of 503.

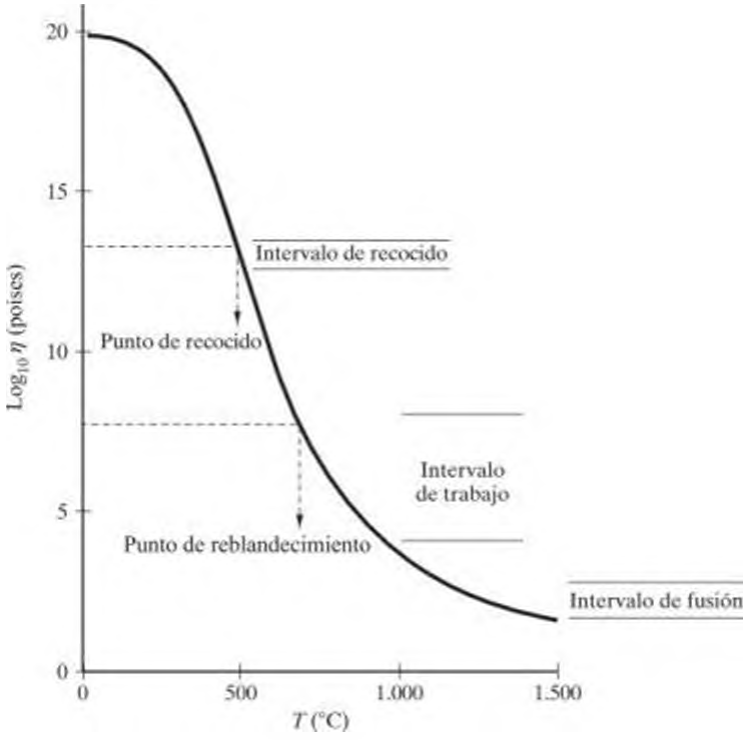


Figura 11.24. Variación de la viscosidad de un vidrio con la temperatura.

En la Figura 11.24 se muestran algunas regiones importantes en la fabricación y procesado del vidrio, que incluyen los puntos de trabajo, reblandecimiento, recocido y deformación que se definen así:

- *El Punto de deformación:* Viscosidad $\eta = 3 \cdot 10^{14}$ *P*. Corresponde a la temperatura por debajo de la cual la fractura ocurre sin deformación plástica previa. La temperatura de transición vítrea es superior a la temperatura correspondiente al punto de deformación.
- *El Punto de recocido:* Viscosidad $\eta = 10^{13}$ *P*. Corresponde a la temperatura a la que existe suficiente difusión como para que puedan relajarse las tensiones residuales.
- *El Punto de reblandecimiento*: Viscosidad $\eta = 4 \cdot 10^{7}$ *P*. Corresponde a la temperatura máxima a la que el vidrio se puede manipular sin causar alteraciones dimensionales significativas.
- *El Punto de trabajo*: Viscosidad $\eta = 10^{4}$ *P*. Corresponde a la temperatura a la que el vidrio es fácilmente deformable.

La mayoría de las operaciones de conformado se realizan en el intervalo comprendido entre el punto de trabajo y el de reblandecimiento.

11.7.4. Propiedades y composición de diversos vidrios

Vidrio común: está constituido fundamentalmente por óxido de silicio, óxido de sodio y óxido de calcio. El Na_2O y el CaO hacen que el punto de reblandecimiento del SiO_2, descienda de 1.600 a 730 °C. El contenido en Al_2O_3 (del 0,5 al 1,5 %) incrementa la durabilidad del vidrio. Se usa en vidrios planos, recipientes, utensilios prensados y soplados y en productos de iluminación cuando no se requiere alta durabilidad química y alta resistencia al calor.

Vidrios de sílice pura: los vidrios formados a partir de SiO_2 puro tienen un alto punto de fusión y un bajo coeficiente de expansión térmica, es decir una alta resistencia al choque térmico. A pesar de ser un vidrio caro y de difícil procesado suele ser idóneo para las lunas de los vehículos espaciales y para sistemas ópticos en dispositivos espectrofotométricos.

Vidrios de borosilicato: la sustitución de los óxidos alcalinos por óxido de boro en la red vítrea de sílice da lugar a un vidrio de menor coeficiente de expansión térmica y más resistente al choque térmico. Cuando el B_2O_3 entra en la red de sílice debilita su estructura y disminuye considerablemente el punto de reblandecimiento del vidrio de sílice. El vidrio de borosilicato (vidrio Pyrex) se usa en material de laboratorio, tuberías, utensilios para hornos, etc.

Vidrios de plomo: contienen óxido de plomo que, como ya se comentó anteriormente, actúa como óxido intermedio. Los vidrios que contienen este óxido tienen bajo punto de fusión y ello les hace óptimos para su utilización en cierres herméticos, como vidrio ornamental por su alto brillo y como protectores de radiación (ventanas de radiación). También, como consecuencia del alto índice de refracción del plomo, estos vidrios se usan en aplicaciones ópticas.

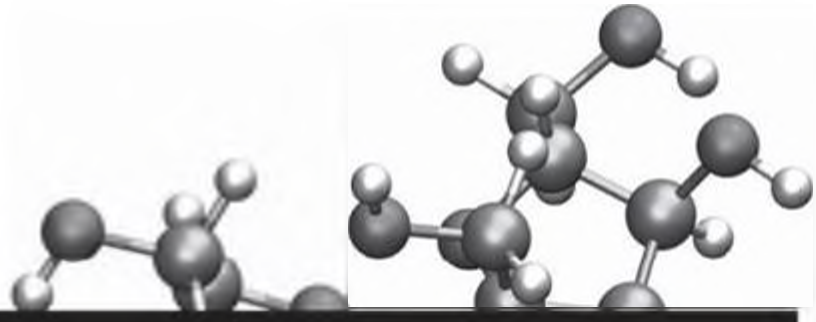
Las composiciones de los vidrios anteriormente descritos, junto a otros, se recogen en la Tabla 11.4.

Tabla 11.4. Composición de algunos vidrios de silicato (wt %).

Vidrio de:	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	CaO	MgO	K_2O	ZnO	PbO	Otros
Sílice	100									
Borosilicato	76	13	4	5	1					1
Plomo (ventanas)	72		1	14	8	4				
Fibra (vidrio E)	54	8	15		22					1
Recipientes	73		2	14	10					1
Cobre esmaltado	34	3	4				17		42	

http://fullengineeringbook.blogspot.com 475 of 503.

12



Materiales compuestos

12.1. Materiales compuestos. Clasificación y selección

12.2. Función de la fibra en el material compuesto

12.3. Función de la matriz en el material compuesto

12.4. La anisotropía del material compuesto

12.5. Ventajas y limitaciones de los materiales compuestos. Aplicaciones

* Este capítulo ha sido elaborado por Alfredo Güemes Gordo, Antonio Fernández López y José María Pintado Sanjuanbenito.

http: / / fullengineeringbook.blogspot.com 477 of 503.

12.1. Materiales compuestos. Clasificación y selección

Un material compuesto (MC) puede definirse como la combinación macroscópica de un material de refuerzo y un material diferente que actúa como «ligante» o matriz y con una interfase diferenciada y reconocible entre ellos. La Figura 12.1 es una micrografía, a 25 aumentos, de una sección de material compuesto carbono/epoxi. Cada uno de los constituyentes debe mantener su identidad y no reaccionar entre sí ni disolverse uno en otro, de modo que el material obtenido es una mezcla. El material de refuerzo, en forma de fase discontínua, aporta las propiedades mecánicas de interés y la matriz que engloba al refuerzo y hace del material una estructura monolítica es responsable de la resistencia térmica y ambiental del material.

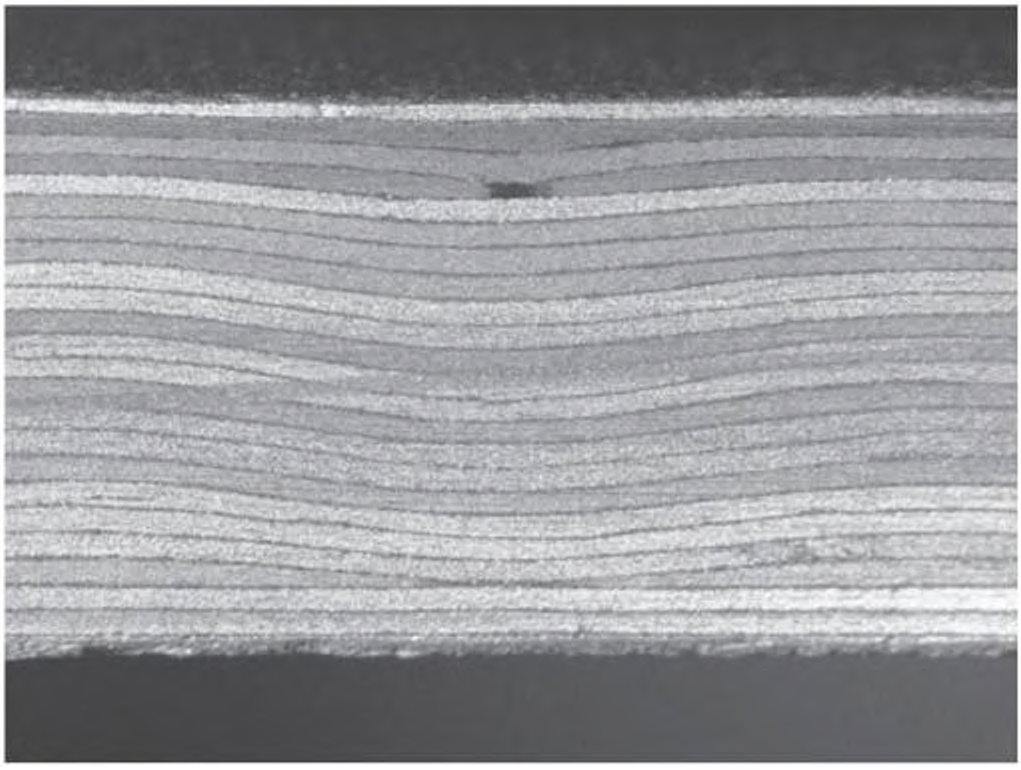


Figura 12.1. Micrografía de una sección de material compuesto carbono/epoxi.

La morfología del refuerzo permite una primera clasificación: MC granulares, MC de fibra corta y MC de fibra larga o contínua. Todos los materiales compuestos avanzados están reforzados por fibras continuas de altas características.

Atendiendo a la naturaleza de la matriz, los materiales compuestos pueden clasificarse de acuerdo con el diagrama de la Figura 12.2. La matriz puede ser polimérica, cerámica o metálica; cada uno de estos grupos se subdivide a su vez con materiales específicos, como matriz orgánica de epoxi o de poliéster, o matriz metálica de aleación de aluminio o de titanio. La elección del tipo de matriz está condicionada fundamentalmente por la temperatura de servicio. Matrices poliméricas hasta 200 °C (algunos tipos especiales como las de poliimida pueden utilizarse hasta los 300 °C), matrices metálicas

http://fullengineeringbook.blogspot.com 478 of 503.

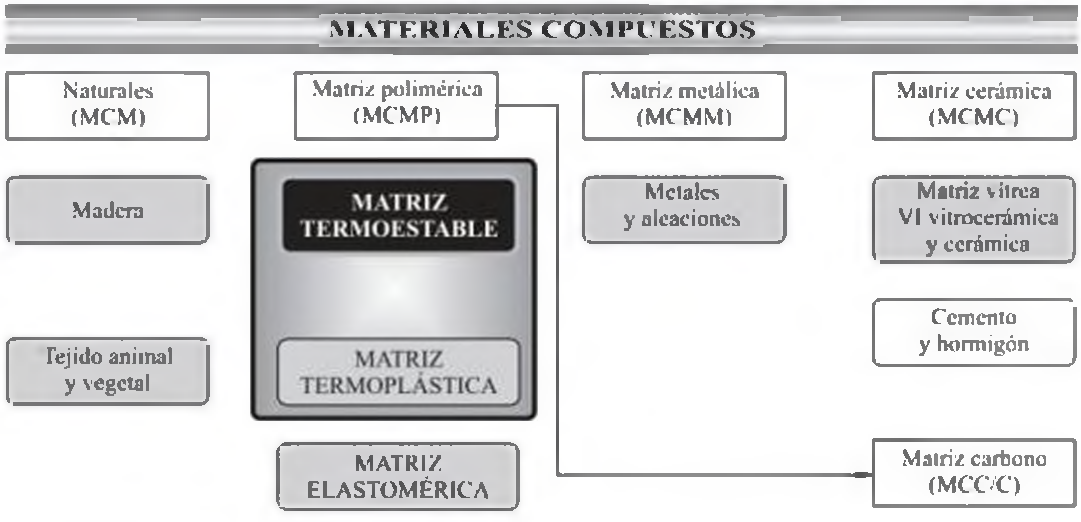


Figura 12.2. Clasificación de los materiales compuestos.

hasta casi la temperatura de fusión de la aleación correspondiente y matrices cerámicas, vítreas o policristalinas, para temperaturas elevadas, pudiendo utilizarse matrices de carbono para temperaturas extremas en atmósfera reductora. El proceso de producción de un elemento realizado con material compuesto cambia significativamente según el tipo de matriz, estando actualmente más desarrollado para las matrices poliméricas, por su mayor simplicidad; a ellas se dedicará básicamente este capítulo.

En los Materiales Compuestos de Matriz Metálica (MCMM) la adición del refuerzo mejora el comportamiento a fluencia respecto de la aleación base, pudiendo obtenerse una direccionalidad de las propiedades; este incremento de resistencia suele ir unido a una disminución de la tenacidad de la aleación. Se requieren fibras especiales para evitar la reacción química fibra-matriz a altas temperaturas; los costes de fabricación son muy elevados y se dispone de poca experiencia de su comportamiento en servicio y de relativamente escasa información en relación con los procesos y tecnologías asociados a este tipo de material compuesto.

Los Materiales Compuestos de Matriz Cerámica (MCMC) presentan una considerable complejidad, tanto en su comportamiento como en su producción industrial. El objetivo es disponer de un material con la resistencia térmica propia de los cerámicos, pero con un valor de tenacidad suficientemente elevado como para permitir su utilización en aplicaciones estructurales. Tejidos tridimensionales de fibra de grafito, entre los que se infiltra una matriz de carbono mediante un proceso iterativo de pirólisis *y/o* deposición en fase vapor, se han desarrollado para el revestimiento externo de los transbordadores espaciales, o como discos de frenos para aviones y automóviles de competición.

Los Materiales Compuestos de Matriz Polimérica (MCMP) son los mejor caracterizados y los de mayor utilización industrial. Desde 1970, aeronaves civiles y militares han ido incorporando progresivamente estos materiales en su estructura, esencialmente los reforzados con fibras de carbono, habiéndose llegado a valores de algo más de un 50 por ciento del peso estructural en aeronaves comerciales y cercano al 100 % en aeronaves de ala rotatoria y de tipo ejecutivo. En la Tabla 12.1 se resume la evolución de la introducción de estos nuevos materiales en el mercado.

Los materiales compuestos también pueden clasificarse por el tipo de fibra de refuerzo utilizado y así son de uso generalizado los acrónimos CFRP *(Carbon Fiber Reinforced Plastic)*, GRP *(Glass Reinforced Plastic)* y AFRP *(Aramid Fiber Reinforced Plastic)*, que corresponden a plásticos reforzados con fibras de carbono, vidrio y aramida, respectivamente.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 479 of 503.

Tabla 12.1. Resumen de la evolución de los Materiales Compuestos de Matriz Polimérica.

1878	T. A. Edison produce filamentos de carbono (patente) a partir de cabello humano y crin de caballo para filamentos de lámpara de incandescencia.
1935	Se inventa la resina de poliéster.
1937	Comienzo de la producción de fibras contínuas de vidrio en Japón.
1942	Primer bote construido con fibra de vidrio y matriz de poliéster.
1952	Comienza la investigación de filamentos de grafito en el *Royal Aerospace Establishment* en Inglaterra.
1958	Firma de sendos contratos del *Air Force Materials Laboratory* de los EEUU, con Texaco y Union Carbide para el desarrollo de filamentos de boro y carbono respectivamente.
1959	Desarrollo de fibras de grafito de alta resistencia en Japón.
1960	Desarrollo de la «teoría del refuerzo mediante fibras».
1964	Comienzo de la producción de fibras de poliacrilonitrilo (PAN) por Courtaulds y Rolls-Royce.
1970	Primer vuelo del Grumman F-14 con revestimientos del estabilizador horizontal construidos con material compuesto boro/epoxi.
1972	Du Pont Co. comercializa el «kevlar».
1974	Primer vuelo del General Dynamics F-16 con revestimientos de estabilizadores construidos con material compuesto carbono/epoxi.
1978	Primer vuelo del McDonnell-Douglas F/A-18A con revestimientos de ala y estabilizadores y otros elementos estructurales construidos con material compuesto carbono/epoxi, totalizando casi un 10 % del peso estructural.
1981	Primer vuelo del McDonnell-Douglas AV-8B en el que se utiliza material compuesto carbono/epoxi también en los largueros del ala y en el fuselaje anterior.
1988	Entrada en servicio del Airbus A320, primera aeronave comercial en emplear material compuesto carbono/epoxi en su estructura primaria, en concreto en los estabilizadores.
2005	Primer vuelo del Airbus A380 que utiliza en su estructura cerca de un 25 % en peso de material compuesto con un total de unos 58.000 kg.
2009	Primer vuelo del Boeing B787 con un del 50 % del peso de su estructura, incluyendo ala y fuselaje, realizado en material compuesto carbono/epoxi, con un total de unos 75.000 kg de dicho material.
2012	Primer vuelo previsto del Airbus A350.

El proceso de producción influye decisivamente en las propiedades finales del producto, por lo que el diseño del elemento estructural no puede hacerse independiente del sistema de fabricación elegido, ni en cuanto a geometrías admisibles ni en cuanto a propiedades alcanzables (permisibles de diseño).

http://fullengineeringbook.blogspot.com 480 of 503.

Los elementos estructurales en la industria aeronáutica y espacial suelen realizarse, en la mayoría de los casos, partiendo de material preimpregnado que normalmente debe conservarse a baja temperatura (alrededor de −18 °C) para evitar la polimerización de la matriz antes de la construcción del laminado (apilamiento de láminas individuales con orientación definida en base al diseño concreto de que se trate) y su posterior curado, normalmente bajo bolsa de vacío y en un recipiente calefactado y presurizado o autoclave. En el material preimpregnado, las fibras están impregnadas por la matriz polimérica que se mantiene en el denominado «estado-B», sin reticular y con la reacción química de polimerización «detenida», en espera de realizar el corte de las telas y su apilamiento para formar el laminado que, al elevar la temperatura durante el procesado, aumenta su rigidez al producirse la reacción de reticulación, hasta dar lugar a una estructura sólida, estable y rígida. Con este procedimiento se obtienen materiales curados de gran repetibilidad y con micromorfologías de alta calidad y parámetros controlados, razón por la que es la técnica empleada en los casos, de los que el ejemplo típico es el de la construcción aeronáutica, en que se busca conseguir las máximas prestaciones y en que la seguridad es el criterio de diseño fundamental.

Existen actualmente multitud de procesos de fabricación de elementos estructurales realizados con materiales compuestos de matriz polimérica: curado en autoclave, devanado de filamentos, transferencia de resina, infusión de resina, procesado en prensa, pultrusion, etc., pudiendo encuadrarse en dos familias fundamentales: vía húmeda o preimpregnado, dependiendo de la forma en que se realiza la impregnación o combinación del refuerzo y la matriz. Los procesos basados en preimpregnado colocado manualmente o mediante equipos automáticos (ATL o *Automated Tape Laying*, AFP o *Automated Fiber Placement*, etc.), seguido de curado en autoclave, conducen a elementos estructurales de elevada calidad y prestaciones bien controladas, aspectos fundamentales cuando se busca un diseño fiable y de alto grado de seguridad unido a una elevada eficiencia estructural, caso de la industria aeroespacial. En otros sectores industriales como el de la automoción, donde la automatización y reducción de costes intervienen como factores importantes de selección del proceso de fabricación, se recurre al procesado en prensa de SMC (*Sheet Moulding Compound*).

La eficiencia estructural que puede lograrse depende de multitud de variables, dependiendo no solo de los materiales constituyentes «per se», sino de la forma en que esos materiales se combinan en el elemento estructural durante el proceso de fabricación y así, vendrá medida por dos variables principales que dependen de dicho proceso: contenido volumétrico de fibra y posibilidades de orientación de la misma.

12.2. Función de la fibra en el material compuesto

La fibra es el elemento reforzante por excelencia. Las propiedades mecánicas de cualquier material son superiores cuando ese material se presenta en forma de fibra. La Figura 12.3 ilustra la resistencia y rigidez específica de distintos materiales y fibras.

Se ha insistido en capítulos anteriores que el módulo elástico es una propiedad asociada a la fuerza del enlace químico entre los átomos del material. Así, por ejemplo, todas las aleaciones férreas presentan un mismo módulo elástico, próximo a 200 GPa. No ocurre lo mismo con la resistencia mecánica; de hecho se encuentra en las aleaciones férreas valores muy dispares y siempre muy inferiores (al menos diez veces) a la resistencia teórica que correspondería a romper el enlace químico.

La explicación de este comportamiento es que la presencia de defectos condiciona de forma dominante la resistencia mecánica del material. Este hecho fue demostrado por Griffith hacia 1920, al ensayar barras de vidrio de diámetro progresivamente inferior y obteniendo como resultado un aumento de la resistencia mecánica al disminuir el diámetro, ya que, a longitud constante se está disminuyendo la posibilidad de encontrar en el volumen de varilla sometido a carga defectos grandes o muy críticos, causantes de que se inicie la rotura para niveles relativamente bajos de tensiones. Estos experimentos se asocian al concepto de mecánica de la fractura, como una propiedad que caracteriza mejor que la resistencia

http://fullengineeringbook.blogspot.com 481 of 503.

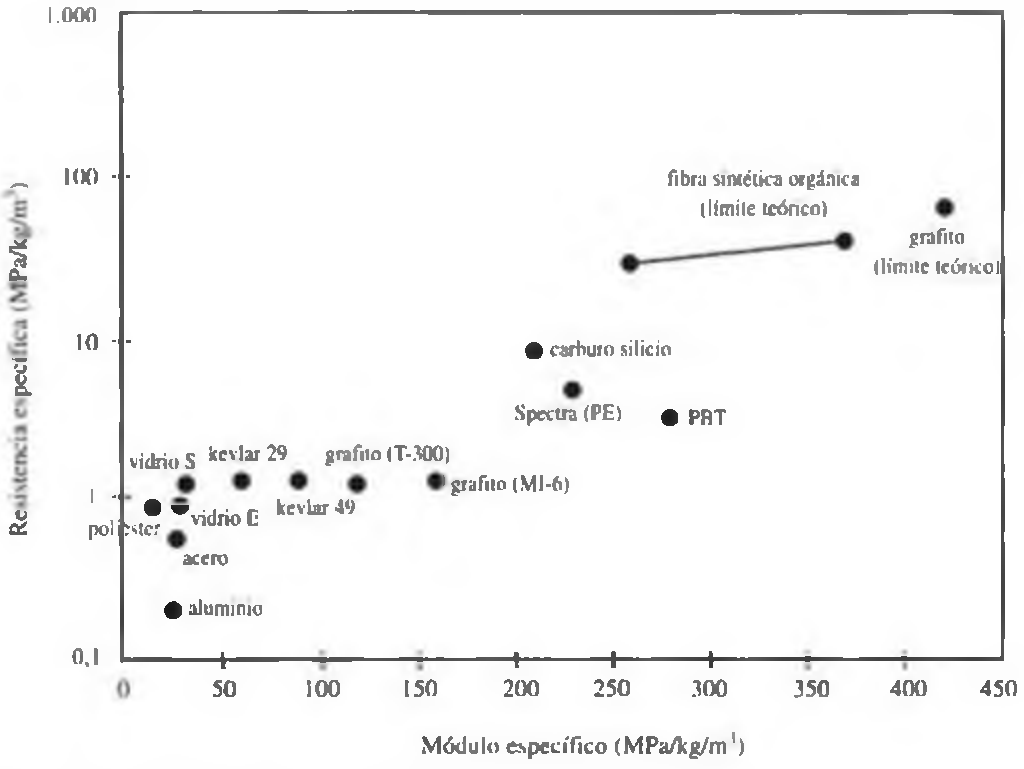


Figura 12.3. Resistencia y rigidez específica de distintos materiales y fibras

mecánica el comportamiento de materiales frágiles y justifica que las fibras presenten propiedades superiores. De hecho, y salvo excepciones justificadas por su proceso de fabricación, todas las fibras de refuerzo comerciales presentan un diámetro entre 2 y 12 micras, limitando el diámetro inferiormente por razón de coste y de seguridad laboral, ya que partículas fibrosas de muy pequeño diámetro (inferiores a 2 micras) que pueden liberarse posteriormente durante el mecanizado, se asocian a problemas de salud.

El módulo elástico del vidrio no cambia por estiramiento, como tampoco cambia en el acero respecto del alambre de alta resistencia. El enlace químico está en ambos casos orientado en cualquier dirección, en el primero de ellos por tratarse de un material amorfo y en el otro por ser policristalino. En ambos casos, el módulo elástico corresponde al promedio macroscópico resultante de ensayar una malla de enlaces en todas direcciones.

Al desarrollar en la sección anterior el tema de cristalinidad y fibras sintéticas poliméricas, se vio cómo, aun siendo igualmente un material policristalino con zonas amorfas intermedias, el estiramiento provoca una rotación y alineamiento de los cristales, aumentando drásticamente su módulo elástico por orientar la fuerza en la dirección del enlace. Llevado al límite teórico de una cadena completamente extendida, respetando el ángulo de 109,5 grados del enlace —C—C—, se llegaría a un módulo elástico del orden de 1000 GPa. Actualmente se producen fibras de carbono de «alto módulo» que alcanzan los 850 GPa como la Thornel® P-120 y fibras de carbono de alta resistencia que llegan a los 6,50 MPa de resitencia a tracción, como la Toray® T1000G.

Los enlaces químicos más fuertes conocidos corresponden al grafito y diamante y, por tanto, estos son los materiales de mayores posibilidades empleados como fibras. La fibra de grafito se produce como una secuencia de tostación-estiramiento de algún precursor orgánico, como PAN (poli acrilo nitrilo) o brea, como se esquematiza en la Figura 12.4. Inicialmente se tendrá un filamento

http://fullengineeringbook.blogspot.com 482 of 503.

de carbono amorfo, pero la tensión y alta temperatura lo reconvierte progresivamente a una estructura de láminas de grafito, orientadas con la fibra, similar a la estructura de las hojas de un puerro. Las distintas variedades de fibra de carbono que se comercializan corresponden a distintos grados de conversión a grafito. A mayor temperatura de tratamiento, mayor coste, mayor porcentaje de grafito, mayor módulo elástico, y simultáneamente mayor densidad y conductividad eléctrica. A muy altas temperaturas de tratamiento se generan defectos, lo que perjudica su resistencia mecánica, por lo que las fibras de carbono de muy alto módulo elástico no son las de mayor resistencia.

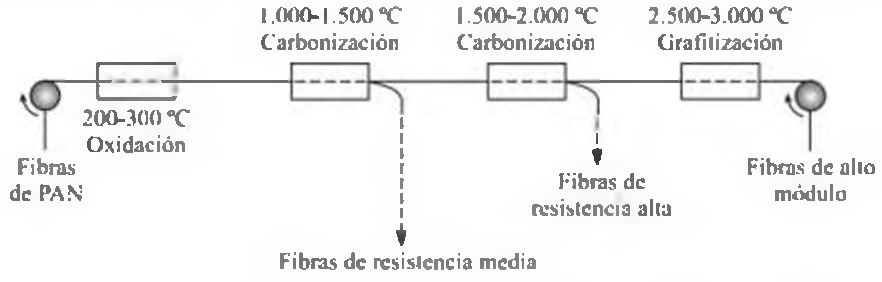


Figura 12.4. Secuencia tostación-estiramiento para la producción de fibra de grafito.

En la Tabla 12.2 se resumen propiedades de las principales fibras de refuerzo empleadas en MCMP: vidrio, carbono y poliaramidas.

Tabla 12.2. Propiedades de las principales fibras de refuerzo empleadas en materiales compuestos de matriz polimérica.

Datos año 1997	Vidrio E	Vidrio S	Carbono HS	Carbono UHM	Aramidas	UHPE
Coste (€/kg)	3,00	30,00	60,00	600,00	60,00	100,00
E (Gpa)	72	82	200	600	140	120
S (Gpa)	1,5	3.0	4-6	2	3	2,6
Densidad real	2,54	2,48	1,7	1,85	1,5	0,97

La fibra de vidrio en sus variedades normal (Vidrio E) y de alta resistencia (S o R) es la de mayor consumo por su excelente relación resistencia/precio. Su módulo elástico relativamente bajo (70 a 80 GPa) es su principal limitación. Es un material amorfo, de aspecto blanco por dispersión de la luz y compuesto por aluminosilicatos de calcio (vidrio E) o de magnesio (vidrio S).

Las fibras de carbono, en sus tres variantes de alta resistencia, intermedia y alto módulo, son el material normalmente escogido para aplicaciones estructurales muy exigidas, cuando el criterio dominante del diseño es una elevada eficiencia estructural en elementos que requieren rigidez y resistencia elevadas en combinación con un bajo peso y cuando el precio es un factor secundario. El hecho de que su coeficiente de dilatación térmica sea nulo o ligeramente negativo, las hace muy adecuadas para la construcción de estructuras térmicamente estables, como antenas reflectoras de satélites o soportes de instrumentos ópticos, pudiendo citarse como caso representativo la estructura del telescopio espacial Hubble o la de su sucesor, Webb, cuyo lanzamiento está previsto en 2018.

La fibra de poliaramida (poliamidas aromáticas), entre las que el Kevlar es el nombre comercial más conocido, tienen frente a las anteriores la propiedad de ser tenaces por sí mismas, como tejidos

http://fullengineeringbook.blogspot.com 483 of 503.

secos, lo que permite su uso como material flexible de blindaje y para absorción de energía de impactos. Por su buena resistencia específica a tracción, son además empleadas en el refuerzo devanado de depósitos de alta presión, pero su sensibilidad a radiación UV, el hecho de que absorben moléculas de agua y su difícil mecanizado e inherentemente débil unión con matrices poliméricas, las hace poco utilizables en elementos estructurales en la industria aeroespacial en general.

Otras fibras cerámicas, como la fibra de boro, formada por deposición química en fase vapor de boro sobre un filamento de wolframio o de carbono, o las fibras de alúmina, carburo de silicio, etc., son más caras que las fibras de carbono, sin tener mejores propiedades que éstas. La única razón para su utilización es para evitar la reacción a alta temperatura entre fibra y matriz con los MCMM y MCMC. La fibra de boro, reforzando una matriz epoxi, fue el primer material compuesto en servicio en una aeronave de combate, construyéndose con dicho material los revestimientos del estabilizador horizontal del Grumman F-14 «Tomcat», cuyo primer vuelo tuvo lugar el 21 de diciembre de 1970 y en servicio operativo en los EEUU hasta 2006.

Las fibras se comercializan como hilos, constituidos por 3.000 a 12.000 filamentos cada uno. Estos hilos pueden a su vez formar un tejido de diferentes configuraciones, para facilitar su manipulación, o estar dispuestos paralelos como una cinta, impregnados en resina y sobre un papel soporte que facilita su manejo (preimpregnados). En cualquier caso, el espesor de una de estas láminas individuales es del orden de 0,2 mm, y para lograr el espesor requerido por la pieza habrá que superponer varias de ellas, formando el laminado. Se dispone de libertad absoluta para orientar cada una de estas láminas; de hecho, se orientarán más láminas en la dirección más solicitada mecánicamente, en lo que se denomina secuencia de apilamiento, o definición de la orientación de cada lámina respecto de un eje arbitrario de referencia, ligado a la estructura. La Figura 12.5 ilustra la notación empleada para definir estas secuencias. Algunas consideraciones de carácter práctico a tener en cuenta sobre la orientación de fibras, se indican a continuación:

- Las orientaciones usuales son 0, 90, ±45. Combinando estas orientaciones se puede conseguir la resistencia y rigidez requerida en cualquier dirección, debido al carácter tensorial de las deformaciones. Utilizar orientaciones distintas es posible, incluso conveniente, en algunos procesos como el devanado de filamentos, o cuando se busca optimizar una estructura para cumplir requisitos especiales (optimización aeroelástica), pero en general solamente complicará la fabricación de la estructura.
- Los laminados siempre deben ser simétricos respecto de su plano medio y equilibrados, para evitar distorsiones anómalas de la estructura, tales como alabeamientos inducidos por cambios térmicos. Por simétricos se entiende que las dos mitades en que el plano medio del laminado

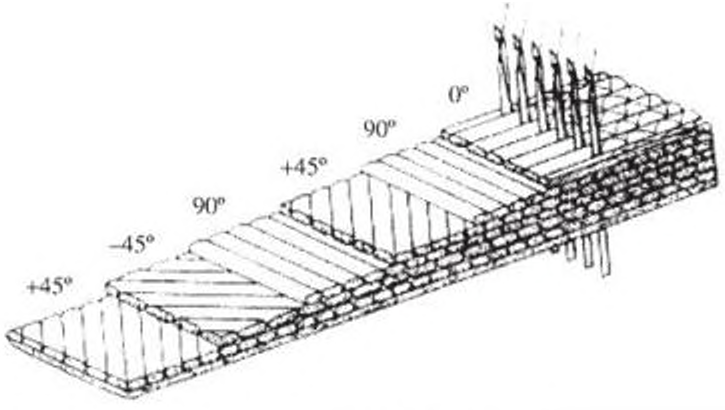


Figura 12.5. Notación empleada para definir la secuencia de apilamiento.

divide a éste, deben ser imágenes especulares respecto al plano medio y por equilibrados se entiende que por cada lámina orientada con un ángulo $+\theta$, haya otra orientada a $-\theta$.

- La resistencia y rigidez en una dirección cambia enormemente con la orientación de las láminas respecto a esa dirección, como pone de manifiesto la Figura 12.6; durante el diseño se tratará de optimizar la estructura, pero por el carácter frágil de la matriz nunca se emplearán en aplicaciones reales compuestos exclusivamente unidireccionales.

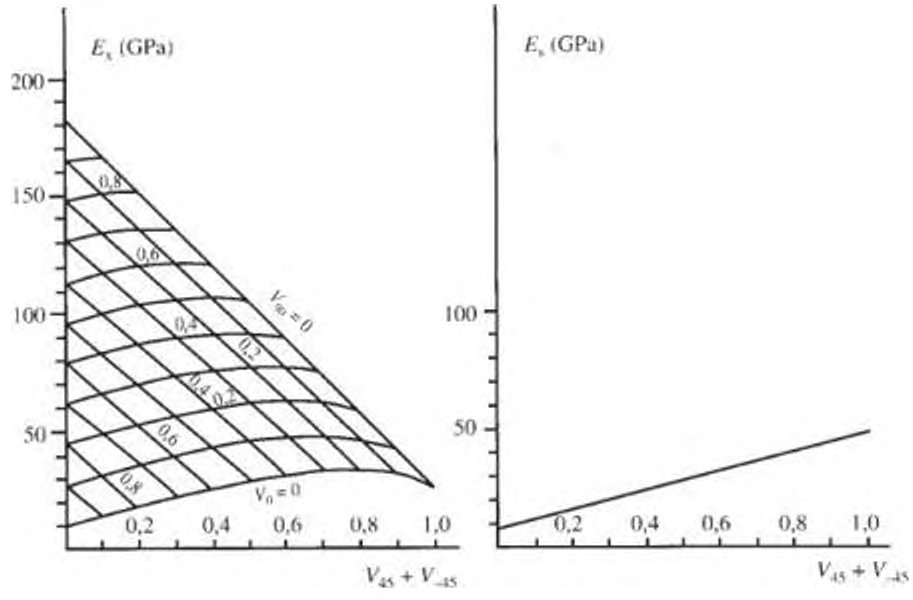


Figura 12.6. Rigidez de un laminado carbono/epoxi con apilamiento $(+/-\theta)$.

Las fibras, de extraordinarias propiedades mecánicas, individualmente o en forma de hilos tienen solo capacidad para soportar cargas de tracción; un apilado de tejidos, sin ningún ligamento entre ellos, tiene una utilidad estructural muy limitada, pudiendo actuar únicamente como una membrana que solo puede trabajar bajo tracción, pero incapaz de soportar cargas de compresión y/o cortadura. Una estructura debe ser un conjunto capaz de responder a solicitaciones en cualquier dirección y el material con el que se construya debe soportar esfuerzos de compresión y cortadura además de tracción. Sin la presencia de la matriz, que se encarga de distribuir las tensiones entre las fibras y hacia las fibras y de homogeneizar las deformaciones, haciendo del laminado un sólido monolítico capaz de soportar carga en cualquier dirección y sentido, no sería posible utilizar el inmenso potencial de resistencia y rigidez ofrecido por las fibras recién mencionadas.

12.3. Función de la matriz en el material compuesto

Aun cuando en un MCMP la resistencia y rigidez de la matriz es hasta dos órdenes de magnitud inferior a la de las fibras y, por tanto, no puede desempeñar el papel de soportar las cargas, la matriz juega un papel fundamental, manteniendo a las fibras en su sitio y orientación y permitiendo que éstas desarrollen su capacidad estructural, transfiriendo las cargas hacia y entre las fibras y protegiéndolas del medio ambiente y del manejo, además de proporcionar resistencia al crecimiento de grietas y proporcionando al material compuesto su capacidad de resistencia a cortadura. La matriz, por otro lado, suele determinar las limitaciones de temperatura de servicio del material y controlar su resistencia al medio ambiente operativo.

http: / /fullengineeringbook.blogspot.com 485 of 503.

Si se considera en primer lugar un *material compuesto unidireccional*, con las fuerzas externas orientadas en sentido de la fibra, como se esquematiza en la Figura 12.7 y se asume que existe continuidad estructural entre los constituyentes o, lo que es lo mismo, que las interfaces fibra-matriz permanecen íntegras y son capaces de transferir carga, la fuerza total a transmitir se reparte entre fibra y matriz, como se esquematiza sobre la propia figura. Dividiendo ambos términos por la sección transversal total se obtiene:

$$\sigma_c = \sigma_f\left(\frac{A_f}{A_c}\right) + \sigma_m\left(\frac{A_m}{A_c}\right) = \sigma_f V_f + \sigma_m V_m$$

Se han definido los contenidos volumétricos de fibra y matriz, V_f y V_m, como la fracción de volumen ocupada en el material compuesto por la fibra y la matriz respectivamente, por lo que al estarse considerando la misma longitud para compuesto, fibra y matriz, la fracción de volumen ocupado coincide con la fracción de área transversal de cada constituyente. Como las ecuaciones constitutivas para cada material serían:

$$\sigma_c = E_c\varepsilon_c \quad ; \quad \sigma_f = E_f\varepsilon_f \quad \text{y} \quad \sigma_m = E_m\varepsilon_m$$

y por estar íntimamente unidos (existencia de continuidad estructural), fibra, matriz y compuesto sufren la misma deformación, sustituyendo y simplificando resulta:

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m$$

Expresión que proporciona el módulo elástico paralelo a las fibras para una lámina unidireccional, en función de los módulos de fibra y matriz y que se conoce como «Ley de las mezclas». Si se supone que el contenido en microvacíos o «huecos» originados por volátiles o gases que no se han podido eliminar durante el curado de la matriz es nulo (lo que es deseable), puede expresarse que $1 = V_f + V_m$ y la expresión anterior puede reescribirse en función del contenido volumétrico de uno de los constituyentes. Como en el caso de matrices poliméricas, el módulo de la fibra es un orden de magnitud superior (y en muchas ocasiones dos órdenes), al menos, al módulo de la resina, la contribución de la matriz al módulo elástico paralelo a las fibras de la lámina unidireccional puede considerarse prácticamente irrelevante.

Con un razonamiento similar, se obtiene que la resistencia mecánica del material compuesto unidireccional en sentido longitudinal será aproximadamente:

$$\sigma_c = S_f V_f$$

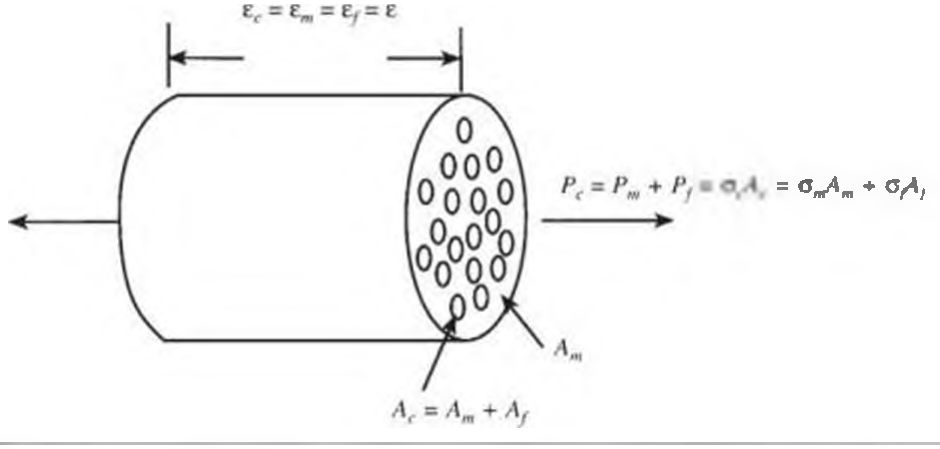


Figura 12.7. Material compuesto unidireccional, fuerzas aplicadas en sentido de la fibra a tracción.

Las anteriores ecuaciones ponen de manifiesto que en un material compuesto de matriz polimérica, interesa tratar de conseguir el máximo volumen de fibra, por su relación lineal con las propiedades mecánicas consideradas. Mediante impregnación manual de resina sobre tejidos secos es difícil obtener valores superiores a 0,4 (40 %) y en estos casos con una notable dispersión entre distintos puntos del material. Por ello, en las aplicaciones más exigentes y como ya se indicó anteriormente se emplean los «preimpregnados», en los que la distribución de resina es muy homogénea y próxima al óptimo práctico, que asegure llenar todos los huecos entre fibras y tejidos, y que es del orden del 60 por ciento para laminados de cinta, y de 50 por ciento para tejidos convencionales. Teóricamente se puede llegar a valores más elevados, pero otras consideraciones de comportamiento mecánico como comportamiento frente a impactos o tolerancia al daño, hacen que no sea adecuado superar el 60 a 65 % de contenido volumétrico en fibra.

También a la vista de las anteriores expresiones, la matriz parece jugar un papel insignificante, al menos bajo este estado de cargas, lo que no es cierto en absoluto. Si se compara un haz de fibras secas con otro idéntico, que incorpora una matriz adhesiva, la rigidez de ambos frente a cargas de tracción paralela a las fibras será similar, pero el segundo presenta una mayor carga de rotura. En el primer caso, si una fibra falla en un punto, es ya inefectiva en toda su longitud. En el segundo caso, la fibra rota transmite localmente a través de la matriz su carga a las fibras vecinas, y vuelve a ser plenamente efectiva a cortas distancias de su punto de rotura. El efecto es semejante al que se consigue en el trenzado de cables, donde la fuerza se transmite por fricción entre hilos.

Mayor es todavía la importancia de la matriz si la fuerza aplicada fuera de compresión longitudinal. En ausencia de matriz, la fibra se ondula lateralmente, en una inestabilidad elástica, haciendo imposible que el conjunto de fibras sean capaces de soportar apenas carga en compresión (recuérdese que el diámetro de las fibras es de unas pocas micras, del orden de la décima parte del diámetro de un cabello humano). La presencia de la matriz evita este desplazamiento lateral y, sin absorber directamente la carga aplicada, contribuye decisivamente a la resistencia mecánica longitudinal a compresión del material compuesto al estabilizar a las fibras. La Figura 12.8 recoge resultados experimentales que verifican esta interpretación, siendo el módulo elástico de la matriz el parámetro crítico en este caso. A este respecto, interesan matrices muy rígidas, lo que en polímeros equivale a termoestables muy reticulados y con temperaturas de transición vítrea superiores a su temperatura operativa o de trabajo.

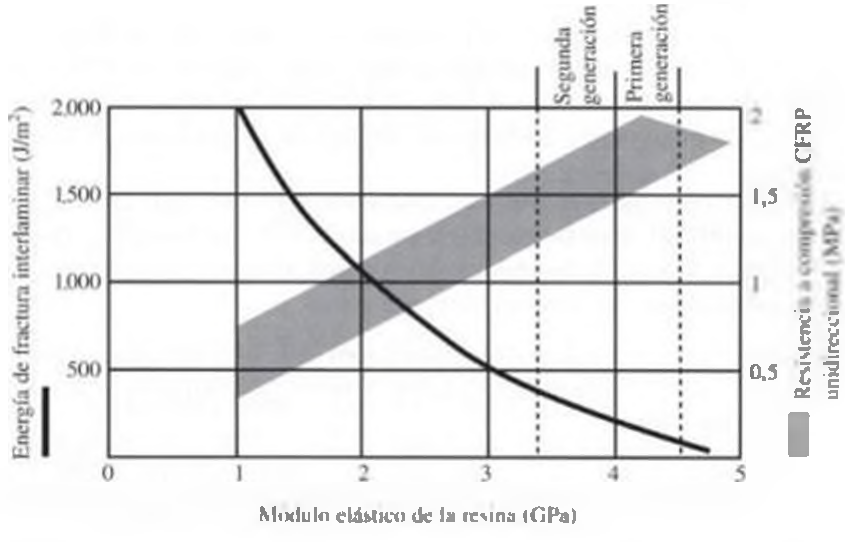


Figura 12.8. Resistencia a compresión de un material unidireccional, en función del módulo elástico de la matriz.

Si la fuerza estuviera aplicada en dirección perpendicular a las fibras, el efecto reforzante de éstas no entra en juego, salvo por acoplamientos por términos de Poisson, y las propiedades mecánicas del material compuesto unidireccional, en sentido transversal, serán por tanto similares a las de la matriz. Modelos micromecánicos sencillos indican que el módulo elástico transversal del MC se relaciona con el de los constituyentes a través de la expresión:

$$\frac{1}{E_t} = \frac{V_f}{E_f} + \frac{V_m}{E_m}$$

expresión en la que se supone que las fibras son isótropas, lo que no es cierto para muchas de ellas que son ortótropas, caso en el que el valor de «E_f» ha de ser el del módulo transversal de la fibra.

En relación con la resistencia del compuesto unidireccional en sentido perpendicular a las fibras, su valor está básicamente controlado por el de la matriz, por lo que puede parecer importante, a este efecto, conseguir una alta resistencia en el polímero, ya que se refleja en la resistencia transversal del material compuesto. Resulta sin embargo más efectivo, como se vio en el apartado anterior, superponer a la lámina otra lámina adyacente con las fibras en dirección perpendicular a la de la primera lámina y confiar fundamentalmente en las fibras para transmitir cargas mecánicas.

Si bien es posible reforzar cualquier dirección del plano, en sentido normal al plano del laminado las láminas están unidas unas a otras exclusivamente por la matriz y el requisito de que ésta tenga un alto módulo convierte a la matriz en un material intrínsecamente frágil. *Los materiales compuestos de matriz polimérica tienen su principal limitación en las delaminaciones*, o grietas interlaminares que se generan bien como defectos de fabricación, bien como daños accidentales de servicio por impacto de objetos extraños, daños que, sin dejar huella aparente en la superficie, provocan grietas internas que llegan a provocar una disminución de hasta un 50 % en su resistencia a compresión. Mejorar la resistencia a la delaminación, en base a mejorar la tenacidad de la matriz, es posible añadiendo partículas elastoméricas o una fase termoplástica a la matriz, al igual que se hace con los adhesivos. El requisito de no perturbar el módulo elástico, ni la temperatura de transición vítrea, ni las condiciones de absorción de humedad, unido a unas deseables características de procesabilidad, hace que las matrices poliméricas actuales sean una compleja mezcla de reactantes que, en muchos casos, superan los 80 componentes.

Los polímeros empleados actualmente como matrices pertenecen en su mayor parte a familias de termoestables. Los aspectos referentes a composición y transformaciones físicas y químicas que experimentan durante el curado se expusieron en el capítulo de Polímeros; genéricamente y de forma muy resumida se exponen a continuación algunas orientaciones para la selección de la matriz polimérica.

Las resinas de poliéster insaturado son las más económicas y las de mayor comodidad de uso. Su curado en caliente es muy rápido, inferior al minuto, por lo que son las resinas usuales en los procesos que exigen muy alta cadencia de producción (SMC). En general se refuerzan con fibra de vidrio, nunca con fibras superiores.

Las resinas epoxídicas proporcionan mejores propiedades mecánicas, dentro de la limitada influencia de la matriz. Su curado es lento, con tiempos típicos de una a dos horas. Dentro de las resinas epoxi empleadas con los materiales compuestos, se distinguen tres generaciones:

a) Resinas de primera generación (años '70), muy reticuladas, para obtener alto módulo elástico y resistencia térmica, pero por ello muy frágiles.
b) Segunda generación (años '80), donde se corrige su falta de tenacidad mediante elastómeros en dispersión. Presentaron problemas de pérdida de Tg por absorción de humedad (ensayos en condiciones de calor húmedo).
c) Las resinas actuales, que tratan de compensar ambos fenómenos, además de abordar aspectos de procesabilidad, tales como control de flujo, vida útil de almacenamiento, etc.

En menor proporción se emplean otras resinas, como las fenólicas, cuando el requisito de resistencia al fuego es imperativo, las de viniléster, por su buena resistencia química, o las bismaleimidas, para temperatura de servicio hasta 200 °C.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 488 of 503.

Por otro lado, las matrices termoplásticas ofrecen como ventaja su reprocesabilidad, que puede aprovecharse cuando se trata de fibra corta no orientada, además de permitir uniones soldadas y presentar, en general, una tenacidad mayor que las matrices termoestables. Una gran mayoría de termoplásticos se comercializan con distintos porcentajes de fibra corta de vidrio, que mejora la rigidez del material, permitiendo su procesado por las técnicas convencionales de inyección. Entre los compuestos de fibra continua, se comercializan los TRF (Termoplásticos Reforzados Estampables), que ofrecen una alta cadencia de producción, pero con escasa libertad en cuanto a geometrías admisibles.

12.4. La anisotropía del material compuesto

La anisotropía de un material, o cambio del valor de sus propiedades mecánicas, térmicas o eléctricas, según la dirección en que dicha propiedad se esté midiendo, es una característica fundamental de los materiales compuestos. Significa una mayor complejidad en el diseño, ya que puede dar lugar a comportamientos no intuitivos como el que un laminado sometido a carga uniaxial en su plano, presente desplazamientos fuera del plano dependiendo de la secuencia de apilamiento y, asimismo, a modos de fallo inesperados, siendo las delaminaciones una de las consecuencias negativas de esta anisotropía.

Por otro lado, la anisotropía significa la posibilidad de poder diseñar el material junto con la estructura, adaptados óptimamente a su función. La Naturaleza realiza esa optimización de manera cotidiana: cada hueso adquiere una geometría, composición y propiedades adaptadas a la función y solicitación mecánica a la que se ve sometido, al igual que sucede con el tejido vegetal estructural (madera). La técnica solo recientemente ha empezado a disponer de esta posibilidad gracias al empleo de los materiales compuestos reforzados mediante fibras, lo que permite realizar diseños hasta que hasta el momento eran impensables. Un laminado cuasiisótropo de grafito/epoxi (laminado con igual número de láminas en las direcciones $0 / +45 / 90 / -45$, lo que hace que tenga propiedades idénticas en cualquier dirección de su plano) tendrá una rigidez muy semejante a una placa de aleación de aluminio de igual espesor, con un ahorro en peso del 30 %, consecuencia de su menor densidad. Como la gran mayoría de las aplicaciones estructurales tienen una dirección de solicitación estructural preferente, se puede mejorar aún más el diseño si la secuencia de apilamiento y la geometría de la pieza se adaptan a la funcionalidad prevista, lo que permite, a título de ejemplo, sustituir una ballesta de automoción de acero por una de material carbono/epoxi de similares prestaciones mecánicas pero con un peso del orden de 8 veces menor.

Las propiedades mecánicas de algunos laminados unidireccionales, con un volumen de fibra del 60 % se presentan en la Tabla 12.3, obtenidas a partir de ensayos mecánicos sobre probetas. Estos valores podrían haberse estimado a partir de las propiedades de fibra y matriz empleando las expresiones de micromecánica, pero, como se apuntó anteriormente, se podría cometer un considerable error sobre todo en las propiedades de resistencia; la utilidad de la micromecánica es poner de manifiesto aspectos básicos, como la importancia del volumen de fibra y, salvo en el caso de modelos micromecánicos muy complejos, no pretende hacer predicciones de gran exactitud numérica.

A primera vista, dado el número infinito de secuencias de apilamiento posibles para un laminado, podría parecer que se requieren gigantescas bases de datos para comparar y elegir entre distintas configuraciones, pero ello es innecesario, ya que con los datos de la tabla anterior y utilizando la teoría de la laminación, se puede predecir con razonable exactitud el comportamiento elástico de cualquier laminado. De nuevo resulta mucho más complicado e inexacto predecir el comportamiento en resistencia, aunque existen multitud de modelos capaces de lograrlo con razonable aproximación o, al menos, de establecer límites de resistencia.

El desarrollo del modelo matemático conocido como teoría del laminado, o macromecánica, no corresponde hacerlo aquí por su extensión y complejidad matemática, pudiendo encontrarse en cualquiera de las referencias citadas. Adicionalmente, existen numerosos paquetes informáticos, adaptados

http://fullengineeringbook.blogspot.com 489 of 503.

a ordenador personal, que realizan esa simulación. Se aprecia el abanico de posibilidades existentes, incluyendo la realización de laminados híbridos.

En los materiales que incorporan fibra corta (1 mm hasta 5 cm) no existe, salvo casos singulares, posibilidad de orientar el refuerzo, y el material tendrá un comportamiento isótropo en su plano. Su módulo elástico equivalente puede estimarse por la expresión empírica:

$$E = \frac{3}{8} E_f V_f$$

Estos materiales se conocen como «Plásticos Reforzados», y su comportamiento y procesado tienen más en común con los plásticos que con los laminados que se han descrito.

12.5. Ventajas y limitaciones de los materiales compuestos. Aplicaciones

Los materiales compuestos de matriz polimérica ofrecen una elevada resistencia y rigidez específicas, buen comportamiento a fatiga, elevado amortiguamiento estructural, expansión térmica baja o nula si el refuerzo es carbono y, al igual que su matriz, tienen una buena resistencia a la intemperie. Con ellos es posible obtener geometrías muy complejas, reduciendo significativamente el número de elementos a integrar para formar un conjunto estructural. El diseño debe contemplar las peculiaridades del material (anisotropía e inhomogeneidad) y las posibilidades de los diferentes procesos de fabricación, debiendo tenerse muy en cuenta que un diseño realizado para material metálico no puede trasladarse sin más a uno empleando materiales compuestos mediante una simple adaptación de espesores, como en ocasiones se hace, dado que tal aproximación suele dar lugar a errores considerables.

Entre los factores limitativos de los materiales compuestos hay que considerar un precio relativamente elevado de materias primas y semielaborados, sensibilidad a efectos medioambientales (humedad, temperatura, vacío, radiación, etc.), dificultades de remachado y atornillado, reglas de diseño «estándar» no totalmente desarrolladas y falta de conocimiento de algunos aspectos de comportamiento, consideraciones de reciclado, procedimientos de fabricación complejos, costosos de controlar y que pueden requerir ambientes especiales y equipamientos caros y complicados o métodos de inspección no destructiva todavía poco costo-eficaces, además de ausencia de plasticidad, que exige tolerancias estrictas en la fabricación. Este efecto es particularmente crítico en el caso de uniones mecánicas; pequeños desajustes originarán concentraciones de tensiones no previstas, imposibles de aliviar. Puesto que las uniones con adhesivos tampoco son sencillas, por el riesgo de delaminación, el diseño de las uniones es un aspecto crítico en las estructuras de material compuesto. Consecuencia de lo anterior es que la reparabilidad de estas estructuras es limitada y/o complicada, resultando en ocasiones más costosa una reparación que la sustitución del elemento estructural.

Las propiedades del material son muy sensibles a la calidad del proceso de fabricación. El conjunto de procedimientos que se realizan antes, durante y después de la fabricación para asegurar la calidad, influyen significativamente en el coste final del producto.

La posibilidad de realizar elementos estructurales con una notable economía de peso compensa en algunas aplicaciones del mayor coste inicial, particularmente en aquéllas donde el peso es un factor limitativo de sus actuaciones (aviones de combate, estructuras sometidas a cargas inerciales...), o cuando interviene en los costes de explotación (aviones civiles y sistemas de transporte, en general). Siendo el proceso de fabricación la principal componente del coste final, se considera que la innovación en los procesos, y su mayor automatización, puede aumentar la competitividad de estos materiales.

Hoy día, sin embargo, un factor técnico es su principal limitación. Si se comparan los valores de resistencia y rigidez para un compuesto grafito/epoxi, dados en la Tabla 12.3, con las propiedades de

http://fullengineeringbook.blogspot.com 490 of 503.

Tabla 12.3. Propiedades mecánicas de algunos laminados unidireccionales ($V_f = 60\ \%$).

Fibra	Carbono alta resistencia	Carbono módulo intermedio	Carbono alta resistencia	Bono	Vidrio E	Aramida	
Matriz	Epoxi	Epoxi	Termoplástica	Epoxi	Epoxi	Epoxi	
Módulo elástico longitudinal (GPa)	140/180	205	135	205	40	75	GPa
Módulo elástico transversal (Gpa)	9/10.5	11	9	18.5	8.5	5.5	GPa
Módulo de Poisson	0,28/0.30	0,32	0,28	0,23	0,26	0,34	—
Módulo elástico en cortadura (Gpa)	≈ 7,1	8,5	5,1	5,6	4,1	2,3	GPa
Resistencia longitudinal tracción (MPa)	≈ 1.500	3.500	2.150	1.250	1.050	1.400	MPa
Resistencia longitudinal compresión (MPa)	≈ 1.500	1.550	1.100	2.500	610	235	MPa
Resistencia transversal tracción (MPa)	40/50	55	80	60	30	15	MPa
Resistencia transversal compresión (MPa)	200/250	150	200	200	120	55	MPa
Resistencia en cortadura (MPa)	≈ 70	100	160	65	70	35	MPa

una aleación ligera de uso aeronáutico, se aprecia una ventaja evidente en ambos términos a favor del material compuesto. Parecería entonces razonable realizar el total de la estructura en material compuesto, en lugar del 50 por 100 y 40 por 100 que se da actualmente en las aeronaves de transporte comercial y de combate, respectivamente. Razón importante para no alcanzarse valores más elevados de utilización de los MCMP en sistemas estructurales críticos desde el punto de vista de seguridad, es el que los laminados actuales no tienen suficiente «tolerancia al daño» y son muy susceptibles a la aparición de grietas interlaminares. Impactos accidentales de relativamente baja energía que, por otro lado, son imposibles de evitar, pueden producir delaminaciones casi imperceptibles mediante inspección visual y que provocan una pérdida de resistencia mecánica que puede llegar casi al 50 % dependiendo de múltiples factores.

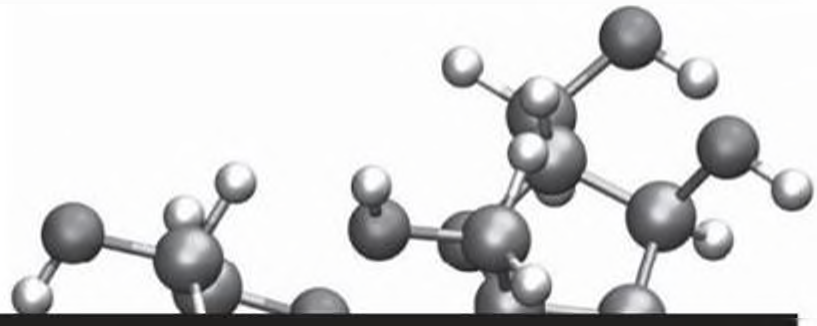
Un ejemplo significativo de esta limitación tecnológica, y su posible superación, ocurrió en uno de los campos tecnológicamente más avanzados, los motores de combustión continua para la propulsión aeronáutica. En el año 1968, Rolls Royce inició el diseño de un nuevo turbofán, motor empleado en los aviones de transporte subsónico. El RB211 incluía álabes de material compuesto en el «fan» o «ventilador», álabes que prometían prestaciones superiores. Después de cuatro años de desarrollo e inversiones millonarias, los nuevos álabes fueron incapaces de superar una prueba requerida para la aceptación del motor, consistente en soportar, sin desintegrarse, el impacto de un pájaro de 3 kg, en condiciones de vuelo. La escasa tenacidad interlaminar del material compuesto empleado en los álabes

http://fullengineeringbook.blogspot.com 491 of 503.

del ventilador, obligó a modificar al proyecto y volver a los álabes tradicionales de aleación de titanio, tras provocar una grave situación financiera en la empresa. Fueron necesarios veinte años para que, con materiales más perfeccionados y una mejor comprensión del fenómeno, General Electric decidiera intentarlo de nuevo en el motor GE90, culminando con éxito el desarrollo.

En otro tipo de aeronaves, como las de ala rotatoria, vehículos aéreos no tripulados, aviación ejecutiva y aeronaves de entrenamiento y de turismo y aviación deportiva, el empleo de materiales compuestos llega, en muchos casos, a suponer la casi totalidad de la estructura, al igual que en el caso de elementos estructurales de las etapas superiores de lanzadores y de satélites de diversos tipos.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 492 of 503.



Anexo

Adhesivos

A.1. Humectación

A.2. Espesamiento

A.3. Adherencia

A.4. Cohesión

A.5. Tratamiento de preparación superficial

A.6. Familia de adhesivos y criterios de selección

http: / / fullengineeringbook.blogspot.com 493 of 503.

Una importante aplicación tecnológica de los polímeros es su capacidad para unir, de forma temporal o permanente, materiales de todo tipo, como metales, cerámicos y plásticos.

Los adhesivos pueden estar inicialmente en estado sólido o líquido, pero necesariamente pasan durante el proceso de ejecución de la unión por una fase líquida de baja viscosidad **(humectación)**, hasta penetrar por las irregularidades superficiales de los adherentes. A continuación, se reconvierten a fase sólida **(espesamiento)**, estando la resistencia de la unión limitada por las fuerzas interfaciales adhesivo-adherente **(adherencia)**, o por la propia resistencia mecánica del material constituyente del adhesivo **(cohesión)**. El fallo de la unión por exfoliación de los adherentes es muy poco frecuente, salvo en el caso de delaminaciones inducidas en materiales compuestos.

El modo de fallo deseado para la unión es el fallo cohesivo, que significa agotar las posibilidades del material; al examinar las superficies de fractura, en este modo de fallo se observa que ambas quedan homogéneamente cubiertas por adhesivo, con una superficie estriada muy irregular. Si la *preparación superficial hubiera sido incorrecta*, dejando trazas de contaminante graso en parte de las superficies, o simplemente por efecto de *envejecimiento de la unión en atmósfera húmeda*, se produce el *fallo adhesivo o interfacial*, donde una de las superficies queda limpia de adhesivo, ocasionalmente saltando el fallo de una a otra superficie. La resistencia de la unión es impredecible en estos casos, pero siempre netamente inferior al fallo cohesivo.

Al comparar los adhesivos con otros procedimientos de unión, como la unión mediante soldadura en el caso de aleaciones metálicas, o mediante remaches en general, resulta que para igual capacidad de transmisión de carga, la unión adhesiva es la de menor peso y mayor rigidez, permitiendo unir materiales distintos. Su principal limitación es de fiabilidad estructural: uniones correctamente realizadas pierden sus características con el tiempo, debido a la humedad ambiente, cambiando el modo de fallo de cohesivo a adhesivo. Este aspecto, junto al delicado proceso de preparación superficial requerido, limita la aplicación industrial de los adhesivos.

A.1. Humectación

Para una correcta unión es imprescindible que el adhesivo haya penetrado en todas las irregularidades superficiales, buscando el máximo número de puntos de contacto entre el adhesivo y el adherente.

La Figura A.1 presenta la imagen microscópica de la superficie de una aleación de aluminio, tratada con anodizado fosfórico, proceso que se emplea industrialmente para conseguir la máxima durabilidad de la unión. De nada serviría este tratamiento si el adhesivo fuera incapaz de penetrar en las oquedades generadas, de 0,1 µm de diámetro y 1 µm de profundidad, aproximadamente.

La humectación depende *de factores energéticos*, relacionados con la fuerza de atracción molecular adhesivo-adherente; y de *factores cinéticos*, como la viscosidad del adhesivo, temperatura y presión aplicada, que influyen en el tiempo requerido para lograr la humectación total, cuando esta es energéticamente posible.

La posibilidad de humectación se mide al comparar la energía de superficie del sólido adherente con la tensión superficial del líquido adhesivo. La **tensión superficial** es la medida de las fuerzas de atracción mutua de los átomos o moléculas de un líquido. La Tabla A.1 da algunos valores de esta variable; ordenados desde líquidos con enlaces secundarios apolares muy débiles, como los aceites, a líquidos moleculares fuertemente polares, como el agua. Los valores más altos se presentan en metales líquidos o fundidos, como el mercurio, que manifiesta la energía del enlace primario.

Tabla A.1. Valores de la tensión superficial de líquidos (mN/m).

Aceite mineral	Resina epoxy	Agua	Mercurio
28	41	73	1.120

http://fullengineeringbook.blogspot.com 494 of 503.

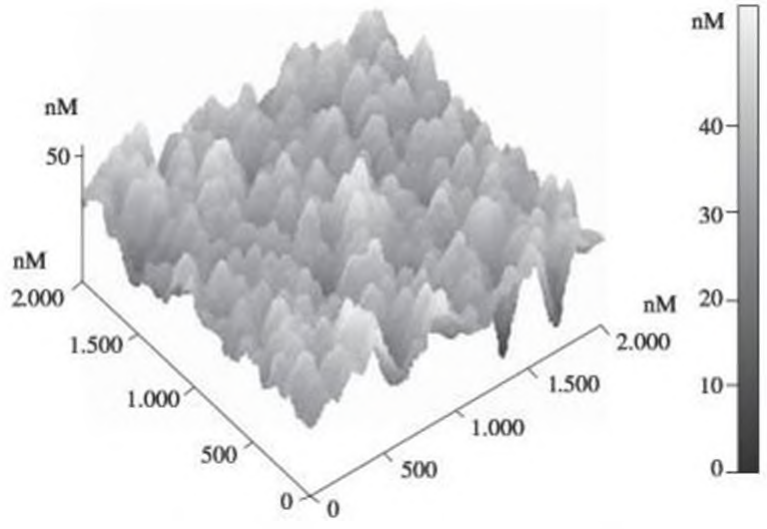


Figura A.1. Imagen microscópica de la superficie de una aleación de aluminio, tratada con anodizado fosfórico. (Fuente: Zhang, Jin-sheng; Zhao, Xu-hui; Zuo, Yu; Xiong, Jin-ping, *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, 2008).

La **energía de superficie** (dimensionalmente igual a la tensión superficial) cuantifica la atracción que ejercen los átomos del sólido que se encuentran en la superficie hacia moléculas ajenas al sólido, para compensar la atracción ejercida por los átomos internos del sólido. Los sólidos con enlaces primarios (metales y cerámicos) van a tener este valor muy alto, comparado con los sólidos moleculares, como el hielo y los plásticos. La Tabla A.2 recoge algunos de estos valores.

Tabla A.2. Valores de la energía superficial de sólidos (mJ/m^2).

PTFE	PE	PMMA	CFRP	ClNa	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
15,5	33	40	46	115	287	640	1.200

La humectación es posible cuando la energía de superficie del sólido es superior a la tensión superficial del líquido; macroscópicamente se observa que una gota del líquido se extiende por la superficie, con un ángulo de contacto inferior a 120º. Por ejemplo, el agua moja a superficies metálicas y cerámicas limpias, pero no puede hacerlo sobre plásticos o superficies metálicas aceitadas, sobre las que forma gotas discontinuas. Se observa que el problema de humectación es crítico en algunos plásticos, como el PE o el Teflón, y que los plásticos se mojan con un adhesivo líquido de su misma familia química. No hay problema para la humectación de superficies metálicas, a excepción de eliminar la película de aceite y grasas, que por su baja tensión superficial se habrá extendido y estará impregnando la superficie metálica. Cualquier líquido polimérico impregna cualquier superficie metálica, no existiendo ninguna especificidad al respecto.

A.2. Espesamiento

La reconversión de la película de adhesivo líquido en sólido, capaz de resistir las tensiones cortantes, clasifica los adhesivos por su forma de endurecimiento en adhesivos de evaporación, enfriamiento y reacción-química. Los dos primeros tipos son necesariamente polímeros termoplásticos, con el consiguiente problema de fluencia, por lo que todos los adhesivos estructurales pertenecen al tercer grupo.

- *Adhesión con endurecimiento por evaporación.* Se suministra una mezcla líquida del polímero con un disolvente volátil, o en suspensión coloidal en agua. Una vez extendido sobre las superficies a encolar, se permite al disolvente evaporarse (adhesivos de contacto), o simplemente emigra a través de los adherentes, en caso de superficies porosas (papel y madera).
- *Endurecimiento por enfriamiento (Hot melt).* Son polímeros termoplásticos, como las poliamidas, que se aplican con calor, por lo que funden y permanecen líquidos el tiempo necesario para realizar la unión, típicamente inferior al minuto. Aunque de propiedades mecánicas regulares, su comodidad de uso hace que tengan aplicación en la industria de embalaje.
- *Adhesivos de endurecimiento por reacción química.* En principio todas las resinas termoestables estarían en este grupo, aunque por su extremada fragilidad hace que principalmente se conozcan adhesivos base epoxy, incluyendo siempre modificadores de tenacidad. Igualmente pertenecen a este grupo los adhesivos de tipo elastomérico, como poliuretanos y derivados del caucho.

Para este último grupo de adhesivos, o se dispone de un producto líquido bicomponente, que se mezcla inmediatamente antes de su uso, y se deja endurecer a temperatura ambiente, o se recibe un producto premezclado semisólido, típicamente como una película (adhesivo film) que asegura la uniformidad de espesor; el curado se activa mediante calor, hasta completar la reticulación.

Un caso singular dentro del grupo de adhesivos de reacción química son los adhesivos de cianoacrilato, adhesivos monocomponentes de curado a temperatura ambiente, en los que la polimerización se inicia por la humedad (grupos OH—) del sustrato.

A.3. Adherencia

Las fuerzas de atracción secundaria entre moléculas de adhesivo y adherente, tipo dipolo-dipolo o dipolo-dipolo inducido, que provocaron la humectación, justifican la adherencia. A pesar de ser fuerzas de baja intensidad respecto de los enlaces primarios, el gran número de puntos de contacto hace que la resultante de todos ellos supere la propia cohesión mecánica del adhesivo. Solamente en casos muy singulares se producen verdaderos enlaces por reacción química (por ejemplo, el tratamiento de las superficies de fibra de vidrio mediante organosilanos, para su posterior enlace con la resina matriz).

La ausencia de reacción química con el adherente justifica que no haya especificidad en el adhesivo respecto del material a encolar, sirviendo el mismo producto para aluminio, acero o material cerámico. Solamente los plásticos y cauchos, por razón de la humectación, y el papel y la madera, con endurecimiento por evaporación, presentan un carácter específico en cuanto el adhesivo a emplear.

Para conseguir una alta adherencia se requiere en el polímero adhesivo un gran número de grupos dipolares (—OH, —CN...) presentes en su cadena. Estos enlaces secundarios dipolo-dipolo inducido se debilitan cuando moléculas fuertemente dipolares, como las de agua, aparecen por su proximidad. Las moléculas de agua, siempre presentes en nuestra atmósfera, penetran lentamente por difusión a través del polímero, hasta llegar a la superficie de contacto y desplazar la unión. Las moléculas de agua se difunden individualmente a través de todos los plásticos en gran cantidad (el incremento típico en peso de un plástico seco a saturado de humedad es del 2 al 4 %). La degradación por humedad de la unión adhesiva aparece como inevitable, y la única forma de retrasarla es incrementar el camino a recorrer por las moléculas de agua, lo que se consigue mediante los tratamientos superficiales.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 496 of 503.

A.4. Cohesión

Se ha mencionado que una unión correctamente realizada presentará inicialmente modo de fallo cohesivo, rompiendo el adhesivo sólido, que es lo máximo que se puede lograr. La resistencia mecánica de los adhesivos estructurales será del orden de 20-30 MPa, similar a los valores habituales de los materiales plásticos y muy por debajo de los materiales estructurales ordinarios. El diseño de la unión a solape simple o doble, en bisel, etc., haciendo que el adhesivo trabaje a cortadura y distribuyendo las tensiones mecánicas en la superficie encolada, permite que una unión correctamente diseñada sea capaz de transmitir la fuerza requerida, sin constituir el punto débil de la estructura.

Un polímero termoestable puro, ya reticulado, tiene un comportamiento tensión-deformación puramente elástico. Tiene muy baja tenacidad y cualquier grieta se propaga con gran facilidad, con una superficie en aristas vivas. En la superficie encolada habrá siempre algún punto anguloso que trabaje como entalla, por lo que la resistencia global de la unión sería baja. Este problema se corrige por modificación de la resina base, que lleva añadida elastómero o termoplástico. Resulta un producto curado similar al anterior, en el que quedan en suspensión gotas microscópicas de un material elastomérico, con gran alargamiento a rotura, que detiene la grieta cuando llega a ellas.

A.5. Tratamiento de preparación superficial

Los sólidos de alta energía de superficie (metales, cerámicos) exigen un tratamiento de limpieza previo, común a todos ellos, para eliminar la película de grasas y aceites incrustada en su superficie. Este tratamiento consiste en una limpieza mecánica, más una limpieza con disolventes y una limpieza alcalina (pH < 10), para asegurar la eliminación total de contaminantes superficiales. A partir de ese instante, si no se produce contaminación (contacto con dedos, trapos, etc.), la humectación está asegurada, y si se realiza y ensaya inmediatamente la unión, se tendrá fallo cohesivo.

Esta unión se degradará muy rápidamente en presencia de humedad. La velocidad de degradación depende de la naturaleza del adhesivo, de la atmósfera en la que está expuesto y del tratamiento de superficie posterior a la limpieza, específico ya para cada tipo de aleación.

Para aleaciones de aluminio se han desarrollado las técnicas de decapado ácido, consistente en exponer la superficie a una mezcla oxidante de ácido crómico y sulfúrico, lo que provoca su reconversión química y la creación de una película de alúmina; este procedimiento se emplea para reparaciones aeronáuticas. Los anodizados crómico o fosfórico son los procesos más eficaces para conseguir una unión estructural duradera, pero deben realizarse necesariamente en factoría. Dada la sensibilidad de la superficie recién tratada a la contaminación y degradación por humedad ambiente, debe ser inmediatamente protegida mediante una imprimación, que en esencia es una resina compatible con el adhesivo base, de baja viscosidad para facilitar la impregnación, y puede también incorporar aditivos anticorrosión.

A.6. Familia de adhesivos y criterios de selección

La Tabla A.3 recoge los grandes grupos de adhesivos existentes en el mercado, con indicación del valor típico de sus propiedades y de algunos parámetros importantes de su proceso. El detalle de cada producto puede obtenerse del catálogo de los distintos fabricantes (3M, Loctite, etc.). Al comparar entre sí los distintos grupos, se puede resaltar:

http://fullengineeringbook.blogspot.com 497 of 503.

Tabla A.3. Características de adhesivos estructurales.

Resina base	Temp. curado (°C)	Temp. máx. servicio	Tiempo curado (minutos)	Resistencia		
				Cortadura	Pelado	Durabilidad
Epoxy monocomp	180	110	60-120	Alta	Alta	Alta
Epoxy bicomp	20-30	60-80	60-360	Alta	Media	Media
Poliuretano	0-30	10-200	60-80	Alta	Alta	Baja
Cianoacrilato	20-30	60-80	1-5	Media	Baja	Baja
Hot melt (PA, EVA)	00 (Fusión)	60-80	0,1-2	Media	Media	Media
Poliimida	200	250	120	Alta	Baja	Alta

Los adhesivos epoxi film, de curado a alta temperatura (120 °C, 180 °C), ofrecen los mayores valores de propiedades mecánicas. Son, sin embargo, muy rigurosos en cuanto a las condiciones de preparación superficial y los tiempos de endurecimiento son largos, poco cómodos, lo que los hace inviables para gran número de aplicaciones.

En el extremo opuesto de adhesivos tolerantes a la contaminación superficial, lo que les hace susceptibles de empleo por la industria de automoción, se encuentran los adhesivos base caucho, igualmente reticulables.

La temperatura extrema de servicio de la unión es un criterio primordial en la elección del adhesivo. El adhesivo no debe emplearse a temperaturas superiores a su T_g, que normalmente es próxima a su temperatura de curado. Los adhesivos de alta temperatura, además de ser más caros, son frágiles a bajas temperaturas, siendo entonces preferidos poliuretanos y siliconas.

Como adhesivo de uso cómodo destacan los cianocrilatos, de empleo en electrónica y los termofusibles. En ambos casos, el tiempo de endurecimiento es inferior al minuto, lo que simplifica el utillaje requerido, pero limita el encolado a pequeñas superficies.

http://fullengineeringbook.blogspot.com 498 of 503.

Bibliografía

Ashby M. F., Jones D. R. H., *Materiales para ingeniería 1: introducción a las propiedades, las aplicaciones y el diseño*, Ed. Reverté (2009).

Ashby M. F., Jones D. R. H., *Materiales para ingeniería 2: introducción a la microestructura, el procesamiento y el diseño*, Ed. Reverté (2009).

ASM Handbook. Vol. 1. «Properties and Selection: Iron, Steel and High-Performance Alloys», 10.ª ed., ASM International (1990).

ASM Handbook. Vol. 2. «Properties and Selection: Non Ferrous Alloys and Special Purpose Materials», 10.ª ed., ASM International (1990).

ASM Handbook. Vol. 3. «Alloy Phase Diagrams», ASM International (1992).

ASM Handbook. Vol. 13. «Corrosion», 9.ª ed., ASM International (1987).

ASM Handbook. Vol. 21. «Composites», ASM International (2001).

Askeland, D. R., *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Ed. Paraninfo Madrid (2001).

Barroso S., Ibáñez J., *Introducción al conocimiento de materiales*, Ed. UNED (1996).

Brown L. T., Le May E. H., Burnsten E. B., *Química «La Ciencia Central»*, 7.ª ed., Prentice Hall (1998).

Callister W. D., *Materials Science and Engineering*, 7.ª ed., John Wiley & Sons (2007).

Chanda M., Roy S. K., *Plastics Technology Handbook*, CRC Press (2007).

Coble L. R., Kingery D. W., *Am. Ceram. Soc.* 39: 377 (1956).

Courtney T. H., *Mechanical behavior of Materials*, McGraw Hill (1990).

Cowie J. M. G., Arrichi V., *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, Verlag: Taylor & Stanley Thornes Ltd. (2008).

Cullity B. D., *Elements of X-ray diffracción*, Addison-Wesley (1978).

Dieter G. E., *Mechanical Metallurgy*, SI Metric Edition, McGraw Hill (1988).

Flinn R. A., Trojan P.K. *Materiales de Ingeniería y sus aplicaciones*, 3.ª ed., McGraw Hill Latinoamericana (1989).

Gay P., *Introducción al estado cristalino*, Ed. Unibar (1977).

http: / / fullengineeringbook.blogspot.com 499 of 503.

Hosford W. F., *Mechanical Behavior of Materials*, Cambridge University Press (2005).
Hull D., Bacon D. J., *Introduction to dislocations*, 4.ª ed., Pergamon (2001).

Kingery W. D., Bowen H. K., Uhlmann D. R., *Introduction to ceramics*, John Wiley & Sons, 2.ª ed. (1976).
Krauss G., *Steels: Heat Treatment and Processing Principles*, ASM International (1990).

McCrum, N. G., Buckley C. P., Bucknall C. B., *Principles of Polymer Engineering*, Oxford University Press (1997).

Polmear I. ., *Light Alloys. Metallurgy of the Light Metals*, 3.ª ed., Arnold (1995).
Porter D. A., Easterling K. E., *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 2.ª ed., Chapman & Hall (1997).

Schwartz M. M., *Handbook of structural ceramics*, Mac-Graw Hill (1992).
Shackelford J. F., *Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros*, 7.ª ed., Pearson (2010).
Smallman R. E., *Physical Metallurgy and Advanced Materials*, 7.ª ed., Elsevier Ltd. (2007).
Smith W. F., Hashemi J., *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, Mc-Graw Hill (2006).
Sperling L. H., *Introduction to Physical Polymer Science*, John Wiley & Sons (2006).

Turi A., Ed. *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, (1997).

Van Krevelen D. W., Nijenhuis K., *Properties of Polymers*, Elsevier (2009).

Ward I. M., Hadley D. M., *An Introduction to Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley & Sons, (1993)

Young, R. J., Lovel, P. A., *Introduction to Polymers*, Taylor & Francis (2009).

Zhang, Jin-sheng; Zhao, Xu-hui; Zuo, Yu; Xiong, Jin-ping, *Surface and Coatings Technology*, Elsevier (2008).

http://fullengineeringbook.blogspot.com 500 of 503.

Este libro de texto está adaptado a los programas básicos de Ciencia de los materiales de las actuales titulaciones de grado de ingeniería aeroespacial, ingeniería de materiales, y similares. El manual requiere unos conocimientos previos básicos de Física y Química, y trata de formar al alumno en el aspecto principal de la Ciencia de los materiales: la relación existente entre la composición, la microestructura y las propiedades de un material. Después de establecer con claridad cuáles son las propiedades mecánicas de los sólidos, cómo se modeliza su estructura, cristalina o amorfa, y cómo esta estructura se altera según el proceso que se aplique sobre el material (deformación, tratamiento térmico...), se realiza una descripcion de las principales categorías de materiales empleados en la industria y la ingeniería: materiales metálicos, polímeros, cerámicos y materiales compuestos. El libro trata estos conceptos con la extensión adecuada para el programa de una asignatura de segundo curso de grado, considerando que para algunos alumnos será la única formación que reciban sobre materiales. Otros estudiantes podrán profundizar más adelante en algún tipo concreto de materiales, según su especialidad. En todo caso, debe servir a todos ellos para dar una visión actualizada de la selección y empleo de materiales para ingeniería.

PEARSON

www.pearson.es

ISBN: 978-84-8322-719-0

http://fullengineeringbook.blogspot.com 502 of 503.

LIBROS, MANUALES, CURSOS, REVISTAS, SOFTWARE, VIDEO TUTORIALES, TRUCOS, PELÍCULAS, SERIES, JUEGOS, UTILIDADES, Y MUCHO MÁS… GRATIS PARA EL CONOCIMIENTO CONTINUO.

https://www.facebook.com/IngAlexisLlontop

VISÍTANOS EN NUESTRAS DIFERENTES WEBS PARA DIFERENTES SERVICIOS!

LIBROS, MANUALES, SOFTWARE SOBRE PROGRAMACIÓN Y OTRAS UTILIDADES AQUÍ:

Compartiendo Conocimiento

http://alexyniorlls.blogspot.com

TODA INGENIERÍA EN UNA SOLA COMUNIDAD, LIBROS UNIVERSITARIOS Y DE TODA INGENIERÍA AQUÍ:

FULL ENGINEERING BOOK

http://fullengineeringbook.blogspot.com

REVISTAS, PROGRAMAS FULL AQUÍ:

RePro Full

http://reprofull.blogspot.com