

Ciencia de Materiales

Ingeniería Química
Universidad de Huelva

TEMA 1: INTRODUCCIÓN

Los materiales, en una forma muy general, se pueden clasificar en materiales estructurales y materiales funcionales.

- ✚ Los materiales estructurales son los que se utilizan para construir estructuras, edificaciones, etc. Su utilización es función de las propiedades mecánicas que presentan.
- ✚ Los materiales funcionales son los que encuentran aplicación en función de otras propiedades, fundamentalmente físicas, como la conductividad eléctrica, propiedades ópticas, magnéticas, químicas, etc.

En ambos casos, los materiales se pueden clasificar en:

- metálicos
- poliméricos
- cerámicos
- compuestos
- semiconductores

- Los **materiales metálicos** son los que han encontrado mayor utilidad hasta épocas recientes debido a sus propiedades mecánicas, tales como su dureza, resistencia a esfuerzos, tenacidad (energía necesaria para que se rompan), facilidad para adoptar una forma permanente, elevado punto de fusión. Como inconvenientes están su elevada densidad en muchos casos y su tendencia a reaccionar con agentes químicos agresivos, produciéndose fenómenos de corrosión que pueden inutilizarlos para el servicio al que están destinados.
- Los **materiales cerámicos** generalmente presentan gran dureza, elevada resistencia a la compresión y elevado punto fusión. Son resistentes a muchos medios agresivos químicamente. El principal inconveniente es su fragilidad.
- Los **materiales poliméricos** (plásticos) son fácilmente deformables, resistentes a medios agresivos y no presentan las propiedades mecánicas de los metálicos y los cerámicos. Su inconveniente es que se deterioran a temperaturas relativamente bajas (a 200-300°C se inutilizan). Una de sus grandes ventajas es su baja densidad, lo que los hace interesantes en industrias tales como la automoción y aeronáutica.
- Para combinar propiedades de distintos tipos de materiales se han creado los **materiales compuestos**, que son mezclas (de tipo “sandwich” de partículas) de materiales de diferentes tipos, como

por ejemplo, plásticos reforzados con partículas metálicas o cerámicas.

- Los **materiales semiconductores** presentan como particularidad que elevan su conductividad eléctrica al aumentar su temperatura.

La tendencia actual en la búsqueda de nuevos materiales es función de diferentes factores de entre los cuales se pueden destacar los siguientes:

1. Mejora de las propiedades mecánicas
2. Búsqueda de materiales de bajo peso específico
3. Materiales resistentes a elevadas temperaturas
4. Materiales resistentes a la corrosión
5. Materiales con propiedades físicas (no mecánicas) muy específicas

Un factor importante es el energético, refiriéndose siempre al consumo de energía en la fabricación del material. Además, se ha de tener en cuenta en dicha fabricación el factor económico, el medioambiental y el posible reciclado.

Al abordar el estudio del comportamiento de los materiales es necesario tener en cuenta que el gran número existente en el mercado imposibilita familiarizarse con gran parte de ellos, por lo que se plantea un estudio sistemático del comportamiento en función de un modelo que sea aceptable por parte de los materiales en cuestión, es decir, que no se debe tratar de abordar el estudio individual de cada material sino plantear cómo están constituidos los distintos materiales y de qué forma dependen las propiedades de dicha constitución. En este sentido se ha comprobado que las propiedades de los materiales dependen de su estructura, fundamentalmente del tipo de enlace entre los elementos que lo constituyen, de la ordenación espacial de los átomos o iones y de la micro estructura, es decir, el aspecto que presentan mediante observación microscópica.

Es preciso tener en cuenta que en muchos casos el comportamiento de un determinado material depende además de su historia y, en particular, de su historia térmica; así, por ejemplo, un acero al carbono que se fabrica en estado líquido, si se solidifica muy rápidamente y se deja enfriar hasta la temperatura ambiente muy lentamente presenta unas propiedades y una estructura que son muy diferentes que si se hubiera enfriado desde, por ejemplo, 1000°C a velocidad muy rápida (sumergiéndolo en agua). Como consecuencia de esto, además del estudio de la estructura y micro estructura de los materiales se ha de estudiar las desviaciones que pueden aparecer en función de los distintos tipos de calentamiento o enfriamiento.

Para referir estas desviaciones a alguna situación original normalmente, se toma como estructura original del material aquella que corresponde al equilibrio a temperatura ambiente. Sin embargo, existen excepciones, como es el caso de los aceros cuyo estado de regencia se considera cuando se enfrían lentamente. Dicho estado de referencia no es el de mínima energía ya que llegar al estado de mínima energía supondría un enfriamiento a una velocidad mucho menor (más lenta) que la que se da en la práctica.

Estos comportamientos dan lugar a lo que se conoce como tratamiento térmico.

Combinado con este tratamiento térmico puede surgir un fenómeno denominado tratamiento termoquímico. Esto se produce cuando el calentamiento del material se realiza en una atmósfera que puede contener elementos capaces de interactuar con el material sólido; este ocurre cuando se calienta acero en presencia de C o N atómico. Estos elementos pueden ir introduciéndose lentamente, alterando así la estructura del material en la zona donde se introducen. Esta penetración suele ser lenta, de forma que después de varias horas, sobre una pieza de acero de unos 10 cm. de espesor los elementos solo se habrían introducido unos milímetros de profundidad; esto da lugar a que el acero tenga en su interior una composición con un porcentaje del elemento que penetra en él diferente de la concentración de dicho elemento en una capa superficial.

En el caso del acero, el C y el N provocan un aumento considerable de la dureza pero, aumentan de forma considerable su fragilidad, de forma que se conseguiría una pieza no frágil por ser en su mayor espesor pobre en elementos que provocan la fragilidad, pero muy dura por tener una capa superficial (corteza) endurecida por dichos elementos (blindaje).

TEMA 2: ESTRUCTURA DE LOS MATERIALES

Introducción

- 1.- Enlaces
- 2.- Estructuras cristalinas
- 3.- Imperfecciones en los cristales. Defectos
- 4.- Micro estructuras
- 5.- Estructuras de metales y aleaciones metálicas
- 6.- Estructuras de polímeros
- 7.- Estructuras de materiales cerámicos
- 8.- Difracción

Introducción

Las propiedades de los materiales dependen en gran medida de su estructura. En ésta hay que considerar dos aspectos diferentes:

- 1) En el que se aborda la ordenación de los átomos, iones o moléculas en el espacio considerando las posiciones relativas entre ellas. A este aspecto se refiere lo que se ha designado como estructura cristalina. Sin embargo, hay sólidos que no presentan ordenación de sus constituyentes (átomos, iones o moléculas) y, por tanto, no presentan estructura cristalina, conociéndose su estructura como amorfa o vítrea.

- 2) Microestructura: es la forma en que se agrupan pequeños cristales dando lugar a lo que se conoce como granos, de forma que un material cristalino está constituido por granos, tal y como se refleja en la figura, que difieren unos de otros bien en la ordenación de los átomos o constituyentes del cristal, o bien en la orientación que presenta el cristal en cada uno de los granos.



Tanto la estructura cristalina como la microestructura influyen en las propiedades del material.

En el estudio de las estructuras de los materiales generalmente se recurre a modelos muy simples que permitan explicar los fenómenos que se investigan, sólo en casos excepcionales, es preciso abandonar estos modelos y recurrir a modelos más complejos como puede suponer la utilización de modelos mecano-cuánticos.

El primer método que se emplea es lo que se conoce como el “modelo de las bolas rígidas o duras”, según el cual se consideran los átomos, iones o moléculas constituyentes del material como esferas macizas de radio bien definido y que no pueden penetrar unas en otras.

El estudio de las estructuras se inicia con un repaso muy elemental de los enlaces entre elementos, lo que permitirá clasificar en cierta forma a los materiales.

1.- Enlaces

Los elementos simples se enlazan entre ellos estableciendo unas fuerzas de unión que dan lugar a que los átomos, iones, etc., se sitúen en posiciones relativas definidas, produciendo sustancias en estado sólido, líquido o gaseoso.

En el estado sólido las distancias entre átomos son muy cortas y no permiten distanciamientos grandes, por aplicación de fuerzas exteriores sin que se provoque la ruptura del enlace. Estos tipos de enlaces se pueden clasificar en:

- Iónicos
- Covalentes
- Metálicos
- Enlaces secundarios (enlaces de Van der Waals)
- Enlaces mixtos: iónico-covalente, iónico-metálico, covalente-metálico

Un aspecto a considerar a la hora de suponer si dos elementos se combinarán mediante uno u otro tipo de enlace, es el concepto de la electronegatividad, el cual responde a la mayor tendencia a aceptar electrones por parte de los átomos de un determinado elemento.

Existe una escala de electronegatividades, que en grado creciente, se ordena de 0 a 4 y que se representa tal y como se puede observar en la fotocopia. Cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividades entre dos elementos, mayor es la tendencia a que se unan de forma iónica; el caso contrario llevaría a que se formaran enlaces covalentes. El enlace metálico se produce entre que se caracterizan por tener en su capa de valencia menos de 4 electrones y, por tanto, una tendencia a ceder electrones que es tanto mayor cuanto menor sea el número de electrones de valencia, de forma que el enlace será tanto más metálico cuanto menor sea el número de electrones que aportan los metales a dicho enlace.

1.1 Enlace iónico

En este enlace, de los elementos que intervienen uno de ellos tiene tendencia a aceptar electrones y el otro tiene tendencia a cederlos. De esta forma el sistema presenta menor energía y, por tanto, se encuentra en equilibrio.

Como consecuencia del carácter no neutro y de signo contrario de cada uno de los iones que participan en el enlace, existen fuerzas de atracción electrostáticas que provocan que los iones se aproximen unos a otros. Por otra parte, existen fuerzas de repulsión que impiden que los iones se superpongan uno sobre el otro. La fuerza de atracción entre dos cargas, Z_{1e} y Z_{2e} , viene dada por:

$$F_a = -\frac{Z_{1e} \cdot Z_{2e}}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon \cdot a^2}$$

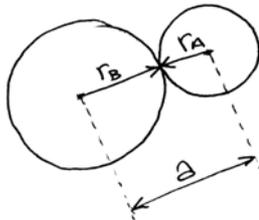
La fuerza de repulsión en general viene dada por una ecuación del tipo:

$$F_r = \frac{n^b}{a^{n+1}}$$

a ≡ distancia entre iones.
n, b ≡ coef. característicos de los elementos que se enlazan.

Como consecuencia de estas dos fuerzas contrarias, los iones alcanzarán un estado de equilibrio cuando la resultante de las fuerzas que actúan sobre ellos sea cero: $\mathbf{F}_r + \mathbf{F}_a = \mathbf{0}$

Este equilibrio corresponde a un valor de "a" que, considerando que los iones son bolas duras, será igual al valor del radio iónico de A más el radio iónico de B, siendo A y B los elementos a enlazar para dar AB.

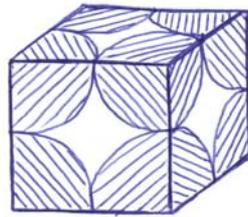


Los radios iónicos son distintos de los radios atómicos

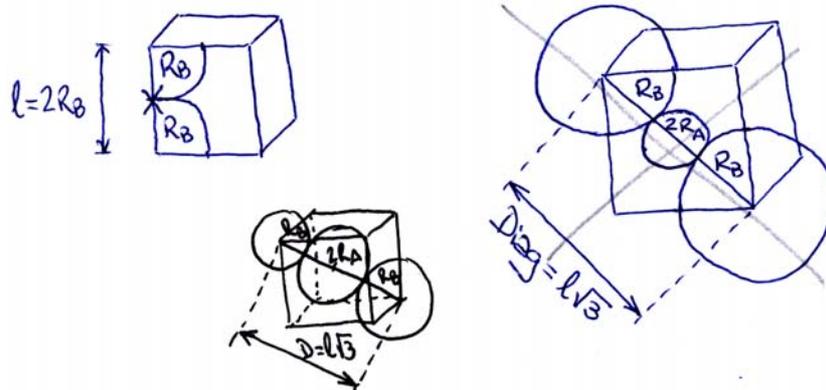
Cuando el enlace iónico da lugar a un sólido en estado cristalino, esto supone que para un compuesto tal como AB, los iones de A y de B se sitúan en el espacio en posiciones relativas bien determinadas, de forma que el ión de una especie está rodeado siempre por un número determinado de iones de la otra especie. Por ejemplo, una disposición muy común es aquella en la que los iones B se ubican en los vértices de un cubo. Un cristal de este tipo está formado por la repetición triplemente periódica en el espacio de esta figura elemental que se conoce como celda unitaria.



En esta disposición, de acuerdo con el modelo de bolas duras, los iones B están en contacto tangencial, colocándose el ión A en el hueco existente en el centro del cubo que han dejado los contactos de los iones B.



Cálculo del hueco donde se alojará el ión A:



Luego:

$$R_B + 2R_A + R_B = l\sqrt{3} = 2R_B\sqrt{3}$$

$$R_B + 2R_A + R_B = 2R_B\sqrt{3}$$

$$2R_A = 2R_B(\sqrt{3} - 1)$$

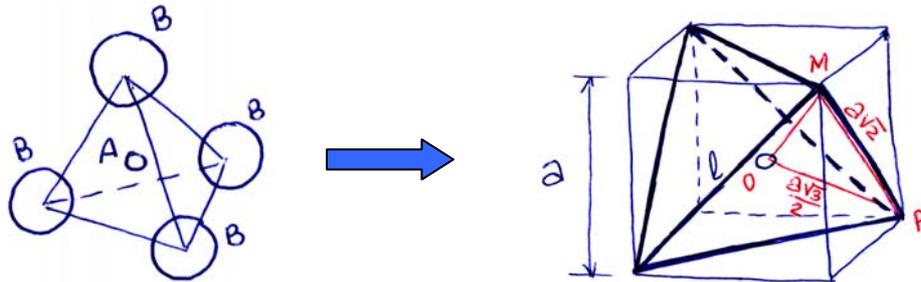
$$\boxed{R_A = 0.732 R_B}$$

La disposición geométrica de estructuras iónicas cristalinas depende de la relación entre radios de los iones que se enlazan; en el ejemplo expuesto, se obtiene que la relación teórica cuando la disposición es cúbica centrada en el interior o en el cuerpo (BCC), según la cual los iones de B están en los vértices del cubo y el ión de A está en el centro del mismo, es 0.732.

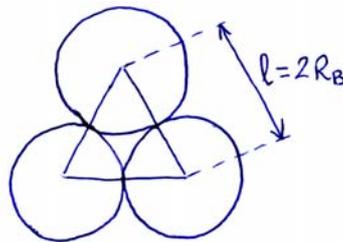
A partir de esta relación y hasta un valor de $R_A/R_B = 1$, la disposición cristalina de los materiales con enlace iónico es cúbica centrada en el interior. Para un valor de $R_A/R_B = 1$ la disposición es distinta y se conoce con el nombre de hexagonal compacta (HC).

A continuación se analizará el caso en el que la disposición de los átomos fuese en estructura tetraédrica.

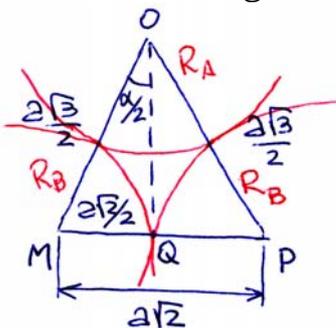
El tetraedro, tal y como se observa en la figura siguiente, está constituido por cuatro triángulos equiláteros. Para facilitar el cálculo y la observación se emplea un cubo en el que está contenido el tetraedro.



Se van a determinar los iones de A, cuando los iones de B están en contacto tangencial.



Analizando la figura:



$$\text{sen } \frac{\alpha}{2} = \frac{a\sqrt{2}/2}{a\sqrt{3}/2} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$$

$$OQM \rightarrow \overline{QM} = R_B$$

$$\frac{\overline{QM}}{\overline{OM}} = \text{sen } \frac{\alpha}{2} = \frac{R_B}{R_B + R_A} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = \sqrt{\frac{2}{3}} = 0.816$$

$$R_B = 0.816R_B + 0.816R_A$$

$$0.184R_B = 0.816R_A$$

$$\frac{R_A}{R_B} = \frac{0.184}{0.816} = 0.225$$

NOTA: Si $R_A/R_B > 1$ resulta una estructura en la que se han intercambiado los iones, es decir, ahora A estará en los vértices y B en el interior.

En las fotocopias se presentan distintas disposiciones geométricas de los cristales iónicos en función de la relación entre radios. En estas disposiciones se observa que el ión A está rodeado por diferente número de iones de B dependiendo de la forma geométrica de la ordenación. El número de iones de B que rodean a los de A se conoce como número de coordinación; en el caso de la cúbica centrada en el interior, el ión de A está en contacto con 8 iones de B ubicados en los vértices, por tanto, el número de coordinación es 8; en el caso de la tetraédrica es 4, etc.

Los enlaces iónicos no son direccionales, es decir, si un átomo se enlaza iónicamente con otros dos no plantean un ángulo entre enlaces bien definido; sólo cuando constituyen estructuras cristalinas, los lados de las figuras geométricas que dan lugar sí presentan ángulos bien definidos, por ejemplo, los lados que coinciden en un vértice en la red cúbica forman 90° .

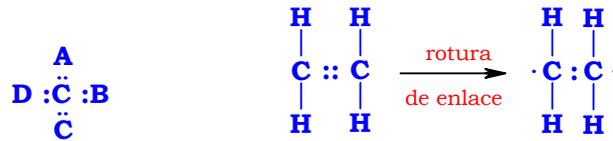
1.2 Enlace covalente

Este enlace se produce como consecuencia de la compartición de los electrones de los elementos que se enlazan, es decir, no existe una cesión de electrones sino que éstos quedan asociados conjuntamente a los dos elementos (entre el enlace iónico puro y el enlace covalente puro existe un enlace mixto iónico-covalente de mayor o menor carácter iónico, en el que los electrones compartidos, en cierta forma, están asociados más a uno de los elementos).

La característica fundamental del enlace es su direccionalidad. Así por ejemplo, el carbono presenta cuatro electrones de valencia que pueden dar lugar a cuatro enlaces que forman entre ellos 109.5° ; esto puede provocar, en el caso de grandes cadenas moleculares, macromoléculas o polímeros, materiales tales como los elastómeros, en los que al aplicar pequeñas fuerzas pueden estirarse o alargarse en forma muy considerable, incluso varias veces su longitud inicial sin romperse. En el caso del carbono, éste se enlaza covalentemente consigo mismo pudiendo formar moléculas con varios miles de enlaces entre carbonos, constituyendo lo que se conoce como polímeros. Estos enlaces se representan mediante un pequeño guión entre los elementos que se enlazan (C-C) y como el enlace corresponde a dos electrones compartidos se puede representar por dos puntos (C:C)

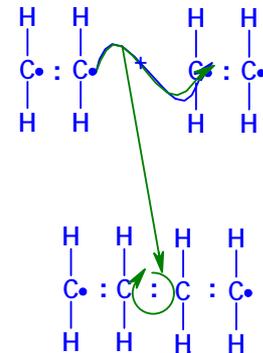
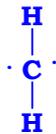
El carbono, con cuatro electrones de valencia, puede combinarse covalentemente mediante cuatro enlaces, tal y como se representa en la figura. Por ejemplo, el metano, CH_4 . También puede combinarse utilizando dobles o triples enlaces entre elementos y, es frecuente, que

esos dobles enlaces surjan entre átomos de carbono enlazados tal y como ocurre con la molécula de etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$).



Si por alguna razón se rompe alguno de los enlaces de una molécula de etileno, queda un compuesto en el que los carbonos están enlazados por un enlace simple y disponen cada uno de ellos de un electrón de valencia que les permite enlazarse con otros elementos o compuestos.

Si dos moléculas de etileno en las que se ha roto uno de los enlaces se combinan mediante los electrones de valencia se forma una cadena con cuatro átomos de carbono con dos electrones de valencia en sus extremos que les permite seguir combinándose con nuevas moléculas de etileno, dando lugar a cadenas en las que puede haber miles de eslabones como el que aparece en la figura produciéndose lo que se conoce como polietileno.



En los elastómeros, como los enlaces covalentes no son lineales, las macromoléculas pueden no presentar una dirección preferente de los enlaces, dando lugar a un posible arrollamiento similar a un rizo, de forma que cuando se aplica un estiramiento, esta molécula se orienta en la dirección de la fuerza sin necesidad de alterar los enlaces.



1.3 Enlace metálico

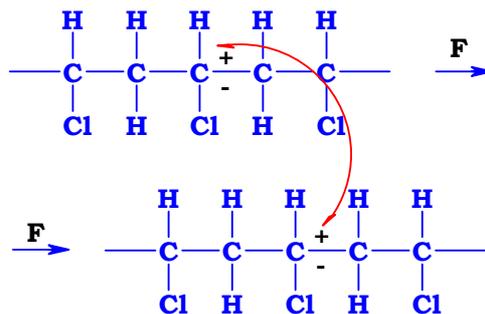
En el enlace metálico los elementos no ceden sus electrones a otros elementos sino a un conjunto que comparte globalmente los electrones de todos ellos, es decir, cada átomo metálico cede uno o varios electrones a un conjunto de átomos metálicos que también han cedido sus electrones; como resultado de esto, los iones metálicos cargados positivamente se encuentran ubicados sobre puntos fijos de la red cristalina y entre ellos existe una nube de electrones proporcionados por todos ellos que se mueven mas o menos libre o aleatoriamente entre los huecos dejados por los iones. Debido a esto, los electrones no están

asociados especialmente a ningún ión y su libertad de movimiento permite, que al aplicar una pequeña diferencia de potencial entre dos puntos del metal, que fluyan con mucha facilidad al no estar ligados a iones concretos; esta es la causa de la buena conductividad eléctrica de los metales.

1.4 Enlaces secundarios y mixtos

Los enlaces iónico, covalente y metálico se caracterizan por tener una elevada energía de enlace. Sin embargo, existen otros tipos de enlaces cuya energía es mucho menor: los enlaces secundarios.

El enlace de Van der Waals se debe a unas débiles fuerzas de atracción electrostática; cuando las moléculas que se enlazan, si bien no son neutras desde el punto de vista eléctrico, no tienen centradas las cargas positiva y negativa, pudiendo dar lugar a un dipolo eléctrico en el que la carga negativa desplazada de una de las moléculas atrae a la positiva de la otra con más fuerza que la fuerza de repulsión entre cargas del mismo signo. Un caso particular de este tipo de enlaces se da en algunos polímeros, como es el caso del poli cloruro de etileno:



En el que entre dos cadenas poliméricas presentan entre átomos alternos de carbono enlaces uno con H y otro con Cl. El Cl aporta “negatividad” y el H “positividad” de carga. Como consecuencia de esta situación, sobre ese enlace, la carga negativa está más desplazada hacia el Cl, la positiva hacia el H y, si las dos macromoléculas se disponen tal y como se presenta en el esquema, de forma que el H correspondiente al C con enlaces H-Cl se enfrente al Cl de la otra macromolécula, existe la atracción entre carga positiva y carga negativa tal y como se representa. (También existen fuerzas de repulsión pero son minoritarias).

Existe una débil fuerza de atracción que es suficiente para mantener a las macromoléculas en posiciones relativas fijas (no se mueven libremente una respecto a la otra gracias a dicha atracción). Sin embargo, el enlace es muy débil y la aplicación de fuerzas que provoquen la separación entre estas moléculas da lugar a que se deslicen fácilmente unas sobre otras. Esto dota a este tipo de materiales de una gran capacidad de deformación plástica.

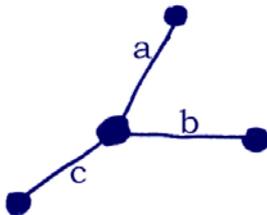
Interesa tener en cuenta que, además de los enlaces citados, existen enlaces de tipo mixto en los que las características del enlace no son puramente iónicas, covalentes o metálicas sino que intervienen en mayor o menor grado las características de más de un enlace, por ejemplo, el iónico-covalente, iónico-metálico o covalente-metálico.

2.- Estructuras cristalinas

En los materiales sólidos los átomos se pueden disponer en posiciones relativas ordenadas, en cuyo caso se dice que el material es cristalino; o bien, puede ser que la disposición de los átomos en el espacio no siga ningún orden, en cuyo caso se trata de un material amorfo o con estructura amorfa.

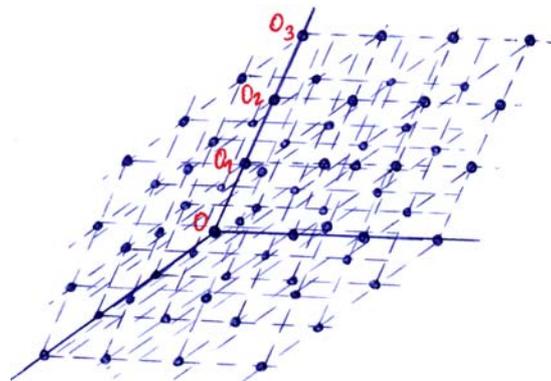
La disposición ordenada de los átomos en estructuras cristalinas consiste en una secuencia triplemente periódica de ubicación de los átomos que se repite a lo largo de todo el cristal. Estas secuencias se plantean mediante la disposición de un átomo origen y de la ubicación relativa a él de átomos en las tres direcciones del espacio.

Si la secuencia está originada por un elemento como el de la figura, el cristal viene definido, de acuerdo con lo dicho anteriormente, por la repetición de los segmentos a, b, c de la figura desde cualquier posición atómica.



Si se considera un átomo cualquiera "O" como origen, al desplazar el átomo "O" de acuerdo con el segmento "c" se origina un nuevo átomo "O₁" que originará a su vez, por desplazamiento, O₂, O₃,...

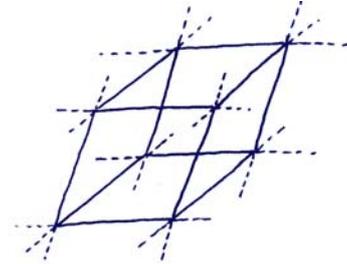
Así, si desplaza cualquiera de los átomos anteriores O, O₁, O₂, O₃,... según el segmento "b" y este se desplazamiento se hace un número indefinido de veces, se va construyendo la red en el plano que se está considerando. Si a partir de cualquiera de los átomos ya ubicados se van desplazando éstos según el segmento "a", se va construyendo la red cristalina en el espacio.



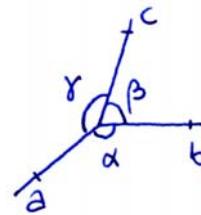
Este conjunto de átomos en el espacio se puede definir más fácilmente a partir de la figura geométrica más simple que por repetición de lugar a

que sus vértices deformen las posiciones donde se ubican los átomos en la red. Esta deformación debe hacerse según las tres direcciones a, b, c. En este caso, la figura elemental que daría lugar a la red en esas condiciones sería la representada:

Esta figura elemental se conoce como celda elemental o unitaria de la red que queda bien definida mediante la longitud de las tres aristas (a, b, c) y mediante los ángulos que forman los segmentos a, b, c de dos en dos.

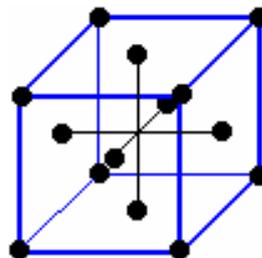


Es preciso tener en cuenta que en los materiales cristalinos las distancias entre dos átomos contiguos, es decir, el valor del segmento a, b o c, que se conocen como parámetros de la red, es del orden de magnitud de 10^{-8} a 10^{-7} cm. Por tanto, en un cristal de 0'1 mm de diámetro hay del orden de $(10^6)^3$ átomos o nudos de la red.



A partir de la red cristalina se puede plantear la disposición real (sin considerar defectos que se verán posteriormente) de los átomos en los materiales cristalinos en las condiciones siguientes:

- (1) En todos los nudos o vértices de la red se ubica una partícula que puede ser un átomo, un ión o un conjunto de átomos.
- (2) Hay puntos particulares de la red en los que pueden existir estas partículas. Por ejemplo, en la estructura cúbica centrada en caras (FCC), la celda elemental es un cubo cuyos parámetros son $a = b = c$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; además de en los vértices, existen partículas en el centro de cada una de las caras del cubo.



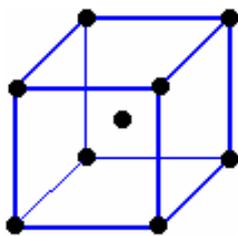
Los materiales cristalinos solidifican siempre según la geometría correspondiente en función de las siete posibles celdas elementales (fotocopias) y dependiendo de la ubicación de las partículas en dichas celdas (en los vértices: estructura simple; en los centros de las caras,...) se originan las catorce disposiciones posibles de ordenación que se conocen como *redes de Bravais*. De estas redes las que presentan

mayor interés por ser en las que cristalizan la mayor parte de los metales y aleaciones metálicas son:

- la cúbica centrada en el interior o en el cuerpo (**BCC**)
- la cúbica centrada en las caras (**FCC**)
- hexagonal compacta (**HC**)

Estructura cúbica centrada en el interior (BCC)

La cúbica centrada en el interior corresponde a una red cúbica, por lo tanto $a = b = c$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, en la que las partículas se encuentran en los vértices y una en el centro del cubo. Cada átomo de los vértices se encuentra compartido por ocho celdas y por tanto sólo un octavo de átomo de cada vértice se encuentra en el interior de cada celda.



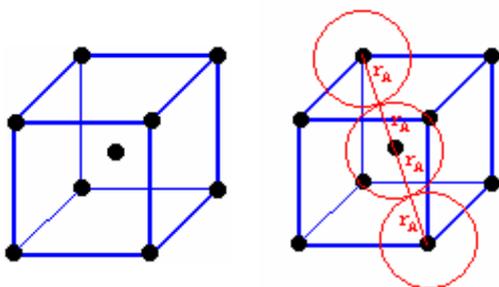
Al existir 8 vértices en el cubo:
 $1/8 \rightarrow$ nº de átomos por vértice
 8 vértices
 $8 \cdot 1/8 = 1 \rightarrow$ nº de at. en celda procedentes de los vértices
 1 átomo central

Luego $\Rightarrow 8 \cdot 1/8 + 1 = 2$ átomos \Rightarrow nº de at. totales en el interior de la celda

Esto se conoce como número de átomos propios de la red.

Se define el factor de empaquetamiento como la relación entre el volumen realmente ocupado por los átomos considerados bolas rígidas y el volumen del cristal.

En el caso de la estructura cúbica centrada, el factor de empaquetamiento se puede determinar de la siguiente forma:



Sobre la diagonal del cubo existen tres átomos en contacto tangencial, y como consecuencia de esta situación:

$$D = 4 \cdot r_A = a \cdot \sqrt{3}$$

$$a = 4 \cdot r_A \cdot \sqrt{3}$$

El volumen del cubo:

$$V = a^3 = (4 \cdot r_A \cdot \sqrt{3})^3$$

Volumen en el que se está considerando tanto la parte ocupada por los átomos como los huecos entre ellos, es decir, todo el cubo. El volumen real ocupado por los átomos es el volumen de 1 átomo multiplicado por el número de átomos en el interior del cubo:

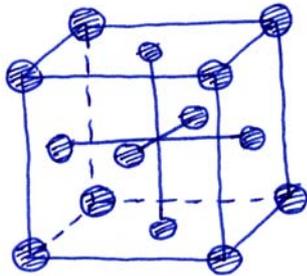
$$V_{\text{real ocupado}} = V_{\text{át}} \cdot n^\circ \text{ át. interior} = 2 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_A^3$$

De forma que el factor de empaquetamiento será:

$$\text{factor emp.} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_A^3}{\frac{4^3 \cdot r_A^3}{(\sqrt{3})^3}} = \frac{8 \cdot \pi / 3}{64 / 3\sqrt{3}} = \mathbf{0,68}$$

Estructura cúbica centrada en las caras (FCC)

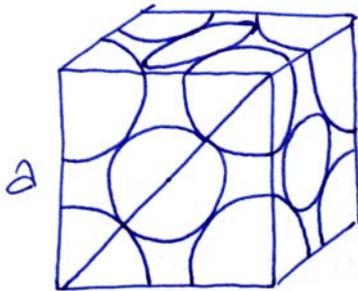
Su disposición corresponde a una celda cúbica con átomos en los vértices y en el centro de las caras del cubo.



El n° de coordinación es 12.

El n° átomos propios:

$$\text{N° át. propios} = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$$



Factor de empaquetamiento:

Ahora el contacto se produce en la diagonal de las caras.

Para comprobarlo se supone un contacto del tipo:

$$d = a\sqrt{2} = 4r_A$$

$$a = 4r_A / \sqrt{2}$$

$$V_{\text{cubo}} = a^3 = 4^3 r_A^3 / 2\sqrt{2}$$

$$V_{\text{ocupado}} = \frac{4}{3} \pi \cdot r_A^3 \cdot 4$$

$$\text{factor emp.} = \frac{V_{\text{ocupado}}}{V_{\text{cubo}}} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot r_A^3}{4^3 r_A^3 / 2\sqrt{2}} = \frac{\pi/3}{4/2\sqrt{2}} = \frac{\pi 2\sqrt{2}}{3 \cdot 4} = \mathbf{0,74}$$

Problema

El Fe cristaliza por debajo de 911°C según el sistema BCC y por encima de dicha temperatura según FCC. El parámetro a 910°C es de $2,9 \cdot 10^{-8}$ cm. y a 912°C es de $3 \cdot 10^{-8}$ cm. Calcular la variación relativa de volumen cuando pasa por un calentamiento desde BCC a FCC, es decir, a la temperatura de 911°C.

$$\begin{array}{ll} < 911^\circ\text{C} & > 911^\circ\text{C} \\ \text{BCC} & \text{FCC} \\ a = 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ cm.} & a = 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm.} \end{array}$$

Supongamos una partícula monocristal de Fe en la que existen N átomos. Los N átomos estarán distribuidos de la siguiente forma:

$$\begin{array}{l} \text{BCC} \rightarrow N/2 \text{ celdas (2 átomos por celda)} \\ \text{FCC} \rightarrow N/4 \text{ celdas (4 átomos por celda)} \end{array}$$

Luego el volumen:

$$\begin{array}{l} \text{BCC} \rightarrow \frac{N}{2} a^3 \\ \text{FCC} \rightarrow \frac{N}{4} a^3 \end{array}$$

La relación de volumen será:

$$\frac{\frac{N}{4} \cdot 3^3 \cdot 10^{-24} - \frac{N}{2} \cdot 2,9^3 \cdot 10^{-24}}{\frac{N}{2} \cdot 2,9^3 \cdot 10^{-24}} = - \mathbf{0,45} \quad (\text{No son datos reales, pero el Fe dilata})$$

Problema

Determinar ahora la densidad del Fe en BCC.

$$P_{\text{at}} = 56 \quad \text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{vol.}}$$

$$56 \text{ g} \rightarrow 6,022 \cdot 10^{23} \text{ át.} \xrightarrow{\text{en BCC}} \frac{6,022 \cdot 10^{23}}{2} \text{ celdas}$$

$$\text{volumen} = \frac{6,022 \cdot 10^{23}}{2} \cdot a^3 \text{ cm}^3 = \frac{6,022 \cdot 10^{23}}{2} \cdot 2,9^3 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 = 7,34 \text{ cm}^3$$

$$\text{densidad} = \frac{56 \text{ g}}{7,34 \text{ cc}} = \mathbf{7,63 \text{ g/cc}}$$

Los cristales reales presentan defectos, uno de los tipos de defectos que aparecen son las vacantes o huecos q consisten en espacio vacío donde debería haber un átomo en la red.

Problema

Determinar la densidad del Fe cuando en su red hay 0,1% de vacantes (usar los datos de los problemas anteriores)

$$56 \text{ g} \rightarrow 6,02 \cdot 10^{23} \text{ átomos}$$

$$\text{N}^\circ \text{ posiciones atómicas} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ átomos} + X \text{ vacantes}$$

$$X \text{ vacantes} = \frac{0,1}{100} (6,02 \cdot 10^{23} + x) \rightarrow \text{el } 0,1\% \text{ del total de posiciones}$$

$$x = \frac{0,1}{100} (6,02 \cdot 10^{23} + x)$$

$$x = 1 \cdot 10^{-3} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} + x \cdot 10^{-3}$$

$$x - 1 \cdot 10^{-3} x = 6,02 \cdot 10^{20}$$

$$(1 - 0,001)x = 6,02 \cdot 10^{20}$$

$$x = \frac{6,02 \cdot 10^{20}}{0,999} = 6,02 \cdot 10^{20} = 0,006 \cdot 10^{23} \text{ vacantes}$$

$$\text{n}^\circ \text{ posiciones} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ átomos} + 0,006 \cdot 10^{23} \text{ vacantes} = 6,026 \cdot 10^{23}$$

$$\text{n}^\circ \text{ celdas} = \frac{\text{n}^\circ \text{ posiciones át.}}{2} = \frac{6,026 \cdot 10^{23}}{2}$$

$$\text{volumen} = \text{n}^\circ \text{ celdas} \cdot \text{vol.celda} = \frac{6,026 \cdot 10^{23}}{2} \cdot 2,9^3 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

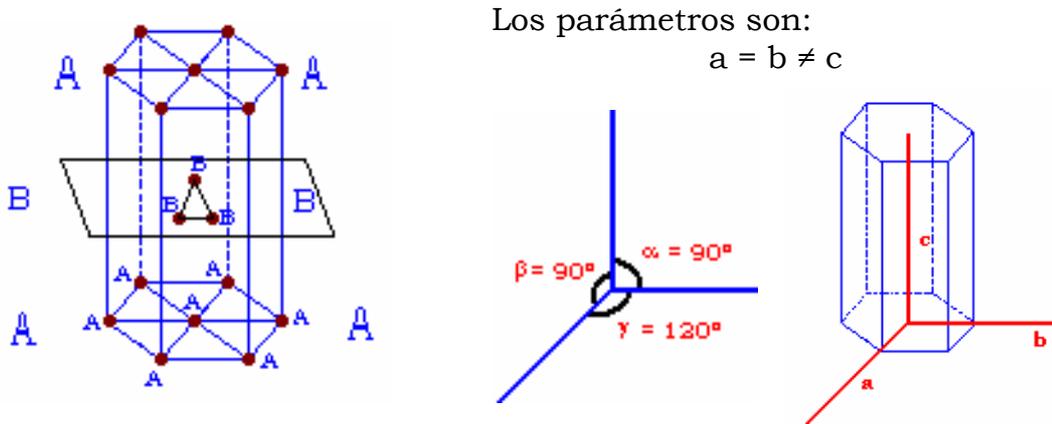
$$\text{Volumen} = 7,348 \text{ cm}^3$$

$$\text{Densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{56\text{g}}{7,348\text{cc}} = \mathbf{7,62 \text{ g/cc}}$$

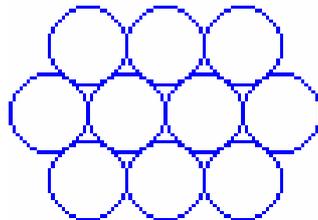
Estructura hexagonal compacta (HC)

En esta estructura generalmente no se utiliza la celda elemental para definirla, sino una celda constituida por varias ya que de esta forma se pone más fácilmente de manifiesto la simetría y disposición de los átomos.

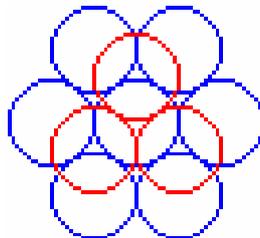
La celda es un prisma hexagonal con átomos en los vértices, en los centros de las bases hexagonales y en las proyecciones sobre el plano que, paralelo a la base, corta a mitad de altura a la celda, de los ortocentros correspondientes a 3 triángulos alternos de los 6 triángulos equiláteros en los que se puede descomponer las bases.



La disposición de los átomos responde a la siguiente ubicación en planos atómicos (posición A):



Colocando otro plano de átomos, estos se ubicarán en los huecos (posición B):



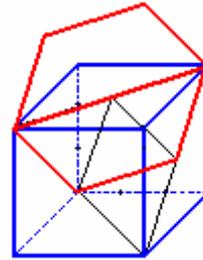
Si a la ubicación de los átomos en el plano de la base corresponden las posiciones A, los del plano inmediatamente superior corresponderán a las posiciones B, donde coinciden 3 átomos contiguos de posiciones A.

Sobre el tercer plano, los huecos que se han formado corresponden a 3 átomos contiguos del segundo plano y, coinciden con las posiciones de los centros del primer plano A en huecos alternos. De forma que en el tercer plano los átomos se pueden disponer en las posiciones idénticas a las del plano A o en las posiciones que no coincidan con el plano A.

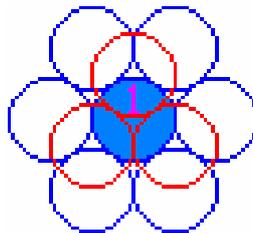
Cuando se disponen en las mismas posiciones que A, la secuencia de ordenación de estos planos atómicos es **ABABAB**. En caso de que los del tercer plano se ubiquen en posiciones que no corresponden al primer plano, se daría una secuencia de ordenación correspondiente a:

ABCABCABC

Esta nueva secuencia es la que corresponde a la red cúbica centrada en caras en el plano marcado en la figura siguiente:



En la siguiente figura se observa que el átomo 1 está en contacto con 6 átomos de su plano, con 3 del plano inmediatamente superior y con otros 3 del inmediatamente inferior.



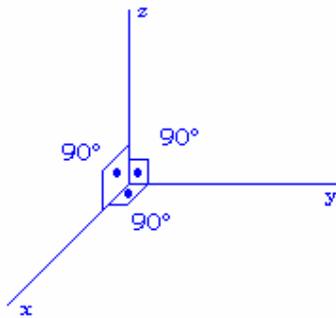
Cuando la ubicación de los átomos de la FCC se puede considerar sobre un plano que da una distribución hexagonal análoga a la del sistema hexagonal compacto, la red cúbica centrada en caras también posee como n° de coordinación 12.

Las designaciones de planos y direcciones se llaman índices de Miller. Estos índices son la forma de designar planos y direcciones en las redes cristalinas. Todas las direcciones paralelas, así como planos paralelos, se consideran las mismas; en forma análoga a como en física se consideran los vectores libres.

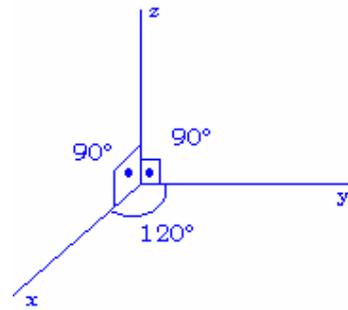
Como consecuencia de esto, para designar direcciones y planos se podrá considerar como origen del sistema de referencia que se utilice cualquier punto de la red.

Los ejes utilizados para determinar direcciones y planos son los que marcan los tres parámetros que determinan la red son los que se muestran a continuación:

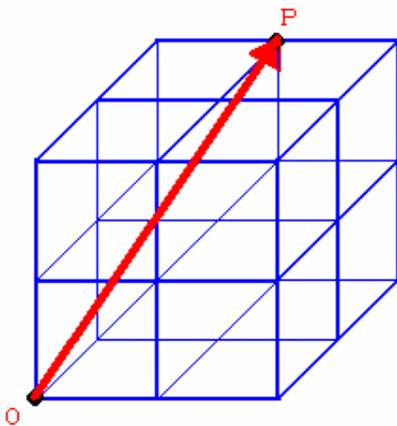
En FCC:



En HC:



Para designar una dirección se utiliza una terna de valores entre corchetes [u v w] que se calculan en la forma siguiente:



[-2 1 2]

La dirección en cuestión se hace pasar por uno de los vértices de la red y se comprueba cuál es el siguiente punto de la red por el que pasa.

Los índices de Miller que corresponden a esa dirección son el mínimo n° de parámetros de la red (con sus signos correspondientes) que hay que desplazar al origen para llegar al punto P. En este caso son las coordenadas cartesianas.

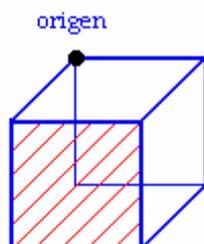
Por convenio cuando uno de los índices de Miller es negativo se representa con el signo menos sobre el valor $\rightarrow a < 0 \rightarrow \bar{a} \rightarrow [\bar{2} 1 2]$

Con relación a los planos, los índices de Miller son una terna de valores correspondientes a los menores n° enteros que guardan la misma relación que los inversos a los puntos en los que el plano corta al eje x, al eje y y al eje z.

Para determinar los índices de Miller de un plano no se puede tomar como origen un punto por el que pase dicho plano. Los índices de Miller de planos se representan entre paréntesis.

He aquí algunos ejemplos:

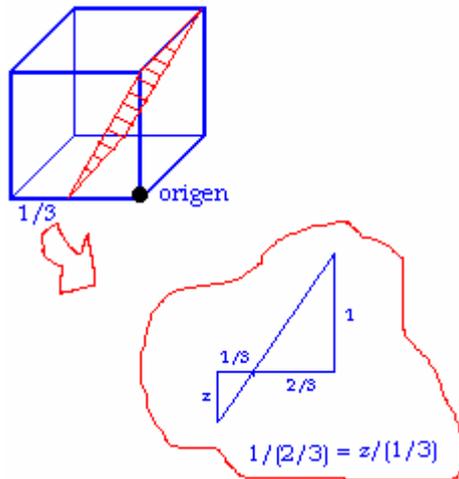
(1)



1, ∞ , ∞

$$\frac{1}{1}, \frac{1}{\infty}, \frac{1}{\infty} \rightarrow (100)$$

(2)



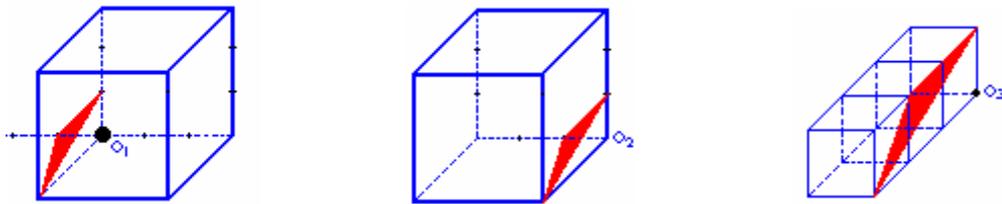
$$\left(\infty, \frac{-2}{3}, 1\right) \xrightarrow{\text{inverso}} \left(0, \frac{-3}{2}, 1\right)$$

$$\left(0, \frac{-3}{2}, 1\right) \rightarrow (0, -3, 2)$$

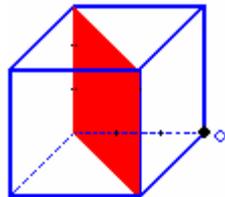
índice Miller : $(0 \bar{3} 2)$

- Dibujar el plano correspondiente al i.m. $(1 \bar{3} 3)$

$$(1 \bar{3} 3) \xrightarrow{\text{inv}} \left(1 \frac{-1}{3} \frac{1}{3}\right) \equiv (3 \ -1 \ 1)$$



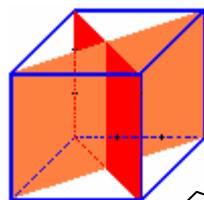
- Calcular el índice de Miller para el plano de la siguiente figura



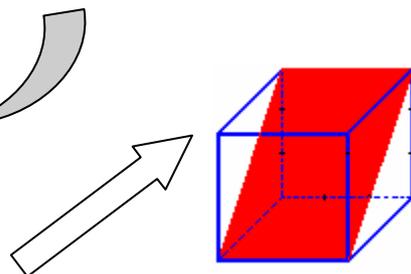
$$(1 \ -1 \ \infty) \xrightarrow{\text{inv}} (1 \ -1 \ 0)$$

Índice de Miller

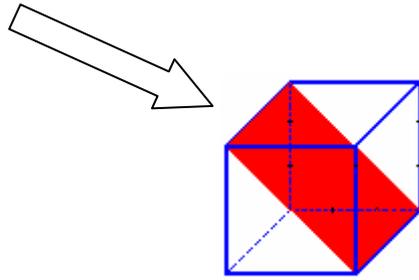
$(1 \bar{1} 0)$



Estos dos planos presentan la misma simetría en la red cristalina



Pero también sucede lo mismo con estos otros planos y los que los cruzan.



Es decir, en el interior de la red existen planos similares que presentan distintos índices de Miller:

$$(0\bar{1}1), (\bar{1}01), (\bar{1}10)$$

La familia de planos similares se representa entre llaves: $\{0\bar{1}1\}$

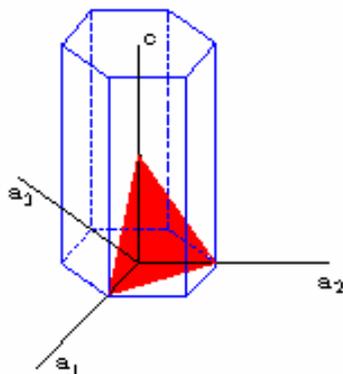
Con relación a las familias de direcciones similares, se utilizan los signos de mayor que y menor que: $\langle u\ v\ w \rangle$

Los i.m. en planos formados por una terna de valores, en general se representan por las letras (h k l).

Para el sistema hexagonal compacto las direcciones y los planos se determinan en forma similar, utilizando como ejes de referencia a_1, a_2, c pero se introduce un cuarto índice, figurando en tercer lugar de la cuarteta de valores, que se representa por la letra "i" $\rightarrow (h\ k\ i\ l)$ y se cumple que:

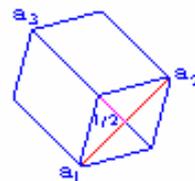
$$i = -(h + k)$$

En planos, ese cuarto índice corresponde al punto de corte del plano con el eje a_3

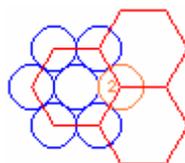


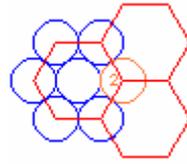
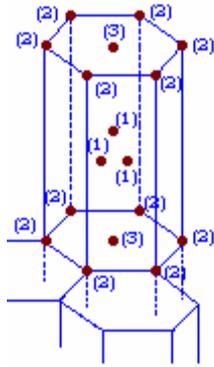
Ejemplo de plano en HC:

$$\begin{aligned} a_1 &= 1 \\ a_2 &= 1 \\ a_3 &= -1/2 \\ c &= 1/2 \end{aligned}$$

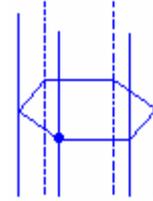


$$\text{Inv: } (1\ 1\ -2\ 2) \rightarrow \text{I.m.: } (1\ 1\ \bar{2}\ 2)$$





$$3 + 12 \cdot \frac{1}{6} + 2 \cdot \frac{1}{2} = 6$$



En la celda hexagonal compacta el número de átomos propios corresponde a tres átomos interiores que sólo pertenecen a una celda (átomo de tipo (1), centrales), los átomos de los vértices (átomos de tipo (2)), si se representa el plano atómico de la base, se observa que están compartidos cada uno de ellos por tres hexágonos de la base, tal hexágono es la base de un prisma por encima de él y otro por debajo. Como hay tres hexágonos por cada átomo y dos prismas para cada hexágono, estos átomos están compartidos por seis celdas y por tanto a cada celda le corresponde $1/6$ de átomo por vértice, al haber doce vértices, el número de átomos propios de la celda por vértices es dos. Por último, los átomos de centro de base (tipo (3)) están compartidos por el prisma que está por encima y por debajo del prisma en cuestión; como hay dos posiciones tipo (3) y a cada celda le corresponde medio átomo por cada posición, el número de átomos propios de la celda correspondientes a centros de base es $2 \cdot 1/2$.

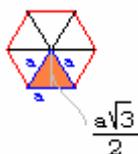
Por tanto, el número total de átomos propios por celda unidad hexagonal compacta será:

$$\underbrace{3}_{\text{int.}} + \underbrace{12 \cdot \frac{1}{6}}_{\text{vert.}} + \underbrace{2 \cdot \frac{1}{2}}_{\text{c. base}} = 6$$

Problema

El magnesio cristaliza según una red hexagonal compacta con parámetros $a = b = 3 \cdot 10^{-8}$ cm, $c = 5 \cdot 10^{-8}$ cm. $P_{\text{at}}(\text{Mg}) = 24$. Suponiendo 0'03 de vacantes determinar su densidad.

Volumen del prisma: base \cdot altura



$$\text{área triángulo eq.} = \frac{a \cdot a \sqrt{3}/2}{2} = \frac{a^2 \sqrt{3}}{4}$$

$$\text{área hexágono} = 6 \cdot \frac{a^2 \sqrt{3}}{4}$$

$$\text{Volumen prisma} = \text{base} \times \text{altura} = 6 \cdot \frac{a^2 \sqrt{3}}{4} \cdot c$$

Peso atómico $\rightarrow 24$

24 g \rightarrow n° átomos: $6,02 \cdot 10^{23}$ átomos

$$(6,02 \cdot 10^{23} + x) \frac{0,03}{100} = x \rightarrow \text{vacantes} = 0,03\% \text{ del total (vac + at)}$$

$$x = 18,066 \cdot 10^{19} + 0,0003x$$

$$x - 0,0003x = 0,9997x = 18,066 \cdot 10^{19}$$

$$x = \frac{18,066 \cdot 10^{19}}{0,9997}$$

n° posiciones atómicas = n° átomos + n° vacantes =

$$= 6,022136 \cdot 10^{23} + 1,807 \cdot 10^{20} =$$

$$= 6,022136 \cdot 10^{23} + 0,001807 \cdot 10^{23} =$$

$$= 6,023943 \cdot 10^{23}$$

En la celda hexagonal compacta cada seis posiciones atómicas suponen la existencia de una celda ya que el número propio de una celda es seis. Por tanto, para ese número de posiciones atómicas el número de celdas es:

$$N = \frac{6,023943 \cdot 10^{23}}{6} \text{ celdas de HC}$$

Voluen ocupado por N celdas = n° celdas \times volumen de la celda =

$$= \frac{6,023943 \cdot 10^{23}}{6} \cdot \frac{6a^2 \sqrt{3}}{4} \cdot c =$$

$$= \frac{6,023943}{6} \cdot 10^{23} \cdot 6 \cdot 3^2 \cdot \frac{10^{-16} \sqrt{3}}{4} \cdot 5 \cdot 10^{-8} = 11,74 \text{ cm}^3$$

Luego la densidad:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{24}{11,74} = \mathbf{2,046 \text{ g/cc}}$$

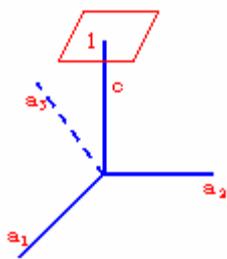
Las propiedades que presentan los materiales, con frecuencia no son isotropas, es decir, cuando se aplica una acción vectorial (fuerza) en una dirección o sobre un plano atómico determinado la respuesta puede ser diferente que si se aplica en otra dirección. Esto, en el caso de los cristales, depende de la distribución de los átomos en esas direcciones o en los planos atómicos.

En este sentido se define densidad atómica lineal en una determinada dirección al número de átomos por unidad de longitud en esa dirección, considerando átomos centrados en la dirección en cuestión.

Análogamente se define densidad atómica superficial para un plano cristalino al número de átomos por densidad de superficie en dicho plano.

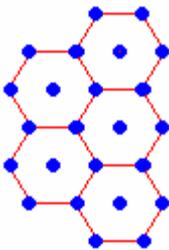
Problema

Calcular la densidad atómica superficial para el plano cuyos índices de Miller en el sistema hexagonal compacto son (0 0 0 1).



i.m. $\rightarrow (0\ 0\ 0\ 1)$
 inversos $\rightarrow \frac{1}{0}\ \frac{1}{0}\ \frac{1}{0}\ \frac{1}{1} \Rightarrow \infty\ \infty\ \infty\ 1$

es el plano de una base situado a 1 sobre c



Cada átomo de los vértices está compartido por 3 hexágonos.
 Cada átomo del centro es propio del hexágono.
 Por tanto, por cada hexágono hay:

$$6 \cdot \frac{1}{3} + 1 = 3 \text{ átomos}$$

(vert) (int)

(nº propio de la base del hexágono)

$$\text{Superficie del hexágono} = \frac{6 \cdot a^2 \sqrt{3}}{4}$$

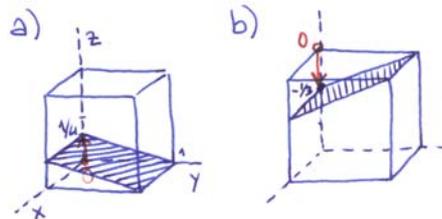
$$\text{Luego la densidad atómica superficial} = \frac{\text{nº átomos}}{\text{unidad de superficie}}$$

$$\sigma = \frac{3}{\frac{6 \cdot a^2 \sqrt{3}}{4}} \text{ átomos} / \frac{\text{Å}^2}{\text{Å}^2}$$

Problema

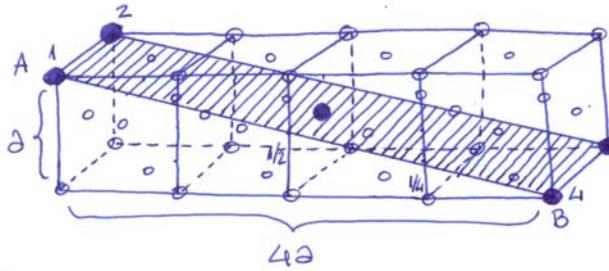
Determinar las densidades atómicas superficiales correspondientes a los sistemas FCC y BCC de los siguientes planos cristalinos:

- a) $(0\ 1\ 4) \rightarrow \infty\ \frac{1}{1}\ \frac{1}{4}$
- b) $(0\ 1\ \bar{3}) \rightarrow \infty\ \frac{1}{1}\ \frac{-1}{3}$



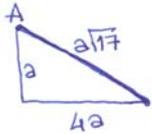
a)

FCC



Cada átomo de vértice está compartido por 4 superficies rayadas.

Existe un átomo en la mitad de la superficie ($a/2$ del 2º cubo), compartido únicamente por la superficie.

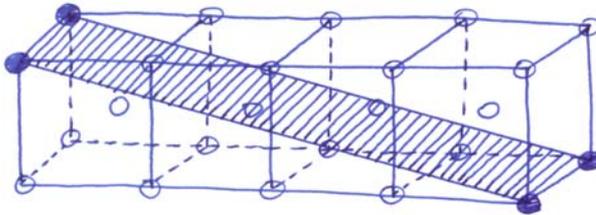


$$n^\circ \text{ átomos propios} = 4 \cdot \frac{1}{4} + 1 = 2 \text{ átomos}$$

$$\text{superficie} : a \cdot a\sqrt{17} = a^2\sqrt{17}$$

$$\sigma = \frac{\text{át}}{\text{sup}} = \frac{2}{a^2\sqrt{17}} \quad \text{át} / \frac{2}{A}$$

BCC



Los átomos del centro del cubo no se encuentran en el plano en cuestión. Por tanto sólo hay:

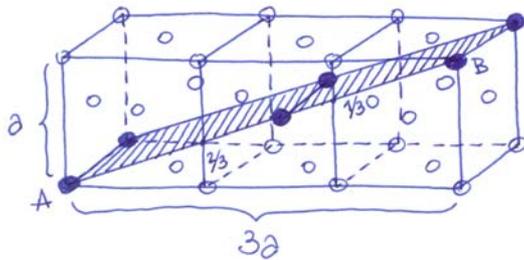
$$4 \cdot \frac{1}{4} \text{ átomos (vértice)}$$

y la densidad superficial será:

$$\sigma = \frac{4 \cdot 1/4}{a^2\sqrt{17}} \quad \text{át} / \frac{2}{A}$$

b)

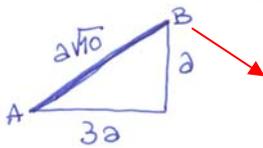
FCC



Además de los 4 compartidos de los vértices ($4 \cdot 1/4$), existen 2 átomos en el centro de las caras (2° cubo) compartidos por 2 cubos, luego $2 \cdot 1/2$

Así:

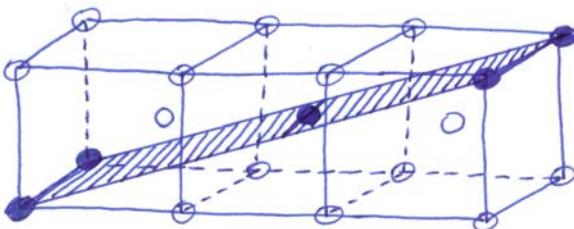
$$n^\circ \text{ átomos} = 4 \cdot \frac{1}{4} + 2 \cdot \frac{1}{2} = 2 \text{ átomos}$$



$$\text{Superficie} = a \cdot a\sqrt{10} = a^2\sqrt{10} \Rightarrow$$

$$\sigma = \frac{2}{a^2\sqrt{10}} \quad \text{át} / \frac{2}{A}$$

BCC



$$n^\circ \text{ átomos} = 4 \cdot \frac{1}{4} + 2 \cdot \frac{1}{2} = 2 \text{ átomos}$$

$$\sigma = \frac{2}{a^2\sqrt{10}} \quad \text{át} / \frac{2}{A}$$

En la estructura cúbica, dadas dos direcciones por su i. m.: [u v w] [u' v' w'], el ángulo que forman estas dos direcciones es "δ" de forma que:

$$\cos \delta = \frac{u \cdot u' + v \cdot v' + w \cdot w'}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2} \sqrt{u'^2 + v'^2 + w'^2}}$$

Para una red cúbica, la distancia entre planos paralelos continuos de i.m. (h k l) es:

$$d_{hkl(\text{cubo})} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Para la red hexagonal de parámetros a y c y cuyos i.m. sean (h k l), la distancia entre planos paralelos contiguos es:

$$d_{hkl(\text{Hx})} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{l^2}{c^2}\right)}}$$

3.- Imperfecciones en los cristales. Defectos

Los cristales reales difieren de las estructuras cristalinas teóricas en que aparecen algunas anomalías conocidas como defectos y que pueden alterar de forma importante el comportamiento del material. Esta alteración no tiene por que ser perjudicial y, frecuentemente, su presencia beneficia la utilización del cristal.

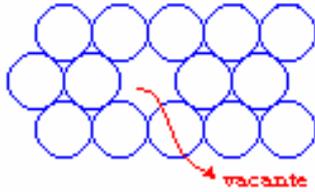
Existen defectos llamados "dislocaciones" que facilitan la deformación del material. Esta deformación es necesaria muchas veces para dar forma a las piezas que se quieren utilizar. Si no existiesen estas dislocaciones la energía necesaria para la deformación miles de veces superior que la necesaria con dislocaciones.

Estos defectos pueden ser de numerosos tipos, siendo los más comunes los siguientes:

- | | |
|----------------------|----------------------|
| 1.- Vacantes | 4.- Defecto Schottky |
| 2.- Intersticiales | 5.- Dislocaciones |
| 3.- Pares de Frenkel | 6.- Bordes de grano |

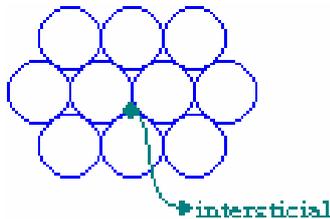
3.1 Vacantes

Son defectos consistentes en la falta de un ión de una partícula en un espacio de la red que debería estar ocupado.



Tiene gran importancia en fenómenos de difusión: base del crecimiento de granos por recristalización y de tratamientos termoquímicos.

3.2 Intersticiales



Consiste en la presencia de un átomo entre los espacios que en la red dejan los átomos que ocupan las posiciones teóricas.

Los auto intersticiales son intersticiales de la misma sustancia química que la que compone la red. Estos son demasiado grandes como para que quepan en esos espacios vacíos por lo que su existencia sólo se presenta en condiciones muy forzadas como puede ser el caso de materiales sometidos a radiación nuclear.

En general, los intersticiales deben ser elementos de radio atómico muy pequeño por lo que generalmente lo constituyen elementos tales como H, C, N, O.

3.3 Pares de Frenkel

Aparecen en las redes iónicas donde hay enlaces entre aniones y cationes. Consiste en una vacante catiónica más una intersticial catiónica.

3.4 Defecto Schottky

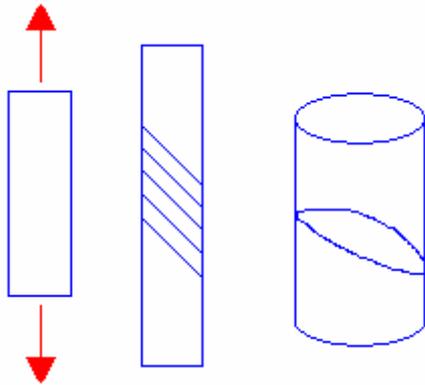
Aparece también en redes iónicas y consiste en una vacante catiónica y una aniónica. (Fotocopias)

3.5 Dislocaciones

Consisten en la existencia de un semiplano extra en la red cristalina. Como consecuencia de la dislocación, la red se distorsiona. Existen dos tipos:

- a) Dislocación de borde o cuña
- b) Dislocación de tornillo

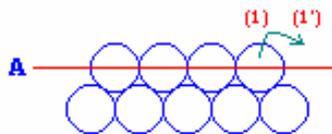
Las dislocaciones tienen una importancia fundamental en los procesos de deformación. Para entenderlo, se toma un monocristal de Mg (de estructura HC) que se somete a unas fuerzas de estiramiento. Debido a esto, el cristal se alarga quedando deformado permanentemente. Sobre la superficie del monocristal se observa que aparecen unas marcas paralelas que corresponden a la orientación de los planos de la base de la celda hexagonal.



En principio se planteó como modelo para estudiar el fenómeno la consideración de que al aplicar una fuerza de tracción sobre el cristal se produce un deslizamiento de planos cristalinos más compactos o densos con relación al plano inmediatamente inferior. La existencia de esos desplazamientos que dan lugar a escalones se comprobó microscópicamente.



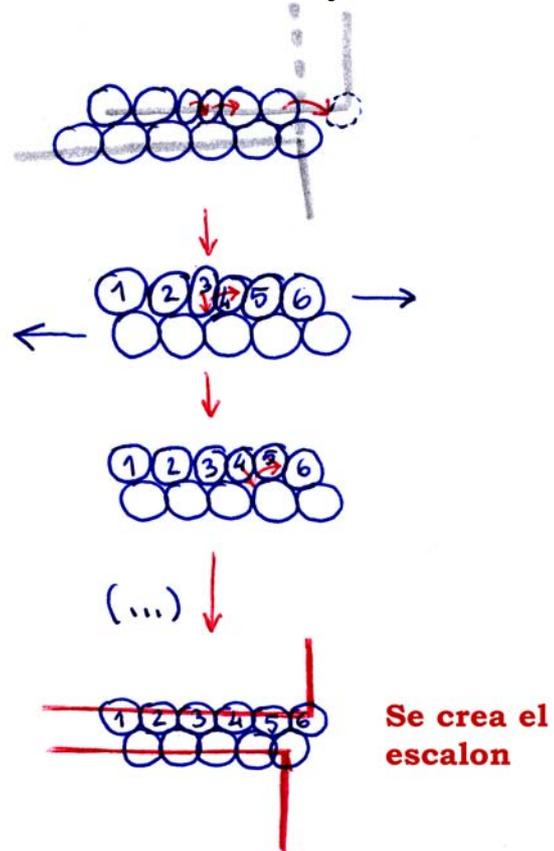
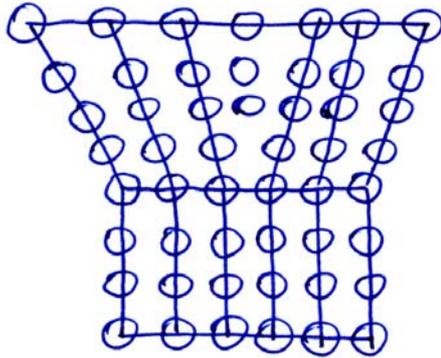
Si se tiene en cuenta la energía necesaria para que se produzca el desplazamiento, es preciso tener en cuenta que en la red cristalina los átomos se encuentran en posiciones de mínima energía. El deslizamiento exige que un átomo (el 1 en la figura) pase de una posición de equilibrio a la siguiente (de 1 a 1'), y esto para todos los átomos del plano A considerado.



Si bien las posiciones de equilibrio (1) y (1') tienen el mismo nivel de energía, el paso de una a otra exige superar una barrera energética.

Cuantitativamente, la energía teórica necesaria para que se produzca este deslizamiento es muy superior (de 100 a 1000 veces mayor) que la que realmente se necesita. Esta contradicción entre datos teóricos y reales planteó en su momento modificar el modelo teórico del cristal, pero la ordenación de átomos en la red cristalina quedaba demostrada por procedimientos experimentales. Para resolver la contradicción se planteó, y posteriormente, se comprobó experimentalmente la existencia de dislocaciones que facilitan el desplazamiento.

En la figura, el átomo 3 (en el cristal sería un semiplano atómico correspondiente al átomo 3 y los átomos alineados en fila y en columna



sobre 3) se encuentra con un exceso de energía con respecto a la de equilibrio (el equilibrio corresponde a la situación de mínima energía) de forma que para trasladar al átomo 4 a una posición de desequilibrio (posición de dislocación) sólo hay que aplicar una fracción de la energía que sería necesaria si no existiera el átomo 3 dislocado, ya que cuando el átomo 4 pasa a posición de dislocación, el átomo

3 pasa a posición de equilibrio cediéndole al 4 el exceso de energía que tenía en su posición inicial. De forma que la dislocación en estas condiciones pasa, cuando se aplica una pequeña fuerza, de la posición 3 a la 4, de la 4 a la 5, de la 5 a la 6,... hasta llegar al borde del cristal, en el que se forma un escalonamiento correspondiente a una distancia interatómica.

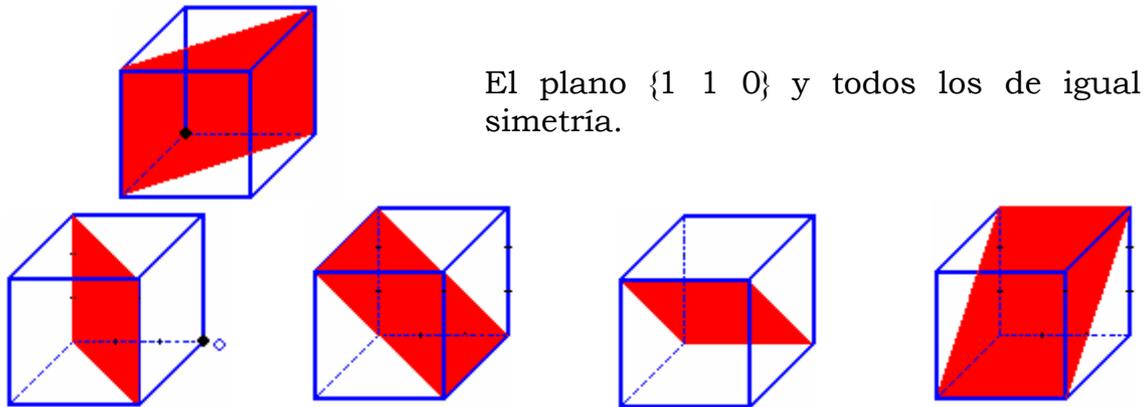
En los cristales reales existen gran cantidad de dislocaciones que además crecen cuando se aplican fuerzas de deformación en frío y, estas dislocaciones, presentan mayor facilidad de movimiento (deslizamiento) sobre determinados planos y en determinadas direcciones. Estos planos y direcciones de fácil deslizamiento se conocen como sistemas de deslizamiento, y como consecuencia provocan que sean en los mismos planos y con la misma dirección donde se producen los sucesivos desplazamientos de dislocaciones dando lugar a mayores escalonamientos.

El conjunto de planos y direcciones que permiten un fácil deslizamiento de las dislocaciones se conocen como sistema de deslizamiento.

En general, los cristales correspondientes a las estructuras BCC, FCC y HC, presentan como sistema de deslizamiento los siguientes:

	<u>PLANO</u>	<u>DIRECCIÓN</u>
BCC	{1 1 0}	$\langle \bar{1} 1 1 \rangle$
FCC	{1 1 1}	$\langle \bar{1} 1 0 \rangle$
HC	{0 0 1}	$\langle 1 1 0 \rangle$

(*) En el caso de la **BCC**:

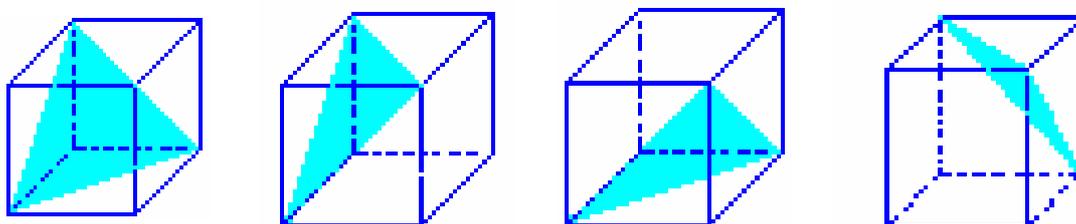


Como hay seis posibles dislocaciones de planos y para cada una de ellas dos direcciones, el conjunto total del sistema de deslizamiento será:

$$6 \times 2 = 12$$

Es importante tener en cuenta que en el BCC no existen planos compactos en el sentido de que los átomos permiten una distribución más compacta (“apretada”) y, por tanto, la energía necesaria para el deslizamiento es mayor que en el caso de FCC o HC.

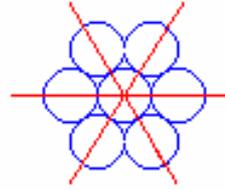
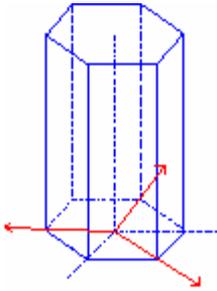
(*) Para el **FCC**: {1 1 1}



Existen, por tanto, cuatro orientaciones de planos de fácil deslizamiento, para cada uno de los cuales corresponden tres direcciones. El número total de sistemas de deslizamiento es:

$$4 \times 3 = 12$$

(*) En el **HC**: {**0 0 0 1**}



Serían seis direcciones equivalentes, lo que daría un sistema de deslizamiento de número igual a 6.

Realmente sólo existen los tres que corresponden a la familia de direcciones $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$. Luego el número de sistemas de fácil deslizamiento será 3.

4.- Micro estructura

En los materiales cristalinos, los cristales se forman durante la solidificación. Esta solidificación es consecuencia del enfriamiento desde el estado líquido al estado sólido y ello es debido a que por debajo de una determinada temperatura la energía libre de Gibbs (G) correspondiente al estado sólido es menor que la que corresponde al estado líquido. Por tanto, la transformación del estado líquido al sólido sólo conlleva una disminución de G (condición para que se produzca dicha evolución).

La energía libre de Gibbs formalmente se define como

$$G = H - TS$$

siendo H la entalpía del sistema, que a $P = \text{cte}$ puede considerarse como el contenido calorífico del sistema de forma que cuanto más calor absorba el sistema mayor será su entalpía. La entropía (S) es una medida del desorden del sistema. Para transformar un sólido en líquido es preciso que absorba una cantidad de calor que se conoce como calor latente de fusión. Por tanto, la entalpía del líquido es mayor que la entalpía del sólido.

Por otra parte, los sólidos cristalinos se caracterizan porque sus partículas presentan una ordenación espacial, de acuerdo con las redes cristalinas, mientras que en el líquido este orden no existe. Por tanto, el líquido es una estructura más desordenada que el sólido y como consecuencia la entropía del líquido será mayor que la del sólido

$$S_L > S_S$$

Si se representa la energía libre de Gibbs del sistema frente a la temperatura, considerando un sistema en el que el metal se encuentra en el estado sólido y otro en el que se encuentra en el estado líquido, al

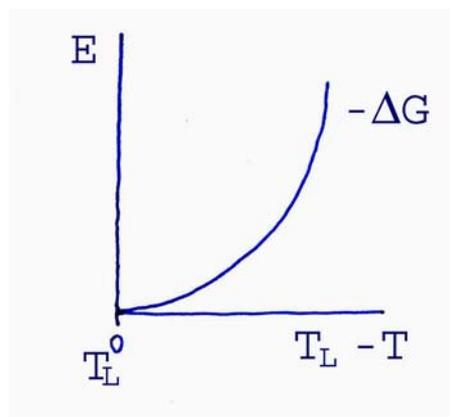
- Como segunda, que cuanto más baja sea la temperatura mayor es la tendencia a la cristalización.

La solidificación se produce porque entre los átomos del sistema se plantea energía de enlace que provoca repulsiones y atracciones entre dichos átomos, existen unas posiciones relativas bien definidas para las cuales la energía del sistema es mínima. Las partículas en el líquido se mueven desordenadamente chocando unas con otras, rebotando, etc. Las partículas, por lo tanto, disponen de una energía cinética que será tanto mayor cuanto más alta sea la temperatura puesto que la temperatura es una medida de la energía cinética media de las partículas del sistema.

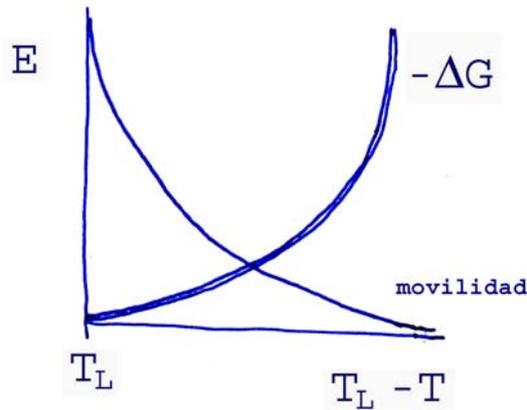
Cuando dos átomos se encuentran próximos, las fuerzas de atracción y repulsión que se ejercen mutuamente provocan un movimiento entre ellas de aproximación o repulsión hasta colocarse en la posición correspondiente a la de la red cristalina. En el movimiento de las partículas del líquido, estas se aproximarán unas a otras encontrándose en algún instante algunas partículas en posiciones relativas próximas a las que corresponde la ordenación en la red cristalina y entre ellas se establecen unas energías de enlace que tienden a formar el cristal. Sin embargo, si la movilidad de estas partículas es alta (alta temperatura) la energía cinética del movimiento puede ser mayor que las energías de enlace entre ellas no llegándose a formar el cristal porque la inercia supera a la energía de atracción.

Como consecuencia de este planteamiento en el mecanismo de solidificación se pueden contemplar dos factores contrarios:

- Por una parte, cuanto más baja sea la temperatura mayor será la diferencia de energía libre de Gibbs y por tanto este componente energético que provoca tendencia a la cristalización es tanto mayor. A temperatura límite la disminución de energía libre será nula.

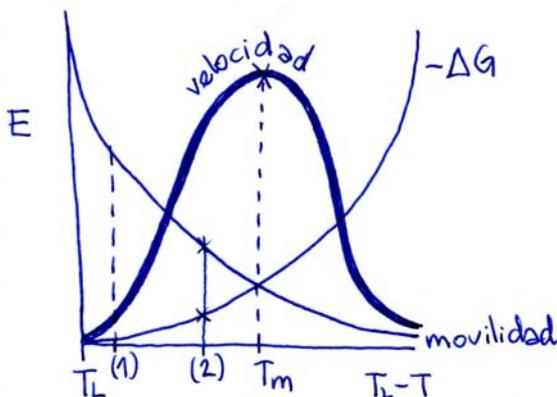


- Por otra parte, la movilidad de las partículas es necesaria porque si no se mueven no se aproximan unas a otras alcanzando el estado correspondiente a la red cristalina.



Cuanto mayor sea la velocidad o la energía cinética de las partículas, más rápidamente en su movimiento alcanzarán posiciones correspondientes a las del cristal que estabilizará dichas partículas si el componente de energía de atracción supera a la inercia. La movilidad (la energía cinética) es tanto menor cuanto más baja sea la temperatura de forma que este componente que afecta a la formación del cristal disminuye con la temperatura. De forma tal que a temperaturas bajas pueden perder tanta movilidad los átomos que queden prácticamente congelados sin estructura cristalina sino con una estructura del tipo líquido, estos son los sólidos amorfos como puede ser el vidrio, que se consideran líquidos subenfriados.

Como sobre la transformación de líquido a sólido influyen; por una parte, la disminución de energía libre de Gibbs (sin ella no se puede producir la transformación) y por otra, la rapidez con que se muevan las partículas, de forma que desde el punto de vista cinético cuanto más rápido se muevan antes se formarán sobre el líquido conjuntos de partículas en posiciones ordenadas que den lugar al cristal. La velocidad con que se produce la transformación se debe a la suma de ambos factores. Como consecuencia, la velocidad afectada por estos dos factores presenta una curva cinética del tipo:

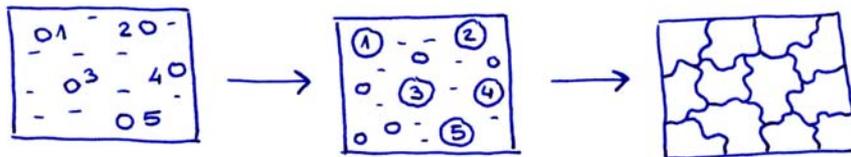


A la temperatura de fusión (T_L) la movilidad de las partículas es muy alta. En su movimiento se podrán producir, en muchas zonas del líquido, muchos conjuntos de partículas que en un instante se crucen pasando por posiciones relativas correspondientes a la estructura cristalina del sólido, pero no queda estable ese pequeño cristal al no ser la disminución de energía libre negativa.

A temperaturas un poco más bajas (T_1), la velocidad de las partículas es aún bastante rápida de forma que se podrán producir en un instante muchos núcleos cristalinos. Pero al ser la disminución de energía libre aún suficientemente pequeña, pocos de estos núcleos quedarán estables y muchos de ellos al ser su energía cinética mayor que la correspondiente a los enlaces del cristal se redisuelven en el líquido. De forma que, son pocos los núcleos que se van formando durante el tiempo. La velocidad de solidificación es muy lenta.

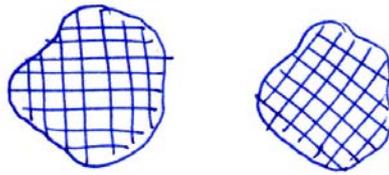
Cuando baja la temperatura (T_2), si bien no es tan rápida la velocidad de las partículas como antes, se forman menos núcleos por unidad de tiempo que antes, pero la disminución de energía libre es más alta y gran parte de los núcleos que se forman se estabilizarán de forma que la velocidad de solidificación aumenta. Este aumento de velocidad se produce hasta un valor de temperatura (T_m) a partir del cual (por debajo de él estamos enfriando) la movilidad es tan lenta que aunque la mayor parte del conjunto de partículas que se crucen dan lugar a núcleos estables, estos tardan mucho en formarse y la velocidad de solidificación empieza a disminuir a partir de temperaturas cada vez más bajas.

La solidificación se produce progresivamente y según dos mecanismos en la forma siguiente: sobre el líquido en varias zonas se cruzan conjuntos de partículas que dan lugar a núcleos estables. Estos núcleos continúan atrayendo átomos que se acoplan a su red cristalina dando lugar a un crecimiento, mientras se produce este crecimiento se producen nuevos núcleos en otros puntos. Continúan creciendo y formándose nuevos núcleos en el tiempo, hasta que por crecimiento cada uno de los cristales que se han formado "tropiezan" con cristales vecinos.

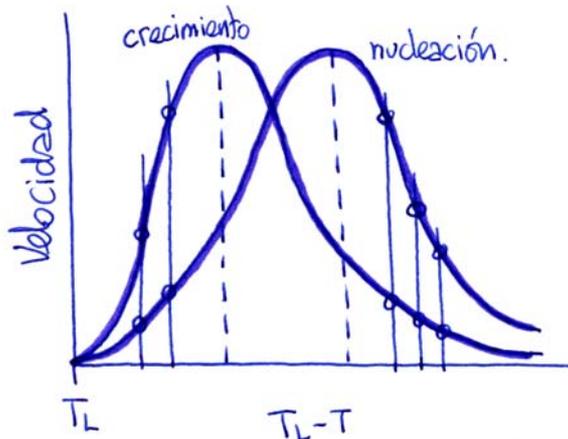


Cuando están muy próximos unos cristales a otros, el líquido que queda entre ambos queda en cierta forma congelado entre las caras de los dos cristales y esos átomos no presentan la ordenación correspondiente a los cristales vecinos constituyendo una separación entre los cristales contiguos que se conocen como *borde*, *frontera* o *límite de grano* que es perfectamente observable al microscopio.

Un metal puro cristaliza siempre según la misma red cristalina de forma que para cada grano la formación de la red será siempre la misma pero no necesariamente la orientación de estos. De forma que, para los metales puros entre los granos contiguos la diferencia es la orientación de su red.

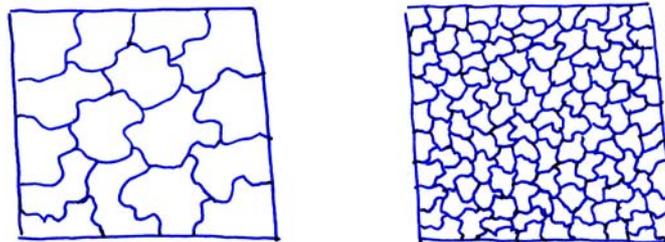


Entre la nucleación y el crecimiento de los granos hay una diferencia de velocidad en función de la temperatura:



Ambas curvas presentan un máximo como se representa en la figura. La de crecimiento presenta este máximo de temperaturas más altas que la de nucleación, de forma que a pequeños grados de subenfriamiento corresponderán como se indica en la figura pequeñas velocidades de nucleación y altas de crecimiento.

De forma que, el líquido solidifica mediante la formación de pocos núcleos que crecen mucho, dando lugar a estructuras de grano muy gruesos (pocos granos muy grandes). Para mayores grados de subenfriamiento (menor temperatura), pequeña velocidad de crecimiento, alta de nucleación se producen muchos núcleos que crecen poco dando lugar a sólidos con estructura de grano fino.



Generalmente el grano grueso dota al material de una fragilidad mucho mayor que el de grano fino.

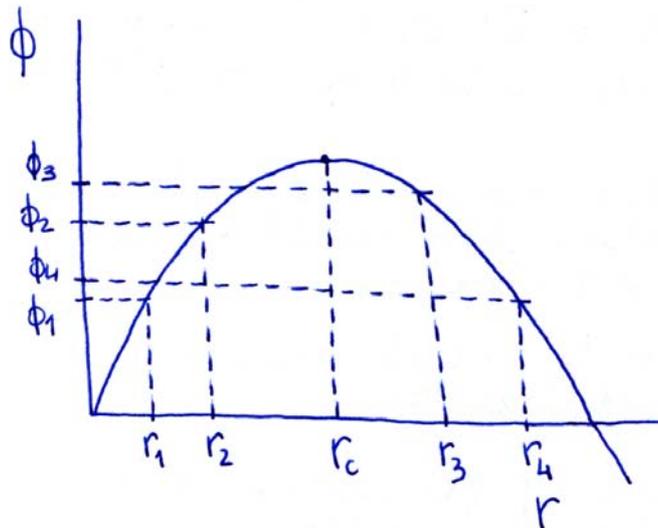
Durante la solidificación en la fase líquida se forman pequeños núcleos sólidos que pueden estabilizarse y crecer o bien pueden ser inestables y volver a transformarse en líquido. La transformación de líquido a sólido viene afectada por una disminución de energía libre de Gibbs y para que se produzca ésta debe ser negativa.

Cuando se forma un pequeño núcleo en contacto con el líquido, es decir, cuando el sólido que se forma está mojado por líquido sobre el sistema aparece una nueva componente energética debida a la tensión superficial del líquido ($\gamma > 0$ siempre). La energía debida a la

tensión superficial es proporcional a la superficie de contacto entre sólido y líquido. La disminución de energía libre es proporcional al número de moles que se transforma y por tanto a la masa. Al ser la densidad del sólido constante se puede considerar proporcional al volumen de sólido formado. En estas condiciones, cuando se forma un pequeño núcleo sólido en el seno del líquido que por simplificar consideraremos esférico, la variación de energía del sistema se debe por una parte a la disminución de energía libre de Gibbs correspondiente a la transferencia de líquido en sólido para el volumen de la partícula considerada; y por otra parte a la tensión superficial que aparece como consecuencia de formarse esa partícula sólida en el seno del líquido. Si la partícula que se forma tiene de radio r , esa variación de energía se puede considerar en la forma:

$$\phi = -\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot |\Delta G| + 4\pi r^2 \cdot \gamma$$

Esta función gráficamente responde a una curva inicialmente creciente, presenta un máximo y a partir de este decrece.



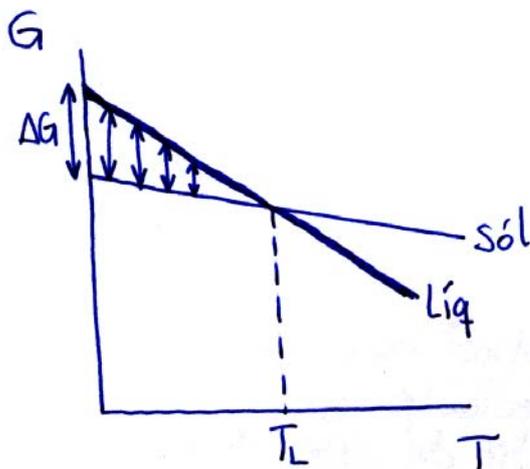
Para que se produzca la solidificación es preciso que el núcleo de radio r formado pueda crecer. Si se forma un núcleo de radio r_1 para el cual corresponde con respecto al líquido un nivel energético ϕ_1 , un crecimiento de este radio para pasar a r_2 supone pasar de energía ϕ_1 a ϕ_2 , es decir, un aumento de energía en el caso de partículas cuyo radio sea inferior que el que corresponde al máximo de la función. Pero para que se produzca un cambio en el sistema, es condición indispensable que la energía de este disminuya, por tanto cualquier radio inferior al radio crítico no puede crecer. Sin embargo, redisolverse en el líquido si tiende a hacerlo ya que si se pasa de r_1 a cero la energía pasa de ϕ_1 a cero.

Para cualquier radio por encima del radio crítico, por ejemplo r_3 , al crecer la partícula y ampliar el radio hasta r_4 , se pasa de ϕ_3 hasta ϕ_4 lo que supone una disminución de energía. Todo sistema tiende a disminuir su energía y por tanto los núcleos que se formen con radio mayor de radio crítico serán estables y tenderán a crecer. Los núcleos con radio menor que radio crítico se redisolverán en el líquido.

r_c es el radio crítico y corresponde al menor radio posible que puede tener el grano en las condiciones de solidificación planteados, se representará en la abscisa como el máximo de la función.

El máximo de la función se determina derivando la función respecto de r e igualando a cero:

$$\begin{aligned}\frac{d\phi}{dr} = 0 &\rightarrow -\frac{4}{3}\pi\cdot 3\cdot r^2\cdot |\Delta G| + 4\pi\cdot 2\cdot r\cdot \gamma = 0 \\ &-4\pi\cdot r^2\cdot |\Delta G| + 8\pi\cdot r\cdot \gamma = 0 \\ r &= \frac{8\gamma}{4|\Delta G|} = \frac{2\gamma}{|\Delta G|}\end{aligned}$$



En el diagrama energía libre de Gibbs frente a la temperatura se observa que en valor absoluto, la disminución de energía libre es tanto mayor cuanto más baja es la temperatura por debajo de la temperatura de fusión, por tanto cuanto más baja es la temperatura, mayor es la disminución de energía libre de Gibbs y menor es el radio crítico con el que pueden solidificar el sistema. Por tanto, cuanto mayor sea el grado de subenfriamiento (menor es la temperatura) se pueden formar granos de tamaño más pequeño.

Como consecuencia, un gran subenfriamiento da lugar a material con estructura correspondiente a grano fino y pequeños subenfriamientos a granos de tamaño grueso.

Interesa tener en cuenta que una vez solidificado el material, se pueden producir reordenaciones de los átomos. El tamaño de grano fino, una vez producida la solidificación, corresponde a un estado energético mayor que el tamaño de grano grueso porque para una cantidad fija presenta más borde de grano.

Los átomos de los bordes de grano se encuentran en un estado energético mayor que los del interior de la red, por lo que si el sistema puede intentar suprimir esa energía en exceso (los sistemas tienden al menor estado energético) lo cual provoca lo que se conoce como recristalización según la cual un material de tamaño fino, cuando se calienta hasta elevadas temperaturas sin llegar a la fusión produce un movimiento de átomos que da lugar a que los cristales pequeños se "digieran" unos a otros dando lugar a granos gruesos.

5.- Estructura de aleaciones

Las sustancias puras (metales, compuestos de tipo NaCl,...) cristalizan siempre según el mismo tipo de estructura cristalina. Esta estructura cristalina puede cambiar con la temperatura o con la presión; por ejemplo, el hierro puro si se enfría desde una temperatura superior a 1536°C (punto de fusión del hierro) y este enfriamiento se hace muy lentamente a 1536°C el líquido (hierro fundido) se transforma en cristales de hierro puro con estructura cúbica centrada en el interior; si se continúa el enfriamiento, a 1398°C los cristales BCC se transforman en FCC y si se continúa enfriando, a 911°C el FCC se transforma en BCC nuevamente. Este fenómeno según el cual por variación de temperatura puede cambiar la estructura de la sustancia se conoce como *alotropía* y cada uno de los estados o estructuras cristalinas se conocen como *estados alotrópicos* de dicha sustancia. Este fenómeno se conoce también como *polimorfía*.

En la práctica los metales difícilmente se consiguen en estado puro y además, en la mayor parte de los usos a los que se destinan interesa que intervenga en la composición de la pieza metálica además del metal base otros elementos, por ejemplo el acero común es una mezcla de hierro con C en el que además por no poder evitarlo al fabricarlo van a existir otros elementos que en alguna ocasiones incluso perjudican sus propiedades como pueden ser el azufre y el fósforo. Estas mezclas de metal con otros elementos, metálicos o no, se conocen como *aleaciones* (el metal cuando se fabrica en estado lo mas puro posible y se utiliza de esta forma, si contiene pequeños porcentajes, del orden de décimas por ciento o menos, de sustancias extrañas no deseables no se conceptúa como aleación sino como metal con un cierto contenido en impurezas).

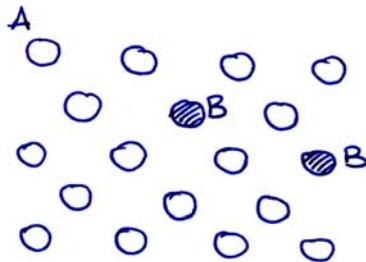
Las aleaciones se fabrican generalmente mezclando los componentes en estado líquido y con una solidificación posterior. Cuando se produce esta solidificación de mezclas, los cristales a los que da lugar pueden ser de distinto tipo. Según el tipo de cristales que se produzcan se habla de:

- Soluciones sólidas
- Compuestos ínter metálicos
- Fases ínter metálicas

Se dice que un determinado cristal es una *solución sólida* de B en A cuando los átomos de B se incorporan a la red cristalina de A sin provocar un cambio de estructura, si bien en general van a provocar unas ciertas deformaciones en la red.

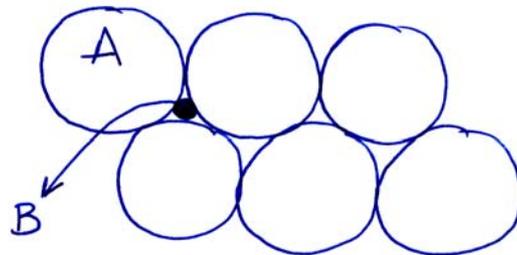
Las soluciones sólidas pueden ser de dos tipos:

- + Sustitucionales
- + Intersticiales



En las soluciones sólidas sustitucionales los átomos de B se colocan sustituyendo algunos átomos de A en la red, tal y como se representa en la figura de la izquierda.

Las soluciones sólidas intersticiales son aquellas en las que los átomos de B se colocan en posiciones huecas (no en vacantes) dejadas entre los átomos de A en la red.



Las soluciones sólidas intersticiales sólo se producen cuando el soluto B tiene un radio atómico muy pequeño. Los átomos que se colocan en los intersticios de la red suelen ser del tipo H, N, C,...

La solubilidad de B en A puede ser total o parcial.

La solubilidad total sólo puede darse en el caso de soluciones sólidas sustitucionales y significa que para cualquier % de B (desde 0% hasta el 100%) los átomos de B se ubican sustitucionalmente en la red de A. La primera condición de solubilidad total es que A y B cristalicen según la misma red.

Para que se produzca solubilidad total tienen que darse cuatro condiciones que se conocen como la Regla de Hume-Rothery:

- 1) *Factor de Tamaño*: diferencia de radios iónicos de A y B grandes supone una limitación en la solubilidad, es decir, el porcentaje de la diferencia relativa de radios iónicos debe ser pequeño:

$$\frac{R_A - R_B}{R_B} \cdot 100$$

Por encima del 15% la solubilidad es muy limitada.

- 2) *Factor Estructura Cristalina*: si A y B poseen el mismo tipo de estructura cristalina se facilita la solubilidad entre ellos.
- 3) *Factor Electronegatividad*: cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividades de A y B, menor es la solubilidad.
- 4) *Factor Valencia*: Cuanto más distintas sean las valencias de A y B menor es la solubilidad.

Estas condiciones sólo expresan la influencia de distintos factores sobre la solubilidad en estado sólido.

Cuando en la red de A sólo se puede disolver hasta, por ejemplo, un 10% de B a una temperatura dada, si hay más de 10% de B, bien se forman además de la solución sólida de B en A otros tipos de cristales (cristales diferentes se forman en distintos granos) o bien se pueden formar otros tipos de estructuras cristalinas sin que aparezca la correspondiente al metal A y, por tanto, sin que aparezca la solución sólida de B en A.

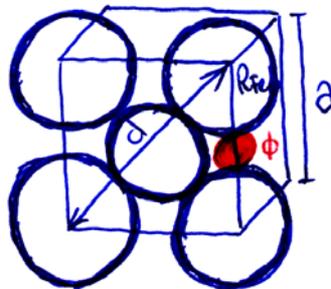
La solubilidad sólida intersticial está limitada por el hecho de que se pueden ir rellenando los huecos dejados por los átomos de A y cuando estos se completan, si se añade más B daría lugar a la deformación de la red de A hasta producir un cambio en ésta.

Con frecuencia los elementos que se disuelven intersticialmente no tienen un tamaño lo suficientemente pequeño como para encajarse en los huecos dejados por los átomos de A, por lo que ya su introducción provoca una cierta deformación en la red. Existen, por tanto, muchas soluciones sólidas intersticiales en las que el soluto es de lo que teóricamente cabe, pero cuanto mayor sea menor es la solubilidad en dicha red.

Problema

El radio atómico del Fe es de 1,29 Å. el radio atómico del C es 0,75 Å. Determinar el tamaño del elemento intersticial que cabe sin alterar la red en el caso del Fe α (BCC) y del Fe γ (FCC) y deducir cómo puede influir esto en la solubilidad del C en Fe siendo el C intersticial.

FCC

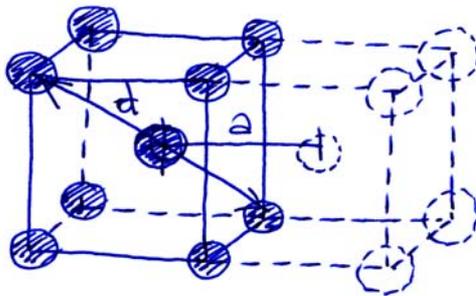


En la diagonal $\rightarrow d = a\sqrt{2} = 4R_{Fe}$
 arista $\rightarrow a = 2R_{Fe} + \phi$
 como $a = \frac{4 \cdot R_{Fe}}{\sqrt{2}}$ ↖ diámetro del intersticio

$$\frac{4 \cdot R_{Fe}}{\sqrt{2}} = 2R_{Fe} + \phi \Rightarrow \phi = \frac{4 \cdot R_{Fe}}{\sqrt{2}} - 2R_{Fe}$$

$\phi = 0,40 \text{ \AA}$

BCC (sin pegar los átomos entre sí)



Diagonal cubo $\rightarrow d = a\sqrt{3} = 4R_{Fe}$
 El máximo intersticio está centrado en las caras.
 La distancia entre dos átomos centrales es a.

Luego: $a = 2R_{Fe} + \phi$

De forma que: $\phi = a - 2R_{Fe} = \frac{4R_{Fe}}{\sqrt{3}} - 2R_{Fe}$

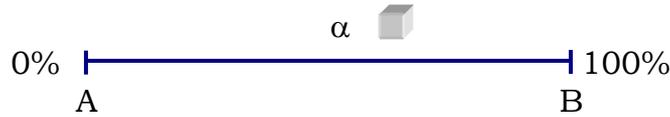
$\phi = 0,40 \text{ \AA}$

En la BCC el intersticio es menor que en FCC ($0,40 \text{ \AA} < 1,06 \text{ \AA}$), por tanto la solubilidad sólida intersticial del Fe BCC es mucho menor que la del Fe FCC.

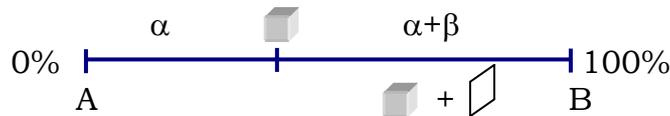
El Fe BCC sólo admite hasta 0,10% de C, mientras que el Fe FCC admite hasta el 2% de C.

Cuando la solubilidad de B en A es parcial puede suceder que A también se disuelva en B parcialmente, que no se disuelva e incluso que A y B en ciertas proporciones o dentro de un rango de concentraciones den lugar a un tipo de estructura cristalina distinta de A y B.

Se considera los casos esquematizando las posibles situaciones, representando sobre un segmento rectilíneo las posibles mezclas de A y B desde 0 hasta 100%. Si se produce la solubilidad total de B en A, cualquier mezcla, sea cual sea el %, presenta la misma estructura cristalina.



Si la solubilidad es parcial, B es soluble en A hasta un X%, desde 0 a X%. De B existe una única estructura cristalina y para % mayores de X pueden existir distintas situaciones dependiendo de cómo cristalicen los distintos contenidos de B.

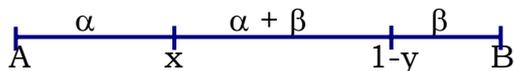


Las soluciones sólidas de B en A o de A en B se representan por letras griegas, en el caso de solubilidad parcial (hasta X%) se pueden dar los siguientes casos:

- A es totalmente insoluble en B y no se forma ninguna estructura cristalina distinta de la de α o la de B sea cual sea la composición de la aleación (%B).

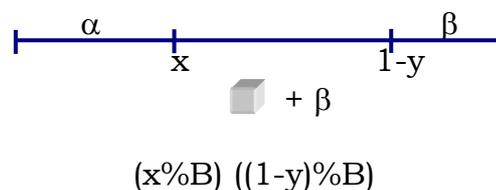
Para este caso cualquier aleación con más de X% estará formada por cristales α saturados en B (X% de B) y cristales B. Estos dos tipos de cristales no se mezclan a nivel atómico sino que cada uno cristaliza en granos independientes del otro, de forma que si se observa la aleación al microscopio habrá granos de dos tipos, uno de ellos sólo con cristal α y los otros con cristales B. Esta separación de cristales puede presentar una morfología más o menos variada; por ejemplo, hay un tipo de estructura (la EUTECTOIDE) donde los cristales de un tipo parecen como laminillas paralelas unas a otras muy pegadas entre sí y sobre una matriz del otro tipo de cristal.

- B disuelve a A hasta un Y% de A.

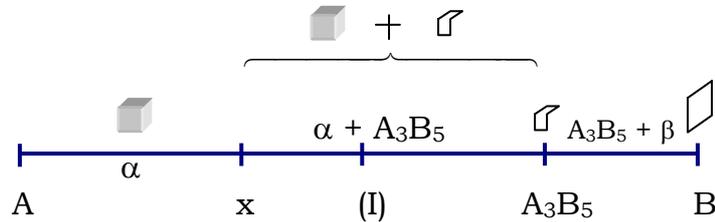


Aleaciones con más de X% de B más Y% de A presentan cristales $\alpha + \beta$, es decir, granos de los dos tipos, de los cuales en el equilibrio, α está saturado en B y β está saturado en A.

En algunas aleaciones puede presentarse una estructura cristalina distinta de las de A y de B (α y β) para ciertos contenidos de A y de B; la situación es análoga a si en un reactor se provoca la



reacción de Cl y Na para formar NaCl; éste sólo se formará con un 50 % atómico de Cl y un 50% atómico de Na, de forma que si reaccionan 3 átomos de Cl y 5 de Na se formarán 3 moléculas de NaCl, quedando libres 2 de Na, y si fueran 5 de Cl y 3 de Na se producirían 3 moléculas de NaCl y 2 de Cl libres.



En el esquema anterior se ha representado la situación en que B es soluble en A hasta $x\%$ dando lugar a la solución sólida α ; 3 átomos de A se combinan con 5 de B dando lugar a un tipo de cristal distinto de α y de B. A es totalmente insoluble en B. En este caso las posibles aleaciones de A y B son las siguientes: para menos de $x\%$ de B es una aleación monofásica α , entre x y m habrá $\alpha + A_3B_5$; habrá dos tipos de grano:

En (I): $\alpha(x) + A_3B_5(m)$

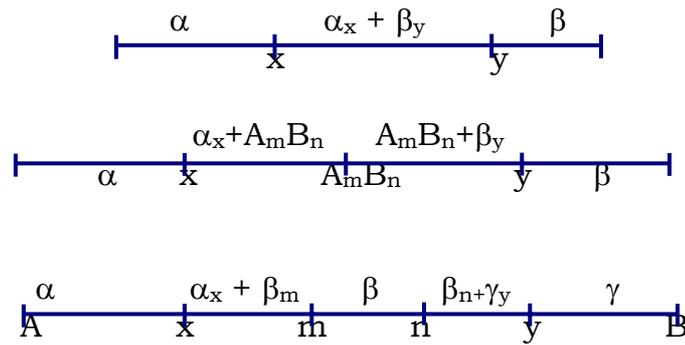
Estas estructuras cristalinas distintas de A y B y que se produce para una única composición de A y de B (en el ejemplo: para 3 de A por 5 de B) se conocen como compuestos intermetálicos y se representan mediante una fórmula similar a la de los compuestos químicos. Para aleaciones cuyo porcentaje en B está comprendido en un $y\%$, la estructura será bifásica, formada por granos de tipo A_3B_5 y granos de tipo B.

En algunas aleaciones aparece una estructura cristalina distinta de A y B en forma similar al caso anterior con el compuesto intermetálico pero no para una composición única de A y de B, sino dentro de un rango de concentraciones de A y de B. En el esquema supondría que para un rango de concentraciones desde m hasta n se forman cristales de este tipo. Como en este caso este tipo de cristales no responde a una relación única de átomos de A y de B no se plantea como fórmula química, y tampoco se puede considerar como un compuesto, puesto que de serlo lo sería admitiendo solubilidad de A o de B en el compuesto.

Este tipo de estructuras que corresponden a redes distintas de A y de B y dentro de un rango continuo de concentraciones reconocen como fases intermetálicas y se representan por letras griegas de forma análoga.

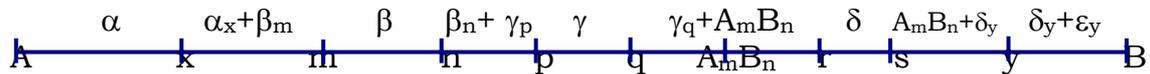
En $\alpha + \beta$, β está saturado en A y α en B

Situaciones similares se plantean para la solubilidad parcial de B en A y de A en B.



En este último caso se representa un sistema a una temperatura tal que se produce una solubilidad parcial de B en A hasta $x\%$; fase intermetálica β cuya existencia está entre “m” y “n”, y solubilidad parcial de A en B hasta un $y\%$ de B.

Hay aleaciones que presentan varios compuestos y fases intermetálica:



Diagramas de equilibrio

En un sistema se denomina *fase* a cada una de las partes homogéneas diferentes al resto y mecánicamente separable de los demás. Por ejemplo, 2 líquidos inmiscibles constituyen dos fases; un gas, por ejemplo, el aire, aunque contenga oxígeno y nitrógeno sin combinar constituye una sola fase; dos líquidos miscibles constituyen una sola fase; un sólido formado por dos tipos de cristales diferentes está constituido por dos fases.

Se conoce como *componentes* del sistema al mínimo número de sustancias químicas que en equilibrio definen al sistema. Por ejemplo, el carbonato cálcico se descompone en CO_2 y CaO , existiendo un equilibrio entre estas tres sustancias de forma que a una temperatura dada, al definir el sistema mediante la existencia de, por ejemplo, carbonato y óxido, la presencia de CO_2 (en equilibrio) queda determinada sin necesidad de mencionarla y su concentración, si se conoce la del carbonato y la del óxido, también queda conocida; por tanto, en este sistema aunque existen 3 compuestos químicos, el número de componentes es de 2. En el caso de las aleaciones metálicas, se considerará como componentes el número de elementos que intervienen en ella.

Se conocen como *grados de libertad* de un sistema al mínimo número de variables de estado que determinan el estado del sistema en equilibrio. Por ejemplo, para un gas ideal, conocidas la presión y la temperatura, el volumen molar ya está predeterminado por estos valores; este gas ideal dispone de 2 grados de libertad. Si es una mezcla de 2 gases ideales, además de la presión y la temperatura (que es común para ambos) para que el estado del sistema quede determinado es necesario conocer la concentración de uno de los dos gases de la mezcla (100% - x). Si son tres gases se necesitaría conocer la concentración de dos de ellos.

El n° de fases existentes en un sistema se representa por **F**.

El n° de grados de libertad se representa por **L**.

El n° de componentes se representa por **C**.

Se demuestra fácilmente que:

$$F + L = C + 2$$

REGLA DE LAS FASES

A continuación, se aplicará en varios casos:

- Considérese un metal puro en estado líquido (por encima de la temperatura de fusión): en ese momento $F = 1$, $C = 1$.

Para el caso del estudio de las aleaciones, generalmente se tiene en cuenta que tanto en su fabricación como en su utilización, la presión se mantiene a un valor constante, con lo cual a una de las posibles variables (uno de los posibles grados de libertad). Se fija y por tanto el número de variables será $L-1$; en esas condiciones, la regla de las fases queda:

$$F + (L - 1) = C + 2 - 1 = C + 1$$

que frecuentemente se representa como:

$$\boxed{F + L' = C + 1}$$

igualdad que se conoce como REGLA DE LAS FASES CONDENSADAS

Volviendo al caso del metal en estado líquido, y aplicando a este caso a presión constante la regla de las fases condensadas:

$$\begin{aligned} F + L' &= C + 1 \\ 1 + L' &= 1 + 1 \rightarrow L' = 2 - 1 = 1 \end{aligned}$$

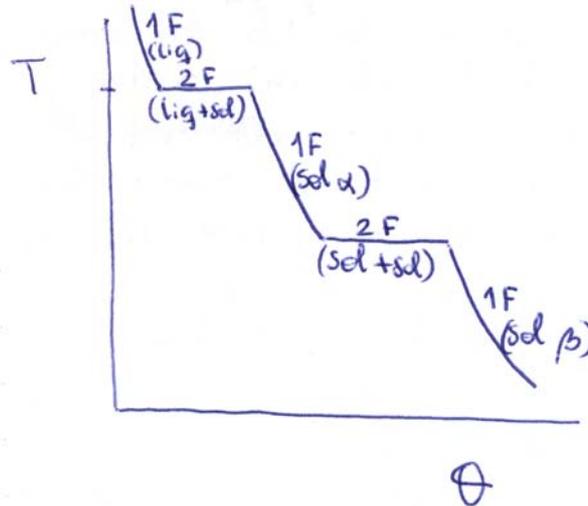
el número de grados de libertad en este caso es de 1. Esto quiere decir que ese metal en estado líquido puede variar algunos parámetros que lo definen sin cambiar el número de fases; por ejemplo puede cambiar su temperatura. A la temperatura de solidificación el líquido comienza a nuclear cristales, mientras sucede la transformación de líquido en sólido, es decir, mientras se van formando los granos cristalinos a partir del líquido en el equilibrio existen 2 fases: líquido y sólido, por tanto, $F=2$. El número de componentes sigue siendo 1 (es un único metal); aplicando la regla de las fases condensadas:

$$\begin{aligned} 2 + L' &= 1 + 1 \\ L' &= 0 \end{aligned}$$

A presión constante, el número de grados de libertad, mientras solidifica o cambia de estado, es cero; esto quiere decir que a la temperatura de solidificación el metal no puede bajar o subir de temperatura en equilibrio hasta que todo él se haya transformado en sólido en el primer caso y en líquido en el segundo (hasta que las dos fases se transforman en una). Por ejemplo, el agua a presión atmosférica si se va disminuyendo su temperatura (quitando calor) se observa que el descenso de temperatura en agua líquida es más o menos lineal hasta de 0°C y a partir de dicha temperatura, aunque se siga extrayendo calor, se mantienen los 0°C hasta que toda el agua se transforme en hielo.

Si se representa gráficamente la velocidad de enfriamiento del metal puro, se observa que inicialmente la curva presentará una pendiente que depende del calor específico del metal en estado líquido, de la masa del metal enfriada y de la velocidad con que se extraiga el calor

$\left(\frac{-Q}{t} = m \cdot c \cdot \frac{\Delta T}{t}\right)$. Al llegar a la temperatura de solidificación del metal se producen 2 fases, el número de grados de libertad es cero y la temperatura se mantiene constante hasta que todo el metal solidifica.



Si el metal presenta un cambio alotrópico, es decir, si a partir de una temperatura se produce una transformación de estructura FCC a BCC (como le sucede, por ejemplo, al Fe) esas dos estructuras suponen dos fases, y como consecuencia volverán a presentar un tramo horizontal en la curva de enfriamiento.

- Considérese ahora una aleación binaria (2 componentes)

Se hace el mismo planteamiento y se observa lo siguiente: enfriando desde el estado fundido (estado líquido) si los dos metales o el metal y metaloide que se alean son miscibles en estado líquido habrá una única fase: el líquido. La aplicación de la regla de la palanca de las fases condensadas para este caso será:

$$\begin{aligned}
 F + L' &= C + 1 \\
 F &= 1 \\
 C &= 2 \\
 1 + L' &= 2 + 1 \rightarrow L' = 2
 \end{aligned}$$

Hay 2 grados de libertad, esto quiere decir que la aleación puede variar 2 de sus posibles magnitudes sin variar su estado. Por ejemplo la concentración (se puede añadir más o menos % de B y continúa presentando una única fase) y la temperatura.

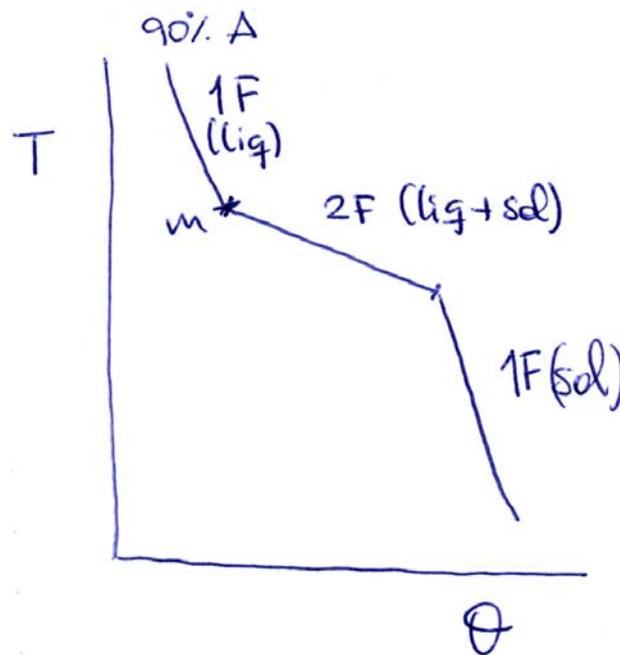
Si se representa el enfriamiento corresponderá a un tramo vertical hasta el punto A.

A la temperatura correspondiente al punto m, el líquido empieza a solidificar, precipitan unos cristales que estarán saturados, por ejemplo, en B y quedará líquido saturado en A. Cuando se produce la

solidificación el número de fases es 2 (L+S), las componentes siguen siendo 2 (metal y metaloide) y la aplicación de la regla de las fases condensadas:

$$\begin{aligned}
 F + L' &= C + 1 \\
 F &= 2 \\
 C &= 2 \\
 2 + L' &= 2 + 1 \rightarrow L' = 1
 \end{aligned}$$

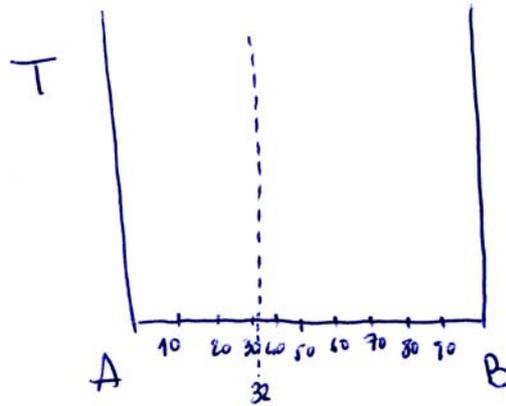
Esto quiere decir que en una aleación binaria, excepto para metales puros o para compuestos intermetálicos con puntos de fusión congruente (aquellos que no funden, sino que se disocian) y unas aleaciones que se conocen como eutécticas, todas las demás solidifican disponiendo de 1 grado de libertad, la temperatura; de forma que si se extrae calor a partir del punto "m" la temperatura sigue descendiendo pero la curva representativa del enfriamiento disminuye la inclinación de su pendiente como consecuencia de que cuando el líquido se va transformando en sólido va desprendiendo calor. Si como consecuencia de este enfriamiento se produce solidificación según una única fase, al final del tramo correspondiente a la solidificación habrá un único sólido, por lo que vuelve a haber a partir de ahí 2 grados de libertad al ser una única fase y la curva de enfriamiento se verticaliza nuevamente.



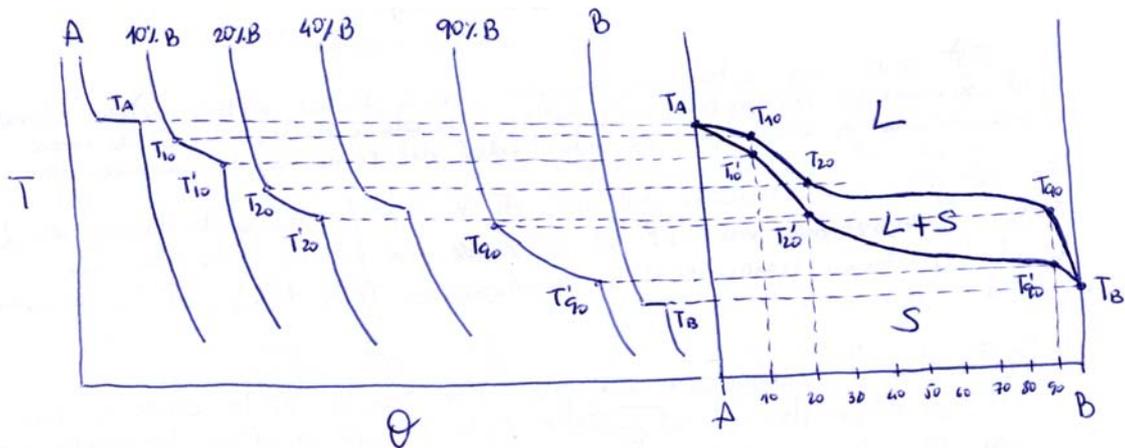
En la curva de enfriamiento, un tramo que suponga un cambio de pendiente que hace más horizontal a la curva, supone un aumento en el número de fases; y un tramo que verticalice la curva supone una disminución en el número de fases.

Los **diagramas de equilibrio** de aleaciones son representaciones que indican las fases existentes a cada temperatura para distintos grados de concentración de la aleación. Si se trata de una aleación binaria, en las

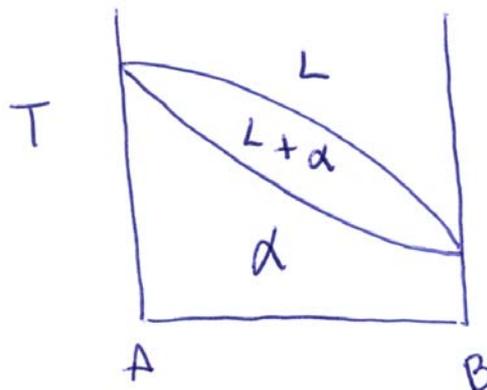
abscisas se representa la concentración de forma que la vertical que pasa por la abscisa 32 va a representar los distintos estados a los que se encuentra una aleación con 32% de B para las distintas temperaturas (eje de ordenadas). Los diagramas de equilibrio se construyen mediante análisis térmico observando el enfriamiento de las distintas aleaciones de A y B desde el estado líquido.

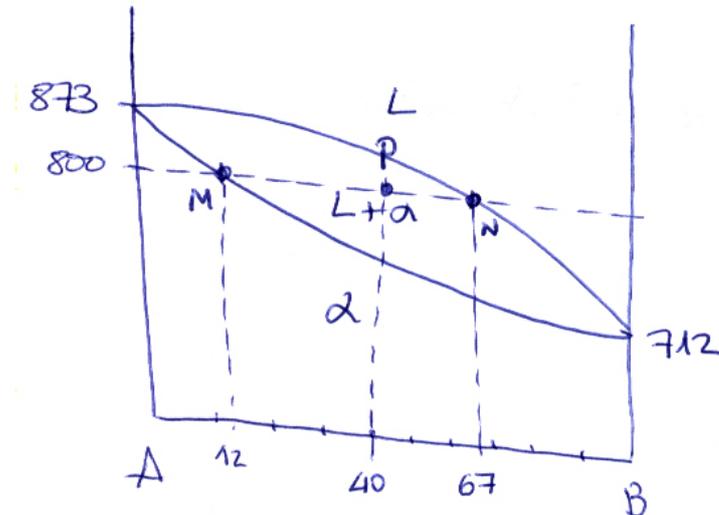


Considérense las siguientes curvas de enfriamiento para un diagrama muy simple:

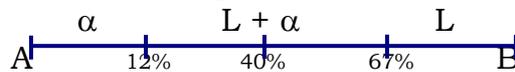


Normalmente los diagramas de equilibrio son del tipo:





Si se traza una isoterma a la temperatura de 800°C, se observa que:



hasta el 12% de B hay α exclusivamente, desde el 12% hasta el 67% hay $\alpha + L$ y desde el 67% hasta el 100% solo existe líquido (L)

Un sistema que en equilibrio esté constituido por 2 fases, éstas están saturadas del elemento (componente) tal que la aleación (sistema) es más concentrado que el límite de solubilidad del componente en esa fase.

Por ejemplo, para una aleación del 49% de B, α tiene a la temperatura de 800°C menos B del 40% (α estará saturada en B) y el líquido tiene menos A que la aleación (60% de A), el líquido se satura en A.

Generalmente estos % se representan en peso. Por tanto si la aleación con el 40% de B se lleva hasta 800°C (punto P), va a estar formada por α con 12% de B (punto M) y líquido con el 67% de B (punto N), es decir, con las concentraciones correspondientes a la intersección de la isoterma (horizontal de 800°C) con las curvas límite de la solubilidad de las fases participantes.

Supóngase que se disponen de 100kg de la aleación con 40% de B. A la temperatura de 800°C habrá m_L de líquido y m_α de sólido ($m_L + m_\alpha = 100$). De B habrá los kilos que existen en la fase sólida más los kilos que existen en la fase líquida; y en total serán igual a 40 al ser una aleación de 100kg con 40% de B.

B en el líquido: $m_L \cdot x_L = m_L \cdot \frac{67}{100}$ $x_L \equiv$ conc. del líquido

B en el sólido: $m_\alpha \cdot x_\alpha = m_\alpha \cdot \frac{12}{100}$ $x_\alpha \equiv$ conc. del sólido

B en total: $m \cdot x = 100 \cdot \frac{40}{100}$

Luego: $m_L \cdot x_L + m_\alpha \cdot x_\alpha = m \cdot x$
 $m_L \cdot \frac{67}{100} + m_\alpha \cdot \frac{12}{100} = 100 \cdot \frac{40}{100}$

Se buscará la ley general:

$$\left. \begin{aligned} m_L \cdot x_L + m_\alpha \cdot x_\alpha &= m \cdot x \\ m_L + m_\alpha &= m \\ m_L &= m - m_\alpha \end{aligned} \right\} \begin{aligned} (m - m_\alpha) \cdot x_L + m_\alpha \cdot x_\alpha &= m \cdot x \\ m_\alpha \cdot (x_\alpha - x_L) &= m \cdot (x - x_L) \\ \frac{m_\alpha}{m} &= \frac{x - x_L}{x_\alpha - x_L} = \frac{x_L - x}{x_L - x_\alpha} \end{aligned}$$

$$\boxed{\frac{m_\alpha}{m} = \frac{x_L - x}{x_L - x_\alpha}} \xrightarrow{\%} \boxed{\frac{m_\alpha \cdot 100}{m} = \frac{x_L - x}{x_L - x_\alpha} \cdot 100}$$

Sustituyendo:

$$\frac{m_\alpha}{100} \cdot 100 = \frac{67 - 40}{67 - 12} \cdot 100 = \frac{27}{55} \cdot 100 = 49,09\%$$

$$\boxed{m_\alpha = 49,09\%}$$

Esto quiere decir que a 800°C la aleación del 40% de B tiene:

- 49,09% de fase α con un 12% de B
- 50,91% de fase líquida con un 67% de B

La igualdad:

$$\boxed{\frac{m_\alpha}{m} \cdot 100 = \frac{x_L - x}{x_L - x_\alpha} \cdot 100}$$

se conoce como REGLA DE LA PALANCA:

“En una zona bifásica con fases α y β (en general) una aleación de concentración dada está formada por: fase α , cuya fracción en peso viene dada por el cociente entre la diferencia de concentración de la otra fase y la aleación y la diferencia de concentración entre las 2 fases existentes.”

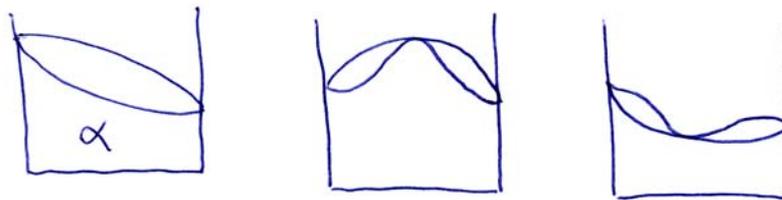
Tal como está planteada la representación gráfica, si se dispone del diagrama de equilibrio a escala, la frase representada por el punto M (en este caso α) viene dada por:

$$\frac{\text{valor del segmento NP}}{\text{valor del segmento NM}} \Rightarrow M = \frac{\overline{NP}}{\overline{NM}}$$

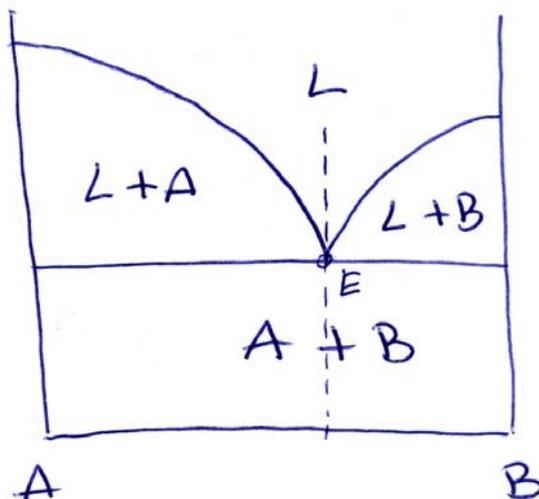
La regla anterior (la de la palanca) también puede expresarse en función del líquido:

$$\frac{m_L}{m} = \frac{x - x_\alpha}{x_L - x_\alpha}$$

Las aleaciones binarias pueden presentarse según estructuras muy diversas. En el caso anterior se ha planteado una aleación que presenta solubilidad sólida total, es decir, B es soluble en A desde 0 hasta 100%. Esto queda reflejado en el diagrama en que en la parte sólida sólo hay una estructura α que va desde 0 hasta 100% de B. Algunas veces pueden presentarse diagramas con máximos o mínimos que rompen aparentemente la regla de las fases:



Existen aleaciones donde A y B son totalmente insolubles en estado sólido; con frecuencia estas aleaciones para una determinada concentración presentan un punto de fusión mínimo e invariante, es decir, se produce la solidificación total y a temperatura constante para una determinada concentración. Este punto se conoce como *EUTÉCTICO* y el se produce la transformación por enfriamiento líquido para dar sólido 1 más sólido 2; reacción que se conoce como *eutéctica*. Los diagramas de estas aleaciones presentan la forma siguiente:



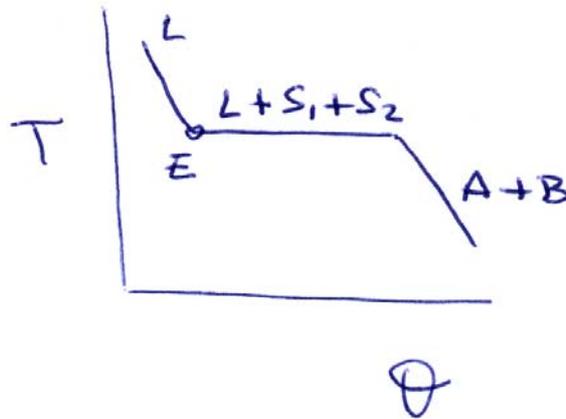
Donde $L \rightarrow S_1 + S_2$

En el punto eutéctico existen tres fases: L, S_1 y S_2 . Aplicando la regla de las fases condensadas:

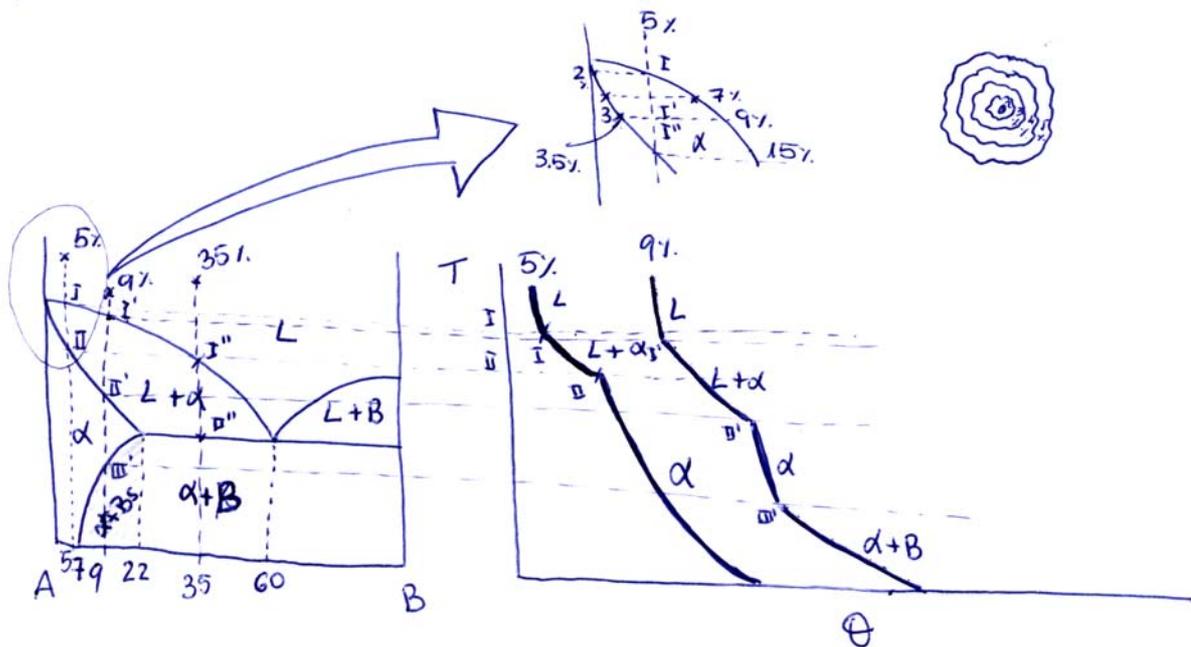
$$F + L' = C + 1; \quad 3 + L' = 2 + 1$$

$$L' = 0$$

El número de grados de libertad para el punto eutéctico es cero, esto quiere decir que para la curva de enfriamiento, la reacción eutéctica presenta un tramo horizontal:



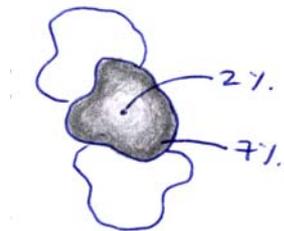
Representando el diagrama con % en B (es decir, el elemento B a la derecha) las aleaciones situadas a la izquierda del punto eutéctico (menor % de B que el eutéctico) se conocen como hipoeutécticas.



Estudiamos una aleación que tiene un 5% de B: por encima de I sólo existe líquido, de I a II la curva se horizontaliza y hay un cambio de pendiente.

Cuando la aleación del 5% llega al punto I empiezan a precipitar cristales α con concentración 2% de B; al descender la temperatura hasta el punto I', además de los cristales con 2% que se han formado, el resto del líquido precipita en cristales de 3% de B quedando líquido con 7% de B. Los cristales iniciales con 2% de B pueden constituir núcleos

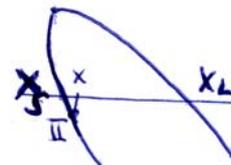
sobre los que van creciendo los cristales a medida que el líquido va precipitando sólido. Si se continúa enfriando, en el punto I'', la precipitación es de sólido con 3,5% y líquido con 9%; este sólido del 3,5% puede envolver a los cristales anteriores. Como consecuencia de esto, los cristales sólidos que se forman pueden estar constituidos por una concentración variable de B que va aumentando desde el interior hacia el exterior. Si la temperatura de precipitación (intervalo I-II) es muy alta el enfriamiento se hace suficientemente lento, en el interior del grano y debido al gradiente de concentración de B existente se produce un fenómeno de difusión que tiende que homogeneizar todo el grano, de forma que al final se producirá un grano homogéneo de concentración 5% en B. En caso de no darse las circunstancias que permitan la homogeneización no se produce el reparto por igual de B en todo el grano, quedando el interior del grano con menor concentración de B que en las partes más externas.



Al llegar al punto II, aplicando la regla de la palanca, un infinitésimo por encima de esa temperatura, la cantidad de líquido existente es:

$$\%L = \frac{x - x_s}{x_L - x_s} \cdot 100$$

donde $x - x_s$ es muy pequeño

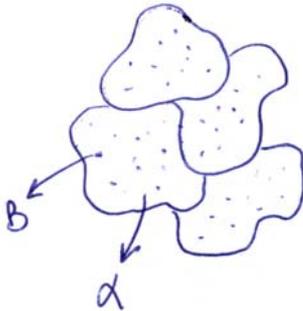


A medida que la temperatura se acerca a II, el % del líquido tiende a cero y, por tanto, en este tramo el líquido sigue solidificando en cristales α hasta que se agota. Por debajo del punto II aparece una única fase α hasta la temperatura ambiente (eje de abscisas).

Si se considera una aleación con 9% de B la solidificación transcurre en forma idéntica hasta alcanzar la temperatura correspondiente al punto III'; a esta temperatura α está saturado en B y al seguir enfriando se produce la sobresaturación, lo que implica una precipitación de cristales de B a partir de cristales sólidos α . Esta precipitación de un sólido a partir de otro se conoce como precipitación secundaria.

Generalmente estas precipitaciones secundarias dan lugar a partículas muy finas (de muy pequeño tamaño de B) "incrustadas" en el seno de los granos de α (partículas de B dispersas en un matriz α).

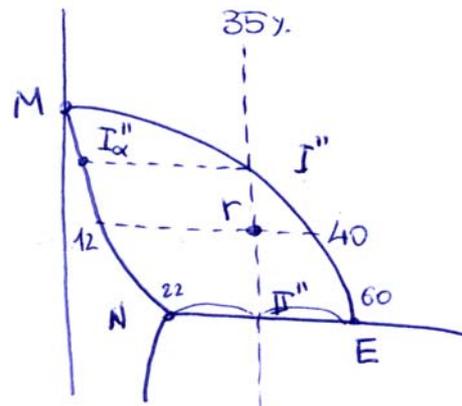
Metalográficamente presentan una apariencia de granos α con pequeños de B distribuidos bien en todo el grano o concentrándose en los bordes de grano.



Este tipo de estructura de fase dispersa es importante desde el punto de vista de las propiedades mecánicas porque en comparación con los granos α puros suelen presentar mayor resistencia a la tracción (resistencia que opone el material a ser deformado y roto por cargas mecánicas o fuerzas de estiramiento)

De forma que si se representa la curva de enfriamiento de la aleación del 9%, cualquier aleación entre el 7 - 22% del diagrama planteado, a temperatura ambiente, presentará una estructura $\alpha+B_{(s)}$ (subíndice de secundario) que por calentamiento se puede transformar en una estructura monofásica α , generalmente, más blanda y plástica (se puede deformar más fácilmente) que $\alpha+B_{(s)}$, característica que se usa para dar forma a piezas fabricadas con este tipo de aleaciones. Este se hace de la siguiente forma: se calienta la zona α dándole forma (con mayor facilidad que si estuvieran en forma $\alpha+B$) y posteriormente se deja enfriar hasta alcanzar la forma $\alpha+B$.

Aleaciones entre el 22 - 60%: Para aleaciones del 35%, el líquido empieza a precipitar cristales α a partir del punto I''; a medida que desciende la temperatura va aumentando la cantidad de líquido de forma a mediada que la temperatura es más baja, el sólido formado va a variar su concentración desde I_{α}'' hasta N; y el líquido desde I'' hasta E. a una temperatura intermedia entre I'' y II'', la dada por el punto r, habrá líquido con 40% de B y α con 12% de B.



El % de líquido y sólido serán:

$$\%L = \frac{35 - 12}{40 - 12} \cdot 100$$

$$\%L = \frac{40 - 35}{40 - 12} \cdot 100$$

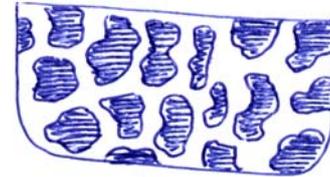
Al llegar a la temperatura II'' un infinitésimo antes se tendrá líquido con 60% de B y sólido (α) con 22% de B siendo sus porcentajes:

$$L_{60\%B} : \%L = \frac{35 - 22}{60 - 22} \cdot 100$$

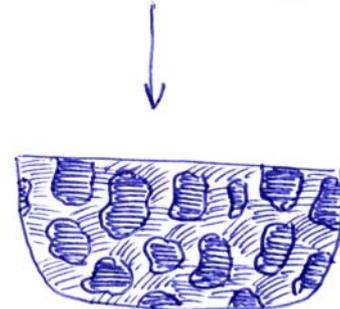
$$\alpha_{22\%B} : \%L = \frac{60 - 35}{60 - 22} \cdot 100$$

Un infinitésimo por debajo de esta temperatura sólo hay $\alpha+B$, por tanto, a esta temperatura todo el líquido que quedaba se transforma en 2 sólidos α y B; ésta es la transformación eutéctica.

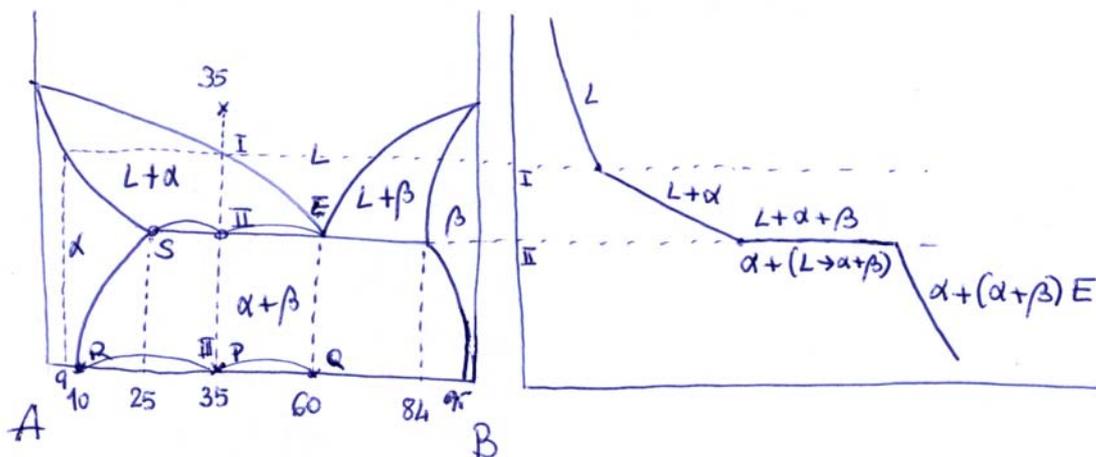
La estructura del material antes de producirse la transformación está formada por granos de α y líquido.



Al transformarse el líquido en eutéctico, la nueva estructura queda constituida por granos de α rodeados de una estructura dispersa de pequeños cristales de α y B en forma de fase dispersa de uno y otro.



Otro tipo: diagrama en el que B es parcialmente soluble en A dando una solución sólida α y A es parcialmente soluble en B dando una solución sólida β :



CURVA DE ENFRIAMIENTO:

Por encima del punto I sólo existe fase líquida; por debajo del punto I el líquido empieza a precipitar cristales α , estos cristales tienen una concentración de 9% de B y a medida que va bajando la temperatura da progresando la precipitación de cristales α cuya concentración va variando de I a II desde 9% de B hasta 25% de B; simultáneamente, el líquido va variando de I a II desde 35 hasta 60% de B; al existir 2 fases la pendiente de la curva se horizontaliza. Justo en el punto II habrá en equilibrio una cierta cantidad de líquido y cristales α ; en ese punto el

líquido se transforma isotérmicamente (a temperatura constante) en $\alpha + \beta$ (estructura eutéctica), de forma que mientras se produce esta transformación existen tres fases: líquido que se va transformando, α y β ; con 3 fases según la regla de las fases para un sistema de 2 componentes:

$$\begin{aligned} F + L' &= C + 1 \\ 3 + L' &= 2 + 1 \\ L' &= 0 \end{aligned}$$

Es decir, no existe ninguna posibilidad de variación de parámetros que definen el sistema mientras haya tres fases en equilibrio.

Terminada la transformación del líquido en 2 sólidos, el sistema queda con dos fases α y β (por debajo del punto II), las cuales presentan la siguiente estructura: cristales α primarios (los formados inicialmente) y eutéctico, constituido por α y β .

Desde II hasta la temperatura ambiente, si bien no hay cambio de fases éstas sufren alteraciones porque a la temperatura II, la fase α (tanto la primaria como la eutéctica) tiene un 25% de B; a medida que va bajando la temperatura la solubilidad de B en α disminuye de 25 a 10% y va precipitando β . Análogamente β a la temperatura II tiene 84% de B y al bajar hasta temperatura ambiente va disminuyendo la solubilidad de A en β pasando de 84% a 95% de B (de 16 a 5% de A) y dando lugar a precipitación α .



Como consecuencia de esto, los cristales α primarios dan lugar a cristales α más cristales β secundarios, y además a α y β eutécticos les sucede lo mismo pero si alguna micropartícula del eutéctico da lugar a precipitación de partículas de otra fase, la estructura del eutéctico no queda modificado, de forma que si el eutéctico cuantitativamente no es lo mismo a la temperatura II que a la temperatura ambiente y, por tanto, entenderemos que esa estructura a temperatura ambiente no es el eutéctico sino un eutéctico modificado; al no cambiar su estructura, sus propiedades son esencialmente las mismas de forma que generalmente lo que interesa determinar y observar es la existencia de fases primarias (cualitativa y cuantitativamente), la existencia de fases secundarias y la existencia de eutéctico modificado o no.



La regla de la palanca sólo es aplicable entre fases; en estructuras no monofásicas (como es el eutéctico) no se puede aplicar, pero si puede determinar en función de la fase que la produce, así para saber que cantidad de eutéctico tiene la aleación con 35% a temperatura ambiente no se puede aplicar la regla de la palanca a temperatura ambiente

(entre P, Q, R → eutéctico y α) porque el eutéctico se forma a la temperatura II y por debajo de II sólo se modifica pero no se produce más eutéctico ni desaparece a menos que existan más transformaciones de fases a temperaturas más bajas. De forma que la cantidad de eutéctico que se produce es la que corresponde al líquido que se transforma en el eutéctico a la temperatura II y que se determina aplicando la regla de la palanca entre los puntos E, II y S. El resultado obtenido es distinto que si se aplica entre los puntos P, Q y R.

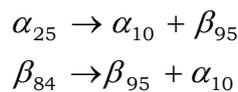
En el punto II se produce la transformación eutéctica. El % en dicho punto:

$$II \left\{ \begin{array}{l} \%L = \frac{35 - 25}{60 - 25} \cdot 100 = 28,57\% \\ \% \alpha_{25} = \frac{60 - 35}{60 - 25} \cdot 100 = 71,43\% \end{array} \right.$$

Se aplica la regla de la palanca por encima de II (entre 60 y 25) porque existen 2 fases.

$E_{(\alpha_{25} + \beta_{84})}$

Se baja a temperatura ambiente (III):

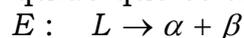


$$III \left\{ \alpha_{25} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \% \alpha_{10} = \frac{95 - 25}{95 - 10} \cdot 100 = 82,35\% \text{ del } 71,43\% \\ \% \beta_{95} = \frac{25 - 10}{95 - 10} \cdot 100 = 17,65 \text{ del } 71,43\% \end{array} \right. \right.$$

$$\begin{array}{l} \text{En la aleación} \\ \left\{ \begin{array}{l} \alpha_{10} = \frac{82,35}{100} \cdot 71,43 = 52,82\% \\ \beta_{95} = \frac{17,65}{100} \cdot 71,43 = 12,61\% \\ E' = 28,57\% \end{array} \right. \\ \hline \text{Total : } 100\% \end{array}$$

↑
Eutéctico modificado

El eutéctico (E) procede del líquido que se transforma en $\alpha + \beta$:



$$\text{en II} \rightarrow 60\% \left\{ \begin{array}{l} \% \beta_{84} = \frac{60 - 25}{84 - 25} \cdot 100 = 59,32\% \text{ del L} \\ \% \alpha_{25} = \frac{84 - 60}{84 - 25} \cdot 100 = 40,68\% \text{ del L} \end{array} \right.$$

$$\text{en III} \left\{ \alpha_{25} \rightarrow \begin{cases} \% \alpha_{10} = \frac{95 - 25}{95 - 10} \cdot 100 = 82,35\% \text{ de } \alpha_{25} \text{ del E} & (*) \\ \% \beta_{95} = \frac{25 - 10}{95 - 10} \cdot 100 = 17,65 \text{ de } \alpha_{25} \text{ del E} & (**) \end{cases}$$

$$\alpha_{10} \text{ del } \alpha_{25} \text{ del E} \rightarrow (*) = \frac{82,35}{100} \cdot \frac{40,68}{100} \cdot \frac{28,57}{100} \cdot 100 = 9,57$$

↖ 100 Kg. de aleación

$$\beta_{95} \text{ del } \alpha_{25} \text{ del E} \rightarrow (**) = \frac{17,65}{100} \cdot \frac{40,68}{100} \cdot \frac{28,57}{100} \cdot 100 = 2,05$$

$$\text{en III} \left\{ \beta_{84} \rightarrow \begin{cases} \% \beta_{95} = \frac{84 - 10}{95 - 10} \cdot 100 = 87,06 \text{ de } \beta_{95} \text{ del E} & (\bullet) \\ \% \alpha_{10} = \frac{95 - 84}{95 - 10} \cdot 100 = 12,94\% \text{ de } \alpha_{10} \text{ del E} & (\bullet\bullet) \end{cases}$$

$$\beta_{95} \text{ del } \beta_{84} \text{ del E} \rightarrow (\bullet) = \frac{87,06}{100} \cdot \frac{59,32}{100} \cdot \frac{28,57}{100} \cdot 100 = 14,75$$

↖ 100 Kg. de aleación

$$\alpha_{10} \text{ del } \beta_{84} \text{ del E} \rightarrow (\bullet\bullet) = \frac{12,94}{100} \cdot \frac{59,32}{100} \cdot \frac{28,57}{100} \cdot 100 = 2,19$$

La aleación tiene:

$$\alpha_{10} \text{ primario} = 58,52\%$$

$$\beta_{95} \text{ secundario} = 12,61\%$$

$$\text{Eutético} = 28,57\% \Rightarrow \begin{cases} \alpha_{10} = 9,57 + 2,19 = 11,76\% \\ \beta_{95} = 2,05 + 14,75 = 16,80\% \end{cases}$$

$$\alpha_{total} = 58,52 + 11,76 = 70,58 \quad (\alpha_{prim} + \alpha_E)$$

$$\beta_{total} = 12,61 + 16,80 = 29,41 \quad (\beta_{sec} + \beta_E)$$

Cuestiones que se pueden plantear

➤ Calcular las fases existentes a temperatura ambiente

$$P \left\{ \begin{cases} \alpha = \frac{95 - 35}{95 - 10} \cdot 100 = 70,59 \\ \beta = \frac{3 - 10}{95 - 10} \cdot 100 = 29,41 \end{cases}$$

- Calcular la estructura:

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{primario}} &= 58,52 \\ \beta_{\text{secundario}} &= 12,61 \\ E_{\text{modificado}} &= 28,57\end{aligned}$$

- Composición del eutéctico a temperatura ambiente

$$28,57 \left\{ \begin{array}{l} 11,76 \alpha_{10} \\ 16,80 \beta_{95} \end{array} \right.$$

$$\% \text{ de } \alpha_{10} \text{ en el } E = \frac{11,76}{28,57} \cdot 100 = 41,16\%$$

$$\% \text{ de } \beta_{95} \text{ en el } E = \frac{16,80}{28,57} \cdot 100 = 58,84\%$$

Aplicando la regla de la palanca:

$$E \left\{ \begin{array}{l} \alpha_{10} = \frac{95 - 60}{95 - 10} \cdot 100 = 41,18\% \\ \beta_{95} = \frac{60 - 10}{95 - 10} \cdot 100 = 58,82\% \end{array} \right.$$

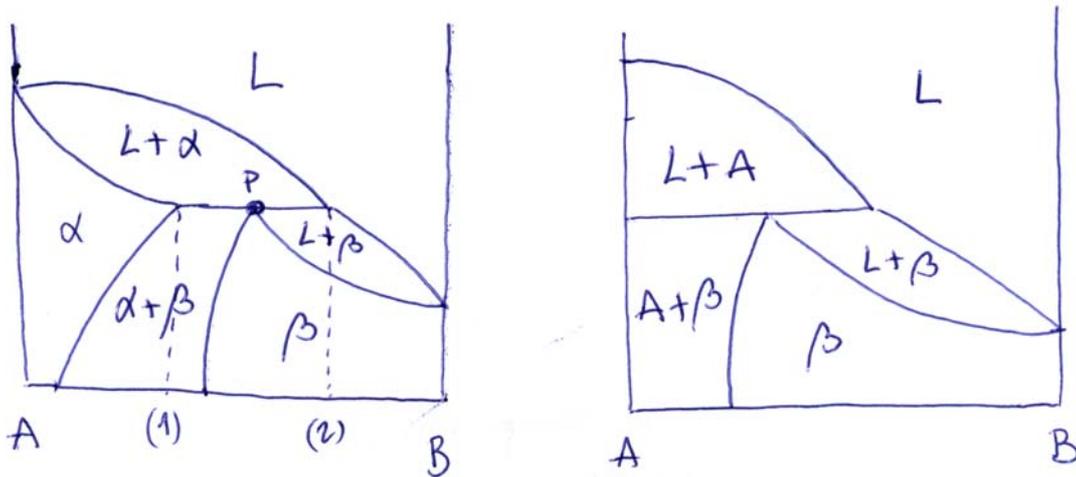
- La fase β del eutéctico de una aleación a temperatura ambiente supone el 16,80% de la aleación. Calcular todo.

$$E \left\{ \begin{array}{l} \% \beta = \frac{60 - 10}{95 - 10} \text{ del } E \\ E \rightarrow \% L_{II} = \frac{x - 25}{60 - 25} \cdot 100 \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \frac{60 - 10}{95 - 10} \cdot \frac{x - 25}{60 - 25} \cdot 100 = 16,80 \end{array} \right.$$

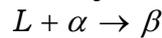
$$x = 35$$

Diagramas con Peritético

En estos sistemas existe un punto singular (invariante) en el que se produce la reacción peritética:



En el punto P se produce (enfriando y a temperatura constante):



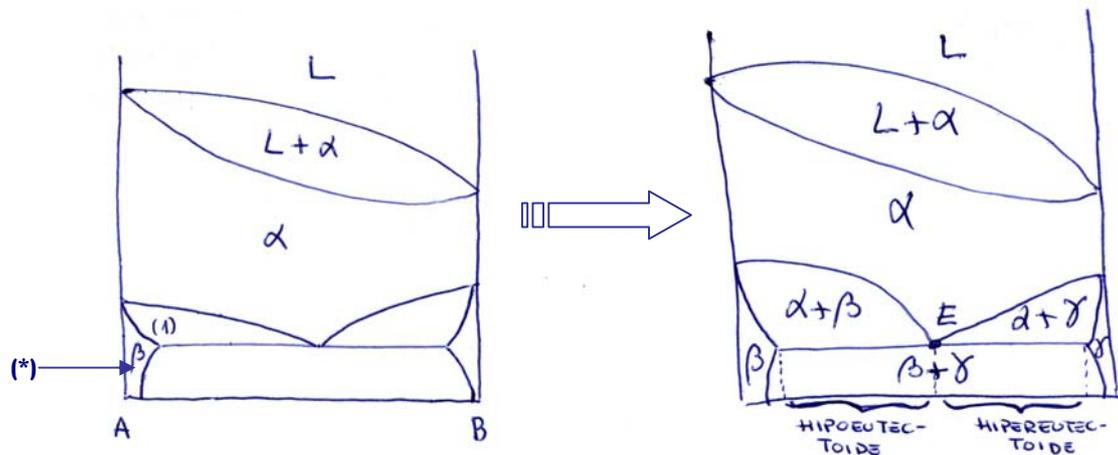
En la reacción peritética se produce un efecto de segregación o falta de homogeneización muy acusado porque por encima del punto P se han formado cristales α de concentración (1) y líquido concentrado (2) muy diferente.

Durante la solidificación el líquido en contacto con la superficie de los cristales α puede formar una “cáscara” de β más concentrada en B de la cuenta quedando en el interior cristal de tipo α o β muy empobrecido.

Muchas aleaciones presentan transformación de fase en estado sólido, es decir, cristalizan según un determinado sistema, manteniendo la estructura cristalina en un cierto rango de temperatura y, a una temperatura o intervalo de temperatura determinado, se transforman en otra estructura cristalina; por ejemplo, en el sistema Fe-C, el Fe cristaliza según la red BCC a 1536°C hasta 1398°C, temperatura a la que sufre una transformación pasando a estructura FCC, estructura que en el Fe puro se mantiene hasta los 911°C, por debajo de los cuales vuelve a adquirir BCC.

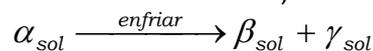
De forma análoga al caso de los diagramas de equilibrio anteriores en los que la zona líquida se delimita por una línea que la separa de la zona líquido + sólido, ésta por otra línea que la separa de la zona sólido y en regiones donde existen 2 fases sólidas líneas que separan éstas de las zonas donde existen cada una de las fases solas.

Cuando se producen las transformaciones en estado sólido aparecerán líneas que delimitan las distintas regiones según las fases existentes en ellas.



Supóngase que en la región (*) existen A + μ (2 fases). En la región (1) que delimita por la derecha con α , estará constituida por α y lo que tenga a su izquierda. A su izquierda se ha supuesto que existen 2 fases A + μ , en este caso en la región (1) habría α + A + μ , pero en un sistema binario la posibilidad de que existan 3 fases sólo es válida para temperatura y concentración constante, es decir, un punto y no una región del diagrama; en estas condiciones, como en la región (1) no pueden existir 3 fases, la zona donde se ha supuesto bifásica (A + μ) debe ser monofásica (β).

Tras completar el diagrama, aparece un punto similar al eutéctico, pero con una reacción desde el estado sólido hacia el estado sólido. Corresponde al punto designado por E, donde enfriando se produce la reacción isoterma (temperatura constante):



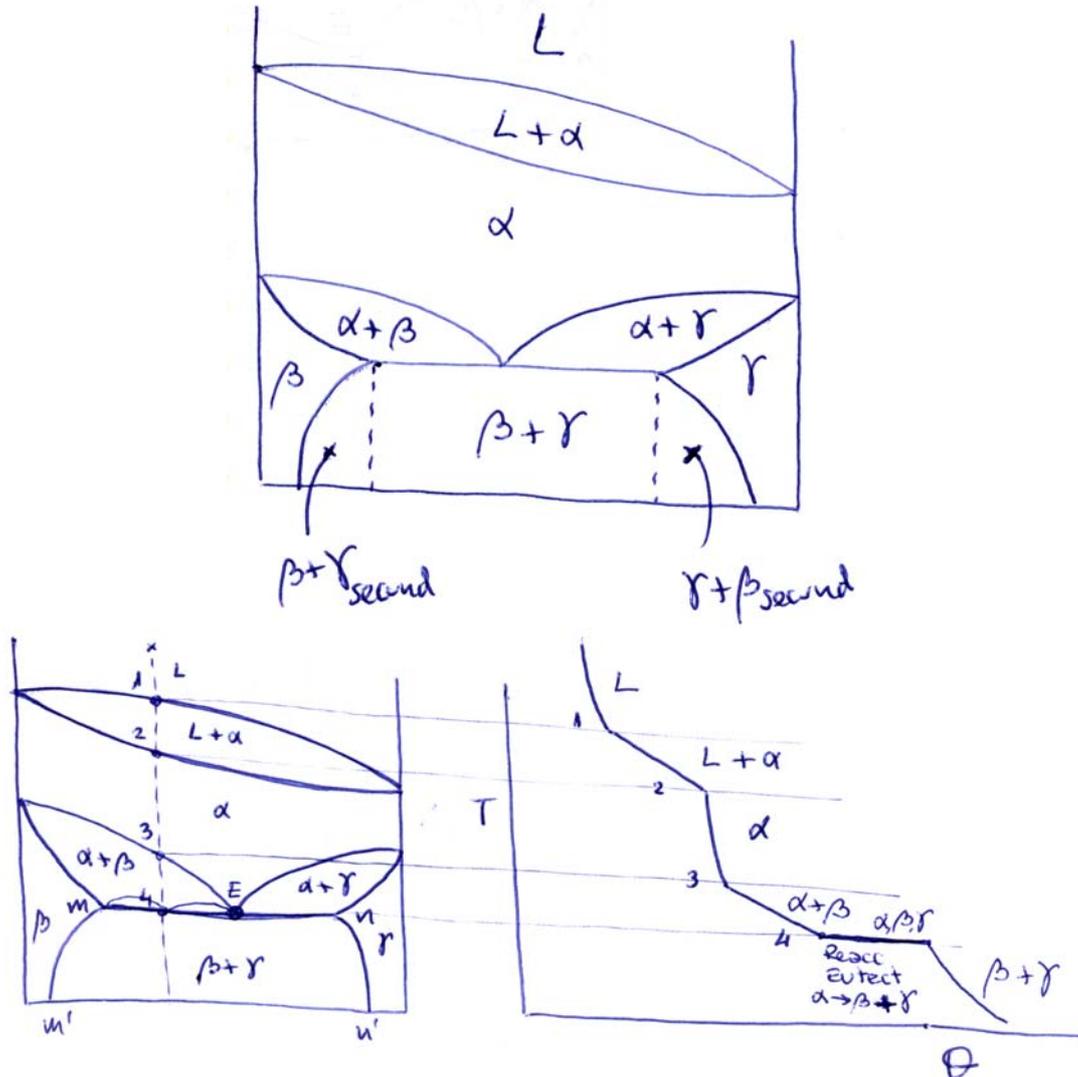
esta reacción se llama eutectoide, y produce una estructura dispersa análoga a la estructura eutéctica pero, generalmente, se forma de fases alternadas β y γ que se presentan como laminillas estrechas muy pegadas.

Esta estructura dota al material de mayor resistencia que si fuera monofásica y por lo que se refiere a las propiedades del material presenta más importancia el hecho de que exista un material eutectoide que el que aparezcan dos tipos de grano diferentes.

Las aleaciones que por enfriamiento sufren parcialmente la reacción eutectoide y tienen un menor porcentaje de B que el eutectoide se denominan HIPOEUTECTOIDES. Las que sufren parcialmente reacción

eutectoide y su porcentaje de B es mayor que el del eutectoide (punto P) se conocen como HIPEREUTECTOIDES.

En el diagrama representado, las estructuras a temperatura ambiente son las siguientes:



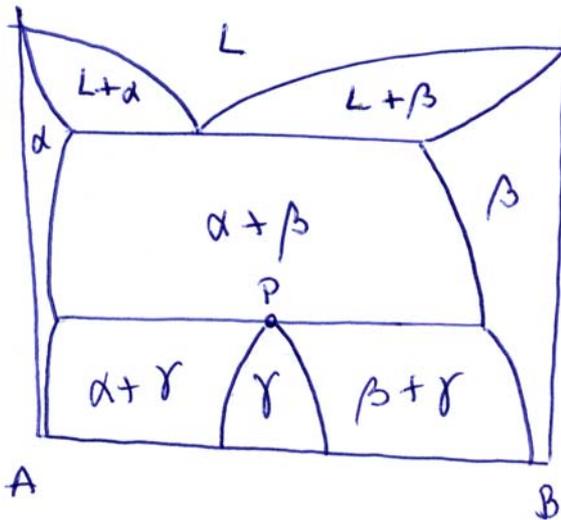
Observando el diagrama de equilibrio y el de enfriamiento:

Al llegar a la temperatura eutectoide, en el enfriamiento de una aleación hipoeutectoide habrá una cierta cantidad de α y otra de β dadas por la regla de la palanca. El α existente tiene la composición correspondiente al punto eutectoide, y si se continúa el enfriamiento, este α reacciona eutectoidicamente dando lugar a β y γ ; mientras se produce esta reacción existen simultáneamente 3 fases: la β que existía, la α que se está transformando en β y γ . Por tanto, habrá β , α , β y γ . Estas tres fases suponen cero grados de libertad y, por tanto, en la curva de enfriamiento aparecerá un tramo horizontal que permanecerá en estas condiciones hasta que α se haya transformando completamente en β y γ . Una vez realizada la transformación sólo existirán β y γ .

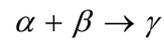
A la temperatura 4, el eutectoide está formado por β de concentración "m" y γ con concentración "n"; al bajar a temperatura ambiente β tiene una concentración "m'" y γ una concentración "n'", esto supone un cambio en la estructura del eutectoide que va a sufrir una modificación análoga a la ya estudiada en el eutéctico.

En algunos sistemas se produce por enfriamiento en estado sólido una transformación similar a la peritética que se conoce como peritectoide, en la cual, a temperatura ambiente, dos sólidos S_1 y S_2 se transforman en un nuevo sólido S_3 : $S_1 + S_2 \rightarrow S_3$

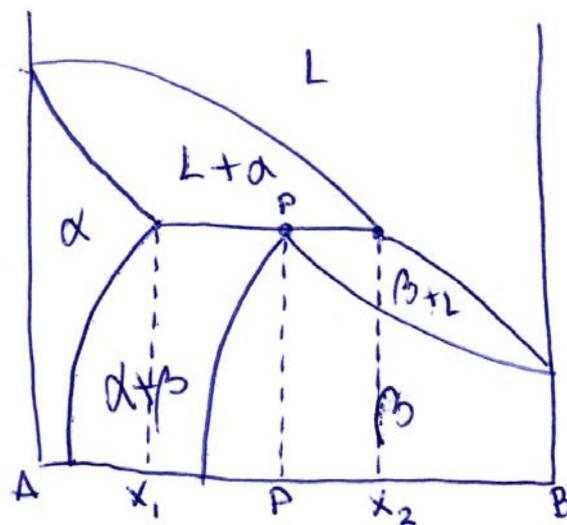
En el diagrama siguiente se representa un sistema de este tipo:



El punto peritectoide P es aquel en el que se da la siguiente reacción isotérmica:

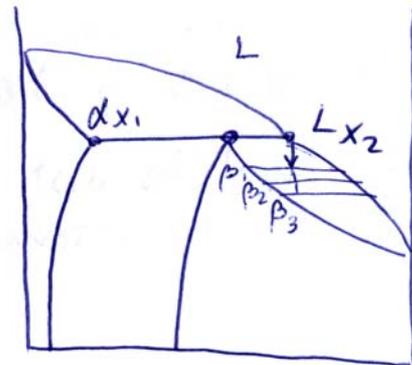


El peritectoide, análogamente al peritético, al dar una única fase no es una estructura dispersa y, por tanto, teóricamente debe sólo dar cristales γ ; sin embargo, en enfriamientos rápidos en aleaciones "hipoperitectoides" o "hiperperitectoides" puede suceder lo siguiente, que aplicado al peritético, será según el mecanismo que se describe a continuación y, que para el peritectoide, puede ser más pronunciado:

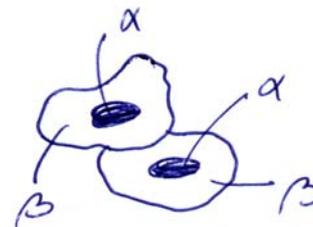


El líquido al llegar a la temperatura peritética se ha transformado en α con concentración x_1 y líquido de concentración x_2 . Si a esta temperatura se enfría a velocidad infinitamente lenta (se quita calor), la temperatura permanece constante y se produce la reacción peritética donde el líquido rico en B va reaccionando con la cara externa de los granos de α , formando en la “cáscara” del grano una fase β de mayor concentración que x_1 : se va produciendo difusión de B hacia el interior del grano a medida que se va consumiendo el líquido en la reacción y esta difusión de B va provocando la transformación del interior de grano α con estructura β .

Si el enfriamiento ocurre a mayor velocidad fuera del equilibrio, sólo parte del líquido reacciona con las capas más externas del grano α produciendo β y, antes de dar tiempo a que se produzca toda la transformación de $L + \alpha$ en β , el líquido de composición x_2 que no haya tenido tiempo para reaccionar con el interior de α baja su temperatura hasta T_1 (no se está enfriando en equilibrio) y se va transformando en β de composición $\beta_1, \beta_2, \beta_3$, etc., de forma que, como resultado de esta solidificación fuera del equilibrio, el peritético (y análogamente el peritectoide) puede dar lugar a granos que, debiendo ser de β homogéneos, están constituidos por un núcleo α y el exterior con β tanto más rico en B cuanto más próximo se esté del borde de grano.



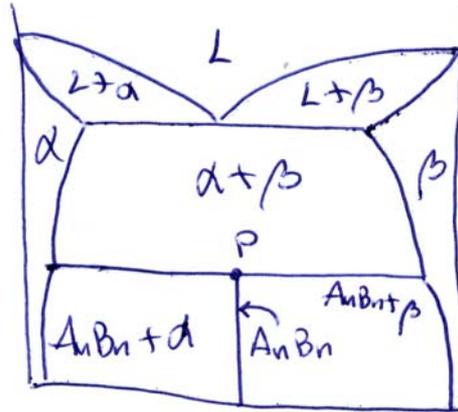
Esto da lugar a una estructura de no equilibrio que si posteriormente se calienta y se mantiene a temperatura alta (sin llegar a fusión parcial) durante bastante tiempo, como la temperatura dota al material de movilidad en los átomos y el sistema tiende a su estado de equilibrio que es el mínima energía, se podrá homogeneizar los granos formándose, mediante este tratamiento térmico, β .



Si la aleación es “hipoperitética” habrá en equilibrio granos de α y granos de β .

Una variedad de este diagrama es el siguiente:

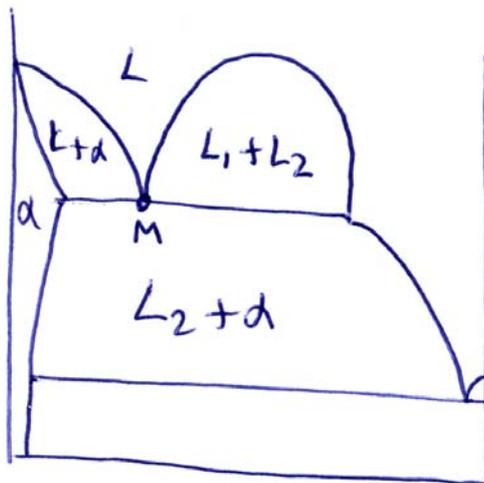
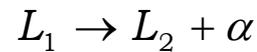
Otro diagrama con peritectoide puede presentarse en lugar de con una fase intermetálica, como un compuesto intermetálico, en cuyo caso el compuesto se representa por la fórmula correspondiente y las fases son las que se indican:



Como en los casos anteriores aparece una fase o compuesto que por calentamiento no pasa de sólido puro a líquido puro a temperatura constante, se dice que son material con *punto de fusión incongruente*. En este caso el compuesto A_nB_n antes de fundir se transforma en $\alpha + \beta$ y tiene punto de fusión incongruente.

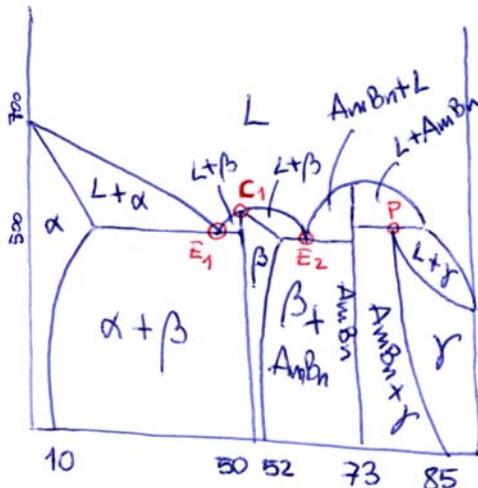
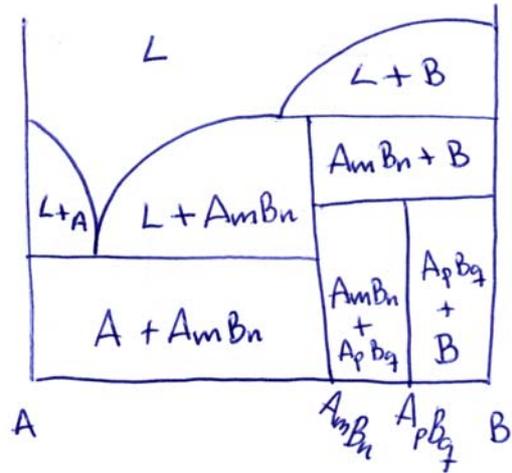
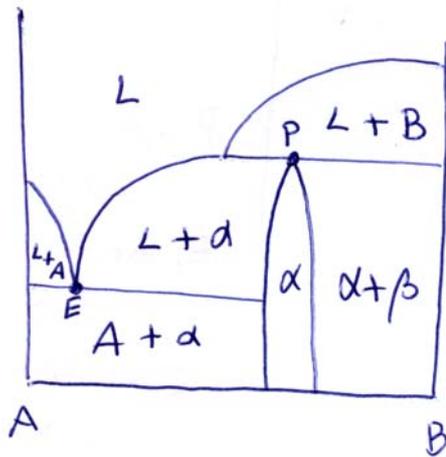
En general lo sistemas binarios son complejos pero son el resultado de combinaciones de los distintos casos planteados.

Existen sistemas que presentan MONOTÉCTICO, en los cuales se produce la siguiente reacción:

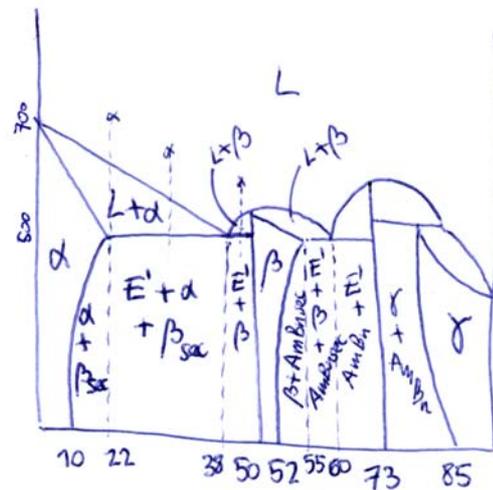


En ellos existe una zona de inmiscibilidad parcial en estado líquido.

Ejemplos de diagramas de equilibrio:

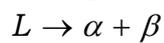


FASES



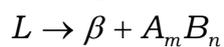
ESTRUCTURAS

$E_1 \rightarrow$ eutético



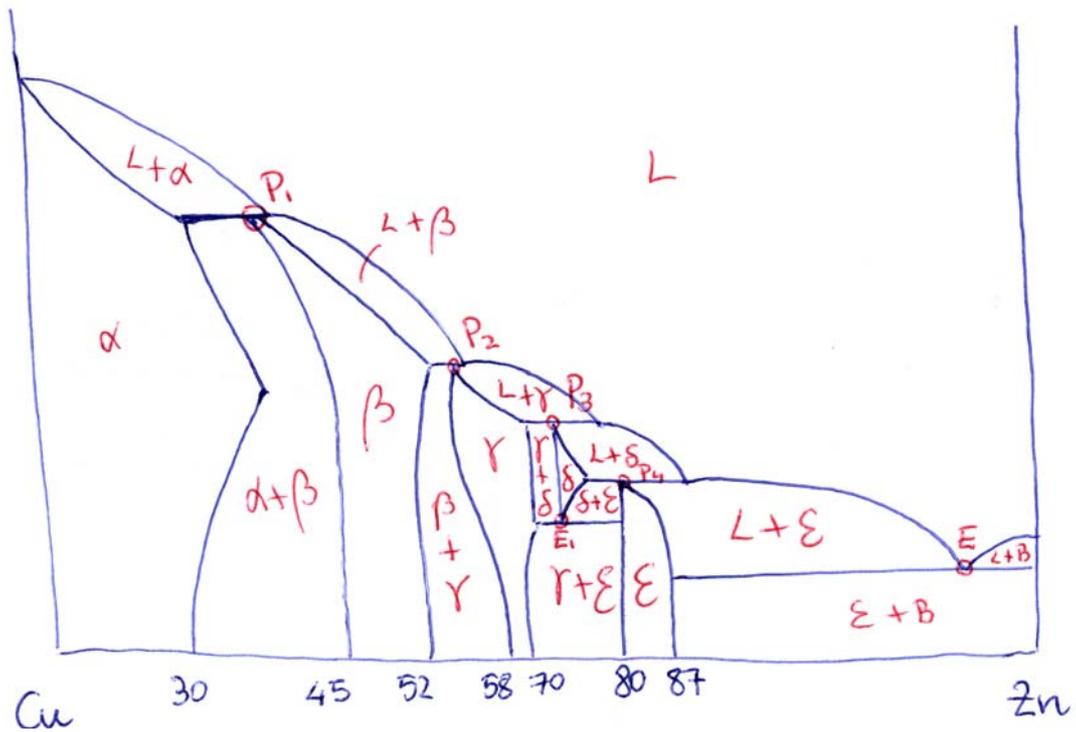
$C_1 \rightarrow$ fase intermetálica con punto de fusión incongruente

$E_2 \rightarrow$ eutético

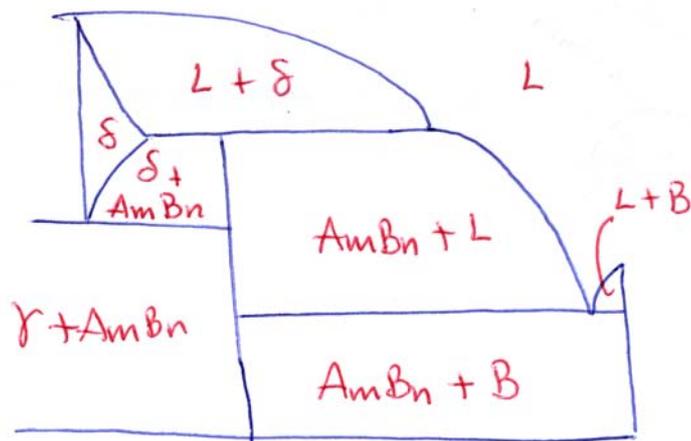


$P \rightarrow$ peritético

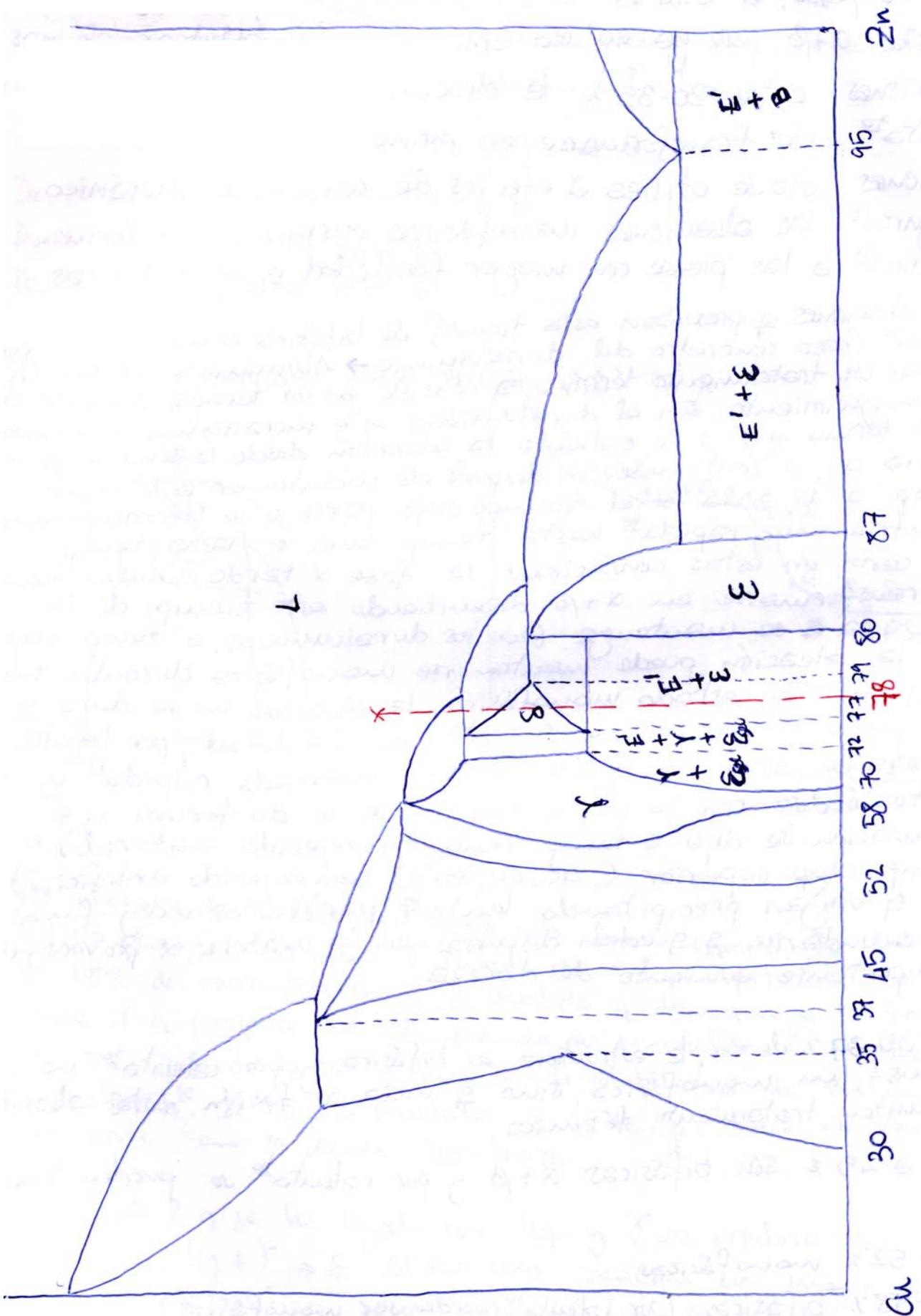




- P → peritético
 $L + \alpha \rightarrow \beta$
- E_1 → eutectoide
 $\delta \rightarrow \gamma + \epsilon$
- E → eutéctico
 $L \rightarrow \epsilon + B$



Las estructuras aparecen en la página siguiente.



A la temperatura ambiente, el latón es 0-30% monofásico α , del 30-55% es bifásico $\alpha+\beta$, pero ya en esa zona se pueden plantear algunas deducciones: entre el 30-35% la aleación bifásica, por calentamiento, puede transformarse en monofásica; en muchas aleaciones esto se utiliza a efectos de conformado mecánico ya que generalmente las aleaciones monofásicas permiten dar forma mecánicamente a las piezas con mayor facilidad que las bifásicas.

Otras aleaciones que presentan esta transformación de bifásica a monofásica por calentamiento (caso concreto del duraluminio \rightarrow Aluminio + 4,5% de Cu) permiten un tratamiento térmico que consiste en un temple seguido de un envejecimiento. En el duraluminio este mecanismo se desarrolla de la forma siguiente: se calienta la aleación desde la zona $\alpha+\beta$ hasta la zona α ; a continuación, después de mantener la temperatura correspondiente a la zona α el tiempo suficiente para que se homogeneice, se enfría muy rápidamente hasta temperatura ambiente o hasta temperatura bajo cero, donde la fase α tarda mucho en transformarse en $\alpha+\beta$; este tiempo dependerá de la temperatura a la que se mantenga (en los duraluminos, a temperatura bajo cero, la aleación puede mantenerse monofásica durante tiempo ilimitado). En estado monofásico, la aleación no es dura y es posible darle forma mecánicamente con facilidad; por tanto, la pieza en estado templado, es decir, enfriada rápidamente y manteniéndose con la única fase α , se le da forma y a continuación se deja a temperatura ambiente (envejecido natural) para que vayan precipitando lentamente partículas muy finas de β secundario que quedan dispersas en la matriz α provocando un importante aumento de dureza.

Desde el 35-37% de Zn, la estructura es bifásica y por calentamiento no se transforma en monofásica sino que inicia su fusión. Estas aleaciones no permiten tratamiento térmico.

Del 37 al 45% la estructura es bifásica, $\alpha+\beta$, y por calentamiento se pueden transformar en β .

Del 45 al 52% son estructuras monofásicas.

Del 52-58% estructuras bifásicas que por calentamiento se pueden transformar en monofásicas.

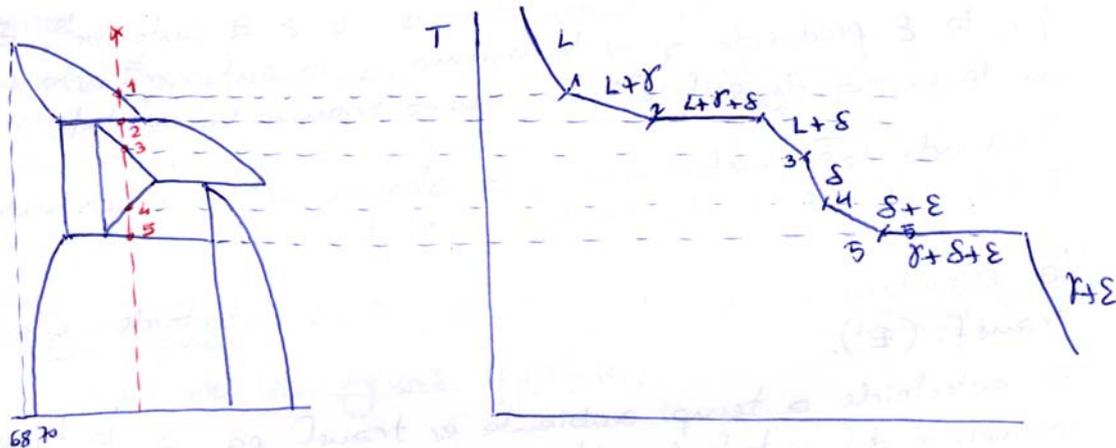
Del 70-80% son bifásicas y hay que distinguir en esta zona las aleaciones entre 70-72% que están constituidas por $\gamma+\epsilon_{\text{sec}}$. Entre el 72-77% hay un eutectoide como consecuencia de que estas aleaciones por encima de la temperatura eutectoide están constituidas por γ y δ y a la temperatura eutectoide, el δ se transforma en $\gamma+\epsilon$. Además del eutectoide tendrán, por tanto, $\gamma+\epsilon_{\text{sec}}$. Del 77-80% habrá eutectoide (E') más ϵ .

Del 80-87% la estructura es monofásica ϵ .

Del 87-95% habrá eutéctico más ϵ .

Del 95-100% habrá eutéctico más B.

Curva de enfriamiento para la aleación del 78% (-----)



Por encima de 1 se tiene una sola fase: líquido. De 1 a 2, el líquido va precipitando en fase γ iniciando su precipitación con cristalina de 68% de concentración y a medida que disminuye la temperatura, la fase γ que precipita va cambiando su concentración en Zn desde el 68 al 72% siguiendo la curva límite de solubilidad de Zn en γ . Simultáneamente el líquido, a medida que la temperatura baja, va variando su concentración de B desde el 78% al 79%.

En el punto 2, al que se ha llegado con líquido y γ , se produce la reacción peritética: líquido + $\gamma \rightarrow \delta$. Al ser una aleación con mayor porcentaje de B que el punto peritético, sólo parte del líquido existente reaccionará con todo el γ para dar δ ; mientras se produce la reacción existen tres fases: líquido, γ y δ . En la curva de enfriamiento esto supone un tramo horizontal (cero grados de libertad); terminada la reacción peritética, quedará en el sistema el líquido que no ha reaccionado y el δ resultante de la reacción.

Entre 2 y 3 el líquido va precipitando δ hasta llegar a la temperatura 3 en la que el sistema está constituido por una única fase δ . El tramo 2-3 supone una verticalización en la curva de enfriamiento al haber menos fases que en el tramo 2 y el tramo 3-4, en el que sólo existe una fase δ , será aún más vertical.

A partir de 4 y hasta 5, δ precipita en ϵ , por lo que entre 4 y 5 habrá dos fases y una horizontalización de la curva.

En 5 δ sufre la reacción eutectoide: $\delta \rightarrow \gamma + \epsilon$; mientras se produce esta transformación habrá tres fases: la ϵ existente anteriormente, δ , γ y la ϵ producida que es la misma que la existente anteriormente. Esto supone un nuevo tramo horizontal en la curva de enfriamiento.

Terminada la transformación, la aleación estará constituida por dos fases hasta la temperatura ambiente: γ y ϵ .

La estructura, por debajo de 5, es ϵ pre-eutectoide y eutectoide transformado (E').

El eutectoide a temperatura ambiente es transformado porque a la temperatura de formación del eutectoide, éste tiene ϵ con 80% de B y γ con 72% de B; a mitad que baja la temperatura, si bien ϵ no varía su concentración, γ pasa de un 72% a un 70% de B precipitando ϵ .

Diagrama de equilibrio de Fe-C

Las aleaciones de Fe-C constituyen la familia de materiales de mayor importancia por su aplicación y por su versatilidad.

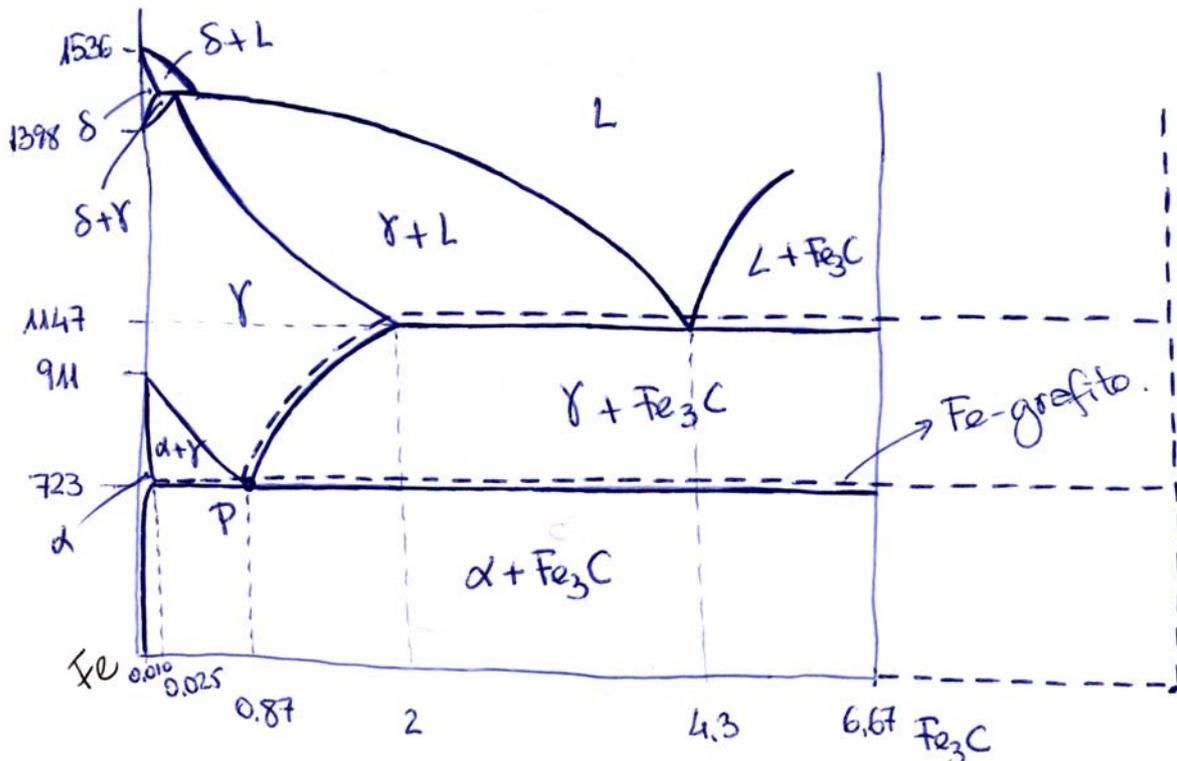
Dentro de estas aleaciones se distinguen dos tipos fundamentales:

- Menos del 2% de C \rightarrow aceros al carbono
- Más del 2% de C \rightarrow fundición o hierro colado

Las aleaciones de Fe-C para pequeños % de C en los que se incluyen todos los aceros al carbono, no se encuentran en equilibrio ya que solidifican dando como resultado estructuras de *cementita*: compuesto intermetálico de Fe-C de fórmula Fe_3C , que no corresponde a la estructura del sistema de menor energía.

Aleaciones con mayor porcentaje de C pueden conseguir las estructuras de equilibrio si la aleación se enfría muy lentamente y se añade durante la solidificación Si o C en forma de pequeñas partículas sólidas, en estas condiciones las fundiciones pueden dar estructuras en las que en lugar de cementita aparezca el grafito.

También mediante tratamiento térmico de fundiciones de cementita se pueden obtener fundiciones con grafito, por tanto, en el diagrama de equilibrio Fe-C hay que distinguir dos diagramas: el de Fe-grafito, que es el de equilibrio pero para el caso de los aceros no proporciona las estructuras que realmente presentan éstos, y el de Fe- Fe_3C , que presenta las estructuras de los aceros y de las *fundiciones blancas* (fundiciones con cementita) a diferencia de las *grises* (grafito).



En el diagrama se ha representado mediante línea continua el sistema Fe-Fe₃C. La línea discontinua presenta las variaciones que con respecto al diagrama de Fe-Fe₃C (cementita) presenta el diagrama Fe-grafito.

La línea discontinua presenta las variaciones que con respecto al diagrama de Fe-Cementita (Fe₃C) presenta el de Fe-Grafito.

El C forma con el Fe en estado sólido una solución sólida intersticial. Presenta tres formas alotrópicas si bien dos de ellas, la α y la δ , son las mismas y en algunos aceros aleados no hay separación entre ellas.

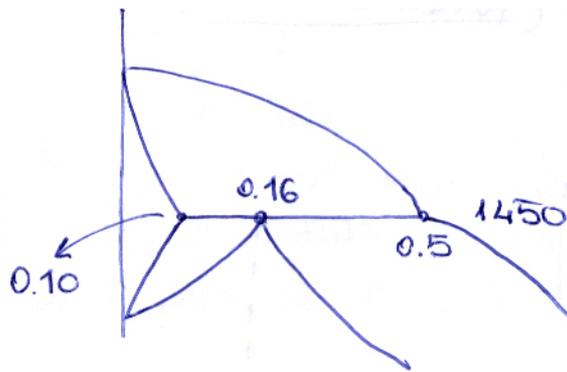
Hasta 911°C la fase α -BCC que admite muy poco C disuelto (a efectos prácticos para cálculo de fases en zonas bifásicas, la solubilidad de C en Fe- α se puede considerar cero).

A 768°C el Fe deja de ser magnético; esta temperatura se conoce como *punto de Curie*.

De 911 a 1398°C el Fe es FCC; se conoce como Fe- γ o austenita. Admite un máximo de 2% de C intersticial a la temperatura de 1147°C.

Desde 1398 hasta 1536°C el Fe vuelve a ser BCC.

El diagrama a temperaturas altas presenta un peritético con 0,16% de C y a una temperatura superior a 1400°C.



Debido a la elevada temperatura a la que se produce, la segregación química que se pueda producir como consecuencia del peritético desaparece ya que a temperaturas tan elevadas se produce rápidamente la homogenización del grano; de forma que para los aceros, que

son aleaciones con menos de 2% de C, su estructura y propiedades, que dependen de su historia térmica y mecánica, desde el punto de vista térmico sólo interesa lo que suceda desde la fase γ hacia temperaturas más bajas.

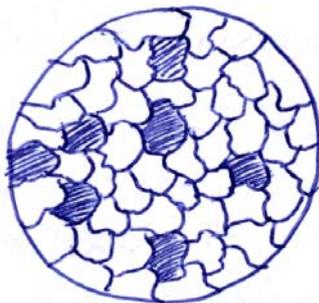
Para la región de los aceros presenta especial interés el punto eutectoide "P" que se conoce como perlita. Está constituido por laminillas alternadas de Fe- α (Ferrita) y de cementita. Mediante tratamientos térmicos, esta perlita laminar puede transformarse en perlita globular, en la cual en lugar de laminillas aparecen pequeños glóbulos de cada una de las fases.



Dependiendo de la composición de los aceros, se clasifican en:

- Hipoeutectoides
- Eutectoides
- Hipereutectoides

➤ Los hipoeutectoides tienen menos de 0,87% de C y su estructura está constituida por ferrita pro-eutectoide (formada antes del eutectoide) y perlita. Esas estructuras se presentan en forma de granos de ferrita y granos de perlita en cantidades relativas que depende del contenido en carbono del acero.



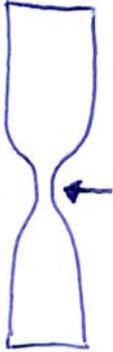
En estas aleaciones, la dureza es tanto mayor cuanto más alto sea el contenido en C.

Lo mismo sucede con la resistencia a la tracción, mientras que el alargamiento y la estricción son tanto menores cuanto mayor sea el porcentaje de C.

Esto quiere decir que el material, cuanto mayor contenido en C posea, será más duro y resistente pero menos plástico.

(*) Nota:

La dureza es la resistencia que opone un material a ser penetrado por otro puntiagudo que presiona sobre su superficie dejando una deformación permanente sobre él.

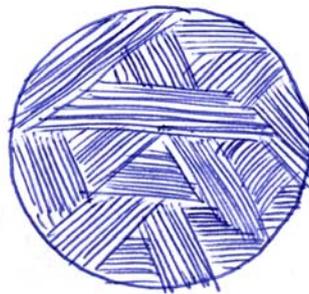


La resistencia a la tracción es la máxima carga de estiramiento que puede soportar el material sin romperse (la carga es la fuerza aplicada dividida por la sección).

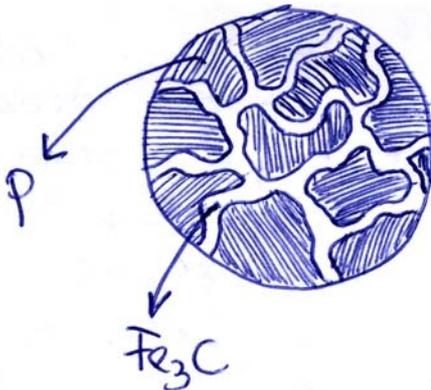
Cuando un material se somete a cargas de estiramiento progresivamente crecientes, se va deformando hasta que se rompe; antes de romperse muchos materiales presentan un estrechamiento localizado tal y como el que se observa en el dibujo. Este fenómeno se conoce como estricción.

Un material es tanto más plástico cuanto más se alargue hasta la rotura y mayor estricción presente.

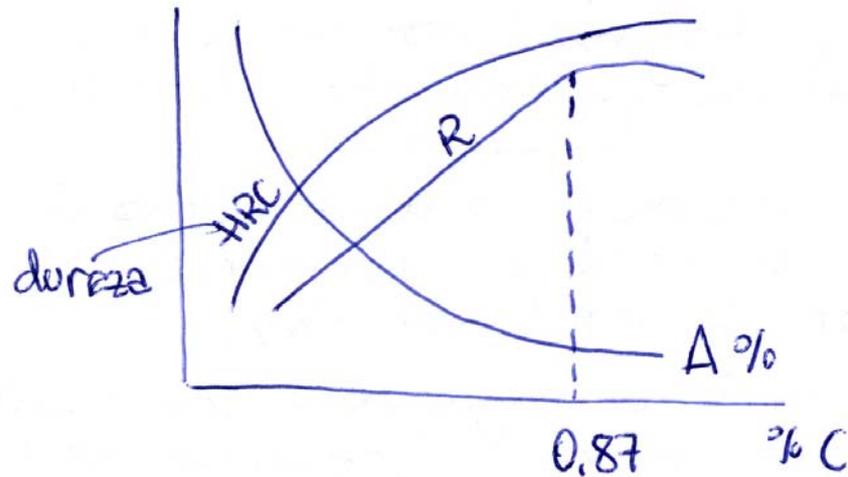
- Los aceros con 0,87% de C presentan una estructura (eutectoide) totalmente perlítica tal y como se observa en la figura.



- Los aceros hipereutectoides, con un porcentaje de C entre 0,87 y 2, están constituidos por cementita pro-eutectoide y perlita, con la particularidad de que la cementita forma canales continuos que contornean a los granos de perlita.

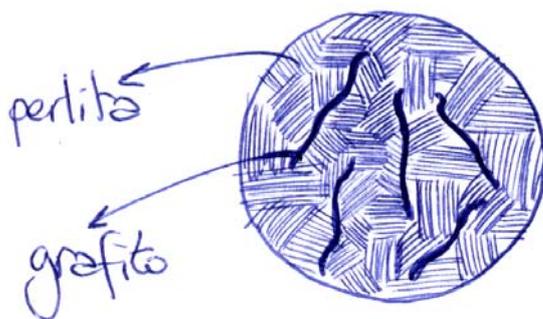


La cementita es una fase muy dura pero muy frágil a la vez, de forma que los aceros hipereutectoides serán más duros que los hipoeutectoides. Sin embargo, si se someten a tracción se romperán debido a su fragilidad, por lo que la resistencia a la tracción de los aceros no es mayor que la de los hipoeutectoides, aunque posean más cantidad de C.



A partir del 2% de C, las aleaciones de Fe-C se conocen como fundiciones; con menos de 4,3% de C son fundiciones hipoeutéticas y con más son fundiciones hipereutéticas.

Sin embargo, la clasificación de las fundiciones no se plantea por su contenido en C sino por su estructura. Las fundiciones cuya estructura sigue el diagrama de Fe-cementita se conocen como fundiciones blancas, son materiales frágiles y, en general, debido a esto presentan poco interés; su estructura a temperatura ambiente está constituida por eutético (que se forma a 1147°C) con 4,3% de C y se conoce como *ledeburita*, desde 1147°C hasta temperatura ambiente, la ledeburita va modificándose y, por tanto, habrá ledeburita modificada, además habrá cementita secundaria y perlita o ferrita o ambas. Más importancia presentan las fundiciones grises. La fundición gris normal se obtiene cuando la aleación en estado líquido se deja enfriar añadiéndole partículas de C o Si que actúan como agentes grafitizantes y se enfrían lentamente; la formación de grafito en lugar de cementita es tanto más posible cuanto mayor sea el % de C de la aleación y más lentamente se solidifique. En este tipo de fundiciones grises el grafito aparece como grandes láminas sobre una matriz que puede ser ferrítica o perlítica o ferrito-perlítica.



El grafito es una fase muy blanda y, en relación a su resistencia mecánica, actúa sobre el material como si fueran grietas internas las cuales provocan un gran aumento de la tendencia a la fragilidad. Esta tendencia disminuye mucho cuando las partículas de grafito son redondeadas.

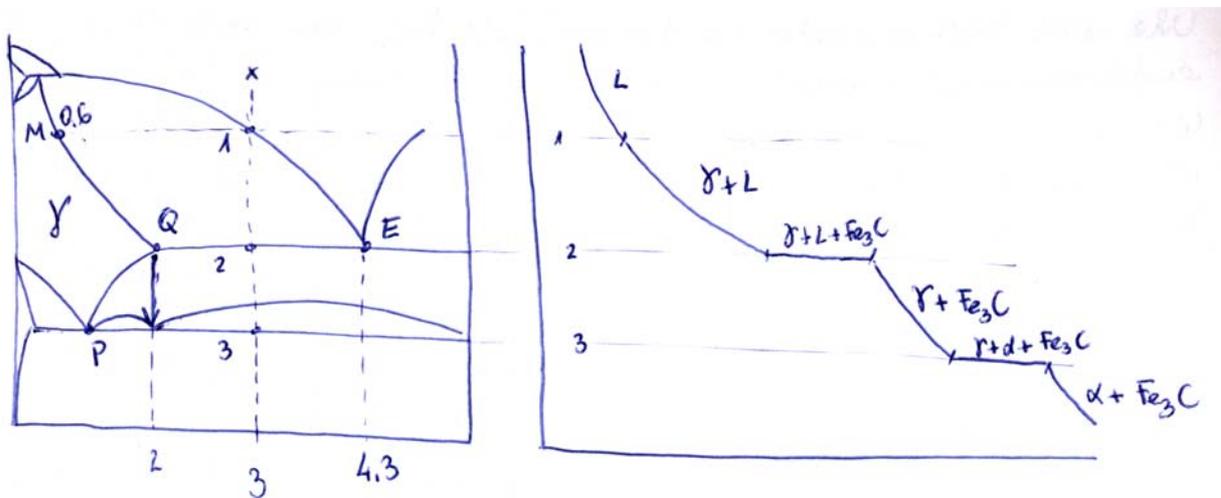
Se consigue redondear las partículas de grafito que aparecen en forma de poliedros más o menos regulares, añadiendo magnesio o cerio durante la solidificación; en ese caso las partículas de grafito aparecen en forma de nódulos, y la fundición en la que el grafito aparece de esta forma se conoce como fundición nodular.

Otro procedimiento de obtener grafito redondeado consiste en calentar la fundición blanca hasta una temperatura algo por debajo de 1147°C, mantener esa temperatura durante un tiempo prolongado que depende del espesor de la pieza y que puede ser del orden de decenas de horas; a continuación, se enfría muy lentamente hasta temperatura algo por encima de 723°C y se detiene este enfriamiento pasando a una etapa de enfriamiento mucho más lenta hasta que se produzca la reacción eutectoide. Como consecuencia de este tratamiento a muy alta temperatura y durante mucho tiempo, la cementita tiende a transformarse en grafito que es la estructura de equilibrio; ese grafito es redondeado y el material se conoce como fundición maleable o de alta resistencia por tener mucha menor tendencia a presentar rotura por fragilidad y, por tanto, tener mayor resistencia a la tracción que la fundición gris.

Todos estos materiales presentan las estructuras que indica el diagrama de enfriamiento siempre que el enfriamiento haya sido lo suficientemente lento. Se dice que los materiales se encuentran en estado de equilibrio. El término de *estado recocido* también plantea estas estructuras, sin embargo si el enfriamiento desde temperatura por encima de 723°C no es muy lento pueden producirse estructuras fuera del equilibrio que dotan al material de unas propiedades mecánicas muy diferentes (como se verá en el tema de tratamientos térmicos).

Curva de enfriamiento

Fundición hipoeutéctica con 3% de C.



La aleación permanece en estado líquido hasta la temperatura correspondiente al punto 1, a esa temperatura se inicia la precipitación de cristales γ , que se hará con cristales con 0,6% de C. a medida que disminuye la temperatura entre 1 y 2 va continuando la precipitación de cristales γ con concentraciones de C cada vez mayores, pasando de una concentración de 0,6% de C a la temperatura 1 a una concentración de 2% a la temperatura 2. Simultáneamente el líquido va pasando de una concentración de 3% de C (a la temperatura 1) hasta una concentración de 4,3% (temperatura 2) del punto E. Con un enfriamiento lento y debido a la alta temperatura, los cristales de γ que van formándose con distinta concentración de carbono se homogeneizarán evitando así el efecto de la segregación química.

En el punto 2 habrá:

$$2 \left\{ \begin{array}{l} \% L = \frac{3 - 2}{4,3 - 2} \cdot 100 \\ \% \gamma_{2\%C} = \frac{4,3 - 3}{4,3 - 2} \cdot 100 \end{array} \right.$$

A esa temperatura el líquido sufre la reacción eutéctica pasando a ledeburita:



Durante esta transformación la temperatura se mantiene constante aunque se extraiga calor.

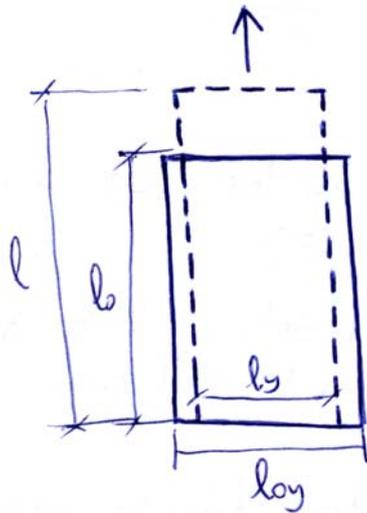
Una vez terminada la transformación de líquido en eutéctico, el enfriamiento produce un descenso de temperatura y la fase γ con 2% de C, a medida que baja la temperatura, va perdiendo concentración en C y precipitando cementita secundaria; al llegar a la temperatura del punto 3 habrá γ con 0,87% de C y cementita secundaria además de lo que haya producido la ledeburita formada en el punto 2, es decir, su estructura algo por encima de 723°C será: austenita con 0,87% de C, cementita secundaria y ledeburita modificada. A 723°C la austenita con 0,87% se transforma en perlita mediante la reacción eutectoide. De forma que, por debajo de 723°C y hasta temperatura ambiente habrá: perlita, cementita secundaria y ledeburita modificada (la ledeburita que a 1147°C está formada por austenita con 2% de C y cementita, cuando baja su temperatura, cada una de sus fases sufre los enfriamientos que indica el diagrama, así la austenita que forma parte de la ledeburita también precipita cementita y también se transforma en perlita. La cementita eutéctica no sufre ninguna transformación en el enfriamiento).

Desde el punto de vista estructural, las aplicaciones en relación a las propiedades mecánicas en las aleaciones metálicas se plantean en función de determinadas propiedades que se determinan mediante unos ensayos. Estas propiedades mecánicas pueden ser muy diversas pero las de mayor interés se pueden calcular mediante el *ensayo de tracción* que consiste en someter a una barra cilíndrica del material en cuestión a unas fuerzas de estiramiento en la dirección del eje del cilindro y comprobar el comportamiento de la probeta (cilindro).

Este comportamiento depende del diámetro de la probeta en cuestión. Por lo que para hacer este estudio, en lugar de considerar como parámetro la fuerza, se considera el cociente entre la fuerza y la sección normal a ella que originalmente tiene la barra (A_0). Este cociente (fuerza/sección) se conoce como carga y, en el caso de fuerzas de estiramiento, como carga de tracción y se mide en MPa. Al aplicar una carga de tracción a una probeta no de forma instantánea sino progresivamente (poco a poco) se observa que la probeta se alarga y simultáneamente se estrecha.



$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad [MPa]$$



Este alargamiento depende de la longitud inicial de la probeta, por lo que para que sea representativo del comportamiento del material y no de las dimensiones de la probeta, hay que referirlo a alargamiento por unidad de longitud, lo que se conoce como *deformación e*:

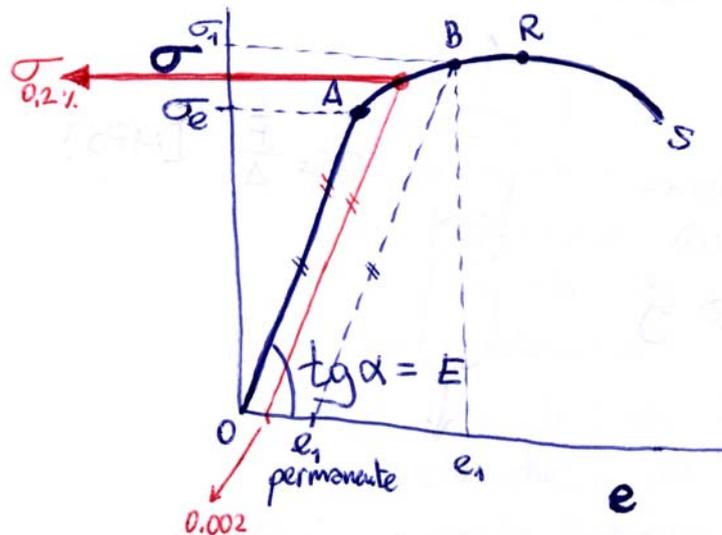
$$e = \frac{l - l_0}{l_0}$$

A veces se utilizan las deformaciones en tanto por ciento:

$$e_{\%} = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100$$

El ensayo de tracción consiste en someter a la probeta a fuerzas de tracción que crecen lentamente en forma continua, medir las deformaciones que provocan las cargas correspondientes y observar si estas deformaciones son permanentes o desaparecen cuando se retira la carga. Los resultados del ensayo de tracción se reflejan en la *curva de tracción*, que es la representación de las cargas aplicadas frente a las deformaciones que provocan.

En los metales, las curvas típicas de tracción son del tipo:



El tramo OA presenta una zona de comportamiento para la cual existe proporcionalidad entre la carga y la deformación producida. En esta zona se cumple:

$$\sigma = E \cdot e$$

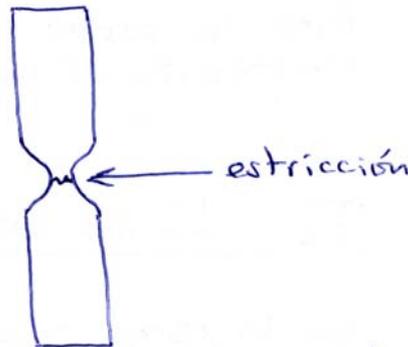
E es una de las propiedades de mayor importancia de los materiales y se llama módulo de elasticidad o de Young (E).

En este tramo el material se comporta elásticamente, lo que quiere decir que cuando se retira la carga que lo deforma desaparece también la deformación.

A partir del punto A, que se conoce como límite elástico y se representa por σ_e , el comportamiento del material es distinto. Si se aplica una carga por encima del límite elástico, por ejemplo: σ_1 provoca una deformación e_1 , al retirar la carga, el material no recobra sus dimensiones originales, es decir, no desaparece la deformación totalmente aunque sí hay una recuperación elástica, o lo que es lo mismo, desaparece parte de la deformación, en una cuantía que se puede determinar trazando por el punto B, de coordenadas σ_1, e_1 , una paralela a OA; el material queda, una vez retirada la carga σ_1 , con una deformación permanente intersección de la paralela a OA que pasa por el punto B con el eje de abscisas.

El límite elástico (σ_e) es un concepto teórico y prácticamente imposible de determinar; por esta razón, generalmente se utiliza el límite elástico práctico o de ingeniería, que es la carga que provoca una deformación permanente de 0,2%. Se determina trazando una paralela al tramo AO desde el punto 0,002 del eje de abscisas y la ordenada de la intersección de esta paralela con la curva de tracción es el valor del límite elástico al 0,2%. El límite elástico es otra de las características importantes a efectos de la utilización de los materiales.

La curva presenta un máximo, el punto R, que se conoce como *resistencia a la tracción*. Cuando se alcanza este máximo, la probeta que ha ido alargándose y estrechándose de forma homogénea, inicia un estrechamiento localizado en una zona; dicho estrechamiento se conoce como *estricción* y al final, en el punto S, se rompe el material por la zona de estricción.



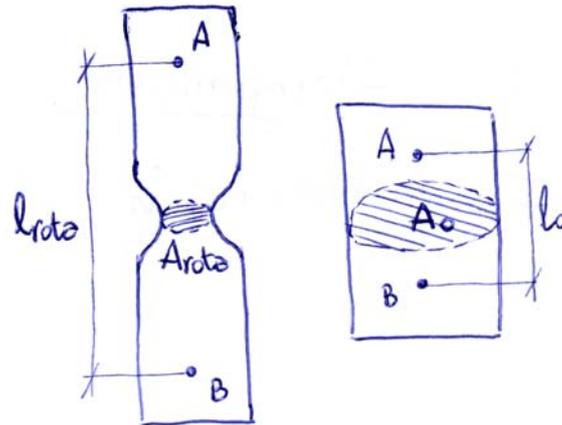
Otro aspecto importante del comportamiento de los materiales en tracción es su capacidad de alargamiento y estrechamiento hasta romperse. Esta capacidad se conoce como ductilidad y se determina sobre la probeta rota encajando las dos partes en las que se ha dividido y midiendo lo que se ha alargado y lo que se ha estrechado la zona más estrecha (la de estricción). Esto se hace de la forma siguiente:

Inicialmente sobre la probeta se marcan dos puntos, A y B, sobre una generatriz y se mide la separación, l_0 , entre ambos, se mide así mismo

la sección (se mide el diámetro y se determina A_0); una vez rota se encajan las dos partes y se vuelve a medir la separación entre A y B (que será mayor).

Se define el alargamiento en porcentaje como:

$$A_{\%} = \frac{l_{rota} - l_0}{l_0} \cdot 100$$



Es la deformación de rotura.

A continuación se mide el valor de la sección más estrecha y se define la estricción como:

$$\Sigma \% = \frac{A_0 - A_{rota}}{A_0} \cdot 100$$

El ensayo de tracción determina los siguientes valores característicos del material:

- E: Módulo de Young

Cuanto mayor sea E, menos se “estira” un material cuando se le aplica una fuerza.

Para los aceros el E no depende sensiblemente de la composición, siendo del orden de 20000 kg/mm².

- $\sigma_{0,2}$: Límite elástico práctico

Es la carga que produce una deformación permanente del 0,2%.

Por debajo de esta carga se considera que el material no se deforma permanentemente.

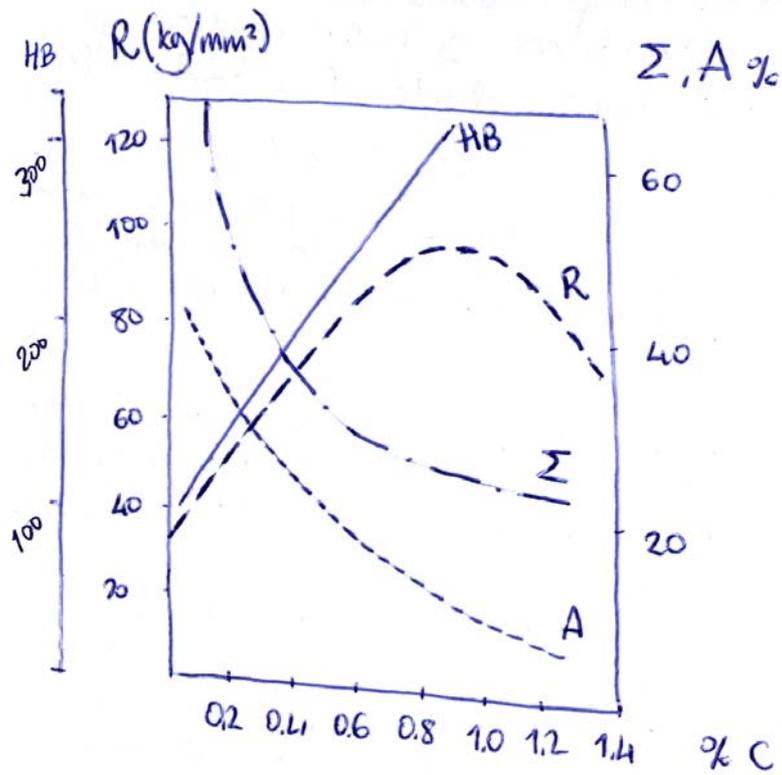
- R: Resistencia a la tracción

Es la carga máxima que se refleja en el ensayo convencional. La carga máxima que puede soportar sin romperse.

- $A_{\%}$: Alargamiento

- $\Sigma_{\%}$: Estricción

Características de aceros al carbono recocidos en función de su concentración de carbono



HB es la *dureza Brinell* que es la dureza superficial que presenta el material. Aumenta con el porcentaje de C.

Enfriamiento fuera del equilibrio. Tratamiento térmico

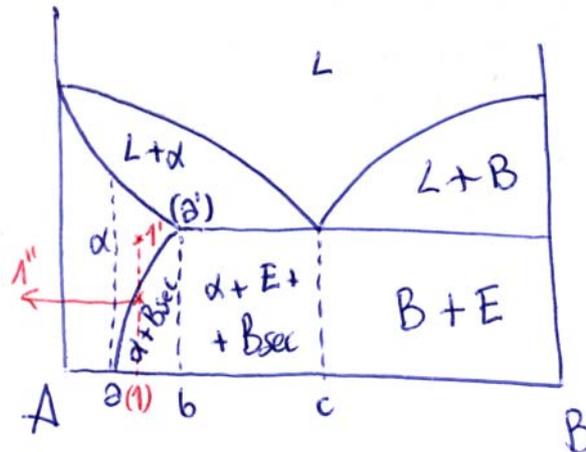
El diagrama de equilibrio de un sistema representa el comportamiento de las aleaciones de ese sistema, por lo que se refiere a las estructuras que posee a distinta temperatura cuando se enfría a velocidad infinitamente lenta desde el estado líquido.

Cuando se producen transformaciones de fases de líquido a sólido o de sólido a sólido, los átomos deben cambiar su ordenación relativa. Este cambio se realiza por difusión y requiere de un tiempo para realizarse; debido a esto es posible que cuando se enfría a velocidades rápidas, es posible que el sistema no disponga del tiempo suficiente.

La movilidad de los átomos depende de la temperatura a la que se encuentre el sistema y a temperaturas bajas (la idea de temperatura baja depende del tipo de aleación que se trate; para aleaciones cuya temperatura de fusión es alta, el hablar de temperaturas bajas en lo que se refiere a la movilidad de sus átomos supone temperaturas más altas que para las aleaciones con temperatura de fusión baja) prácticamente los átomos pueden perder su movilidad a efectos de cambiar de posición en redes cristalinas; como consecuencia de esto, si una aleación que a temperatura alta posee en equilibrio una estructura distinta de la que tiene a temperatura baja se enfría muy rápidamente desde la temperatura alta, los átomos se “congelan” en las posiciones de las que parten no pudiendo cambiar de estructura; un ejemplo de esta situación corresponde al vidrio que en el enfriamiento que generalmente se realiza en la industria, desde el estado fundido, es lo suficientemente rápido como para no permitir la cristalización de forma que la estructura líquida queda congelada a baja temperatura presentando una estructura de líquido subenfriado. Este fenómeno permite obtener en algunas aleaciones estructuras a temperatura ambiente o a temperatura bajas que no siendo las de equilibrio sino las que corresponden a temperaturas más altas, permanecen por tiempo ilimitado con unas propiedades que son distintas a las que tendría la aleación si se encontrara en equilibrio. En este fenómeno se basan los principales tratamientos térmicos.

Para que una aleación permita este tipo de tratamiento que se conoce como **temple** (congelación de una estructura correspondiente a una alta temperatura) es preciso que su estructura a temperatura alta sea distinta a la que posea a temperatura baja. En las aleaciones estas transformaciones sólo presentan interés cuando se producen de sólido a sólido y, por tanto, en el diagrama de equilibrio del sistema al que pertenezca una determinada aleación se podrá deducir si ésta admite tratamiento térmico de temple comprobando si por calentamiento cambia su estructura. Como ejemplos se plantean los siguientes casos:

1. Aleaciones correspondientes a sistemas donde, no existiendo transformación alotrópica, la línea de solubilidad de alguna de las fases varía con la temperatura (línea a-a').



Aleaciones con menos porcentaje de a, no varían su estructura en estado sólido por calentamiento, manteniéndose por debajo de la línea líquido siempre con fase α . En estas aleaciones un calentamiento seguido de un enfriamiento rápido no produce la modificación de su estructura, si bien, temperaturas elevadas pueden provocar un crecimiento de grano que da lugar a variación en las propiedades mecánicas. Estas aleaciones no admiten temple.

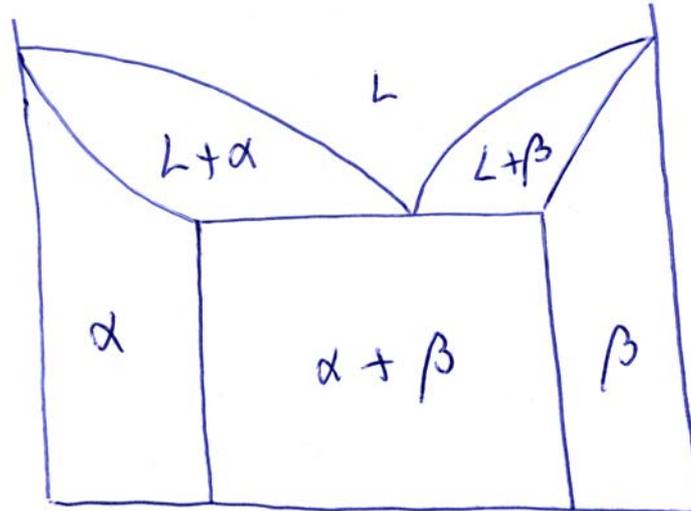
Aleaciones con porcentaje de B comprendido entre a y b. En estas aleaciones, un calentamiento desde 1 a 1' transforman la estructura $\alpha+B$ en α solamente. Si posteriormente desde 1' se enfría rápidamente hasta la temperatura 1, si es lo suficientemente baja como para impedir movilidad en los átomos, la estructura α queda congelada a una temperatura a la que debería existir $\alpha+B$. En aleaciones de Cu-Al conocidas como duraluminio, para trabajar a temperatura ambiente con estructura monofásica α que presenta mayor plasticidad y menos dureza y resistencia que la estructura $\alpha+B$, y una vez formada la pieza se calienta hasta una temperatura algo por debajo de 1'', con lo cual, la movilidad de los átomos va a permitir que el sistema tienda al equilibrio precipitando fase B desde la fase α , dando lugar a un endurecimiento del material.

Aleaciones comprendidas entre b y c. en estas aleaciones la estructura con varía cualitativamente debido al calentamiento pero sí lo hace cuantitativamente. Por tanto, un enfriamiento rápido desde temperaturas altas provoca un cambio cuantitativo de la estructura en relación a la que correspondería en equilibrio a una temperatura baja; esto puede tener cierta influencia en las propiedades mecánicas del material.

Aleaciones comprendidas entre c y B. para estas aleaciones una variación de temperatura únicamente produce un cambio en la

composición del eutéctico. Esto, normalmente, no tiene demasiada incidencia en las propiedades mecánicas.

2. Sistemas sin transformaciones alotrópicas y con solubilidad de las distintas fases constante a cualquier temperatura.

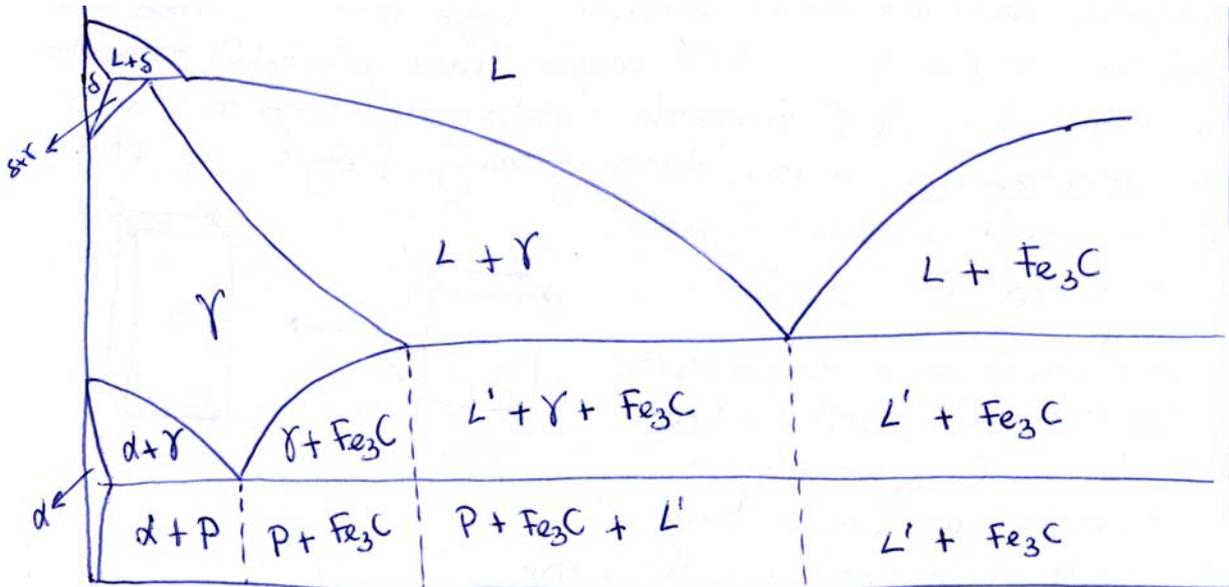


En este caso cualquier aleación no sufren ninguna transformación, cualitativa ni cuantitativa, por calentamiento de sus fases en estado sólido por lo que no admiten tratamiento térmico de temple.

3. Aleaciones que presentan transformaciones alotrópicas en estado sólido.

Todas ellas sufren cambios de fase por calentamiento y, por tanto, admiten tratamiento térmico de temple.

Que una aleación admita temple no quiere decir que este tratamiento beneficie en algo al material. Sin embargo, este tratamiento, en numerosas aleaciones, da lugar a grandes posibilidades de cambio en las propiedades mecánicas. Un caso particularmente interesante y, que en parte justifica la enorme utilización del material, es el de los aceros que servirá como ejemplo de tratamiento térmico en sistemas que presentan transformaciones alotrópicas.



En el diagrama de equilibrio se produce una transformación alotrópica por enfriamiento pasando de fase γ cúbica centrada en las caras a fase α cúbica centrada en el cuerpo. Por calentamiento, se puede llevar un acero o una fundición que en equilibrio poseerá fase α (además de otras) a fase γ ; posteriormente, un enfriamiento rápido hasta temperaturas bajas no permite la transformación de fase γ en fase α , por lo que en teoría se congelaría la fase γ a temperatura ambiente. Esto es válido para cualquier sistema que presente transformaciones alotrópicas análogas y no sólo para el sistema Fe-C. Sin embargo, en el caso del sistema Fe-C se produce una situación anómala: la fase γ es tan inestable a bajas temperaturas que, a pesar de que sus átomos no pueden moverse individualmente (difusión) para reordenarse según una red BCC, se ejercen unas tensiones mecánicas muy grandes que provocan desplazamientos de planos atómicos que tienden a una ordenación de mayor equilibrio.

Si se parte de un acero con un porcentaje en C de 0,3, al enfriar rápidamente hasta la temperatura ambiente se obtendría la estructura de casi equilibrio de austenita congelada (que se ha modificado no por difusión, sino por desplazamiento de planos atómicos), pero al no poderse mover los átomos individuales contendría 30 veces más C que el límite de solubilidad de la ferrita a temperatura ambiente (0,01% de C). Esto da lugar a que esta nueva estructura en lugar de ser BCC esté "estirada" en forma de tetragonal contratada en el interior, cuya tetragonalidad (relación c/a) será mayor (más estirada) cuanto mayor sea el porcentaje de C templado. Esta estructura se conoce como martensita. Es muy dura y muy frágil y estas propiedades son tanto mayor cuanto más alto es el porcentaje de C.

La martensita se puede considerar, por tanto, como ferrita sobresaturada en C y no es una estructura de equilibrio. Sin embargo,

a temperatura ambiente puede permanecer sin alcanzar el equilibrio (sin transformarse) durante un tiempo ilimitado.

La martensita, debido a que se forma a partir de una estructura FCC y mediante deslizamientos de planos atómicos, aparece metalográficamente como láminas orientadas según unos ángulos bien definidos.

Este mecanismo de temple en el se produce una transformación no difusiva no es corriente en la mayor parte de las aleaciones no férreas. Cualquier aleación del diagrama de equilibrio Fe-cementita admite la transformación de austenita en martensita, por lo que no sólo los aceros sino también las fundiciones pueden presentar estructura martensítica.

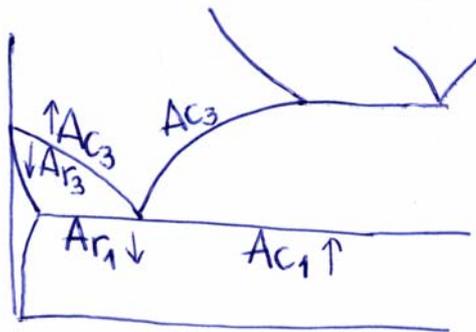
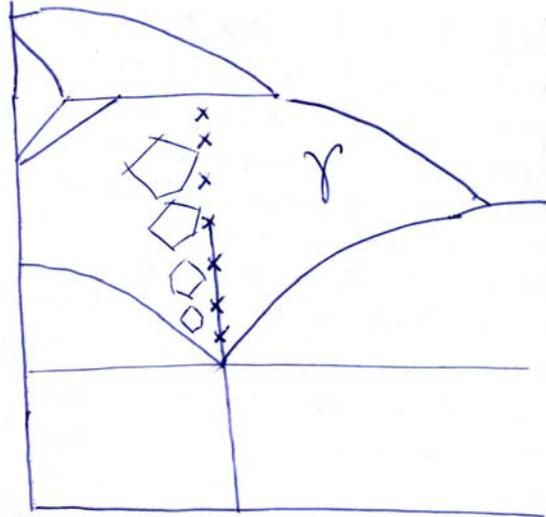
Desde el punto de vista de la aplicación de estos fenómenos en materiales estructurales es preciso tener en cuenta que la mayor parte de las veces el aumento de dureza y resistencia del material no compensa el aumento de fragilidad por lo que los aceros templados sin más no encuentran demasiada aplicación; sin embargo, si un acero templado se calienta a temperatura por debajo de la eutectoide, los átomos empiezan a adquirir movilidad y el C que sobresatura a la estructura precipita poco a poco en forma de partículas de cementita cuyo tamaño será tanto mayor cuanto más alta sea la temperatura de este calentamiento, quedando, como consecuencia de esto, lo que se conoce como martensita revenida que está constituida por una martensita mucho más pobre en carbono que la original y unas partículas de cementita muy finas dispersas a lo largo de toda la estructura ; al perder la martensita parte del C disminuye su fragilidad y su dureza. Utilizando este calentamiento a la temperatura adecuada y manteniéndolo el tiempo necesario es posible obtener un material que si bien no es tan duro como el templado es más que el acero en equilibrio y un más frágil que éste.

Por tanto, partiendo de un acero de composición dada mediante el par de tratamientos térmicos, temple y revenido, se pueden conseguir distintos valores de dureza, resistencia y fragilidad. Se ha de tener en cuenta que por este procedimiento un mayor aumento de dureza y resistencia siempre supone un aumento de la fragilidad.

Cinética de transformación de la austenita. Curvas T-T-T isotermas

Cuando un acero eutectoide (con 0,87% de C) se calienta por encima de 723°C, su estructura va transformándose poco a poco en austenita. La velocidad de transformación de la estructura original en fase γ será tanto mayor cuanto más alta sea la temperatura dentro de la región γ , pero también el tamaño del grano de la austenita formada será tanto mayor cuanto más alta sea la temperatura.

Cuando se produce una estructura a partir del enfriamiento de austenita, su fragilidad será tanto mayor cuanto más grande sea el tamaño de grano de la austenita que genera dicha estructura; debido a esto, en los tratamientos térmicos, al calentar hasta la zona austenítica la temperatura de calentamiento suele ser entre 30 y 50° por encima de la línea de separación entre la zona monofásica γ y las zonas bifásicas por debajo de ellas (Ac_1).



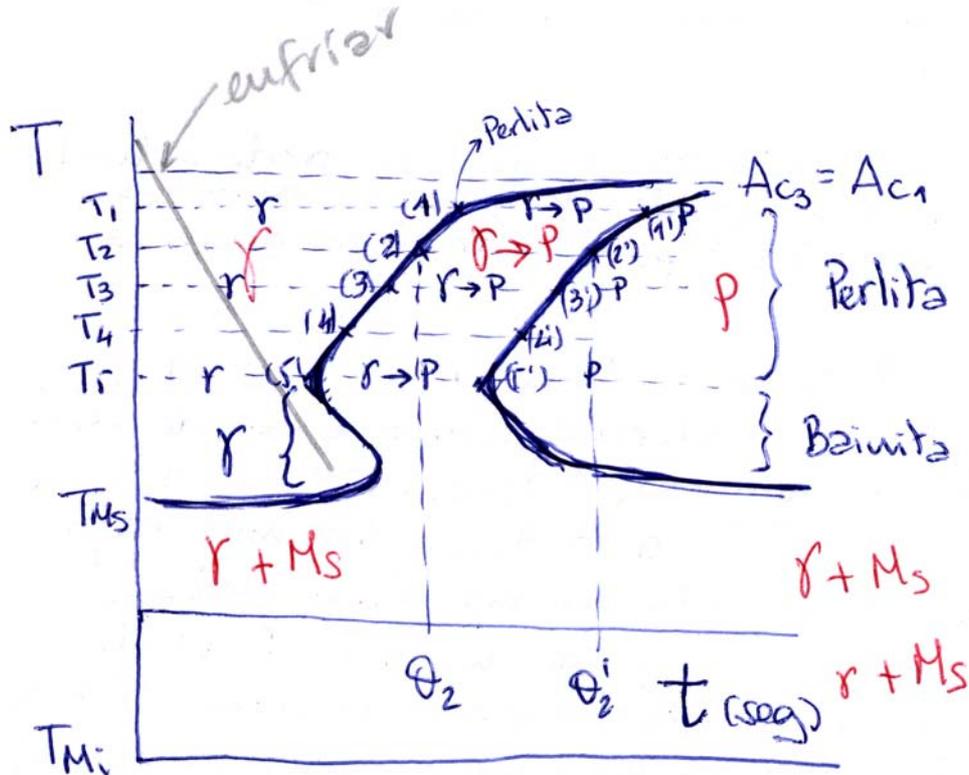
En el diagrama de equilibrio, la temperatura eutectoide cuando se refiere a un calentamiento se representa por **Ac₁** y la línea que delimita a la fase γ con las fases por debajo de ellas está constituida por los puntos **Ac₃**. Si es por enfriamiento, a esos puntos se les designa por **Ar₁**.

Si se enfría lentamente la austenita se producirá una transformación en perlita constituida por laminillas de ferrita y cementita que serán tanto más gruesas cuanto más lento sea el enfriamiento.

Para estudiar como transcurre la transformación de la austenita ($\gamma \rightarrow P(\alpha + Fe_3C)$), se realizan unos ensayos que consisten en calentar el acero (con 0,87% de C) hasta la fase γ , mantenerlo el tiempo suficiente para que se produzca y se homogeneice esta fase y, a continuación, con distintas probetas, enfriar bruscamente (instantáneamente) hasta una temperatura por debajo de 723°C y observar las transformaciones que

se van produciendo manteniendo dichas temperaturas constantes y midiendo el tiempo que transcurre para cada transformación.

Esquemáticamente:



Si se representa en unos ejes la temperatura frente al tiempo, los puntos que corresponden a principios o finales de transformaciones se obtendrán para distintas temperaturas los puntos 1, 1', 2, 2', 3, 3', 4, 4', ... cuyos lugares geométricos dan lugar a dos curvas: la trazada por los puntos 1, 2, 3, 4, ... y la trazada por 1', 2', 3', ... La primera de ellas se conoce como curva principio de transformación de la austenita y la segunda como curva final de transformación, esto quiere decir que si un acero eutectoide se enfría desde la zona austenítica instantáneamente hasta la temperatura T₂, la austenita se mantiene a esa temperatura sin transformarse durante un tiempo θ_2 , al cabo de ese tiempo, la austenita γ empieza a transformarse gradualmente en perlita, esta transformación progresa hasta que finaliza, lo cual sucede al cabo de un tiempo θ_2' . Por tanto, a partir de que haya transcurrido un tiempo θ_2' a esa temperatura el acero solo tiene perlita (toda la austenita se ha transformado).

En este diagrama T-T-T (temperatura, tiempo, transformación) la zona de la izquierda anterior a la curva principio de transformación corresponde a austenita; entre la primera y la segunda curva se enmarca la región para la cual a distintas temperaturas se desarrollan las transformaciones (a la temperatura 2 sería austenita para dar

perlita) y, por último, a la derecha de la curva final de transformación ya se ha producido la transformación de la austenita y cualquier enfriamiento posterior no produce ningún cambio de estructura.

Las curvas, en algunos aceros, presentan la forma de **S**, por lo que también se suele llamar curva de la S y en ella se observa lo siguiente:

- La transformación de austenita en perlita se produce hasta cierta temperatura por debajo de la cual la austenita se transforma en otro tipo de estructura que no es de equilibrio.
- Dentro de la región de temperatura en la que la austenita se transforma en perlita, se obtienen perlitas de distintas características diferenciándose unas de otras en el espesor de las láminas. A temperaturas altas se obtiene perlita gruesa, y a medida que la temperatura disminuye se va obteniendo perlita cada vez más fina y, además, más dura. Estas perlitas finas, al iniciarse el estudio metalográfico de los aceros mediante un microscopio de bajo poder de resolución, aparecían no como láminas blancas y negras alternadas sino como una única partícula negra por lo que a la perlita fina se le dio el nombre de sorbita y las muy finas troostita.
- Por debajo de una cierta temperatura los procesos de difusión los átomos en el interior de la red cristalina quedan dificultados, ya que a temperaturas bajas la movilidad de los átomos es pequeña lo que dificulta la transformación; en estas condiciones se producen transformaciones no difusivas o no totalmente difusivas dando lugar a estructuras diferentes de perlita. En general, en la zona de curva comprendida entre el “pico de la nariz de la curva” y el tramo horizontal de la curva, en lugar de perlita se obtiene una estructura que se conoce como bainita.
- Por debajo de la temperatura T_{Ms} , que se conoce como temperatura martensítica superior, desaparecen las curvas principio y fin de transformación porque debajo de esa temperatura la austenita se transforma instantáneamente en martensita, por lo que en la práctica se puede considerar que la curva principio de transformación coincide con el tiempo igual a cero; en esta zona no toda la austenita se transforma en martensita, quedando algo de austenita sin transformar que se conoce como austenita remanente o residual.
- Por último, existe a temperaturas bajas un punto martensítico inferior que tiene el siguiente significado: entre la temperatura M_s y la temperatura M_i , la cantidad de austenita residual es tanto menor cuanto más baja sea la temperatura, pero a partir del punto M_i (para temperaturas por debajo de él) la cantidad de austenita residual es la misma que la que hay a dicha temperatura (M_i).

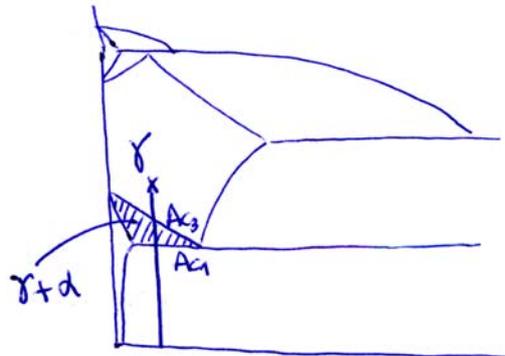
De acuerdo con lo expuesto, las transformaciones pueden resumirse de la siguiente forma:

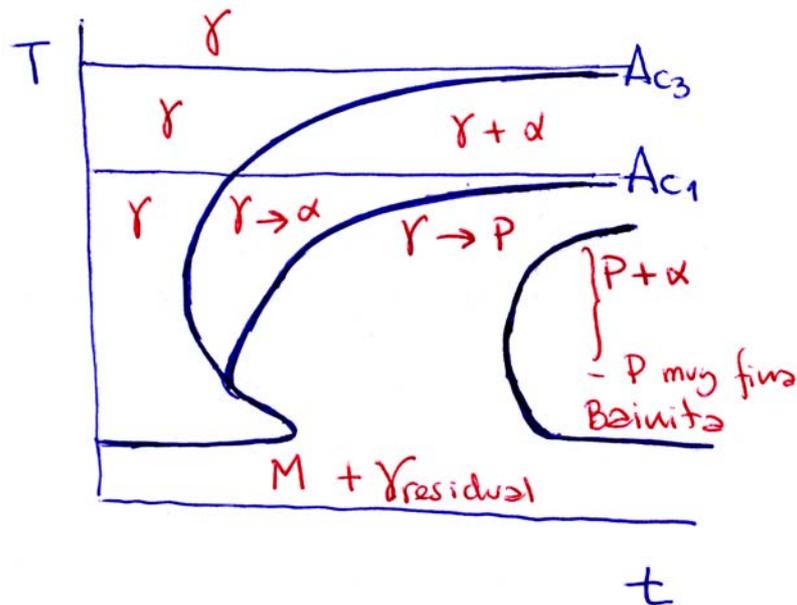
- (1) Zonas de transformaciones perlíticas: se obtiene perlita tanto más fina cuanto más baja sea la temperatura.
- (2) Zona de transformación bainítica: la bainita es más dura que la perlita (menos que la martensita) y menos frágil que la martensita.
- (3) Zona de transformación martensítica: en ella existen dos temperaturas importantes, T_{Ms} y T_{Mi} , que determinan una región en la cual cuanto más baja sea la temperatura menor será la cantidad de austenita residual. La martensita es muy dura y muy frágil. La austenita es blanda de forma que cuanto más austenita residual exista menor será la dureza de la estructura templada.

Temple

El temple consiste en calentar hasta la temperatura austenítica y enfriar muy rápidamente, lo más lentamente posible compatible con no iniciar transformaciones anteriores a la martensítica, lo que si la curva T-T-T representada sirviera para enfriamientos continuos supondría enfriar con una curva de enfriamiento que no toque el pico de la nariz de la curva de la S.

En aceros hipoeutectoides para conseguir estructuras duras también hay que partir de una temperatura a la cual toda la estructura sea austenítica, porque si se parte de temperaturas donde existe austenita y ferrita, la ferrita por enfriamiento (rápido o lento) no se transforma y es blanda, de forma que si para conseguir una estructura dura se enfría muy rápidamente desde la zona $\alpha+\gamma$ se obtendría martensita como producto de transformación de la austenita, pero también existirían puntos blandos de la ferrita no transformada; por tanto, el temple en los aceros hipoeutectoides se hace siempre por encima del punto A_{c3} (30 o 50°C por encima). Para este caso la curva T-T-T contempla dos líneas, correspondientes a las temperaturas A_{c3} , A_{c1} , que son de gran interés.



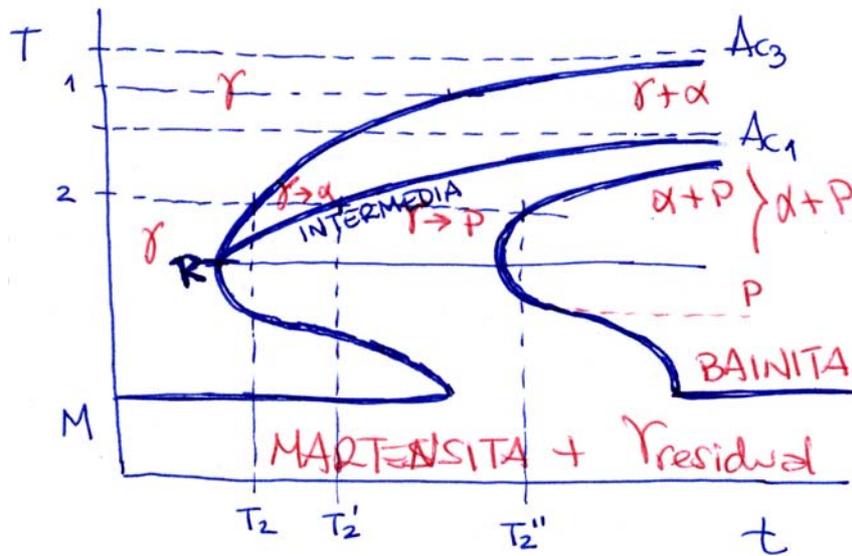


Para los aceros hipoeutectoides, en el tratamiento térmico hay que considerar las temperaturas A_{c3} , A_{c1} que corresponden respectivamente a la temperatura por encima de la cual en equilibrio no hay nada más que austenita (A_{c3}) y la temperatura por debajo de la cual en equilibrio deja de haber austenita (A_{c1}). El tratamiento que busca un aumento de durezas y resistencias en los aceros pretende obtener el máximo de martensita posible si bien, como se vera posteriormente, el hecho de que quede algo de austenita residual no va a plantear generalmente problemas porque los aceros templados al ser muy frágiles se suelen someter a un tratamiento posterior que se conoce como revenido que producirá transformación de la austenita residual que incrementan la resistencia y dureza de ésta; lo que no interesa es obtener después del temple una fase tal y como la de la ferrita que es blanda y que disminuiría la dureza del acero templado.

Como consecuencia de esto los aceros hipoeutectoides se templan siempre por encima de A_{c3} porque entre A_{c3} y A_{c1} el temple daría lugar a ferrita blanda. Generalmente este temple se realiza entre 30-50°C por encima de A_{c3} y a continuación se enfría rápidamente.

Si se traza una curva T-T-T isoterma para aceros hipoeutectoides, las transformaciones se inician por enfriamiento a la temperatura A_{c3} . Entre A_{c3} y A_{c1} , γ precipita parcialmente α , el tiempo que tarda en iniciarse la transformación es tanto menor cuanto más baja sea la temperatura debido a que se trata de un proceso difusivo y si bien la movilidad de los átomos en el interior de la res es tanto mayor cuanto más alta sea la temperatura, la que supondría mayor rapidez para alcanzar el equilibrio, sin embargo, el “motor” que impulsa la transferencia (la disminución de la energía libre de Gibbs) es tanto mayor cuanto más baja sea la temperatura y a temperaturas próximas a A_{c3} , la disminución de G es tan pequeña que no compensa la rapidez de los átomos.

A partir del punto A_{c1} , además de transformarse en ferrita, la austenita se transforma en perlita. Si se enfría rápidamente hasta una temperatura tal como (2), se observa que durante un intervalo de tiempo T_2 la austenita se mantiene sin transformarse; a partir de ese instante, la austenita se transforma parcialmente en ferrita, transformación que transcurre entre los instantes T_2 y T_2' ; a partir de T_2' , la austenita que queda empieza a transformarse en perlita hasta que al cabo de un tiempo T_2'' se ha producido la transformación total y a partir de ese momento el acero sólo tendrá perlita y ferrita.



Si se realizan estas observaciones para distintas temperaturas se obtienen los puntos equivalentes a T_2' y T_2'' que determinan una curva intermedia entre la curva principio de transformación y final de transformación y la curva final de transformación también la determina.

Las curvas intermedia y final de transformación son asintóticas a A_{c1} .

La curva intermedia desaparece por debajo de una temperatura, de forma que enfriamientos por debajo de dicha temperatura no producen ferrita, y además las perlitas que se obtienen a distintas temperatura ya no responden al diagrama de equilibrio y no tienen 0,87% de C sino tanto menos cuanto más baja sea la temperatura.

Si, por ejemplo, la curva planteada en la figura correspondiente a un acero con 0,4% de C a partir del punto R temperaturas más bajas al producir sólo perlita, ésta tendrá sólo 0,4% de C.

Como resultado de las transformaciones isoterma se obtiene a temperaturas altas ferrita y perlita; esta perlita será tanto más fina cuanto más baja sea la temperatura y a perlita más fina corresponde mayor resistencia y mayor dureza. A temperatura algo más baja sólo se obtiene perlita muy fina (no se obtiene ferrita); a temperatura aún más

baja se obtiene bainita y por debajo de M_s se obtiene martensita más austenita residual.

Es importante tener en cuenta que en estos tratamientos lo único que se transforma por enfriamiento es la austenita de forma que si se realiza un enfriamiento como el de la figura 1 (→), como en el punto (1)

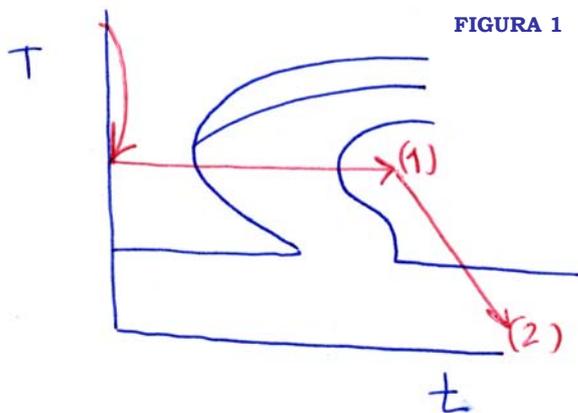


FIGURA 1

ya no queda austenita, al enfriar desde (1) hasta (2) no se produce ninguna transformación, sin embargo, si se realiza un enfriamiento instantáneo (Fig. 2) y se mantiene a temperatura constante hasta el punto (3) para el cual no se ha alcanzado la línea final de transformación, todavía queda austenita sin transformar que si se enfría muy rápidamente hasta el punto (4),

esta austenita que aún no se ha transformado pasará a martensita más austenita residual, de forma que en ese enfriamiento se formará ferrita (tramo a-b), perlita (tramo b-c) y el resto será martensita más austenita residual.

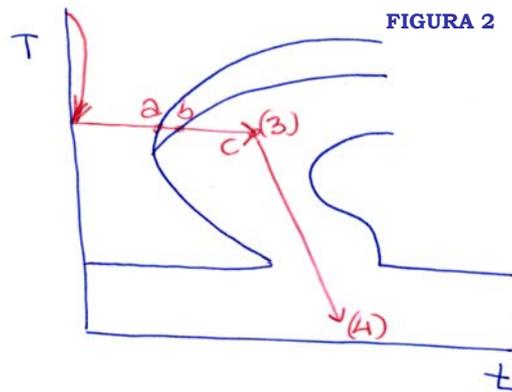
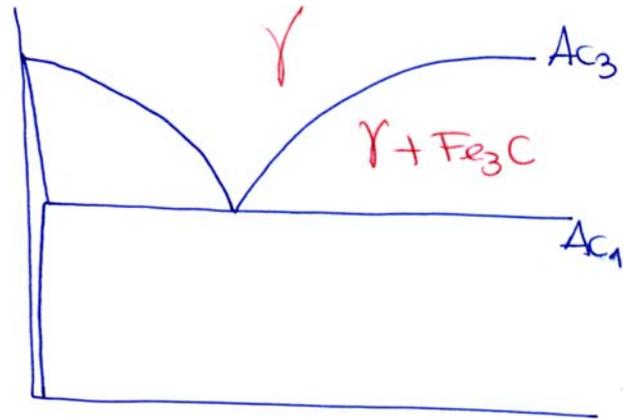


FIGURA 2

Si bien, terminada la transformación, enfriamientos posteriores no alteran la estructura al no quedar austenita, calentamientos sí pueden transformarla ya que si se alcanza la temperatura A_{c1} , los átomos a esa temperatura tienen movilidad formando la perlita que corresponda; si se alcanza la temperatura A_{c3} , a esa temperatura la movilidad de los átomos permite la formación de austenita; y a temperatura inferior a A_{c1} estructurales como la martensita que no se encuentran en equilibrio pero que a temperatura baja no evolucionan hacia el equilibrio al no tener movilidad sus átomos; a temperaturas algo más altas, los átomos disponen de mayor movilidad y tienden hacia el equilibrio lentamente tratando de conseguir una estructura formada por las fases ferrita y cementita.

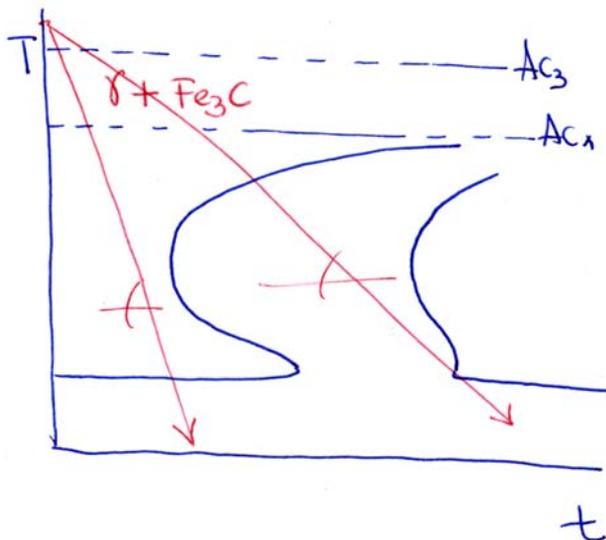
En aceros hipereutectoides, por calentamiento desde la temperatura ambiente hasta llegar a una temperatura comprendida entre A_{c1} y A_{c3} se alcanza como estructura de equilibrio austenita + cementita; como el temple pretende obtener estructuras de gran dureza y la cementita es prácticamente tan dura como la martensita, el calentamiento se realiza no por encima de A_{c3} sino entre A_{c1} y A_{c3} .

Esto supone una ventaja: el grano austenítico crece con la temperatura, de forma que calentamientos a temperaturas más altas producen un mayor tamaño de grano austenítico; por otra parte, las estructuras obtenidas por enfriamiento de la austenita "recuerdan" el tamaño del grano del que proceden y son tanto más frágiles cuanto mayor sea



éste, de forma que interesa efectuar el tratamiento desde temperaturas bajas compatibles con el resultado que se quiere obtener en el caso de los aceros hipereutectoides; al querer obtener estructuras muy duras por temple, si éste se realiza a temperatura entre A_{c1} y A_{c3} , la austenita se transforma en martensita dura (más γ residual) y la cementita no se transforma pero al ser dura se logra el resultado deseado sin un aumento de fragilidad que supondría el calentar hasta la zona austenítica por encima de A_{c3} .

Como consecuencia, la curva T-T-T para aceros hipereutectoides no contempla el tramo por encima de A_{c3} , y se limita a las curvas asintóticas con A_{c1} y los enfriamientos se realizan a temperatura entre A_{c1} y A_{c3} en las que ya existe cementita que no se va a transformar durante el enfriamiento.



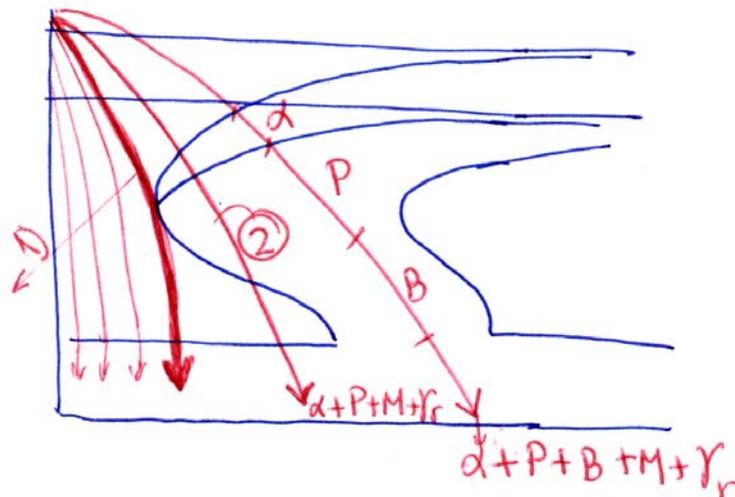
Los enfriamientos reales consisten en sacar la pieza del horno y, dependiendo de la velocidad de enfriamiento que se quiera dar, sumergirla en agua, agua con sales, aceite, enfriarla al aire, etc. Como consecuencia de esto, la pieza se va enfriando progresivamente durante el tiempo, en lugar de hacerlo isotérmicamente, es decir, la curva de enfriamiento no es horizontal sino con una cierta pendiente que será tanto mayor cuanto más rápido sea el enfriamiento.

Para los enfriamientos continuos se ha comprobado que las transformaciones de la austenita no se producen de la misma forma

que con tratamientos isotérmicos, pero se rigen por curvas T-T-T de enfriamiento continuo análogas a las isoterma pero desplazadas a temperaturas ligeramente más bajas.

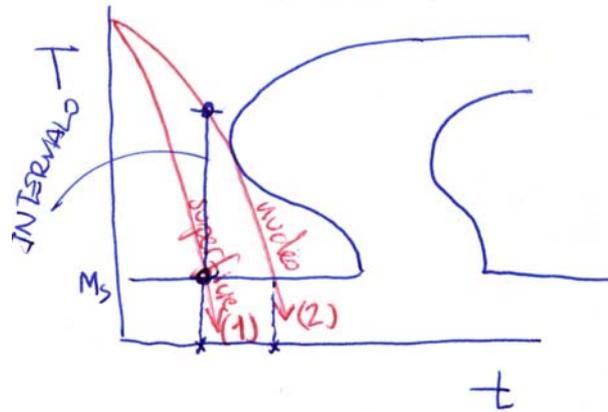
La diferencia fundamental entre un enfriamiento continuo y uno isotermo es que si durante el enfriamiento continuo la curva de enfriamiento permanece entre las curvas de inicio y fin de transformación para distintas zonas de transformación, el producto del tratamiento va a ser el resultado de las transformaciones parciales de la austenita en las zonas por donde transcurre dicho enfriamiento.

El temple como transformación de austenita en martensita exige velocidades de enfriamiento tales que la curva de enfriamiento no corte a la curva de principio de transformación; por tanto, la velocidad mínima de temple en la figura correspondería a la curva 1.

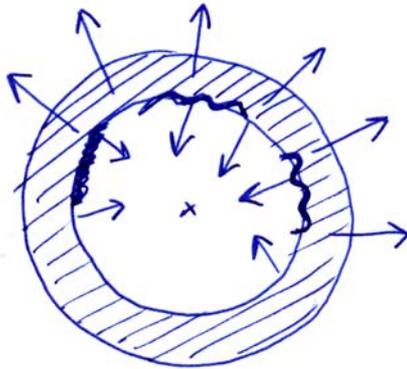


En la práctica, cuando una pieza (por ejemplo un redondo) se temple de acuerdo con la curva 1, sólo se enfría a esa velocidad la superficie externa de la pieza. De forma que para una pieza de gran diámetro, el enfriar la superficie con una velocidad de enfriamiento 1 tangente a la curva, supone que el interior, que se enfría más lentamente, se enfría con curvas de calentamiento tipo 2 que no producen exclusivamente martensita y, por tanto, la pieza se templaría sólo superficialmente.

De acuerdo con esta situación, si se quiere templar la pieza en todo su espesor para elevar su resistencia, es preciso utilizar una velocidad de temple correspondiente a la curva 1 tal que el retraso del núcleo de la pieza en su enfriamiento dé lugar a la curva de enfriamiento 2 que no toque a la curva principio de transformación. La martensita ocupa más volumen que la austenita de la que procede, es decir, cuando una parte de la pieza (la más externa) alcanza el punto M_s por enfriamiento se produce un aumento del volumen de esa zona, mientras que el resto del material cuyo enfriamiento es más lento y, por tanto, se encuentra a una temperatura mayor, tiene estructura austenítica que al ir enfriándose sufre una disminución de volumen.

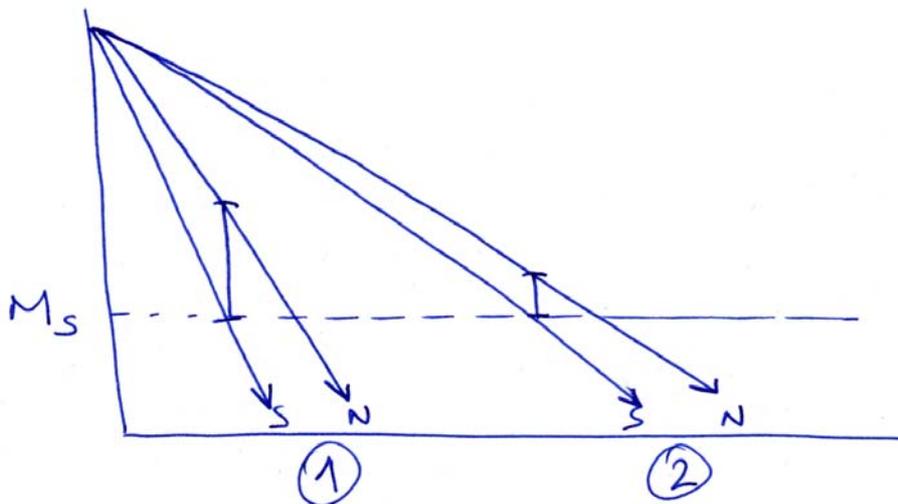


En la pieza hay una zona (rayada) que crea tensiones de expansión hacia fuera y la zona interna crea tensiones de contracción hacia el interior. Estas tensiones pueden dar lugar a agrietamientos y desgarros que se conocen como grietas de temple. Están considerados como defectos del proceso.



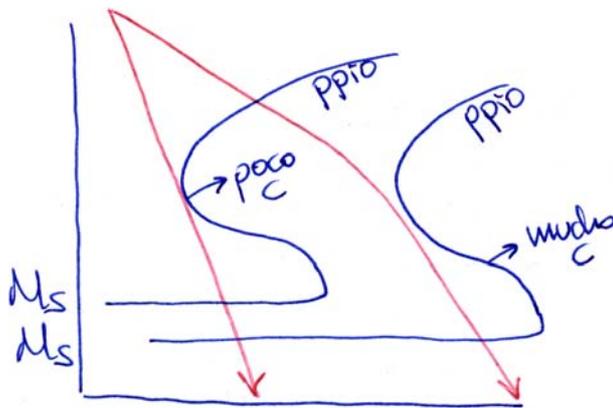
Esta situación produce tanto más riesgo cuanto mayor sea el intervalo de temperatura que corresponde al punto martensítico superior y a la temperatura del núcleo en el instante en que la superficie alcanza la temperatura M_s .

En piezas de pequeño espesor generalmente no hay riesgo al enfriar rápidamente pero si son de gran tamaño aumenta el riesgo y éste es tanto más pronunciado cuanto mayor sea la velocidad de enfriamiento tal y como se indica en la figura:



De acuerdo con esto interesa realizar el enfriamiento más lento posible compatible con el resultado perseguido, en el caso del temple, compatible con que la curva de enfriamiento del centro (núcleo) de la pieza no toque a la curva principio de transformación.

Las curvas T-T-T son distintas para distintas composiciones de aceros. Cuanto mayor sea el contenido en C más desplazada hacia la derecha se encuentra la curva principio de transformación y más bajo el punto M_s .



Por tanto, el temple en un acero con poco C es más difícil que en uno con más contenido en C porque exige un enfriamiento más rápido.

Sin embargo, aceros al carbono con grandes contenidos en C no solucionan la mayor parte de las veces el problema en su totalidad, ya que este

desplazamiento no es demasiado grande. Frecuentemente se utilizan elementos de aleación, es decir, aleaciones de Fe-C con otros elementos entre los que destacan el Mo y el Mn que desplazan la curva T-T-T hacia la derecha permitiendo templar más lentamente y, por tanto, piezas de mayor espesor pueden ser templadas con menos riesgo.

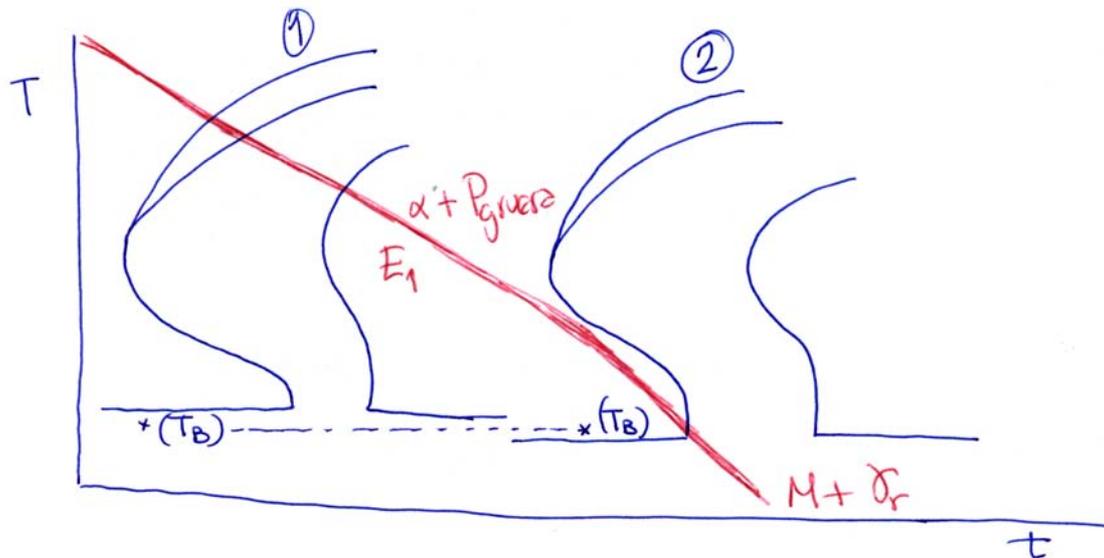
Recocido

Los aceros como consecuencia de su enfriamiento, de tratamientos térmicos, de procesos de conformación (dar forma), etc., pueden encontrarse en situación de no equilibrio produciéndose en su interior anomalías en la red, defectos por encima de los que les corresponden al equilibrio y otros tipos de anomalías que lo dotan de propiedades mecánicas distintas de las que deben tener en equilibrio. Con frecuencia interesa un acero cuya estructura sea la de equilibrio, que es además la estructura que presenta menor dureza. Como el equilibrio se consigue mediante velocidades de enfriamiento muy lentas desde el estado líquido, se podría plantear realizarlo en esta forma, pero fundir una pieza ya producida destruiría su forma y por tanto no es precedente.

El procedimiento para efectuar el recocido consiste en calentar al material hasta una temperatura tal que los iones metálicos de la red dispongan de suficiente movilidad como para alcanzar en un periodo de tiempo prudencial el estado de equilibrio correspondiente a esa temperatura y, a continuación, enfriar lentamente. El concepto de enfriamiento lento es aquel que permite alcanzar las estructuras de equilibrio correspondientes a perlita gruesa y ferrita en el caso de los aceros hipoeutectoides y a perlita gruesa y cementita en el caso de los aceros hipereutectoides.

Para los aceros hipoeutectoides se calienta hasta la misma temperatura a la que se realiza el temple, es decir, 30-50°C por encima de la línea

A_{c3} de forma que le corresponda una estructura exclusivamente austenítica; se mantiene esta temperatura durante tiempo suficiente como para que se homogeneice toda la austenita. A continuación, el acero se enfría en condiciones de alcanzar la estructura de equilibrio. Estas condiciones van a venir determinadas por la curva T-T-T. Si se consideran dos aceros de composición diferente cuyas curvas T-T-T son las representadas en la figura, el enfriamiento correspondiente a la primera para dar ferrita más perlita gruesa en la segunda daría martensita más austenita residual. Por tanto, el medio que se debe utilizar para enfriar la primera puede no ser válido para la segunda.



El medio a utilizar es siempre importante porque en la producción industrial uno de los factores que pueden afectar a la productividad es el tiempo de proceso.

En general, en el trato de recocido va a interesar el más rápido compatible con el resultado a obtener (estructura de equilibrio) al contrario de lo que sucede con el temple.

En todo esto se está planteando la necesidad de disponer de distintos medios de enfriamiento que provoquen enfriamientos a mayor o menor velocidad para emplearlos adecuadamente con cada tipo de acero. El recocido con frecuencia se realiza apagando el horno donde se ha realizado el calentamiento y dejando la pieza en su interior para que se enfríe conjuntamente con la cámara del horno.

Hay algunos aceros de alta aleación (% elevado de elementos de aleación) que se pueden temprar enfriándolos en el aire. Y hay otros aceros en los que el enfriamiento en aire casi puede suponer un recocido. Entre los medios de temple se suele emplear agua, agua con sales disueltas, aceite, sales fundidas, etc.; estos medios están catalogados mediante un parámetro que se conoce como severidad del

temple del medio (H) de forma que cuanto mayor sea el valor H mayor velocidad de enfriamiento se consigue al sumergir la pieza en el medio.

Un aspecto de la transformación de la austenita que se puede abordar a partir de las curvas T-T-T es la formación de bainita. Por una parte, la transformación de austenita en ferrita y perlita tiene carácter difusivo, es decir, los iones de la red metálica se mueven a través de vacantes (los de hierro), a través de intersticios (los de carbono) para reordenarse dando ferrita por una parte y laminillas de ferrita y cementita que constituyen la perlita. Por otra parte, la transformación de austenita en martensita al realizarse a baja temperatura no tiene carácter difusivo sino que se produce por deslizamiento de planos atómicos.

En el caso de la bainita, al llevar en un acero de tipo 2 la temperatura hasta un valor (T_B) desde la zona austenítica esta temperatura es demasiado baja para que se produzca una difusión de los átomos de Fe, pero sí permite la difusión de los átomos de carbono cuyo radio atómico es mucho más pequeño.

En estas condiciones se produce difusión de carbono concentrándose en zonas aleatorias de forma que aumentan su concentración produciendo pequeños granos de cementita.

Las zonas de las que ha salido el carbono quedan con un contenido en carbono mucho más bajo, por lo que esa austenita responde a una curva T-T-T muy desplazada hacia la izquierda y con el punto M_s más alto; así en un acero de tipo 2 del esquema anterior, la austenita empobrecida, una vez que se han formado los granos de cementita, corresponde al diagrama T-T-T tipo 1 para el cual la temperatura (T_B) está por debajo del punto M_s transformándose en martensita pobre en carbono. La bainita, por tanto, se puede considerar como una martensita empobrecida en carbono y con partículas de cementita dispersas en la estructura.

La martensita es una estructura que dota al acero de mucha fragilidad, por lo que el incremento de dureza que provoca frecuentemente no viene compensado por el exceso de fragilidad con el que queda el material; para subsanar este problema, después del temple el acero, generalmente, se somete a otro tratamiento térmico que se conoce como revenido y que consiste en calentar al acero templado hasta temperaturas más o menos altas siempre por encima de M_s y por debajo de A_{c1} con objeto de que los átomos de carbono que sobresaturan la estructura adquieran movilidad y se concentren en determinados puntos (generalmente en los bordes de grano de las partículas de martensita) formando cementita. La cantidad de carbono que pierde la martensita depende de la temperatura y del tiempo que se mantenga ésta durante el revenido.

Temperaturas altas de revenido (del orden de 650°C) dotan de gran movilidad a los átomos permitiendo por una parte que la martensita inicial se empobrezca más en carbono perdiendo así dureza pero eliminando también fragilidad.

Revenidos a temperaturas bajas tienen el efecto correspondiente de menos pérdida de dureza pero también eliminan menos fragilidad; sin embargo, a temperaturas del orden de 200°C el revenido puede incluso provocar un aumento de la fragilidad debido a que, a estas temperaturas, las partículas de cementita precipitadas en el borde de grano son muy finas y están prácticamente tocándose unas con otras constituyendo así una película continua muy frágil.

Para temperaturas mayores las partículas coalescen y esto de lugar a partículas más gruesas pero separadas unas de otras, con lo cual desaparece la continuidad del componente frágil del material. La dureza es tanto mayor cuanto más dispersas estén las partículas, por lo que a medida que aumenta la temperatura, las partículas crecen de tamaño, no están tan repartidas sobre la matriz y por tanto, se encuentran menos dispersas perdiéndose dureza a medida que la temperatura es mayor (también se pierde fragilidad).

El revenido permite, seleccionando la temperatura adecuada, conjugar los valores de dureza y fragilidad más adecuados teniendo en cuenta que siempre se va a plantear que a mayor dureza más fragilidad en el acero.

La estructura que se obtiene mediante el revenido se conoce como martensita revenida y es muy parecida a la de la bainita. Durante el revenido, la austenita residual que hubiera en el acero templado se transforma ya que se lleva a temperaturas por encima de M_s permitiendo que contacten con la curva principio y fin de transformación.

Los tratamientos térmicos planteados hasta ahora conducen a un cambio en la estructura del material; así el temple da lugar a transformación de la estructura inicial en martensita + austenita residual; el recocido de regeneración (recocido desde la zona de temperaturas austeníticas) da lugar a estructura de equilibrio; y el revenido da lugar a la transformación de martensita y austenita en martensita revenida lo que produce una disminución de la fragilidad.

Normalizado

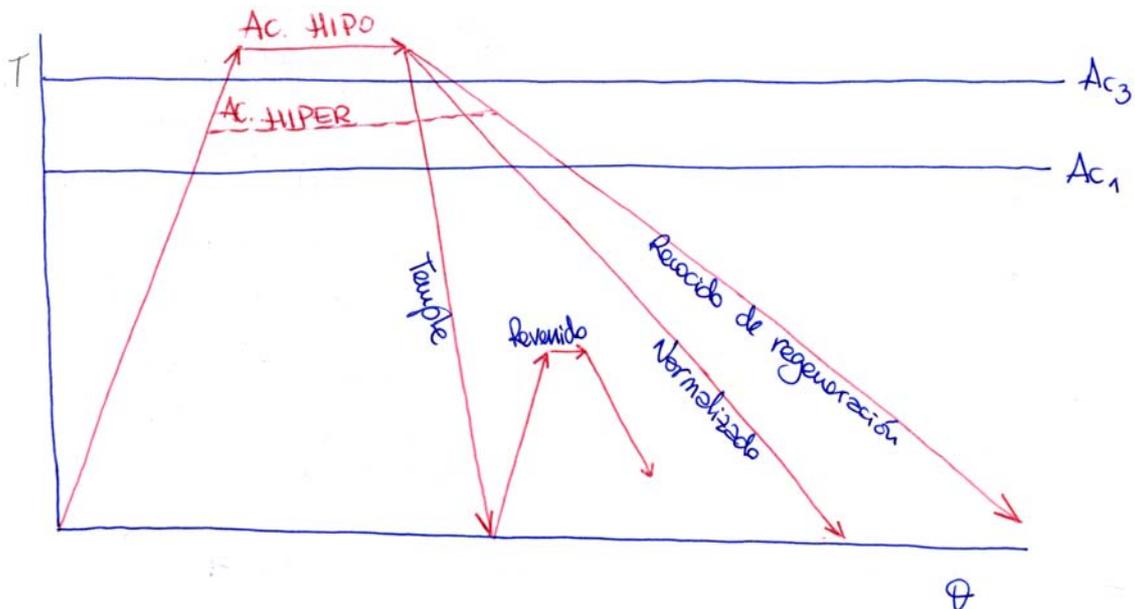
Tratamiento que consiste en calentar a la pieza por encima de A_{c3} en caso de aceros hipoeutectoides y entre A_{c1} y A_{c3} en aceros hipereutectoides y a continuación enfriar la pieza al aire. Este tratamiento en la mayor parte de los aceros al carbono es un enfriamiento más rápido que el recocido de regeneración normal y más lento que el temple; para estos aceros al carbono se suele obtener como

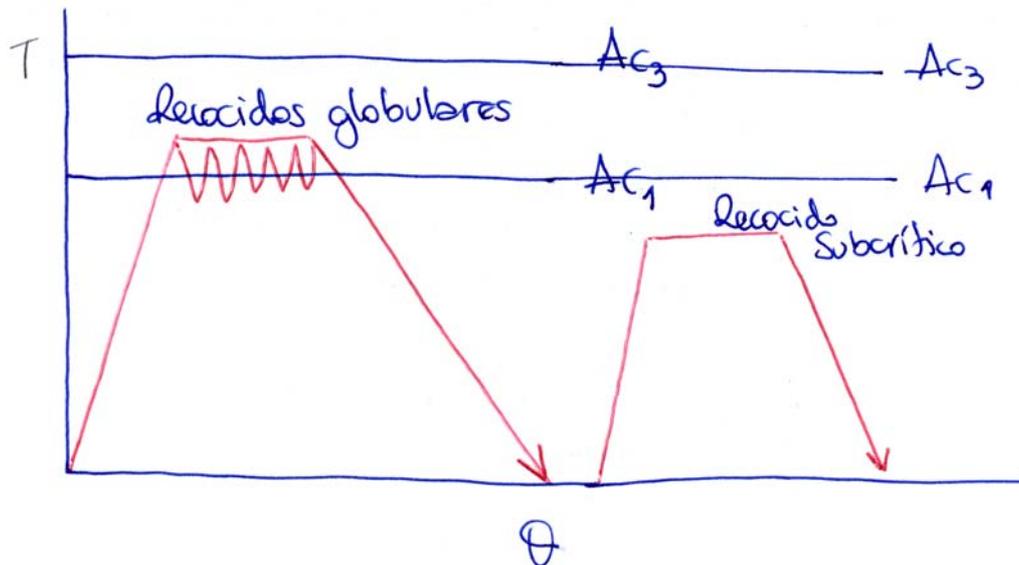
estructura, además de ferrita o cementita según se trate, se obtiene perlita más fina que la que se obtiene en el recocido. En muchos aceros el enfriamiento al aire puede llegar a suponer un temple porque la curva T-T-T del acero en cuestión esté muy desplazada hacia la derecha (sólo en aceros de muy alta aleación, es decir, que tienen un porcentaje elevado de otros elementos además de Fe y C, como por ejemplo Cr, Si, etc.).

Recocido globular

Existen unos tratamientos térmicos que no cambian las fases existentes previamente pero sí pueden modificar su morfología, entre ellos figura lo que se conoce como *recocido globular* que consiste en un calentamiento hasta una temperatura muy poco por encima de A_{c1} manteniéndola durante un cierto tiempo y, a continuación, un enfriamiento lento o bien un calentamiento muy poco por encima de A_{c1} y a continuación ciclos alternativos de enfriamiento y calentamiento entre temperaturas muy próximas a A_{c1} para terminar enfriando al aire; el resultado de este recocido produce una perlita en la que las laminillas de cementita se redondean formando pequeños glóbulos que dotan al material de mayor resistencia mecánica que si fuera una perlita normal.

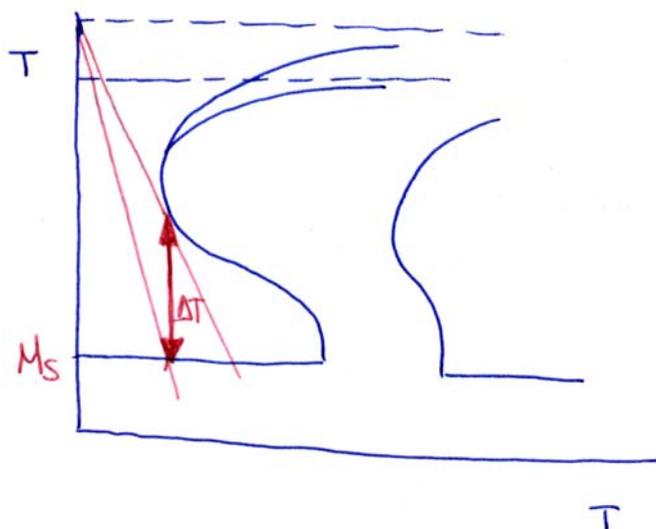
En la siguiente gráfica se representan esquemáticamente los distintos tratamientos planteados hasta ahora:





Existen otros recocidos subcríticos (calentando hasta temperaturas por debajo de A_{c1}) que se utilizan no para cambiar las fases o las formas en que se presentan, sino para eliminar tensiones internas que hubieran quedado en el metal como consecuencia por ejemplo de un proceso de conformación mecánica.

Otros tratamientos térmicos que se utilizan, que dan lugar a la variación de estructuras y que uno de ellos se puede considerara como un temple y otro un temple + un revenido, son el Martempering y Austempering. Estos tratamientos se plantean buscando solucionar el problema que se produce cuando piezas de gran espesor de una acero cuya curva T-T-T está muy próxima al eje de ordenadas, es decir, exige enfriamientos muy rápidos con lo cual entre la curva de enfriamiento



de la superficie y la curva de enfriamiento del núcleo existe una gran diferencia de temperatura cuando el núcleo alcanza el punto M_s .

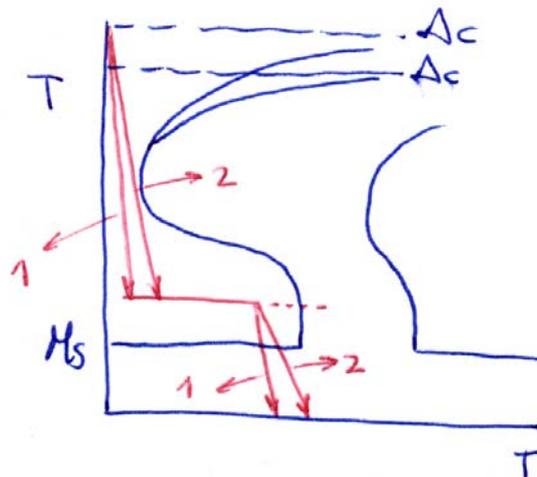
Como consecuencia de esta diferencia de temperatura, el núcleo aumenta su volumen al pasar a martensita mientras que la parte externa de la pieza se contrae al ir enfriándose; esto trae como

consecuencia una creación de tensiones internas.

Martempering

Para evitar este problema se realiza un enfriamiento hasta temperatura algo por encima de M_s (por ejemplo si se quiere enfriar hasta una temperatura de 300°C se sumerge el metal en una mezcla de sales fundidas cuya temperatura de fusión sea menor de 300°C en el interior de un horno encontrándose la mezcla a 300°C) a continuación se mantiene la pieza a esta temperatura hasta que se igualan las temperaturas del centro y la superficie y a continuación se vuelve a enfriar hasta temperatura ambiente.

El tratamiento quedaría representado por el siguiente esquema:

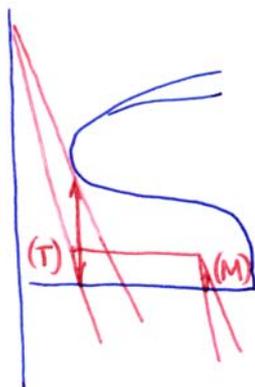


La curva 1 representa el enfriamiento de la superficie externa y la curva 2 el del núcleo.

La curva más lenta (la del núcleo) no debe cortar a la curva principio de transformación.

El escalón de temperatura, es decir, la temperatura a la que se enfría en la primera etapa debe permanecer constante durante el tiempo suficiente para que se iguale la temperatura del centro con la de la superficie, pero no debe mantenerse un tiempo excesivo porque podría cortar a la curva principio de transformación.

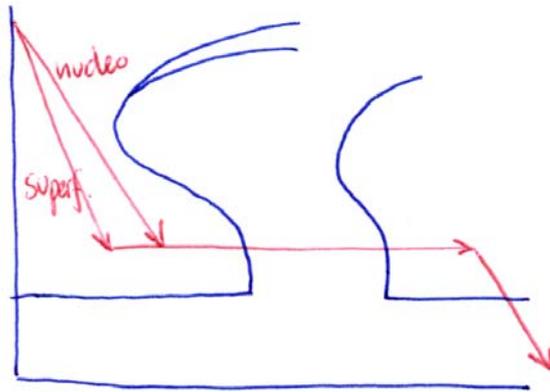
La ventaja de actuar de esta forma se debe a que la temperatura a la



que se encuentra el núcleo cuando se empieza la transformación martensítica de la superficie está muy próxima a la temperatura martensítica (M), mientras que para el temple (T) esa temperatura es mucho mayor, y es en ese intervalo de temperaturas en el que se corre el riesgo de producir defectos. Este tratamiento se conoce como Martempering.

Austempering

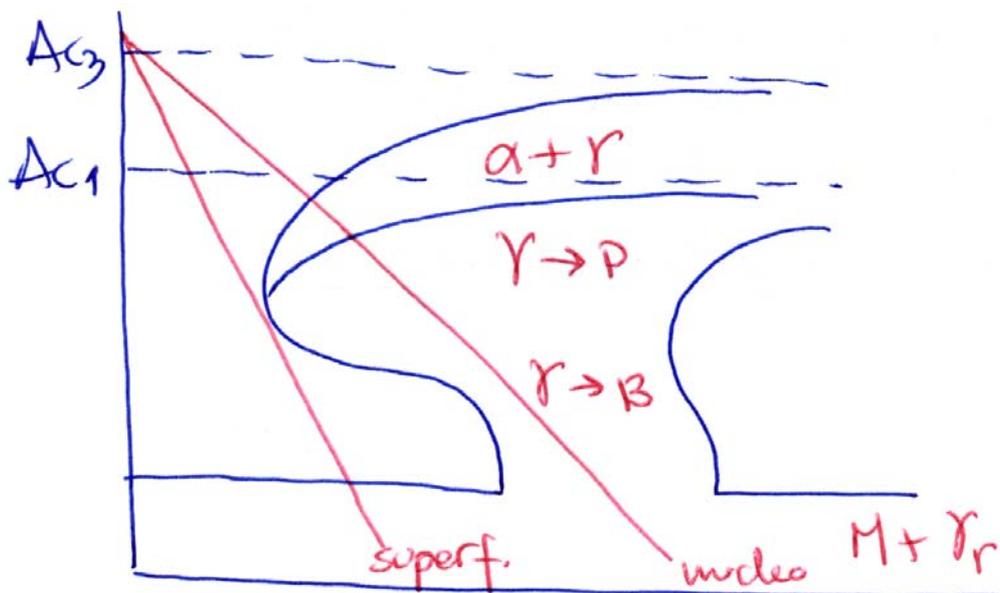
El Austempering es un tratamiento isotérmico en el que la pieza desde



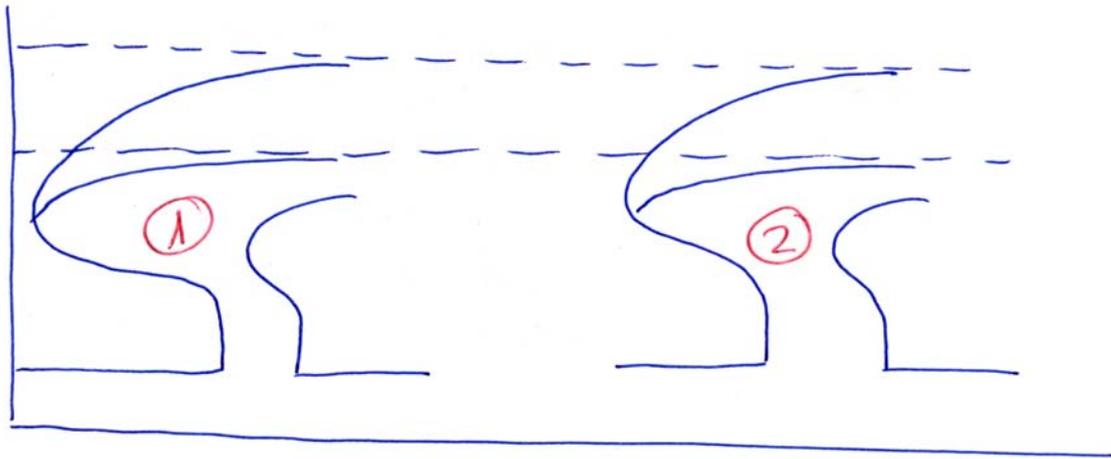
la zona austenítica (o austenito - cementítica en el caso de hiper) se enfría hasta temperaturas por encima de M_s sin que la curva de enfriamiento más lenta (la del núcleo) toque a la curva principio de transformación y, a continuación, se mantiene esa temperatura hasta que se produce la transformación total

de la austenita. Se obtiene como estructura bainita que se puede considerar como martensita revenida.

Uno de los problemas que se pueden plantear en el temple en el caso de piezas de gran espesor es que al utilizar un medio de enfriamiento que provoque un enfriamiento suficientemente rápido como para que el metal en contacto con ese medio sufra el temple, esto puede provocar que la curva de enfriamiento de la parte interna de la pieza (que se enfría más lentamente) corte a la curva principio de transformación de forma que en esa parte interna se pueden obtener estructuras blandas (no martensita). En la figura se ha representado un enfriamiento en el cual la curva del núcleo da lugar a ferrita + perlita + bainita + martensita + austenita residual; esto provoca una menor resistencia de la pieza e interesa conocer si las piezas van a alcanzar el temple completo en una determinadas condiciones o no. Cada acero tiene su propia curva T-T-T.



Aceros de muy baja aleación y pobres en carbono presentan curvas T-T-T muy desplazadas hacia la izquierda (el 1 de la figura) mientras que cuanto mayor sea el porcentaje de carbono y de elementos de aleación solubles en austenita (exceptuando el cobalto) más desplazada hacia la derecha estará la curva T-T-T (curva 2)

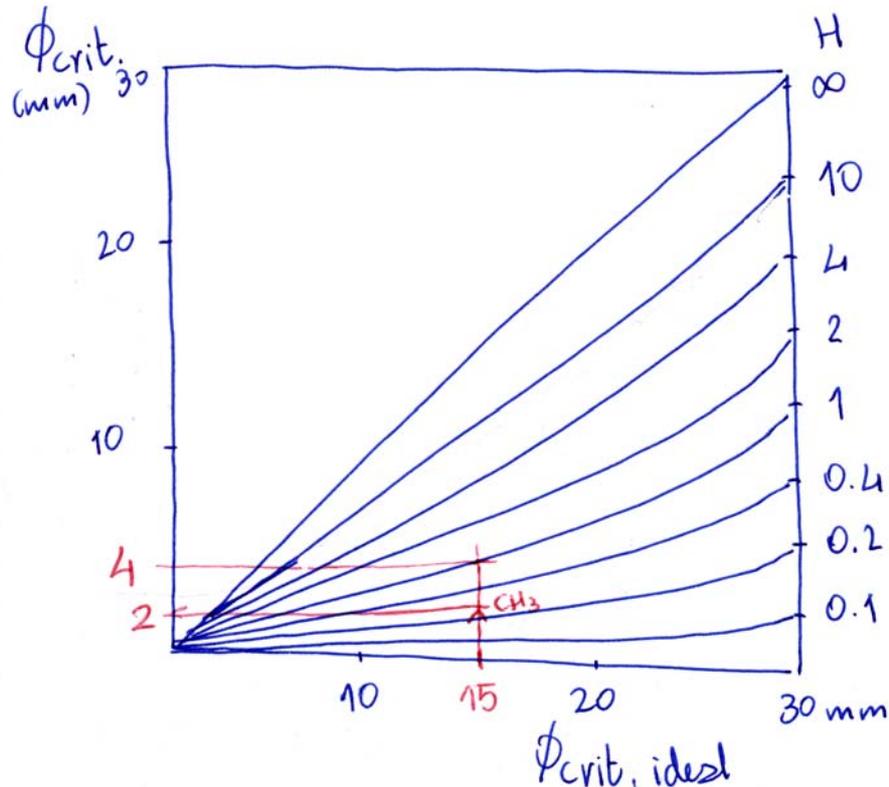


Se conoce como templabilidad de un determinado acero en un medio al espesor máximo de pieza de ese acero que al ser templada en el medio logre un temple total hasta el núcleo. Ese espesor máximo se conoce como diámetro crítico del material en el medio en cuestión. Se conoce como diámetro crítico ideal de un acero al espesor de pieza máximo que consigue temple total en el núcleo cuando se enfría en un medio de enfriamiento capaz de disipar calor a velocidad infinita.

Para los distintos medios de enfriamiento se ha definido un parámetro empírico que se conoce como severidad de temple del medio (H) que oscila desde infinito para el medio ideal hasta valores tan bajos como 0,02. La severidad de temple además del medio depende del movimiento relativo entre la pieza y el medio. Valores típicos de la severidad de temple son:

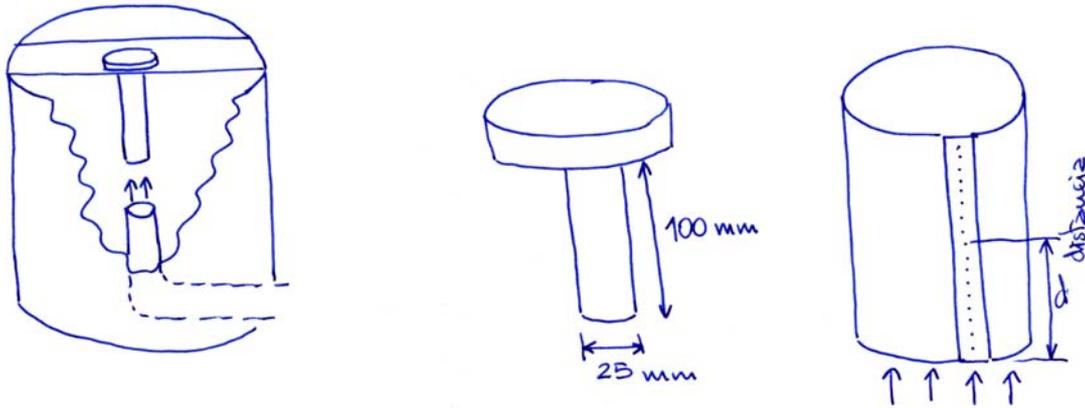
- ✓ Pieza sin movimiento enfriada al aire: $H = 0,02$
- ✓ Pieza sin movimiento enfriada al aceite: $H = 0,3$
- ✓ Pieza sin movimiento enfriada al agua: $H = 1$
- ✓ Pieza sin movimiento en soluciones de agua con sales: $H = 2,2$
- ✓ Pieza con un movimiento de agitación intenso para aceite: $H = 1-1,7$
- ✓ Pieza con un movimiento de agitación intenso para agua: $H = 6-12$

Existen unos diagramas que relacionan el diámetro crítico ideal con el diámetro crítico para distintos medios de temple en función de la severidad del medio (H):

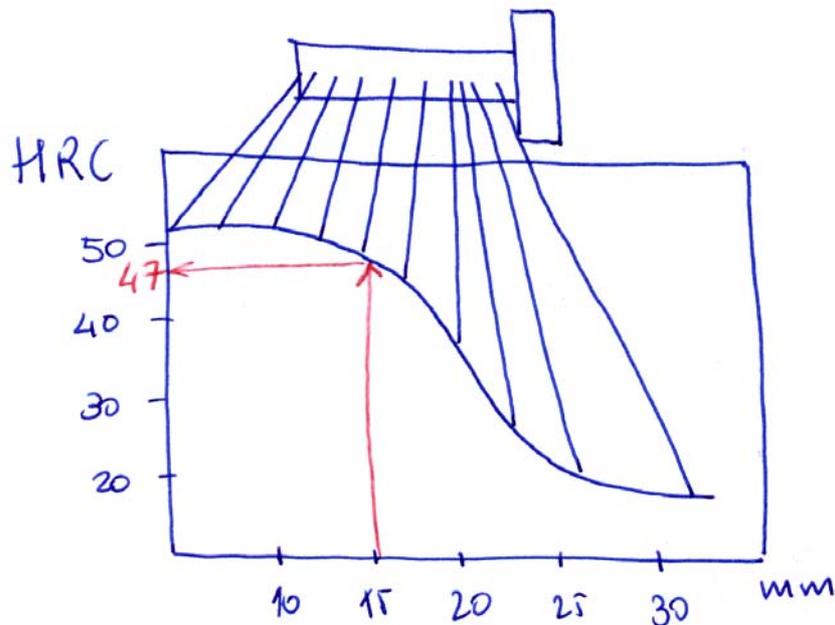


Si se entra en abscisas con el valor del diámetro crítico ideal dado en catálogos para un determinado acero, la ordenada que le corresponda a la curva de severidad de temple en un medio cualquiera determina el diámetro crítico en ese medio. Por ejemplo, un acero de diámetro crítico ideal de 15 mm, sobre la curva correspondiente a $H = 1$ (agua) se obtiene un diámetro crítico de 4 mm; para el aceite $H = 0,3$ se tendrá un diámetro crítico de 2 mm.

Los distintos aceros permiten distinta penetración del temple. Para medir dicha penetración se utiliza una técnica conocida como ensayo Jominy que consiste en calentar la probeta Jominy consistente en un cilindro de 100 mm de longitud y 25 mm de diámetro con una cabeza en su extremo que permita sostener sobre una chapa que dispone de un orificio al efecto. El tornillo queda suspendido sobre un depósito que dispone de una tubería con salida de agua justo debajo de la base del tornillo y a una distancia determinada inyectándose agua a presión de forma que moje instantáneamente a la base sin salpicar las caras laterales. La probeta Jominy se calienta hasta la austenitización y a continuación la base es sometida a riego con agua. El enfriamiento en el extremo inferior regado será muy rápido, mientras que este enfriamiento se hará tanto más lento cuanto más distancia haya desde el extremo a la zona enfriada.



Una vez realizado el enfriamiento se rectifica una cara paralela a la generatriz del cilindro, y se efectúan medidas de dureza a lo largo de toda la generatriz. Estas medidas de dureza se representan en función de la distancia del punto que se mide al extremo templado.



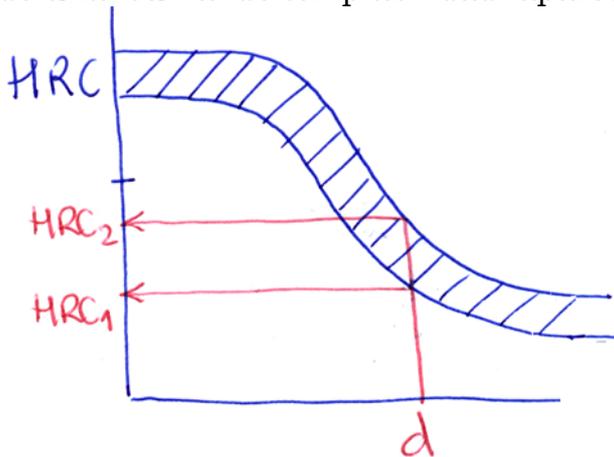
La dureza se expresa en función de distintas unidades entre las cuales figuran:

- Dureza Rockwell grado C (HRC) que es la que se utiliza normalmente en estos casos.

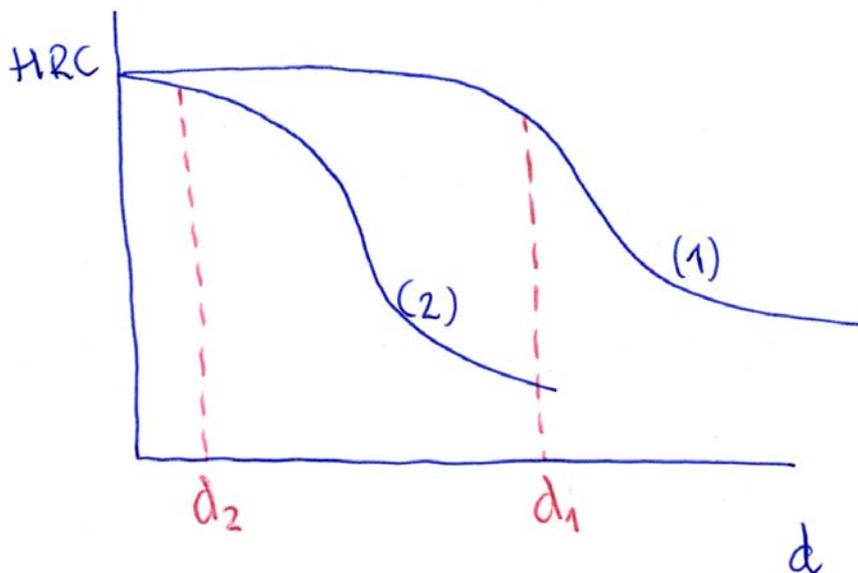
El resultado de esta representación es una curva que se llama *curva de templabilidad* y que permite determinar la dureza correspondiente a una determinada profundidad de pieza. Así a una distancia de 15 mm del extremo templado se obtendrá una dureza de 47 HRC.

Si se realizan diversos ensayos Jominy de un determinado acero se obtienen resultados de la curva no totalmente iguales sino oscilando

dentro de unos valores, por lo que en general, en los catálogos, en lugar de una curva de templabilidad aparecen bandas de templabilidad, de forma que se garantiza que para una distancia “de” al extremo templado, los valores de dureza en la probeta Jominy están comprendidos entre HRC_1 y HRC_2 tal y como se muestra en la figura.



La curva de templabilidad presenta una utilidad inmediata que se comprueba al comparar las curvas correspondientes a 2 aceros (1) y (2) en la siguiente figura:

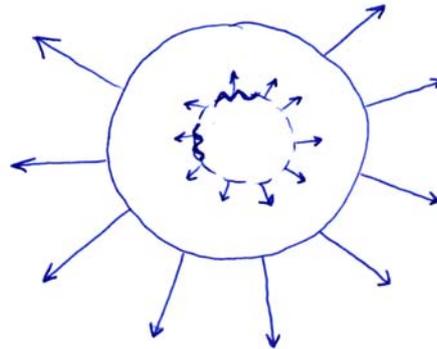


El acero (1) permite una profundidad de temple, que en la probeta Jominy es d_1 , mucho mayor que la profundidad correspondiente al acero (2), lo que quiere decir que una pieza de acero (1) que se quiere templar hasta el núcleo podrá ser más gruesa que la del acero (2).

La profundidad a la que penetra el temple depende de la geometría de la pieza, por tanto la distancia al extremo templado en la probeta Jominy no se puede igualar al comportamiento de un diámetro igual de un redondo, esfera,... Sin embargo, existen monogramas empíricos que determinan la equivalencia entre unos y otros.

En los tratamientos térmicos si bien la etapa decisiva es el enfriamiento, ya que en función de su velocidad se producirá la estructura final, sin embargo, el calentamiento puede afectar a la pieza. Cuando la pieza es

gruesa y se introduce en un horno a elevada temperatura la zona superficial recibe con mucha más rapidez el calor que el núcleo de forma que se forma un gradiente de temperatura a lo largo de la sección de la pieza y como la dilatación del material depende de la temperatura, pueden plantearse variaciones de dilataciones a lo largo de esa sección. Los aceros son tanto más plásticos cuanto más alta sea la temperatura, de forma que a temperaturas relativamente bajas, si se representan dilataciones diferentes, lo que supone aparición de tensiones internas en la pieza que para temperaturas bajas puede provocar desgarramientos del material; por esta causa frecuentemente cuando hay que calentar una pieza de gran tamaño hasta la temperatura de temple, se realiza un precalentamiento de 450-500°C y a continuación, una vez homogeneizada la temperatura en todo el espesor de la pieza, se pasa al calentamiento definitivo de toda la pieza a temperatura alta.



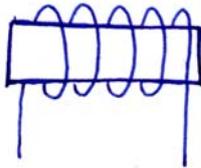
Otro aspecto a tener en cuenta es la posible reacción entre el material que se calienta y el medio ambiente en el que se encuentra, es decir, el ambiente de la cámara del horno. Los aceros a elevada temperatura tienden a oxidarse formándose una capa de óxido que deteriora el aspecto de la pieza así como sus propiedades superficiales; para evitar este fenómeno se pueden realizar los tratamientos bajo condiciones de atmósferas controladas; condiciones en las cuales el aire de la cámara del horno es sustituido por algún gas inerte o por una mezcla de gases reductores y oxidantes (por ejemplo, CO-CO₂) que compensan su acción impidiendo la oxidación del material.

Tratamientos termoquímicos y superficiales

Frecuentemente mediante tratamiento se puede conseguir exclusivamente que la pieza incremente su dureza superficial. Si se realiza un temple de toda la pieza varían las propiedades en toda ella; sin embargo, con frecuencia interesa mantener las propiedades originales de la pieza, exceptuando la dureza. La variación total de dureza de la pieza conduce al aumento de la fragilidad. Para evitar esto a veces se utiliza lo que se conoce como Temple Superficial que consiste en calentar la pieza a gran velocidad de forma que el calor no llegue a penetrar más que a una pequeña profundidad. A continuación se somete a enfriamiento para conseguir que la fina capa superficial que ha alcanzado la temperatura de temple se transforme en estructuras de temple. Estos calentamientos, muy rápidos generalmente, se hacen individualmente pieza a pieza, utilizándose principalmente dos métodos:

- Calentamiento a la llama, aplicando la llama de un quemador a la superficie del material, lo que conduce a que ésta se caliente muy rápidamente.

- Calentamiento por inducción eléctrica, que consiste en envolver la superficie a calentar con unas espiras conductoras (sin entrar en contacto la espira con el material – acero -) y a continuación se hace pasar una corriente alterna por la espira, lo que induce una corriente eléctrica sobre la superficie de la pieza que por efecto Joule provoca un calentamiento muy rápido.



El gran problema de los tratamientos térmicos convencionales de los aceros consiste en que la dureza y la fragilidad crecen simultáneamente, es decir, si por tratamiento térmico se desea obtener un acero muy duro, necesariamente este acero va a estar dotado de más fragilidad cuanto más duro sea.

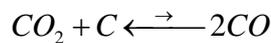
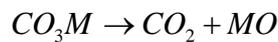
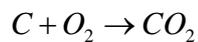
Los tratamientos termoquímicos vienen a resolver el problema por un mecanismo que combina tratamientos térmicos y transformación química parcial del material. En general el procedimiento persigue, partiendo de un hacer muy poco fraga (lo cual supone generalmente muy poco contenido en carbono), provocar sobre la superficie una capa de acero de una composición química distinta que, después del tratamiento térmico, dote de gran dureza (superficial) al material.

Entre los tratamientos termoquímicos destacan la *cementación* y la *nitruración*.

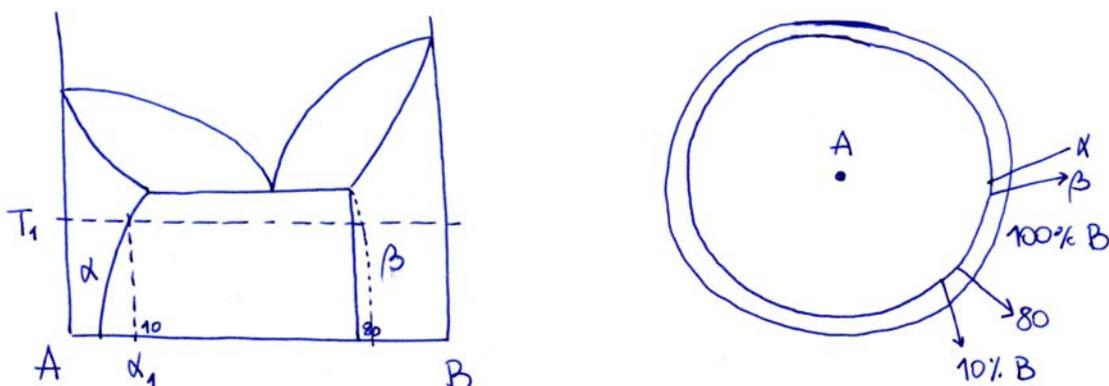
Cementación

La cementación consiste en dotar a un pequeño espesor superficial de la pieza de un elevado contenido en carbono, de forma que la pieza quedaría con bajo contenido en carbono inicial, recubierta de una capa muy rica en carbono que posteriormente, al templarse, le dotará de una gran dureza superficial. Para conseguir esta capa rica en carbono se utilizan dos tipos de procedimientos: la cementación sólida y la cementación gaseosa.

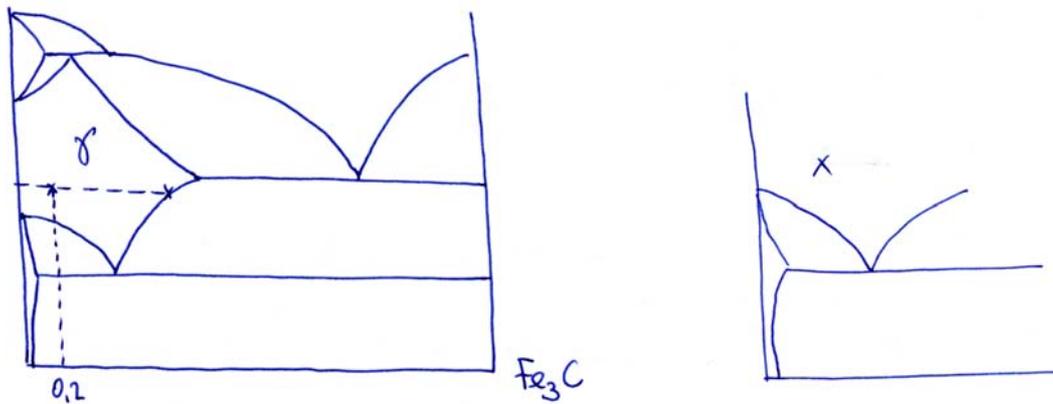
En la *cementación sólida*, el material a cementar se “entierra” en partículas de carbono y carbonatos en el interior de una caja que se calentará en el horno. Entre las partículas de carbono y carbonato hay aire, de forma que se producen las siguientes reacciones:



En la tercera reacción la disociación del monóxido produce carbono atómico que, en contacto con la superficie del metal es absorbido por la red cristalina, introduciéndose por difusión hacia el interior. La difusión en estado sólido es un mecanismo de flujo de materia a través de la red cristalina que viene provocado por la existencia de un gradiente de concentración de la materia que fluye. Si sobre la superficie de un acero de bajo contenido en carbono se crea una atmósfera rica en carbono atómico, en la superficie habrá gran concentración de carbono, el interior es pobre en carbono y este gradiente de concentración de carbono es el que provoca la penetración hacia el interior; esto es posible porque el carbono presenta un radio iónico pequeño en comparación con el hierro de forma que se disuelve intersticialmente sobre la red del hierro. Interesa tener en cuenta que cuando un elemento B por difusión se alea con un elemento A una determinada temperatura, sólo forma regiones monofásicas, es decir, si una pieza del metal A se encuentra en un ambiente rico en B a la temperatura T_1 , B va introduciéndose en el interior de A aumentando su concentración a medida que pasa el tiempo, pero el aumento de concentración pasa de 0 a α_1 y a partir de α_1 pasa a β .



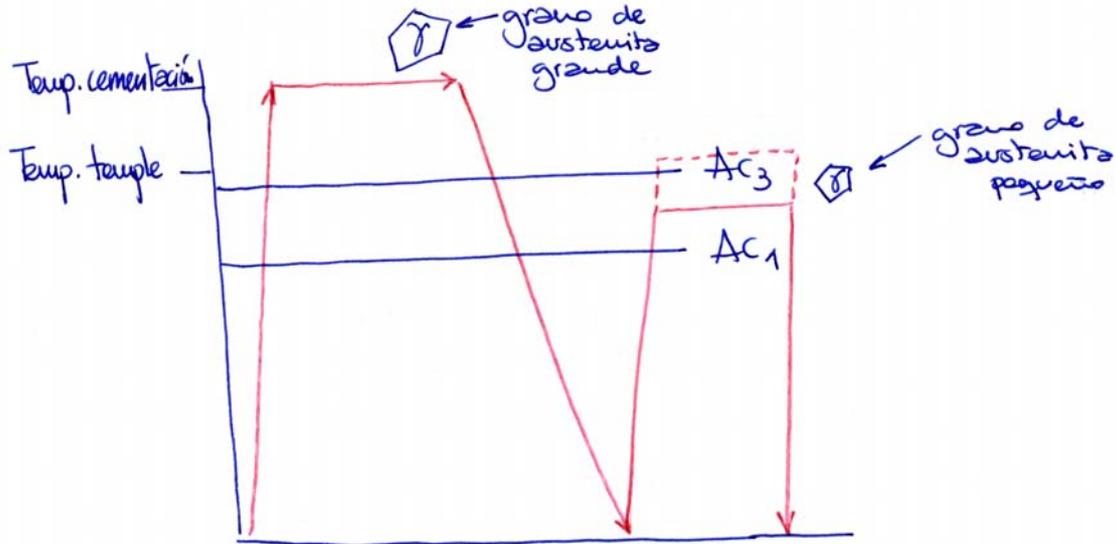
Para cementar se utilizan aceros de bajo contenido en carbono y no aleados. Por tener bajo contenido en carbono son tenaces, presentan poca fragilidad y la dureza se consigue sólo en la capa externa.



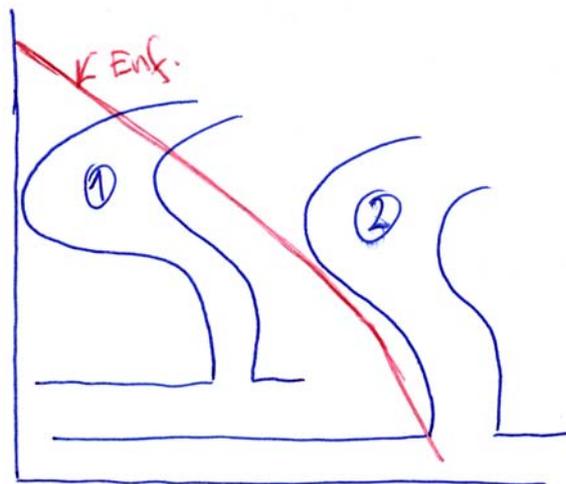
La cementación se realiza siempre a temperaturas altas dentro de la zona austenítica y generalmente bastante por encima de Ac_3 por dos razones:

- (1) Se trata de que el C penetre en la red del Fe por difusión en estado sólido formando una capa más rica en carbono que el resto de la pieza de acero. Si se calienta por debajo de 723°C (Ac_1), la red de Fe es ferrita- α que disuelve muy poco carbono; sin embargo, por encima de Ac_3 la red del hierro es austenita que disuelve mucho más carbono, permitiendo una capa rica en este elemento.
- (2) La difusión de carbono en el acero es lenta y se acelera más cuanto más alta sea la temperatura; por tanto, interesan temperaturas altas para que el proceso se desarrolle en un tiempo prudencial. Al realizar el proceso a tan alta temperatura (de 950°C en adelante) el grano de austenita que se origina en el acero es muy grande y un posterior enfriamiento hace que las estructuras originadas por este grano austenítico de gran tamaño sean frágiles. Este enfriamiento debe ser un temple para que la capa externa enriquecida en carbono se transforme en martensita endureciéndose; sin embargo, ese temple no se efectúa desde la temperatura de 950° por el problema de fragilidad que origina (tamaño de grano grande) sino que una vez cementada la pieza se enfría, se vuelve a calentar hasta temperatura entre Ac_1 y Ac_3 (como si fuera un hacer hipereutectoide) con lo cual se produce nuevamente formación de austenita pero de tamaño de grano pequeño, y a partir de esta temperatura se temple.

Esquemáticamente:



Como aceros para cementar se utilizan aquellos con contenido en carbono del orden de 0,2% (no mucho más). Durante el temple de la capa externa, rica en carbono, presenta una curva T-T-T muy desplazada a la derecha (curva 2 de la figura), mientras que el núcleo, pobre en carbono, presenta una curva T-T-T próxima el eje de ordenadas (curva 1). Un enfriamiento tal como el planteado en la figura daría lugar a temple de la capa externa sin llegar a templar el interior.



Nitruración

Es un tratamiento termoquímico en el que por difusión penetra N en el interior de la pieza de acero, formando una capa de nitruros muy dispersa (en forma de partículas muy repartidas) que dotan de gran dureza al acero, tanto mayor cuanto más dispersos estén los nitruros.

A diferencia de la cementación, éste tratamiento no exige de un temple posterior. La Nitruración se realiza introduciendo la pieza en el interior de un horno y haciendo fluir a través de la cámara de este NH_3 que se descompone a temperaturas del orden de $550^\circ - 600^\circ\text{C}$ en N_2 y H_2 . El N penetra a través de la red del acero, pero al presentar poca solubilidad en una primera fase α forma otras fases y además se combina con el Fe dando nitruros; estos nitruros de hierro coalescen dando lugar a un reparto de partículas que no son de pequeño tamaño, por lo que en general los aceros para nitrurar son aceros que contienen Cr y/o Al, porque los nitruros de estos elementos son más estables térmicamente y tienen menos tendencia a coalescer. La Nitruración es un tratamiento lento (para conseguir capas nitruradas de varias décimas de mm. de espesor se requieren entre 50 y 60 horas) por lo que sería interesante efectuar el tratamiento a mayor temperatura. Pero temperaturas altas provocan mayor coalescencia de los nitruros, perdiendo éstos dureza.

Propiedades mecánicas

La selección de los materiales se hace en función de las exigencias que se planteen para un determinado uso.

Materiales muy aptos para una aplicación, pueden ser completamente inútiles para otra. Por tanto, antes de seleccionar un material es preciso plantear qué se espera de él en su utilización. Para ello es importante conocer su utilización y determinar qué propiedades se requieren para que el material presente una respuesta adecuada.

Dependiendo del tipo de aplicación, presentarán más importancia unas propiedades que otras, y entre las propiedades a considerar figuran las mecánicas, químicas, térmicas, eléctricas y ópticas.

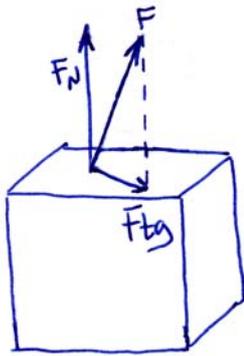
Desde el punto de vista de la industria química, las que presentan más importancia son las propiedades mecánicas y químicas.

Entre las propiedades mecánicas hay algunas cuya característica es de importancia fundamental, mientras que otras responden a acciones (comportamientos frente a acciones) muy específicas que aparecen en casos muy concretos.

De estas propiedades de gran interés dan cuenta unos ensayos que están normalizados y entre los que citaremos los siguientes:

1) Ensayo de tracción

Cuando un material está sometido a fuerzas sobre una cara determinada las fuerzas que actúan se pueden descomponer en 2 tipos: una fuerza normal a la cara y otra fuerza tangencial. La fuerza normal (F_N) si es de “estiramiento” de l material se conoce como fuerza de



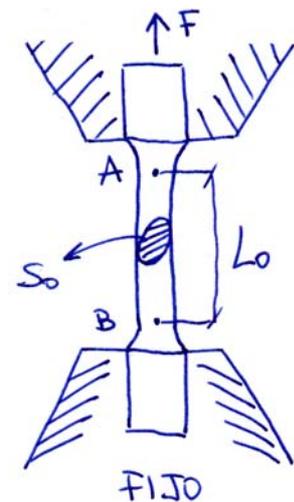
tracción y si es de aplastamiento como fuerza de compresión. La fuerza tangencial a la cara (F_{tg}) se conoce como fuerza de cizalladura o cizallamiento.

La fuerza de tracción se considera, en general, positiva y la de compresión negativa.

El ensayo de tracción consiste en estudiar la respuesta del material frente a fuerzas de tracción. Este ensayo permite caracterizar propiedades del material, pero éstas no son directamente aplicables a piezas concretas porque cada pieza, dependiendo de su diseño, puede presentar particularidades específicas.

Para realizar el ensayo el ensayo de tracción se utilizan muestras (probetas), generalmente cilíndricas y alargadas. Suelen presentar la siguiente forma:

Mediante una máquina de ensayos se fija el extremo inferior de la probeta y al extremo superior se le va aplicando, en forma continua y progresiva, fuerzas de tracción crecientes hasta que se produce la rotura de la probeta.



Durante el ensayo se van midiendo la distancia entre dos puntos, A y B situados en una generatriz del cuerpo cilíndrico de la probeta y se van tomando pares de valores: fuerza aplicada vs. longitud entre los puntos. Se observa que a medida que la probeta es más gruesa se deforma menos al aplicar una determinada fuerza. Por esto esto, la respuesta del material frente a la fuerza aplicada va a depender del espesor de la muestra que se considere, y para evitar esta dependencia, en lugar de considerar como parámetro la fuerza, se considera la carga de tracción, definida como

$$\sigma = \frac{\text{fuerza}}{\text{sección original de la probeta}} = \frac{F}{S_0}$$

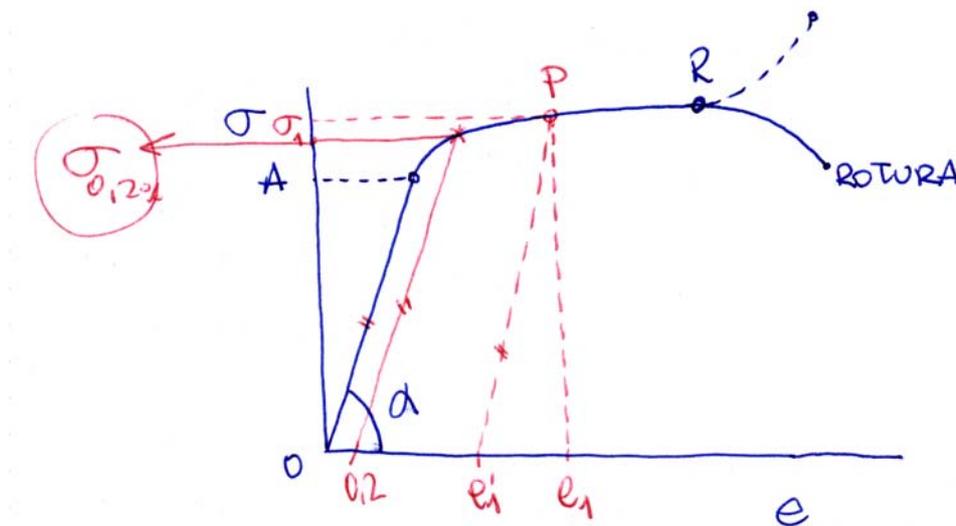
Análogamente, si el material al que se le aplica una carga es de 1 metro de longitud, se producirá un aumento de su longitud inicial del doble que si fuese de medio metro. Para evitar esta dependencia del comportamiento del material en función de la longitud de la probeta utilizada, no se utilizan incrementos de longitud como parámetros (lo que se alarga A-B), sino deformaciones, que se definen en la forma:

$$e = \frac{\Delta L(A \rightarrow B)}{L_0} = \frac{\text{lo que alarga de } A \rightarrow B}{\text{longitud inicial}} = \frac{L - L_0}{L_0}$$

A veces se emplean las deformaciones en %:

$$\% e = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100$$

Si se representan en una gráfica las deformaciones (en el eje de abscisas) a que dan lugar las cargas de tracción, se obtiene una curva que se conoce como curva de tracción, y que en general presenta una forma análoga a la de la figura:



En un primer tramo OA existe linealidad entre la carga y la deformación. En este tramo se cumple que:

$$\sigma = cte \cdot e$$

Esa constante, que es $\text{tg } \alpha$, se conoce como módulo de Young o módulo de elasticidad, y se representa por E:

$$\sigma = E \cdot e$$

El valor de E es ya una característica importante del material que permite determinar la deformación longitudinal que sufrirá este cuando se le aplique una carga dada, siempre que ésta sea inferior a A.

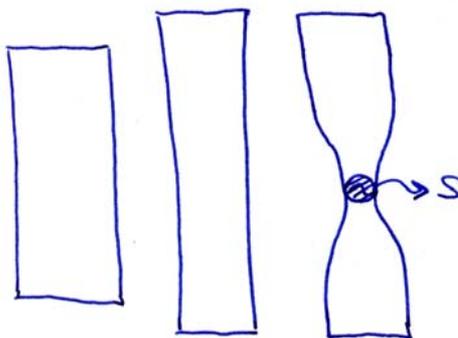
La carga correspondiente a A se conoce como límite elástico teórico. A partir del punto A el material presenta un comportamiento diferente.

Dentro de la zona de comportamiento elástico (cargas inferiores a A) si se retira la carga, el material recupera sus formas y dimensiones originales.

A partir del punto A se dice que el material se comporta plásticamente, y en esta zona plástica el material queda con deformaciones permanentes. Si una carga dentro de la zona plástica (σ_1) produce una deformación e_1 , al retirar la carga σ_1 el material recupera elásticamente una cierta parte de sus dimensiones originales (en nuestro ensayo, de su longitud inicial) pero queda deformado permanentemente con una deformación e'_1 . Es decir, el material tiene una cierta recuperación elástica (cuyo valor es el del tramo $e_1 - e'_1$) y queda con una deformación permanente $0 - e'_1$. Para determinar la recuperación elástica, es decir, para determinar el punto e'_1 , se parte del punto representativo P en la curva y se traza por él una paralela a OA, que cortará en el eje de abscisas en el punto e'_1 a determinar. El punto A (límite elástico teórico) es imposible de determinar. Por tanto, se suele utilizar el límite elástico práctico, que en el caso de ingeniería suele ser aquel que produce una deformación permanente del 0,2%; se determina haciendo pasar por la abscisa de 0,2% una paralela al tramo OA y la ordenada del punto de corte de esta paralela con la curva de tracción será la carga correspondiente a una deformación permanente de 0,2%, carga que se define como límite elástico del 0,2% y se representa por " $\sigma_{0,2\%}$ ". Existen valores del límite elástico para el 0,3%, 0,4%,...

En la zona plástica de la curva hay un máximo que corresponde al punto R y cuya carga se representa como "R" y que se conoce como resistencia a la tracción; es la carga máxima que soporta un material cuya sección original es S_0 . A partir de este valor, el material puede continuar deformándose aunque disminuya algo la fuerza aplicada y, finalmente, acabará rompiéndose.

En la zona plástica, a partir de unas determinadas cargas se observa que la probeta, a medida que ha ido alargándose se ha ido estrechando simultáneamente (disminuyendo su sección). Sufre un estrangulamiento localizado en una zona, que a partir de su aparición



se desarrolla rápidamente. Este fenómeno, que se conoce como estricción, es característico de materiales plásticos, y sobre esa zona se produce la rotura. Una vez está la probeta rotase encajan los dos fragmentos en la zona de rotura y se mide la longitud entre A y B después de la rotura, así como la sección de la zona más estrecha de la probeta.

Se conoce como alargamiento, en %:

$$A_{\%} = \frac{L_{rota} - L_0}{L_0} \cdot 100$$

$$\Sigma_{\%} = \frac{S_0 - S_{rota}}{S_0} \cdot 100$$

Siendo Σ la estricción.

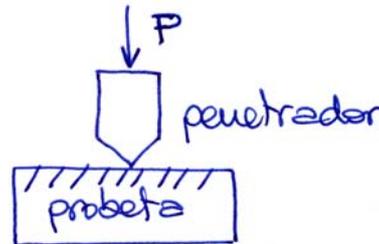
2) Dureza

La dureza es la resistencia que opone un material a ser deformado permanentemente cuando se aplica sobre él a presión otro material puntiagudo.

Existen varios tipos de ensayos normalizados, entre los cuales, los más usuales son:

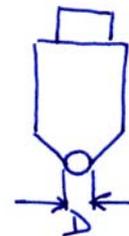
- BRINELL
- VICKERS
- ROCKWELL

Los ensayos de dureza consisten fundamentalmente en presionar un penetrador sobre la superficie de la probeta del material cuya dureza se quiere medir y relacionar la huella (el "picotazo") que deja esta acción con la carga o fuerza que se aplica para obtenerla. Esta fuerza generalmente se mide en Kg.

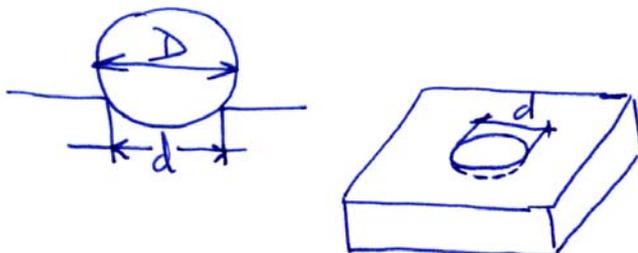


La diferencia entre los ensayos Brinell y Vickers consiste en la forma del penetrador fundamentalmente.

En el ensayo Brinell, el penetrador es una bola de diámetro "D" mm.



Al aplicar el penetrador sobre una superficie metálica, cuando se retira, sobre la superficie queda señalada una huella en forma de casquete esférico de diámetro "d" mm.



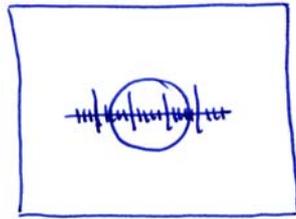
El área del casquete es:

$$\frac{\pi \cdot D}{2} (D - \sqrt{D^2 - d^2})$$

Los penetradores de los que dispone el equipo están clasificados en función de su diámetro de bola, de forma que "D" es conocido.

El diámetro de la huella se determina aplicando sobre la superficie metálica un pequeño microscopio que dispone de una escala, la cual al

superponerla sobre la huella permite contar el número de divisiones, las cuales corresponden generalmente a centésimas de mm.

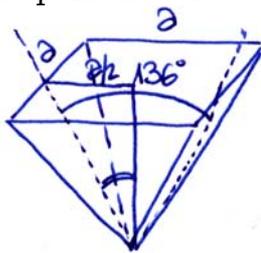


Si "P" es la carga en Kg, se define la Dureza Brinell (HB):

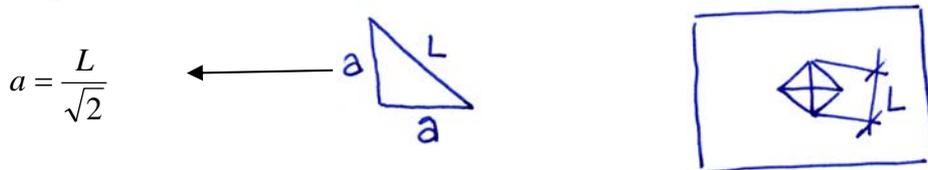
$$HB = \frac{P(Kg)}{\frac{\pi \cdot D}{2} \cdot (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

Las máquinas que realizan estos ensayos se conocen como *durómetros* y disponen de un mecanismo que permite aplicar distintas cargas, de forma que se pueden aplicar distintos ensayos utilizando los juegos de carga y penetradores para materiales con distintos grados de dureza.

El penetrador Vickers es piramidal de base cuadrada, con caras opuestas formando un ángulo de 136°.



Sobre la superficie metálica deja señalado una huella que se observa con la forma que se representa en la figura:



Cada uno de los triángulos del prisma es equilátero. El valor de la superficie de la huella corresponde a la suma de las 4 áreas de los triángulos. Mediante un microscopio que dispone de una escala para medir, se mide la diagonal de la huella.

La dureza Vickers es la carga aplicada (en Kg) partido por la superficie de la huella (en mm²):

$$HV = \frac{P(Kg)}{S_H(mm^2)} = \frac{P \cdot 1,864}{L^2}$$

La dureza Rockwell utiliza como penetradores 2 tipos distintos: uno de tipo de tipo cónico (penetrador BRALE) y otro de tipo bola.

El durómetro Rockwell dispone de de un micrómetro que mide directamente la profundidad a la que penetra el penetrador y a partir de

esta profundidad determina el valor de la superficie de la huella, de forma que marca directamente sobre una escala el valor de la dureza Rockwell como el cociente entre carga y superficie de la huella.

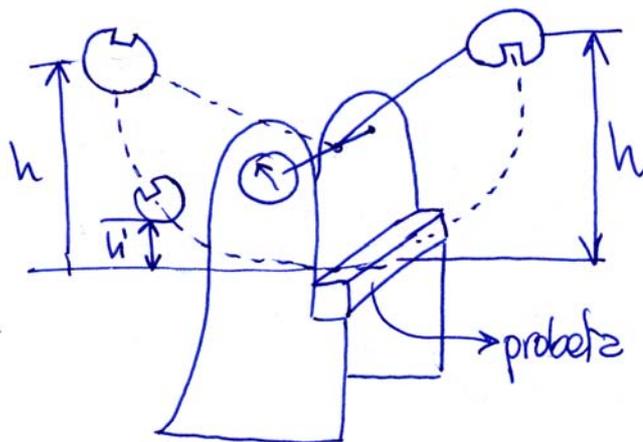
Dependiendo de los tipos de penetradores (las bolas pueden ser de distinto diámetro) y de las cargas que se apliquen, existen distintas escalas de dureza Rockwell: A, B, C,...

3) Ensayo de impacto

Los materiales se comportan en forma distinta cuando se les aplica una carga progresivamente que cuando se les aplica en forma instantánea (de golpe). El comportamiento frente a cargas progresivas (estático) se estudia en el ensayo de tracción. El comportamiento frente a cargas instantáneas (impactos) se estudia mediante unos ensayos de los cuales los más utilizados son:

- CHARPY
- IZOD

Esquemáticamente la máquina de Charpy está representada en la figura:



$$m \cdot g \cdot h_1 = m \cdot g \cdot h_2$$

Consiste en un péndulo que gira libremente sobre un plano vertical. En el punto más bajo de su trayectoria de giro se va a disponer horizontalmente la probeta, cuya resistencia a la rotura por impacto se quiere medir.

Cuando se deja caer desde una altura conocida en relación al punto donde se ubica la probeta, el péndulo de masa “m”, si no se interpone en su trayectoria ningún obstáculo, por conservación de energía, llegaría a la misma altura “h”.

Cuando la probeta obstaculiza al péndulo, parte de la energía disponible por éste se utiliza en partirla, y por tanto:

$$E_{par} = E_{pdr} + E_{ar}$$

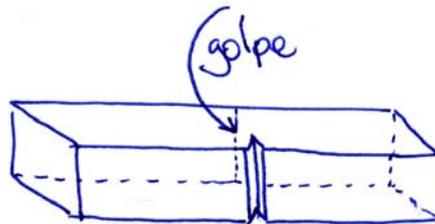
Siendo E_{par} la energía del péndulo antes de la rotura; E_{pdr} la energía del péndulo después de la rotura; y E_{ar} la energía absorbida en la rotura.

Midiendo la altura (h') a la que llegue el péndulo cuando rompa la probeta, se tiene:

$$m \cdot g \cdot h = m \cdot g \cdot h' + E_{\text{rotura}}$$
$$E_{\text{rotura}} = m \cdot g \cdot h - m \cdot g \cdot h'$$

La máquina dispone de una escala que permite medir la altura a la que llega el péndulo. El péndulo se deja caer siempre desde la misma altura y dispone siempre de una masa única. De forma que si “ $m \cdot g \cdot h$ ” es constante y “ m ” también lo es, sobre la escala se pueden representar los valores ($m \cdot g \cdot h - m \cdot g \cdot h'$) en lugar de los valores de h' , con lo cual la escala proporciona directamente la energía absorbida por la rotura.

La probeta suele ser de sección cuadrada y de mayor longitud que el resto de las dimensiones, y sobre ella debe existir una muesca en la cara opuesta a la que recibe el golpe, para facilitar que rompa siempre en las mismas condiciones.



TEMA 1: INTRODUCCIÓN	1
TEMA 2: ESTRUCTURA DE LOS MATERIALES	5
Introducción	5
1.- Enlaces	6
1.1 Enlace iónico	7
1.2 Enlace covalente	10
1.3 Enlace metálico	11
1.4 Enlaces secundarios y mixtos	12
2.- Estructuras cristalinas	13
Estructura cúbica centrada en el interior (BCC)	15
Estructura cúbica centrada en las caras (FCC)	16
Estructura hexagonal compacta (HC)	19
3.- Imperfecciones en los cristales. Defectos	28
3.1 Vacantes	29
3.2 Intersticiales	29
3.3 Pares de Frenkel	29
3.4 Defecto Schottky	29
3.5 Dislocaciones	29
4.- Micro estructura	33
5.- Estructura de aleaciones	41
Diagramas de equilibrio	48
Diagramas con Peritético	64
Diagrama de equilibrio de Fe-C	75
Curva de enfriamiento	81
Enfriamiento fuera del equilibrio. Tratamiento térmico	87
Cinética de transformación de la austenita. Curvas T-T-T isoterms	92
Temple	95
Recocido	102
Normalizado	105
Recocido globular	106
Martempering	108
Austempering	109
Tratamientos termoquímicos y superficiales	115
Cementación	116
Nitruración	118
Propiedades mecánicas	119
1) Ensayo de tracción	119
2) Dureza	123
3) Ensayo de impacto	125