Introducción a la

Ciencia e Ingeniería de los Materiales

WILLIAM D. CALLISTER, Jr.

Department of Materials Science and Engineering
The University of Utah.

EDITORIAL REVERTÉ, S.A.

Barcelona • Bogotá • Buenos Aires • Caracas • México

ÍNDICE ANALÍTICO

LISTA DE SÍMBOLOS XV

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN 1

1.1 Perspectiva histórica 2
1.2 Ciencia e ingeniería de los materiales 2
1.3 Clasificación de los materiales 4
1.4 Necesidad de materiales modernos 5
Bibliografía 6

Capítulo 2

ESTRUCTURA ATÓMICA Y ENLACES INTERATÓMICOS 7

2.1 Introducción 8
ESTRUCTURA ATÓMICA 8
2.2 Conceptos fundamentales 8
2.3 Los electrones en los átomos 9
2.4 La tabla periódica 15
ENLACES ATÓMICOS EN LOS SÓLIDOS 17
2.5 Fuerzas y energías de enlace 17
2.6 Enlaces interatómicos primarios 19
2.7 Enlace secundario o enlace de van der Waals 23
2.8 Moléculas 25
Resumen 26
Términos y conceptos importantes 27
Bibliografía 27
Problemas y cuestiones 27

Capítulo 3

LA ESTRUCTURA DE LOS SÓLIDOS CRISTALINOS 31

3.1 Introducción 32
ESTRUCTURA CRISTALINA 32
3.2 Conceptos fundamentales 32
3.3 Celdilla unidad 33
3.4 Estructuras cristalinas de los metales 34
3.5 Cálculo de la densidad 38
3.6 Polimorfismo y alotropía 39
3.7 Sistemas cristalinos 39
DIRECCIONES Y PLANOS CRISTALOGRÁFICOS 40
3.8 Direcciones cristalográficas 40
3.9 Planos cristalográficos 45
3.10 Densidades atómicas lineal y planar 48
3.11 Estructuras cristalinas compactas 51
MATERIALES CRISTALINOS Y NO CRISTALINOS 53
3.12 Monocristales 53
3.13 Materiales policristalinos 53
3.14 Anisotropía 54
3.15 Difracción de rayos X: determinación de estructuras cristalinas 55
3.16 Sólidos no cristalinos 60
Resumen 61
Términos y conceptos importantes 62
Bibliografía 62
Problemas y cuestiones 63

Capítulo 4

IMPERFECCIONES EN SÓLIDOS 71

4.1 Introducción 72
DEFECTOS DE PUNTO 72
4.2 Vacantes y autointersticiales 72
4.3 Impurezas en sólidos 74
IMPERFECCIONES 76
4.4 Dislocaciones. Defectos lineales 76
4.5 Defectos interfaciales 80
4.6 Defectos de volumen 84
4.7 Vibraciones atómicas 84
OBSERVACIÓN MICROSCÓPICA 84
4.8 General 84
4.9 Microscopia 85
4.10 Determinación del tamaño del grano 89
Resumen 89
Términos y conceptos importantes 90
Bibliografía 91
Problemas y cuestiones 91

Capítulo 5

DIFUSIÓN 95

5.1 Introducción 96
5.2 Mecanismos de difusión 97
5.3 Difusión en estado estacionario 98
5.4 Difusión en estado no estacionario 100
5.5 Factores de la difusión 104
5.6 Otros tipos de difusión 107
5.7 Difusión y tratamientos de los materiales 107
Resumen 107
Términos y conceptos importantes 107
Bibliografía 108
Problemas y cuestiones 108

Capítulo 6

PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS METALES 113

6.1 Introducción 114
6.2 Conceptos de esfuerzo y deformación 114
DEFORMACIÓN ELÁSTICA 118
6.3 Comportamiento bajo cargas uniaxiales 118
6.4 Anelasticidad 121
6.5 Propiedades elásticas de los materiales 122
DEFORMACIÓN PLÁSTICA 125
6.6 Propiedades de tracción 125
6.7 Tensión y deformación reales 132
6.8 Recuperación elástica durante la deformación plástica 135
6.9 Deformación por compresión, por cizalladura y torsional 135
6.10 Dureza 136
6.11 Variabiliad de las propiedades de los materiales 142
6.12 Factores de seguridad 144
Resumen 145
Términos y conceptos importantes 146
Bibliografía 146
Problemas y cuestiones 146

Capítulo 7

DISLOCACIONES Y MECANISMOS DE ENDURECIMIENTO 157

7.1 Introducción 158
DISLOCACIONES Y DEFORMACIÓN PLÁSTICA 158
7.2 Conceptos básicos 158
7.3 Características de las dislocaciones 161
7.4 Sistemas de deslizamiento 163
7.5 El deslizamiento en monocristales 164
7.6 Deformación plástica de materiales policristalinos 168
7.7 Deformación por maclado 169
MECANISMOS DE ENDURECIMIENTO DE LOS METALES 170
7.8 Endurecimiento por reducción del tamaño de grano 171
7.9 Endurecimiento por disolución sólida 173
7.10 Endurecimiento por deformación 175
RECUPERACIÓN, RECRISTALIZACIÓN Y CRECIMIENTO DEL GRANO 178
7.11 Recuperación 179
7.12 Recristalización 179
7.13 Crecimiento del grano 184
Resumen 185
Términos y conceptos importantes 186
Bibliografía 186
Problemas y cuestiones 187

Capítulo 8

ROTURA 193

8.1 Introducción 194
FRACTURA 194
8.2 Fundamentos de fractura 194
8.3 Fractura dúctil 195
8.4 Fractura frágil 198
8.5 Principios de mecánica de la fractura 199
8.6 Ensayos de fractura por impacto 210
FATIGA 215
8.7 Tensiones cíclicas 216
8.8 La curva S-N 217
8.9 Iniciación y propagación de la grieta 220
8.10 Velocidad de propagación de la grieta 223
8.11 Factores que afectan a la vida a fatiga 229
8.12 Influencia del medio 231
FLUENCIA EN CALIENTE 232
8.13 Comportamiento bajo fluencia en caliente 233
8.14 Influencia de la tensión y de la temperatura 234
8.15 Métodos de extrapolación de los resultados 236
8.16 Aleaciones para utilización a temperaturas elevadas 238
Resumen 238
Términos y conceptos importantes 241
Bibliografía 241
Problemas y cuestiones 242

Capítulo 9

DIAGRAMAS DE FASES 251

9.1 Introducción 252
DEFINICIONES Y CONCEPTOS FUNDAMENTALES 252
9.2 Límite de solubilidad 252
9.3 Fases 253
9.4 Microestructura 254
9.5 Equilibrio de fases 254
DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO DE FASES 255
9.6 Sistemas isomórficos binarios 256
9.7 Sistemas eutécticos binarios 264
9.8 Diagramas de equilibrio con fases o compuestos intermedios 274
9.9 Reacciones eutectoide y peritéctica 277
9.10 Transformaciones de fases congruentes 277
9.11 Cerámica y diagramas de fases ternarios 279
9.12 La regla de las fases de Gibbs 279
EL SISTEMA HIERRO-CARBONO 281
9.13 Diagrama de fases hierro-carburo de hierro ($Fe-Fe_3C$) 281
9.14 Desarrollo de microestructuras en aleaciones hierro-carbono 285
9.15 Influencia de otros elementos de aleación 292

Resumen 293
Términos y conceptos importantes 294
Bibliografía 295
Problemas y cuestiones 295

Capítulo 10
TRANSFORMACIONES DE FASE EN LOS METALES 303

10.1 Introducción 304
TRANSFORMACIONES DE FASES 304
10.2 Conceptos fundamentales 304
10.3 Cinética de reacciones en estado sólido 304
10.4 Transformaciones multifase 306
CAMBIOS MICROESTRUCTURALES Y DE PROPIEDADES EN ALEACIONES HIERRO-CARBONO 307
10.5 Diagramas de transformación isotérmica 307
10.6 Diagramas de transformación por enfriamiento continuo 320
10.7 Comportamiento mecánico de los aceros al carbono 323
10.8 Martensita revenida 326
10.9 Revisión de las transformaciones de fase de los aceros 329
Resumen 330
Bibliografía 330
Términos y conceptos importantes 331
Problemas y cuestiones 331

Capítulo 11
TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE ALEACIONES METÁLICAS 337

11.1 Introducción 338
RECOCIDO 338
11.2 Proceso de recocido 338
11.3 Eliminación de tensiones 339
11.4 Recocido de aleaciones férreas 339
TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE LOS ACEROS 340
11.5 Templabilidad 341
11.6 Influencia del medio de temple, tamaño y geometría de la muestra 346
ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACIÓN 349
11.7 Tratamientos térmicos 350
11.8 Mecanismos de endurecimiento 353
11.9 Otras consideraciones 355
Resumen 355
Términos y conceptos importantes 356
Bibliografía 356
Problemas y cuestiones 356

Capítulo 12
ALEACIONES METÁLICAS 359

12.1 Introducción 360
CONFORMACIÓN METÁLICA 360
12.2 Hechurado 361
12.3 Moldeo 362
12.4 Otras técnicas 363
ALEACIONES FÉRREAS 364
12.5 Aceros 364
12.6 Fundición 370
ALEACIONES NO FÉRREAS 375
12.7 Cobre y sus aleaciones 376
12.8 Aluminio y sus aleaciones 378
12.9 Magnesio y sus aleaciones 378
12.10 Titanio y sus aleaciones 380
12.11 Metales refractarios 380
12.12 Superaleaciones 381
12.13 Metales nobles 382
12.14 Otras aleaciones no férreas 382
Resumen 383
Términos y conceptos importantes 384
Bibliografía 384
Problemas y cuestiones 384

Capítulo 13
ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS CERÁMICAS 387

13.1 Introducción 388
ESTRUCTURAS CERÁMICAS 388
13.2 Estructuras cristalinas 388
13.3 Cerámicas formadas por silicatos 399
13.4 Carbono 404
13.5 Imperfecciones de las cerámicas 408
13.6 Diagramas de fases cerámicos 412
PROPIEDADES MECÁNICAS 416
13.7 La fractura frágil de las cerámicas 416
13.8 Comportamiento tensión–deformación 418
13.9 Mecanismos de deformación plástica 420
13.10 Otras consideraciones mecánicas 422
Resumen 424
Términos y conceptos importantes 425
Bibliografía 425
Problemas y cuestiones 426

Capítulo 14
APLICACIONES Y CONFORMADO DE LAS CERÁMICAS 431

14.1 Introducción 432
VIDRIOS 432
14.2 Propiedades de los vidrios 432
14.3 Conformado del vidrio 436
14.4 Vidrios tratados térmicamente 438
14.5 Cerámicas vítreas 439
PRODUCTOS DE ARCILLA 440
14.6 Características de la arcilla 440
14.7 Composiciones de los productos de arcilla 441

14.8 Técnicas de fabricación 441
14.9 Secado y cocido 443
REFRACTARIOS 444
14.10 Refractarios de arcilla 446
14.11 Refractarios de sílice 446
14.12 Refractarios básicos 447
14.13 Refractarios especiales 447
OTRAS APLICACIONES Y MÉTODOS DE PROCESADO 447
14.14 Abrasivos 447
14.15 Prensado de polvo 449
14.16 Cementos 450
14.17 Cerámicas avanzadas 452
Resumen 455
Términos y conceptos importantes 456
Bibliografía 456
Cuestiones y problemas 457

Apéndice A
SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES (SI) A-1

Apéndice B
CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS DE LOS ELEMENTOS A-3

Apéndice C
PROPIEDADES DE MATERIALES PARA INGENIERÍA SELECCIONADOS A-7

RESPUESTAS A LOS PROBLEMAS R-1

ÍNDICE ALFABÉTICO I-1

LISTA DE SÍMBOLOS

Entre paréntesis se indica el número de la sección donde se introduce un símbolo

A = área
Å = unidad angstrom
A_i = peso atómico del elemento i (2.2)
%AR = ductilidad, en porcentaje de reducción de área (6.6)
a = parámetro de red: longitud de la arista del eje x de la celdilla unidad (3.4)
a = longitud de una grieta superficial (8.5)
% at = porcentaje atómico (4.3)
B = densidad de flujo magnético (inducción) (21.2)
B_r = remanencia magnética (21.7)
BCC = estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (3.4)
b = parámetro de red: longitud de la arista del eje y de la celdilla unidad (3.7)
b = vector de Burgers
C = capacidad (19.17)
C_i = concentración del componente i
C_v, C_p = capacidad calorífica a volumen constante , capacidad calorífica a presión constante (20.2)
VPC = velocidad de penetración de la corrosión (18.3)
CVN = ensayo Charpy con entalla en forma de V (8.6)
%CW = porcentaje de trabajo en frío (7.10)

c = parámetro de red: longitud de la arista del eje z de la celdilla unidad (3.7)

c = velocidad de la radiación electromagnética en el vacío (22.2)

D = coeficiente de difusión (5.3)

D = desplazamiento dieléctrico (19.18)

d = diámetro

d = diámetro medio de grano (7.8)

d_{hkl} = distancia interplanar entre planos de índices de Miller h, k y l (3.15)

E = energía (2.5)

E = módulo de elasticidad o módulo de Young (6.3)

$\mathscr{E}$ = intensidad del campo eléctrico (19.3)

E_f = energía de Fermi (19.5)

E_g = intervalo de energía prohibida (19.6)

$E_r(t)$ = módulo de relajación (16.6)

%EL = ductilidad, en porcentaje de elongación (6.6)

e = carga eléctrica del electrón (19.7)

e^- = electrón (18.2)

% en peso = porcentaje en peso (3.4)

exp = e, la base de los logaritmos naturales

F = fuerza interatómica o mecánica (2.5, 6.2)

$\mathfrak{F}$ = constante de Faraday (18.2)

FCC = estructura cristalina cúbica centrada en las caras (3.4)

FEA = factor de empaquetamiento atómico (3.4)

fer = función de error gausiano (5.4)

G = módulo de cizallamiento (6.3)

H = campo magnético (21.2)

H_c = coercitividad magnética (21.7)

HB = dureza Brinell (6.10)

HC = estructura cristalina hexagonal compacta (3.4)

HK = dureza Knoop (6.10)

HRB, HRC, HRF = dureza Rockwell: escalas B, C y F (6.10)

HR15N, HR30T, HR45W = dureza superficial Rockwell: escalas 15N, 30T y 45W (6.10)

HV = dureza Vickers (6.10)

h = constante de Planck (22.2)

(hkl) = índices de Miller de un plano cristalográfico (3.9)

I = corriente eléctrica (19.2)

I = intensidad de radiación electromagnética (22.3)

i = densidad de corriente (18.3)

i_C = densidad de corriente de corrosión (18.4)

J = flujo de difusión (5.3)

J = densidad de corriente eléctrica (19.3)

K = factor de intensidad de tensiones (8.5)

K_c = tenacidad de fractura (8.5)

K_{Ic} = tenacidad de fractura en deformación plana para el modo I de desplazamiento superficial de grieta (8.5)
k = constante de Boltznann (4.2)
k = conductividad térmica (20.4)
l = longitud
l_c = longitud de fibra crítica (17.4)
ln = logaritmo natural
log = logaritmo base 10
M = magnetización (21.2)
$\overline{M}_n$ = peso molecular medio numérico de un polímero (15.5)
$\overline{M}_w$ = peso molecular medio másico de un polímero (15.5)
%mol = porcentaje de moles
N = número de ciclos de fatiga (8.8)
N_A = número de Avogadro (3.5)
N_f = vida a la fatiga (8.8)
n = número cuántico principal (2.3)
n = número de átomos por celdilla unidad (3.5)
n = exponente de endurecimiento por deformación (6.7)
n = número de electrones en una reacción electroquímica (18.2)
n = número de electrones de conducción por metro cúbico (19.7)
n = índice de refracción (22.5)
n' = en cerámicas, número de unidades-fórmula por metro cúbico (13.2)
n_n = grado de polimerización medio numérico (15.5)
n_w = grado de polimerización medio másico (15.5)
P = polarización de un dieléctrico (19.18)
relación (P-B) = relación de Pilling-Bedworth (18.10)
p = número de huecos por metro cúbico (19.10)
Q = energía de activación
Q = magnitud de carga almacenada (19.17)
R = radio atómico (3.4)
R = constante de los gases
r = distancia interatómica (2.5)
r = velocidad de reacción (10.3, 18.3)
r_A, r_C = radios iónicos del anión y del catión (13.2)
S = amplitud del esfuerzo de fatiga (8.8)
SEM = microscopia o microscopio electrónico de barrido
T = temperatura
T_c = temperatura de Curie (21.6)
T_C = temperatura crítica de un superconductor (23.11)
T_g = temperatura de transición vítrea (14.2)
T_m = temperatura de fusión
TEM = microscopia o microscopio electrónico de transición
TS = resistencia a la tracción (6.6)
t = tiempo
t_r = tiempo a la ruptura (8.13)
U_r = módulo de resilencia (6.6)
$[uvw]$ = índices de las direcciones cristalográficas (3.8)

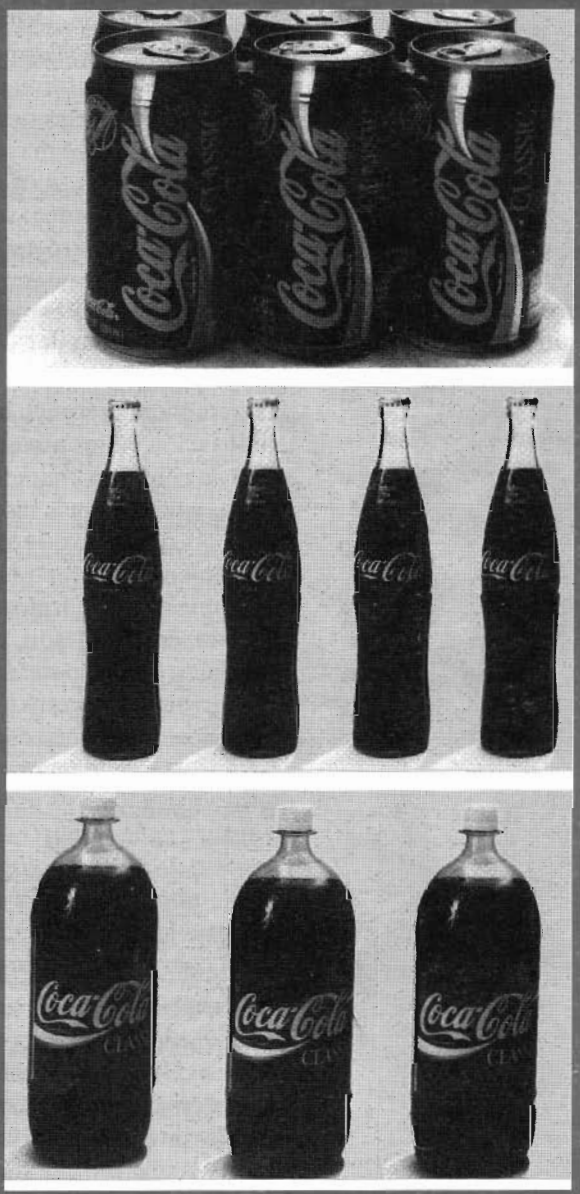
V = diferencia de potencial eléctrico (voltaje) (18.2)
V_C = volumen de la celdilla unidad (3.4)
V_C = potencial de corrosión (18.4)
V_H = voltaje Hall (19.13)
V_i = fracción volumétrica de la fase i (9.7)
v = velocidad
% vol = porcentaje de volumen
W_i = fracción másica de la fase i (9.7)
x = longitud
x = coordenada del espacio
Y = parámetro adimensional en las expresiones de tenacidad de fractura (8.5)
y = coordenada del espacio
z = coordenada del espacio
α = parámetro de red: ángulo de los ejes y-z de la celdilla unidad (3.7)
α, β, γ = designaciones de fases
α_l = coeficiente de dilatación lineal (20.3)
β = parámetro de red: ángulo de los ejes x-z de la celdilla unidad (3.7)
γ = parámetro de red: ángulo de los ejes x-y de la celdilla unidad (3.7)
γ = deformación por cizalladura (6.2)
Δ = cambios finitos en los parámetros a cuyos símbolos precede
ϵ = deformación nominal (6.2)
ϵ = permitividad dieléctrica (19.17)
ϵ_r = constante dieléctrica o permitividad relativa (19.17)
$\dot{\epsilon}_s$ = velocidad de fluencia estacionaria (8.13)
ϵ_T = deformación real (6.7)
η = viscosidad (13.9)
η = sobrevoltaje (18.4)
θ = ángulo de difracción de Bragg (3.15)
θ_D = temperatura de Debye (20.2)
λ = longitud de onda de radiación electromagnética (3.15)
μ = permeabilidad magnética (21.2)
μ_B = magnetón de Bohr (21.2)
μ_r = permeabilidad magnética relativa (21.2)
μ_e = movilidad electrónica (19.7)
μ_h = movilidad de huecos (19.10)
ν = relación de Poisson (6.5)
ν = frecuencia de radiación electromagnética (22.2)
ρ = densidad (3.5)
ρ = resistividad eléctrica (19.2)
ρ_t = radio de curvatura del frente de la grieta (8.5)
σ = esfuerzo o tensión nominal en tracción o en compresión (6.2)
σ = conductividad eléctrica (19.3)
σ_c = tensión crítica para la propagación de una grieta (8.5)
σ_m = esfuerzo máximo (8.5)
σ_m = tensión media (8.7)
σ_{mr} = módulo de rotura (13.8)

σ_T = esfuerzo o tensión real (6.7)
σ_w = esfuerzo de seguridad o de trabajo (6.12)
σ_y = límite elástico (6.6)
τ = esfuerzo de cizalladura (6.2)
τ_c = resistencia del enlace fibra-matriz (17.4)
τ_{crss} = tensión o esfuerzo de cizalladura resuelto crítico (7.5)
χ_m = susceptibilidad magnética (21.2)

SUBÍNDICES

c = material compuesto
f = final
f = a rotura
f = fibra
i = instantáneo
m = matriz
m, máx. = máximo
mín. = mínimo
0 = origen
0 = en el equilibrio
0 = en el vacío

1 INTRODUCCIÓN



Una popular bebida refrescante se envasa en recipientes fabricados con tres tipos de materiales. Los envases de arriba son metálicos; las botellas del centro son de vidrio (cerámica); y las botellas de abajo son de plástico (polímero). (Fotografías reproducidas con la autorización de la compañía Coca-Cola.)

1.1 PERSPECTIVA HISTÓRICA

Probablemente, la importancia de los materiales en nuestra cultura es mayor que lo que habitualmente se cree. Prácticamente cada segmento de nuestra vida cotidiana está influido en mayor o menor grado por los materiales, como por ejemplo transporte, vivienda, vestimenta, comunicación, recreación y alimentación. Históricamente, el desarrollo y la evolución de las sociedades han estado íntimamente vinculados a la capacidad de sus miembros para producir y conformar los materiales necesarios para satisfacer sus necesidades. En efecto, las primeras civilizaciones se conocen con el nombre del material que alcanzó mayor grado de desarrollo (p.ej., Edad de Piedra, Edad de Bronce).

El hombre primitivo sólo tuvo acceso a un número muy limitado de materiales, que encontró en la naturaleza: piedras, madera, arcilla, cuero y pocos más. Con el transcurso del tiempo, el hombre descubrió técnicas para producir materiales con propiedades superiores a las de los naturales; entre estos nuevos materiales se encontraban la cerámica y algunos metales. Además, se descubrió que las propiedades de un material se podían modificar por tratamiento térmico o por adición de otras substancias. En este aspecto, la utilización de los materiales era totalmente un proceso de selección; esto es, de un conjunto limitado de materiales se decidía cuál era, en virtud de sus características, el más idóneo para una aplicación particular. Hace relativamente poco tiempo que los científicos llegaron a comprender la relación entre elementos estructurales de los materiales y sus propiedades. Este conocimiento, adquirido en los últimos 50 años aproximadamente, los ha capacitado, en alto grado, para modificar o adaptar las características de los materiales. Se han desarrollado decenas de miles de materiales distintos con características muy especiales para satisfacer las necesidades de nuestra moderna y compleja sociedad; se trata de metales, plásticos, vidrios y fibras.

El progreso de muchas tecnologías, que aumentan la confortabilidad de nuestra existencia, va asociado a la disponibilidad de materiales adecuados. El avance en la comprensión de un tipo de material suele ser el precursor del progreso de una tecnología. Por ejemplo, la fabricación de automóviles fue posible por la aparición de un acero idóneo y barato o de algún sustituto comparable. Actualmente los adelantos electrónicos más sofisticados se basan en componentes denominados materiales semiconductores.

1.2 CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES

La disciplina *ciencia de los materiales* implica investigar la relación entre la estructura y las propiedades de los materiales. Por el contrario, la *ingeniería de los materiales* se fundamenta en las relaciones propiedades-estructura y diseña o proyecta la estructura de un material para conseguir un conjunto predeterminado de propiedades. En este texto se hace hincapié en las relaciones existentes entre las propiedades de los materiales y sus elementos estructurales.

"Estructura" es un término confuso que necesita alguna explicación. Normalmente la estructura de un material se relaciona con la disposición de sus componentes internos. La estructura subatómica implica a los electrones dentro de los átomos individuales y a las interacciones con su núcleo. A nivel atómico, la estructura se refiere a la organización de átomos o moléculas entre sí. El próximo gran dominio estructural, que contiene grandes grupos de

átomos enlazados entre sí, se denomina "microscópico" y significa que se puede observar utilizando algún tipo de microscopio. Finalmente, los elementos estructurales susceptibles de apreciarse a simple vista se denominan "macroscópicos".

La noción de "propiedad" necesita cierta elaboración. Un material en servicio está expuesto a estímulos externos que provocan algún tipo de respuesta. Por ejemplo, una muestra sometida a esfuerzos experimenta deformación; o un metal pulido refleja la luz. Las propiedades de un material se expresan en términos del tipo y magnitud de la respuesta a un estímulo específico impuesto. Las definiciones de las propiedades suelen ser independientes de la forma y del tamaño del material.

Todas las propiedades importantes de los materiales sólidos se agrupan en seis categorías: mecánicas, eléctricas, térmicas, magnéticas, ópticas y químicas. Para cada categoría existe un tipo característico de estímulos capaz de provocar respuestas diferentes: Las propiedades mecánicas relacionan la deformación con la carga o fuerza aplicada; ejemplos de ellas son el módulo elástico y la resistencia. En las propiedades eléctricas, tales como conductividad eléctrica y constante dieléctrica, el estímulo es un campo eléctrico. El comportamiento térmico de los sólidos se representa en función de la capacidad calorífica y de la conductividad térmica. Las propiedades magnéticas se refieren a la respuesta de un material frente a la influencia de un campo magnético. Para las propiedades ópticas, el estímulo es la radiación electromagnética o lumínica; el índice de refracción y la reflectividad son propiedades ópticas representativas. Finalmente, las propiedades químicas indican la reactividad química de un material. En los siguientes capítulos se tratarán las propiedades incluidas en cada una de estas seis clasificaciones.

¿Por qué se estudian los materiales? Muchos científicos técnicos o ingenieros, sean mecánicos, civiles, químicos o eléctricos, en alguna ocasión se encontrarán con un problema de diseño en el cual intervengan materiales. El engranaje de una transmisión, la superestructura de un edificio, el componente de una refinería de petróleo o el "chip" de un circuito integrado son algunos ejemplos. Por descontado, el ingeniero y el científico de materiales son especialistas totalmente involucrados en la investigación y en el diseño de materiales.

A menudo el problema que se presenta es la elección del material más idóneo de entre los muchos miles de materiales disponibles. Existen varios criterios en los cuales se basa normalmente la decisión final. En primer lugar, deben caracterizarse las condiciones en que el material prestará servicio, y se anotarán las propiedades requeridas por el material para dicho servicio. En raras ocasiones un material reúne una combinación ideal de propiedades, por lo que, muchas veces, habrá que reducir una en beneficio de otra. El ejemplo clásico lo constituyen la resistencia y la ductilidad; generalmente, un material con alta resistencia tiene ductilidad limitada. En estas circunstancias habrá que establecer un compromiso razonable entre dos o más propiedades.

La segunda consideración se refiere a la degradación que el material experimenta en servicio. Por ejemplo, las elevadas temperaturas y los ambientes corrosivos disminuyen considerablemente la resistencia mecánica.

Finalmente, la consideración más convincente es probablemente la económica. ¿Cuál es el coste del producto acabado? Un material puede que reúna un conjunto idóneo de propiedades pero resulte caro. De nuevo se es-

tablece un inevitable compromiso. El coste de la pieza acabada también incluye los gastos de los procedimientos de conformación para conseguir la forma final.

Cuanto más familiarizados estén los ingenieros o los científicos con las diferentes características y relaciones propiedad-estructura de los materiales, así como con las técnicas de su procesado, mayor será su habilidad y confianza para hacer elecciones sensatas basadas en estos criterios.

1.3 CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES

Los materiales sólidos se clasifican en tres grupos: metales, cerámicas y polímeros. Este esquema se basa en la composición química y en la estructura atómica. Por lo general, la mayoría de los materiales encajan en un grupo u otro, aunque hay materiales intermedios. Además, existen otros dos grupos de importantes materiales técnicos: materiales compuestos (composite) y semiconductores. Los materiales compuestos constan de combinaciones de dos o más materiales diferentes, mientras que los semiconductores se utilizan por sus extraordinarias características eléctricas. A continuación se describen brevemente los tipos de materiales y sus características más representativas. En los capítulos siguientes se estudian con algún detalle los elementos estructurales y las propiedades de cada uno.

1.3.1 Metales

Normalmente los materiales metálicos son combinaciones de elementos metálicos. Tienen gran número de electrones deslocalizados, que no pertenecen a ningún átomo en concreto. La mayoría de las propiedades de los metales se atribuyen a estos electrones. Los metales conducen perfectamente el calor y la electricidad y son opacos a la luz visible; la superficie metálica pulida tiene apariencia lustrosa. Además, los metales son resistentes, aunque deformables, lo que contribuye a su utilización en aplicaciones estructurales.

1.3.2 Cerámicas

Los compuestos químicos constituidos por metales y no metales (óxidos, nitruros y carburos) pertenecen al grupo de las cerámicas, que incluye minerales de arcilla, cemento y vidrio. Por lo general se trata de materiales que son aislantes eléctricos y térmicos y que a elevada temperatura y en ambientes agresivos son más resistentes que los metales y los polímeros. Desde el punto de vista mecánico, las cerámicas son duras y muy frágiles.

1.3.3 Polímeros

Los polímeros comprenden materiales que van desde los familiares plásticos al caucho. Se trata de compuestos orgánicos, basados en el carbono, hidrógeno y otros elementos no metálicos, caracterizados por la gran longitud de las estructuras moleculares. Los polímeros poseen densidades bajas y extraordinaria flexibilidad.

1.3.4 Materiales compuestos

Se han diseñado materiales compuestos formados por más de un tipo de material. La fibra de vidrio, que es vidrio en forma filamentosa embebido dentro de un material polimérico, es un ejemplo familiar. Los materiales compuestos están diseñados para alcanzar la mejor combinación de las características de cada componente. La fibra de vidrio es mecánicamente resistente debido al vidrio, y flexible debido al polímero. La mayoría de los materiales desarrollados últimamente son materiales compuestos.

1.3.5 Semiconductores

Los semiconductores tienen propiedades eléctricas intermedias entre los conductores y los aislantes eléctricos. Las características eléctricas de los semiconductores son extremadamente sensibles a la presencia de diminutas concentraciones de átomos de impurezas. Estas concentraciones se deben controlar en regiones espaciales muy pequeñas. Los semiconductores posibilitan la fabricación de los circuitos integrados que han revolucionado, en las últimas décadas, las industrias electrónica y de ordenadores.

1.4 NECESIDAD DE MATERIALES MODERNOS

A pesar de los espectaculares progresos en el conocimiento y en el desarrollo de los materiales en los últimos años, el permanente desafío tecnológico requiere materiales cada vez más sofisticados y especializados. Desde la perspectiva de los materiales se pueden comentar algunos extremos.

La energía constituye una preocupación constante. Se reconoce la necesidad de nuevas y económicas fuentes de energía y el uso más racional de las actuales fuentes. Los materiales desempeñan un papel preponderante en esta cuestión. Por ejemplo, se ha demostrado la conversión directa de la energía solar en energía eléctrica, pero las células solares emplean algunos de los materiales más complejos y caros. La viabilidad tecnológica de esta conversión se aseguraría si se desarrollaran materiales baratos y de alta eficiencia para este proceso.

La energía nuclear tiene futuro, pero la solución a los muchos problemas que quedan por resolver está relacionada con los materiales: desde el combustible a la estructura de los recipientes para controlar los residuos radiactivos.

La calidad medioambiental depende de nuestra habilidad para controlar la contaminación del aire y del agua. Las técnicas de control de la contaminación emplean diversos materiales. Además, los procedimientos de fabricación de los materiales deben producir mínima degradación ambiental, esto es, mínima contaminación y mínima destrucción del paisaje en aquellos lugares de donde se extraen las materias primas.

Los transportes consumen cantidades significativas de energía. La disminución del peso de los vehículos de transporte (automóviles, aviones, trenes, etc.) y el aumento de la temperatura de funcionamiento de los motores mejoran el rendimiento del combustible. Es necesario desarrollar nuevos materiales con elevada resistencia y baja densidad, así como materiales capaces de soportar elevadas temperaturas, para fabricar componentes de motores.

La mayoría de los materiales que utilizamos proceden de fuentes no renovables; es decir, no son capaces de regenerarse. Entre ellos se encuentran los polímeros, cuya principal fuente es el petróleo, y algunos metales. Estas fuentes no renovables se empobrecen paulatinamente, por lo que es necesario descubrir nuevas reservas o desarrollar nuevos materiales con propiedades comparables y con menos impacto medioambiental. Esta última alternativa constituye el mayor reto para los ingenieros y científicos de materiales.

BIBLIOGRAFÍA

El número de Octubre de 1986 de la revista *Scientific American*, Vol. 255, N°4 está dedicado enteramente a varios materiales técnicamente avanzados y a sus usos. Las restantes referencias bibliográficas del Capítulo 1 son libros de texto que tratan los conceptos fundamentales de la ciencia e ingeniería de los materiales.

ASKELAND, D. R., *The Science and Engineering of Materials*, 2nd edition, PWS–Kent Publishing Co., Boston, 1989.

FLINN, R. A. and P. K. TROJAN, *Engineering Materials and Their Applications*, 4th edition, Houghton Mifflin Co., Boston 1990.

SHACKELDFORD, J. F., *Introduction to Materials Science for Engineers*, 3rd edition, Macmillan Publishing Company, New York, 1992.

SMITH, C. O., *The Science of Engineering Materials*, 3rd edition, Prentice–Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1986.

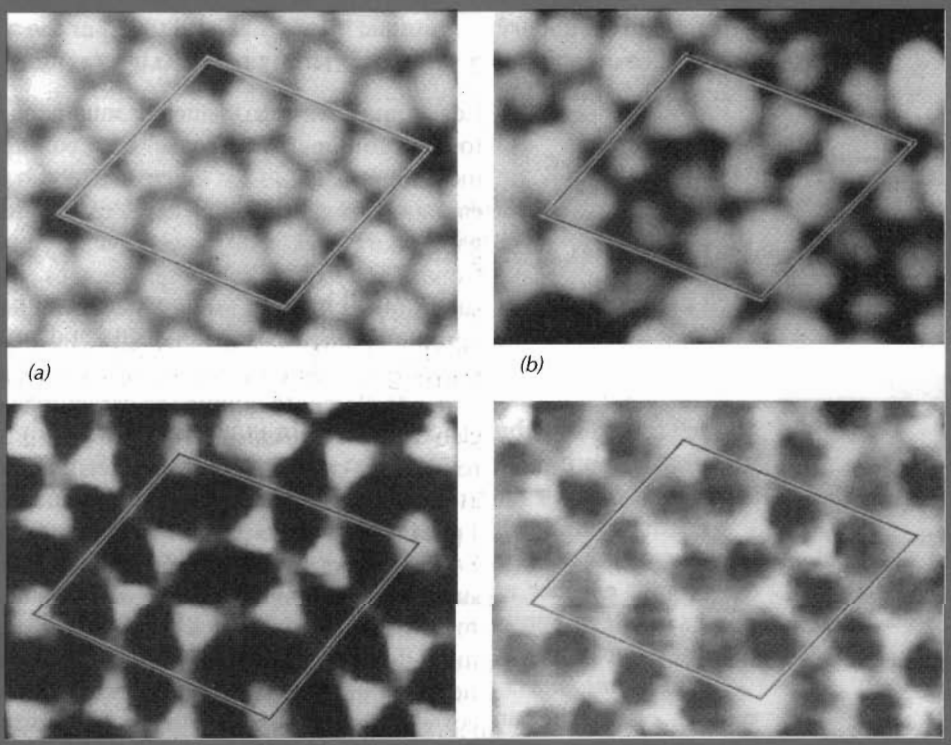
SMITH, W. F., *Foundations of Materials Science and Engineering*, 2nd edition, McGaw–Hill Book Co., New York, 1993.

THORTON, P. A. and V. J. COLANGELO, *Fundamentals of Engineering Materials*, Prentice–Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1985.

VAN VLACK, L. H., *Elements of Materials Science and Engineering*, Addison–Wesley Publishing Co., Reading, MA, 1989.

2

ESTRUCTURA ATÓMICA Y ENLACES INTERATÓMICOS



Estas cuatro fotografías se han obtenido en la misma región de una probeta de silicio mediante un microscopio de efecto túnel (STM) muy sofisticado. Las zonas claras corresponden a (*a*) posiciones de átomos superficiales ; (*b*) enlaces inconexos (*dangling*) asociados a los átomos de la capa superficial; (*c*) enlaces inconexos que se proyectan desde la segunda capa atómica a la superficial; (*d*) enlaces de los átomos de la segunda capa que actúan lateralmente. El rombo que se ha dibujado en cada fotografía corresponde a la celdilla unidad del silicio. [Fotografía cedida por R. J. Hamers, IBM Corporation. De R. J. Hamers, R. M. Tromp y J. E. Demuth, "Surface Electronic Structure of Si (111)-(7 × 7). Resolved in Real Space", *Phys. Rev. Lett.* 56, 18 (1986). Copyright 1986 American Physical Society]. Nota: Las imágenes en color de la superficie de metales y polímeros obtenidas mediante STM se muestran en la láminas en color 4 y 5.

2.1 INTRODUCCIÓN

Algunas de las propiedades más importantes de los materiales sólidos dependen de la disposición geométrica de los átomos y de las interacciones que existen entre los átomos y las moléculas constituyentes. A fin de preparar al lector para temas posteriores, en este capítulo se considerarán conceptos fundamentales tales como estructura atómica, configuración electrónica en átomos, tabla periódica, y varios tipos de enlaces primarios y secundarios que mantienen unidos a los átomos que forman los sólidos. Estos temas se tratarán con brevedad, ya que los lectores los suelen conocer.

ESTRUCTURA ATÓMICA

2.2 CONCEPTOS FUNDAMENTALES

Los átomos constan de núcleos muy pequeños que, a su vez, están compuestos de protones y neutrones. Este conjunto está rodeado de electrones en movimiento. Tanto los electrones como los protones están eléctricamente cargados. El valor de esta carga es del orden de $1{,}60 \times 10^{-19}$ C, de signo negativo para el caso de los electrones y positivo para los protones. Los neutrones son eléctricamente neutros. Las masas de estas partículas subatómicas son infinitamente pequeñas; protones y neutrones tienen aproximadamente la misma masa, $1{,}67 \times 10^{-27}$ kg, que es significativamente mayor que la de un electrón, $9{,}11 \times 10^{-31}$ kg.

Cada elemento químico se caracteriza por el número de protones del núcleo o **número atómico** (Z).[1] Para un átomo eléctricamente neutro, el número atómico coincide con el número de electrones. Los valores del número atómico, para los elementos que se encuentran en la naturaleza, van desde 1 para el hidrógeno a 94 para el plutonio.

La *masa atómica* (A) de un átomo específico se puede expresar como la suma de las masas de los protones y los neutrones del núcleo. Aunque el número de protones es igual en todos los átomos de un mismo elemento, el número de neutrones puede variar. Así, los átomos de un mismo elemento que tienen dos o más masas atómicas se denominan **istótopos**. El **peso atómico** corresponde al peso ponderado de las masas atómicas de los isótopos, de acuerdo a la abundancia relativa de cada isótopo en la naturaleza. Para calcular el peso atómico se utiliza el concepto de **unidad de masa atómica** (**uma**). Se ha establecido una escala, donde 1 uma se define como 1/12 de la masa atómica del isótopo más corriente y abundante del carbono, el carbono 12 (^{12}C) ($A = 12{,}00000$). De acuerdo con esta escala las masas del protón y del neutrón son algo mayores que la unidad, y

$$A \cong Z + N \tag{2.1}$$

El peso atómico de un elemento o el peso molecular de un compuesto se puede expresar en uma por átomo (molécula) o en masa por mol de materia. En un **mol** de una substancia hay $6{,}023 \times 10^{23}$ (número de Avogadro) átomos o moléculas. Estas dos formas de expresar los pesos atómicos están relacionadas según la siguiente ecuación:

$$1 \text{ uma/átomo (o molécula)} = 1 \text{ g/mol}$$

[1]Las palabras escritas en negrita se definen en el Glosario, que sigue al Apéndice C

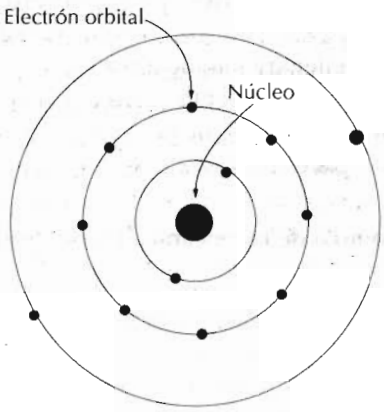


Figura 2.1 Representación esquemática del átomo de Bohr.

Por ejemplo, el peso atómico del hierro es 55,85 uma/átomo, o 55,85 g/mol. A veces se utiliza uma por átomo o molécula; en otras ocasiones se prefiere g (o kg)/mol. La última es la empleada en este libro.

2.3 LOS ELECTRONES EN LOS ÁTOMOS

2.3.1 Modelo atómico de Bohr

A finales del siglo XIX se constató que muchos fenómenos que implicaban electrones en los sólidos no se podían explicar en términos de la mecánica clásica. Por este motivo, para explicar el comportamiento de entidades atómicas y subatómicas, se estableció un conjunto de principios y leyes conocido como **mecánica cuántica**. La comprensión del comportamiento de los electrones en átomos y sólidos cristalinos implica necesariamente la discusión de conceptos de la mecánica cuántica. Sin embargo, la explicación detallada de estos principios se escapa del propósito de este libro, donde se da un tratamiento superficial y simplificado.

Una primera consecuencia de la mecánica cuántica fue el **modelo atómico de Bohr** simplificado, donde se supone que los electrones giran alrededor del núcleo atómico en orbitales discretos, y la posición de un electrón particular se define, con mayor o menor precisión, en términos de su orbital. Este modelo atómico está representado en la Figura 2.1.

Otro importante principio de la mecánica cuántica estipula que las energías de los electrones están cuantizadas; es decir, los electrones sólo pueden tener valores específicos de energía. Un electrón puede cambiar de energía, pero al hacerlo deberá realizar un salto cuántico a valores de energía permitidos, bien superiores (con absorción de energía), bien inferiores (con emisión de energía). Suele ser conveniente pensar que estas energías permitidas al electrón están asociadas con *niveles o estados energéticos*. Estos estados no varían continuamente con la energía, sino que los estados contiguos están separados por valores finitos de energía. Por ejemplo, los estados de energía permitidos para el átomo de hidrógeno de Bohr están representados en la Fi-

gura 2.2*a*. Estas energías son negativas ya que el cero de referencia corresponde al electrón libre. Desde luego, el único electrón asociado con el átomo de hidrógeno sólo llenará uno de estos estados.

Así, el modelo de Bohr representa el primer intento para describir los electrones de un átomo en términos de posición (orbitales electrónicos) y de energía (niveles de energía cuantizados).

2.3.2 Modelo atómico de la mecánica ondulatoria

El modelo atómico de Bohr presentaba algunas limitaciones significativas a causa de su incapacidad para explicar varios fenómenos relacionados con los electrones. La solución a estas deficiencias apareció con el desarrollo de la mecánica ondulatoria (una subdivisión de la mecánica cuántica) y un modelo más adecuado del átomo. En el modelo de la **mecánica ondulatoria**, se considera que el electrón presenta la dualidad onda-corpúsculo, y el movimiento de un electrón se describe mediante los principios matemáticos que rigen el movimiento de las ondas.

Una consecuencia importante de la mecánica ondulatoria es que los electrones no son tratados como partículas que se mueven en orbitales discretos, sino que la posición de un electrón se considera como la probabilidad de encontrarlo en una zona alrededor del núcleo. En otras palabras, la posición se describe como una distribución de probabilidades o nube electrónica. La Figura 2.3 compara el modelo de Bohr con el de la mecánica ondulatoria referido al átomo de hidrógeno. Ambos modelos se utilizan a lo largo de este libro; la elección depende del modelo que simplifique más la explicación.

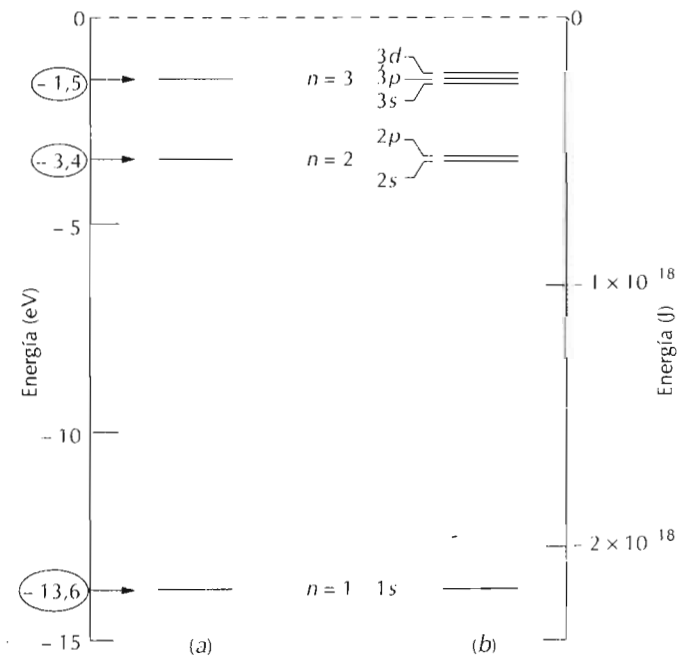


Figura 2.2 (*a*) Los tres primeros estados energéticos de los electrones según el modelo de Bohr para el átomo de hidrógeno. (*b*) Los tres primeros niveles energéticos de los electrones según el modelo mecánico-ondulatorio para el átomo de hidrógeno. (Adaptado de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 10. Copyright 1964 John Wiley and Sons, Inc.)

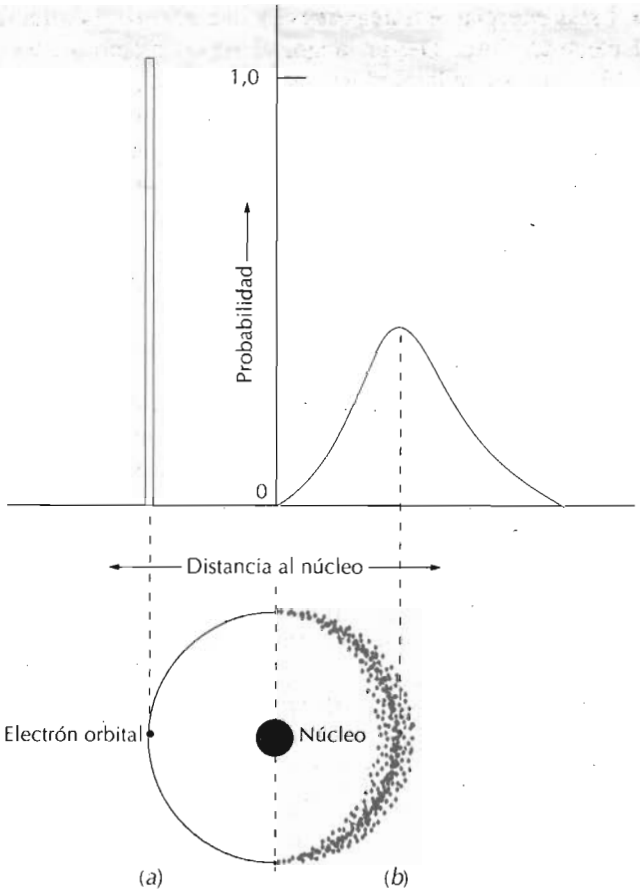


Figura 2.3 Comparación de los modelos atómicos según Bohr (*a*) y según la mecánica ondulatoria (*b*) en función de la distribución electrónica. (Adaptado de Z. D. Jastrzebski, *The Nature and Properties of Engineering Materials*, 3ª edición, p.4. Copyright 1987 John Wiley and Sons, Nueva York. Autorizada la reproducción por John Wiley and Sons, Inc.)

2.3.3 Números cuánticos

Empleando la mecánica ondulatoria, cada electrón de un átomo se caracteriza por cuatro parámetros, llamados **números cuánticos**. El tamaño, la forma y la orientación espacial de la densidad de probabilidades de un electrón están determinados por tres de estos números cuánticos. Además, los números cuánticos separan los niveles energéticos de Bohr en subniveles e indican el número de estados de cada subnivel. Los niveles están determinados por el *número cuántico principal n*, que toma valores enteros empezando por la unidad. A veces, los niveles se designan con las letras *K, L, M, N, O*, etc., que corresponden, respectivamente, a $n = 1, 2, 3, 4, 5$, etc., tal como indica la Tabla 2.1. Cabe señalar que este número cuántico, y sólo éste, también está asociado al átomo de Bohr.

El segundo número cuántico, l, significa el subnivel y se designa mediante una letra minúscula: *s, p, d,* o *f*. El número de estos subniveles está restringido por el valor de n. Los subniveles permitidos para varios valores de n también figuran en la Tabla 2.1. El número de estados energéticos para cada subnivel está determinado por el tercer número cuántico, m_l. Para un subnivel *s* sólo existe un estado energético, mientras que para los subniveles *p, d* y *f* existen, respectivamente, tres, cinco y siete estados (Tabla 2.1). En ausencia de una campo magnético exterior, los estados dentro de cada subnivel

Tabla 2.1 Número permitido de electrones en algunos niveles y subniveles electrónicos

Número cuántico principal n	*Designación del nivel*	*Subnivel*	*Número de estados*	*Número de electrones*	
				Por subnivel	*Por nivel*
1	*K*	*s*	1	2	2
2	*L*	*s*	1	2	8
		p	3	6	
3	*M*	*s*	1	2	18
		p	3	6	
		d	5	10	
4	*N*	*s*	1	2	32
		p	3	6	
		d	5	10	
		f	7	14	

son idénticos. Sin embargo, al aplicar un campo magnético los estados de estos subniveles adquieren valores energéticos algo diferentes.

Cada electrón tiene asociado un *momento de espín*, que puede estar orientado hacia arriba o hacia abajo. El cuarto número cuántico m_s, está relacionado con este momento de espín y tiene dos valores posibles $\left(+\frac{1}{2}\right.$ y $\left.-\frac{1}{2}\right)$, uno para cada orientación del espín.

De este modo, el modelo de Bohr se perfeccionó mediante la mecánica ondulatoria, la cual, al introducir tres nuevos números cuánticos, da lugar a subniveles dentro de cada nivel. En las Figuras 2.2*a* y 2.2*b* se comparan estos dos modelos para el átomo de hidrógeno.

En la Figura 2.4 se muestra un diagrama de niveles de energía completo para varios niveles y subniveles según el modelo de la mecánica ondulatoria. Conviene destacar varios aspectos de este diagrama: en primer lugar, el nú-

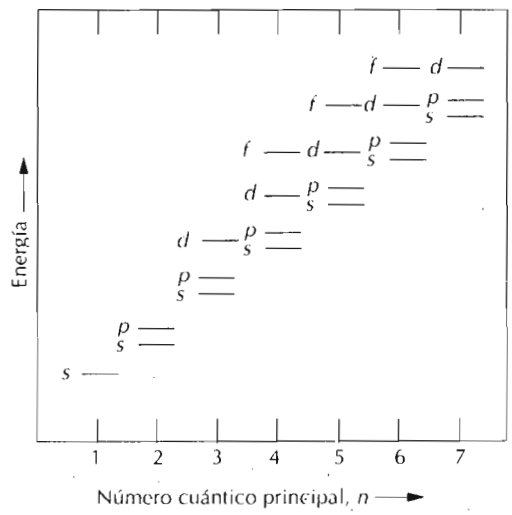


Figura 2.4 Representación esquemática de las energías relativas de los electrones para varios niveles y subniveles. (De K. M. Ralls, T. H. Courtney y J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*, p. 22. © 1976 John Wiley and Sons, Nueva York. Autorizada la reproducción por John Wiley and Sons, Inc.)

mero cuántico menor corresponde al nivel energético más bajo; la energía de un estado 1*s* es menor que la de un estado 2*s* y ésta, a su vez, es menor que la de un estado 3*s*. En segundo lugar, en cada nivel, la energía de un subnivel se incrementa con el valor del número cuántico *l*. Por ejemplo, la energía de un estado 3*d* es mayor que la del 3*p*, que, a su vez, es mayor que la del 3*s*. Finalmente, los valores de energía correspondientes a un estado de un nivel pueden superponerse a los valores correspondientes a estados de los niveles adyacentes; esto se da especialmente en los estados *d* y *f*. Así, por ejemplo, la energía del estado de 3*d* es mayor que la del 4*s*.

2.3.4 Configuraciones electrónicas

En la discusión precedente hemos hablado básicamente de los **estados electrónicos**: los valores de energía permitidos para los electrones. Para determinar cómo se llenan estos estados con electrones se utiliza el **principio de exclusión de Pauli**, otro concepto mecánico-cuántico. Este principio establece que cada estado electrónico sólo puede estar ocupado por dos electrones que deben tener espines opuestos. Así, los subniveles *s, p, d* y *f* pueden acomodar un total de 2, 6, 10 y 14 electrones, respectivamente. La Tabla 2.1 indica el número máximo de electrones que puede ocupar cada uno de los cuatro primeros niveles.

No obstante, no todos los estados posibles de un átomo están llenos de electrones. En la mayoría de los átomos los electrones llenan los estados de menor energía de los niveles y subniveles electrónicos: dos electrones con espines opuestos por estado. La estructura energética del átomo de sodio está esquematizada en la Figura 2.5. Cuando todos los electrones ocupan las energías más bajas de todas las posibles y de acuerdo con las anteriores restricciones, se dice que el átomo se encuentra en su **estado fundamental**. Sin embargo, como se discute en los capítulos 19 y 22, son posibles las transiciones del electrón a estados energéticos superiores. La **configuración electrónica** o estructura de un átomo representa el modo como se van ocupando estos estados. En la notación convencional, el número de electrones de cada subnivel se indica mediante un superíndice después del nivel o subnivel designado. Por ejemplo, las configuraciones electrónicas de los átomos

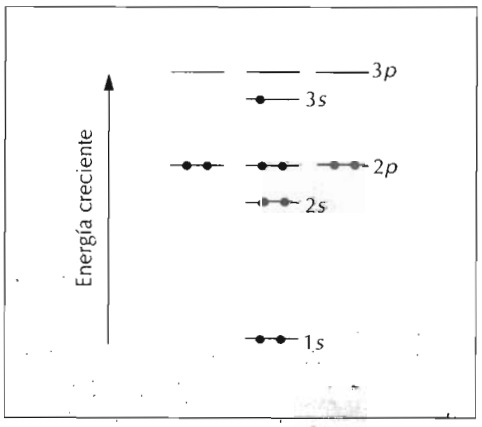


Figura 2.5 Esquema de los estados energéticos llenos para un átomo de sodio.

de hidrógeno, helio y sodio son $1s^1$, $1s^2$ y $1s^2\,2s^2\,2p^2\,3s^1$, respectivamente. En la Tabla 2.2 se dan las configuraciones electrónicas de algunos de los elementos más corrientes. En el apéndice B aparecen tabulados todos los elementos.

Conviene hacer algunas consideraciones sobre las configuraciones electrónicas. Primero, los **electrones de valencia** ocupan los niveles más externos. Estos electrones son extraordinariamente importantes, puesto que participan en el enlace entre átomos de los agregados atómicos y moleculares. Además, muchas de las propiedades físicas y químicas de los sólidos tienen su explicación en los electrones de valencia.

Algunos átomos que tienen la denominada "configuración electrónica estable" presentan los estados de los niveles más externos o de los electrones

Tabla 2.2 Configuraciones electrónicas de los elementos más comunes

Elemento	*Símbolo*	*Número atómico*	*Configuración electrónica*
Hidrógeno	H	1	$1s^1$
Helio	He	2	$1s^2$
Litio	Li	3	$1s^2 2s^1$
Berilio	Be	4	$1s^2 2s^2$
Boro	B	5	$1s^2 2s^2 2p^1$
Carbono	C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$
Nitrógeno	N	7	$1s^2 2s^2 2p^3$
Oxígeno	O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$
Flúor	F	9	$1s^2 2s^2 2p^5$
Neón	Ne	10	$1s^2 2s^2 2p^6$
Sodio	Na	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Magnesio	Mg	12	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
Aluminio	Al	13	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
Silicio	Si	14	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
Fósforo	P	15	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
Azufre	S	16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
Cloro	Cl	17	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
Argón	Ar	18	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
Potasio	K	19	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
Calcio	Ca	20	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
Escandio	Sc	21	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$
Titanio	Ti	22	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
Vanadio	V	23	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$
Cromo	Cr	24	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
Manganeso	Mn	25	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
Hierro	Fe	26	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
Cobalto	Co	27	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$
Níquel	Ni	28	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
Cobre	Cu	29	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 d^{10} 4s^1$
Zinc	Zn	30	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 d^{10} 4s^2$
Galio	Ga	31	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3s^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$
Germanio	Ge	32	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3s^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$
Arsénico	As	33	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3s^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$
Selenio	Se	34	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3s^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$
Bromo	Br	35	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3s^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$
Criptón	Kr	36	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3s^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

de valencia completamente llenos. Normalmente, esto corresponde a la ocupación de los estados *s* y *p* de los niveles más externos por ocho electrones, como en el neón, argón y criptón; el helio es una excepción ya que sólo contiene dos electrones (1*s*). Estos elementos (Ne, Ar, Kr y He) son gases inertes o nobles, potencialmente no reactivos. Algunos átomos de los elementos que tienen niveles de valencia no llenos adquieren la configuración electrónica estable ionizándose, ganando o perdiendo electrones o compartiendo electrones con otros átomos. Este es el fundamento de algunas reacciones químicas y del enlace atómico de los sólidos, como se explica en la Sección 2.6.

2.4 LA TABLA PERIÓDICA

Todos los elementos han sido clasificados en la **tabla periódica** (Figura 2.6) de acuerdo con la configuración electrónica. En dicha tabla, los elementos se sitúan, según una disposición de números atómicos crecientes, en siete hileras horizontales denominadas períodos. La disposición es tal que todos los elementos que coinciden en una columna o grupo tienen estructuras electrónicas de valencia similares, así como propiedades físicas y químicas también

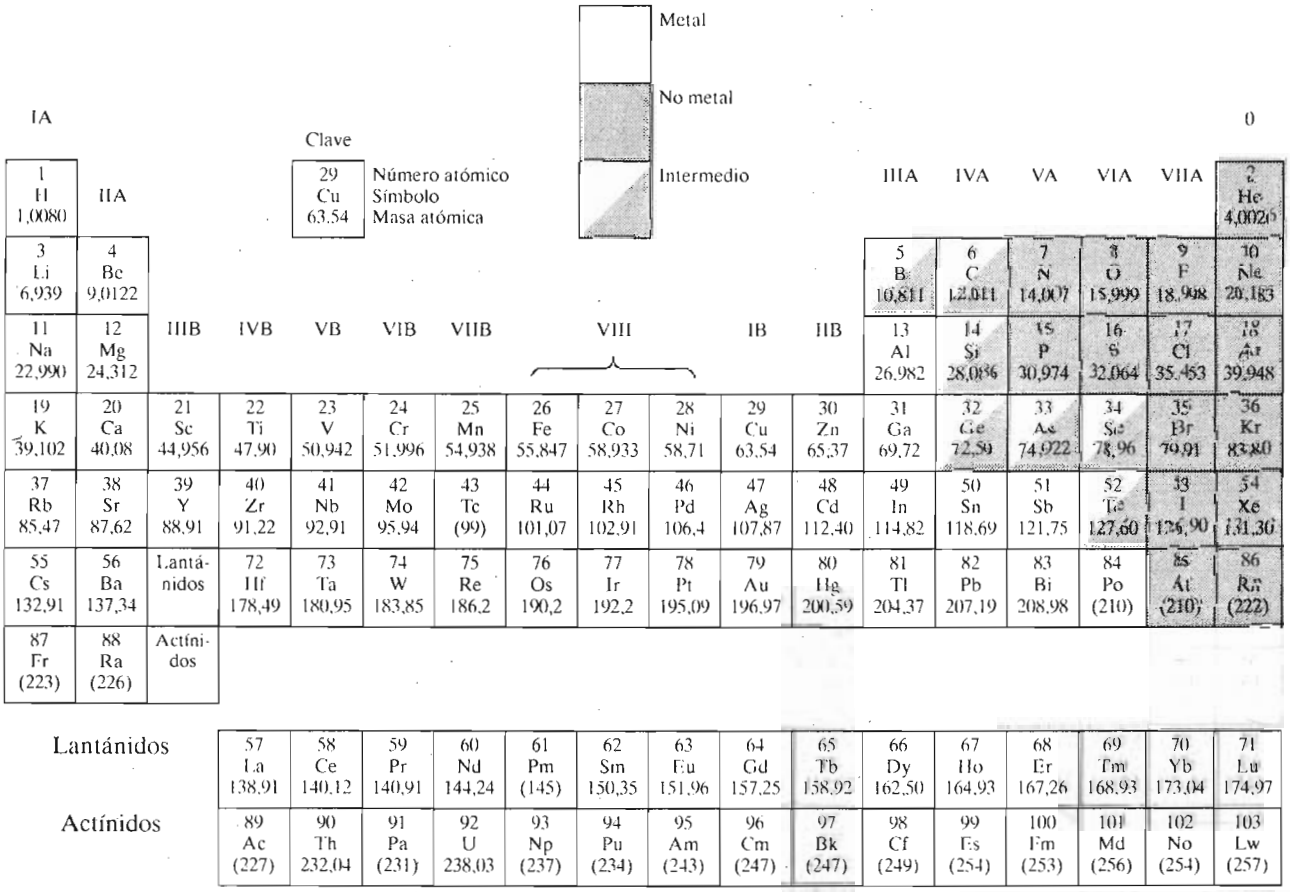


Figura 2.6 La tabla periódica de los elementos. Los números entre paréntesis indican el peso atómico del isótopo más estable.

similares. Estas propiedades varían gradual y sistemáticamente, desplazándose longitudinalmente a través de cada período.

Los elementos colocados en el Grupo 0, el grupo más a la derecha, son los gases inertes, que tienen los niveles llenos de electrones y por lo tanto poseen una configuración electrónica estable. A los elementos del Grupo VIIA y VIa les faltan uno y dos electrones en la capa de valencia, respectivamente, para tener estructuras electrónicas estables. Los elementos del Grupo VIIA (F, Cl, Br, I y At) se denominan halógenos. Los metales alcalinos y alcalinotérreos (Li, Na, K, Be, Mg, Ca, etc.) están clasificados como Grupo IA y IIA y tienen, respectivamente, uno y dos electrones en exceso, respecto de las estructuras estables. Los elementos de los tres períodos largos, Grupos IIIB a IIB, se denominan metales de transición y tienen los estados electrónicos *d* parcialmente llenos y, en algunos casos, uno o dos electrones en el nivel energético superior. Los Grupos IIIA, IVA y VA (B, Si, Ge, As, etc.) presentan, en virtud de la estructura de electrones de valencia, características intermedias entre metales y no metales.

Al observar la tabla periódica se aprecia que la mayoría de los elementos se clasifican como metales. Estos elementos se denominan **electropositivos,** porque pueden perder electrones y cargarse positivamente, ionizándose. Los elementos situados a la derecha de la tabla son **electronegativos,** ya que pueden aceptar fácilmente electrones y cargarse negativamente, ionizándose, o, a veces, pueden compartir electrones con otros átomos. La Figura 2.7 muestra los valores de electronegatividades asignados a los elementos ordenados en la tabla periódica. Generalmente la electronegatividad aumenta de izquierda a derecha y de abajo a arriba.

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
1 H 2,1																	1 He -
3 Li 1,0	4 Be 1,5											5 B 2,0	6 C 2,5	7 N 3,0	8 O 3,5	9 F 4,0	10 Ne -
11 Na 0,9	12 Mg 1,2											13 Al 1,5	14 Si 1,8	15 P 2,1	16 S 2,5	17 Cl 3,0	18 Ar -
19 K 0,8	20 Ca 1,0	21 Sc 1,3	22 Ti 1,5	23 V 1,6	24 Cr 1,6	25 Mn 1,5	26 Fe 1,8	27 Co 1,8	28 Ni 1,8	29 Cu 1,9	30 Zn 1,6	31 Ga 1,6	32 Ge 1,8	33 As 2,0	34 Se 2,4	35 Br 2,8	36 Kr -
37 Rb 0,8	38 Sr 1,0	39 Y 1,2	40 Zr 1,4	41 Nb 1,6	42 Mo 1,8	43 Tc 1,9	44 Ru 2,2	45 Rh 2,2	46 Pd 2,2	47 Ag 1,9	48 Cd 1,7	49 In 1,7	50 Sn 1,8	51 Sb 1,9	52 Te 2,1	53 I 2,5	54 Xe -
55 Cs 0,7	56 Ba 0,9	57-71 La-Lu 1,1-1,2	72 Hf 1,3	73 Ta 1,5	74 W 1,7	75 Re 1,9	76 Os 2,2	77 Ir 2,2	78 Pt 2,2	79 Au 2,4	80 Hg 1,9	81 Tl 1,8	82 Pb 1,8	83 Bi 1,9	84 Po 2,0	85 At 2,2	86 Rn -
87 Fr 0,7	88 Ra 0,9	89-102 Ac-No 1,1-1,7															

Figura 2.7 Valores de electronegatividad de los elementos. (Adaptado de L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond,* 3ª edición. Copyright 1939 y 1940. Copyright 1960 Cornell University. Con autorización de Cornell University Press.

2.5 FUERZAS Y ENERGÍAS DE ENLACE

La comprensión de muchas propiedades físicas de los materiales se basa en el conocimiento de las fuerzas interatómicas que enlazan los átomos. Los principios del enlace atómico se pueden ilustrar mejor considerando la interacción entre dos átomos aislados que se van aproximando desde una distancia de separación infinita. A grandes distancias, las interacciones son despreciables, pero al aproximarse, cada átomo ejerce fuerzas sobre el otro. Estas fuerzas son de dos tipos, atractivas y repulsivas; la magnitud de cada una de estas fuerzas varía en función de la separación o distancia interatómica. El origen de la fuerza atractiva F_A depende del tipo de enlace particular que existe entre los dos átomos. Esta magnitud, como se esquematiza en la Figura 2.8*a*, varía con la distancia interatómica. Finalmente, los niveles más externos de los átomos empiezan a solaparse y aparece una fuerza repulsiva F_R elevada. La fuerza resultante F_N entre los dos átomos es la suma de los componentes repulsivo y atractivo :

$$F_N = F_A + F_R \tag{2.2}$$

que también es una función de la separación interatómica, como se representa en la Figura 2.8*a*. Cuando los componentes de ambas fuerzas son iguales, la resultante es nula :

$$F_A + F_R = 0 \tag{2.3}$$

Entonces se alcanza el equilibrio. Los centros de los dos átomos permanecerán separados por la distancia de equilibrio r_0, como indica la Figura 2.8*a*. Para muchos átomos, r_0 es aproximadamente 0,3 nm (3 Å). Una vez que alcanzan esta posición, los átomos contrarrestarán cualquier intento de alejarse o aproximarse mediante fuerzas de atracción o repulsión, respectivamente.

A veces es más conveniente trabajar con las energías potenciales entre dos átomos en vez de hacerlo con fuerzas. Matemáticamente, la energía (E) y la fuerza (F) se relacionan de la siguiente forma:

$$E = \int F\, dr \tag{2.4}$$

En sistemas atómicos :

$$E_N = \int_{\infty}^{r} F_N\, dr \tag{2.5}$$

$$= \int_{\infty}^{r} F_A dr + \int_{\infty}^{r} F_R\, dr \tag{2.6}$$

$$= E_A + E_R \tag{2.7}$$

donde E_N, E_A y E_R son las energías resultante, atractiva y repulsiva para dos átomos vecinos aislados.

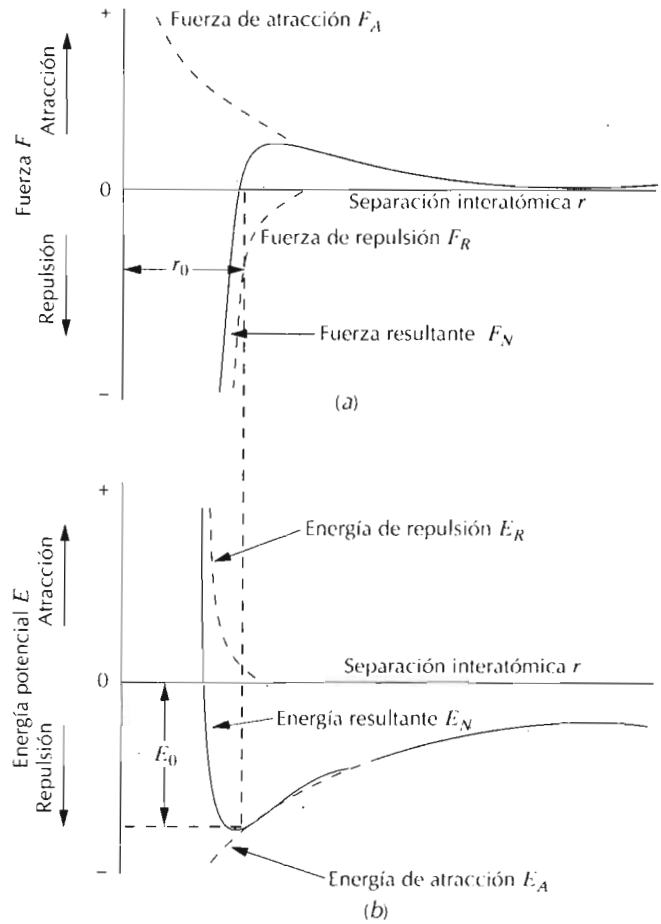


Figura 2.8 (*a*) Dependencia de las fuerzas repulsiva, atractiva y resultante con la distancia interatómica entre dos átomos aislados. (*b*) Dependencia de las energías repulsiva, atractiva y potencial resultante con la distancia interatómica entre dos átomos aislados.

La Figura 2.8*b* representa las energías potenciales atractiva, repulsiva y resultante en función de la separación interatómica para dos átomos. La gráfica de la resultante, que de nuevo es la suma de las otras dos, presenta un mínimo de energía potencial. En este caso la distancia de equilibrio, r_0, corresponde a la distancia entre átomos en que la gráfica de la energía potencial es mínima. La **energía de enlace** de estos dos átomos, E_0, corresponde a la energía en este punto mínimo (también mostrada en la Figura 2.8*b*) y representa la energía necesaria para separar estos dos átomos una distancia infinita.

El tratamiento anterior corresponde a una situación ideal referida sólo a dos átomos, pero en los materiales concurren condiciones similares aunque más complejas, puesto que deben considerarse interacciones con muchos átomos que originan fuerzas y energías. No obstante, una energía de enlace, análoga a la anterior E_0, puede asociarse a cada átomo. La magnitud de esta energía de enlace y la forma de la gráfica de la energía frente a la separación interatómica varían de un material a otro, y ambas variables dependen del tipo de enlace atómico. Las substancias sólidas se caracterizan por poseer valores elevados de energía de enlace, mientras que en el estado gaseoso estos

valores son bajos; en el estado líquido las energías de enlace tienen valores intermedios. Generalmente la temperatura de fusión y las propiedades cohesivas reflejan la magnitud de la energía de enlace de los materiales sólidos.

En los sólidos existen tres tipos de enlace químico o primario: iónico, covalente y metálico. En todos ellos, el enlace implica a los electrones de valencia; por otra parte, la naturaleza del enlace depende de la estructura electrónica de los átomos constituyentes. Cada uno de estos tres tipos de enlace surge de la tendencia de los átomos a adquirir la configuración electrónica estable, correspondiente al gas inerte, llenando completamente de electrones el nivel energético más externo, también llamado nivel de valencia.

En muchos materiales sólidos existen energías y fuerzas físicas o secundarias, que son más débiles que las primarias, pero que no influyen en las propiedades físicas de algunos materiales. Las siguientes secciones explican varios tipos de enlaces interatómicos primarios y secundarios.

2.6 ENLACES INTERATÓMICOS PRIMARIOS

2.6.1 Enlace iónico

Quizá el **enlace iónico** sea el más fácil de describir y de visualizar. Siempre existe en compuestos formados por elementos metálicos y no metálicos, o sea, entre elementos situados en los extremos horizontales de la tabla periódica. Los átomos de un elemento metálico dan fácilmente sus electrones de valencia a átomos de un no metal, que es, a su vez, un buen aceptor de electrones. En este proceso todos los átomos adquieren la configuración estable del gas inerte, para ello se han de ionizar, cargándose eléctricamente. El cloruro sódico (NaCl) es el material iónico clásico. El átomo de sodio adquiere la configuración del neón (y una carga positiva, Na^+) cediendo el único electrón de valencia $3s$ a un átomo de cloro. Después de esta transferencia electrónica, el ion cloro tiene una carga negativa, Cl^-, y una configuración electrónica idéntica a la del argón. En el cloruro sódico, el cloro y el sodio existen como iones. Este tipo de enlace está esquematizado en la Figura 2.9.

Las fuerzas atractivas del enlace son **fuerzas de Coulomb**: las cargas positivas y negativas se atraen entre sí. La energía atractiva, E_A, entre dos iones aislados, en función de la distancia interatómica está dada según:[1]

$$E_A = -\frac{A}{r} \tag{2.8}$$

Análoga ecuación se establece para la energía repulsiva :

$$E_R = \frac{B}{r^n} \tag{2.9}$$

En estas expresiones, A, B y n son constantes que dependen del tipo de iones. El valor de n se aproxima a 8.

[1]La constante A de la Ecuación 2.8 es igual a:

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0}(Z_1 e)(Z_2 e)$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío ($8{,}85 \times 10^{-12}$ F/m), Z_1 y Z_2 son las valencias de los dos tipos de iones y e es la carga del electrón ($1{,}6 \times 10^{-19}$ C).

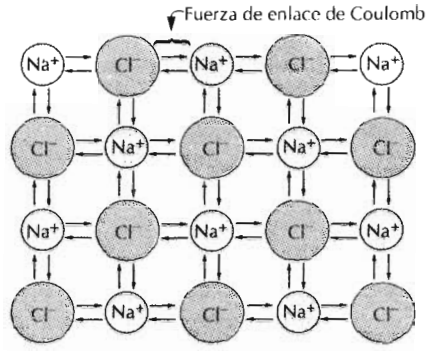


Figura 2.9 Representación esquemática del enlace iónico en el cloruro sódico (NaCl).

La magnitud del enlace iónico es igual en todas las direcciones alrededor de un ion y se denomina no direccional. Para que un material iónico sea estable es necesario que todos los iones positivos tengan como vecinos más próximos, en un esquema tridimensional, iones cargados negativamente, y viceversa. El enlace predominante en los materiales cerámicos es iónico. Algunas disposiciones de los iones para estos materiales se discuten en el Capítulo 13.

Las energías de enlace suelen valer de 600 a 1500 kJ/mol (de 3 a 8 eV × átomo) y esta elevada cuantía se refleja en las altas temperaturas de fusión.[1] La Tabla 2.3 da las energías de enlace y las temperaturas de fusión de varios materiales iónicos. Los materiales iónicos se caracterizan por la dureza, fragilidad y por ser tanto eléctrica como térmicamente aislantes. Como se discute en los capítulos siguientes, estas propiedades tienen su origen en la configuración electrónica y/o en la naturaleza del enlace iónico.

2.6.2 Enlace covalente

La configuración electrónica estable del **enlace covalente** se consigue compartiendo electrones entre átomos vecinos. Dos átomos unidos covalentemente contribuyen cada uno al enlace con al menos un electrón; los electrones compartidos se consideran de ambos átomos. En la Figura 2.10 está esquematizado el enlace covalente de una molécula de metano (CH_4). El átomo de carbono tiene cuatro electrones de valencia, mientras que cada uno de los cuatro átomos de hidrógeno, tiene un solo electrón de valencia. Cada átomo de hidrógeno adquiere la configuración electrónica del He (dos electrones de valencia 1*s*), ya que comparte un electrón con el átomo de carbono. Así, el carbono tiene ocho electrones, cuatro de los cuales son los electrones adicionales compartidos, uno de cada hidrógeno, y la configuración electrónica del neón. El enlace covalente es direccional: existe entre átomos específicos y sólo en la dirección que hay electrones compartidos.

Muchas moléculas de elementos no metálicos (H_2, Cl_2, F_2, etc.), así como muchas moléculas que contienen átomos diferentes (CH_4, H_2O, HNO_3, HF,

[1] A veces las energías de enlace se expresan por átomo o por ion. En estas condiciones el electronvoltio (eV) es una unidad de energía de un electrón acelerado a través de un potencial de un voltio. La equivalencia con el julio es la siguiente: $1{,}602 \times 10^{-19}$ J = 1 eV.

Tabla 2.3 Energías de enlace y temperaturas de fusión para varias sustancias

Tipo de enlace	*Tipo de sustancia*	*Energía de enlace*		*Temperatura de fusión (°C)*
		kJ/mol (kcal(mol)	*eV/átomo, ion, molécula*	
Iónico	NaCl	640 (153)	3,3	801
	MgO	1000 (239)	5,2	2800
Covalente	Si	450 (108)	4,7	1410
	C (diamante)	713 (170)	7,4	>3550
Metálico	Hg		0,7	–39
	Al	68 (16)	3,4	660
	Fe	324 (77)	4,2	1538
	W	406 (97)	8,8	3410
Van der Waals	Ar	849 (203)	0,08	–189
	Cl_2	7,7 (1.8)	0,32	–101
Hidrógeno	NH_3	31 (7.4)	0,36	–78
	H_2O	35 (8.4)	0,52	0
		51 (12.2)		

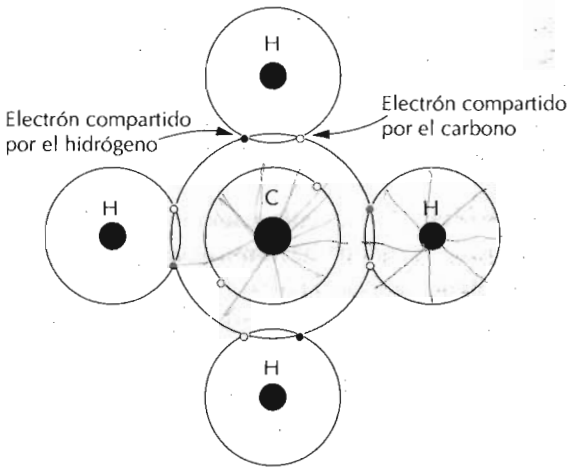


Figura 2.10 Representación esquemática del enlace covalente de una molécula de metano (CH_4).

etc.) tienen enlaces covalentes. Además, este tipo de enlace aparece en sólidos elementales, tales, como diamante (carbono), silicio, germanio, y en compuestos sólidos formados por elementos localizados a la derecha de la tabla periódica, tales como arseniuro de galio (GaAs), antimoniuro de iridio (IrSb) y carburo de silicio (SiC).

El número de enlaces covalentes posibles para un átomo particular depende del número de electrones de valencia. Para N' electrones de valencia, un átomo puede enlazarse covalentemente, como máximo, con $8 - N'$ áto-

mos. Por ejemplo, para el cloro $N' = 7$, y, por tanto, $8 - N' = 1$; esto significa que un átomo de cloro puede enlazarse con un solo átomo, como en la molécula de Cl_2. Análogamente, para el carbono $N' = 4$, por lo que $8 - N' = 4$ y así cada átomo de carbono tiene cuatro electrones para compartir. El diamante es la estructura del carbono interconectada en tres dimensiones, donde cada átomo de carbono se une covalentemente con otros cuatro átomos de carbono. Esta disposición está representada en la Figura 13.15.

Los enlaces covalentes pueden ser muy fuertes, como en el caso del diamante, que es un material muy duro y tiene una temperatura de fusión muy elevada, $T_f > 3550°C$ (6400°F), pero también pueden ser muy débiles, como es el caso de los enlaces del bismuto, que funde a 270°C (518°F). En la Tabla 2.3 se dan las energías de enlace y las temperaturas de fusión de algunos materiales que poseen enlaces covalentes. Este tipo de enlace es característico de los materiales poliméricos, en los cuales la estructura molecular fundamental es una larga cadena de átomos de carbono enlazados covalentemente entre sí mediante dos de los cuatro enlaces disponibles por átomo. Los dos enlaces restantes normalmente participan en la unión covalente con otros átomos. Las estructuras moleculares de los polímeros se discuten con detalle en el Capítulo 15.

En realidad, muy pocos compuestos tienen enlaces iónicos o covalentes puros, sino que tienen enlaces interatómicos parcialmente iónicos y parcialmente covalentes. En un compuesto, el grado de participación de cada uno de estos dos tipos de enlace depende de las posiciones relativas que ocupen los átomos constituyentes en la tabla periódica (Figura 2.6). El mayor grado de carácter iónico lo poseen los enlaces entre átomos de la parte superior derecha de la tabla periódica con átomos de la parte inferior izquierda. El mayor grado de carácter covalente lo presentan los átomos no metálicos unidos entre sí.

2.6.3 Enlace metálico

Los metales y aleaciones presentan **enlace metálico**. Se ha propuesto un modelo muy sencillo que se aproxima bastante al esquema de este enlace. Los materiales metálicos tienen uno, dos o, a lo sumo, tres electrones de valencia. En este modelo, los electrones de valencia del sólido no pertenecen a ningún átomo en particular y son más o menos libres de circular a través de todo el metal. Se puede interpretar que pertenecen al metal, formando un "mar de electrones" o una "nube de electrones". El núcleo y los electrones que no son de valencia forman cationes, que poseen una carga positiva igual al total de electrones de valencia por átomo. La Figura 2.11 es una ilustración esquemática del enlace metálico. Los electrones libres contrarrestan las fuerzas repulsivas generadas entre cationes (cargados positivamente). En consecuencia el enlace metálico tiene carácter no direccional. Los electrones libres actúan como elemento de unión de los iones cargados positivamente. La Tabla 2.3 muestra las energías de enlace y temperaturas de fusión de varios metales. El enlace generado puede ser fuerte o débil; los valores de energía van desde 68 kJ/mol (0,7 eV/átomo) para el mercurio a 850 kJ/mol (8,8 eV/átomo) para el tungsteno. Las temperaturas de fusión son –39 y 3410°C (–38 y 6170°F), respectivamente.

Este tipo de enlace es característico de los metales de los grupos IA y IIA del sistema periódico y de todos los elementos metálicos. Estos materiales,

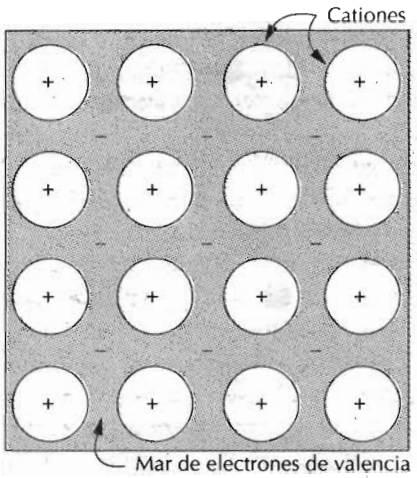


Figura 2.11 Ilustración esquemática del enlace metálico.

debido a los electrones libres, son buenos conductores de la electricidad y del calor.

2.7 ENLACE SECUNDARIO O ENLACE DE VAN DER WAALS

Los enlaces secundarios, de Van der Waals, o físicos son débiles en comparación con los primarios o químicos. Las energías de enlace características son del orden de 10 kJ/mol (0,1 eV/átomo). En realidad, existen enlaces secundarios entre todos los átomos de las moléculas, pero su presencia puede pasar desapercibida si concurre alguno de los tres tipos de enlaces primarios. Este tipo de enlace, el secundario o físico, es evidente en los gases inertes, que tienen configuración electrónica estable, y, además, entre moléculas cuyos átomos estén unidos covalentemente.

Las fuerzas de enlace secundario surgen de los **dipolos** atómicos o moleculares. En esencia, un dipolo aparece si hay alguna separación entre las regiones positiva y negativa de un átomo o molécula. El enlace es el resultado de la atracción entre el extremo positivo de un dipolo y la región negativa del vecino, como indica la Figura 2.12. Interacciones dipolares ocurren entre dipolos inducidos y dipolos permanentes (que poseen las moléculas polares). El **enlace por puentes de hidrógeno**, un tipo especial de enlace secundario, aparece entre moléculas que tienen átomos de hidrógeno en su constitución. Seguidamente se discuten los mecanismos de estos enlaces.

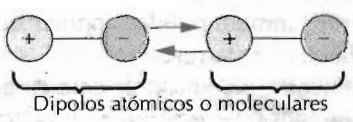


Figura 2.12 Ilustración esquemática del enlace de tipo Van der Waals entre dos dipolos

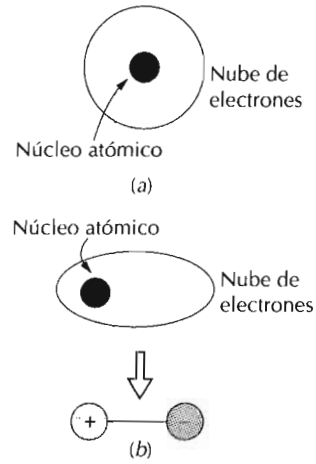


Figura 2.13 Representación esquemática de: (*a*) átomo eléctricamente simétrico y (*b*) dipolo atómico inducido.

2.7.1 Enlace dipolo inducido fluctuante

En una molécula que normalmente es simétrica eléctricamente se puede crear un dipolo inducido por la distribución espacial de los electrones respecto a los núcleos cargados positivamente, como se muestra en la Figura 2.13*a*. Todos los átomos están vibrando constantemente y pueden causar distorsiones instantáneas en la simetría eléctrica de los átomos y moléculas, creando pequeños dipolos eléctricos, como se muestra en la Figura 2.13*b*. A su vez, los dipolos suelen desplazar la distribución electrónica de átomos o moléculas próximas y generar otro dipolo que luego se enlaza débilmente al primero: este es un enlace de tipo Van der Waals. Estas fuerzas atractivas que se originan entre gran número de átomos o moléculas son temporales y su magnitud fluctúa con el tiempo.

Este tipo de enlace es el responsable de la condensación y, a veces, de la solidificación de los gases inertes y de otras moléculas eléctricamente neutras y simétricas, tales como H_2 y Cl_2. En aquellos materiales en los cuales predominan enlaces debidos a dipolos inducidos, las temperaturas de fusión y ebullición son extremadamente bajas; son los enlaces intermoleculares más débiles. Las energías de enlace y las temperaturas de fusión del argón y del cloro también están anotadas en la Tabla 2.3.

2.7.2 Enlace dipolo inducido-molécula polar

En algunas moléculas existen dipolos permanentes como consecuencia de la distribución asimétrica de regiones cargadas positiva y negativamente, son las denominadas **moléculas polares**. La Figura 2.14 es la representación esquemática de una molécula de cloruro de hidrógeno, en la cual el momento dipolar permanente se origina a partir de las cargas positiva y negativa asociada a los extremos del hidrógeno y del cloro en la molécula de HCl.

Las moléculas polares también pueden inducir dipolos en las moléculas apolares próximas, y el enlace es la resultante de las fuerzas de atracción entre dos moléculas. Además, la magnitud de este enlace aumenta con los dipolos inducidos fluctuantes.

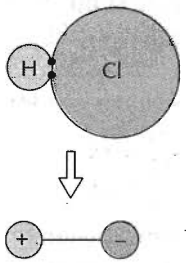


Figura 2.14 Representación esquemática de una molécula polar de cloruro de hidrógeno (HCl).

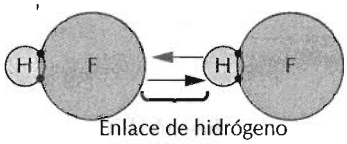


Figura 2.15 Representación esquemática del enlace de hidrógeno en el fluoruro de hidrógeno (HF).

2.7.3 Enlace con dipolos permanentes

También existen fuerzas de Van der Waals entre moléculas polares adyacentes. Las energías de enlace asociadas son significativamente mayores que las de los enlaces entre dipolos inducidos.

El tipo de enlace secundario más fuerte, el enlace por puente de hidrógeno, es un caso particular del enlace de molécula polar. Tiene lugar entre moléculas con el hidrógeno unido covalentemente al flúor (como en el HF), al oxígeno (como en el H_2O) y al nitrógeno (como en el NH_3). Para cada enlace H–F, H–O o N–H, el electrón solitario del hidrógeno es compartido con otro átomo. De este modo, el extremo hidrógeno del enlace es esencialmente un simple protón cargado positivamente, sin electrones que lo apantallen. Este extremo de la molécula cargado más positivamente es capaz de generar una elevada fuerza de atracción con el extremo negativo de una molécula adyacente, como se muestra en la Figura 2.15 para el HF. En esencia, este simple protón forma un puente entre dos átomos cargados negativamente. La magnitud del enlace por puente de hidrógeno es generalmente mayor que la asociada a otros tipos de enlaces secundarios y puede llegar hasta 51 kJ/mol (0,52 eV/molécula), como se indica en la Tabla 2.3. A consecuencia del enlace por puente de hidrógeno, las temperaturas de fusión y ebullición del fluoruro de hidrógeno (HF) y del agua H_2O son normalmente altas, comparadas con sus pesos moleculares.

2.8 MOLÉCULAS

Para terminar este capítulo trataremos brevemente el concepto de molécula en términos de los materiales sólidos. Una molécula puede definirse como

un grupo de átomos unidos entre sí por fuertes enlaces primarios. En este contexto, las probetas sólidas con sólo enlaces iónicos y metálicos se pueden considerar como una molécula simple. Sin embargo, este concepto no es válido para las substancias en las cuales predomina el enlace covalente, como moléculas elementales diatómicas (F_2, O_2, H_2, etc.) y un sin número de compuestos (H_2O, CO_2, HNO_3, C_6H_6, CH_4, etc.). En los estados sólido y líquido condensado, los enlaces entre moléculas son secundarios débiles. Por consiguiente, los materiales moleculares tienen temperaturas de fusión y de ebullición relativamente bajas. Muchos de ellos, los que están constituidos por pequeñas moléculas de pocos átomos, son gases a temperatura y presión ambiental. Por otro lado, muchos de los modernos polímeros, materiales moleculares compuestos de moléculas extremadamente grandes, existen como sólidos; algunas de sus propiedades dependen fuertemente de la presencia de enlaces secundarios de Van der Waals y enlaces por puente de hidrógeno.

RESUMEN

Este capítulo comienza con un repaso de los fundamentos de la estructura atómica y con una exposición de los modelos electrónicos de los átomos de Bohr y de la Mecánica Ondulatoria. Mientras que en el modelo de Bohr se considera que los electrones son partículas o corpúsculos que giran en órbitas discretas alrededor de los núcleos, la mecánica ondulatoria los considera como ondas y su posición se describe en términos de una distribución de probabilidades.

Los estados energéticos del electrón se especifican mediante números cuánticos que indican la colocación de los electrones en niveles y subniveles. La configuración electrónica de un átomo corresponde a la manera de llenarse los niveles y subniveles cumpliendo el principio de exclusión de Pauli. La tabla periódica de los elementos, se forma ordenando los distintos elementos de acuerdo con su configuración electrónica de valencia.

En los sólidos, el enlace atómico puede considerarse en términos de las fuerzas y energías atractivas y repulsivas. En los sólidos, los tres tipos de enlace primario son el iónico, el covalente y el metálico. Para los enlaces atómicos, los iones se cargan eléctricamente por la transferencia de electrones de valencia de un tipo de átomo a otro; las fuerzas son culómbicas. En el enlace covalente existe compartición de electrones de valencia entre átomos contiguos. En el enlace metálico, los electrones de valencia forman un "mar de electrones" uniformemente distribuidos en torno a los iones metálicos y actúan de cemento de unión entre ellos.

Los enlaces de Van der Waals y por puente de hidrógeno, denominados ambos enlaces secundarios, son débiles comparados con los primarios. Estos enlaces se originan por las fuerzas de atracción entre dipolos electrónicos, que pueden ser inducidos o permanentes. En el enlace por puente de hidrógeno se forman moléculas altamente polares al unirse covalentemente al hidrógeno o elementos no metálicos tales como el flúor.

TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES[1]

Configuración electrónica
Dipolo (eléctrico)
Electrón de valencia
Electronegativo
Electropositivo
Energía de enlace
Enlace covalente
Enlace de hidrógeno
Enlace iónico
Enlace metálico
Enlace primario
Enlace secundario
Enlace de Ván der Waals
Estado electrónico
Estado fundamental
Fuerza de Coulomb
Isótopo
Mecánica cuántica
Modelo atómico de Bohr
Modelo mecánico ondulatorio
Mol
Molécula polar
Número cuántico
Peso atómico
Principio exclusión Pauli
Tabla periódica
Unidad de masa atómica (uma)

BIBLIOGRAFÍA

La mayoría de los conceptos de este capítulo figura en los libros de texto de química a nivel universitario. A continuación se hace referencia a dos libros

KOLTZ, J. C. and K. F. PURCELL, *Chemistry and Chemical Reactivity*, 2nd edition, Saunders College Publishing, Philadelphia, 1991.

MASTERTON, W. L. and C. N. HURLEY, *Chemistry, Principles and Reactions*, Saunders College Publishing, Philadelphia, 1989.

PROBLEMAS Y CUESTIONES

2.1 (a) ¿Qué es un isótopo? (b) ¿Por qué los pesos atómicos de los elementos no son números enteros? Citar dos razones.

2.2 Diferencia entre masa atómica y peso atómico.

2.3 (a) ¿Cuántos gramos hay en 1 uma de un material? (b) El mol, en este libro, se toma en unidades de mol-gramo. En este contexto, ¿cuántos átomos hay en un mol-peso de una sustancia?

2.4 (a) Citar dos importantes conceptos mecánico-cuánticos relacionados con el modelo atómico de Bohr. (b) Citar dos importantes perfeccionamientos introducidos por el modelo atómico de la mecánica ondulatoria.

2.5 Significado de cada uno de los cuatro números cuánticos referente a los electrones y a los estados electrónicos.

2.6 Los valores asignados a los números cuánticos son los siguientes:

$$n = 1, 2, 3, \ldots$$
$$l = 0, 1, 2, 3, \ldots, n-1$$
$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots, \pm l$$
$$m_s = \pm 1/2$$

[1]En cada capítulo, la mayoría de los términos que se indican en "Términos y conceptos importantes" se definen en el Glosario que sigue al Apéndice C. Los términos que no aparecen en el Glosario son lo suficientemente importantes como para ser tratados en una sección entera del texto, por lo que pueden buscarse mediante el índice analítico o el índice alfabético.

Las relaciones entre n y las designaciones de nivel están anotadas en la Tabla 2.1. En relación a los subniveles,

$l = 0$ corresponde a un subnivel s
$l = 1$ corresponde a un subnivel p
$l = 2$ corresponde a un subnivel d
$l = 3$ corresponde a un subnivel f

En el nivel K, los cuatro números cuánticos para cada uno de los dos electrones en el estado $1s$, en el orden nlm_lm_s, son $100\left(\frac{1}{2}\right)$ y $100\left(-\frac{1}{2}\right)$.

Escribir los cuatro números cuánticos para todos los electrones de los niveles L y M e indicar cuáles corresponden a los subniveles s, p y d.

2.7 Escribir la configuración electrónica para los siguientes iones: P^{5+}, P^{3-}, Sn^{4+}, Se^{2-}, I^- y Ni^{2+}.

2.8 El óxido cálcico (CaO) presenta predominantemente enlace iónico. ¿Cuáles son los dos gases inertes que tienen idénticas configuraciones electrónicas a los iones Ca^{2+} y O^{2-}?

2.9 Con respecto a la configuración electrónica, ¿qué tienen en común todos los elementos del grupo IA de la tabla periódica?

2.10 Sin consultar la Figura 2.6 ni la Tabla 2.2, indicar si las configuraciones electrónicas siguientes corresponden a un gas inerte, a un halógeno, a un metal alcalino, a un metal alcalinotérreo o a un metal de transición. Justificar la respuesta.

(a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.
(b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$.
(c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$.
(d) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$.
(e) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^2$.
(f) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$.

2.11 **(a)** En la tabla periódica de los elementos, ¿qué subnivel electrónico se empieza a llenar en la serie de las tierras raras? **(b)** ¿Qué subnivel electrónico se empieza a llenar en la serie de los actínidos?

2.12 Calcular la fuerza de atracción entre un ion Ca^{2+} y un ion O^{2-}, cuyos centros están separados una distancia de 1,0 nm.

2.13 La energía potencial entre dos iones contiguos, E_N, se puede considerar como resultante de la suma de las ecuaciones 2.8 y 2.9:

$$E_N = -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n} \tag{2.10}$$

Calcular la energía de enlace, E_0, en función de los parámetros A, B y n utilizando el siguiente procedimiento:

1. Diferenciar E_N con respecto a r, e igualar la expresión a cero, ya que la gráfica de E_N en función de r tiene un mínimo en E_0.
2. Hallar el valor de r en función de A, B, y n, cuando la distancia interiónica es r_0.
3. Hallar una expresión para E_0 sustituyendo r_0 en la ecuación 2.10.

2.14 Para el par iónico Na^+ y Cl^- las energías atractiva y repulsiva E_A y E_R, respectivamente, dependen de la distancia entre iones r, según las siguientes relaciones:

$$E_A = -\frac{1{,}436}{r}$$

$$E_R = \frac{7{,}32 \times 10^{-6}}{r^8}$$

Para estas expresiones, las energías están dadas en electronvoltios para el par Na^+ -Cl^- y r es la distancia en nanómetros. La energía resultante E_N es la suma de las dos anteriores.

(a) En un mismo gráfico representar E_N, E_A y E_R, en función de r a 1,0 nm.

(b) En este gráfico representar: (i) la distancia de equilibrio r_0 entre los iones Na^+ y Cl^- y (ii) la magnitud de la energía de enlace E_0 entre ambos iones.

(c) Determinar matemáticamente los valores de r_0 y E_0 utilizando las soluciones del Problema 2.13 y compararlos con los de la parte (b).

2.15 La energía potencial E_N entre dos iones contiguos a veces se representa por la expresión

$$E_N = -\frac{C}{r} + D \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \qquad (2.11)$$

donde r es la separación interiónica y C, D y ρ son constantes cuyo valor depende del material específico.

(a) Deducir una expresión para la energía de enlace E_0 en función de la separación interiónica y de las constantes D y ρ utilizando el siguiente procedimiento:

1. Diferenciar E_N con respecto a r e igualar la expresión a cero.
2. Hallar el valor de C en función de D, ρ y r_0.
3. Hallar un a expresión para E_0 substituyendo C en la Ecuación 2.11.

(b) Deducir otra expresión para E_0 en función de r_0, C y ρ utilizando un procedimiento análogo al empleado en la parte a.

2.16 (a) Citar brevemente las principales diferencias entre los enlaces iónico, covalente y metálico.

(b) Establecer el principio de exclusión de Pauli.

2.17 Explicar por qué los materiales enlazados covalentemente generalmente son menos densos que los unidos iónica o metálicamente.

2.18 El porcentaje de carácter iónico de un enlace entre los elementos A y B (siendo A el más electronegativo) se puede expresar aproximadamente mediante la siguiente expresión:

$$\%\ \text{carácter iónico} = \left(1 - e^{-(0,25)\,(X_A - X_B)}\right)^2 \times 100 \qquad (2.12)$$

donde X_A y X_B son las electronegatividades relativas de los dos elementos. Determinar el porcentaje de carácter iónico en los enlaces interatómicos de los siguientes compuestos: MgO, GaP, CsF, CdS y FeO.

2.19 Representar gráficamente la energía de enlace en función de las temperaturas de fusión de los materiales de la Tabla 2.3. Utilizar este gráfico para calcular la energía de enlace aproximada del molibdeno, sabiendo que la temperatura de fusión es de 2617°C.

2.20 Utilizando la Tabla 2.2, determinar el número de enlaces covalentes posibles en los átomos de los siguientes elementos: germanio, fósforo, selenio y cloro.

2.21 ¿Qué tipos de enlace cabe esperar en cada uno de los siguientes materiales: xenón sólido, fluoruro cálcico (CaF_2), bronce, teluro de cadmio (CdTe), goma y tungsteno?

2.22 Explicar por qué el fluoruro de hidrógeno (HF), que tienen un peso molecular inferior al cloruro de hidrógeno (HCl), presenta temperaturas de ebullición superiores (19,4 frente a –85°C).

2.23 Explicar, mediante el enlace de hidrógeno, el anómalo comportamiento del agua al helarse. ¿Por qué aumenta el volumen después de solidificar?

3

LA ESTRUCTURA DE LOS SÓLIDOS CRISTALINOS

Fotografía obtenida mediante difracción de rayos X (Laue) de un monocristal de magnesio. La gran mancha blanca del centro corresponde al impacto del rayo incidente paralelo a la dirección cristalográfica [0001]. Los puntos luminosos de la periferia corresponden a los rayos X difractados por planos cristalográficos específicos. El espectro generado por estos puntos indica simetría hexagonal para la estructura cristalina compacta del magnesio. (Fotografía cedida por J. G. Byrne, Universidad de Utah.)

3.1 INTRODUCCIÓN

En el Capítulo 2 se han descrito los enlaces atómicos determinados por la configuración electrónica de los átomos individuales. Ahora se discute el nivel siguiente de la estructura de los materiales: la disposición adoptada por los átomos en el estado sólido. En este contexto se introducen los conceptos de cristalinidad y no cristalinidad. En los sólidos cristalinos se presenta la noción de estructura cristalina en términos de la celdilla unidad. Se detallan las tres estructuras cristalinas más frecuentes en los metales en función de planos y direcciones cristalográficas. Se consideran los materiales como monocristalinos, policristalinos y no cristalinos.

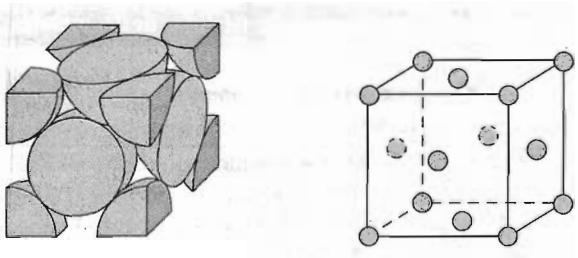
ESTRUCTURA CRISTALINA

3.2 CONCEPTOS FUNDAMENTALES

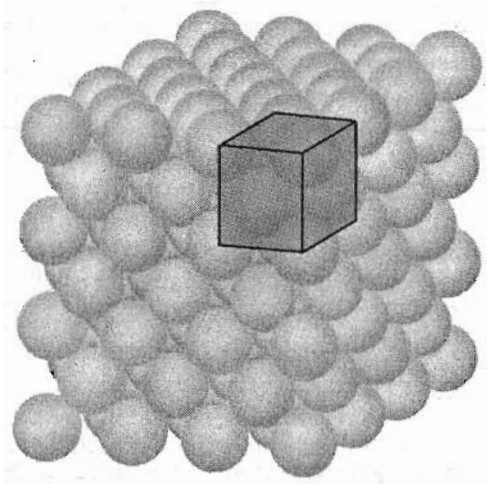
Los materiales sólidos se pueden clasificar según la regularidad con que se sitúan, unos respecto de otros, los átomos o iones. En un material **cristalino**, los átomos se sitúan en una disposición repetitiva o periódica a lo largo de muchas distancias atómicas; es decir, existe un orden de largo alcance tal que, al solidificar el material, los átomos se sitúan según un patrón tridimensional repetitivo, en el cual cada átomo está enlazado con su vecino más próximo. Los metales, muchas cerámicas y ciertos polímeros adquieren estructuras cristalinas en condiciones normales de solidificación. El orden de largo alcance no existe en los materiales que no cristalizan. Estos materiales denominados *no cristalinos* o *amorfos*, se discuten brevemente al final de este capítulo.

Algunas propiedades de los sólidos cristalinos dependen de la **estructura cristalina** del material; es decir, de la ordenación espacial de átomos, iones y moléculas. Hay un número muy grande de estructuras cristalinas diferentes que tienen, todas ellas, orden atómico de largo alcance. Estas estructuras varían desde las relativamente simples de los metales a las excesivamente complejas de los materiales cerámicos y poliméricos. La presente discusión abarca varias de las estructuras cristalinas de los metales más corrientes. Los Capítulos 13 y 15 se dedican a la estructura cristalina de las cerámicas y los polímeros.

Al describrir la estructura cristalina se consideran los átomos (o iones) como esferas sólidas con diámetros muy bien definidos. Es el denominado *modelo atómico de esferas rígidas*, en el cual las esferas representan átomos macizos en contacto. La Figura 3.1*c* muestra un ejemplo de la disposición atómica de alguno de los metales elementales más corrientes mediante el modelo de las esferas rígidas. En este caso, todos los átomos son idénticos. En el contexto de las estructuras cristalinas a menudo se utiliza la palabra **red**; en este sentido red significa disposición tridimensional de puntos coincidentes con las posiciones de los átomos (o centros de las esferas).



(*a*) (*b*)



(*c*)

Figura 3.1 Estructura cristalina cúbica centrada en las caras: (*a*) representación de la celdilla unidad mediante esferas rígidas, (*b*) celdilla unidad representada mediante esferas reducidas y (*c*) agregado de muchos átomos. (Figura c adaptada de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, Structure, p. 51. Copyright 1964 John Wiley & Sons, Nueva York. Reproducida con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

3.3 CELDILLA UNIDAD

El orden atómico de los sólidos cristalinos indica que grupos de pocos átomos forman un patrón que se repite en el espacio. Al describir la estructura cristalina conviene dividirla en las pequeñas entidades, que se repiten, llamadas **celdillas unidad**. La celdilla unidad de la mayoría de las estructuras cristalinas son paralelepípedos o prismas con tres conjuntos de caras paralelas. En la Figura 3.1, y dentro del agregado de esferas, se ha dibujado una celdilla, que en este caso es un cubo. La celdilla unidad se elige para representar la simetría de la estructura cristalina, de modo que las posiciones de los átomos en el cristal se puedan representar desplazando a distancias discretas la celdilla unidad a lo largo de los ejes. De este modo, la celdilla unidad es la unidad estructural fundamental y define la estructura cristalina mediante su geometría y por la posición de los átomos dentro de ella. Ordinariamente, la claridad aconseja que los vértices del paralelepípedo coincidan con los centros de las esferas rígidas que representan los átomos. Para definir algunas estructuras cristalinas es necesario establecer más de una celdilla unidad; sin

Tabla 3.1 Radios atómicos y estructuras cristalinas de 16 metales

Metal	*Estructura cristalina*[a]	*Radio atómico*[b] *(nm)*	*Metal*	*Estructura cristalina*	*Radio atómico (nm)*
Aluminio	FCC	0,1431	Molibdeno	BCC	0,1363
Cadmio	HC	0,1490	Níquel	FCC	0,1246
Cromo	BCC	0,1249	Platino	FCC	0,1387
Cobalto	HC	0,1253	Plata	FCC	0,1445
Cobre	FCC	0,1278	Tántalo	BCC	0,1430
Oro	FCC	0,1442	Titanio (α)	HC	0,1445
Hierro (α)	BCC	0,1241	Tungsteno	BCC	0,1371
Plomo	FCC	0,1750	Zinc	HC	0,1332

[a] FCC = cúbica centrada en las caras; HC = hexagonal compacta; BCC = cúbica centrada en el cuerpo.
[b] Un nanómetro (nm) equivale a 10^{-9} m. Para convertir los nanómetros a unidades angstrom (Å) es necesario multiplicar por 10 el valor de los nanómetros.

embargo, generalmente se usa la celdilla unidad que tiene el mayor nivel de simetría geométrica.

3.4 ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE LOS METALES

El enlace atómico de este grupo de materiales es metálico y de naturaleza no direccional. Por consiguiente, no hay restricciones en cuanto al número y posición de átomos vecinos más próximos; lo cual conduce, para la mayoría de los metales, a estructuras cristalinas con gran número de vecinos muy próximos y densamente empaquetados. Utilizando el modelo de esferas rígidas en la descripción de los metales, cada esfera representa un catión en la estructura cristalina. La Tabla 3.1 indica el radio atómico para algunos metales. La mayoría de los metales más corrientes cristaliza en una de las tres estructuras cristalinas siguientes: cúbica centrada en las caras, cúbica centrada en el cuerpo y hexagonal compacta.

3.4.1 Estructura cristalina cúbica centada en las caras

La estructura cristalina exige que muchos metales tengan una celdilla unidad de geometría cúbica, con los átomos localizados en los vértices del cubo y en los centros de todas las caras del cubo. Es la denominada estructura cristalina **cúbica centrada en las caras (FCC)**. Cristalizan en esta estructura el cobre, aluminio, plata y oro (ver Tabla 3.1). La Figura 3.1*a* muestra el modelo de esferas rígidas de la celdilla unidad FCC, mientras que la Figura 3.1*b* representa los centros de los átomos mediante pequeños círculos, lo que origina una mejor perspectiva de las posiciones de los átomos. El agregado de átomos de la Figura 3.1*c* representa una sección del cristal formada por muchas celdillas unidad FCC. Estas esferas o cationes están en contacto entre sí a lo largo de la diagonal. La longitud de la arista del cubo a y el radio atómico R se relacionan mediante la siguiente fórmula:

$$a = 2R\sqrt{2} \tag{3.1}$$

Este resultado se deduce en el problema resuelto 3.1.

En los cristales de estructura FCC, cada átomo del vértice es compartido con ocho celdillas unidad, mientras que los átomos centrados en las caras sólo son compartidos con dos celdillas. Esto está representado en la Figura 3.1*a*, donde sólo se han dibujado las partes de las esferas integradas dentro del cubo. La celdilla comprende el volumen del cubo generado desde los centros de los átomos de los vértices, como indica la citada figura.

Las posiciones de los vértices y de los centros de las caras son equivalentes, puesto que el desplazamiento de la celdilla unidad desde el átomo del vértice original al átomo del centro de una cara no altera la estructura de la celdilla.

Dos características importantes de la estructura cristalina son el **número de coordinación** y el **factor de empaquetamiento atómico (FEA)**. En los metales, cada átomo siempre está en contacto con el mismo número de átomos vecinos, que es el número de coordinación. En la estructura cúbica centrada en las caras, el número de coordinación es 12. Esto se confirma examinando la Figura 3.1a: el átomo centrado en la cara frontal tiene cuatro átomos vecinos correspondientes a los vértices, cuatro átomos vecinos correspondientes a los átomos centrados en las caras y que están en contacto con él por detrás, y cuatro átomos vecinos equivalentes a estos últimos pero que pertenecen a la siguiente celdilla unidad (no representada en la figura).

El FEA es la fracción de volumen de las esferas rígidas en una celdilla unidad en el modelo atómico de las esferas rígidas:

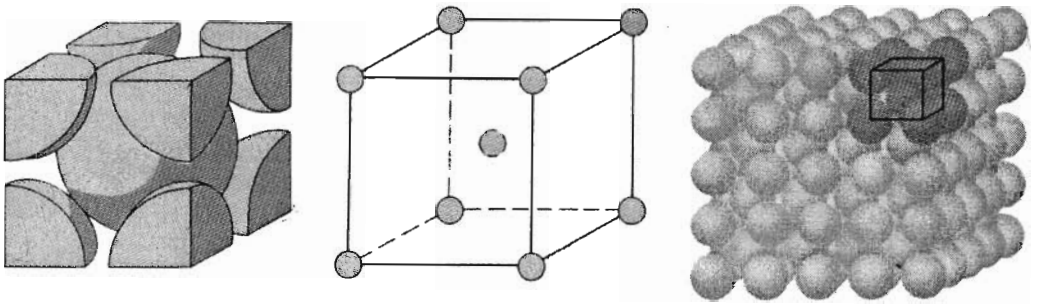
$$\text{FEA} = \frac{\text{volumen de átomos en una celdilla unidad}}{\text{volumen total de la celdilla unidad}} \tag{3.2}$$

En la estructura FCC el factor de empaquetamiento atómico es 0,74, que es el máximo empaquetamiento posible para esferas rígidas del mismo tamaño. El cálculo de este FEA se incluye en un problema resuelto. Los metales más característicos tienen factores de empaquetamiento atómico relativamente grandes, para maximizar el efecto pantalla de la nube de electrones libres.

3.4.2 Estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo

Otra estructura cristalina común en los metales también es una celdilla unidad cúbica que tiene átomos localizados en los ocho vértices y un átomo en el centro. Esta estructura cristalina se denomina **cúbica centrada en el cuerpo (BCC)**. La Figura 3.2*c* muestra un conjunto de esferas que representan esta estructura cristalina, mientras que las Figuras 3.2*a* y 3.2*b* son representaciones de celdillas unidad mediante los modelos de esfera rígida y de esfera reducida, respectivamente. Los átomos del centro y de los vértices se tocan mutuamente a lo largo de las diagonales del cubo y la longitud a de la arista de la celdilla y el radio atómico R se relacionan mediante la siguiente fórmula:

$$a = \frac{4R}{\sqrt{3}} \tag{3.3}$$

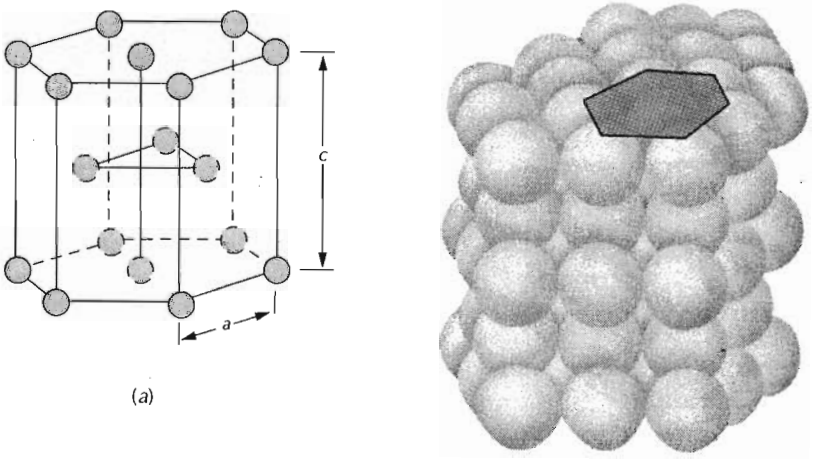


(*a*) (*b*) (*c*)

Figura 3.2 Estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo: (*a*) representación de la celdilla unidad mediante esferas rígidas, (*b*) celdilla unidad representada mediante esferas reducidas y (*c*) agregado de muchos átomos. (Figura *c* de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 51. Copyright 1964 John Wiley & Sons, Nueva York. Reproducida con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

El cromo, el hierro y el tungsteno, así como varios de los otros metales listados en la Tabla 3.1 presentan estructura BCC.

Cada celdilla unidad BCC tiene asociados dos átomos: un átomo equivalente a un octavo de cada uno de los ocho átomos de los vértices, que son compartidos con otras ocho celdillas unidad, y el átomo del centro de la celdilla, que no es compartido. Además, las posiciones de los átomos del centro y del vértice son equivalentes. El número de coordinación de la estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo es 8: cada átomo situado en el centro de la celdilla está rodeada por ocho átomos situados en los vértices. Debido



(*a*) (*b*)

Figura 3.3 Estructura cristalina hexagonal compacta: (*a*) representación de la celdilla unidad mediante esferas reducidas (*a* y *c* representan las aristas corta y larga, respectivamente) y (*b*) un agregado de muchos átomos. (Figura *b* de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 51. Copyright 1964 John Wiley & Sons, Nueva York. Reproducida con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

a que el número de coordinación es menor en la estructura BCC que en la FCC, también el factor de empaquetamiento atómico es menor para BCC: 0,68 frente a 0,74.

3.4.3 Estructura cristalina hexagonal compacta

No todos los metales tienen celdilla unidad con simetría cúbica; la última estructura cristalina que se discute es la que tiene celdilla unidad hexagonal. La Figura 3.3*a* muestra la celdilla unidad, en el modelo de esferas reducidas, de esta estructura denominada **hexagonal compacta (HC)**. En la Figura 3.3*b* se aprecia un conjunto de varias celdillas unidad HC. Las bases superior e inferior consisten en hexágonos regulares con sus átomos en los vértices y uno en el centro. Otro plano que provee de tres átomos adicionales a la celdilla unidad está situado entre ambos planos. Cada celdilla unidad equivale a seis átomos: cada átomo situado en los 12 vértices superiores e inferiores contribuye con la sexta parte, los 2 átomos del centro de los hexágonos contribuyen con la mitad y los 3 átomos del plano central contribuyen enteramente. En la Figura 3.3*a* se aprecia que a y c representan las dimensiones corta y larga de la celdilla unidad, respectivamente. La relación c/a debe ser 1,633; sin embargo, para algunos metales HC esta relación se desvía del valor ideal.

El número de coordinación y el factor de empaquetamiento atómico para los cristales de estructuras HC son idénticos que para los FCC: 12 y 0,74, respectivamente. Son metales HC el cadmio, magnesio, titanio y zinc; algunos de éstos figuran en la Tabla 3.1.

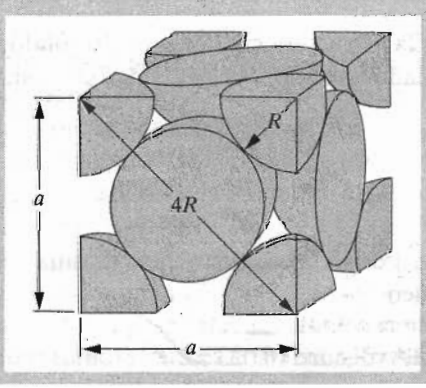
PROBLEMA RESUELTO 3.1

Calcular el volumen de la celdilla unidad FCC en función del radio atómico R.

SOLUCIÓN

En la celdilla unidad esquematizada, cada átomo contacta con el vecino a lo largo de la diagonal, cuya longitud es $4R$. Ya que la celdilla unidad es un cubo, su volumen es a^3, donde a es la longitud de la arista. Del triángulo rectángulo de la cara

$$a^2 + a^2 = (4R)^2$$



de donde se deduce el valor de a,

$$a = 2R\sqrt{2} \tag{3.1}$$

El volumen V_c de la celdilla unidad vale:

$$V_c = a^3 = (2R\sqrt{2})^3 = 16R^3\sqrt{2} \tag{3.1}$$

PROBLEMA RESUELTO 3.2

Demostrar que el factor de empaquetamiento atómico para la estructura cristalina FCC es 0,74.

SOLUCIÓN

El FEA se define como la fracción de volumen de esferas rígidas en una celdilla unidad:

$$\text{FEA} = \frac{\text{volumen total esferas}}{\text{volumen total celdilla unidad}} = \frac{V_S}{V_C}$$

Los volúmenes de las esferas y de la celdilla unidad se pueden calcular en función del radio atómico R. El volumen de cada esfera es $4/3\,\pi R^3$, y ya que hay cuatro átomos en cada celdilla unidad FCC, el volumen total de las esferas es:

$$V_S = (4)\frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{16}{3}\pi R^3$$

Del problema resuelto 3.1, se deduce que el volumen total de la celdilla unidad vale:

$$V_c = 16R^3\sqrt{2}$$

Por lo tanto, el factor de empaquetamiento atómico es

$$\text{FEA} = \frac{V_S}{V_C} = \frac{\left(\frac{16}{3}\right)\pi R^3}{16R^3\sqrt{2}} = 0{,}74$$

3.5 CÁLCULO DE LA DENSIDAD

El conocimiento de la estructura cristalina de un sólido metálico permite el cálculo de su densidad ρ mediante la siguiente relación:

$$\rho = \frac{nA}{V_C N_A} \tag{3.2}$$

donde

n = número de átomos asociados a cada celdilla unidad
A = peso atómico
V_C = volumen de la celdilla unidad
N_A = número de Avogadro ($6{,}023 \times 10^{23}$ átomos/mol)

PROBLEMA RESUELTO 3.3

Calcular la densidad del cobre y compararla con la densidad experimental, sabiendo que tiene un radio atómico de 0,128 nm (1,28 Å), estructura cristalina FCC y un peso atómico de 63,5 g/mol.

SOLUCIÓN

Para solucionar este problema se utiliza la Ecuación 3.5. Puesto que la estructura cristalina es FCC, el número de átomos por celdilla unidad, n, es 4. El peso atómico A_{Cu} es 63,5 g/mol. El volumen de la celdilla unidad V_C para FCC se determinó en el problema resuelto 3.1 como $16R^3\sqrt{2}$, donde R, el radio atómico, mide 0,128 nm.

Sustituyendo los varios parámetros en la ecuación 3.5,

$$\rho = \frac{nA_{Cu}}{V_C N_A} = \frac{nA_{Cu}}{(16R^3\sqrt{2})N_A}$$

$$= \frac{(4\text{átomos/celdilla unidad})\ (63{,}5\text{g/mol})}{[16\sqrt{2}\,(1{,}28\times10^{-8}\text{cm})^3/\text{celdilla unidad}]\ (6{,}023\times10^{23}\text{átomos/mol})}$$

$$= 8{,}89\ \text{g/cm}^3$$

El valor de la densidad experimental del cobre es 8,94 g/cm^3, valor muy próximo al resultado.

3.6 POLIMORFISMO Y ALOTROPÍA

Algunos metales y no metales pueden tener más de una estructura cristalina: un fenómeno conocido como **polimorfismo**. Si este fenómeno ocurre en un sólido elemental se denomina **alotropía**. La existencia de una estructura cristalina depende de la presión y de la temperatura exteriores. Un ejemplo familiar es el carbono: el grafito es estable en condiciones ambientales, mientras que el diamante se forma a presiones extremadamente elevadas. El hierro puro tiene estructura cristalina BCC a temperatura ambiental y cambia a FCC a 912°C (1674°F). La transformación polimórfica a menudo va acompañada de modificaciones de la densidad y de otras propiedades físicas.

3.7 SISTEMAS CRISTALINOS

Existen muchas estructuras cristalinas diferentes y es conveniente clasificarlas en grupos de acuerdo con las configuraciones de la celdilla unidad y/o la disposición atómica. Uno de estos esquemas se basa en la geometría de la celdilla unidad, la forma del paralelepípedo sin tener en cuenta la posición de los átomos en la celdilla. Se establece un sistema x, y y z de coordenadas cuyo origen coincide con un vértice de la celdilla; los ejes x, y y z coinciden con las aristas del paralelepípedo que salen de este vértice, como ilustra la Figura 3.4. La geometría de la celdilla unidad se define en función de seis parámetros: la longitud de tres aristas a, b y c y los tres ángulos interaxiales α, β y γ. Estos ángulos se denominan **parámetros de red** de una estructura cristalina y están representados en la Figura 3.4.

En este aspecto hay siete diferentes combinaciones de a, b y c y α, β, y γ, que representan otros tantos sistemas cristalinos. Estos siete sistemas crista-

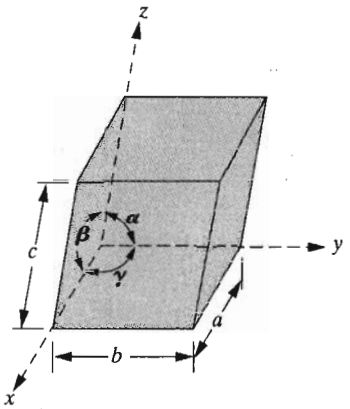


Figura 3.4 Celdilla unidad con los ejes de coordenadas *x*, *y* y *z* mostrando las longitudes de las aristas (*a*, *b* y *c*) y los ángulos interaxiales (α, β y γ).

linos son el cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrómbico, romboédrico, monoclínico y triclínico. En la Tabla 3.2 se dan las relaciones entre parámetros de red y se esquematizan las celdillas unidad. El sistema cúbico con $a = b = c$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ tiene el mayor grado de simetría. La simetría desaparece en el sistema triclínico ya que $a \neq b \neq c$ y $\alpha \neq \beta \neq \gamma$.

De la discusión de las estructuras de los cristales metálicos se deduce que las estructuras FCC y BCC pertenecen al sistema cúbico, mientras que la HC cae dentro del hexagonal. La celdilla unidad hexagonal convencional realmente consiste en tres paralepípedos situados como muestra la Tabla 3.2.

DIRECCIONES Y PLANOS CRISTALOGRÁFICOS

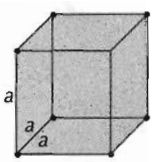
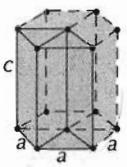
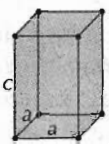
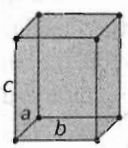
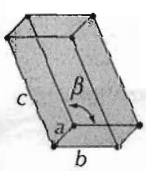
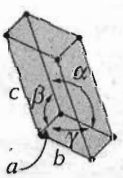
Al hablar de materiales cristalinos, a menudo es conveniente especificar algún plano cristalográfico de átomos particular o alguna dirección cristalográfica. Convencionalmente se ha establecido que para designar las direcciones y planos se utilicen tres enteros o índices. Los valores de los índices se determinan basándose en un sistema de coordenadas cuyo origen está situado en un vértice de la celdilla unidad y cuyos ejes (x, y y z) coinciden con las aristas de la celdilla unidad, como indica la Figura 3.4. En los sistemas cristalinos hexagonal, romboédrico, monoclínico y triclínico, los tres ejes *no* son perpendiculares entre sí, como ocurre en el familiar sistema de coordenadas cartesianas.

3.8 DIRECCIONES CRISTALOGRÁFICAS

Una dirección cristalográfica se define por una línea entre dos puntos o por un vector. Se utilizan las siguientes etapas para determinar los índices de las tres direcciones.

1. En el origen de coordenadas del sistema se traza un vector de longitud conveniente. Todo vector se puede trasladar a través de la red cristalina sin alterarse, si se mantiene el paralelismo.

Tabla 3.2 Relaciones entre parámetros de red y las geometrías de las celdillas unidad de los siete sistemas cristalinos

Sistema cristalino	*Relación axial*	*Ángulos interaxiales*	*Geometría de la celdilla unidad*
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$	
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$	
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	

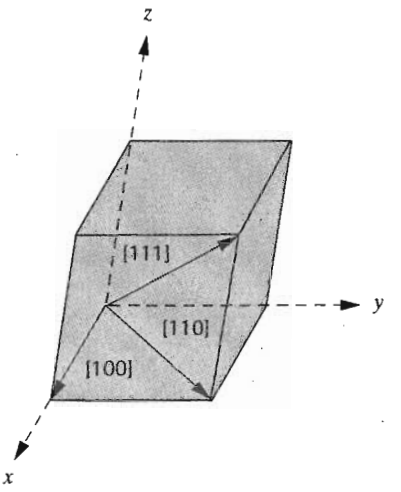


Figura 3.5 Las direcciones [100], [110] y [111] en una celdilla unidad.

2. Se determina la longitud del vector proyección en cada uno de los tres ejes; *en función de las dimensiones a, b* y *c de la celdilla unidad.*
3. Estos tres números se multiplican o se dividen por un factor común para reducirlos al valor entero menor.
4. Los tres índices, sin separación, se encierran en un corchete, así: [*uvw*]. Los números enteros *u*, *v* y *w* corresponden a las proyecciones reducidas a lo largo de los ejes *x*, *y* y *z*, respectivamente.

Para cada uno de los tres ejes existen coordenadas positivas y negativas. Los índices negativos también son posibles y se representan mediante una línea sobre el índice. Por ejemplo, la dirección $[1\bar{1}1]$ tiene un componente en la dirección $-y$. Cambiando los signos de todos los índices se obtiene una dirección antiparalela; por ejemplo, $[\bar{1}1\bar{1}]$ significa la dirección directamente opuesta a $[1\bar{1}1]$. Si en una estructura cristalina particular se deben especificar una dirección o un plano, conviene, para mantener la coherencia, que la conversión positiva-negativa no se cambie una vez establecida.

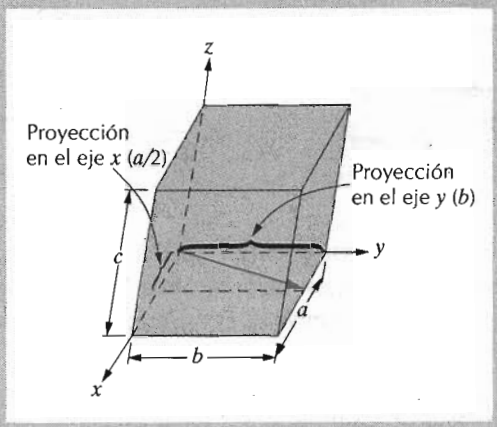
Las direcciones [100], [110] y [111] son únicas y están dibujadas en la celdilla unidad mostrada en la Figura 3.5.

PROBLEMA RESUELTO 3.4

Determinar los índices de la dirección mostrada en la figura adjunta.

SOLUCIÓN

El vector dibujado pasa por el origen del sistema de coordenadas y, por lo tanto, no necesita traslación. Las proyecciones de este vector en los ejes *x*, *y* y *z* son, respectivamente, *a*/2, *b* y 0*c*, que se convierten en 1/2, 1 y 0 en términos de los parámetros de la celdilla unidad (por ejemplo, cuando *a*, *b* y *c* desaparecen). La reducción de estos números al menor de los enteros se



consigue multiplicando cada uno de ellos por el factor 2. El conjunto de estos enteros 1, 2 y 0 se encierra dentro de un paréntesis como [120].

Este procedimiento se puede resumir así:

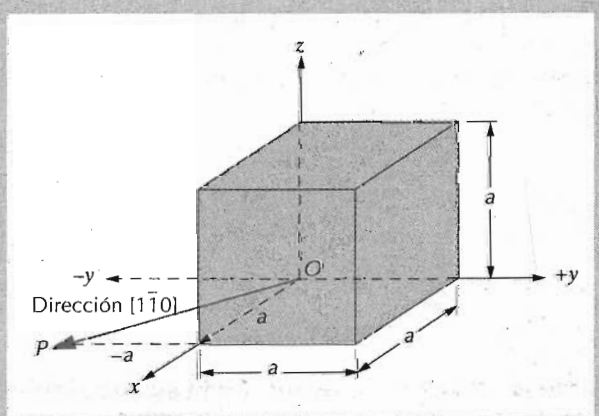
	x	y	z
Proyecciones	$a/2$	b	$0c$
Proyecciones (en función de a, b y c)	1/2	1	0
Reducción	1	2	0
Encerrar entre paréntesis		[120]	

PROBLEMA RESUELTO 3.5

Dibujar una dirección $[1\bar{1}0]$ dentro de una celdilla unidad cúbica.

SOLUCIÓN

En primer lugar se dibuja una celdilla unidad adecuada y el sistema de ejes coordenados. En la figura adjunta la celdilla unidad es cúbica y el punto O, origen del sistema de coordenadas, está localizado en un vértice del cubo.



Este problema se soluciona siguiendo el procedimiento inverso del ejemplo anterior. Las proyecciones de la dirección $[1\bar{1}0]$ a lo largo de los ejes x, y y z son a, $-a$ y $0a$, respectivamente. Esta dirección viene definida por un vector

que va desde el origen de coordenadas al punto P, que se localiza desplazándose a unidades a lo largo del eje x y, desde esta posición, desplazándose $-a$ unidades en una dirección paralela al eje $-y$, como indica la figura. Este vector no tiene componente z ya que la proyección sobre el eje z es cero.

En algunas estructuras cristalinas, varias direcciones no paralelas con diferentes índices son equivalentes; esto significa que el espaciado atómico a lo largo de cada dirección es el mismo. Por ejemplo, en cristales cúbicos, todas las direcciones representadas por los siguientes índices son equivalentes: [100],[$\bar{1}$00], [010], [0$\bar{1}$0], [001] y [00$\bar{1}$]. En los cristales cúbicos todas las direcciones que tienen los mismos índices, sin tener en cuenta orden o signo, son equivalentes; por ejemplo, [123] y [$\bar{2}\bar{1}\bar{3}$]. Generalmente esta condición no se cumple en otros sistemas cristalinos. Por ejemplo, para cristales con simetría tetragonal, las direcciones [100] y [010] son equivalentes, mientras que no lo son las [100] y [001]. Por conveniencia, las direcciones equivalentes se agrupan en *familias* que se anotan encerradas en un paréntesis angular: $\langle\ 100\ \rangle$.

3.8.1 Cristales hexagonales

Algunas direcciones cristalográficas equivalentes de los cristales de simetría hexagonal no tienen el mismo conjunto de índices. Este problema se resuelve de forma más complicada utilizando el sistema de coordenadas de cuatro ejes, o de *Miller-Bravais*, mostrado en la Figura 3.6. Los tres ejes a_1, a_2 y a_3 están situados en un plano, llamado plano basal, y forman ángulos de 120° entre sí. El otro eje, z, es perpendicular al plano basal. Los índices de una dirección, obtenidos de este modo, se anotan mediante cuatro dígitos: $[uvtw]$. Por convención, los tres primeros índices corresponden a las proyecciones a lo largo de los ejes del plano basal a_1, a_2 y a_3

La conversión del sistema de tres índices al sistema de cuatro índices.

$$[u'v'w'] \rightarrow [uvtw]\ .$$

se consigue aplicando las siguientes fórmulas:

$$u = \frac{n}{3}(2u' - v') \tag{3.3a}$$

$$v = \frac{n}{3}(2v' - u') \tag{3.6b}$$

$$t = -(u + v) \tag{3.6c}$$

$$w = nw' \tag{3.6d}$$

donde los índices señalados con apóstrofo están asociados con el sistema de tres índices y los que no con el nuevo sistema de Miller-Bravais de cuatro índices; n es el factor requerido para reducir u, v, t y w a los enteros más pequeños. Utilizando esta conversión la dirección [010] se convierte en la [$\bar{1}2\bar{1}0$]. En la celdilla unidad hexagonal (Figura 3.7*a*) están indicadas varias direcciones diferentes.

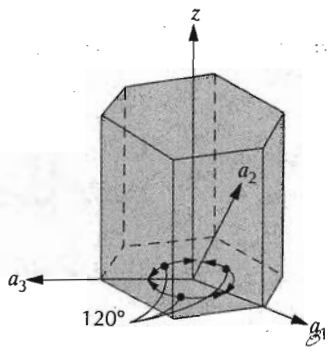


Figura 3.6 Sistema de ejes de coordenadas para una celdilla unidad hexagonal (esquema Miller-Bravais).

3.9 PLANOS CRISTALOGRÁFICOS

La orientación de los planos cristalográficos de la estructura cristalina se representa de modo similar. También se utiliza un sistema de coordenadas de tres ejes y la celdilla unidad es fundamental, como se representa en la Figura 3.4. Los planos cristalográficos del sistema hexagonal se especifican mediante tres **índices de Miller** (*hkl*). Dos planos paralelos son equivalentes y tienen índices idénticos. El procedimiento utilizado para la determinación de los valores de los índices es el siguiente.

1. Si el plano pasa por el origen, se traza otro plano paralelo con una adecuada traslación dentro de la celdilla unidad o se escoge un nuevo origen en el vértice de otra celdilla unidad.
2. El plano cristalográfico o bien corta, o bien es paralelo a cada uno de los tres ejes. La longitud de los segmentos de los ejes se determina en función de los parámetros de red *h*, *k* y *l*.
3. Se escriben los números recíprocos de estos valores. Un plano paralelo a un eje se considera que lo corta en el infinito y, por lo tanto, el índice es cero.
4. Estos tres números se multiplican o dividen por un factor común.
5. Finalmente, se escriben juntos los índices enteros dentro de un paréntesis: (*hkl*)

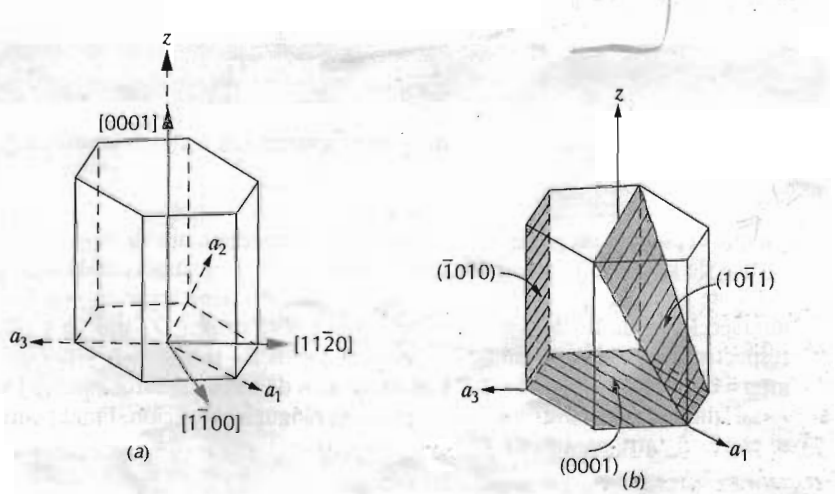


Figura 3.7 En el sistema cristalino hexagonal, (*a*) las direcciones [0001], [1$\bar{1}$00] y [11$\bar{2}$0] y (*b*) los planos (0001), (10$\bar{1}$1) y ($\bar{1}$010).

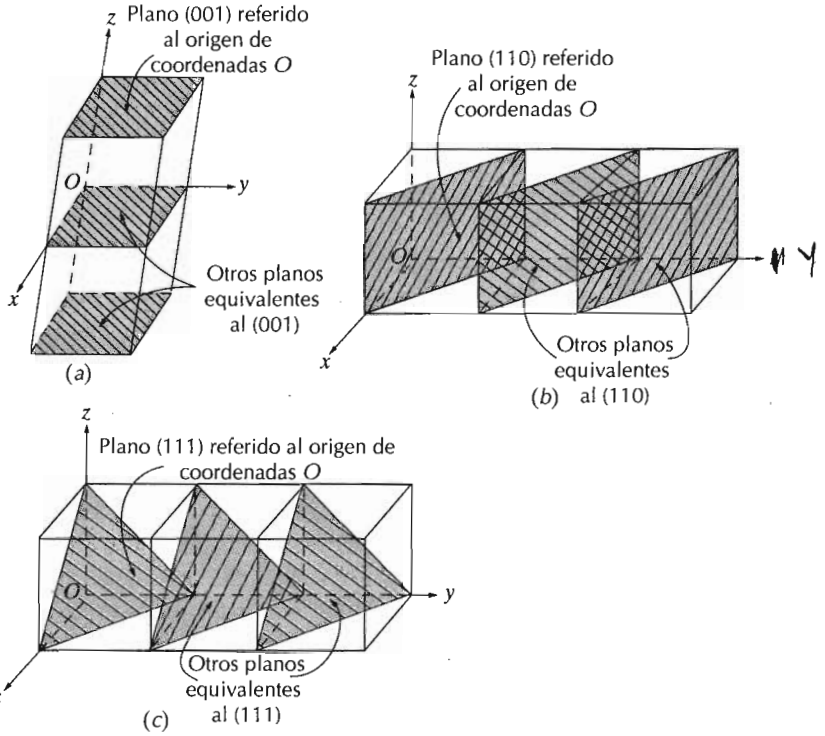


Figura 3.8 Representaciones de planos cristalográficos correspondientes a las series (*a*) (001), (*b*) (110) y (*c*) (111).

Una intersección en el sentido negativo del origen se indica mediante una barra o un signo menos sobre el índice. Además, cambiando el signo de todos los índices se obtiene un plano paralelo opuesto a una distancia equivalente del origen. En la Figura 3.8 se han representado varios planos con índice bajo.

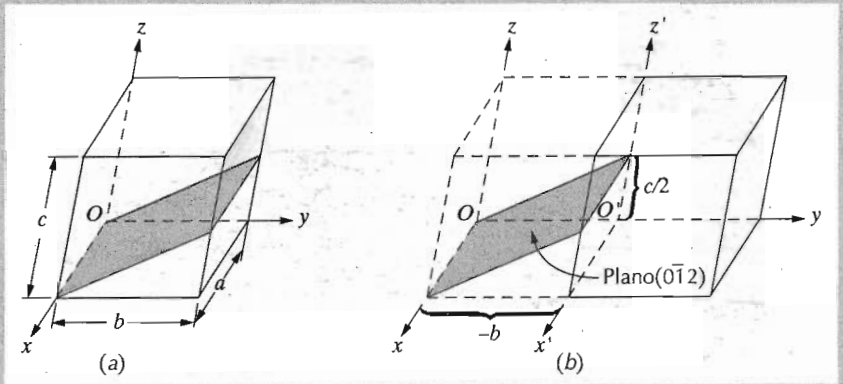
Una característica única e interesante de los cristales cúbicos es que los planos y las direcciones que tienen los mismos índices son perpendiculares entre sí. Sin embargo, esta relación geométrica entre planos y direcciones que tienen los mismos índices no existe en otros sistemas cristalinos.

PROBLEMA RESUELTO 3.6

Determinar los índices de Miller del plano mostrado en la figura adjunta (*a*).

SOLUCIÓN

Ya que el plano pasa por el origen O, se debe escoger un nuevo origen en el vértice de la celdilla unidad adyacente, llamado O' y mostrado en la figura (*b*). Este plano es paralelo al eje x y su intersección tiene lugar en ∞a. Las intersecciones de los ejes y y z, referidos al nuevo origen O', son $-b$ y $c/2$, respectivamente. En términos de los parámetros de la red a, b y c, estas intersecciones valen ∞, -1 y $1/2$. Los recíprocos de estos números son 0, -1 y 2. Ya que todos son enteros no es necesaria ninguna reducción. Finalmente se escriben entre paréntesis $(0\bar{1}2)$.



Esquemáticamente estas etapas son:

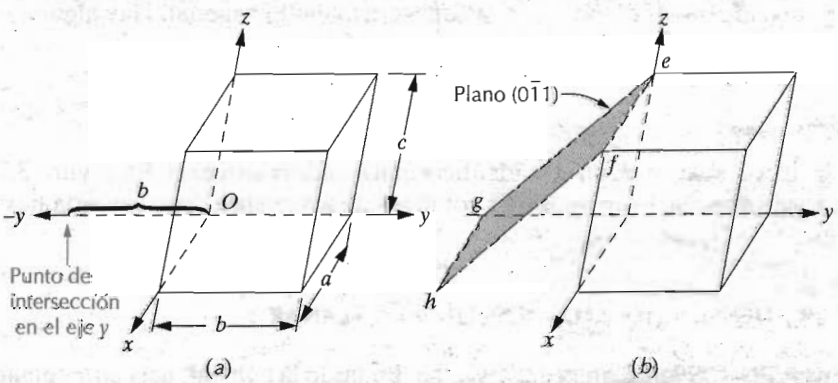
	x	y	z
Intersecciones	∞a	$-b$	c/2
Intersecciones (en función del parámetro de red)	∞	–1	1/2
Recíprocos	0	–1	2
Reducción (innecesaria)			
Encerrar entre parentesis		(0$\bar{1}$2)	

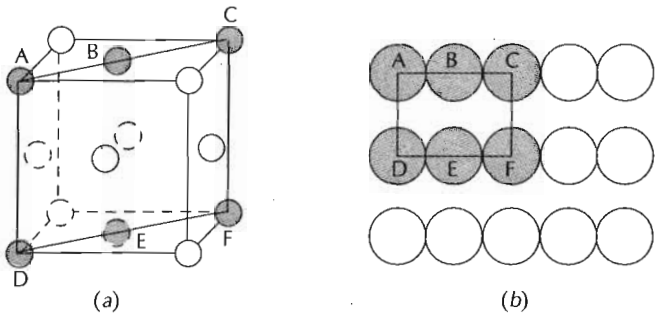
PROBLEMA RESUELTO 3.7

Dibujar un plano (0$\bar{1}$1) dentro de una celdilla unidad cúbica.

SOLUCIÓN

El procedimiento para solucionar este problema puede ser el inverso del problema anterior. En primer lugar se elimina el paréntesis de los números y se escriben los recíprocos: ∞, –1 y 1. Esto significa que el plano es paralelo al eje *x*, mientras que corta a los ejes *y* y *z* en $-b$ y *c*, respectivamente, como indica la figura (*a*). Este plano se ha dibujado en la figura (*b*). El plano se indica mediante segmentos que representan sus intersecciones con las caras de la celdilla unidad o sus prolongaciones. Por ejemplo, en la figura, el segmento *ef* es la intersección entre el plano (0$\bar{1}$1) y la base superior de la celdilla unidad; el segmento *gh* representa la intersección entre este mismo plano (0$\bar{1}$1) y la prolongación de la base inferior. Los segmentos *fh* y *eg* son las intersecciones entre (0$\bar{1}$1) y las prolongaciones de las caras laterales frontal y opuesta, respectivamente.





(a) (b)

Figura 3.9 (*a*) Celdilla unidad FCC con esferas reducidas y con el plano (110). (*b*) Empaquetamiento atómico de un plano (110) FCC, cuyas posiciones atómicas se indican en (*a*).

3.9.1 Disposición atómica

La disposición atómica de los planos cristalográficos depende de la estructura cristalina. Los planos atómicos (110) para las estructuras FCC y BCC están representados en las Figuras 3.9 y 3.10, donde también se incluyen las celdillas unidad con esferas reducidas. Obsérvese que el empaquetamiento atómico es distinto en cada caso. Los círculos representan átomos en los planos cristalográficos obtenidos cortando por el centro las esferas rígidas.

El empaquetamiento atómico puede ser idéntico para varios planos cristalográficos que tienen diferentes índices, los cuales dependen de la simetría de la estructura cristalina; tales planos constituyen una familia de planos equivalentes. Una familia de planos se designa encerrando los números con unas llaves. Por ejemplo, los planos (111), $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(\bar{1}1\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$ y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ de los cristales cúbicos pertenecen a la familia {111}. Sólo en el sistema cúbico, los planos que tienen los mismos índices, independientemente del orden y del signo, son equivalentes. Por ejemplo, $(1\bar{2}3)$ y $(3\bar{1}2)$ pertenecen a la familia {123}.

3.9.2 Cristales hexagonales

En los cristales con simetría hexagonal es deseable que los planos y las direcciones equivalentes tengan los mismos índices, lo cual se consigue mediante el sistema de Miller-Bravais mostrado en la Figura 3.6. Esta conversión conduce al esquema de cuatro índices (*hkil*) que clasifica la orientación de los planos en el sistema cristalino hexagonal. Hay alguna redundancia, pues i equivale a la suma de h y k:

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

Los tres índices h, k y l son idénticos para ambos sistemas. La Figura 3.7*b* recoge varios de los planos más comunes de los cristales con simetría hexagonal.

3.10 DENSIDADES ATÓMICAS LINEAL Y PLANAR

En las dos secciones precedentes se ha discutido la equivalencia entre planos y direcciones no paralelas, y se ha relacionado la equivalencia con el empa-

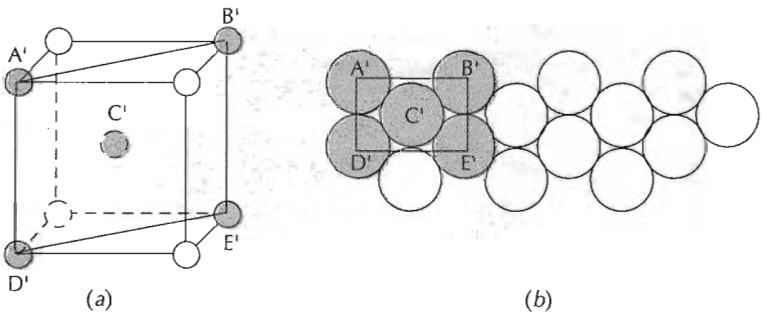


Figura 3.10 (*a*) Celdilla unidad BCC con esferas reducidas y con el plano (110). (*b*) Empaquetamiento atómico de un plano (110) BCC, cuyas posiciones atómicas se indican en (*a*).

quetamiento atómico. Ahora es el momento de introducir los conceptos de densidades lineal y planar. La *densidad lineal* corresponde a la fracción de longitud de línea, de una dirección cristalográfica particular, que pasa através de los centros de los átomos. Similarmente, la *densidad planar* es simplemente la fracción del área del plano cristalográfico ocupada por átomos (representados como círculos); el plano debe pasar a través del centro del átomo para que éste se pueda incluir. Estos conceptos, uni y bidimensional, al igual que el efecto de empaquetamiento atómico se tratan en los problemas resueltos siguientes.

PROBLEMA RESUELTO 3.8

Calcular la densidad lineal de la dirección [100] en BCC.

SOLUCIÓN

En la Figura 3.11*a* están representadas la celdilla unidad BCC (esferas reducidas) y en su interior la dirección [100]. En la Figura 3.11*b* está representado el empaquetamiento lineal en esta dirección. La base para el cálculo es la longitud de la línea dentro de la celdilla unidad, L_l, que en este

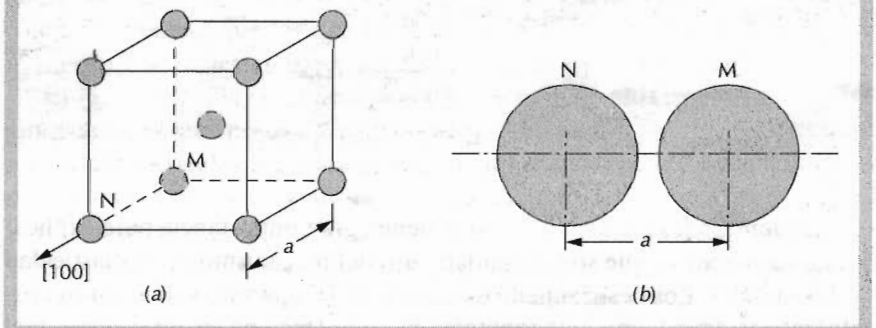


Figura 3.11 (*a*) Celdilla unidad BCC con esferas reducidas y con la dirección [100] indicada. (*b*) Distancia interatómica en la dirección [100] de una estructura cristalina BCC: entre los átomos M y N de (*a*).

caso es el parámetro de red a: la distancia entre los centros de los átomos M y N. En función del radio atómico R,

$$L_l = a = \frac{4R}{\sqrt{3}} \qquad \text{(ver ecuación 3.3)}$$

La longitud de la línea intersectada por los círculos (átomos M y N), L_c, es igual a $2R$. La densidad lineal DL es la siguiente relación

$$\text{DL} = \frac{L_c}{L_l} = \frac{2R}{4R\sqrt{3}} = 0{,}866$$

PROBLEMA RESUELTO 3.9

Calcular la densidad del plano (110) del FCC.

SOLUCIÓN

El empaquetamiento atómico de este plano se representa en la Figura 3.9*b*. Considérese que la posición del plano que interseca la celdilla unidad (Figura 3.9*b*) y luego calcúlese el área de este plano y el área total de los círculos en función del radio atómico R. La densidad del plano es la relación de estas dos áreas.

El área del plano de la celdilla unidad, A_p, es la del rectángulo definido por los centros de los átomos A, C, D y F (Figura 3.9*b*). La longitud del rectángulo ($\overline{AC}$) y la anchura ($\overline{AD}$) son, respectivamente

$$\overline{AC} = 4R$$
$$\overline{AD} = 2R\sqrt{2} \qquad \text{(ver ecuación 3.1)}$$

De donde se deduce:

$$A_p = (\overline{AC})\,(\overline{AD}) = (4R)\,(2R\sqrt{2}) = 8R^2\sqrt{2}$$

El área total de los círculos es la suma de un cuarto correspondiente a los átomos A, C, D y F y la mitad de los átomos B y E, lo que da un total de 2 círculos equivalentes. El área total encerrada en los círculos de los átomos es:

$$A_c = (2)\,\pi R^2$$

La densidad del plano es:

$$\text{DP} = \frac{A_c}{A_p} = \frac{2\pi R^2}{8R^2\sqrt{2}} = 0{,}555$$

Las densidades lineales y planares tienen gran importancia para explicar los deslizamientos, que son el fundamento del mecanismo de la plasticidad de los metales. Los deslizamientos ocurren en la mayoría de los planos cristalográficos de máximo empaquetamiento a lo largo de las direcciones que tienen el mayor empaquetamiento atómico.

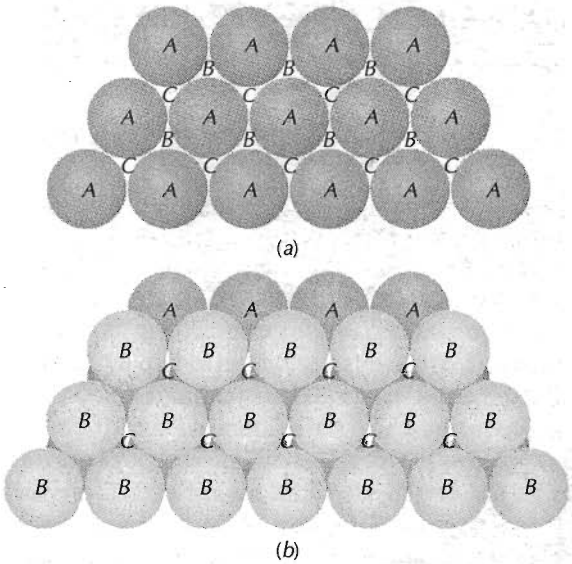


Figura 3.12 (*a*) Un conjunto de planos atómicos empaquetados. Se indican las posiciones *A*, *B* y *C*. (*b*) Secuencia de apilamiento *AB* de planos atómicos empaquetados. (Adaptado de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 50. Copyright 1964 John Wiley & Sons, Nueva York. Reproducida con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

3.11 ESTRUCTURAS CRISTALINAS COMPACTAS

De la discusión de las estructuras cristalinas de los metales se deduce que las estructuras cúbica centrada en las caras y hexagonal compacta tienen un factor de empaquetamiento de 0,74, que es el más eficiente empaquetamiento de átomos o esferas de igual tamaño. Además, las representaciones de la celdilla unidad de estas estructuras cristalinas se pueden describir en función de planos compactos de átomos (p. ej., planos con la máxima densidad de átomos o esferas rígidas); una parte de uno de estos planos está representada en la Figura 3.12 *a*. Ambas estructuras cristalinas se generan colocando planos compactos uno encima del otro; la diferencia entre las dos estructuras radica en la secuencia de apilamiento.

Si a los centros de los átomos que forman un plano compacto los marcamos con *A*, al representar ese plano aparecen dos conjuntos de depresiones triangulares equivalentes, constituidas por tres átomos adyacentes, en los que se sitúan los átomos del siguiente plano compacto de átomos. Los triángulos que tienen el vértice situado hacia arriba se designan arbitrariamente como *B*, mientras que los que lo tienen dirigido hacia abajo se denominan *C*, tal como se indica en la Figura 3.12*a*.

El segundo plano compacto puede hacer coincidir los centros de los átomos con las posiciones *B* o *C*; ambas son equivalentes. Supongamos que las posiciones escogidas arbitrariamente son las *B*; la secuencia de apilamiento se denomina *AB* y está ilustrada en la Figura 3.12*b*. La diferencia entre FCC y HC radica en la colocación del tercer plano compacto. Para HC los centros atómicos del tercer plano coinciden con las posiciones *A*. La secuencia de apilamiento, *ABABAB*..., se repite. Desde luego la secuencia *ACACAC*... es equivalente. Los planos compactos del HC son del tipo (0001) y su relación con la celdilla unidad se muestra en la Figura 3.13.

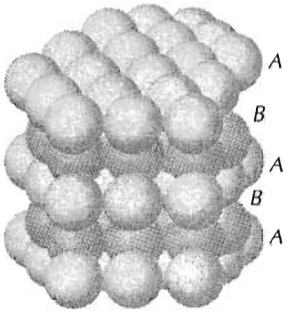


Figura 3.13 Secuencia de apilamiento de planos atómicos empaquetados de la estructura hexagonal compacta. (Adaptado de W.G . Moffatt, G. W. Pearsall y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 51. Copyright 1964 John Wiley & Sons, Nueva York. Reproducida con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

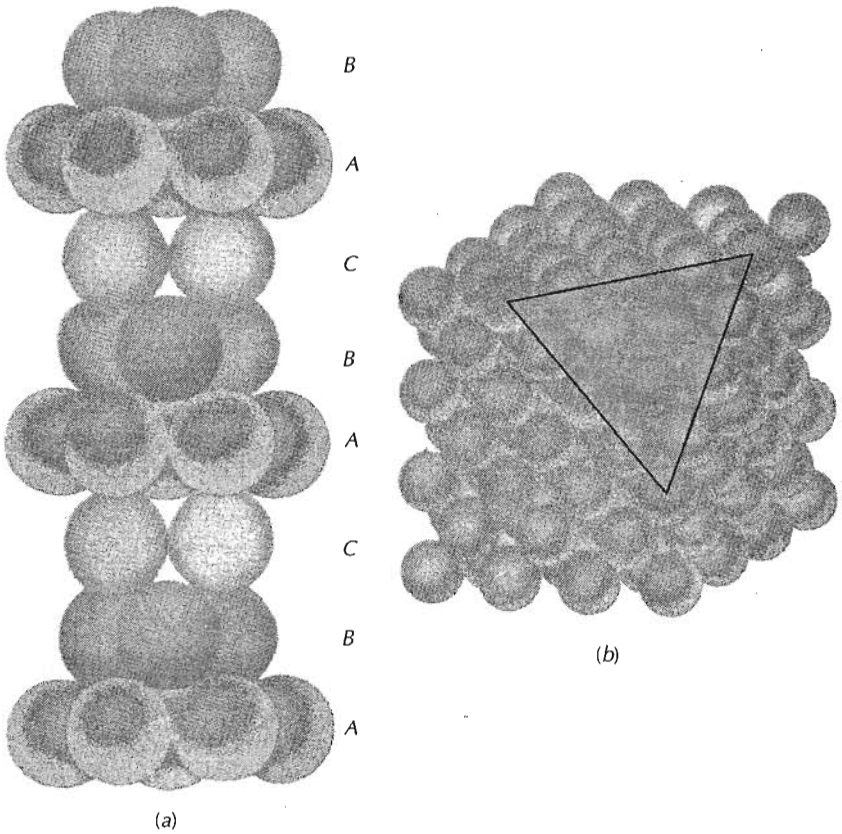


Figura 3.14 (*a*) Secuencia de apilamiento de planos empaquetados de la estructura cúbica centrada en las caras. (*b*) Se ha eliminado un vértice para mostrar la relación entre el apilamiento de planos atómicos empaquetados y la estructura cristalina FCC. El triángulo trazado corresponde a un plano (111). (Figura (*b*) de W. G. Moffat, G. W. Pearsall y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 51. © 1964 John Wiley and Sons, Nueva York. Reproducida con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

En los cristales de estructura cúbica centrada en las caras, los centros de los átomos del tercer plano se alinean con las posiciones *C* del primer plano (Figura 3.14*a*). La secuencia de apilamiento es *ABCABCABC*; es decir, se repite el alineamiento atómico después del tercer plano compacto. Es menos evidente relacionar el apilamiento de estos planos compactos con la celdilla unidad FCC. Sin embargo, esta relación se indica en la Figura 3.14*b*; estos planos son del tipo (111). El significado de estos planos compactos FCC y HC se discute en el Capítulo 7.

3.12 MONOCRISTALES

Cuando la disposición atómica de un sólido cristalino es perfecta, sin interrupciones, a lo largo de toda la muestra, el resultado es un **monocristal**. Todas las celdillas unidad están entrelazadas o unidas del mismo modo y tienen la misma dirección. Los monocristales existen en la naturaleza , pero también se pueden generar artificialmente. El crecimiento de estos últimos es, por lo general, difícil, ya que el medio se debe controlar cuidadosamente.

Si los extremos de un monocristal crecen sin impedimentos externos, el cristal adquiere una forma geométrica regular con caras planas, como las que presentan algunas piedras preciosas. La forma refleja la estructura cristalina. En la fotografía de la Figura 3.15 aparecen varios monocristales. En los últimos años los monocristales han adquirido extraordinaria importancia en la moderna tecnología, sobre todo en microelectrónica, que emplea monocristales de silicio y de otros semiconductores.

3.13 MATERIALES POLICRISTALINOS

La mayoría de los sólidos cristalinos son un conjunto de muchos cristales pequeños o **granos**. Este tipo de material se denomina **policristalino**. En la Figura 3.16 se han esquematizado varias etapas de la solidificación de una muestra policristalina. Al principio, aparecen pequeños cristales o núcleos en distintas posiciones. Estas orientaciones cristalográficas son completamenente al azar y están indicadas por cuadrados. Los granos pequeños cre-

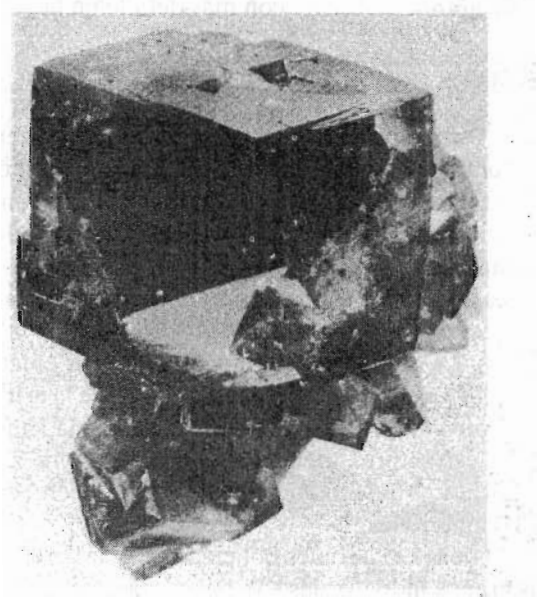


Figura 3.15 Aspecto de varios monocristales de fluorita, CaF_2. (Fotografía nº38181P Smithsonian Institution.)

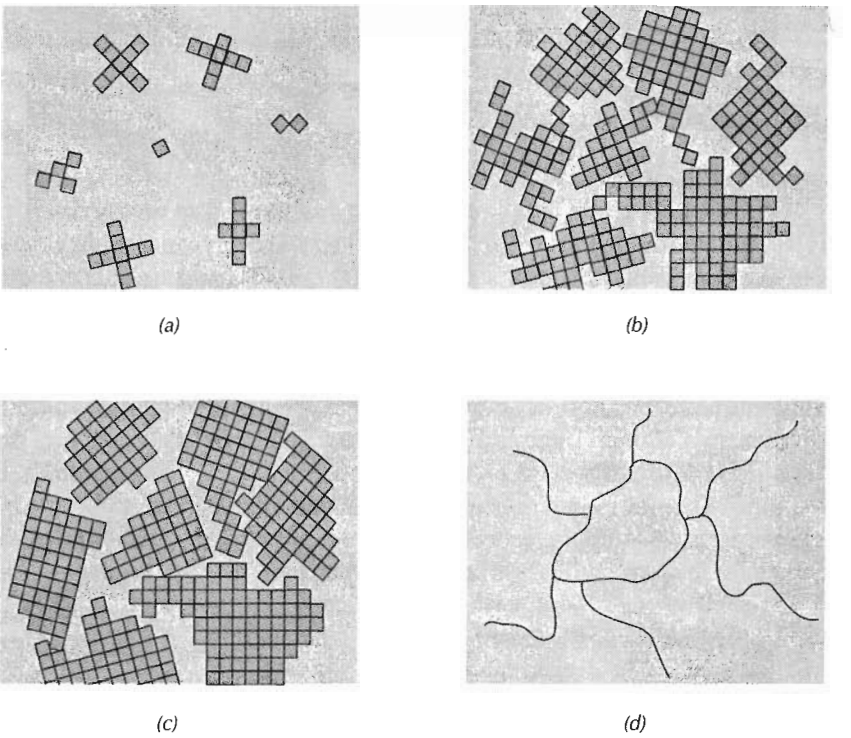


Figura 3.16 Esquemas de varias etapas de la solidificación de un material policristalino; las cuadrículas representan celdillas unidad. (*a*) Núcleos de cristalización. (*b*) Crecimiento de los cristales pequeños. También se observa que algún cristal obstruye el crecimiento de su vecino. (*c*) Al terminar la solidificación aparecen granos de formas irregulares. (*d*) Bajo el microscopio, la estructura de los granos aparece con líneas oscuras en los límites de grano. (Adaptado de W. Rosenhain, *An Introduction to the Study of Physical Metallurgy*, 2ª edición. Constable & Company Ltd., Londres, 1915.)

cen por la sucesiva adición a la estructura de átomos del líquido subenfriado. Los extremos de granos adyacentes interaccionan entre sí al finalizar el proceso de solidificación. La Figura 3.16 indica que la orientación cristalográfica varía de un grano a otro. También existe alguna irregularidad en la disposición atómica en la región donde se unen dos granos: esta área, denominada **límite de grano**, se discute con más detalle en la Sección 4.5.

3.14 ANISOTROPÍA

Las propiedades físicas de algunos monocristales dependen de la dirección cristalográfica tomada para su medida. Por ejemplo, el módulo elástico, la conductividad eléctrica y el índice de refracción pueden tener diferentes valores en la dirección [100] y en la [111]. La direccionalidad de las propiedades se denomina **anisotropía** y está relacionada con la variación de la distancia atómica o iónica según la dirección cristalográfica. Las substancias cuyas propiedades son independientes de la dirección de la medida se denominan **isotrópicas**. La extensión y la magnitud de los efectos anisotrópicos en materiales cristalinos son función de la simetría de la estructura cristalina. El grado de anisotropía se incrementa al disminuir la simetría estructural: normalmente las estructuras triclínicas tienen la mayor anisotropía. En la Tabla 3.3 se dan valores del módulo elástico en las orientaciones [100], [110] y [111] de varios materiales.

En la mayoría de los materiales policristalinos, las orientaciones cristalográficas de los granos individuales son completamente al azar. En estas cir-

Tabla 3.3 Valores del módulo de elasticidad de varios metales y en distintas orientaciones cristalográficas

Metal	*Modulos de elasticidad* $[psi \times 10^6 \ (Mpa \times 10^3)]$		
	[100]	[110]	[111]
Aluminio	9,2 (63,7)	10,5 (72,6)	11,0 (76,1)
Cobre	9,7 (66,7)	18,9 (130,3)	27,7 (191,1)
Hierro	18,1 (125,0)	30,5 (210,5)	39,6 (272,7)
Tungsteno	55,8 (384,6)	55,8 (384,6)	55,8 (384,6)

Fuente: R.W. Hertzberg. *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials,* 3ª edición. Copyright 1989 John Wiley & Sons, Nueva York. Reproducido con autorización de John Wiley & Sons, Inc.

cunstancias, aunque cada grano sea anisotrópico, la probeta compuesta de un conjunto de granos, se comporta isotrópicamente. También la magnitud de la propiedad medida significa el promedio del valor direccional. Existen técnicas destinadas a producir materiales policristalinos cuyos granos tienen una orientación cristalográfica preferente. Estas técnicas se utilizan cuando interesa obtener características anisotrópicas.

3.15 DIFRACCIÓN DE RAYOS X: DETERMINACIÓN DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Muchos de los conocimientos actuales de la disposición atómica y molecular de los sólidos resultan de las investigaciones mediante difracción de rayos X; además, los rayos X tienen gran importancia en el desarrollo de nuevos materiales. A continuación se describe brevemente el fenómeno de la difracción de rayos X y se deducen las estructuras cristalinas y las distancias interplanares utilizando rayos X.

3.15.1 El fenómeno de difracción

Ocurre difracción cuando una onda encuentra una serie de obstáculos separados regularmente, que (1) son capaces de dispersar la onda y (2) están separados por distancias comparables en magnitud a la longitud de onda. Además, la difracción es la consecuencia de relaciones entre fases específicas, establecidas entre dos o más ondas dispersadas por los obstáculos.

En la Figura 3.17*a* se consideran las ondas 1 y 2, que tienen la misma longitud de onda (λ) y están en fase en O–O'. Se supone que experimentan dispersión al recorrer diferentes caminos. Es importante la relación entre las fases de ondas dispersadas, que depende de la longitud del camino. En la Figura 3.17*a* se aprecia que estas ondas dispersadas (denominadas 1' y 2') con-

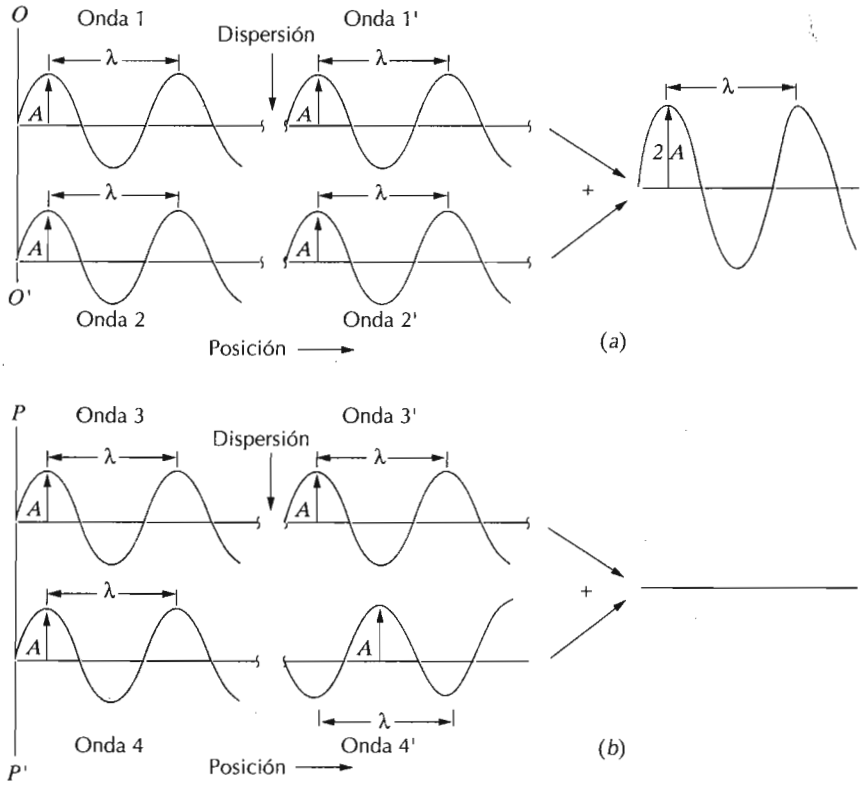


Figura 3.17 (*a*) Dos ondas (la 1 y la 2) con la misma longitud de onda y que permanecen en fase después de un fenómeno de dispersión (ondas 1' y 2') se interfieren positivamente. La amplitud de la onda resultante es la suma de las ondas dispersadas. (*b*) Dos ondas (la 3 y la 4) con la misma longitud de onda y que resultan desfasadas después de un fenómeno de dispersión (ondas 3' y 4') se interfieren destructivamente. Las amplitudes de las dos ondas dispersadas se cancelan mutuamente.

tinúan en fase. Se dice que se refuerzan mutuamente (con interferencia constructiva) y se suman sus amplitudes, como indica el resultado de la derecha de la figura. Esta es una manifestación de la **difracción** y los rayos difractados están compuestos de gran número de ondas dispersas que se refuerzan mutuamente.

Entre ondas dispersadas existen otras relaciones de fases que no conducen al reforzamiento mutuo. Esta condición está registrada en la Figura 3.17*b*, donde la diferencia entre las longitudes de los caminos después de la dispersión es un número impar de semilongitudes de onda. Las ondas dispersadas no están en fase. Las amplitudes se anulan entre sí o interfieren destructivamente (p.ej., la onda resultante tiene amplitud cero), como indica el extremo derecho de la figura. Existen relaciones de fase intermedias entre estos dos extremos, resultando sólo un reforzamiento parcial.

3.15.2 Difracción de rayos X y ley de Bragg

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética que tiene elevada energía y corta longitud de onda: del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto. A continuación se examinan las condiciones necesarias para la difracción de rayos X por una disposición ordenada de átomos.

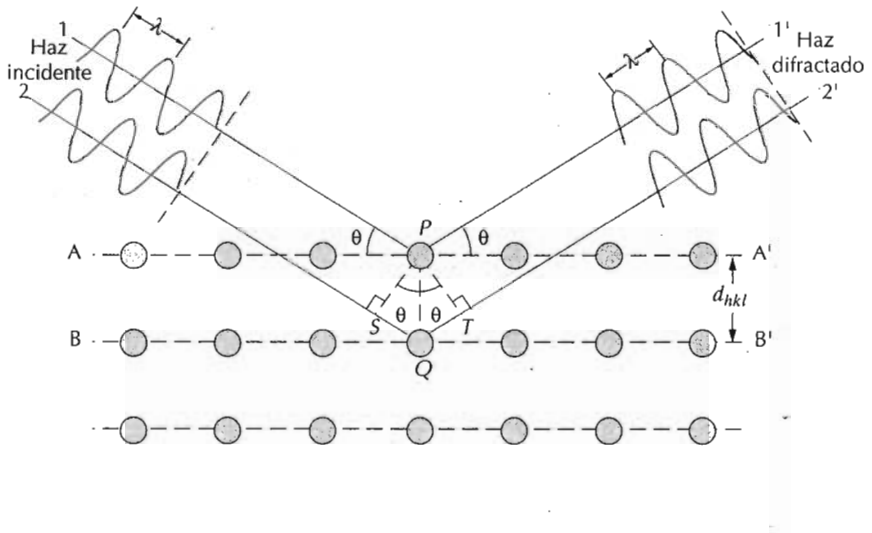


Figura 3.18 Difracción de rayos X por los planos atómicos (A-A' y B-B').

En la Figura 3.18 se consideran dos planos paralelos de átomos A–A' y B–B' que tienen los mismos índices de Miller h, k y l y están separados por una distancia interplanar d_{hkl}. Se supone que un haz paralelo, monocromático y coherente (en fase) de rayos X de longitud de onda λ incide en estos dos planos según un ángulo θ. Dos rayos de este haz, señalados cómo 1 y 2, son dispersados por los átomos P y Q. Según un ángulo θ con los planos, ocurre una interferencia constructiva de los rayos dispersados 1' y 2', siempre que las diferencias de recorrido entre 1–P–1' y 2–Q–2' (p.ej. $\overline{SQ} + \overline{QT}$) equivalgan a un número entero, n, de longitud de onda. Es decir, la condición para la difracción es:

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \tag{3.8}$$

o

$$n\lambda = d_{hkl}\text{sen}\theta + d_{hkl}\text{sen}\theta = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \tag{3.9}$$

La Ecuación 3.9 es conocida como **ley de Bragg**; donde n es el orden de difracción, que puede ser cualquier número entero (1, 2, 3...) siempre que sen θ no exceda la unidad. Así, se obtiene una simple expresión que relaciona la longitud de onda de los rayor X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

La magnitud de la distancia entre dos planos de átomos contiguos y paralelos (p.ej., la distancia interplanar d_{hkl}) es función de los índices de Miller (h, k y l) así como de los parámetros de red. Por ejemplo, para estructuras cristalinas de simetría cúbica,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{3.10}$$

donde a es el parámetro de red (longitud de la arista de la celdilla unidad). Los otros seis sistemas cristalinos, anotados en la Tabla 3.2, cumplen relaciones similares pero más complejas que las de la Ecuación 3.10.

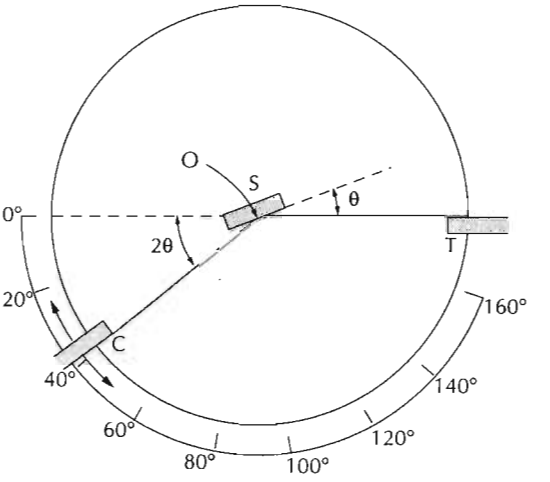


Figura 3.19 Esquema de un difractómetro de rayos X: T = fuente de rayos X, S = muestra, C = detector, O = eje de giro de la muestra y del detector.

La ley de Bragg, Ecuación 3.9, es una condición necesaria pero no suficiente para la difracción en cristales reales. Esta ley especifica condiciones para que ocurra la difracción en celdillas unidad con átomos sólo en los vértices. Los átomos situados en otras posiciones (p.ej., en las caras y en el interior de la celdilla como en FCC y BCC) los centros actúan como centros extras de dispersión que, a ciertos ángulos de Bragg , pueden producir dispersiones desfasadas. El resultado es la ausencia de algunos haces difractados que deberían estar presentes según la Ecuación 3.9. Por ejemplo, para la estructura cristalina BCC, $h + k + l$ debe ser un número par para que tenga lugar la difracción, mientras que para FCC, h, k y l deben ser todos impares o pares.

3.15.3 Técnicas de difracción

La técnica de difracción más común utiliza una muestra pulverizada o policristalina consistente en muchas partículas diminutas y orientadas al azar, que se exponen a una radiación de rayos X monocromática. Como cada partícula de polvo es un cristal, teniendo gran cantidad de ellos libremente orientados se asegura que algunas partículas estén orientadas adecuadamente para que sus planos cristalográficos cumplan las condiciones para la difracción.

El *difractómetro* es un aparato utilizado para determinar los ángulos en que ocurre difracción en las muestras pulverizadas. En la Figura 3.19 se ha esquematizado el difractómetro. Una muestra S, en forma de lámina plana, se coloca de modo que gire alrededor de un eje O, perpendicular al plano del papel. En el punto T se genera un haz monocromático de rayos X y las intensidades de los haces difractados se detectan con el contador C. La muestra, la fuente de rayos X y el contador están en un mismo plano.

El contador se instala en un lugar que pueda girar en torno al eje O y la posición angular, en función de 2θ, se determina mediante una escala gra-

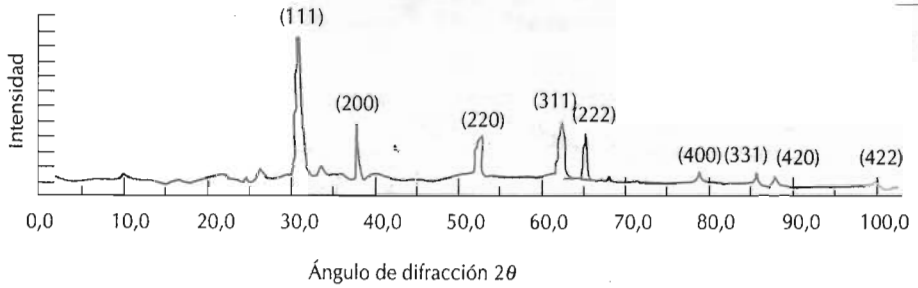


Figura 3.20 Espectro de difracción del plomo pulverizado. (Cortesía de Wesley L. Holman.)

duada.[1] La muestra y el contador se acoplan mecánicamente de modo que una rotación θ de la muestra represente un giro 2θ del contador, lo cual asegura el mantenimiento de los ángulos incidente y difractado (Figura 3.19). En el trayecto del haz se incorporan calibradores para delimitarlo y focalizarlo. La utilización de un filtro asegura un haz casi monocromático.

El contador se mueve a una velocidad angular constante y la intensidad del haz difractado (monitorizada por el contador) se registra en función de 2θ. El ángulo 2θ es el denominado *ángulo de difracción* y se determina experimentalmente. La Figura 3.20 es un espectro de difracción de una muestra de plomo pulverizada. Los picos de alta intensidad aparecen cuando algún conjunto de planos cristalográficos cumple la condición de difracción de Bragg. Estos picos de la figura corresponden a índices de planos.

Se han diseñado otras técnicas de polvos en las cuales, en lugar de utilizar el contador, la intensidad y la posición del haz difractado se registran en una película fotográfica.

Una de las principales aplicaciones de la difractometría de rayos X es la determinación de estructuras cristalinas. El tamaño y la geometría de la celdilla unidad se deducen de las posiciones angulares de los picos de difracción, y la disposición de los átomos en la celdilla se deduce de la intensidad relativa de estos picos.

Los haces de rayos X, de electrones y de neutrones también se utilizan para la investigación de otro tipo de materiales. Por ejemplo, para conocer las orientaciones cristalográficas de monocristales se observan los espectros de difracción (lauegramas) de rayos X. La fotografía de la página 31 corresponde a un cristal de magnesio; los puntos claros (con la excepción del centro) son haces de rayos X difractados por un conjunto específico de planos cristalográficos. Otras aplicaciones de rayos X incluyen el análisis químico cualitativo y cuantitativo, la determinación del tamaño de grano y las tensiones residuales.

[1]Conviene puntualizar que el símbolo θ ha sido utilizado en dos diferentes contextos en esta discusión. Aquí θ representa el ángulo para localizar las posiciones de la fuente y del contador de rayos X. Anteriormente (Ecuación 3.9) se utilizó para establecer el criterio de Bragg para que tuviera lugar la difracción.

PROBLEMA RESUELTO 3.10

Para el hierro BCC, calcular (a) la distancia interplanar y (b) el ángulo de difracción para el conjunto de planos (211). El parámetro de red, para el Fe, es 0,2866 nm (2,866 Å). Se utiliza una radiación monocromática de una longitud de onda de 0,1542 nm (1,542 Å) y el orden de difracción es 1.

SOLUCIÓN

(a) La distancia interplanar d_{hkl} se calcula utilizando la Ecuación 3.10 con $a =$ 0,2866 nm, $h = 2$, $k = 1$, y $l = 1$, ya que se consideran los planos (211). Por tanto,

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

$$= \frac{0{,}2866 \text{ nm}}{\sqrt{(2)^2 + (1)^2 + (1)^2}} = 0{,}1170 \text{ nm } (1{,}170 \text{ Å})$$

(b) El valor de θ se puede calcular mediante la Ecuación 3.9, con $n = 1$, ya que se trata de una difracción de primer orden.

$$\text{sen}\,\theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} = \frac{(1)\ (0{,}1542 \text{ nm})}{(2)\ (0{,}1170 \text{ nm})} = 0{,}659$$

$$\theta = \text{sen}^{-1}\,(0{,}659) = 41{,}22°$$

El ángulo de difracción, 2θ, vale:

$$2\theta = (2)\ (41{,}22°) = 82{,}44°$$

3.16 SÓLIDOS NO CRISTALINOS

Los sólidos **no cristalinos** carecen de un ordenamiento atómico sistemático y regular a distancias atómicas relativamente grandes. Estos materiales también se denominan **amorfos** (literalmente significa sin forma) o líquidos subenfriados, puesto que la estructura atómica recuerda la de un líquido.

La condición amorfa se visualiza comparando las estructuras cristalina y no cristalina del material cerámico dióxido de silicio (SiO_2), que puede existir en ambos estados. Las Figuras 3.21*a* y 3.21*b* presentan esquemas bidimensionales de ambas estructuras del SiO_2. Invariablemente, cada ion silicio se une a tres iones oxígeno en ambos estados, pero la estructura es mucho más desordenada e irregular para la condición no cristalina.

El que un sólido adquiera la forma cristalina o amorfa depende de la facilidad con que la estructura atómica al azar del líquido se pueda transformar en un estado ordenado durante la solidificación. El material amorfo se caracteriza por la relativamente compleja estructura atómica y molecular, que se puede ordenar con relativa dificultad. El enfriamiento rápido favorece la formación de sólidos no cristalinos, ya que el proceso de ordenación necesita algún tiempo.

Normalmente los metales forman sólidos cristalinos. Algunos materiales cerámicos son cristalinos, mientras que otros, como los vidrios inorgánicos, son amorfos. Los polímeros pueden ser completamente cristalinos, entera-

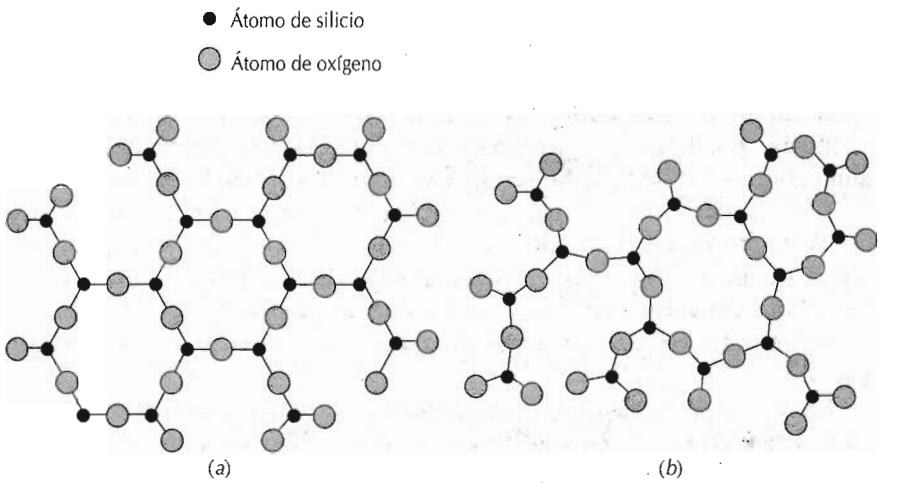


Figura 3.21 Esquemas bidimensionales de las estructuras de: (*a*) dióxido de silicio cristalino y (*b*) dióxido de silicio no cristalino

mente no cristalinos o una mezcla de ambos. En los Capítulos 13 y 15 se consideran la estructura y las propiedades de cerámicas y polímeros amorfos.

RESUMEN

En los sólidos cristalinos los átomos se colocan según un modelo ordenado y reiterativo, que contrasta con la distribución al azar y desordenada de los materiales no cristalinos o amorfos. Los átomos se representan como esferas rígidas y la estructura cristalina del sólido es la diposición espacial de estas esferas. Las diferentes estructuras cristalinas se definen en función de celdillas unidad paralelepípedas, caracterizadas por la geometría y disposición de los átomos.

La mayoría de los metales cristalizan en una de las tres estructuras simples: cúbica centrada en la cara (FCC), cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y hexagonal compacta (HC). Dos características de la estructura cristalina son el número de coordinación (número de átomos vecinos más próximos) y el factor de empaquetamiento atómico (la fracción de volumen de esfera rígida en la celdilla unidad). Las estructuras cristalinas FCC y HC tienen los mismos números de coordinación y el factor de empaquetamiento atómico, ya que ambas estructuras se generan por apilamiento de planos compactos de átomos.

Los planos y las direcciones cristalográficas se especifican mediante índices. La determinación de los índices se fundamenta en un sistema de ejes coordenados definidos por la celdilla unidad para la estructura cristalina particular. Los índices de la dirección se calculan en función de las proyecciones del vector en cada uno de los ejes de coordenadas, mientras que los índices del plano se determinan a partir de los recíprocos de las intersecciones axiales. Para las celdillas unidad hexagonales, es más conveniente un esquema de cuatro índices para direcciones y planos.

Las equivalencias cristalográficas direccional y planar están relacionadas con las densidades lineal y planar, respectivamente. El empaquetamiento atómico (p.ej. densidad planar) de esferas en un plano cristalográfico depende de los índices del plano y de la estructura cristalina. Para una estructura cristalina determinada, los planos que tienen idéntico empaquetamiento aunque tengan índices de Miller diferentes, pertenecen a la misma familia.

Los monocristales son materiales en que la ordenación atómica se extiende ininterrupidamente por toda la probeta. En algunas circunstancias, pueden tener caras planas y formas geométricas regulares. La mayoría de los sólidos cristalinos, sin embargo, son policristalinos, compuestos de muchos diminutos cristales provistos de diferentes orientaciones cristalográficas.

La difracción de rayos X se utiliza para determinar la estructura cristalina y la distancia interplanar. Un haz de rayos X dirigido a un material cristalino puede experimentar difracción (interferencia constructiva) como resultado de la interacción con una serie de planos atómicos paralelos según la ley de Bragg. La distancia interplanar es función de los índices de Miller y del parámetro o de los parámetros de red, así como de la estructura cristalina.

TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES

Alotropía
Amorfo
Anisotropía
Celdilla unidad
Cristalina
Cúbica centrada caras (FCC)
Cúbica centrada cuerpo (BCC)
Estructura cristalina
Factor de empaquetamiento atómico (FEA)
Grano
Hexagonal compacta (HC)
Indices de Miller
Isotrópico
Ley de Bragg
Difracción
Límite de grano
Monocristal
No cristalino
Número de coordinación
Parámetro de red
Policristalino
Polimorfismo
Red
Sistema cristalino

BIBLIOGRAFÍA

AZAROFF, L. H., *Elements of X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1968. Reprinted by TechBooks, Fairfax, VA.

BARRET, C. S. and T. B. MASSALSKI, *Structure of Metals*, 3rd edition, Pergamon Press, Oxford, 1980.

BRAGG, W. L., *The Cristalline State, Vol. I: A General Survey*, The McMillan Co., New York, 1934.

BUERGUER, M. J., *Elementary Crystallography*, John Wiley & Sons, New York, 1956.

COHEN, J. B., *Difractions Methods in Material Science*, The McMillan and Co., New York, 1966.

CULLITY, B. D., *Elements of X-Ray Difraction*, 2nd edition, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, MA, 1978.

WYCKOFF, R. W. G., *Cristal Structures*, 2nd edition, Interscience Publishers, 1963.

3.1 ¿Cuál es la diferencia entre estructura atómica y estructura cristalina?

3.2 ¿Cuál es la diferencia entre una estructura cristalina y un sistema cristalino?

3.3 Si el radio atómico del plomo vale 0,175 nm, calcular el volumen atómico de la celdilla unidad en metros cúbicos.

3.4 Demostrar para la estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo que la longitud de la arista a de la celdilla unidad y el radio atómico R están relacionados según $a = 4R/\sqrt{3}$.

3.5 Demostrar que, para la estructura cristalina HC, la relación ideal c/a vale 1,633.

3.6 Demostrar que el factor de empaquetamiento atómico para BCC es 0,68.

3.7 Demostrar que el factor de empaquetamiento atómico para HC es 0,74.

3.8 Suponiendo un metal de estructura cristalina cúbica simple con los átomos localizados en los vértices del cubo y tocándose entre sí a lo largo de las aristas del cubo (Figura 3.22). (a) ¿Cuál es el número de coordinación para esta estructura cristalina? (b) Calcular el factor de empaquetamiento atómico.

3.9 El molibdeno tiene una estructura cristalina BCC, un radio atómico de 0,1363 nm y un peso atómico de 95,94 g/mol. Calcular y comparar su densidad con el valor experimental anotado en la Tabla C.2 del Apéndice C.

3.10 Calcular el radio de un átomo de paladio sabiendo que el Pd tiene una estructura cristalina FCC, una densidad de 12,0 g/cm^3 y un peso atómico de 106,4 g/mol.

3.11 Calcular el radio de un átomo de tántalo sabiendo que el Ta tiene una estructura cristalina BCC, una densidad de 16,6 g/cm^3 y un peso atómico de 180,9 g/mol.

3.12 La Figura 3.22 muestra la estructura cúbica simple de un hipotético metal. Si su peso atómico es 70,4 g/mol y el radio atómico es 0,126 nm, calcular su densidad.

3.13 El circonio tiene una estructura cristalina HC y una densidad de 6,51 g/cm^3. (a) ¿Cuál es el volumen de la celdilla unidad en metros cúbicos? (b) Si la relación c/a es 1,593, calcular los valores de c y de a.

3.14 Utilizando los datos de peso atómico, estructura cristalina y radio atómico tabulados en la parte interior de la portada, calcular las densidades teóricas del aluminio, níquel, titanio y tungsteno y comparar estos valores con las densidades experimentales anotadas en la misma tabla. La relación c/a para el titanio es 1,58.

3.15 El niobio tiene un radio atómico de 0,1430 nm (1,430 Å) y una densidad de 8,57 g/cm^3. Determinar si tiene estructura cristalina FCC o BCC.

3.16 Se adjuntan el peso atómico, la densidad y el radio atómico de tres hipotéticas aleaciones. Determinar para cada una si su estructura cristalina es FCC, BCC o cúbica simple y justificarlo. Una celdilla unidad cúbica simple se muestra en la Figura 3.22.

Aleación	*Peso atómico (g/mol)*	*Densidad (g/cm^3)*	*Radio atómico (nm)*
A	43,1	6,4	0,122
B	184,4	12,3	0,146
C	91,6	9,6	0,137

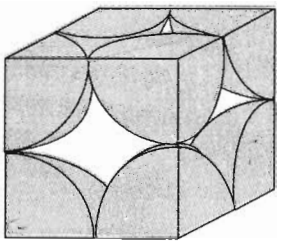


Figura 3.22 Representación de la celdilla unidad de la estructura cristalina cúbica mediante esferas rígidas.

3.17 Calcular el factor de empaquetamiento atómico del uranio. Los parámetros de red *a, b* y *c* de la celdilla unidad, de simetría ortorrómbica, valen 0,286, 0,587 y 0,495, respectivamente; la densidad 19,05 g/cm^3, el peso atómico 238,03 g/mol y el radio atómico 0,1385 nm.

3.18 Demostrar que la relación ideal *c/a* para la estructura cristalina HC es 1, 633.

3.19 El indio tiene una celdilla unidad tetragonal cuyos parámetros de red *a* y *c* valen 0,459 y 0,495 nm, respectivamente.

(a) Determinar el número de átomos en la celdilla unidad, si el factor de empaquetamiento atómico y el radio atómico son 0,69 y 0,1625 nm, respectivamente.

(b) Calcular la densidad. El peso atómico del indio es 114,82 g/mol.

3.20 El titanio tiene una celdilla unidad HC y la relación de parámetros de red *c/a* es 1,58. Si el radio del átomo de Ti es 0,1445 nm, **(a)** determinar el volumen de la celdilla unidad y **(b)** calcular la densidad del Ti y compararla con el valor de la literatura.

3.21 El magnesio tiene una estructura cristalina HC, una relación *c/a* de 1,624 y una densidad de 1,74 g/cm^3. Calcular el radio atómico del Mg.

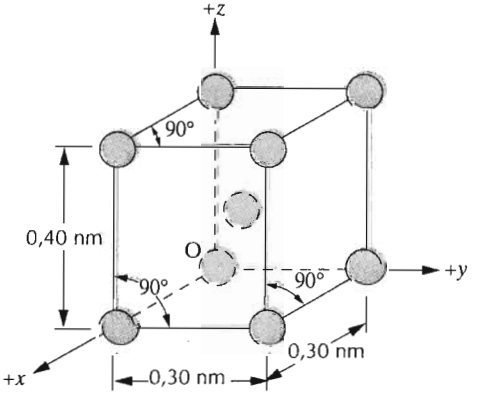
3.22 El cobalto tiene una estructura cristalina HC, un radio atómico de 0,1253 nm y una relación *c/a* de 1,623. Calcular el volumen de la celdilla unidad del Co.

3.23 Esta es la celdilla unidad de un hipotético metal:

(a) ¿A qué sistema cristalino pertenece esta celdilla unidad?.

(b) ¿Cómo se llama esta estructura cristalina?

(c) Calcular la densidad del material sabiendo que su peso atómico es 114 g/mol.



3.24 Esquematizar la celdilla unidad de la estructura cristalina ortorrómbica centrada en las caras.

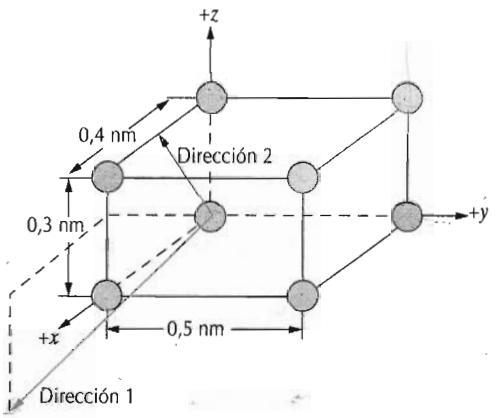
3.25 Dibujar una celdilla unidad ortorrómbica y trazar en ella una dirección $[2\bar{1}1]$ y un plano $(02\bar{1})$.

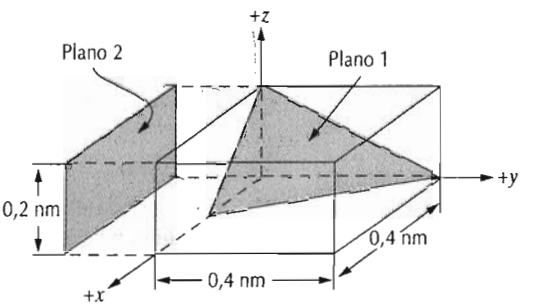
3.26 Dibujar una celdilla unidad monoclínica y trazar en ellla una dirección $[\bar{1}01]$ y un plano (200).

3.27 Aquí se muestran las celdillas unidad de dos hipotéticos metales:

(a) ¿Cuáles son los índices de las direcciones indicadas por los dos vectores de (*a*)?

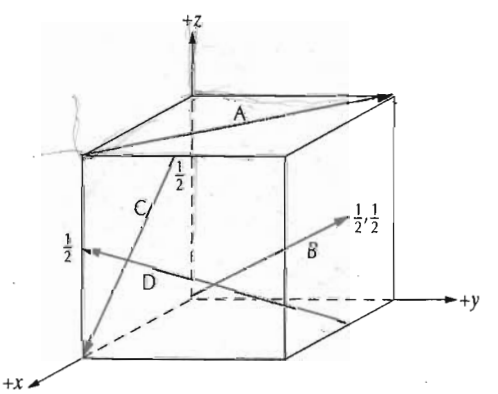
(b) ¿Cuáles son los índices de los planos indicados en (*b*)?



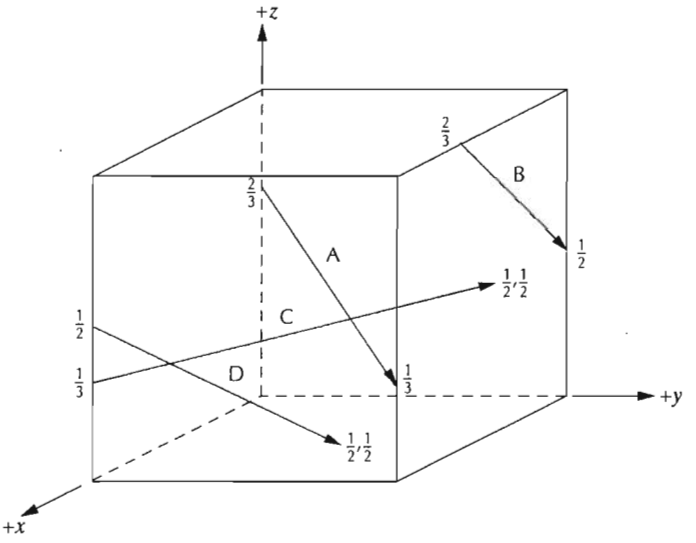


3.28 Dentro de una celdilla unidad cúbica trazar las siguientes direcciones: (a) [101]; (b) [211]; (c) $[10\bar{2}]$; (d) $[3\bar{1}3]$; (e) $[\bar{1}1\bar{1}]$; (f) $[\bar{2}12]$; (g) $[3\bar{1}2]$; (h) [301].

3.29 Determinar los índices de las direcciones mostradas en la siguiente celdilla unidad cúbica:



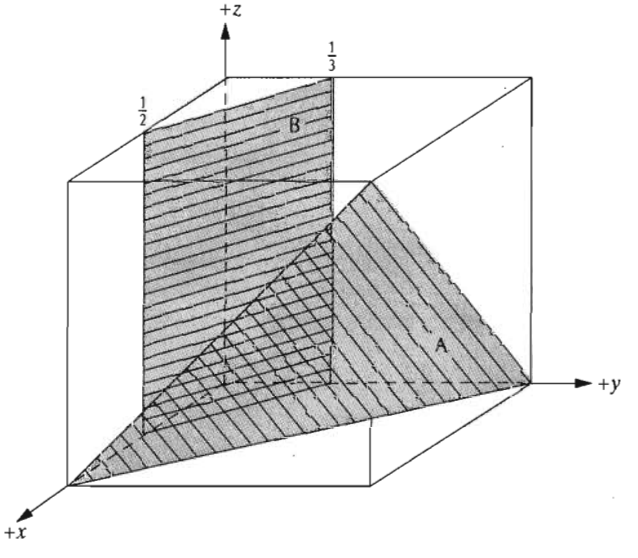
3.30 Determinar los índices de las direcciones mostradas en la siguiente celdilla unidad cúbica:



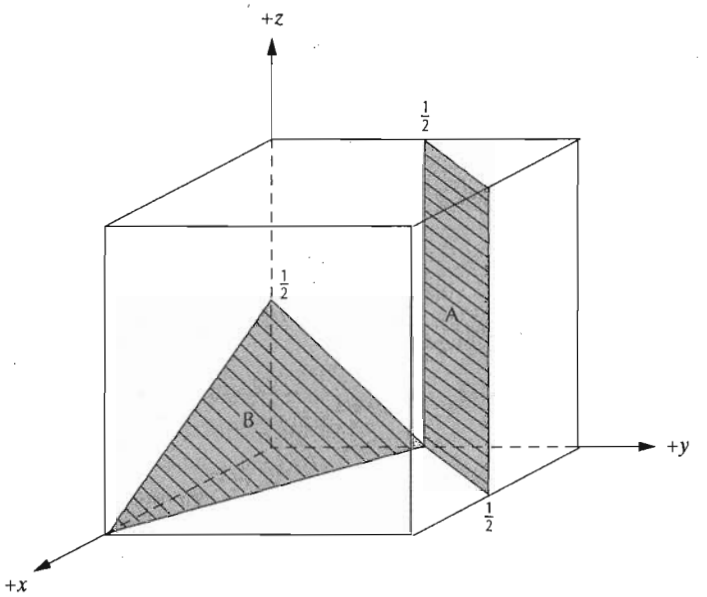
3.31 En los cristales tetragonales, citar los índices de las direcciones equivalentes a cada una de las siguientes: **(a)** [011]; **(b)** [100].

3.32 **(a)** En la celdilla unidad hexagonal, convertir las direcciones [110] y [00$\bar{1}$] en el sistema de cuatro dígitos Miller-Bravais. **(b)** Hacer la misma conversión de los planos (111) y (0$\bar{1}$2).

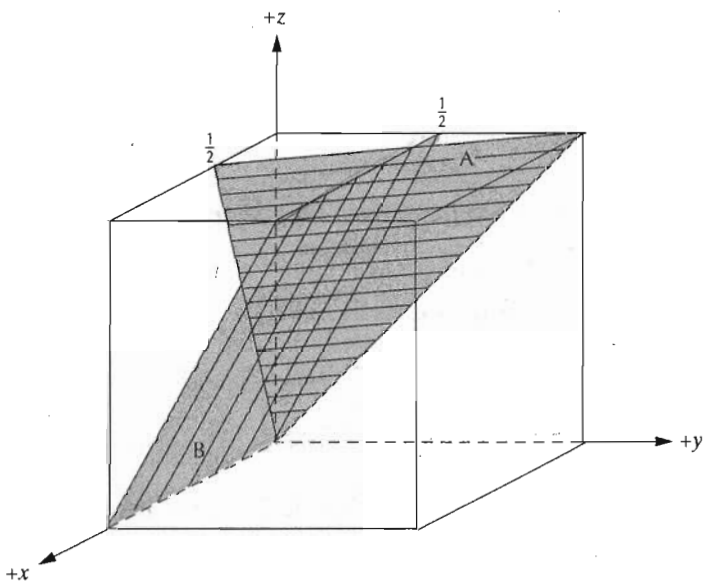
3.33 Determinar los índices de Miller de los planos mostrados en la siguiente celdilla unidad:



3.34 Determinar los índices de Miller de los planos mostrados en la siguiente celdilla unidad:

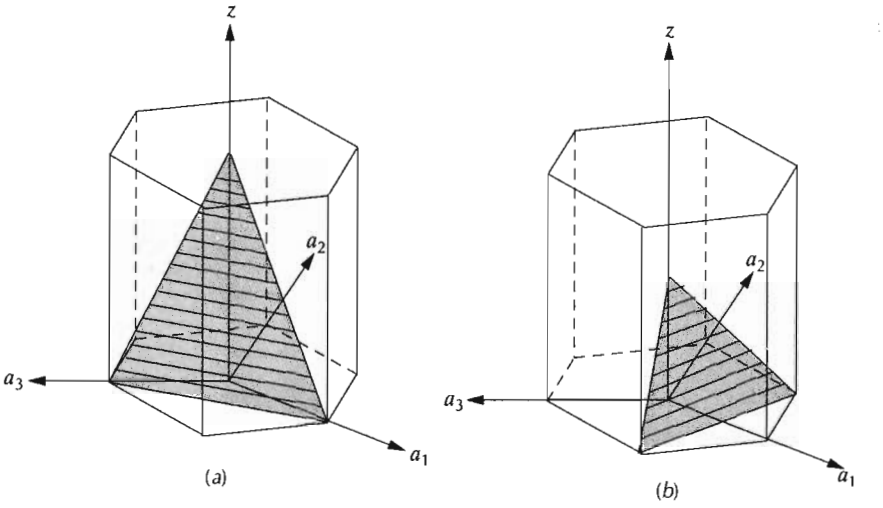


3.35 Determinar los índices de Miller de los planos mostrados en la siguiente celdilla unidad:



3.36 Esquematizar los planos $(01\bar{1}1)$ y $(2\bar{1}\bar{1}0)$ en una celdilla unidad hexagonal.

3.37 Determinar los índices de los planos mostrados en las celdillas unidad hexagonales siguientes:



3.38 Dentro de la celdilla unidad cúbica esquematizar los siguientes planos: (a) $(10\bar{1})$; (b) $(2\bar{1}1)$; (c) (012); (d) $(3\bar{1}\bar{3})$; (e) $(\bar{1}1\bar{1})$; (f) $(\bar{2}12)$; (g) $(3\bar{1}2)$; (h) (301).

3.39 En la estructura cristalina cúbica simple de la Figura 3.22, esquematizar (representar los átomos con círculos llenos) el empaquetamiento atómico de los siguientes planos: (a) (100); (b) (110); (c) (111).

3.40 Esquematizar el empaquetamiento atómico de los planos (a) (100) de la estructura cristalina FCC y (b) (111) de la estructura cristalina BCC (similares a los de las Figuras 3.9*b* y 3.10*b*).

3.41 Considerar la celdilla unitaria de esferas reducidas mostrada en el Problema 3.24, cuyo origen de coordenadas coincide con el átomo denominado O. Determinar qué planos son equivalentes en los siguientes conjuntos:

(a) (100), $(0\bar{1}0)$ y (001).

(b) (110), (101), (011) y $(\bar{1}01)$.

(c) (111), $(1\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$ y $(\bar{1}1\bar{1})$.

3.42 Anotar los índices de las direcciones formadas por la intersección, dentro de un cristal cúbico, de los siguientes pares de planos: (a) (110) y (111); (b) (110) y $(1\bar{1}0)$; y (c) $(11\bar{1})$ y (001).

3.43 Calcular y comparar las densidades lineales de las direcciones [100], [110] y [111] en la FCC.

3.44 Calcular y comparar las densidades lineales de las direcciones [110] y [111] en la BCC.

3.45 Calcular y comparar las densidades planares de los planos (100) y (111) en la FCC.

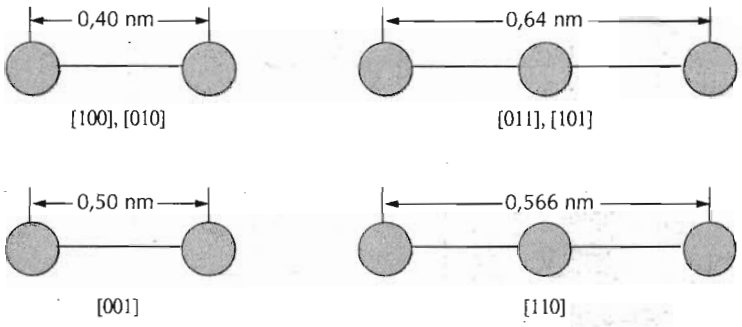
3.46 Calcular y comparar las densidades planares de los planos (100) y (110) en la BCC.

3.47 Calcular la densidad planare del plano (0001) en la HC.

3.48 Aquí se muestran esquemas de empaquetamiento atómico de distintas direcciones cristalográficas de algunos metales hipotéticos. Los círculos representan sólo los átomos reducidos de estas direcciones incluidos dentro de la celdilla unidad.

(a) ¿A qué sistema cristalino pertenece la celdilla unidad?

(b) ¿Cómo se denomina esta estructura cristalina?

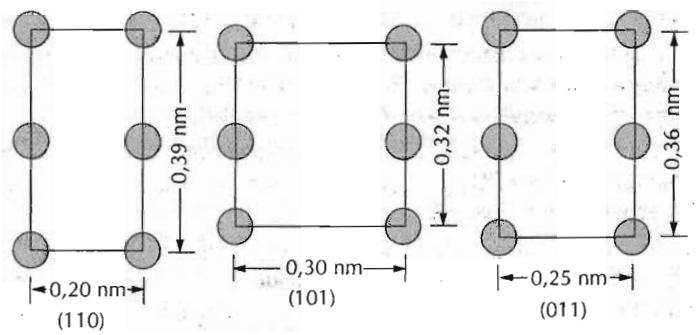


3.49 A continuación se muestran tres planos cristalográficos distintos de una celdilla unidad de un hipotético metal. Los círculos representan átomos.

(a) ¿A qué sistema cristalino pertenece la celdilla unidad?

(b) ¿Cómo se denomina esta estructura cristalina?

(c) Si la densidad de esta metal es 18,91 g/cm^3, determinar el peso atómico.



3.50 Explicar por qué las propiedades de los materiales policristalinos casi siempre son isotrópicas.

3.51 Utilizando los datos de la Tabla 3.1 correspondientes al aluminio, calcular la distancia interplanar del conjunto de planos (110).

3.52 Utilizando una radiación monocromática de longitud de onda 0,0711 nm, determinar el ángulo de difracción esperado para la difracción de primer orden del conjunto de planos (310) para el cromo BCC.

3.53 Utilizando los datos de la Tabla 3.1 correspondientes al hierro α, calcular las distancias interplanares de los conjuntos de planos (111) y (211).

3.54 El metal rodio tiene estructura cristalina FCC. Si el ángulo de difracción es de 36,12 °(difracción de primer orden) para el conjunto de planos (311) cuando se emplea una radiación X monocromática de una longitud de onda de 0,071 nm, calcular (a) la distancia interplanar de este conjunto de planos y (b) el radio atómico del átomo de rodio.

3.55 El metal niobio tiene una estructura cristalina BCC. Si el ángulo de difracción es de 75,99°(difracción de primer orden) para el conjunto de planos (211) cuando se emplea una radiación X monocromática de una longitud de onda de 0,1659 nm, calcular (a) la distancia interplanar de este conjunto de planos y (b) el radio atómico del átomo de niobio.

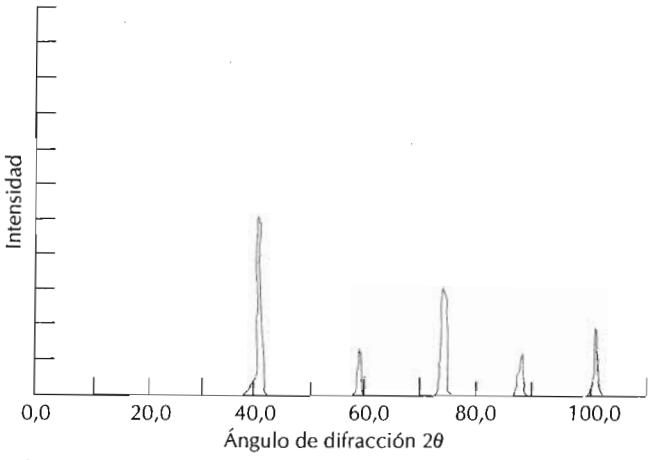


Figura 3.23 Espectro de difracción del tungsteno pulverizado. (Cortesía de Wesley L. Holman.)

3.56 Cuando una radiación monocromática de una longitud de onda de 0,1542 nm incide en el níquel FCC, ¿qué conjunto de planos cristalográficos hace aparecer los picos de primer orden con un ángulo de difracción de 44,53°?

3.57 La Figura 3.20 muestra un espectro de difracción de rayos x del plomo, utilizando radiación monocromática de longitud de onda de 0,1542 nm. Se han anotado los índices de cada pico. Calcular la distancia interplanar de cada conjunto de planos indexados. Determinar también el parámetro de red del Pb para cada pico.

3.58 Los índices de los picos del espectro de difracción de la Figura 3.20 cumplen las reglas de la difracción para FCC (p.ej. h, k y l deben ser todos pares o impares). Enumerar los índices h, k y l de los cuatro primeros picos de difracción para cristales BCC con $h + k + l$ par.

3.59 La Figua 3.23 muestra los cinco primeros picos del espectro de difracción de rayos X del tungsteno, que tiene estructura cristalina BCC. Se ha utilizado radiación monocromática con una longitud de onda de 0,1542 nm.

(a) Determinar los índices h, k y l de los picos.

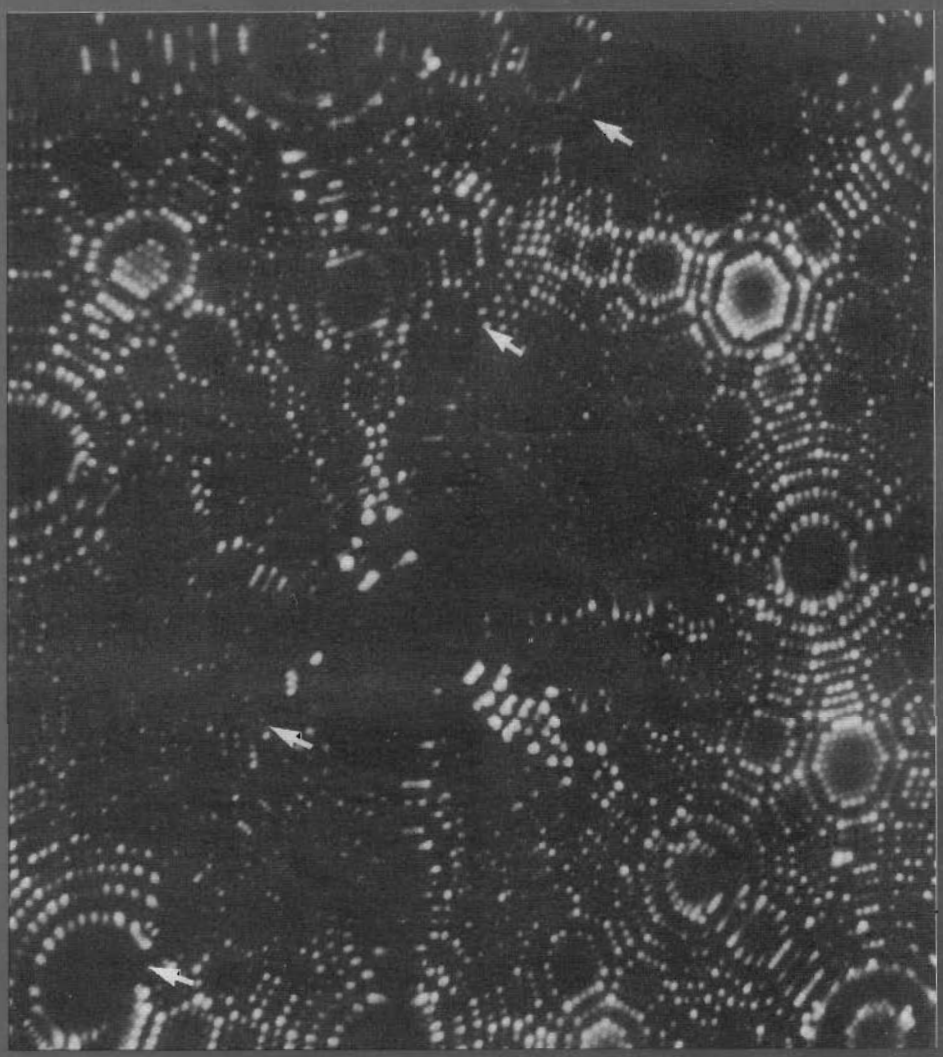
(b) Determinar la distancia interplanar para cada uno de los picos.

(c) Determinar el radio atómico del W para cada uno de los picos y comparar estos resultados con el valor de la Tabla 3.1.

3.60 Un material con enlace atómico predominantemente de naturaleza iónica, ¿es más o menos propicio que un material covalente a formar un sólido no cristalino después de la solidificación? ¿Por qué? (Ver Sección 2.6.)

4

IMPERFECCIONES EN SÓLIDOS



Mediante el microscopio de campo iónico se observa el extremo puntiagudo de una probeta de tungsteno. Este microscopio constituye una técnica sofisticada y fascinante que permite la observación de átomos individuales en un sólido, representados por las manchas blancas. La simetría y regularidad de la diposición de los átomos se evidencia por la colocación de las manchas en esta micrografía. La simetría se interrumpe a lo largo de un límite de grano, señalado mediante flechas. Aproximadamente × 3460 000. (Fotomicrografía cedida por J. J. Hren y R. W. Newman.)

4.1 INTRODUCCIÓN

Hasta aquí se ha supuesto tácitamente que los materiales cristalinos presentan, en todas partes, un ordenamiento perfecto de sus átomos. Sin embargo, un tal sólido ideal no existe: todos tienen gran número de defectos e imperfecciones de índole variada. De hecho, muchas de las propiedades de los materiales son muy sensibles al desvío de la perfección cristalina. Esta influencia no siempre es negativa, sino que algunas características específicas se consiguen deliberadamente introduciendo cantidades controladas de defectos particulares, lo que se detalla en los siguientes capítulos.

Un "defecto cristalino" es una irregularidad de red en la cual una o más de sus dimensiones son del orden de un diámetro atómico. La clasificación de las imperfecciones cristalinas se realiza frecuentemente según la geometría o las dimensiones del defecto. En este capítulo se tratan varios tipos diferentes de imperfecciones, entre los que se incluyen los defectos de punto (asociados con una o dos posiciones), los de línea (o de una dimensión) y los interfaciales, o de límite de grano, que tienen dos dimensiones. También se tratan las impurezas en los sólidos, ya que pueden existir átomos de impurezas como defectos puntuales. Finalmente se describen brevemente las técnicas de la observación microscópica de defectos y de estructura de materiales.

DEFECTOS DE PUNTO

4.2 VACANTES Y AUTOINTERSTICIALES

El más simple de los defectos puntuales es la **vacante**, o vacante de red, lugar normalmente ocupado por un átomo ahora ausente (Figura 4.1). Las vacantes se producen durante la solidificación y también como consecuencia de las vibraciones, que desplazan los átomos de sus posiciones reticulares normales.

En equilibrio, el número de vacante N_v de una cantidad determinada de material depende de la temperatura,

$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right) \tag{4.1}$$

En esta expresión, N es el número total de lugares ocupados por átomo, Q_v es la energía de activación (energía vibracional requerida para la formación de una vacante), T es la temperatura absoluta,[1] en grados kelvin y k es la **constante Boltzmann** o de los gases. El valor de k es $1{,}38 \times 10^{-23}$ J/átomos-K, o $8{,}62 \times 10^{-5}$ eV/átomo-K, dependiendo de las unidades de Q_v.[2] De este modo, el número de vacantes crece exponencialmente con la temperatura, según la Ecuación 4.1. En la mayoría de los metales, al llegar a la temperatura de fusión la fracción de vacantes N_v/N es del orden de 10^{-4}: hay una vacante por cada 10000 lugares ocupados. Otros parámetros del material

[1] La temperatura en kelvin (K) es igual a °C + 273.

[2] La constante de Boltzmann por mol de átomos se convierte en la constante de los gases R; en este caso, R = 8,31 J/mol-K o 1,987 cal/mol-K.

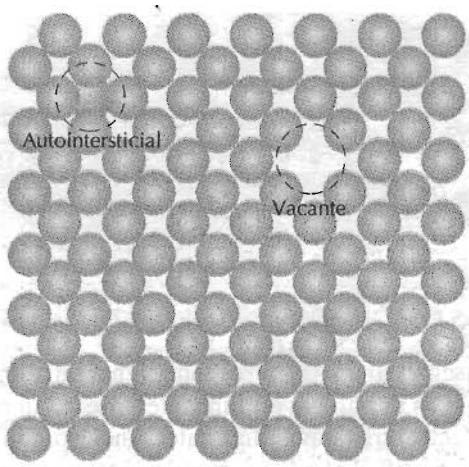


Figura 4.1 Representación bidimensional de una vacante y de un átomo en posición autointersticial. (Adaptada de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 77. Copyright 1964 John Wiley & Sons, Nueva York. Reproducida con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

tienen una dependencia exponencial con la temperatura parecida a la prevista por la Ecuación 4.1.

Un defecto **autointersticial** es un átomo de un cristal que se ha desplazado a un lugar intersticial, un espacio vacío pequeño que ordinariamente no está ocupado. Este tipo de defecto también está representado en la Figura 4.1. En los metales, los defectos autointersticiales introducen distensiones relativamente grandes en los alrededores de la red porque los átomos suelen ser mucho mayores que las posiciones intersticiales donde se sitúan. Por consiguiente, la formación de este defecto no es muy probable y existen en pequeñas concentraciones, significativamente menores que para las vacantes.

PROBLEMA RESUELTO 4.1

Calcular el número de vacantes por metro cúbico en el cobre en equilibrio a 1000°C. La energía de activación para la formación de vacantes es 0,9 eV/átomo; el peso atómico del cobre es 63,5 g/mol y la densidad, 8,4 g/cm^3.

SOLUCIÓN

Este problema se puede resolver utilizando la Ecuación 4.1. Sin embargo, primero se debe determinar el valor de N, el número de lugares atómicos por metro cúbico de cobre, a partir del peso A_{Cu}, su densidad ρ y el número de Avogadro N_A, según la siguiente relación

$$N = \frac{N_A \rho}{A_{Cu}}$$

$$= \frac{(6{,}023 \times 10^{23}\ \text{átomos/mol})\ (8{,}4\ \text{g/cm}^3)\ (10^6\ \text{cm}^3/\text{m}^3)}{63{,}5\ \text{g/mol}} \quad (4.2)$$

$$= 8{,}0 \times 10^{28}\ \text{átomos/m}^3$$

Así, el número de vacantes a 1000°C (1273 K) es igual a

$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right)$$

$$= (8{,}0 \times 10^{28}\ \text{átomos/m}^3) \exp\left[-\frac{(0{,}9\ \text{eV})}{(8{,}62 \times 10^{-5}\ \text{eV/K})\ (1273\ \text{K})}\right]$$

$$= 2{,}2 \times 10^{25}\ \text{vacantes/m}^3$$

4.3 IMPUREZAS EN SÓLIDOS

No es posible conseguir un metal puro, consistente en átomos exclusivamente de un solo tipo. Las impurezas extrañas siempre están presentes y a veces existen como defectos cristalinos puntuales. Incluso con técnicas relativamente sofisticadas es difícil afinar los metales de modo que su riqueza exceda del 99,9999%. En estas condiciones, un metro cúbico de material contiene del orden de 10^{22} a 10^{23} átomos de impurezas. La mayoría de los metales más familiares no son altamente puros, sino **aleaciones** en las cuales se añaden intencionadamente átomos extraños para conseguir un metal de características específicas. Corrientemente los metales se alean para conseguir resistencia mecánica y resistencia a la corrosión. Por ejemplo, la plata de ley contiene 92,5% de plata y 7,5% de cobre. En ambientes normales, la plata pura tiene elevada resistencia a la corrosión, pero es muy blanda. Aleando la plata con cobre se incrementa considerablemente la resistencia mecánica sin disminuir la resistencia a la corrosión.

Adicionando átomos de impurezas a un metal se forma una **disolución sólida** y/o una nueva *segunda fase*, dependiendo del tipo de impureza, de su concentración y de la temperatura de la aleación. La presente discusión se centra en la noción de disolución sólida; el tratamiento de la formación de una nueva fase se trata en el Capítulo 9.

Merecen mención varios términos relativos a impurezas y a disoluciones sólidas. Al hablar de aleaciones, se utilizan comúnmente, los términos **soluto** y **disolvente**. "Disolvente" representa el elemento o compuesto presente en mayor cuantía. "Soluto" se emplea para designar un elemento o compuesto presente en menor concentración.

4.3.1 Disoluciones sólidas

Una disolución sólida se forma cuando, al adicionar átomos de soluto a un material disolvente, la estructura cristalina se mantiene y no se forma ninguna otra nueva estructura. Quizá es útil hacer una analogía con la disolución líquida. Si dos líquidos solubles entre sí (tales como el alcohol y el agua) se mezclan, se produce una disolución líquida de composición homogénea en toda ella. Una disolución sólida también es composicionalmente homogénea; los átomos de impurezas se dispersan libre y uniformemente dentro del sólido.

En las disoluciones sólidas aparecen defectos puntuales, debido a las impurezas, de dos tipos: **sustitucionales** e **intersticiales**. En los sustitucionales, los átomos de impurezas o soluto reemplazan o sustituyen a los átomos del disolvente (Figura 4.2). Existen varias condiciones entre átomos de disolvente y de soluto que determinan el grado de solubilidad. Una condición es el factor tamaño: cantidades apreciables de soluto pueden acomodarse en

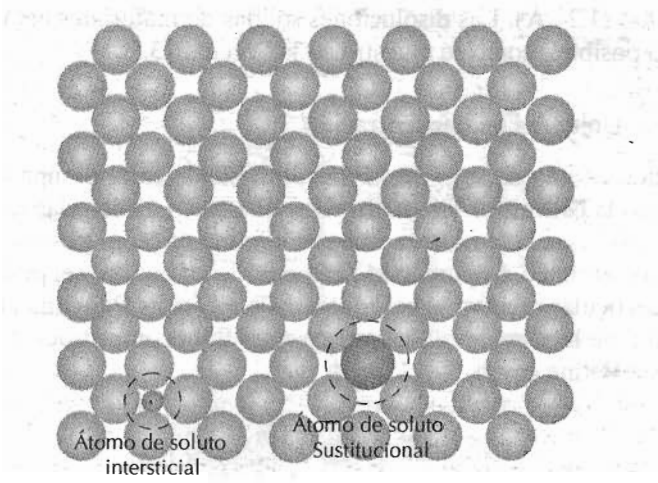


Figura 4.2 Representación esquemática bidimensional de átomos de soluto en posiciones sustitucional e intersticial. (Adaptada de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 77. Copyright 1964 John Wiley & Sons, Nueva York. Reproducida con permiso de John Wiley & Sons, Inc.).

un disolvente sólido sólo si la diferencia entre los radios atómicos de ambos tipos de átomos es menor del ±15%. En otros términos: si los átomos del soluto crean grandes distensiones en la red, aparece una nueva fase. Otra condición es el denominado factor electroquímico. Cuanto más electropositivo es un elemento y más electronegativo el otro, mayor es la probabilidad de que formen un compuesto intermetálico, o una disolución sólida sustitucional. Además, influye la valencia relativa de los dos tipos de átomos. En igualdad de condiciones, un metal de valencia mayor tiene más tendencia a solubilizar que un metal de valencia inferior. El requisito final para la completa solubilidad en estado sólido es que ambos tipos de elementos tengan la misma estructura cristalina.

Cobre y níquel constituyen un ejemplo de disolución sólida sustitucional. Ambos elementos tienen solubilidad mutua en todas las proporciones. Considerando las citadas reglas que gobiernan el grado de solubilidad, los radios atómicos para el cobre y el níquel son 0,128 y 0,125 nm (1,28 y 1,25 Å) respectivamente; sus electronegatividades son 1.9 y 1.8 (Figura 2.7); sus valencias más comunes son +1 para el cobre (aunque a veces puede ser +2) y +2 para el níquel. Finalmente, ambos tienen estructura cristalina FCC.

En las disoluciones sólidas intersticiales, los átomos de las impurezas llenan los vacíos o los intersticios atómicos del disolvente (ver Figura 4.2). Las posiciones intersticiales son relativamente pequeñas en los materiales metálicos que tienen factores de empaquetamiento relativamente elevados. Por consiguiente, los diámetros atómicos de las impurezas intersticiales deben ser considerablemente menores que los del disolvente. Normalmente, la concentración máxima de átomos de impurezas intersticiales es bajo (menor del 10%). A veces, átomos muy pequeños de impurezas exceden del número de lugares intersticiales, lo que provoca deformaciones de red en los átomos vecinos.

El carbono forma disoluciones intersticiales al adicionarse al hierro; la concentración máxima de carbono es de un 2%. El radio atómico de los átomos de carbono es mucho menor que el del hierro: 0,071 nm (0,71 Å) frente

a 0,124 nm (1,24 Å). Las disoluciones sólidas de materiales cerámicos también son posibles, como se muestra en la Sección 13.5.

4.3.2 Unidades de concentración

A menudo es necesario expresar la **composición** total de una aleación en función de la **concentración** de los componentes. Las dos vías convencionales para expresar la concentración son el porcentaje en peso (o masa) y el porcentaje atómico. El **porcentaje en peso** (% en peso) es el peso de un elemento particular relativo al peso total de la aleación. Para una aleación que sólo contiene hipotéticos átomos de A y de B, la concentración de A en % en peso se define como

$$C_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} \times 100 \tag{4.3}$$

donde m_A y m_B representan el peso (o masa) de los elementos A y B, respectivamente. La concentración de B se calcula de modo análogo.

El **porcentaje atómico** (% at.) es el número de moles de un elemento en relación al número total de moles de los elementos de la aleación. El número de moles de una masa determinada de un hipotético elemento D, N_m (D) se puede calcular de la siguiente manera:

$$N_m(\mathrm{D}) = \frac{m'_\mathrm{D}}{A_\mathrm{D}} \tag{4.4}$$

donde m'_D y A_D indican la masa (en gramos) y el peso atómico, respectivamente, del elemento D.

La concentración del elemento D, en términos de porcentaje atómico, de una aleación de átomos D y E, C'_D se define como

$$C'_\mathrm{D} = \frac{N_m(\mathrm{D})}{N_m(\mathrm{D}) + N_m(\mathrm{E})} \times 100 \tag{4.5}$$

De manera análoga se determina el porcentaje de E.

Los cálculos del porcentaje atómico también se pueden realizar en función del número de átomos en lugar del número de moles, ya que un mol de cualquier substancia contiene el mismo número de átomos.

IMPERFECCIONES

4.4 DISLOCACIONES. DEFECTOS LINEALES

Una *dislocación* es un defecto lineal o unidimensional en torno a algunos átomos desalineados. En la Figura 4.3 se ha represetado un tipo de dislocación: una porción extra de un plano de átomos, o semiplano, cuya arista termina dentro del cristal. Esta dislocación se denomina **dislocación de cuña o de arista**; es un defecto lineal centrado alrededor de la línea definida por el

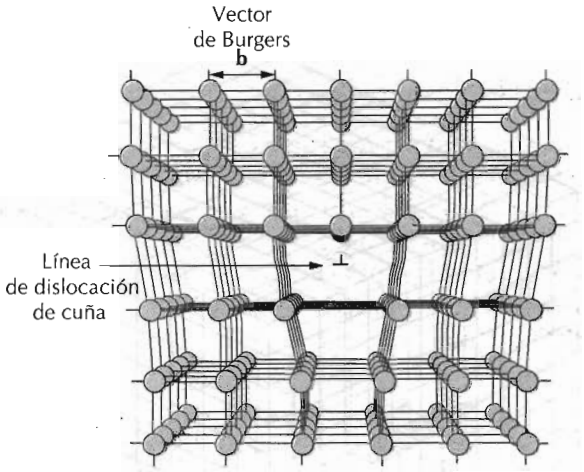


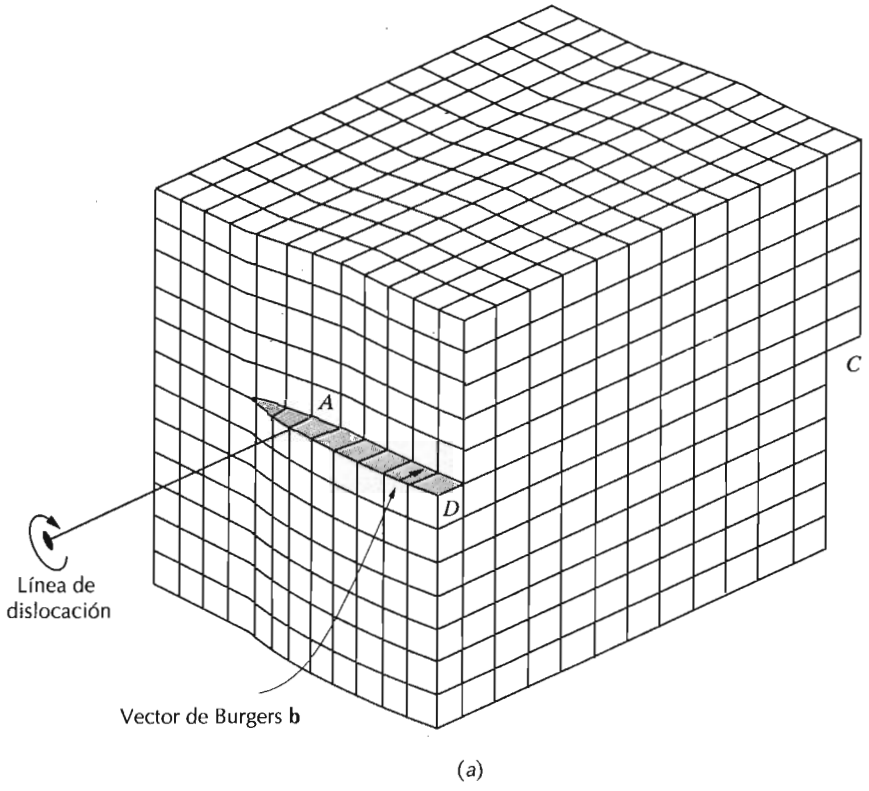
Figura 4.3 Posiciones atómicas a lo largo de una dislocación de cuña. El semiplano atómico extra se muestra en perspectiva. (Adaptado de A.G. Guy, *Essentials of Materials Science*, McGraw-Hill Book Company, Nueva York, 1976, p. 153.)

extremo del semiplano de átomos extra. A veces se denomina **dislocación de línea**. En la Figura 4.3, la dislocación de cuña es perpendicular al plano de la página. En la región afectada por la dislocación de línea existe una red localmente distorsionada. En la Figura 4.3, los átomos situados arriba de la dislocación de línea están comprimidos, mientras que los de abajo están sometidos a tracción; esto se refleja en la ligera curvatura de los planos verticales de átomos, que se doblan alrededor del semiplano extra. La magnitud de esta dislocación decrece con la distancia a la dislocación de cuña; en las posiciones más alejadas, la red cristalina es virtualmente perfecta. La dislocación en cuña de la Figura 4.3 está representada por el símbolo ⊥, que también indica la posición de la dislocación. Una dislocación de cuña también se puede formar mediante un semiplano de átomos extra situado en la parte inferior del cristal y se designa como ⊤.

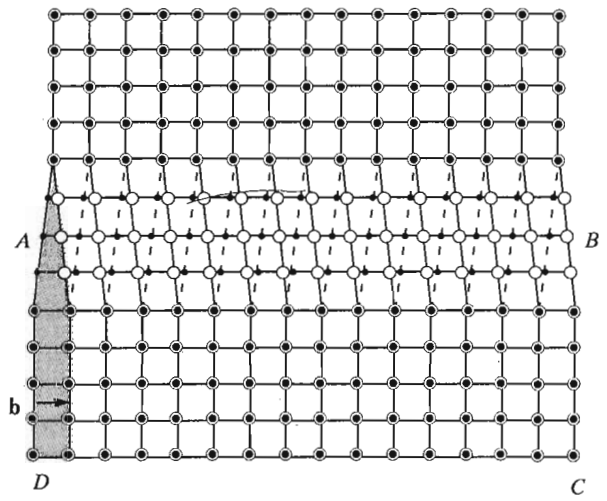
Otro tipo de dislocación, llamada **dislocación helicoidal**, se forma al aplicar un esfuerzo cizallante, como el mostrado en la Figura 4.4*a*: la parte superior de la región frontal del cristal desliza una unidad atómica a la derecha respecto a la parte inferior. La distorsión atómica asociada a una dislocación helicoidal también es lineal y situada a lo largo de la línea de la dislocación, línea AB en la Figura 4.4*b*. El adjetivo helicoidal deriva de la espiral o camino o rampa helicoidal que los planos atómicos trazan alrededor de la línea de dislocación. A veces se utiliza el símbolo ◯ para designar una dislocación helicoidal.

La mayoría de las dislocaciones que existen en materiales cristalinos no son propiamente ni de cuña ni de hélice, sino que presentan componentes de ambos tipos. Se denominan **dislocaciones mixtas**. En la Figura 4.5 se han esquematizado estos tres tipos de dislocaciones; la distorsión reticular producida lejos de las dos caras es mixta: tiene caracteres de cuña y de hélice.

La magnitud y la dirección de la distorsión reticular asociada a una dislocación se expresa en función del **vector de Burgers**, designado por **b**. Las Figuras 4.3 y 4.4 indican vectores de Burgers de cuña y de hélice, respectivamente. La naturaleza de una dislocación (p.ej. cuña, hélice o mixta) se define

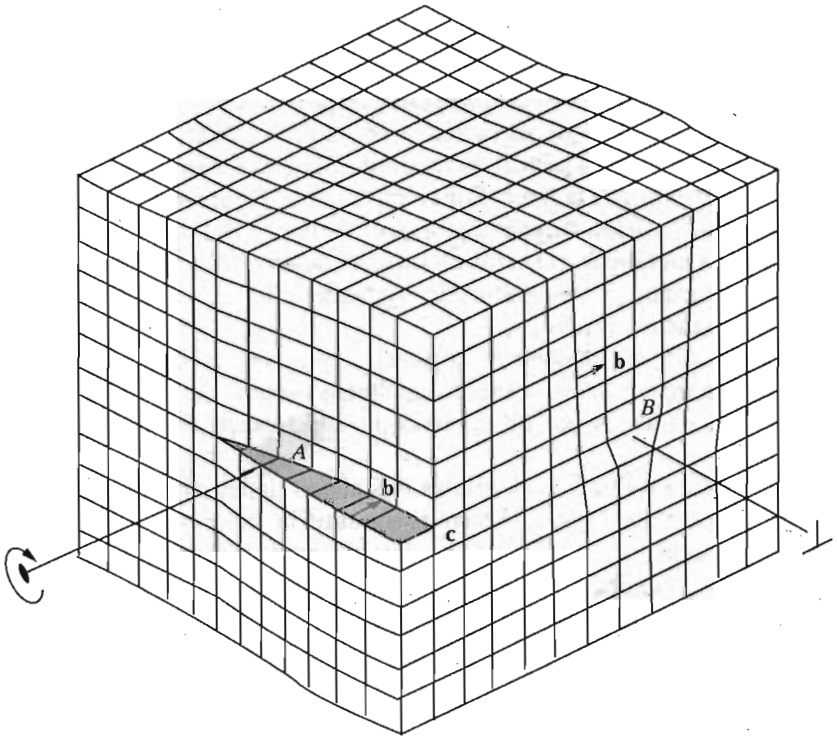


(*a*)

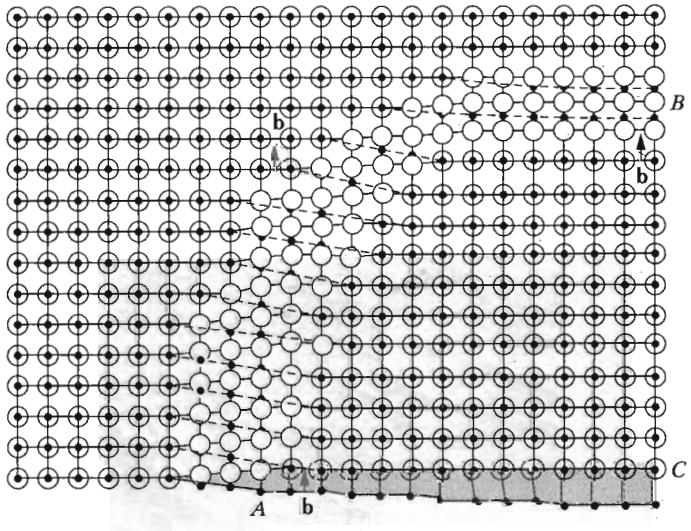


(*b*)

Figura 4.4 (*a*) Una dislocación helicoidal dentro de un cristal. (*b*) La dislocación helicoidal de (*a*) vista desde arriba. La línea de la dislocación se extiende a lo largo del segmento *AB*. Las posiciones atómicas del plano de deslizamiento se representan con círculos huecos, los círculos oscuros son posiciones atómicas situadas por debajo. (Figura (b) de W. T. Read, Jr., *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill Book Company, Nueva York, 1953.)



(*a*)



(*b*)

Figura 4.5 (*a*) Representación esquemática de una dislocación que tiene carácter de cuña, helicoidal y mixta. (*b*) Vista desde arriba, los círculos huecos denotan posiciones atómicas del plano de deslizamiento. Los círculos oscuros son posiciones atómicas situadas por debajo. En el punto *A* la dislocación es de cuña pura, mientras que en el punto *B* es helicoidal pura. En la región que une estos dos puntos mediante una curva, la dislocación es mixta. (Figura (*b*) de W.T. Read, Jr., *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill Book Company, Nueva York, 1953.)

por las orientaciones relativas de la línea de dislocación y por el vector de Burgers. En una dislocación de cuña son perpendiculares (Figura 4.3), mientras que para una dislocación helicoidal son paralelos (Figura 4.4); en una dislocación mixta no son ni perpendiculares ni paralelos. Además, aunque una dislocación cambie de dirección y de naturaleza dentro de un cristal (p.ej. de cuña a mixta y a hélice), el vector de Burgers será el mismo en todos los puntos a lo largo de la línea. Por ejemplo, en la Figura 4.5 todas las posiciones de la dislocación curvada tendrán el vector de Burgers mostrado. En los materiales metálicos, el vector de Burgers de una dislocación estará dirigido en la dirección cristalográfica de empaquetamiento y la magnitud será igual a la distancia interplanar.

Mediante la técnica del microscopio electrónico se pueden observar dislocaciones en materiales cristalinos. Las líneas oscuras de la Figura 4.6 son dislocaciones captadas por un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución.

Virtualmente todos los materiales cristalinos tienen alguna dislocación introducida durante la solidificación, durante la deformación plástica y como consecuencia de las tensiones térmicas resultantes del enfriamiento rápido. En el Capítulo 7 se discuten las dislocaciones implicadas en la deformación plástica de los materiales cristalinos.

4.5 DEFECTOS INTERFACIALES

Los defectos interfaciales son límites de grano que tienen dos direcciones y normalmente separan regiones del material que tienen diferentes estructura cristalina y/o orientación cristalográfica. Los defectos de superficie incluyen superficies externas, límites de grano, límites de macla, defectos de apilamiento y límites de fase.

Figura 4.6 Micrografía de una aleación de titanio, obtenida mediante un microscopio electrónico de transmisión. Las líneas oscuras que se ven en la micrografía son dislocaciones. ×51 450. (Cortesía de M. R. Plichta, Michigan Technological University.)

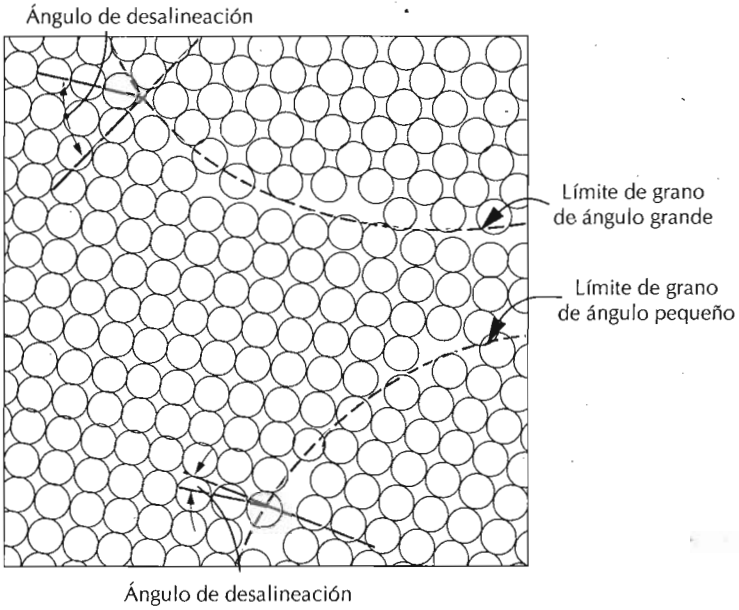


Figura 4.7 Esquema de límites de grano de ángulos pequeño y grande y posiciones atómicas adyacentes.

4.5.1 Superficies externas

La superficie externa constituye uno de los límites más evidentes, se considera una imperfección puesto que representa el límite de la estructura cristalina, donde termina. Los átomos superficiales no están enlazados con el máximo de vecinos más próximos y, por lo tanto, están en un estado energético superior que los átomos de las posiciones interiores. Los enlaces no realizados de estos átomos superficiales aumentan la energía superficial, expresada en unidades de energía por unidad de área (J/m^2 o erg/cm^3). Los materiales tienden a minimizar el área total de la superficie para disminuir esta energía. Por ejemplo, los líquidos adquieren la forma que tenga área mínima: las gotas adoptan la forma esférica. Desde luego, esto no es posible en los sólidos, que son mecánicamente rígidos.

4.5.2 Límites de grano

Otro defecto interfacial, el límite de grano, se introdujo en la Sección 3.13 como el límite que separa dos pequeños granos o cristales que tienen diferentes orientaciones cristalográficas en materiales policristalinos. En la Figura 4.7 se ha esquematizado un límite de grano desde una perspectiva atómica. En la región límite, que en realidad tiene probablemente varias distancias atómicas de ancho, hay un cierto desalineamiento en la transición desde la orientación cristalina de un grano a la del grano vecino.

Son posibles varios grados de desalineamiento cristalográfico entre granos vecinos (Figura 4.7). Cuando la diferencia de orientaciones es pequeña, del orden de unos pocos grados, se denomina *límite de grano de ángulo pequeño*. Estos límites se pueden describir en términos de formación de dislocaciones. Un límite de grano de ángulo pequeño se genera al alinearse

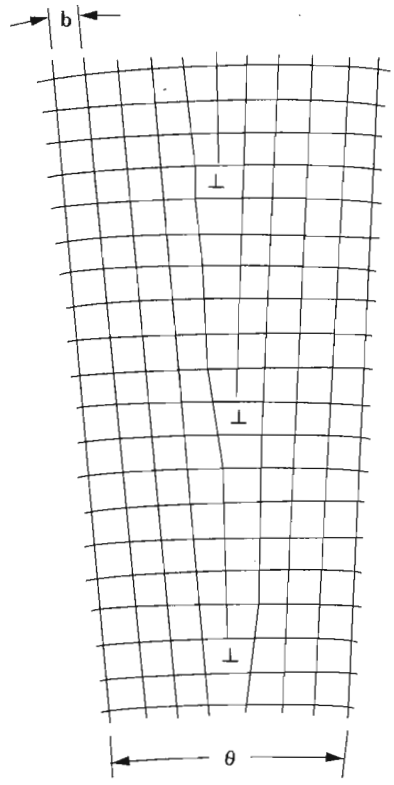


Figura 4.8 Al alinearse varias dislocaciones de cuña se genera un límite de grano de ángulo pequeño (límite de inclinación) que tiene un ángulo de desorientación θ.

dislocaciones de cuña según indica la Figura 4.8. Este tipo de defecto se denomina *límite de inclinación*; el ángulo de desorientación, θ, también se indica en la figura. Límites de grano de ángulo pequeño *torsionados* se generan al formarse dislocaciones helicoidales. Frecuentemente se denominan *subgranos* a las regiones de material separadas por límites de grano de ángulo pequeño.

A lo largo de un límite de grano, no todos los átomos están enlazados con otros átomos y, por lo tanto, existe una energía de límite de grano o interfacial similar a la energía superficial, descrita anteriormente. La magnitud de esta energía es función del grado de desorientación, siendo mayor cuanto más elevado es el ángulo del límite. Los límites de grano son, químicamente, más reactivos que los propios granos como consecuencia de la energía de este límite. Además, los átomos de impurezas se segregan preferentemente a lo largo de los límites de grano debido a su superior estado energético. La energía interfacial total es menor en materiales con grandes granos que con pequeños granos, ya que el área total de límite de grano es menor. A elevada temperatura los granos crecen para disminuir la energía de límite de grano total, un fenómeno explicado en la Sección 7.13.

A pesar de esta disposición desordenada de los átomos y de la ausencia de enlace completo a lo largo de los límites de grano, un material policristalino es muy resistente; existen fuerzas cohesivas dentro y a través de los límites. Incluso la densidad de una muestra policristalina es virtualmente idéntica a la de un monocristal del mismo material.

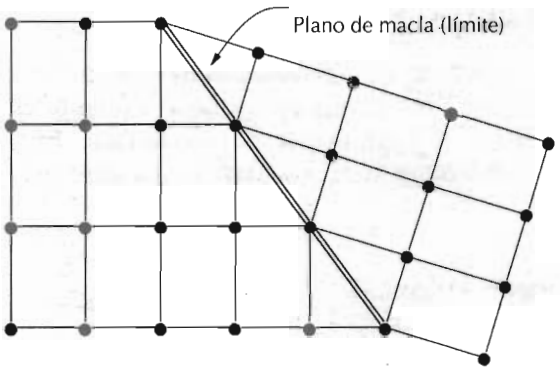


Figura 4.9 Representación esquemática mostrando el plano o límite de macla y la posición de los átomos vecinos (círculos oscuros).

4.5.3 Límites de macla

Un *límite de macla* es un tipo especial de límite de grano através del cual existe una simetría de red especular; esto es, los átomos de un lado del límite son como imágenes especulares de los átomos del otro lado (Figura 4.9). La región de material entre estos límites se denomina *macla*. Las maclas se generan por desplazamientos atómicos producidos al aplicar fuerzas mecánicas cizallantes (maclas mecánicas) y también durante tratamientos térmicos de recocido posteriores a la deformación (maclas de recocido). El maclaje ocurre en un plano cristalográfico definido y en una dirección específica, ambos dependen de la estructura cristalina. Las maclas de recocido son propias de las estructuras cristalinas FCC, mientras que las maclas mecánicas se observan en metales BCC y HC. El significado de las maclas mecánicas en los procesos de deformación se discute en la Sección 7.7. Maclas de recocido se pueden observar en las fotomicrografías de las probetas de latón policristalino mostradas en la Figura 4.11*c* y en la lámina en color 6. Las maclas correspondientes a estas regiones tienen trazos relativamente rectos y paralelos y un contraste visual diferente de las regiones no macladas. Una explicación de esta variedad de contrastes texturales que se observa en estas fotomicrografías se da en la Sección 4.9.

4.5.4 Otros de defectos interfaciales

Otros defectos interfaciales son los fallos de apilamiento, límites de fase y paredes de dominios ferromagnéticos. Los defectos de apilamiento en FCC aparecen cuando se interrumpe la secuencia *ABCABCABC*... de apilamiento de planos de átomos compactos (Sección 3.11). Los límites de fase aparecen en materiales polifásicos (Sección 9.3) donde aparece un cambio radical en las características físicas y/o químicas. En los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos, los límites que separan regiones que tienen diferentes direcciones de magnetización se denominan paredes de dominio y se discuten en la Sección 21.7.

Cada uno de los defectos discutidos lleva asociada energía interfacial, cuya magnitud depende del tipo de límite y varía de un material a otro. Generalmente la energía interfacial es mayor para una superficie externa y menor para paredes de dominio.

4.6 DEFECTOS DE VOLUMEN

En todos los materiales sólidos existen otros defectos mayores que los descritos. Son los poros, grietas, inclusiones extrañas y otras fases. Normalmente se introducen durante las etapas de fabricación. En los siguientes capítulos se discuten algunos de estos defectos y su efecto en las propiedades de los materiales.

4.7 VIBRACIONES ATÓMICAS

En los materiales sólidos cada átomo vibra muy rápidamente alrededor de su posición reticular dentro del cristal. En cierto sentido estas vibraciones se consideran defectos o imperfecciones. En un momento determinado todos los átomos no vibran con la misma frecuencia y amplitud, ni con la misma energía. A una temperatura determinada existe una distribución de energías para los átomos constituyentes en torno a una energía media. La energía de vibración de un átomo específico también varía libremente con el tiempo. Al aumentar la temperatura, la energía media se incrementa y la temperatura del sólido es realmente una medida del promedio de la actividad vibracional de átomos y moléculas. A temperatura ambiente, la frecuencia vibracional típica es del orden de 10^{13} vibraciones por segundo, mientras la amplitud es de unos pocos miles de nanómetros.

Muchas propiedades de los sólidos corresponden a manifestaciones de su movilidad vibracional atómica. Por ejemplo, la fusión ocurre cuando las vibraciones son tan vigorosas que logran romper gran número de enlaces atómicos. Una discusión más detallada de las vibraciones atómicas y su influencia en las propiedades de los materiales se presentan en el Capítulo 20.

OBSERVACIÓN MICROSCÓPICA

4.8 GENERAL

A veces conviene examinar los elementos estructurales y defectos que modifican las propiedades de los materiales. La importancia de realizar estas investigaciones radica, en primer lugar, en asegurar la idónea comprensión de la asociación entre propiedades y estructura (y defectos) y, en segundo lugar, en predecir las propiedades de los materiales una vez establecidas estas relaciones. Seguidamente se discuten varias técnicas utilizadas en estas investigaciones.

Algunos elementos estructurales son de dimensiones *macroscópicas* y se observan a simple vista. Por ejemplo, la forma y el tamaño o radio medio de los granos de una muestra policristalina son importantes elementos estructurales. Corrientemente se aprecian granos macroscópicos en cubos para basura y postes de luz de aluminio. En la superficie de un lingote de plomo seccionado (Figura 4.10) se visualizan granos relativamente grandes con diferentes texturas. Sin embargo, en la mayoría de los materiales, los granos constituyentes son de dimensiones *microscópicas*, con diámetros del orden

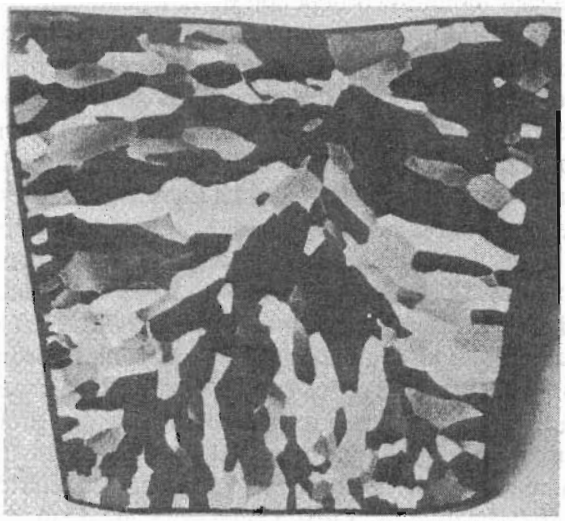


Figura 4.10 Lingote de plomo policristalino de elevada pureza, cuyos cristales individuales se pueden distinguir. ×0,7. (Reproducido con autorización de Metals Handbook, vol. 9, *Metallography and Microstructures*, edición 9ª, American Society for Materials, Materials Park, OH, 1985).

de micrómetros, [1] y sus detalles se deben investigar mediante algún tipo de microscopio. Tamaño y forma de los granos sólo son dos características de la **microestructura**. Estas y otras características microestructurales se discuten en los capítulos siguientes.

4.9 MICROSCOPIA

En **microscopia** normalmente se utilizan el microscopio óptico y el electrónico. Estos instrumentos contribuyen a la investigación de las características microestructurales de todo tipo de materiales. La mayoría de estas técnicas llevan acoplado un equipo fotográfico; la fotografía que recoge la imagen microscópica se denomina **fotomicrografía**.

4.9.1 Microscopia óptica

Con el microscopio óptico se utiliza la luz para estudiar la microestructura; sistemas ópticos y de iluminación son los principales elementos. En aquellos materiales que son opacos a la luz visible (todos los metales y muchos cerámicos y polímeros) sólo la superficie es susceptible de ser observada, y la luz del microscopio se debe usar en reflexión. Las distintas regiones de la microestructura originan diferencias en la reflexión y éstas producen contrastes en la imagen. Esta investigación se suele denominar *metalográfica*, ya que los metales fueron los primeros en ser examinados con esta técnica.

Para revelar los detalles importantes de la microestructura es necesario, generalmente, preparar cuidadosamente las superficies. La superficie debe desbastarse y pulirse hasta que quede como un espejo. Esta condición se consigue utilizando papeles abrasivos y polvos cada vez más finos. Se revela la microestructura tratando la superficie con un reactivo químico apropiado en un procedimiento denominado *ataque*. La reactividad química de los gra-

[1] Un micrómetro (μm) es 10^{-6} m.

nos de un material monofásico depende de la orientación cristalográfica. Por consiguiente, en una probeta policristalina, las características del ataque varían de un grano a otro. La Figura 4.11*b* muestra cómo se refleja la luz que incide perpendicularmente sobre tres superficies de granos atacados y con diferentes orientaciones cristalográficas. La Figura 4.11*a* describe la estructura superficial al ser observada con el microscopio; el brillo de cada grano depende de sus propiedades de reflexión. La Figura 4.11*c* muestra una fotomicrografía de una probeta policristalina que presenta estas propiedades.

A lo largo de los límites de grano se forman pequeños surcos como consecuencia del ataque. Los átomos situados a lo largo de los límites de grano son más reactivos y se disuelven con mayor velocidad que los granos. Estos surcos se hacen visibles en la observación microscópica porque reflejan la luz según un ángulo distinto al de los granos; este efecto se muestra en la Figura 4.12*a*. La Figura 4.12*b* es una fotomicrografía de una probeta policristalina cuyos surcos de los límites de grano se evidencian como líneas oscuras.

Para el examen de la microestructura de una aleación bifásica, se elige un reactivo que produzca diferentes texturas en cada fase de modo que se puedan distinguir ambas fases con facilidad.

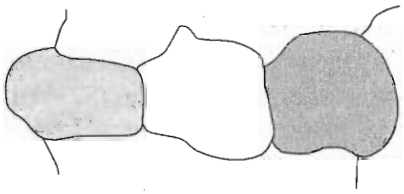
4.9.2 Microscopia electrónica

El límite de aumentos del microscopio óptico es de aproximadamente 2000 diámetros. Algunos elementos estructurales son demasiado finos o pequeños para su observación mediante microscopia óptica. En estas circunstancias se utiliza el microscopio electrónico, capaz de conseguir muchos más aumentos.

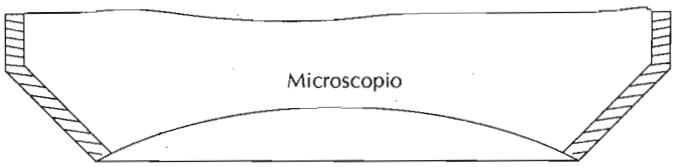
La imagen de la estructura investigada se genera utilizando haces de electrones en lugar de radiación lumínica. De acuerdo con la mecánica cuántica, un electrón de elevada velocidad actúa como una onda, con una longitud de onda inversamente proporcional a su velocidad. Los electrones, acelerados mediante altos voltajes, pueden conseguir longitudes de onda del orden de 0,003 nm (3 pm). Estos microscopios tienen grandes aumentos y elevado poder resolutivo como consecuencia de la corta longitud de onda del haz de electrones. Lentes magnéticas focalizan el haz de electrones y forman la imagen. La geometría de los componentes del microscopio es, esencialmente, igual que la del óptico. Existe la microscopia electrónica de transmisión y de reflexión.

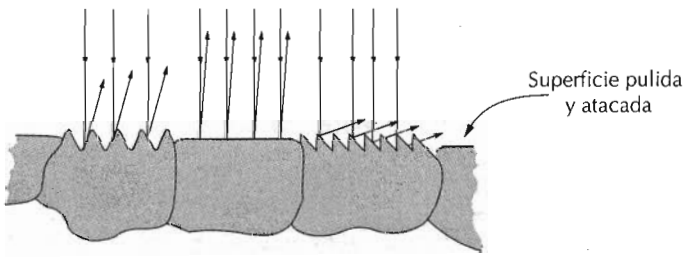
Microscopia electrónica de transmisión. La imagen formada en un **microscopio electrónico de transmisión (TEM)** está formada por un haz de electrones que atraviesa una probeta. Se observan detalles de la microestructura interna; los contrastes de la imagen se consiguen por diferencias del haz difractado o dispersado por varios elementos de la microestructura o defecto. Teniendo en cuenta que los materiales sólidos absorben los haces de electrones, la probeta se debe preparar de forma muy delgada para asegurar, así, la transmisión del haz incidente a través de ella. El haz transmitido se proyecta en una pantalla fluorescente o película fotográfica a fin de conseguir la imagen. Con el microscopio de transmisión, frecuentemente utilizado para el estudio de las dislocaciones, se logran aproximadamente 1 000 000 de aumentos.

Microscopia electrónica de barrido. El **microscopio electrónico de barrido (SEM)** es una reciente innovación llamada a ser herramienta de investiga-

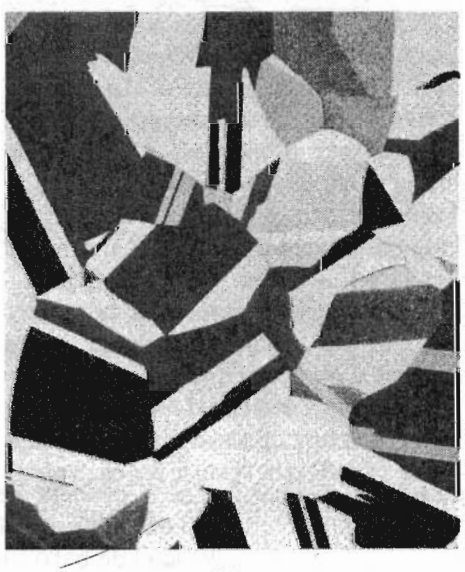


(*a*)



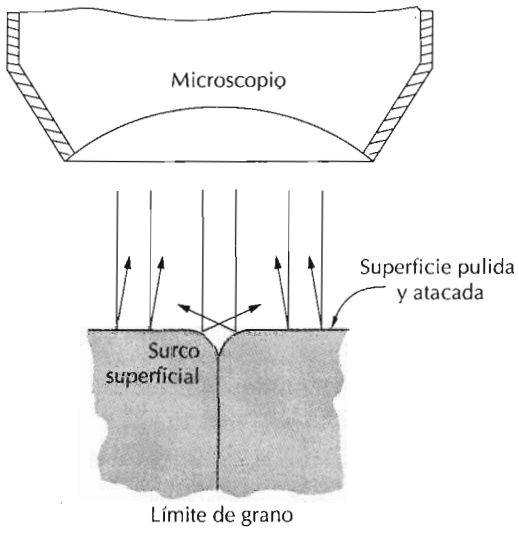


(*b*)

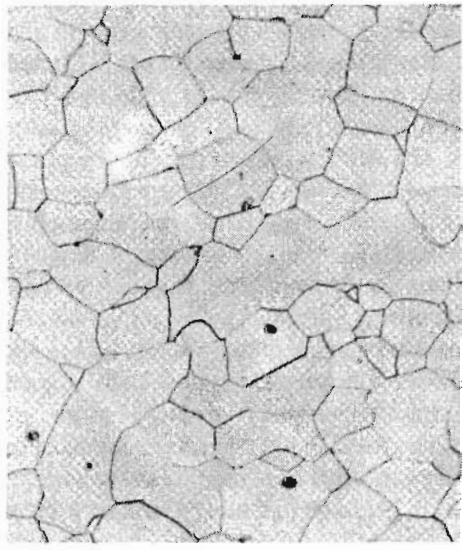


(*c*)

Figura 4.11 (*a*) Aspecto que ofrecen, al ser observados mediante microscopio óptico, los granos pulidos y atacados. (*b*) Sección transversal de estos granos mostrando la variación del ataque y de la textura superficial como consecuencia de las diferentes orientaciones cristalográficas. (*c*) Fotomicrografía de una probeta de latón policristalino. × 60. (Fotomicrografía cortesía de J. E. Burke, General Electric Co.)



(*a*)



(*b*)

Figura 4.12 (*a*) Sección de un límite de grano y el surco superficial producido por ataque; se muestran las características de la luz reflejada en la vecindad del surco. (*b*) Fotomicrografía de la superficie, pulida y atacada, de una probeta policristalina de una aleación de hierro-cromo, cuyos límites de grano aparecen oscuros. ×100. (Fotomicrografía cortesía de L. C. Smith y C. Brady, the National Bureau of Standards, Washington, DC.)

ción extremadamente útil. La superficie de la probeta a examinar se barre con un haz de electrones y el haz reflejado de electrones ("back-scattered") se recoge y se muestra con la misma velocidad de barrido en un tubo de rayos catódicos (una pantalla similar a la TV). La imagen que aparece en la pantalla, que puede fotografiarse, representa las características de la probeta. La superficie debe ser eléctricamente conductora, independientemente de que esté o no pulida y atacada. Son posibles aumentos de 10 a 50 000 diámetros, con gran profundidad de campo. Equipado con accesorios, consigue el análisis químico elemental cualitativo y semicuantitativo de áreas superficiales muy localizadas.

El examen microscópico constituye una herramienta extremadamente útil para el estudio y la caracterización de materiales. Los capítulos siguientes ponen en evidencia la relación entre microestructura y propiedades. Del examen de la microestructura se determina la fractura mecánica, se prevén las propiedades mecánicas de las aleaciones, el correcto o anómalo tratamiento térmico y el diseño de aleaciones con nuevas combinaciones de propiedades.

4.10 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE GRANO

Al considerar las propiedades de un material policristalino generalmente se determina el **tamaño de grano**. En este sentido existen técnicas que especifican el tamaño de grano en función del promedio del volumen de grano, del diámetro o del área. Se puede calcular el tamaño de grano utilizando el método de intersección, descrito seguidamente. En varias fotomicrografías que muestran la estructura granular, se trazan líneas rectas de la misma longitud. Se cuentan los granos cortados por cada uno de los segmentos; se divide la longitud de la línea por el número medio de granos cortados por cada segmento. El diámetro medio de grano se obtiene dividiendo este resultado por los aumentos lineales de las fotomicrografías.

Probablemente el método más utilizado es el desarrollado por la American Society for Testing and Materials (ASTM). ASTM tiene preparadas 10 cartas normalizadas, con granos de diferente tamaño medio de grano. Se ha asignado un índice a cada una de estas cartas, del 1 al 10, denominado *índice de tamaño de grano*; el mayor índice tiene el menor tamaño de grano. Las probetas se deben preparar cuidadosamente para revelar la estructura granular, que se fotografía a 100 aumentos. El tamaño de grano se asigna por comparación con el índice del tamaño de grano de la carta más parecida a la fotomicrografiada. Así, una relativamente sencilla y cómoda determinación visual basta para asignar el tamaño de grano. El índice del tamaño de grano se utiliza profusamente en siderurgia.

La asignación del índice del tamaño de grano mediante las diferentes cartas se realiza como sigue. El índice del tamaño de grano se designa por n y el número medio de granos por pulgada cuadrada a 100 aumentos por N. Ambos parámetros están relacionados por la siguiente expresión:

$$N = 2^{n-1} \tag{4.6}$$

RESUMEN

Todos los materiales sólidos contienen gran cantidad de imperfecciones o desviaciones de la perfección cristalina. Los diferentes tipos de imperfecciones se clasifican basándose en su geometría y tamaño. Las vacantes (lugares reticulares vacíos), los autointersticiales (átomos de disolvente que ocupan posiciones intersticiales) y átomos de impurezas constituyen defectos de puntos, tanto si implican una o dos posiciones atómicas.

Se forma una disolución sólida cuando, al adicionar átomos a un sólido, se mantiene la estructura cristalina original y no se genera una nueva fase. En las disoluciones sólidas sustitucionales, los átomos del soluto substituyen a átomos del disolvente y sólo se aprecia considerable solubilidad si ambos

tipos de átomos tienen radios atómicos y electronegatividades similares y si ambos elementos tienen la misma estructura cristalina y la misma valencia. Las disoluciones sólidas intersticiales se producen con átomos de soluto relativamente pequeños, que ocupan posiciones intersticiales entre los átomos del disolvente.

La composición de una aleación se puede expresar en porcentaje en peso o porcentaje atómico. El cálculo del porcentaje en peso (o masa) se realiza indicando el peso de cada constituyente de la aleación relativo al peso total de la aleación. Los porcentajes atómicos se calculan en función del número de moles de cada constituyente relativo al total de moles de todos los elementos de la aleación.

Las dislocaciones son defectos cristalinos unidireccionales y son de dos tipos: de cuña y de hélice. Una dislocación de cuña puede ser considerada como la distorsión reticular existente a lo largo del extremo del semiplano atómico extra; una helicoidal, por una rampa plana en espiral. Existen dislocaciones mixtas constituidas tanto por dislocaciones de cuña como de hélice. La magnitud y la dirección de la distorsión de red asociada a una dislocación se expresan mediante vectores de Burgers. Las orientaciones relativas entre el vector de Burgers y la línea de dislocación son: 1) en las de cuña, perpendicular; 2) en las helicoidales, paralelas; y 3) en las mixtas ni perpendiculares ni paralelas.

Otras imperfecciones son los defectos interfaciales [superficies externas, límites de grano (de ángulo grande y pequeño), límites de macla, etc.], los defectos de volumen (grietas, poros, etc.) y las vibraciones atómicas. Cada uno de estos tipos de imperfecciones repercute en las propiedades del material.

La mayoría de los defectos y de los elementos estructurales más importantes de los materiales son de dimensiones microscópicas y su observación sólo es posible con la ayuda del microscopio. Se utilizan microscopios ópticos y electrónicos, generalmente equipados con aparatos fotográficos. El microscopio electrónico puede ser de transmisión o de reflexión. La naturaleza de la muestra y el elemento estructural o del defecto a examinar determinan el tipo de microscopio a utilizar.

El tamaño de grano de los materiales policristalinos frecuentemente se determina utilizando técnicas fotomicrográficas. Los dos procedimientos son el método de intersección y la comparación con cortes normalizados.

TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES

Aleación
Autointersticial
Composición
Concentración
Constante de Boltzmann
Defecto de punto
Dislocación de arista
Dislocación helicoidal
Dislocación mixta
Dislocación sólida
Dislocación sólida intersticial
Dislocación sólida sustitucional
Disolvente
Energía de activación
Fotomicrografía
Imperfección
Línea de dislocación
Microscopia
Microscopio electrónico de barrido (SEM)
Microscopio electrónico de transmisión (TEM)
Microestructura
Porcentaje atómico
Porcentaje en peso
Soluto
Tamaño de grano
Vacantes
Vector de Burgers
Vibración atómica

BIBLIOGRAFÍA

KELH, G. L., *Principles of Metallographic Laboratory Practice*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1949.

MOFFATT, W. G. W. PEARSALL, and J. WULFF, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 1, *Structure*, John Wiley & Sons, New York, 1964.

PHILLIPS, V. A., *Modern Metallographic Techniques and Their Applications*, Wiley-Interscience, New York, 1971.

VAN BUEREN, H. G., *Imperfections in Crystals*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (Wiley-Interscience, New York), 1960.

VANDER VOORT, G. F., *Metallography, Principles and Practice*, McGraw-Hill Book Co., New York 1984.

PROBLEMAS Y CUESTIONES

4.1 Calcular la fracción de lugares atómico vacantes que tiene el cobre a su temperatura de fusión de 1084°C (1357K). Suponer una energía de activación de 0,90 eV/átomo.

4.2 Calcular el número de vacantes por metro cúbico para el oro a 900°C. La energía de activación para la formación de vacantes es de 0,98 eV/átomo. Además, la densidad y el peso atómico del Au son 19,32 g/cm^3 y 196,9 g/mol, respectivamente.

4.3 Calcular la energía de activación para la formación de vacantes en el aluminio, sabiendo que el número de vacantes en equilibrio a 500°C (773 K) es de $7{,}57 \times 10^{23}$ m^{-3}. El peso atómico y la densidad (a 500°C) del aluminio son 26,98 g/mol y 2,62 g/cm^3, respectivamente.

4.4 En la siguiente tabla se dan el radio atómico, la estructura cristalina, la electronegatividad y la valencia más común de varios elementos. Para los no metálicos sólo se ha indicado el radio atómico.

Indicar cuáles de estos elementos pueden formar con el níquel:

(a) Una disolución sólida sustitucional con solubilidad total.

(b) Una disolución sólida sustitucional con solubilidad parcial.

(c) Una disolución sólida intersticial.

Elemento	*Radio atómico (nm)*	*Estructura cristalina*	*Electronegatividad*	*Valencia*
Ni	0,1246	FCC	1,8	2+
C	0,071			
H	0,046			
O	0,060			
Ag	0,1445	FCC	1,9	1+
Al	0,1431	FCC	1,5	3+
Co	0,1253	HC	1,8	2+
Cr	0,1249	BCC	1,6	3+
Fe	0,1241	BCC	1,8	2+
Pt	0,1387	FCC	2,2	2+
Zn	0,1332	HC	1,6	2+

4.5 Para la estructura cristalina FCC, los lugares intersticiales que pueden ocupar los átomos de soluto están situados en el centro de las aristas de las celdillas unidad. Calcular el radio r de un átomo de soluto que pueda colocarse en uno de estos lugares en función del radio R del átomo del disolvente. Consultar la Sección 3.4.

4.6 Calcular la composición en porcentaje en peso de una aleación que contiene 218,0 kg de titanio, 14,6 kg de aluminio y 9,7 kg de vanadio.

4.7 ¿Cuál es la composición, en porcentaje atómico, de una aleación que contiene 98 g de estaño y 65 g de plomo?

4.8 ¿Cuál es la composición, en porcentaje atómico, de una aleación que contiene 99,7 lb_m de cobre, 102 lb_m de zinc y 2,1 lb_m de plomo?

4.9 ¿Cuál es la composición, en porcentaje atómico, de una aleación que contiene 97 % de Fe y 3 % de Si en peso?

4.10 Convertir la composición del Problema 4.8 pasando el porcentaje atómico a porcentaje en peso.

4.11 Calcular el número de átomos por metro cúbico del plomo.

4.12 El carburo de silicio, SiC, tiene una densidad de 3,22 g/cm^3. ¿Cuántos átomos de Si y C hay en 1,0 cm^3 de SiC?

4.13 El níquel forma una disolución sólida sustitucional con el cobre. Calcular el número de átomos de níquel por centímetro cúbico en una aleación cobre-níquel, que contiene 1,0 % Ni y 99,0 % Cu en peso. Las densidades del níquel y del cobre puros son de 8,90 y 8,93 g/cm^3, respectivamente.

4.14 El zinc forma una disolución sólida sustitucional con el cobre. Calcular el porcentaje en peso de zinc que debe añadirse al cobre para conseguir una aleación que contenga $1{,}75 \times 10^{21}$ átomos de Zn por centímetro cúbico. Las densidades del zinc y del cobre puros son de 7,13 y 8,93 g/cm^3, respectivamente.

4.15 Calcular el número de átomos de que hay en 1 m^3 de una aleación cobre-zinc, que contiene 1,0 % Zn y 99,0 % Cu en peso.

4.16 Citar las orientaciones relativas entre el vector de Burgers y la línea de dislocación para las dislocaciones de arista, helicoidal y mixta.

4.17 Para las estructuras cristalinas FCC y BCC, el vector de Burgers **b** se puede expresar como

$$\mathbf{b} = \frac{a}{2}[hkl]$$

donde a es la longitud de la arista de la celdilla unidad y $[hkl]$ es la dirección cristalográfica de mayor densidad atómica lineal.

(a) ¿Cuáles son las representaciones del vector de Burgers en las estructuras cristalinas FCC, BCC y cúbica simple? Ver Problemas 3.43 y 3.44 del final del Capítulo 3.

(b) Si la magnitud del vector de Burgers $|\mathbf{b}|$ es

$$|\mathbf{b}| = \frac{a}{2}(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

determinar el valor de $|\mathbf{b}|$ para el cobre y el hierro. Se puede consultar la Tabla 3.1.

4.18 (a) La energía superficial de un monocristal depende de la orientación cristalográfica con respecto a la superficie. Justificarlo. (b) Un cristal FCC, como el aluminio, ¿tiene mayor energía en el plano (100) o en el (111)? ¿Por qué?

4.19 (a) En un material determinado, ¿la energía superficial es mayor, igual o menor que la energía de límite de grano? ¿Por qué? (b) La energía de un límite de grano de ángulo pequeño es menor que la de un límite de grano de ángulo grande. ¿Por qué?

4.20 (a) Describir brevemente una macla y un límite de macla. (b) Citar la diferencia entre maclas mecánicas y de recocido.

4.21 Citar el tipo de defecto planar que existe en cada una de las siguientes secuencias de apilamiento en metales FCC:

(a)... *ABCABCBACBA*...

(b)... *ABCABCBCABC*...

Copiar las secuencias de apilamiento e indicar las posiciones de los defectos planares mediante asteriscos a lo largo de una línea vertical

4.22 Determinar el tamaño medio de grano, en milímetros, de las probetas, cuyas microestructuras se reproducen en la Figura 4.12*b*. Suponer que está aumentada × 100 y utilizar al menos siete segmentos de recta.

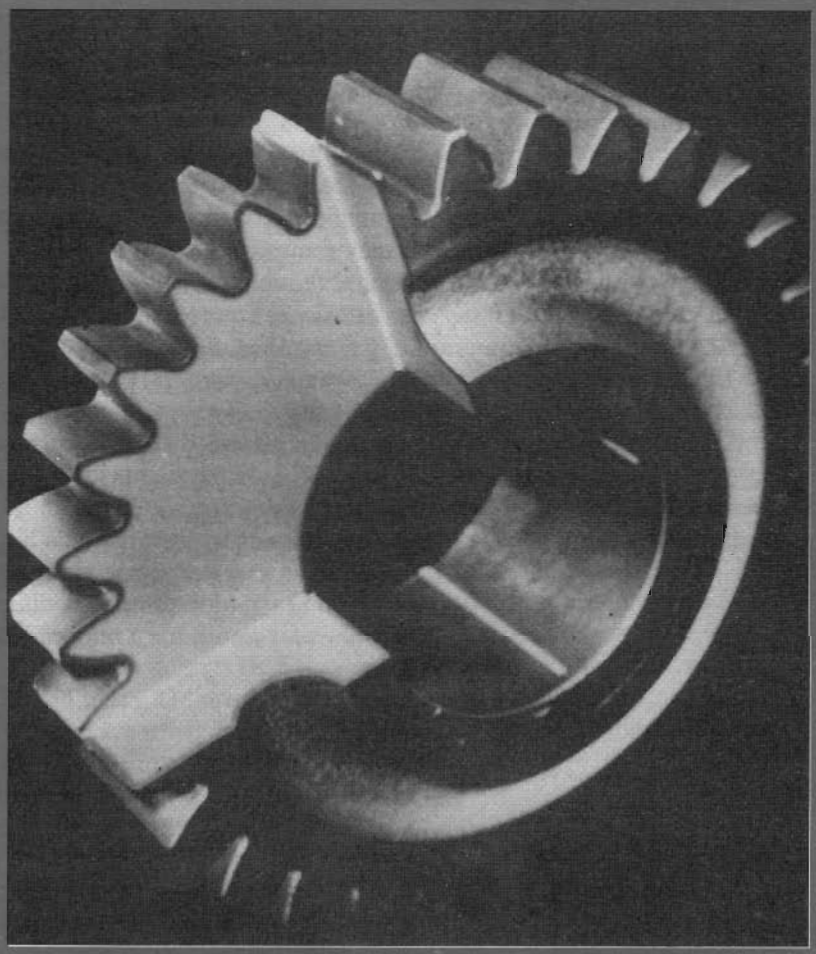
4.23 Determinar el tamaño medio de grano, en milímetros, de las probetas cuyas microestructuras se reproducen en la Figura 9.21*a*. Emplear al menos siete segmentos de recta.

4.24 (a) Para un tamaño de grano ASTM 6, ¿cuántos granos hay aproximadamente en una pulgada cuadrada de una microestructura a 100 aumentos? (b) Determinar el número ASTM para el tamaño de grano de la fotomicrografía de la Figura 4.12*b*, suponiendo 100 aumentos .

4.25 En una fotomicrografía de un metal × 100 se calculó que el número medio de granos por pulgada cuadrada era 24. Calcular el número ASTM para el tamaño de grano de esta aleación.

5

DIFUSIÓN



Fotografía de un engranaje de acero que ha sido endurecido superficialmente. La capa exterior de la superficie se ha endurecido selectivamente por un tratamiento térmico de difusión del carbono de la atmósfera a elevada temperatura. La zona endurecida aparece como el margen exterior oscuro del segmento del engranaje seccionado. Tamaño real. (Fotografía cortesía de Surface Division Midland-Ross.)

5.1 INTRODUCCIÓN

La mayor parte de los procesos y reacciones más importantes del tratamiento de materiales se basa en la transferencia de masa, bien dentro de un determinado sólido (generalmente a nivel microscópico), o bien desde un líquido, un gas u otro sólido. Esta transferencia va acompañada inseparablemente por la **difusión**, un fenómeno de transporte por movimiento atómico. En este capítulo se discuten los mecanismos atómicos de la difusión, los desarrollos matemáticos de la difusión y la influencia de la temperatura y de la naturaleza de las substancias difusivas en la velocidad de difusión.

El fenómeno de la difusión se puede demostrar mediante el *par difusor* formado por la unión de dos metales puestos en contacto a través de las dos caras, como está ilustrado para el cobre y el níquel en la Figura 5.1, donde se ha esquematizado la posición de los átomos y la composición a través de la intercara. Este par se calienta a elevada temperatura (por debajo de la temperatura de fusión de ambos metales) durante un largo período de tiempo y luego se enfría a temperatura ambiente. El análisis químico revela una condición parecida a la registrada en la Figura 5.2: cobre y níquel puros en los extremos del par, separados por una región de aleación. La composición de ambos metales varía con la distancia, como ilustra la Figura 5.2*c*. Este resultado indica que los átomos de cobre han emigrado o difundido dentro del níquel y que el níquel ha difundido dentro del cobre. Este proceso, en que los átomos de un metal difunden en el otro, se denomina **interdifusión** o **difusión de impurezas**.

Desde el punto de vista macroscópico, la interdifusión se interpreta como los cambios de concentración que ocurren con el tiempo, como en el par de difusión Cu-Ni. Existe un claro transporte de átomos desde las regiones de elevada concentración a las de baja concentración. También ocurre difusión en metales puros, donde los átomos del mismo tipo intercambian posiciones y se denomina **autodifusión**. La autodifusión no se puede observar por los cambios de composición, evidentemente.

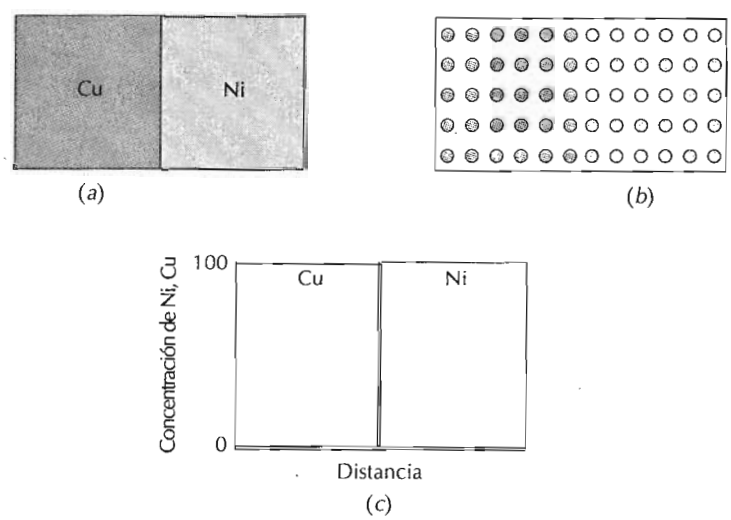


Figura 5.1 (*a*) Un par difusor cobre-níquel antes del tratamiento térmico a elevada temperatura. (*b*) Representación esquemática de las localizaciones de los átomos de Cu (círculos coloreados) y Ni (círculos grises) dentro del par difusor. (*c*) Concentraciones de cobre y de níquel en función de la distancia a la intercara del par.

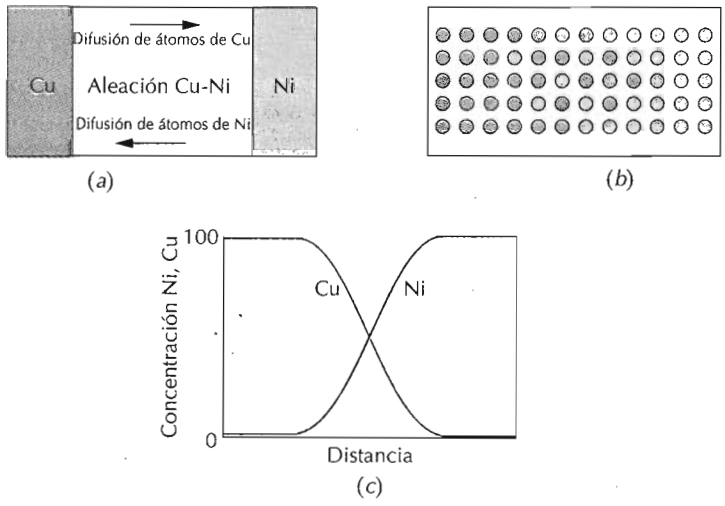


Figura 5.2 (*a*) Zona de aleación por difusión del par difusivo cobre-níquel después de tratado térmicamente a elevada temperatura. (*b*) Representación esquemática de las localizaciones de los átomos de Cu (círculos coloreados) y Ni (círculos grises) dentro del par difusor. (*c*) Concentraciones de cobre y de níquel en función de la distancia en el par.

5.2 MECANISMOS DE DIFUSIÓN

A nivel atómico, la difusión consiste en la emigración de los átomos de un sitio de la red a otro sitio. En los materiales sólidos, los átomos están en continuo movimiento, cambian rápidamente de posición. La movilidad atómica exige dos condiciones: 1) un lugar vecino vacío, y 2) el átomo debe tener suficiente energía como para romper los enlaces con los átomos vecinos y distorsionar la red durante el desplazamiento. Esta energía es de naturaleza vibratoria (Sección 4.7). A una temperatura determinada, alguna pequeña fracción del número total de átomos es capaz de difundir debido a la magnitud de su energía vibratoria. Esta fracción aumenta al ascender la temperatura.

5.2.1 Difusión por vacantes

En la Figura 5.3*a* se ha esquematizado un mecanismo de difusión que implica el cambio de un átomo desde una posición reticular normal a una vacante o lugar reticular vecino vacío. Este mecanismo recibe el nombre de **difusión por vacantes**. Por descontado que este proceso necesita la presencia de vacantes, y las posibilidades de la difusión de las vacantes es función del número de estos defectos que existan. A elevada temperatura el número de vacantes de un metal es significativo (Sección 4.2). Puesto que en el movimiento difusivo los átomos y las vacantes intercambian posiciones, el movimiento de los átomos en la difusión va en sentido opuesto al de las vacantes. La autodifusión y la interdifusión ocurren mediante este mecanismo; en la interdifusión los átomos de soluto sustituyen a los átomos del disolvente.

5.2.2 Difusión intersticial

El segundo tipo de difusión implica a átomos que van desde una posición intersticial a otra vecina desocupada. El mecanismo tiene lugar por interdifusión de solutos tales como hidrógeno, carbono, nitrógeno y oxígeno, que tienen átomos pequeños, idóneos para ocupar posiciones intersticiales. Los

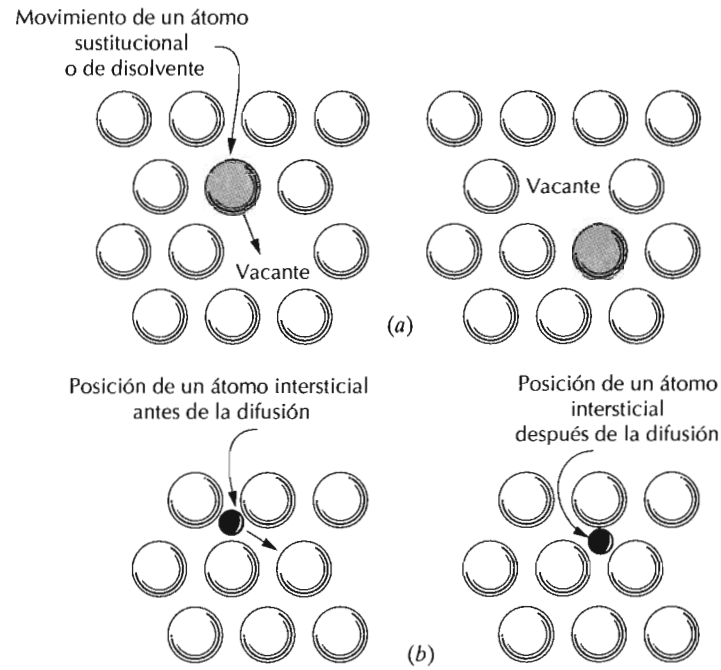


Figura 5.3 Representación esquemática de la difusión (*a*) por vacantes y (*b*) intersticial.

átomos de soluto sustitucionales raramente ocupan posiciones intersticiales y no difunden por este mecanismo. Este fenómeno se denomina **difusión intersticial** (Figura 5.3*b*).

En la mayoría de las aleaciones, la difusión intersticial ocurre más rápidamente que la difusión por vacantes, ya que los átomos intersticiales son más pequeños que las vacantes y tienen mayor movilidad. Teniendo en cuenta que hay más posiciones intersticiales vacías que vacantes, la probabilidad del movimiento atómico intersticial es mayor que la difusión por vacantes.

5.3 DIFUSIÓN EN ESTADO ESTACIONARIO

Desde un punto de vista macroscópico, la difusión es un proceso que depende del tiempo: la cantidad de un elemento transportado dentro de otro es una función del tiempo. Muchas veces es necesario conocer a qué velocidad ocurre la difusión, o la velocidad de la transferencia de masa. Normalmente esta velocidad se expresa como un **flujo de difusión** (J), definido como la masa (o número de átomos) M que difunden perpendicularmente a través de la unidad de área de un sólido por unidad de tiempo. La expresión matemática se puede representar por:

$$J = \frac{M}{At} \tag{5.1a}$$

donde A es el área a través de la cual ocurre la difusión y t el tiempo que dura la difusión. La forma diferencial de esta expresión es la siguiente:

$$J = \frac{1}{A}\frac{dM}{dt} \tag{5.1b}$$

El flujo de difusión (J) se expresa en kilogramos o átomos por metro cuadrado por segundo (kg/m^2-s o átomos/m^2-s).

La condición para que exista estado estacionario es que el flujo de difusión no cambie con el tiempo. Un ejemplo clásico de la **difusión en estado estacionario** es la difusión de átomos de un gas a través de una lámina metálica cuyas concentraciones (o presiones) de las substancias que difunden se mantienen constantes a ambos lados de la lámina. En la Figura 5.4*a* se ha esquematizado esta condición.

Al representar la concentración C frente a la posición (o distancia) dentro del sólido x, la gráfica resultante se denomina **perfil de concentración**. La pendiente de esta gráfica en un punto determinado es el **gradiente de concentración**.

$$\text{gradiente de concentración} = \frac{dC}{dx} \tag{5.2a}$$

En este contexto, se supone que el perfil de concentración es lineal, tal como se describe en la Figura 5.4*b*; así

$$\text{gradiente de concentración} = \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B} \tag{5.2b}$$

En los problemas de difusión suele ser más conveniente expresar la concentración en función de la masa de las substancias que difunden por unidad de volumen del sólido (kg/m^3 o g/cm^3).

La expresión matemática de la difusión en estado estacionario en una dirección (x) es relativamente sencilla. El flujo es proporcional al gradiente de concentración:

$$J = -D\frac{dC}{dx} \tag{5.3}$$

La constante de proporcionalidad D se denomina **coeficiente de difusión** y se expresa en metros cuadrados por segundo. El signo negativo de esta expresión indica que la dirección de difusión es contraria al gradiente de concentración: va desde elevada concentración a baja concentración. La Ecuación 5.3 también se denomina **primera ley de Fick**.

En este contexto a veces se utiliza el término **fuerza impulsora** para denominar a aquello que obliga a realizar una reacción. En las reacciones de difusión existen varias fuerzas de este tipo, pero si la reacción transcurre de acuerdo con la Ecuación 5.3, el gradiente de concentración es la fuerza impulsora.

Un ejemplo práctico de la difusión en estado estacionario tiene lugar en la purificación del gas hidrógeno. Una cara de una fina lámina de paladio se expone al gas impuro, compuesto por hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y vapor de agua, y entonces el hidrógeno difunde selectivamente a través de la lámina hacia el lado opuesto, que se mantiene a una presión de hidrógeno constante y baja.

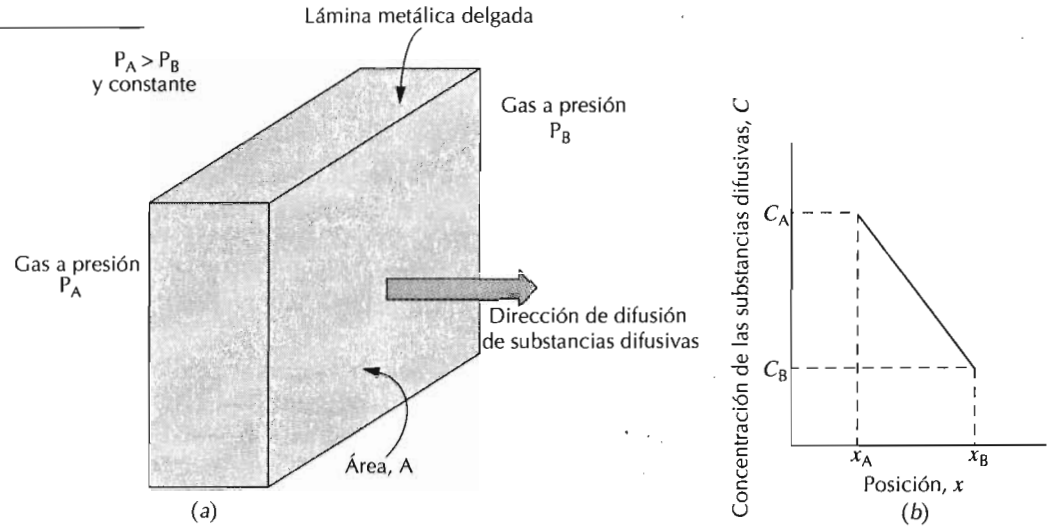


Figura 5.4 (*a*) Difusión en condiciones de estado estacionario a través de una lámina delgada. (*b*) Perfil lineal de concentración para la situación (*a*) de difusión.

5.4 DIFUSIÓN EN ESTADO NO ESTACIONARIO

La mayoría de las situaciones prácticas de difusión son en estado no estacionario. En una zona determinada del sólido, el flujo de difusión y el gradiente de difusión varían con el tiempo, generando acumulación o agotamiento de las substancias que difunden. Esto se ilustra en la Figura 5.5, que muestra perfiles de concentraciones a tres tiempos de difusión diferentes. En condiciones no estacionarias no es conveniente utilizar la Ecuación 5.3, sino la ecuación de derivadas parciales

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial C}{\partial x}\right) \tag{5.4a}$$

Esta ecuación se denomina **segunda ley de Fick**. Si el coeficiente de difusión es independiente de la composición, lo cual deberá comprobarse para cada situación particular de difusión, la Ecuación 5.4a se simplifica a

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2}{\partial x^2}(C) \tag{5.4b}$$

Las soluciones a esta expresión (concentración en función de posición y de tiempo) se consiguen especificando condiciones límites físicamente significativas. Un conjunto de estas condiciones fueron dadas por Crank y Carslew y Jaegar (ver Bibliografía).

En la práctica, una solución importante es la de un sólido semiinfinito[1] cuya concentración superficial se mantiene constante. Frecuentemente, la

[1] Una barra de un sólido se considera semiinfinita si durante el tiempo que dura la difusión de los átomos que difunden alcanza el extremo de la barra. Una barra de longitud l se considera semiinfinita si cumple la siguiente expresión: $l > 10\sqrt{Dt}$.

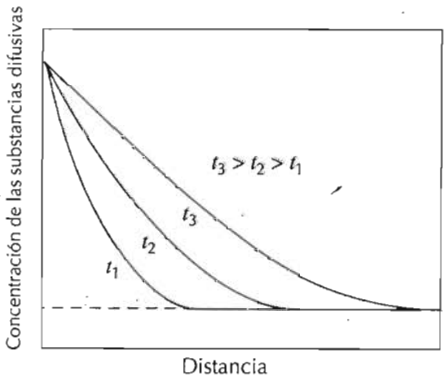


Figura 5.5 Perfiles de concentración para la difusión en estado no estacionario a lo largo de tres diferentes tiempos, t_1, t_2 y t_3.

Tabla 5.1 Tabulación de valores de la función de error

z	$ferr(z)$	z	$ferr(z)$	z	$ferr(z)$
0	0	0,55	0,5633	1,3	0,9340
0,025	0,0282	0,60	0,6039	1,4	0,9523
0,05	0,0564	0,65	0,6420	1,5	0,9661
0,10	0,1125	0,70	0,6778	1,6	0,9763
0,15	0,1680	0,75	0,7112	1,7	0,9838
0,20	0,2227	0,80	0,7421	1,8	0,9891
0,25	0,2763	0,86	0,7707	1,9	0,9928
0,30	0,3286	0,90	0,7970	2,0	0,9953
0,35	0,3794	0,95	0,8209	2,2	0,9981
0,40	0,4284	1,0	0,8427	2,4	0,9993
0,45	0,4755	1,1	0,8802	2,6	0,9998
0,50	0,5205	1,2	0,9103	2,8	0,9999

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
Sede Medellín
DEPARTAMENTO DE BIBLIOTECAS
Biblioteca Facultad de Minas

substancia que difunde es un gas, cuya presión parcial se mantiene constante. Además, se plantean las siguientes hipótesis:

1. Antes de la difusión, todos los átomos de soluto están uniformemente distribuidos en el sólido a concentración C_0.
2. El valor de x en la superficie es cero y aumenta con la distancia dentro del sólido.
3. El tiempo se toma igual a cero en el instante inmediatamente antes de empezar la difusión.

Estas condiciones límite son:

$$\text{Para } t = 0, \quad C = C_0 \text{ a } 0 \le x \le \infty$$

$$\text{Para } t > 0, \quad C = C_s \text{ (la concentración superficial constante) } x = 0$$

$$C = C_0 \text{ a } x = \infty$$

Aplicando las condiciones límites a la Ecuación 5.4*b*, la solución es:

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - ferr\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \tag{5.5}$$

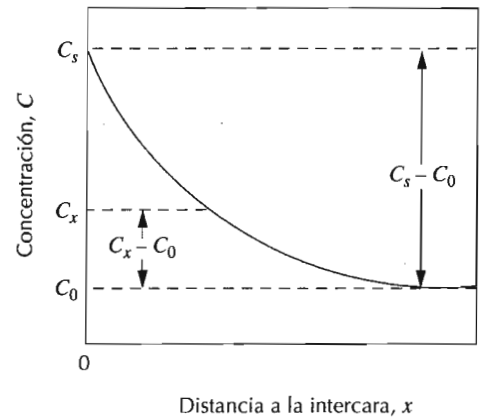


Figura 5.6 Perfiles de concentración para la difusión en estado no estacionario. Los parámetros de concentración están relacionados con la Ecuación 5.5.

donde C_x representa la concentración a la distancia x después del tiempo t. La expresión ferr $(x/2\sqrt{Dt})$ es la función de error[1] gausiana. En la Tabla 5.1 se dan los datos para varios valores de $x/2\sqrt{Dt}$. Los parámetros de concentración que aparecen en la Ecuación 5.5 están representados en la Figura 5.6, con un perfil de concentración a un tiempo determinado. La Ecuación 5.5 demuestra la relación entre concentración, posición y tiempo, siempre que C_x, una función del parámetro adimensional $x/\sqrt{Dt}$, se pueda determinar en un tiempo y en una posición fijos y sean conocidos los parámetros C_0, C_s y D.

Cuando se desea conseguir una concentración determinada de soluto, C_1, el primer miembro de la Ecuación 5.5 se convierte en:

$$\frac{C_1 - C_0}{C_s - C_0} = \text{constante}$$

En esta condición, el segundo miembro de esta misma expresión también es una constante:

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \text{constante} \tag{5.6a}$$

o

$$\frac{x^2}{4Dt} = \text{constante} \tag{5.6b}$$

Mediante estas relaciones se facilitan los cálculos de algunas difusiones, como se demuestra en el Problema Resuelto 5.2.

[1]Esta función de error gausiana se define por

$$\text{ferr}\,(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy$$

donde $x/2\sqrt{Dt}$ se ha remplazado por la variable z.

PROBLEMA RESUELTO 5.1

Para algunas aplicaciones tecnológicas es más conviene endurecer la superficie del acero (aleación de hierro-carbono) que el interior. Un camino para conseguir este fin consiste en incrementar la concentración de carbono de la superficie en un proceso denominado **carburación**: la muestra de acero se expone, a elevada temperatura, en una atmósfera rica en un hidrocarburo gaseoso, tal como el metano (CH_4).

Se trata a 450°C (1750°F) una aleación con una concentración inicial uniforme de 0,25% en peso de carbono. Si la concentración del carbono de la superficie se lleva y se mantiene a 1,20%, ¿cuánto tiempo se necesita para conseguir un contenido del 0,80% a 0,5 mm de profundidad? El coeficiente de difusión del carbono en el hierro a esta temperatura es de $1,6 \times 10^{-11}$ m^2/s. Se supone que la muestra es semiinfinita.

SOLUCIÓN

Se trata de un problema de difusión en estado no estacionario, cuya composición superficial se mantiene constante. Se utiliza la Ecuación 5.5. Tenemos los valores de todos los parámetros de esta expresión menos el tiempo t:

$$C_0 = 0{,}25\%\ C$$

$$C_s = 1{,}20\%\ C$$

$$C_x = 0{,}80\%\ C$$

$$x = 0{,}50\ \text{mm} = 5 \times 10^{-4}\ \text{m}$$

$$D = 1{,}6 \times 10^{-11}\ \text{m}^2/\text{s}$$

Así,

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = \frac{0{,}80 - 0{,}25}{1{,}20 - 0{,}25} = 1 - \text{ferr}\left[\frac{(5 \times 10^{-4}\text{m})}{2\sqrt{(1{,}6 \times 10^{-11}\text{m}^2/\text{s})\ (t)}}\right]$$

$$0{,}4210 = \text{ferr}\left(\frac{62{,}5\ \text{s}^{1/2}}{\sqrt{t}}\right)$$

En la Tabla 5.1 se determina el valor de z, cuya función de error es 0,4210. Se hace la siguiente interpolación:

z	$ferr(z)$
0,35	0,3794
z	0,4210
0,40	0,4284

$$\frac{z - 0{,}35}{0{,}40 - 0{,}35} = \frac{0{,}4210 - 0{,}3794}{0{,}4284 - 0{,}3794}$$

$$z = 0{,}392$$

Por tanto,

$$\frac{62{,}5\ s^{1/2}}{\sqrt{t}} = 0{,}392$$

Despejando t:

$$t = \left(\frac{62{,}5\ s^{1/2}}{0{,}392}\right) = 25\,400\ s = 7{,}1\ h$$

PROBLEMA RESUELTO 5.2

Los coeficientes de difusión del cobre y del aluminio a 500 y a 600°C son $4{,}8 \times 10^{-14}$ y $5{,}3 \times 10^{-13}$ m^2/s, respectivamente. Determinar el tiempo aproximado necesario para conseguir, a 500°C, la misma difusión, del Cu en Al en un punto determinado, que un tratamiento de 10 h a 600°C.

SOLUCIÓN

Se debe utilizar la Ecuación 5.6*b*. La composición de ambas difusiones es igual en la misma posición (por ej. x). De modo que

$$Dt = \text{constante} \qquad (5.7)$$

a ambas temperaturas. Es decir,

$$(Dt)_{500} = (Dt)_{600}$$

o

$$t_{500} = \frac{(Dt)_{600}}{D_{500}} = \frac{(5{,}3 \times 10^{-13} m^2/s)\ (10\ h)}{4{,}8 \times 10^{-14} m^2/s} = 110{,}4\ h$$

5.5 FACTORES DE LA DIFUSIÓN

5.5.1 Substancias que difunden

La magnitud del coeficiente de difusión D es indicativo de la velocidad de difusión atómica. En la Tabla 5.2 se dan coeficientes de interdifusión y de autodifusión de varios metales. Las substancias que difunden y los materiales a través de los cuales ocurre la difusión influyen en los coeficientes de difusión. Por ejemplo, existe notable diferencia entre la autodifusión del hierro y la interdifusión del carbono en hierro α a 500°C. El valor de D es mayor para la interdifusión del carbono ($1{,}1 \times 10^{-20}$ frente a $2{,}3 \times 10^{-12}$ m^2/s). Esta comparación también evidencia la diferencia en las velocidades de la difusión vía vacantes y la difusión vía intersticial. La autodifusión ocurre por el mecanismo de vacantes, y la difusión del carbono en hierro por el mecanismo intersticial.

5.5.2 Temperatura

La temperatura ejerce gran influencia en los coeficientes y en las velocidades de difusión. Por ejemplo, para la autodifusión del Fe en Fe-α se multi-

Tabla 5.2 Tabulación de datos de difusión

Substancias difusivas	*Metal disolvente*	D_0 (m^2/s)	*Energía de activación* Q_d			*Valores calculados*	
			kJ/mol	*kcal/mol*	*eV/mol*	*T(°C)*	*D(m^2/s)*
Fe	Fe–α (BCC)	$2{,}0 \times 10^{-4}$	241	57,5	2,49	500 900	$1{,}1 \times 10^{-20}$ $3{,}9 \times 10^{-15}$
Fe	Fe–λ (FCC)	$5{,}0 \times 10^{-5}$	284	67,9	2,94	900 1100	$1{,}1 \times 10^{-17}$ $7{,}8 \times 10^{-16}$
C	Fe–α	$6{,}2 \times 10^{-7}$	80	19,2	0,83	500 900	$2{,}3 \times 10^{-12}$ $1{,}6 \times 10^{-10}$
C	Fe–λ	$1{,}0 \times 10^{-5}$	136	32,4	1,40	900 1100	$9{,}2 \times 10^{-12}$ $7{,}0 \times 10^{-11}$
Cu	Cu	$7{,}8 \times 10^{-5}$	211	50,4	2,18	500	$4{,}4 \times 10^{-19}$
Zn	Cu	$3{,}4 \times 10^{-5}$	191	45,6	1,98	500	$4{,}3 \times 10^{-18}$
Al	Al	$1{,}7 \times 10^{-4}$	142	34,0	1,47	500	$4{,}1 \times 10^{-14}$
Cu	Al	$6{,}5 \times 10^{-5}$	135	32,3	1,40	500	$4{,}8 \times 10^{-14}$
Mg	Al	$1{,}2 \times 10^{-4}$	131	31,2	1,35	500	$1{,}8 \times 10^{-13}$
Cu	Ni	$2{,}7 \times 10^{-5}$	255	61,0	2,64	500	$1{,}5 \times 10^{-22}$

Fuente: C. J. Smithells y E. A. Brandes (Editores), *Metals Reference Book*, 5ª edición, Butterworths, Londres, 1976.

plica por cinco (de $1{,}1 \times 10^{-20}$ a $3{,}9 \times 10^{-15}$ m^2/s) al aumentar la temperatura desde 500 a 900°C (Tabla 5.2). La dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura cumple la siguiente expresión:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \tag{5.8}$$

donde

D_0 = factor de frecuencia independiente de la temperatura (m^2/s).
Q_d = **energía de activación** para la difusión (J/mol o eV/átomo).
R = la constante de los gases, 8,31 J/mol-K, 1,987 cal/mol-K o $8{,}62 \times 10^{-5}$ eV/átomo.
T = temperatura absoluta (K).

La energía de activación se puede interpretar como la energía requerida para producir el movimiento difusivo de un mol de átomos.

Tomando logaritmos naturales en la Ecuación 5.8, resulta:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R}\left(\frac{1}{T}\right) \tag{5.9}$$

Ya que D_0, Q_d y R son constantes, esta expresión adquiere la forma de la ecuación de la recta:

$$y = b + mx$$

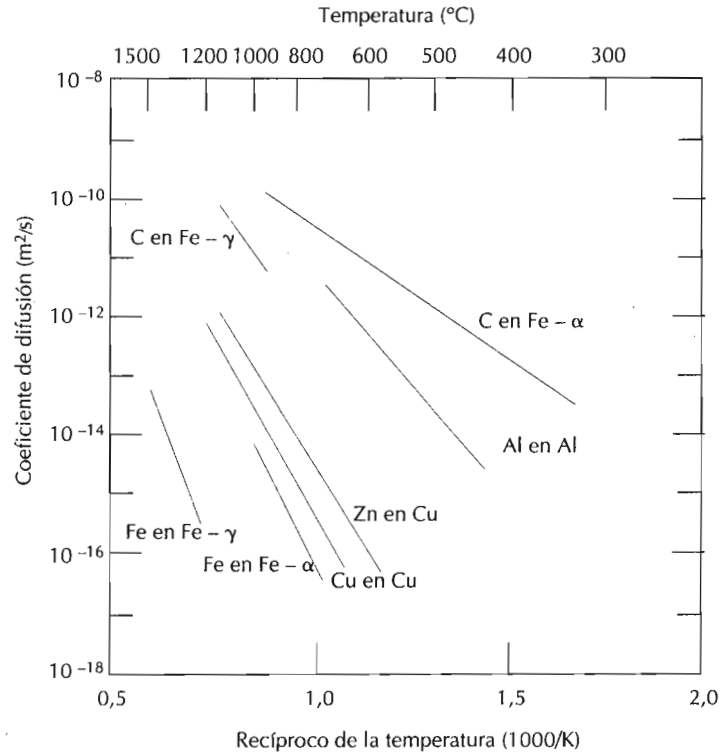


Figura 5.7 Gráficas de los logaritmos de los coeficientes de difusión frente al recíproco de la temperatura absoluta para varios metales. [Datos recogidos de C. J. Smithells y E. A. Brandes (Editores), *Metals Reference Book*, 5ª edición, Butterworths, Londres, 1976.]

donde y y x son variables análogas a $\ln D$ y $1/T$, respectivamente. Si se representa gráficamente D frente a la recíproca de la temperatura absoluta, resulta una recta: $-Q_d/R$ es la pendiente y $\ln D_0$ es la ordenada en el origen. De este modo se determinan experimentalmente los valores de Q_d y D_0. En la Figura 5.7 están representadas varias gráficas de aleaciones y se aprecia una relación lineal en todos los casos.

PROBLEMA RESUELTO 5.3

Utilizando la Tabla 5.2, calcular el coeficiente de difusión del magnesio en aluminio a 400°C.

SOLUCIÓN

Los coeficientes de difusión se determinan aplicando la Ecuación 5.8. Los valores de D_0 y Q_d se dan en la Tabla 5.2 y son $1{,}2 \times 10^{-4}$ m^2/s y 131 kJ/mol, respectivamente. Sustituyendo:

$$D = (1{,}2 \times 10^{-4}\text{m}^2/\text{s}) \exp\left[-\frac{(131\,000\text{ J/mol})}{(8{,}31\text{ J/mol-K})\,(400 + 273\text{ K})}\right]$$

$$= 8{,}1 \times 10^{15}\text{m}^2/\text{s}$$

5.6 OTROS TIPOS DE DIFUSIÓN

La emigración atómica tiene lugar, también, a lo largo de dislocaciones, límites de grano y superficies externas. Estos tipos de difusión a veces se denominan *difusión "en cortocircuito"* ya que ocurre a una velocidad mucho mayor que la difusión a través del volumen. Sin embargo, en la mayoría de las situaciones, la contribución de la difusión en cortocircuito es insignificante comparada con el flujo total de difusión porque el área de la sección a cruzar es extraordinariamente pequeña.

5.7 DIFUSIÓN Y TRATAMIENTOS DE LOS MATERIALES

Algunas propiedades de los materiales experimentan alteraciones y mejoras como consecuencia de los procesos y transformaciones que implican difusión atómica. Para realizar estos tratamientos en un tiempo razonable (del orden de horas) ordinariamente se trabaja a elevada temperatura, a fin de que la velocidad de difusión sea relativamente rápida. Estos procedimientos a elevada temperatura se denominan *tratamientos térmicos* y se aplican en las últimas etapas de la producción de la mayoría de los metales, cerámicas y polímeros. Por ejemplo, la resistencia de algunos aceros se consigue mediante un tratamiento térmico idóneo (Capítulo 11). Así también se logran las características mecánicas de muchas cerámicas (Sección 14.9).

RESUMEN

La difusión en estado sólido significa el transporte de materia dentro del material sólido mediante el movimiento atómico por etapas. El término "autodifusión" se refiere al movimiento de los átomos del disolvente; para designar la difusión de los átomos de soluto se utiliza la palabra "interdifusión". Existen dos mecanismos de difusión: por vacantes e instersticial. La difusión intersticial suele ser más rápida.

En el estado estacionario, el perfil de concentración de las substancias que difunden es independiente del tiempo, y el flujo o velocidad es proporcional al valor negativo del gradiente de concentración de acuerdo con la primera ley de Fick. La segunda ley de Fick, una ecuación con derivadas parciales, es la expresión matemática del estado no estacionario. La solución para la condición límite de composición superficial constante implica la función de error gausiano.

La magnitud del coeficiente de difusión indica la velocidad del movimiento atómico y se incrementa exponencialmente al aumentar la temperatura.

TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES

Autodifusión
Carburación
Coeficiente de difusión
Difusión
Difusión en estado estacionario
Difusión en estado no estacionario
Difusión intersticial
Difusión por vacantes
Energía de activación
Flujo de difusión
Fuerza impulsora
Gradiente de concentración
Interdifusión (difusión del soluto)
Leyes de Fick (primera y segunda)
Perfil de concentración

BIBLIOGRAFÍA

BORG, R. J. and G. J. DIENES (Editors), *An Introduction to Solid State Diffusion,* Academic Press, San Diego, 1988.

CARSLAW, H. S. and J. C. JAEGER, *Conduction of Heat in Solids,* Clarendon Press, Oxford, 1959.

CRANK, J., *The Mathematics of Diffusion,* 2nd edition, Clarendon Press, Oxford, 1975.

GIRIFALCO, L. A., *Atomic Migration in Crystals,* Blaisdell Publishing Co., New York, 1964.

SHEWMON, P. G., *Diffusion in Solids,* McGraw-Hill Book Co., New York, 1963. Reprinted by The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, 1989.

PROBLEMAS Y CUESTIONES

5.1 Explicar brevemente la diferencia entre autodifusión e interdifusión.

5.2 La autodifusión implica el movimiento de átomos del mismo tipo; por tanto no hay cambios en la composición química, como en el caso de la interdifusión. Sugerir una forma de monitorizar la autodifusión.

5.3 **(a)** Comparar los mecanismos de difusión intersticial y por vacantes. **(b)** Citar dos razones para explicar la mayor velocidad de la difusión intersticial que la difusión por vacante.

5.4 Explicar brevemente el concepto de estado estacionario aplicado a la difusión.

5.5 **(a)** Explicar brevemente el concepto de fuerza impulsora. **(b)** ¿Cuál es la fuerza impulsora de la difusión en el estado estacionario?

5.6 En la Sección 5.3 se discutió la purificación del gas hidrógeno pasando a través de una lámina de paladio. Calcular el número de kilogramos de hidrógeno que pasa en una hora a través de una lámina de 0,25 m^2 de área y 6 mm de espesor a 600°C. Suponer un coeficiente de difusión de $1,7 \times 10^{-8}$ m^2/s, que las concentraciones de hidrógeno en los lados de alta y baja presión son de 2,0 y 0,4 kg de hidrógeno por metro cúbico de paladio y que se ha alcanzado el estado estacionario.

5.7 Una lámina de acero de 2,5 mm de espesor está dentro de una atmósfera de nitrógeno a 900°C y se ha alcanzado la condición del estado estacionario de la difusión. El coeficiente de difusión del nitrógeno en acero a esta temperatura es de $1,2 \times 10^{-10}$ m^2/s y el flujo de difusión es $1,0 \times 10^{-7}$ kg/m^2-s. También se sabe que la concentración de nitrógeno en la cara del acero de mayor presión es de 2 kg/m^3. ¿A qué distancia de esta superficie, que está a elevada presión, es la concentración de 0,5 kg/m^2? Suponer un perfil de concentración lineal.

5.8 La cara de una lámina de hierro BCC de 2 mm de espesor se expuso a una atmósfera gaseosa carburante y la otra cara a una atmósfera descarburante a 675°C. Después de alcanzar la condición de estado estacionario, el hierro se enfrió a temperatura ambiente. Se determinaron las concentraciones de carbono en las dos caras y resultaron 0,015 y 0,0068 % en peso. Calcular el coeficiente de difusión si el flujo de difusión es $7,36 \times 10^{-9}$ kg/m^2-s. Convertir las concentraciones del porcentaje en peso a kilogramos de carbono por metro cúbico de hierro.

5.9 Demostrar que la segunda ley de Fick (Ecuación 5.4b) adquiere la forma de la primera ley de Fick (Ecuación 5.3) si la condición del estado estacionario es

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0$$

5.10 Demostrar que

$$C_x = \frac{B}{\sqrt{Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

es también una solución de la Ecuación 5.4b. El parámetro B es una constante y es independiente de x y de t.

5.11 Determinar el tiempo necesario para alcanzar una concentración del 0,30% de carbono a 4 mm de la superficie de una aleación hierro-carbono que inicialmente contenía 0,10% C. La concentración de la superficie se mantiene a 0,90% C y la probeta se calienta a 1100°C. Utilizar los datos de difusión del Fe-γ de la Tabla 5.2.

5.12 Una aleación hierro-carbono FCC que inicialmente contenía 0,55% C en peso está expuesta a una atmósfera rica en oxígeno y virtualmente libre de carbono a 1325 K (1052°C). En estas condiciones el carbono difunde desde el interior de la aleación y reacciona en la superficie con el oxígeno de la atmósfera, manteniendo la concentración del carbono a 0% C en las posiciones superficiales. (Este proceso de eliminación de carbono se denomina *descarburación*.) ¿A qué distancia de la superficie la concentración del carbono será de 0,25% después de 10 h de tratamiento? El valor de D a 1325 K es $4{,}3 \times 10^{-11}$ m^2/s.

5.13 El nitrógeno difunde en hierro puro a 675°C. Si la concentración superficial se mantiene en 0,2% N en peso, ¿cuál será la concentración a 2 mm de la superficie después de 25 h? El coeficiente de difusión del nitrógeno en hierro es $1{,}9 \times 10^{-11}$ m^2/s a 675°C.

5.14 Simplificar la Ecuación 5.5 cuando C_x está en medio de C_s y C_0.

5.15 Mediante tratamiento térmico carburante aplicado durante 15 h se ha conseguido una concentración de carbono de 0,35% a 2,0 mm de la superficie. Calcular el tiempo necesario para conseguir esta concentración a 6,0 mm de profundidad para el mismo acero y el mismo tratamiento térmico.

5.16 Anotar los valores del coeficiente de difusión para la interdifusión del carbono en hierro α (BCC) y hierro γ (FCC) a 900°C. ¿Cuál es mayor? Justifícalo.

5.17 Utilizando los datos de la Tabla 5.2, calcular el valor de D para la difusión del magnesio en aluminio a 400°C.

5.18 Utilizando los datos de la Tabla 5.2, calcular a qué temperatura el coeficiente del zinc en cobre vale $2{,}6 \times 10^{-16}$ m^2/s.

5.19 El factor de frecuencia y la energía de activación para la difusión del cromo en níquel son $1{,}1 \times 10^{-4}$ m^2/s y 272 000 J/mol, respectivamente. ¿A qué temperatura el coeficiente de difusión vale $1{,}2 \times 10^{-4}$ m^2/s?

5.20 La energía de activación para la difusión del cobre en plata es 193 000 J/mol. Calcular el coeficiente de difusión a 1200 K (927°C), sabiendo que D a 1000 K (727°C) es $1{,}0 \times 10^{-14}$ m^2/s.

5.21 Los coeficientes de difusión del níquel en hierro a dos temperaturas son los siguientes:

T (K)	D (m^2/s)
1473	$2{,}2 \times 10^{-15}$
1673	$4{,}8 \times 10^{-14}$

(a) Determinar el valor de D_0 y la energía de activación Q_d.

(b) ¿Cuál es la magnitud de D a 1300°C (1573 K)?

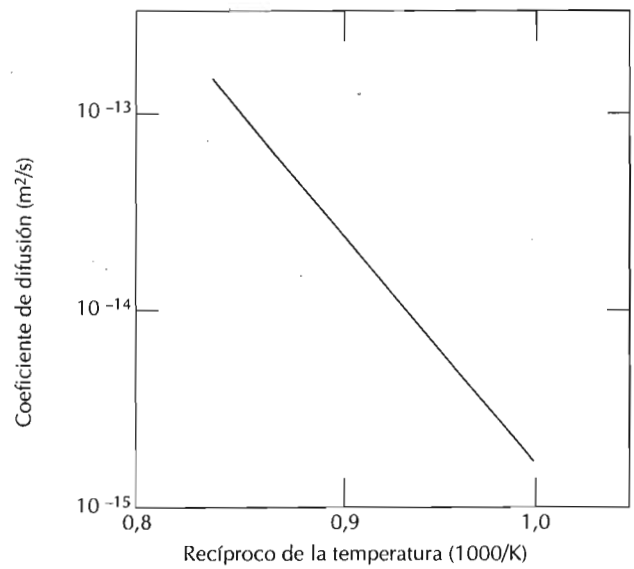
5.22 Los coeficientes de difusión del carbono en níquel a dos temperaturas son los siguientes:

T (°C)	D (m^2/s)
600	$5{,}5 \times 10^{-15}$
700	$3{,}9 \times 10^{-13}$

(a) Determinar el valor de D_0 y la energía de activación Q_d.

(b) ¿Cuál es la magnitud de D a 850°C?

5.23 El gráfico adjunto muestra el logaritmo decimal del coeficiente de difusión frente al recíproco de la temperatura absoluta, para la difusión del oro en plata. Determinar los valores de la energía de activación y el factor de frecuencia.



5.24 El carbono difunde a través de una lámina de acero de 10 mm de espesor. Las concentraciones de carbono en las dos caras son 0,85 y 0,40 kg C/cm^3 Fe, que se mantienen constantes. Si el factor de frecuencia y la energía de activación son $6{,}2 \times 10^{-7}$ m^2/s y 80 000 J/mol, respectivamente, calcular la temperatura a la cual el flujo de difusión es $6{,}3 \times 10^{-10}$ kg/m^2-s.

5.25 A 1200°C (1473 K), el flujo de difusión en estado estacionario a través de una lámina metálica es $7{,}8 \times 10^{-8}$ kg/m^2-s y el gradiente de concentración es –500 kg/m^4. Calcular el flujo de difusión a 1000°C (1273 K) para el mismo gradiente de concentración y suponiendo una energía de activación de la difusión de 145 000 J/mol.

5.26 ¿A qué temperatura aproximada la carburación superficial del hierro γ durante 4 h produce el mismo efecto que la carburación a 1000°C durante 12 h?

5.27 (a) Calcular el coeficiente de difusión del magnesio en aluminio a 450°C.
(b) ¿Qué tiempo se necesita para producir a 550°C el mismo efecto difusivo (en términos de la concentración en un punto determinado) que 15 h a 450°C?

5.28 Considerar un par difusor cobre-níquel parecido al dibujado en la Figura 5.1*a*. Después de tratada térmicamente a 1000°C (1273 K) durante 500 h, la concentración del Ni a 1,0 mm dentro del cobre es de 3,0 %. ¿A qué temperatura se debe calentar este par difusor para producir la misma concentración (3,0% Ni) a 2,0 mm de la superficie después de 500 h? El factor de frecuencia y la energía de activación de la difusión del Ni en Cu son $2{,}7 \times 10^{-4}$ m^2/s y 236 000 J/mol, respectivamente.

5.29 Un par difusivo parecido al de la Figura 5.1*a* se prepara mediante dos hipotéticos metales A y B. Después de un tratamiento térmico a 800°C durante 20 h (y el subsiguiente enfriamiento a temperatura ambiente) la concentración de B en A es 2,5% a una distancia de 5 mm de la superficie. En otro tratamiento térmico de este par a 1000°C y 20 h, ¿a qué distancia la composición será del 2,5%? Suponer que el factor de frecuencia y la energía de activación para el coeficiente de difusión son $1{,}5 \times 10^{-4}$ m^2/s y 125000 J/mol, respectivamente.

5.30 La superficie externa de un engranaje de acero se endureció incrementando su contenido en carbono. El carbono se suministró a través de una atmósfera rica en carbono y mantenida a elevada temperatura. El tratamiento térmico a 600°C (873 K) durante 100 minutos incrementó la concentración de carbono hasta el 0,75% a una distancia de 0,5 mm por debajo de la superficie. Calcular el tiempo necesario para conseguir a 900°C (1173 K) la misma concentración a 0,5 mm de la superficie. Suponer que la concentración del carbono en la superficie es la misma para ambos tratamientos térmicos y que se mantiene constante. Utilizar los datos de la Tabla 5.2 para la difusión del C en Fe-α.

5.31 Una aleación hierro-carbono FCC que inicialmente contenía 0,10% C en peso se carburó a elevada temperatura en una atmósfera que mantenía la concentración del carbono en la superficie a 1,10%. Determinar la temperatura del tratamiento térmico necesario para conseguir, después de 48 h, una concentración del 0,30% C a una distancia de 3,5 mm de la superficie.

5.32 Se forma un par difusivo entre el cobre puro y una aleación cobre-níquel. Después de calentar el par a 1273 K (1000°C) durante 30 días, la concentración del níquel en el cobre es de 10,0% a 0,50 mm de la intercara cobre-aleación de níquel. ¿Cuál era la composición inicial de la aleación cobre-níquel? El factor de frecuencia y la energía de activación para la difusión del Ni en Cu son $2{,}7 \times 10^{-4}$ m^2/s y 236 000 J/mol, respectivamente.

6

PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS METALES

Moderna máquina de ensayos de tracción con la instrumentación asociada. (Fotografía cortesía de Instron Corporation.)

6.1 INTRODUCCIÓN

Muchos materiales, cuando prestan servicio, están sometidos a fuerzas o cargas; ejemplos de ello son las aleaciones de aluminio con las cuales se construyen las alas de los aviones y el acero de los ejes de los automóviles. En tales situaciones es necesario conocer las características del material y diseñar la pieza de tal manera que cualquier deformación resultante no sea excesiva y no se produzca la rotura. El comportamiento mecánico de un material refleja la relación entre la fuerza aplicada y la respuesta del material (o sea, su deformación). Algunas de las propiedades mecánicas más importantes son la resistencia, la dureza, la ductilidad y la rigidez.

Las propiedades mecánicas de los materiales se determinan realizando ensayos cuidadosos de laboratorio que reproducen las condiciones de servicio hasta donde sea posible. Los factores que deben considerarse son la naturaleza de la carga aplicada, su duración, así como las condiciones del medio. La carga puede ser una tracción, una compresión o una cizalladura, y su magnitud puede ser constante con el tiempo o bien fluctuar continuamente. El tiempo de aplicación puede ser de sólo una fracción de segundo o durar un período de varios años. La temperatura de servicio puede ser un factor importante.

El papel del ingeniero de estructuras es determinar las tensiones (también denominados esfuerzos) y las distribuciones de tensiones en los componentes que están sujetos a cargas bien definidas. Esto puede lograrse mediante técnicas experimentales y/o mediante análisis de tensiones por medios matemáticos teóricos. Estos temas se tratan en los libros de texto tradicionales dedicados al análisis de tensiones y a la resistencia de materiales.

Los ingenieros de materiales y los metalúrgicos, por otro lado, dirigen sus esfuerzos a producir y conformar materiales que puedan soportar las condiciones de servicio predichas por el análisis de tensiones. Esto necesariamente implica un conocimiento de la relación entre la microestructura (es decir, los detalles internos) de los materiales y sus propiedades mecánicas.

Los materiales elegidos para aplicaciones estructurales tienen combinaciones deseables de características mecánicas. El capítulo presente se concentra principalmente en el comportamiento mecánico de los metales; los polímeros y las cerámicas son tratados aparte porque son mecánicamente bastante diferentes de los metales. En este capítulo se analiza el comportamiento esfuerzo-deformación de los metales y las principales propiedades mecánicas relacionadas, y se examinan otras características mecánicas que son importantes. Los estudios que tratan la relación entre los aspectos microscópicos de los mecanismos de deformación y los métodos para aumentar la resistencia y controlar el comportamiento mecánico de los metales se difieren a capítulos posteriores.

6.2 CONCEPTOS DE ESFUERZO Y DEFORMACIÓN

Si una carga es estática obien cambia de forma relativamente lenta con el tiempo y es aplicada uniformemente sobre una sección o superficie de una pieza, el comportamiento mecánico puede ser estimado mediante un simple ensayo esfuerzo-deformación. Con metales, este ensayo se realiza normalmente a temperatura ambiente. Existen tres principales maneras de aplicar la carga, a saber: tracción, compresión y cizalladura (Figuras 6.1 *a,b,c*). En las aplicaciones de ingeniería, muchas cargas son torsionales más que de cizalladura pura; este tipo de carga se ilustra en la figura 6.1*d*

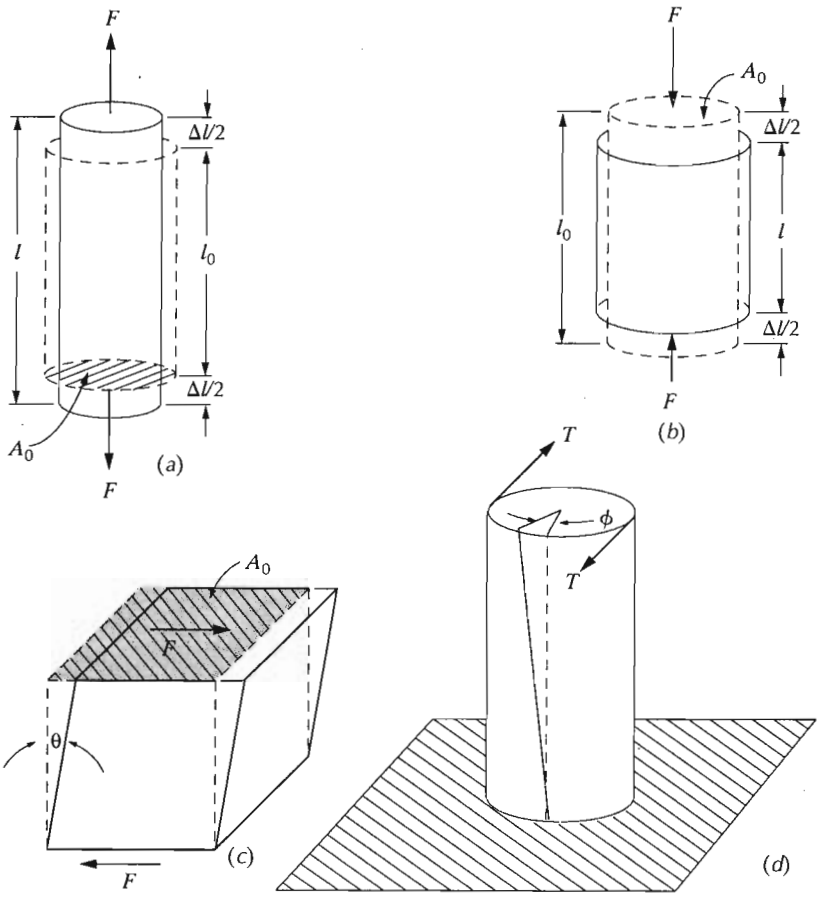


Figura 6.1 (*a*) Ilustración esquemática de cómo una carga de tracción produce un alargamiento y una deformación lineal positiva. Las líneas discontinuas representan la forma antes de la deformación; las líneas sólidas, después de la deformación. (*b*) Ilustración esquemática de cómo una carga de compresión produce una contracción y una deformación lineal negativa. (*c*) Representación esquemática de la deformación de cizalladura, γ, donde $\gamma = \tan\theta$. (*d*) Representación esquemática de una deformación torsional (o sea, ángulo de giro ϕ) producido por un par aplicado T.

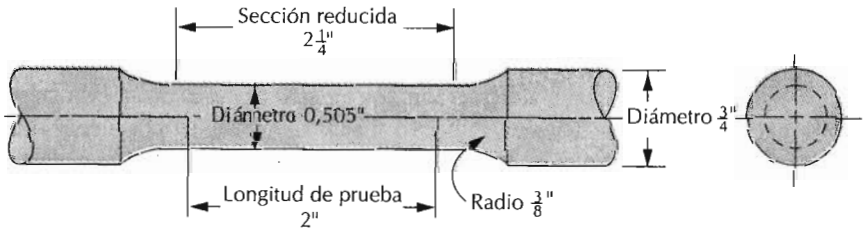


Figura 6.2 Probeta de tracción normalizada con sección recta circular.

6.2.1 Ensayos de tracción

Uno de los ensayos mecánicos esfuerzo-deformación más comunes es el realizado a *tracción*. Tal como se expondrá más adelante, el ensayo de tracción puede ser utilizado para determinar varias propiedades de los materiales que son importantes para el diseño. Normalmente se deforma una probeta hasta la rotura, con una carga de tracción que aumenta gradualmente y que es aplicada uniaxialmente a lo largo del eje de la probeta. En la Figura 6.2, se muestra una probeta de tracción normalizada. Generalmente la sección

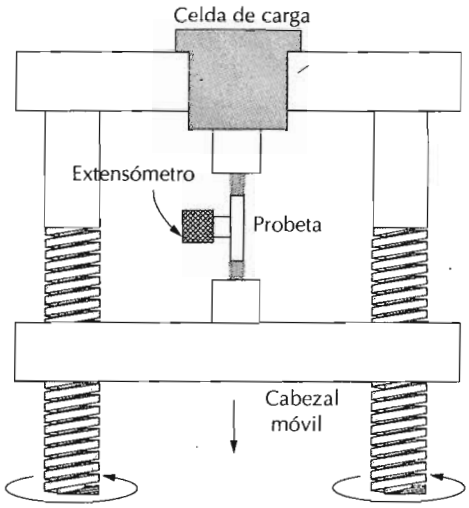


Figura 6.3 Esquema del aparato utilizado para realizar ensayos de tracción. La probeta es alargada por el cabezal móvil; la celda de carga y el extensómetro miden, respectivamente, la carga aplicada y el alargamiento. (Adaptado de H. W. Hayden, W. G. Moffatt, y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol III, *Mechanical Behavior*, p.2. Copyright © 1965 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.)

de la probeta es circular, pero también se utilizan probetas de sección rectangular. Durante el ensayo, la deformación está confinada en la región más estrecha del centro, la cual tiene una sección uniforme a lo largo de su longitud. El diámetro normalizado es aproximadamente igual a 12,8 mm (0,5 pulg.), mientras que la longitud de la sección reducida debe ser igual a por lo menos cuatro veces su diámetro, siendo usual 60 mm. La longitud de prueba se utiliza en el cálculo de la ductilidad, tal como se discute en la Sección 6.6; el valor normalizado es 50 mm (2,0 pulg.). La probeta se monta con sus extremos en las mordazas de la máquina de ensayos (Figura 6.3). Esta se diseña para alargar la probeta a una velocidad constante, y para medir continua y simultáneamente la carga instantánea aplicada (con una celda de carga) y el alargamiento resultante (utilizando un extensómetro). El ensayo dura varios minutos y es destructivo, o sea, la probeta del ensayo es deformada de forma permanente y a menudo rota.

El resultado del ensayo de tracción se registra en una banda de papel como carga en función del alargamiento. Estas características de carga-deformación dependen del tamaño de la probeta. Por ejemplo, se requerirá el doble de carga para producir el mismo alargamiento si el área de la sección de la probeta se duplica. Para minimizar estos factores geométricos, la carga y el alargamiento son normalizados para obtener los parámetros **tensión nominal** y **deformación nominal**, respectivamente. La tensión nominal σ se define mediante la relación

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \tag{6.1}$$

en donde F es la carga instantánea aplicada perpendicularmente a la sección de la probeta, en unidades de newtons (N) o libras fuerza (lb_f), y A_0 es el área de la sección original antes de aplicar la carga (m^2 o $pulg^2$). Las unidades de tensión nominal (de aquí en adelante denominada simplemente tensión) son

libras fuerza por pulgada cuadrada, psi (unidades del sistema U.S.) o bien megapascales, MPa (SI); 1 MPa = 10^6 N/m^2.[1]

La deformación nominal se define como

$$\epsilon = \frac{l_i - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \tag{6.2}$$

en donde l_0 es la longitud original antes de aplicar la carga, y l_i es la longitud instantánea. Algunas veces la cantidad $l_i - l_0$ se indica simplemente mediante Δl, y es el alargamiento producido por deformación, o cambio en longitud en un instante determinado, con respecto a la longitud inicial. La deformación nominal (a partir de ahora llamada simplemente deformación) no tiene unidades, aunque a menudo se utiliza pulgadas por pulgada o bien metros por metro; el valor de la deformación obviamente es independiente del sistema de unidades. A veces, la deformación se expresa como porcentaje, esto es, el valor de la deformación multiplicado por 100.

6.2.2 Ensayos de compresión

Los ensayos de compresión-deformación se realizan si las fuerzas que operan en servicio son de este tipo. Un ensayo de compresión se realiza de forma similar a un ensayo de tracción, excepto que la fuerza es compresiva y la probeta se contrae a lo largo de la dirección de la fuerza. Las Ecuaciones 6.1 y 6.2 se utilizan para calcular el esfuerzo de compresión y la deformación, respectivamente. Por convención, una fuerza de compresión se considera negativa y, por tanto, produce un esfuerzo negativo. Además, puesto que l_0 es mayor que l_i, las deformaciones de compresión calculadas a partir de la Ecuación 6.2 son también necesariamente negativas. Los ensayos de tracción son mucho más comunes porque son más fáciles de realizar; por otra parte, para la mayoría de los materiales utilizados en aplicaciones estructurales, se obtiene muy poca información adicional a partir del ensayo de compresión. Los ensayos de compresión se utilizan cuando se desea conocer el comportamiento del material bajo deformaciones permanentes grandes (o sea, plásticas), tal como ocurren en los procesos de conformación, o bien cuando tiene un comportamiento frágil a tracción.

6.2.3 Ensayos de cizalladura y de torsión

En los ensayos en que se utiliza simplemente una fuerza de cizalladura tal como se muestra en la Figura 6.1*c*, la tensión de cizalladura τ se calcula de acuerdo con

$$\tau = \frac{F}{A_0} \tag{6.3}$$

donde F es la carga o fuerza impuesta paralelamente a las caras superior e inferior, cada una de las cuales tiene un área A_0. La deformación de cizalladura γ se define como la tangente del ángulo de deformación θ, tal como se indica en la figura. Las unidades de tensión y deformación de cizalladura son las mismas que las correspondientes de tracción.

[1] La conversión de unidades de tensión de un sistema a otro se consigue mediante la relación 145 psi = 1 MPa.

La torsión es una variación de la cizalladura pura, mediante la cual un miembro estructural es deformado de la forma mostrada en la Figura 6.1*d*; las fuerzas de torsión producen un movimiento rotacional alrededor del eje longitudinal de un extremo del miembro respecto al otro extremo. Ejemplos de torsión se encuentran en el caso de ejes de máquinas y ejes impulsores, y también en brocas. Los ensayos de torsión generalmente se realizan sobre cilindros sólidos, o bien sobre tubos. La tensión de cizalladura τ es una función del par aplicado T, mientras que la deformación de cizalladura γ está relacionada con el ángulo de giro, ϕ de la Figura 6.1*d*.

DEFORMACIÓN ELÁSTICA

6.3 COMPORTAMIENTO BAJO CARGAS UNIAXIALES

El grado con que una estructura se deforma depende de la magnitud de la tensión impuesta. Para muchos metales sometidos a esfuerzos de tracción pequeños, la tensión y la deformación son proporcionales según la relación,

$$\sigma = E\epsilon \tag{6.4}$$

Esta relación se conoce con el nombre de ley de Hooke, y la constante de proporcionalidad, E (MPa, o bien, psi) es el **módulo de elasticidad**, o *módulo de Young*. Para la mayoría de los metales más comunes la magnitud de este módulo está comprendida entre $4{,}5 \times 10^4$ MPa ($6{,}5 \times 10^6$ psi) para el magnesio, y $40{,}7 \times 10^4$ MPa (59×10^6 psi), para el tungsteno. En la Tabla 6.1 se dan los módulos de elasticidad para varios metales a temperatura ambiente.

Cuando se cumple que la deformación es proporcional a la tensión, la deformación se denomina **deformación elástica;** al representar la tensión en el eje de ordenadas en función de la deformación en el eje de abscisas se obtiene una relación lineal, tal como se muestra en la Figura 6.4. La pendiente de este segmento lineal corresponde al módulo de elasticidad E. Este módulo puede ser interpretado como la rigidez, o sea, la resistencia de un material

Tabla 6.1 Módulos de elasticidad y de cizalladura a temperatura ambiente y coeficiente de Poisson para varios metales y aleaciones

Metal o aleación	*Módulo de elasticidad*		*Módulo de cizalladura*		*Coeficiente de Poisson*
	psi $\times 10^6$	*MPa* $\times 10^4$	*psi* $\times 10^6$	*MPa* $\times 10^4$	
Aluminio	10,0	6,9	3,8	2,6	0,33
Latón	14,6	10,1	5,4	3,7	0,35
Cobre	16,0	11,0	6,7	4,6	0,35
Magnesio	6,5	4,5	2,5	1,7	0,29
Níquel	30,0	20,7	11,0	7,6	0,31
Acero	30,0	20,7	12,0	8,3	0,27
Titanio	15,5	10,7	6,5	4,5	0,36
Tungsteno	59,0	40,7	23,2	16,0	0,28

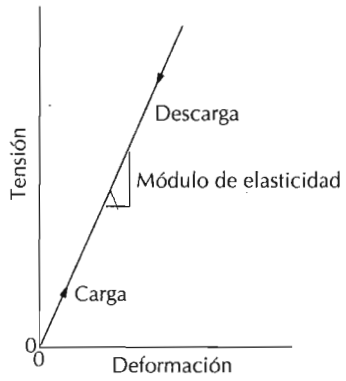


Figura 6.4 Diagrama esquemático tensión-deformación con deformación elástica lineal para ciclos de carga-descarga.

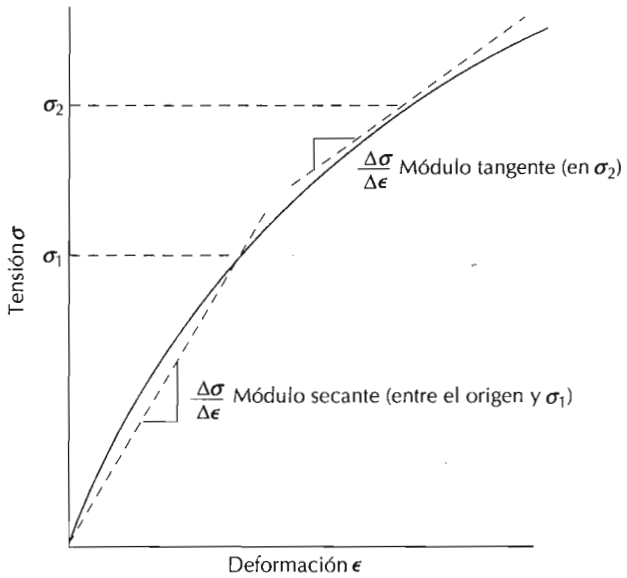


Figura 6.5 Diagrama esquemático tensión-deformación mostrando comportamiento elástico no lineal, y cómo se determinan los módulos secante y tangente.

a la deformación elástica. Cuanto mayor es el módulo, más rígido es el material, o sea, menor es la deformación elástica que se origina cuando se aplica una determinada tensión. El módulo es un parámetro de diseño importante utilizado en el cálculo de las deformaciones.

La deformación elástica no es permanente, lo cual significa que cuando se retira la fuerza, la pieza vuelve a su forma original. Tal como se muestra en el diagrama tensión-deformación (Figura 6.4), la aplicación de la carga corresponde al movimiento desde el origen a lo largo de la línea recta. Al retirar la carga, la línea es recorrida en la dirección opuesta volviendo al origen.

Existen algunos materiales (p.ej., fundición gris y hormigón) para los cuales esta porción elástica inicial del diagrama tensión-deformación no es lineal (Figura 6.5); por tanto, no es posible determinar un módulo de elasti-

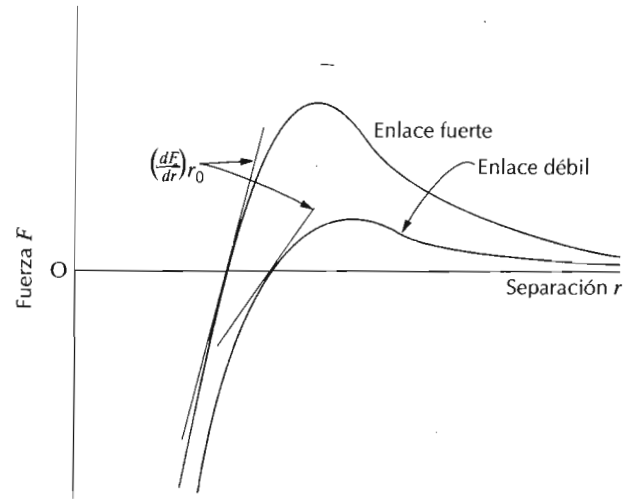


Figura 6.6 Fuerza frente a la separación interatómica para átomos unidos débilmente y para tomos unidos fuertemente. La magnitud del módulo de elasticidad es proporcional a la pendiente de cada curva en la separación de equilibrio r_0.

cidad tal como ha sido descrito anteriormente. Cuando se produce este tipo de comportamiento no lineal, se utiliza el *módulo tangente* o bien el *módulo secante*. El módulo tangente se toma como la pendiente de la curva tensión-deformación a algún determinado nivel de la tensión, mientras que el módulo secante representa la pendiente de una secante trazada desde el origen hasta algún punto determinado de la curva $\sigma-\epsilon$. La determinación de estos módulos se ilustra en la Figura 6.5.

A escala atómica, la deformación elástica macroscópica se manifiesta como pequeños cambios en el espaciado interatómico y los enlaces interatómicos son estirados. Por consiguiente, la magnitud del módulo de elasticidad es una medida de la resistencia a la separación de los átomos contiguos, es decir, de las fuerzas de enlace interatómicas. Además, este módulo es proporcional a la pendiente de la curva fuerza-separación interatómica (Fig. 2.8*a*) calculada en la separación de equilibrio:

$$E \propto \left(\frac{dF}{dr}\right)_{r_0} \tag{6.5}$$

La Figura 6.6 muestra las curvas fuerza-separación tanto para materiales que tienen enlaces fuertes como para materiales con enlaces débiles; la pendiente en r_0 se indica en cada caso.

Los valores del módulo de elasticidad de las cerámicas en general son mayores que los valores de los metales; para los polímeros son menores. Estas diferencias son una consecuencia directa de los distintos tipos de enlace atómico en estos tres tipos de materiales. Además, al aumentar la temperatura el módulo de elasticidad disminuye tal como se muestra para varios metales en la Figura 6.7.

Tal como es de esperar, la imposición de esfuerzos de compresión, cizalladura o torsionales, también produce deformación elástica. Las características tensión-deformación para valores pequeños de la tensión son virtualmente iguales para tracción y compresión, incluyendo el módulo de

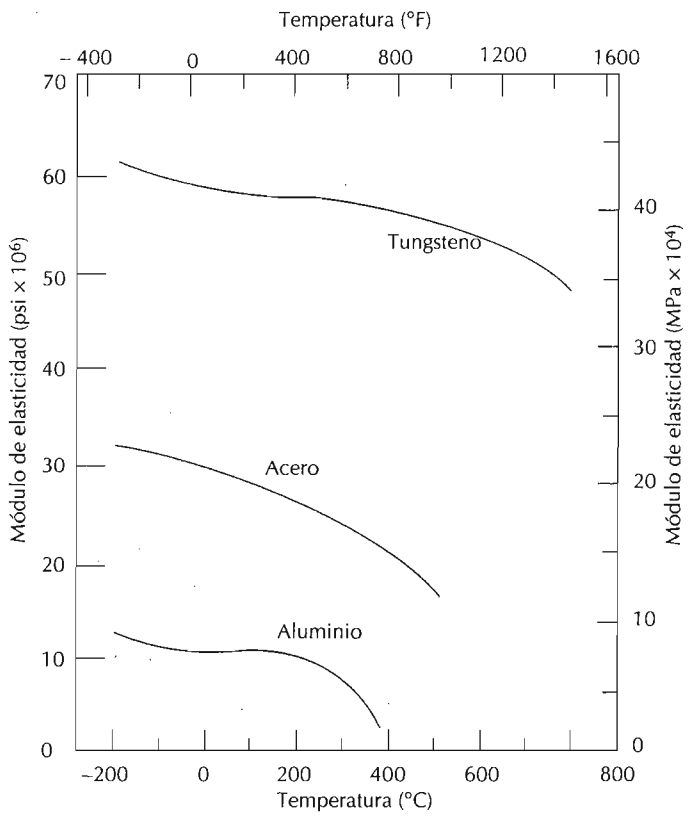


Figura 6.7 Representación del módulo de elasticidad frente a la temperatura para el tungsteno, acero y aluminio. (Adaptado a partir de K. M. Ralls, T. H. Courtney, y J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*. Copyright © 1976 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

elasticidad. La tensión y la deformación de cizalladura son proporcionales entre sí según la expresión

$$\tau = G\gamma \tag{6.6}$$

donde G es el *módulo de cizalladura*, o sea, la pendiente de la región elástica de la curva tensión-deformación de cizalladura. La Tabla 6.1 proporciona los valores del módulo de cizalladura para algunos de los metales más comunes.

6.4 ANELASTICIDAD

Hasta ahora se ha supuesto que la deformación elástica era independiente del tiempo, o sea: una tensión aplicada producía una deformación elástica instantánea que permanecía constante durante el tiempo que se mantenía aplicada la carga. También se ha supuesto que al retirar la carga, la deformación se recuperaba totalmente, o sea: la deformación volvía a cero de forma instantánea. En muchos materiales de ingeniería, sin embargo, existe una componente de la deformación elástica que depende del tiempo; es decir, la deformación elástica continúa aumentando después de aplicar la carga, y al retirar la carga se requiere que transcurra algún tiempo para que el material

se recupere completamente. Este comportamiento elástico dependiente del tiempo se denomina **anelasticidad**, y es causado por la dependencia del tiempo de los mecanismos microscópicos que tienen lugar cuando el material se deforma. En los metales, la componente anelástica es normalmente pequeña y, a menudo, despreciable. Sin embargo, en algunos materiales poliméros su magnitud es importante; en este caso se denomina comportamiento viscoelástico, y su análisis es el tema de la Sección 16.6.

PROBLEMA RESUELTO 6.1

Una pieza de cobre originalmente de longitud 305 mm (12 pulgadas) es estirada a tracción con una tensión de 276 MPa (40000 psi). Si la deformación es únicamente elástica, ¿cuál será el alargamiento resultante?

SOLUCIÓN

Puesto que la deformación es elástica, la deformación depende de la tensión según la Ecuación 6.4. Además, el alargamiento Δl está relacionado con la longitud original l_0 a través de la Ecuación 6.2. Combinando estas dos expresiones y despejando Δl tenemos

$$\sigma = \epsilon E = \left(\frac{\Delta l}{l_0}\right) E$$

$$\Delta l = \frac{\sigma l_0}{E}$$

Los valores de σ y de l_0 son 276 MPa y 305 mm, respectivamente, y la magnitud de E para el cobre de la Tabla 6.1 es $11{,}0 \times 10^4$ MPa. El alargamiento se obtiene por substitución en la expresión anterior.

$$\Delta l = \frac{(276\ \text{MPa})\ (305\ \text{mm})}{11{,}0 \times 10^4\ \text{MPa}} = (0{,}76\ \text{mm})$$

6.5 PROPIEDADES ELÁSTICAS DE LOS MATERIALES

Cuando sobre un metal se aplica una tracción, se produce un alargamiento elástico y una deformación ϵ_z en la dirección de la carga aplicada (la cual se tomará arbitrariamente como la dirección z), tal como se indica en la Figura 6.8. Como resultado de este alargamiento, se producirán constricciones en la direcciones laterales (x e y) perpendiculares a la dirección de la aplicación de la tensión. A partir de estas contracciones, se pueden determinar las deformaciones de compresión ϵ_x y ϵ_y. Se define un parámetro denominado **coeficiente de Poisson** como el cociente entre las deformaciones laterales y axiales, o sea,

$$\nu = \frac{\epsilon_x}{\epsilon_z} = \frac{\epsilon_y}{\epsilon_z} \tag{6.7}$$

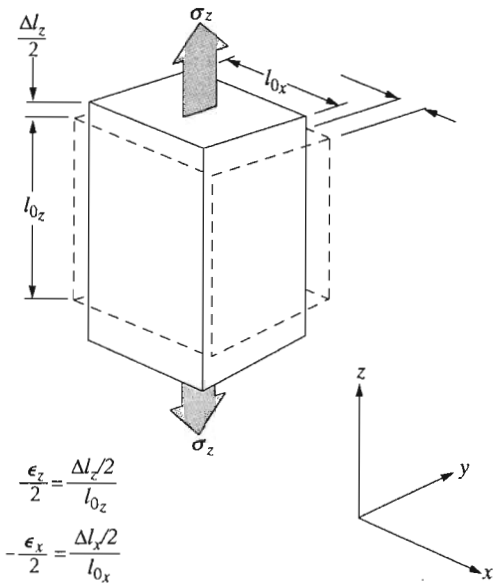


Figura 6.8 Alargamiento axial (z) (deformación positiva) y contracciones laterales (x e y) en respuesta a una tracción aplicada. Las líneas continuas representan las dimensiones después de aplicación de la carga; las líneas discontinuas, antes.

El signo negativo se incluye en la expresión para que ν sea siempre positivo, puesto que ϵ_x y ϵ_y siempre son de signo opuesto. Teóricamente el coeficiente de Poisson para sólidos isotrópicos debería ser 1/4; además, el máximo valor de ν (o bien el valor para el cual no hay cambio neto de volumen) es 0,50. Muchos metales y aleaciones tienen valores del coeficiente de Poisson comprendido entre 0,25 y 0,35. La Tabla 6.1 muestra valores de ν para los materiales metálicos más comunes.

El módulo de cizalladura y el módulo elástico están relacionados entre sí y con el módulo de Poisson mediante la relación,

$$E = 2G(1 + \nu) \tag{6.8}$$

En muchos metales G tiene un valor igual a 0,4 E; por consiguiente, cuando un módulo es conocido los otros pueden ser calculados de forma aproximada.

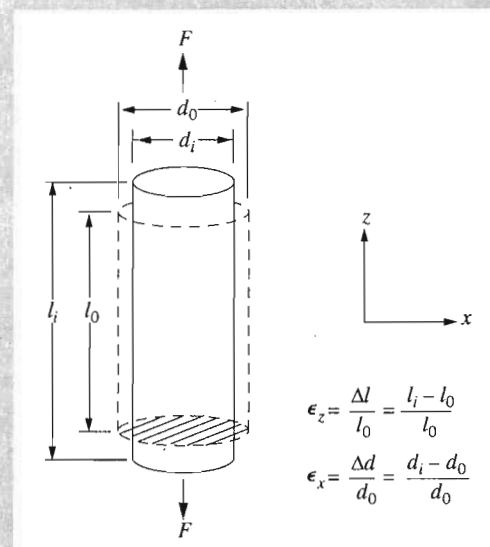
Muchos materiales son anisotrópicos desde el punto de vista elástico; es decir, el comportamiento elástico (o sea, la magnitud de E) varía según la dirección cristalográfica (véase Tabla 3.3). En estos materiales las propiedades elásticas están completamente caracterizadas sólo mediante la especificación de varias constantes elásticas, y su número depende de las características de la estructura cristalina. Aun en el caso de materiales isotrópicos, para la caracterización completa de las propiedades elásticas, por lo menos deben conocerse dos constantes. Puesto que la orientación de los granos en un policristal es al azar, éste puede ser considerado isotrópico; los vidrios inorgánicos cerámicos también son isotrópicos. El resto de la discusión de las propiedades mecánicas presupone isotropía y policristalinidad puesto que así son la mayoría de los materiales de ingeniería.

PROBLEMA RESUELTO 6.2

Se aplica una tracción en la dirección del eje mayor de una barra cilíndrica de latón que tiene un diámetro de 10 mm (0,4 pulgadas). Determinar la magnitud de la carga necesaria para producir un cambio en el diámetro de $2{,}5 \times 10^{-3}$ mm (10^{-4} pulgadas) si la deformación es completamente elástica.

SOLUCIÓN

Esta situación de deformación se presenta en el esquema adjunto.



Cuando se aplica la fuerza F, la probeta se alargará en la dirección z y al mismo tiempo experimentará una reducción de diámetro, Δd, de $2{,}5 \times 10^{-3}$ mm en la dirección x. Para la deformación en la dirección x tenemos,

$$\epsilon_x = \frac{\Delta d}{d_0} = \frac{-(2{,}5 \times 10^{-3})}{10\text{ mm}} = -2{,}5 \times 10^{-4}$$

que es negativa, puesto que el diámetro es reducido.

Ahora es necesario calcular la deformación en la dirección z usando la Ecuación 6.7. El valor del coeficiente de Poisson del latón es 0,35 (Tabla 6.1), por consiguiente,

$$\epsilon_z = \frac{\epsilon_x}{\nu} = \frac{(-2{,}5 \times 10^{-4})}{0{,}35} = 7{,}14 \times 10^{-4}$$

La tensión aplicada puede ser calculada ahora utilizando la Ecuación 6.4 y el módulo de elasticidad, dado en la Tabla 6.1 y que es $10{,}1 \times 10^4$ MPa ($14{,}6 \times 10^6$psi), como

$$\sigma = \epsilon_z E = (7{,}14 \times 10^{-4})\ (10{,}1 \times 10^4\text{ MPa}) = 72{,}1\text{ MPa}$$

Finalmente, a partir de la Ecuación 6.1, se puede determinar la fuerza aplicada mediante,

$$F = \sigma A_0 = \sigma\left(\frac{d_0}{2}\right)^2 \pi$$

$$= (72{,}1\text{ MPa})\left(\frac{10\text{ mm}}{2}\right)^2 \pi = 5662{,}7\text{ N}$$

Para la mayoría de los materiales metálicos, la deformación elástica únicamente persiste hasta deformaciones de alrededor de 0,005. A medida que el material se deforma más allá de este punto, la tensión deja de ser proporcional a la deformación (la ley de Hooke, Ecuación 6.4, deja de ser válida) y ocurre **deformación plástica,** la cual es permanente, es decir, no recuperable. En la Figura 6.9*a* se traza esquemáticamente el comportamiento tensión-deformación en la región plástica para un metal típico. La transición elastoplástica es gradual en la mayoría de los metales; se empieza a notar cierta curvatura al comienzo de la deformación plástica, la cual aumenta más rápidamente al aumentar la carga.

Desde un punto de vista atómico, la deformación plástica corresponde a la rotura de los enlaces entre los átomos vecinos más próximos y a la reformación de éstos con nuevos vecinos, ya que un gran número de átomos o moléculas se mueven unos respecto a otros; al eliminar la tensión no vuelven a sus posiciones originales. El mecanismo de esta deformación es diferente para materiales cristalinos y amorfos. En los materiales cristalinos, la deformación tiene lugar mediante un proceso denominado deslizamiento, en el cual está involucrado el movimiento de dislocaciones y será discutido en la Sección 7.2. La deformación plástica en los sólidos no cristalinos (así como en los líquidos) ocurre por un mecanismo de flujo viscoso, el cual es esbozado en la Sección 13.9.

6.6 PROPIEDADES DE TRACCIÓN

6.6.1 Fluencia y límite elástico

La mayoría de las estructuras se diseñan de tal manera que solamente ocurra deformación elástica cuando sean sometidas a tensiones. Por consiguiente, es deseable conocer el nivel de tensiones para el cual empieza la deformación plástica, o sea, cuando ocurre el fenómeno de **fluencia**. Para los metales que experimentan la transición elastoplástica de forma gradual, el punto de fluencia puede determinarse como la desviación inicial de la linealidad de la curva tensión-deformación; este punto se denomina a menudo **límite proporcional**, y está indicado por P en la Figura 6.9*a*. En tales casos, la posición de este punto no puede ser determinada con precisión. Por este motivo se ha establecido una convención por la cual se traza una línea recta paralela a la línea elástica del diagrama de la tensión-deformación desplazada por una determinada deformación, usualmente 0,002. La tensión correspondiente a la intersección de esta línea con el diagrama tensión-deformación cuando éste se curva se denomina **límite elástico**, σ_y[1]. Esto se muestra en la Figura 6.9*a*.

Para aquellos materiales que tienen una región elástica no lineal (Figura 6.5), la utilización del método anterior no es posible, y la práctica usual es definir el límite elástico como la tensión necesaria para producir una determinada deformación plástica (p. ej. $\epsilon = 0{,}005$).

[1] Se utiliza la palabra "límite elástico" para la propiedad del metal que en inglés se denomina "yield strength"

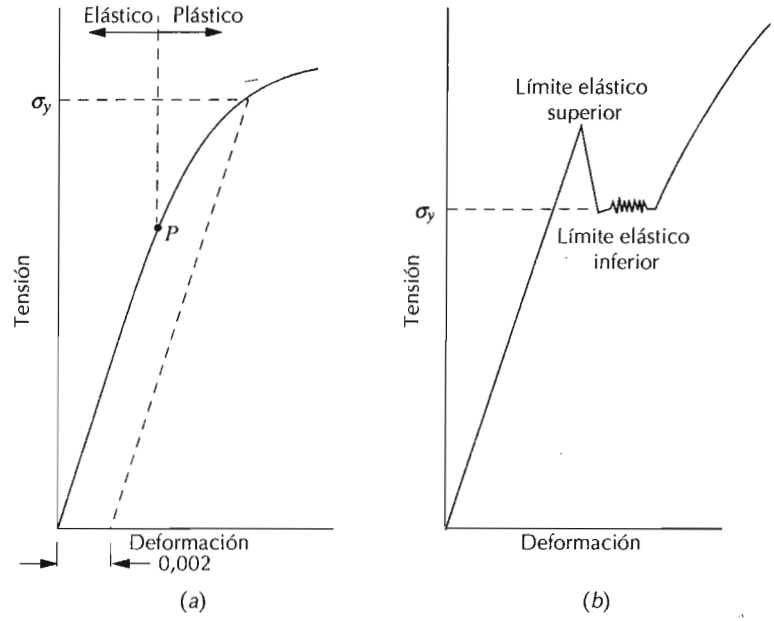


Figura 6.9 (*a*) Curva de tracción típica de un metal que muestra las deformaciones elástica y plástica, el límite proporcional P y el límite elástico σ_y, determinado como la tensión para una deformación plástica del 0,002. (*b*) Curva de tracción típica de algunos aceros que presentan el fenómeno de la discontinuidad de la fluencia.

Algunos aceros y otros materiales exhiben el tipo de diagrama tensión-deformación mostrado en la Figura 6.9*b*. La transición elastoplástica está muy bien definida y ocurre de forma abrupta y se denomina *fenómeno de discontinuidad del punto de fluencia.* En el límite de fluencia superior, la deformación plástica se inicia con una disminución de la tensión. La deformación prosigue bajo una tensión que fluctúa ligeramente alrededor de un valor constante, denominado punto de fluencia inferior. En los metales en que ocurre este fenómeno, el límite elástico se toma como el promedio de la tensión asociada con el límite de fluencia inferior, ya que está bien definido y es poco sensible al procedimiento seguido en el ensayo.[1] Por consiguiente, no es necesario utilizar el método del 0,2 % de deformación para estos materiales.

La magnitud del límite elástico de un metal es una medida de su resistencia a la deformación plástica. Los límites elásticos están comprendidos entre 35 MPa (5000 psi) para un aluminio de baja resistencia hasta valores superiores a 1400 MPa (200000 psi) para aceros de alta resistencia.

6.6.2 Resistencia a la tracción

Después de iniciarse la deformación plástica, la tensión necesaria para continuar la deformación en los metales aumenta hasta un máximo, punto M en la Figura 6.10, y después disminuye hasta que finalmente se produce la fractura, punto F. La **resistencia a la tracción** TS (MPa o psi) es la tensión en el máximo del diagrama tensión-deformación nominales (Figura 6.10). Esto correspon-

[1] Debe indicarse que para poder observar este fenómeno se debe utilizar una máquina de ensayos "rígida"; por "rígida" queremos decir que existe muy poca deformación elástica en la máquina durante la aplicación de la carga.

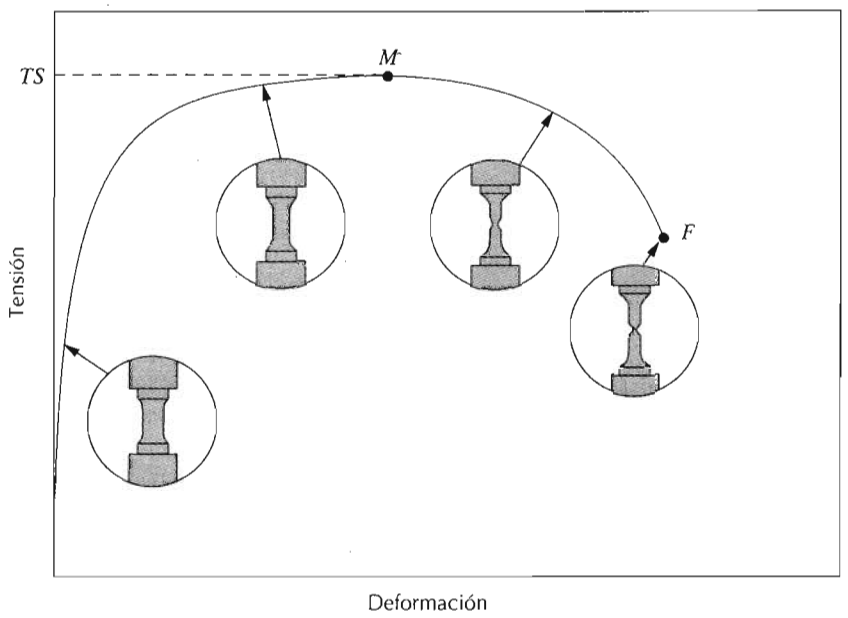


Figura 6.10 Curva típica de tracción hasta la fractura, punto *F*. La resistencia a la tracción *TS* está indicada en el punto *M*. Los insertos circulares representan la geometría de la probeta deformada en varios puntos de la curva.

de a la máxima tensión que puede ser soportada por una estructura a tracción; si esta tensión es aplicada y mantenida, se producirá la rotura. Hasta llegar a este punto, toda la deformación es uniforme en la región estrecha de la probeta. Sin embargo, cuando se alcanza la tensión máxima, se empieza a formar una disminución localizada en el área de la sección transversal en algún punto de la probeta, lo cual se denomina estricción o cuello, y toda la deformación subsiguiente está confinada en la estricción, tal como se indica esquemáticamente en la Figura 6.10. La fractura ocurre en la estricción. La tensión de fractura o bien de rotura corresponde a la tensión en la fractura.

Las resistencias a la tracción pueden variar entre 50 MPa (7000 psi) para un aluminio hasta valores tan altos como 3000 MPa (450000 psi) para aceros de alta resistencia. Generalmente cuando se menciona la resistencia de un metal para propósitos de diseño se indica el límite elástico. Esto se debe a que cuando se alcanza la resistencia a la tracción, la deformación plástica que habría sufrido el material sería tan grande que ya no sería útil. Además, la resistencia a la fractura no se indica usualmente en el diseño en ingeniería.

PROBLEMA RESUELTO 6.3

A partir de la curva tensión-deformación de la probeta de latón mostrada en la Figura 6.11, determinar lo siguiente:

(a) El módulo de elasticidad.
(b) El límite elástico para una deformación del 0,002.
(c) La carga máxima que puede soportar una probeta cilíndrica con un diámetro original de 12,8 mm (0,505 pulg.).
(d) El cambio en la longitud de una probeta originalmente de longitud 254 mm (10 pulgadas) la cual es sometida a una tracción de 345 MPa (50 000 psi).

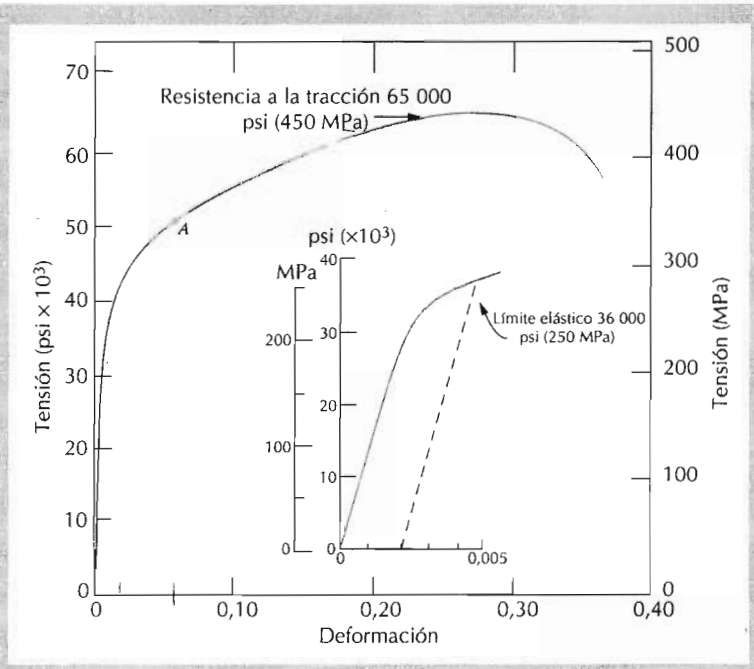


Figura 6.11 Curva de tensión-deformación de la probeta de latón del Problema Resuelto 6.3

SOLUCIÓN

(a) El módulo de elasticidad es la pendiente de la porción inicial o elástica de la curva tensión-deformación. El eje de deformación ha sido ampliado en el recuadro insertado, Figura 6.11, para facilitar este cálculo. La pendiente de esta región lineal es el cambio en la tensión dividido por el cambio correspondiente en la deformación; en términos matemáticos,

$$E = \text{pendiente} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\epsilon} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\epsilon_2 - \epsilon_1} \tag{6.9}$$

Puesto que el segmento pasa por el origen, es conveniente tomar σ_1 y ϵ_1 como cero. Si σ_2 se toma arbitrariamente como 137,93 MPa (20 000 psi), entonces ϵ_2 tendrá un valor de 0,0014. Por tanto,

$$E = \frac{(137{,}93 - 0)\,\text{MPa}}{0{,}0014 - 0} = 9{,}85 \times 10^4\ \text{MPa}\ (14{,}3 \times 10^6\ \text{psi})$$

el cual es muy próximo a $10{,}1 \times 10^4$ MPa ($14{,}6 \times 10^6$ psi), valor dado para el latón en la Tabla 6.1.

(b) La línea correspondiente a una deformación del 0,002 se muestra en la figura insertada; su intersección con la curva tensión-deformación es igual a aproximadamente 250 MPa (36 000 psi), lo cual es el límite elástico del latón.

(c) La carga máxima que puede soportar la probeta se calcula mediante la Ecuación 6.1, en la cual σ se toma como la resistencia a la tracción, de la Figura 6.11, 450 MPa (65000 psi). Despejando F, la carga máxima, se tiene,

$$F = \sigma A_0 = \sigma\left(\frac{d_0}{2}\right)^2\pi = (450\ \text{MPa})\left(\frac{12{,}8}{2}\ \text{mm}\right)^2\pi$$

$$= 5{,}77 \times 10^4\text{N}$$

(d) Para calcular el cambio en longitud, Δl, usando la Ecuación 6.2, en primer lugar es necesario determinar la deformación producida por una tensión de 345 MPa. Esto se consigue localizando la tensión en la curva tensión-deformación, punto A, y leyendo la deformación correspondiente en el eje de tensiones; en este caso es aproximadamente 0,06. Ya que $l_0 = 254$ mm, tenemos

$$\Delta l = \varepsilon l_0 = (0,06)\,(254\text{ mm}) = 15,2\text{ mm}$$

6.6.3 Ductilidad

La **ductilidad** es otra importante propiedad mecánica. Es una medida del grado de deformación plástica que puede ser soportada hasta la fractura. Un material que experimenta poca o ninguna deformación plástica se denomina *frágil*. El diagrama tensión-deformación para materiales dúctiles y para materiales frágiles se ilustran esquemáticamente en la Fig. 6.12.

La ductilidad puede expresarse cuantitativamente como *alargamiento relativo porcentual*, o bien mediante el *porcentaje de reducción de área*. El alargamiento relativo porcentual a rotura, %EL, es el porcentaje de deformación plástica a rotura, o bien

$$\%\text{EL} = \left(\frac{l_f - l_0}{l_0}\right) \times 100 \tag{6.10}$$

donde l_f es la longitud en el momento de la fractura[1] y l_0 es la longitud de prueba original como se ha mencionado antes. Siempre que una parte significativa de la deformación plástica a la rotura esté confinada en la región de la estricción, la magnitud de %EL dependerá de la longitud de prueba de la probeta. Cuanto más corta sea l_0, mayor será la fracción del alargamiento total que proviene de la estricción, y, por consiguiente mayor será el valor de %EL. Por tanto, se debe especificar el valor de l_0 cuando se menciona el alargamiento relativo, el cual se suele tomar igual a 50 mm (2 pulgadas).

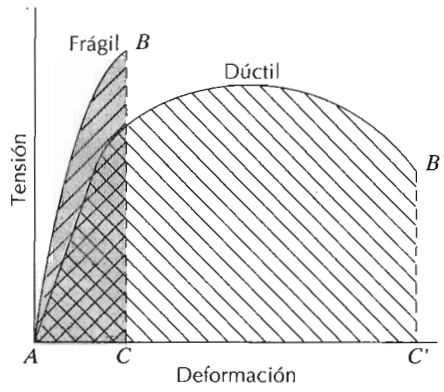


Figura 6.12 Representación esquemática de los diagramas de tracción de materiales frágiles, y dúctiles ensayados hasta la fractura.

[1] Tanto l_f como A_f se miden después de la rotura, volviéndose a colocar juntas las dos piezas resultantes.

El porcentaje de reducción de área %AR se define como

$$\%AR = \left(\frac{A_0 - A_f}{A_0}\right) \times 100 \tag{6.11}$$

donde A_0 es el área de la sección inicial y A_f es el área de la sección en el momento de la fractura. Los valores del porcentaje de reducción de área son independientes de l_0 y A_0. Además, para un determinado material los valores de %EL y %AR son en general diferentes. La mayoría de los metales tienen por lo menos un pequeño grado de ductilidad a temperatura ambiente; sin embargo, algunos se hacen frágiles a medida que la temperatura disminuye (Sección 8.6).

El conocimiento de la ductilidad de un material es importante por lo menos por dos razones. En primer lugar, indica al diseñador el grado en que una estructura podrá deformarse antes de producirse la rotura. En segundo lugar, especifica el grado de deformación que puede permitirse durante las operaciones de conformación. A menudo se dice que los materiales relativamente dúctiles son "indulgentes", en el sentido de que cualquier error en el cálculo de la tensión de diseño lo ponen de manifiesto deformándose antes de producirse la fractura.

Como materiales frágiles pueden considerarse aquellos que tienen una deformación a la fractura menor que *aproximadamente* 5%.

Por consiguiente, a partir de ensayos de tensión-deformación se pueden determinar importantes propiedades mecánicas. La Tabla 6.2 presenta valores típicos a temperatura ambiente del límite elástico, resistencia a la tracción y ductilidad de algunos de los metales más comunes, los cuales han sido tratados térmicamente para que tengan una baja resistencia. Estas propiedades son sensibles a la deformación previa, la presencia de impurezas, y/o a cualquier tratamiento térmico a que haya sido sometido el material. El módulo de elasticidad es un parámetro mecánico que es insensible a estos tratamientos. De la misma manera que el módulo de elasticidad, el límite elástico y la resistencia a la tracción disminuyen al aumentar la temperatura; justamente ocurre lo contrario en el caso de la ductilidad, la cual usualmente aumenta con la temperatura. La Figura 6.13 muestra cómo la curva de tracción del hierro cambia con la temperatura.

Tabla 6.2 Propiedades mecánicas típicas de varios metales en el estado recocido y de pureza comercial

Metal	*Límite elástico [psi (MPa)]*	*Resistencia a la tracción [psi (MPa)]*	*Ductilidad % EL (en 2 pulg.)*
Oro	Nil	19 000 (130)	45
Aluminio	4 000 (28)	10 000 (69)	45
Cobre	10 000 (69)	29 000 (200)	45
Acero	19 000 (130)	38 000 (262)	45
Níquel	20 000 (138)	70 000 (480)	40
Titanio	35 000 (240)	48 000 (330)	30
Molibdeno	82 000 (565)	95 000 (655)	35

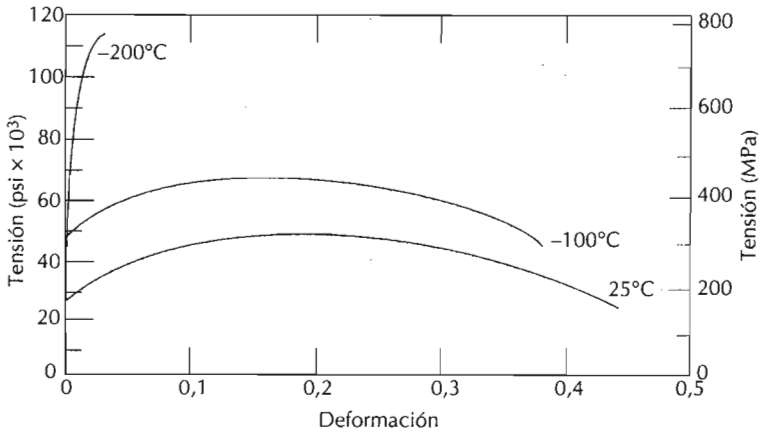


Figura 6.13 Curvas típicas de tracción del hierro a tres temperaturas.

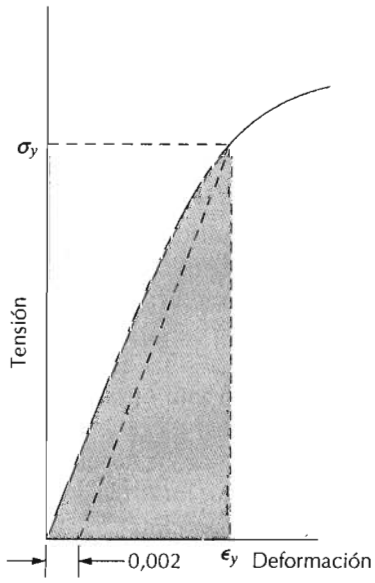


Figura 6.14 Esquema donde se indica cómo se obtiene el módulo de resiliencia (correspondiente al área sombreada) a partir de la curva de tracción.

6.6.4 Resiliencia

La **resiliencia** es la capacidad de un material de absorber energía elástica cuando es deformado y de ceder esta energía cuando se deja de aplicar que. La propiedad asociada se denomina *módulo de resiliencia*, U_r , que es la energía de deformación por unidad de volumen que se requiere para deformar un material hasta el límite elástico.

Matemáticamente, el módulo de resiliencia de una probeta sometida a una carga uniaxial es justamente el área debajo de la curva tensión-deformación hasta la fluencia (Figura 6.14), o bien

$$U_r = \int_0^{\epsilon_y} \sigma \, d\epsilon \qquad (6.12a)$$

Suponiendo que la región es elástica lineal,

$$U_r = \tfrac{1}{2}\sigma_y \epsilon_y \tag{6.12b}$$

en donde ϵ_y es la deformación en el límite elástico.

Las unidades de resiliencia son el producto de las unidades de los ejes del diagrama tensión-deformación. En el Customary U.S., esta unidad es pulgada-libras fuerza por pulgada cúbica (pulg.-lb_f / pulg.^{3}, equivalente al psi), mientras que en el Sistema Internacional es joules por metro cúbico (J/m^3, o de forma equivalente Pa). Tanto pulgadas por libra fuerza como joules son unidades de energía, y por tanto el área bajo la curva tensión-deformación representa absorción de energía por unidad de volumen (en pulgadas cúbicas o en metros cúbicos) de material.

La incorporación de la Ecuación 6.4 en la Ecuación 6.12*b* se tiene,

$$U_r = \tfrac{1}{2}\sigma_y \epsilon_y = \tfrac{1}{2}\sigma_y\left(\frac{\sigma_y}{E}\right) = \frac{\sigma_y^2}{2E} \tag{6.13b}$$

Por consiguiente, los materiales resilientes son aquellos que tienen un límite elástico muy alto y un módulo de elasticidad muy bajo; tales aleaciones podrían utilizarse en aplicaciones para muelles.

6.6.5 Tenacidad

La **tenacidad** de un material es un término mecánico que se utiliza en varios contextos; en sentido amplio, es una medida de la capacidad de un material de absorber energía antes de la fractura. La geometría de la probeta así como la manera con que se aplica la carga son importantes en la determinación de la tenacidad. En el caso de condiciones de carga dinámicas (alta velocidad de deformación) y cuando una entalla (o sea un concentrador de tensiones) está presente, *la tenacidad a la entalla* es evaluada utilizando ensayos de impacto, tal como se discute en la Sección 8.6. Además, la tenacidad de fractura es una propiedad que nos indica la resistencia a la fractura de un material cuando existe una grieta (Sección 8.5).

En el caso de la situación estática (baja velocidad de deformación), la tenacidad puede ser evaluada a partir de los resultados del ensayo de tracción. Es el área bajo la curva σ–ϵ hasta la fractura. Las unidades de tenacidad son las mismas que las de resiliencia (o sea, energía por unidad de volumen de material). Para que un material sea tenaz, debe poseer tanto alta resistencia como ductilidad; y, a menudo, los materiales dúctiles son más tenaces que los frágiles. Esto se ve en la Figura 6.12, en la cual están representadas las curvas tensión-deformación para ambos tipos de materiales. Por consiguiente, aun cuando los materiales frágiles tienen mayor límite elástico y mayor resistencia a la tracción, tienen menor tenacidad que los dúctiles a causa de la falta de ductilidad; esto se puede deducir comparando las áreas ABC y $AB'C'$ de la Figura 6.12.

6.7 TENSIÓN Y DEFORMACIÓN REALES

La disminución en la tensión necesaria para continuar la deformación una vez superado el máximo, punto M de la Figura 6.10, parece indicar que la re-

sistencia a la deformación plástica disminuye. Pero, en realidad, ocurre todo lo contrario. No obstante, el área de la sección disminuye rápidamente dentro de la estricción, que es donde ocurre la deformación. Esto produce una disminución en la capacidad de la probeta para soportar una carga. La tensión, tal como es calculada en la Ecuación 6.1, se obtiene con el área de la sección inicial antes de que el material comience a deformarse, sin tener en cuenta la disminución de área de la estricción.

En ocasiones tiene más sentido utilizar curvas de tensión-deformación reales. La **tensión real** σ_T se define como la carga dividida por el área de la sección instantánea A_i sobre la cual ocurre la deformación (por ejemplo, la estricción, una vez pasado el máximo), o sea,

$$\sigma_T = \frac{F}{A_i} \tag{6.14}$$

Además en ocasiones también es más conveniente representar la **deformación real** ϵ_T, definida por

$$\epsilon_T = \ln \frac{l_i}{l_0} \tag{6.15}$$

Si no ocurre cambio de volumen durante la deformación, o sea, si

$$A_i l_i = A_0 l_0 \tag{6.16}$$

las tensiones y deformaciones reales están relacionadas con las nominales mediante

$$\sigma_T = \sigma(1 + \epsilon) \tag{6.17a}$$

$$\epsilon_T = \ln(1 + \epsilon) \tag{6.17b}$$

Las Ecuaciones 6.17a y 6.17b son válidas solamente al comienzo de la estricción; a partir de este punto la tensión y la deformación reales deben ser calculadas a partir de las medidas de las cargas, secciones transversales y longitudes de prueba reales.

En la Figura 6.15 se comparan las curvas de tracción nominales (o de ingeniería) con las reales. Nótese que la tensión real necesaria para aumentar la deformación continúa aumentando una vez superado el punto M'.

Coincidiendo con la formación de la estricción se origina una estado complejo de tensiones en esta zona (es decir, existen otras componentes de la tensión además de la tensión axial). Por consiguiente, la tensión *axial* correcta en la región de la estricción es ligeramente menor que la calculada a partir de la carga aplicada y del área de la sección de la estricción. Esto conduce a la curva corregida de la Figura 6.15.

En algunos metales y aleaciones, la región de la curva real tensión-deformación más allá del límite elástico hasta el punto en que comienza la estricción puede aproximarse mediante

$$\sigma_T = K\epsilon_T^n \tag{6.18}$$

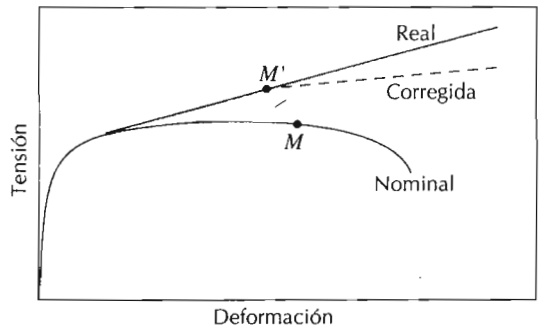


Figura 6.15 Comparación de las curvas típicas de tracción nominales (también denominadas de ingeniería) y reales (también denominadas verdaderas). La estricción empieza en el punto *M* en la curva nominal, lo cual corresponde al punto *M'* sobre la curva real. La curva de tracción corregida toma en consideración el estado complejo de tensiones dentro de la región donde se forma la estricción.

Tabla 6.3 Valores de *n* y *K* (Ecuación 6.18) para varias aleaciones

Material	*n*	*K*	
		psi	*MPa*
Acero de bajo contenido en carbono (recocido)	0,26	77000	530
Acero aleado (Tipo 4340 de AISI, recocido)	0,15	93000	640
Acero inoxidable (Tipo 304 de AISI, recocido)	0,45	185000	1275
Aluminio (recocido)	0,20	26000	180
Aleación de aluminio (Tipo 2024, tratada térmicamente)	0,16	10000	690
Cobre (recocido)	0,54	46000	315
Latón (70 Cu-30 Zn, recocido)	0,49	130000	895

Fuente: S. Kalpakuian, *Manufacturing Processes for Engineering Materials*, © 1991 Addison-Wesley Publishing Co., Inc. Reproducida con autorización del editor.

En esta expresión K y n son constantes, cuyos valores varían de una aleación a otra, y también dependen de las condiciones del material (o sea, de si ha sido deformado previamente, o tratado térmicamente, etc.). El parámetro n es a menudo denominado exponente de endurecimiento por deformación y tiene un valor menor que la unidad. En la Tabla 6.3 se dan los valores de K y n para varias aleaciones.

PROBLEMA RESUELTO 6.4

Una probeta cilíndrica de acero que tiene un diámetro original de 12,8 mm (0,505 pulg.) es ensayada a tracción hasta la fractura y se encuentra que tiene una resistencia a la fractura σ_f de 460 MPa (67000 psi). Si el diámetro de la sección en el momento de la fractura es de 10,7 mm (0,422 pulg.), determinar:

(a) La ductilidad en términos del porcentaje de reducción de área.
(b) La verdadera tensión de fractura.

SOLUCIÓN

(a) La ductilidad puede calcularse usando la Ecuación 6.11:

$$\left(\%AR = \frac{(12{,}8\text{ mm}/2)^2\pi - (10{,}7\text{ mm}/2)^2\pi}{(12{,}8\text{ mm}/2)^2\pi} \times 100\right)$$

$$= \frac{128{,}6\text{ mm}^2 - 89{,}9\text{ mm}^2}{128{,}6\text{ mm}^2} \times 100 = 30\%$$

(b) La tensión real está definida por la Ecuación 6.14, donde se toma el área a la fractura A_f. Sin embargo, la carga de fractura debe calcularse primero a partir de la resistencia a la fractura:

$$F = \sigma_f A_0 = (460\ \text{MPa})\ (128{,}6\ \text{mm}^2) = 5915{,}6\ \text{N}$$

Así, la tensión real de fractura es:

$$\sigma_T = \frac{F}{A_f} = \frac{5915{,}6\ \text{N}}{89{,}9\ \text{mm}^2} = 658\ \text{MPa}\ (95\,700\ \text{psi})$$

PROBLEMA RESUELTO 6.5

Calcular el exponente de endurecimiento por deformación n de la Ecuación 6.18 para una aleación en la cual una tensión verdadera de 415 MPa (60000 psi) produce una tensión verdadera de 0,10; suponga que el valor de K es 1035 MPa (150000 psi).

SOLUCIÓN

Esto requiere alguna manipulación algebraica de la Ecuación 6.18. Tomando logaritmos, reordenando y despejando n tenemos,

$$n = \frac{\log \sigma_T - \log K}{\log \epsilon_T}$$

$$= \frac{\log(415\ \text{MPa}) - \log(1035\ \text{MPa})}{\log(0{,}1)} = 0{,}40$$

6.8 RECUPERACIÓN ELÁSTICA DURANTE LA DEFORMACIÓN PLÁSTICA

Si se retira la tensión aplicada durante el ensayo de tracción, una fracción de la deformación total es recuperada como deformación elástica. Este comportamiento se muestra en la Figura 6.16, en un diagrama esquemático tensión-deformación. Durante el ciclo de descarga, la curva traza un camino prácticamente recto desde el punto de descarga (punto D) y su pendiente es prácticamente igual al módulo de elasticidad del material, o sea, paralela a la porción elástica inicial de la curva. La magnitud de la deformación elástica, la cual es recuperada durante la descarga, corresponde a la deformación de recuperación, tal como se ilustra en la Figura 6.16. Si la carga es aplicada de nuevo, el camino que seguirá será el mismo pero en dirección opuesta al seguido en la descarga; la fluencia volverá a ocurrir a la carga que se inició la descarga. También se producirá una recuperación de la energía elástica durante la fractura.

6.9 DEFORMACIÓN POR COMPRESIÓN, POR CIZALLADURA Y TORSIONAL

Desde luego, los metales pueden experimentar deformación plástica bajo la influencia de una carga de compresión, de cizalladura o de torsión. El comportamiento tensión-deformación resultante en la región plástica será simi-

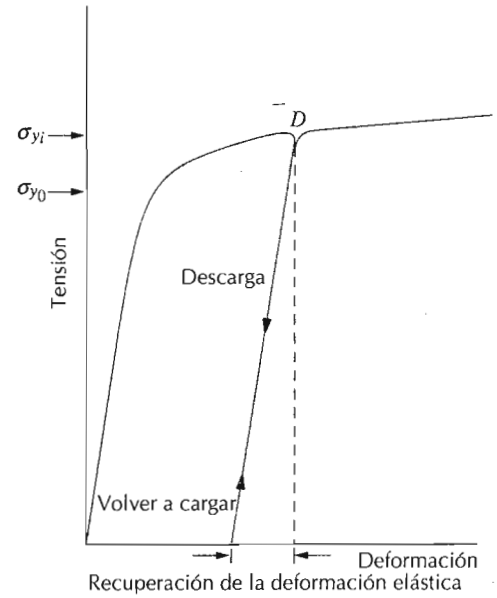


Figura 6.16 Diagrama esquemático de la curva de tracción mostrando el fenómeno de recuperación de la deformación elástica y del endurecimiento por deformación. El límite elástico inicial se indica como σ_{y_0}; σ_{y_i} es el límite elástico después de retirar la carga en el punto D, y continuar después el ensayo.

lar al caso de tracción (Figura 6.9*a*: fluencia y la curvatura asociada). Sin embargo, en el caso de compresión, no aparecerá un máximo, ya que no se produce estricción; además, el modo de fractura será distinto que a tracción.

6.10 DUREZA

Otra propiedad mecánica que puede ser sumamente importante considerar es la **dureza**, la cual es una medida de la resistencia de un material a la deformación plástica localizada (por ejemplo, una pequeña abolladura o rayadura). Los primeros ensayos de dureza se basaban en el comportamiento de los minerales junto con una escala construida según la capacidad de un material para rayar a otro más blando. Un método cualitativo de ordenar de forma arbitraria la dureza es ampliamente conocido y se denomina escala de Mohs, la cual va desde 1 en el extremo blando para el talco hasta 10 para el diamante. A lo largo de los años se han ido desarrollando técnicas cuantitativas de dureza que se basan en un pequeño penetrador que es forzado sobre una superficie del material a ensayar en condiciones controladas de carga y velocidad de aplicación de la carga. En estos ensayos se mide la profundidad o tamaño de la huella resultante, lo cual se relaciona con un número de dureza; cuanto más blando es el material, mayor y más profunda es la huella, y menor es el número de dureza. Las durezas medidas tienen solamente un significado relativo (y no absoluto), y es necesario tener precaución al comparar durezas obtenidas por técnicas distintas.

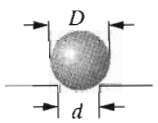
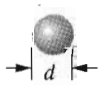
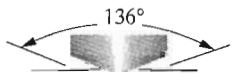
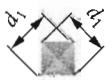
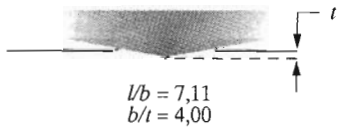
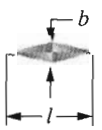
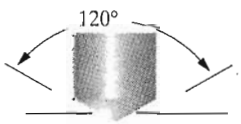
6.10.1 Ensayos de dureza Rockwell

El ensayo de dureza Rockwell constituye el método más usado para medir la dureza debido a que es muy simple de llevar a cabo y no requiere conocimientos especiales. Se pueden utilizar diferentes escalas que provienen de la

utilización de distintas combinaciones de penetradores y cargas, lo cual permite ensayar virtualmente cualquier metal o aleación desde el más duro al más blando. Los penetradores son bolas esféricas de acero endurecido que tienen diámetros de 1/16, 1/8, 1/4 y 1/2 pulg.(1,588, 3,175, 6,350, y 12,70 mm) y un penetrador cónico de diamante (Brale), el cual se utiliza para los materiales más duros.

Con este sistema, se determina un número de dureza a partir de la diferencia de profundidad de penetración que resulta al aplicar primero una carga inicial pequeña y después una carga mayor; la utilización de la carga pequeña aumenta la exactitud de la medida. Basándose en la magnitud de las cargas mayores y menores, existen dos tipos de ensayo: Rockwell y Rockwell superficial. En el ensayo de Rockwell, la carga menor es de 10 kg, mientras las cargas mayores son 60, 100 y 150 kg. Cada escala está representada por una letra del alfabeto; en las Tablas 6.4 y 6.5*a* se indican varias de

Tabla 6.4 Técnicas de ensayo de dureza

Ensayo	*Penetrador*	*Forma del penetrador* — *Vista lateral*	*Forma del penetrador* — *Vista superior*	*Carga*	*Fórmula para el número de dureza*[a]
Brinell	Esfera de 10mm de acero o de carburo de tungsteno			*P*	$HB = \frac{2P}{\pi D\left[D - \sqrt{D^2 - d^2}\right]}$
Microdureza Vickers	Pirámide de diamante			*P*	$HV = 1{,}854P/d_1^2$
Microdureza Knoop	Pirámide de diamante			*P*	$HK = 14{,}2P/l^2$
Rockwell y Rockwell superficial	Cono de diamante Esferas de acero de $\frac{1}{16}, \frac{1}{8}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$ pulgadas de diámetro			60 kg, 100 kg, 150 kg: Rockwell 15 kg, 30 kg, 45 kg: Rockwell superficial	

[a] Para las fórmulas dadas, P (la carga aplicada) está en kg, D, d, d_1 y l están dadas en mm.

Fuente: Adaptado de H. W. Hayden, W. G. Moffatt y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol III, *Mechanical Behavior*. © 1965 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.

Tabla 6.5a Escalas de dureza Rockwell

Símbolo de la escala	*Penetrador*	*Carga mayor (kg)*
A	Diamante	60
B	Bola de 1/16 pulg.	100
C	Diamante	150
D	Diamante	100
E	Bola de 1/8 pulg.	100
F	Bola de 1/16 pulg.	60
G	Bola de 1/16 pulg.	150
H	Bola de 1/8 pulg.	60
K	Bola de 1/8 pulg.	150

Tabla 6.5b Escalas de dureza Rockwell superficial

Símbolo de la escala	*Penetrador*	*Carga mayor (kg)*
15N	Diamante	15
30N	Diamante	30
45N	Diamante	45
15T	Bola de 1/16 pulg.	15
30T	Bola de 1/16 pulg.	30
45T	Bola de 1/16 pulg.	45
15W	Bola de 1/8 pulg.	15
30W	Bola de 1/8 pulg.	30
45W	Bola de 1/8 pulg.	45

estas escalas junto con los penetradores y cargas correspondientes. Para ensayos superficiales, la carga menor es de 3 kg, mientras que el valor de la carga mayor puede ser 15, 30 ó 45 kg. Estas escalas se identifican mediante un número (15, 30 ó 45, según la carga) y una letra (N, T, W o Y, según el penetrador). Los ensayos superficiales se realizan frecuentemente en probetas delgadas. La Tabla 6.5*b* presenta varias escalas superficiales.

Cuando se especifican durezas Rockwell y superficiales, debe indicarse, además del número de dureza, el símbolo de la escala utilizada. La escala se designa por el símbolo HR seguido por una identificación de la escala.[1] Por ejemplo, 80 HRB representa una dureza Rockwell de 80 en la escala B, y 60 HR30W indica una dureza superficial de 60 en la escala 30W.

Para cada escala las durezas pueden llegar a valores de 130; sin embargo, a medida que la dureza alcanza valores superiores a 100 o inferiores a 20 en cualquier escala, éstos son poco exactos; debido a que las escalas se solapan en esta situación es mejor utilizar la escala vecina más dura o la vecina más blanda respectivamente.

También se producen inexactitudes si la muestra es demasiado delgada, si la huella se realiza demasiado cerca de un borde, o bien si dos huellas están demasiado próximas. El espesor de la probeta debe ser por lo menos alrededor de 10 veces la profundidad de la huella, también debe haber un espacio de tres diámetros de huella entre el centro de una huella y el borde de la pro-

[1] Las escalas Rockwell también se designan frecuentemente por una letra R con la letra de la escala como subíndice, por ejemplo, R_C, significa escala Rockwell C.

beta, o bien con el centro de otra indentación. Además los ensayos de probetas apiladas una sobre otra no es recomendable. La exactitud también depende de si la dureza se toma sobre una superficie perfectamente lisa.

Los equipos modernos para la medida de la dureza Rockwell están automatizados y son de muy fácil utilización; la dureza es medida directamente, y cada medida requiere únicamente unos pocos segundos.

Los equipos modernos de ensayo también permiten la variación del tiempo de aplicación de la carga. Esta variable debe ser considerada al interpretar los resultados de los ensayos de dureza.

6.10.2 Ensayos de dureza Brinell

En los ensayos de dureza Brinell, así como en las durezas Rockwell, se fuerza un penetrador duro esférico en la superficie del metal a ensayar. El diámetro del penetrador de acero endurecido (o bien de carburo de tungsteno) es de 10,00 mm (0,394 pulg.). Las cargas normalizadas están comprendidas entre 500 y 3000 kg en incrementos de 500 kg; durante un ensayo, la carga se mantiene constante durante un tiempo especificado (entre 10 y 30 s). Los materiales más duros requieren cargas mayores. El número de dureza Brinell, HB, es una función de tanto la magnitud de la carga como del diámetro de la huella resultante (véase la Tabla 6.4).[1] Este diámetro se mide con una lupa de pocos aumentos, que tiene una escala graduada en el ocular. El diámetro medido es entonces convertido a número HB aproximado usando una tabla; en esta técnica solamente se utiliza una escala.

Los requerimientos de espesor de la muestra , de posición de la huella (relativa a los bordes de la muestra) y de separación mínima entre huellas son los mismos que en los ensayos Rockwell. Además, se necesita una huella bien definida, lo cual exige que la superficie sobre la cual se realiza la huella sea perfectamente lisa.

6.10.3 Ensayos de microdureza Vickers y Knoop

Otras dos técnicas de ensayo son la dureza Knoop y la dureza Vickers (también a veces denominado pirámide de diamante). En estos ensayos, un penetrador de diamante muy pequeño y de geometría piramidal es forzado en la superficie de la muestra. Las cargas aplicadas, mucho menores que en las técnicas Brinell y Rockwell, están comprendidas entre 1 y 1000 g. La marca resultante se observa al microscopio y se mide; esta medida es entonces convertida en un número de dureza (Tabla 6.4). Es necesario que la superficie de la muestra haya sido preparada cuidadosamente (mediante desbaste y pulido) para poder asegurar una huella que pueda ser medida con exactitud. Las durezas Knoop y Vickers se designan por HK y HV, respectivamente,[2] y las escalas de dureza para ambas técnicas son aproximadamente equivalentes. Las técnicas Knoop y Vickers se consideran ensayos de microdureza debido a la magnitud de la carga y al tamaño del indentador. Ambas son muy convenientes para la medida de la dureza de pequeñas regiones seleccionadas en la superficie de la muestra; además, ambas técnicas Knoop y Vickers son utilizadas para el ensayo de materiales frágiles, tales como las cerámicas.

---

[1] El número de dureza Brinell también se indica por BHN.

[2] A veces se utilizan los símbolos KHN y VHN para designar los números de dureza Knoop y Vickers, respectivamente.

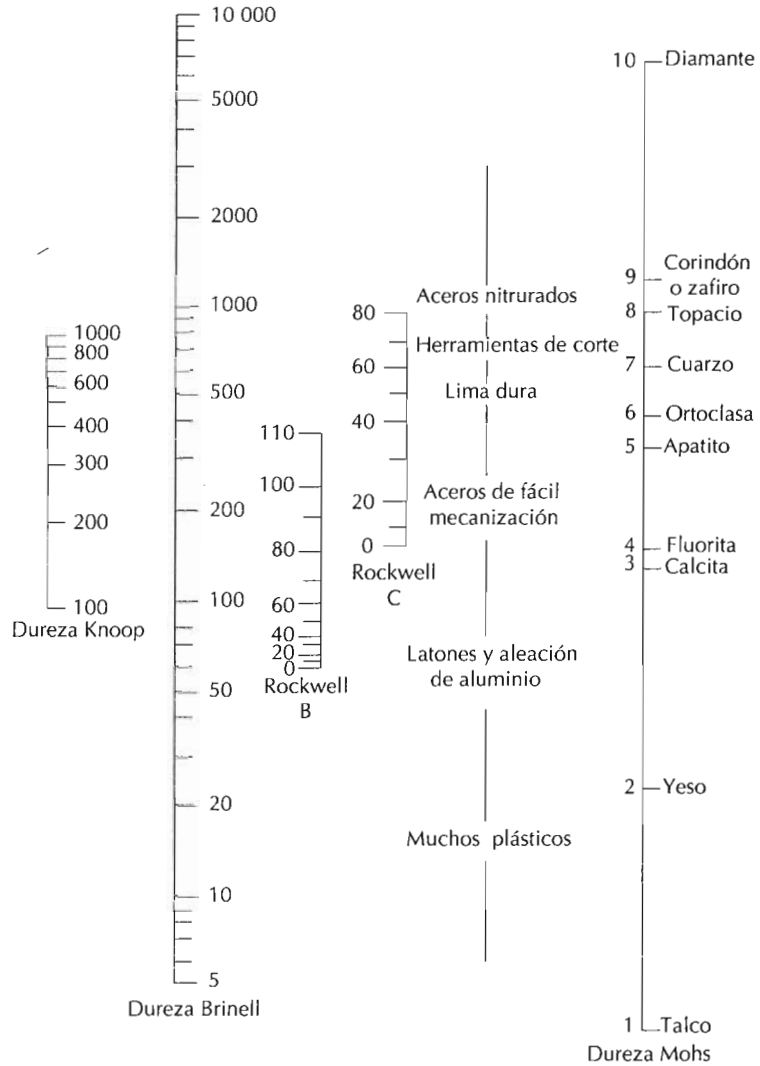


Figura 6.17 Comparación de las varias escalas de dureza. (Adaptado de G. F. Kinney, *Engineering Properties and Applications of Plastics*, p. 202. Copyright ©1957 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

6.10.4 Conversión de la dureza

Es muy conveniente disponer de métodos para convertir la dureza de una escala a otra . Sin embargo, puesto que la dureza no es una propiedad del material muy bien definida, y debido a las diferencias experimentales de cada técnica, no se ha establecido un método general para convertir las durezas de una escala a otra. Los datos de conversión han sido determinados experimentalmente y se ha encontrado que son dependientes del tipo de material y de las características. La escala de conversión más fiable que existe es la que corresponde a aceros. Estos datos se presentan en la Figura 6.17 para las durezas Knoop, Brinell y de las dos escalas Rockwell; tambien se incluye la escala de Mohs. Como resultado de lo que se ha dicho anteriormente debe tenerse mucho cuidado al extrapolar estos datos a otras sistemas de aleaciones.

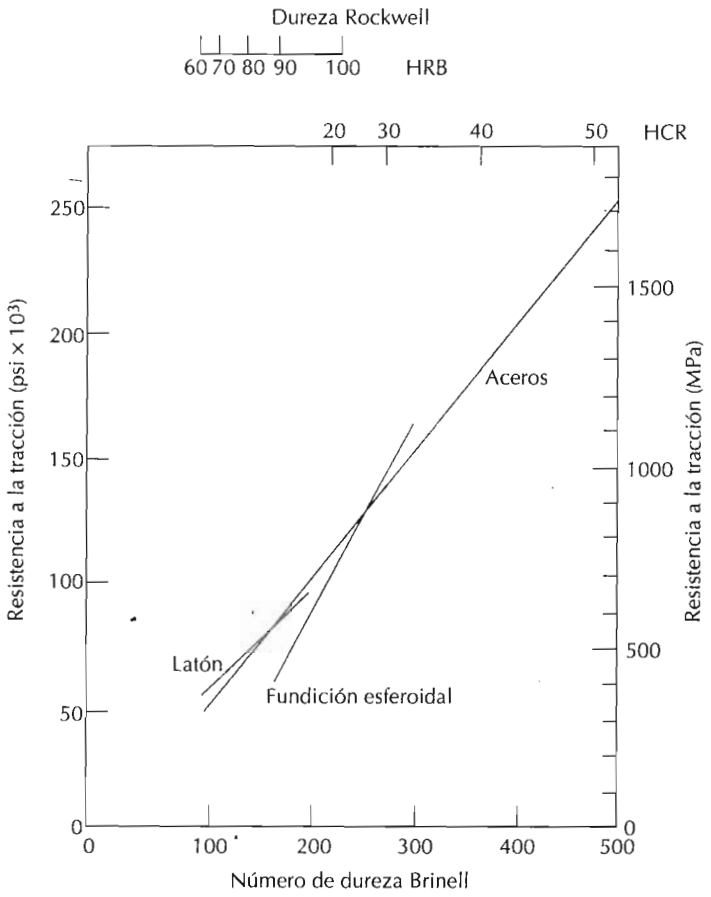


Figura 6.18 Relación entre dureza y resistencia a la tracción para el acero, el latón y la fundición. (*Metals Hanbook: Properties and Selection, Irons and Steels*, Vol 1, 9th edition, B. Bardes, Editor, American Society for Metals, 1978, p. 36 y 461; *Metals Handbook : Properties and Selection : Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9th edition, H. Baker, Managing Editor, American Society for Metals, 1979, p. 327.)

6.10.5 Correlación entre dureza y la resistencia a la tracción

Tanto la resistencia a la tracción como la dureza son indicadores de la resistencia de un metal a la deformación plástica. Por consiguiente, estas propiedades son, a grandes rasgos, proporcionales, tal como se muestra en la Figura 6.18 para la resistencia a la tracción en función de la HB en el caso de la fundición, aceros y latones. Tal como se indica en la Figura 6.18, la relación de proporcionalidad no es la misma para todos los metales. Como regla general, para la mayoría de los aceros, el número HB y la resistencia a la tracción están relacionados de acuerdo con:

$$TS(\text{psi}) = 500 \times \text{HB} \tag{6.19a}$$

$$TS(\text{MPa}) = 3{,}45 \times \text{HB} \tag{6.19b}$$

Los ensayos de dureza se realizan con mucho mayor frecuencia que cualquier otro ensayo por varias razones:

1. Son sencillos y baratos, y ordinariamente no es necesario preparar una muestra especial.

2. El ensayo es no destructivo, la muestra no es fracturada ni es excesivamente deformada; una pequeña huella es la única deformación.
3. Otras propiedades mecánicas pueden ser estimadas a partir de los resultados de dureza, tales con la resistencia a la tracción (Figura 6.18).

6.11 VARIABILIAD DE LAS PROPIEDADES DE LOS MATERIALES

Es importante tratar ahora una cuestión que a veces crea confusiones a muchos estudiantes de ingeniería, como es el hecho de que las propiedades de los materiales no tienen valores exactos. Es decir, aun cuando tuviéramos el instrumento de medida más preciso posible y un procedimiento completamente controlado, siempre tendremos cierta dispersión o variabilidad de los resultados que se obtienen en distintas probetas del mismo material. Por ejemplo, consideremos un número de probetas de tracción, todas idénticas, que han sido preparadas a partir de la misma barra de una aleación metálica y que son todas ensayadas en el mismo aparato. Lo más probable es que observemos que cada curva de tracción es ligeramente distinta de las otras. Esto genera a una variedad de valores del módulo de elasticidad, límite elástico y resistencia a la tracción. Existen muchos factores capaces de producir esta variabilidad, entre ellos el método de ensayo, las variaciones en los procesos de fabricación de la probeta, la acción del operador y el equipo de calibración del aparato de medida. Además, dentro del propio material pueden existir inhomogeneidades y/o ligeras diferencias de composición de un lote a otro. Desde luego, deben tomarse todas las medidas necesarias para que la posibilidad de errores en las medidas sea mínimo, así como para mitigar aquellos factores que generan la variabilidad en los resultados.

Obviamente, esta dispersión también existe para otras propiedades de los materiales, tales como densidad, conductividad eléctrica y coeficiente de dilatación térmica.

Es importante que el ingeniero de diseño se dé cuenta que esta dispersión y variabilidad de las propiedades de los materiales son inevitables y deben considerarse de forma apropiada. En algunas ocasiones, los resultados deben ser tratados de forma estadística y deben determinarse probabilidades. Por ejemplo, en lugar de preguntar: "¿Cuál es la resistencia a la fractura de esta aleación?", el ingeniero debe acostumbrarse a preguntar: "¿Cuál es la probabilidad de rotura de esta aleación en determinadas circunstancias?"

A pesar de la variación en las propiedades medidas, es conveniente especificar un valor "típico". Frecuentemente el valor típico se toma como el promedio de los valores experimentales. Estos se obtienen dividiendo la suma de todos los valores medidos por el número de medidas. En términos matemáticos, el promedio $\bar{x}$ de un parámetro x es

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} \tag{6.20}$$

donde n es el número de observaciones o medidas y x_i es el valor de una medida discreta.

A veces también es deseable cuantificar el grado de dispersión de los valores medidos. La medida más común de la dispersión es la desviación estándar s, la cual se determina utilizando la siguiente expresión

$$s = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{1/2} \tag{6.21}$$

donde x_i, $\bar{x}$, y n están definidos más arriba. Un valor muy alto de la desviación estándar corresponde a un alto grado de dispersión.

PROBLEMA RESUELTO 6.6

Se midieron las resistencias a la tracción de cuatro probetas del mismo acero con y se obtuvieron los siguientes resultados:

Número de probeta	*Resistencia a la tracción (MPa)*
1	520
2	512
3	515
4	522

(a) Calcular la resistencia media a la tracción
(b) Determinar la desviación estándar

SOLUCIÓN

(a) La resistencia media a la tracción ($\overline{TS}$) se calcula mediante la Ecuación 6.20 con $n = 4$:

$$\overline{TS} = \frac{\sum_{i=1}^{4} (TS)_i}{4}$$

$$= \frac{520 + 512 + 515 + 522}{4}$$

$$= 517 \text{ MPa}$$

(b) Para la desviación estándar se determina utilizando la Ecuación 6.21,

$$s = \left[\frac{\sum_{i=1}^{4} \{(TS)_i - \overline{TS}\}^2}{4-1} \right]^{1/2}$$

$$= \left(\frac{(520-517)^2 + (512-517)^2 + (515-517)^2 + (522-517)^2}{4-1} \right)^{1/2}$$

$$= 4{,}6 \text{ MPa}$$

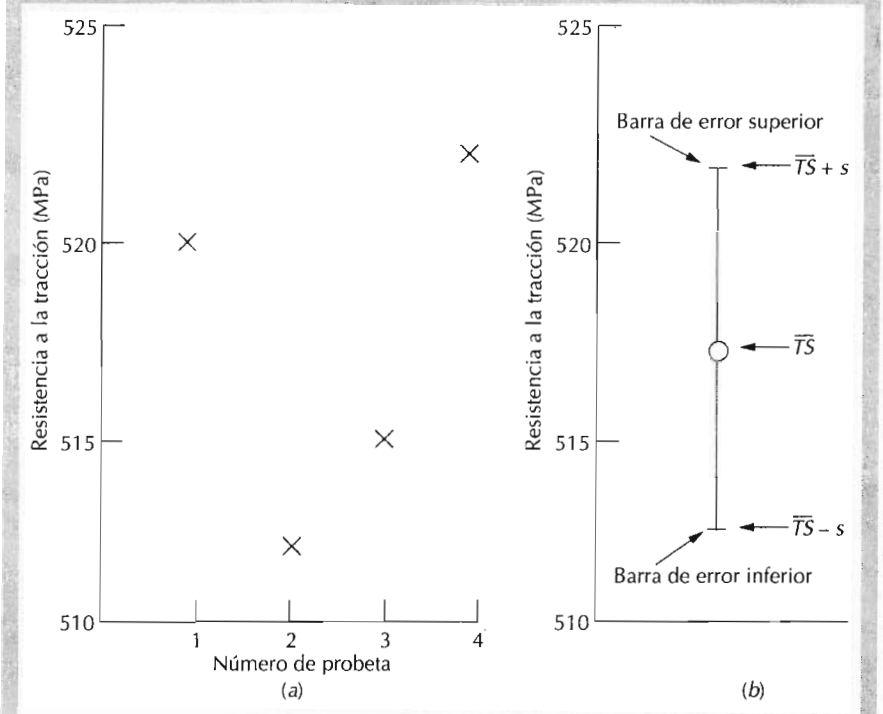


Figura 6.19 (*a*) Resultados de resistencia a la tracción asociados con el Problema Resuelto 6.6. (*b*) Manera como pueden ser representados estos resultados. El punto (*O*) corresponde al valor medio de la resistencia a la tracción ($\overline{TS}$); las barras de error indican el grado de dispersión correspondiente al valor medio más y menos la desviación estándar ($\overline{TS} \pm s$).

La Figura 6.19 muestra la resistencia a la tracción en función del número de probeta del problema, y también cómo pueden presentarse los resultados de forma gráfica. La resistencia a la tracción (Fig. 6.19*b*) corresponde al valor medio $\overline{TS}$, mientras que la dispersión se indica por barras de error (líneas horizontales cortas) situadas por encima y por debajo del símbolo que representa al valor medio ($\overline{TS}$); estas barras están conectadas a dicho símbolo por líneas verticales. La barra de error superior está colocada a un valor igual al valor medio más la desviación estándar ($\overline{TS} + s$), mientras que la barra de error inferior corresponde al valor medio menos la desviación estándar ($\overline{TS} - s$).

6.12 FACTORES DE SEGURIDAD

En la sección anterior se puso de relieve que virtualmente todos los materiales de ingeniería presentan una determinada variabilidad en las propiedades mecánicas. Además, también existen incertidumbres en cuanto a la magnitud de la fuerza aplicada en servicio; usualmente los cálculos de las tensiones se basan en aproximaciones. Por consiguiente, durante el diseño se debe tener en cuenta esto para que no pueda ocurrir la rotura. Esto se realiza estableciendo para el material utilizado una **tensión de seguridad** o *tensión de trabajo*, la cual usualmente se representa por σ_w. Para situaciones estáticas y metales dúctiles, σ_w se toma igual a la resistencia a la fluencia dividida por el *factor de seguridad*, N, o sea

$$\sigma_w = \frac{\sigma_y}{N} \tag{6.22}$$

Con los materiales cerámicos frágiles, prácticamente siempre existe un alto grado de dispersión en la resistencia a la tracción; por consiguiente, se requieren análisis estadísticos más complicados.

Obviamente, es necesario elegir un valor apropiado de N. Si N es demasiado grande, entonces el componente puede estar sobrediseñado, o sea, se utiliza demasiado material o bien se utiliza una aleación con resistencia superior a la necesaria. Los valores de N normalmente están comprendidos entre 1,2 y 4,0, siendo 2 un buen promedio. La selección de N dependerá de muchos factores, incluyendo el coste, la experiencia previa, la exactitud con que las fuerzas mecánicas y las propiedades del material son conocidas, y, lo más importante: las consecuencias de la rotura en términos de vidas humanas y daños materiales.

RESUMEN

En este capítulo se han discutido varias propiedades mecánicas importantes de los materiales, predominantemente de metales. En primer lugar se han introducido los conceptos de tensión y deformación. La tensión es una medida de la carga o fuerza mecánica aplicada, normalizada para tomar en consideración el área de la sección. Se han definido dos parámetros de tensión distintos: la tensión nominal y la tensión real. La deformación es inducida por una tensión; en ingeniería se utiliza tanto la deformación nominal como la deformación real.

Algunas de las características mecánicas de los metales pueden ser determinadas a partir de ensayos tensión-deformación sencillos. Existen cuatro tipos distintos de ensayos: tracción, compresión, torsión y cizalladura. Los de tracción son los más comunes. Cuando un material es estirado, primero se deforma de manera elástica, o sea, la deformación no es permanente, y la tensión y la deformación son proporcionales. La constante de proporcionalidad es el módulo de elasticidad cuando la carga es de tracción o de compresión, y es el módulo de cizalladura cuando la tensión es una cizalladura.

El fenómeno de fluencia ocurre al comienzo de la deformación plástica, o deformación permanente; el límite elástico se determina como la tensión para un 0,2% de deformación plástica a partir del comportamiento en la curva tensión-deformación, el cual nos indica la tensión a la cual empieza la deformación plástica. La resistencia a la tracción corresponde a la tensión máxima que puede soportar una probeta, mientras que el alargamiento porcentual y la reducción de área son medidas de ductilidad, la cantidad de deformación plástica que tiene lugar hasta la fractura. La resiliencia es la capacidad del material para absorber energía durante la deformación elástica; el módulo de resiliencia es el área debajo de la curva nominal tensión-deformación hasta el límite elástico. También, la tenacidad estática representa la energía absorbida durante la fractura de un material, y se toma como el área bajo la curva completa tensión-deformación. Los materiales dúctiles son normalmente más tenaces que los frágiles.

La dureza es una medida de la resistencia a la deformación plástica localizada. En muchas técnicas populares de dureza (Rockwell, Brinell, Knoop y Vickers) un pequeño penetrador se fuerza en la superficie del material, y un número o índice es determinado sobre la base del tamaño o profundidad

de la huella resultante. En mucho metales, la dureza y la resistencia a tracción son aproximadamente proporcionales uno a otro.

La propiedades mecánicas (así como otras propiedades) no son cantidades exactas, y existirá siempre alguna dispersión en los valores medidos. Las propiedades típicas del material se especifican usualmente en términos de promedios, mientras que la magnitud de la dispersión se representa mediante la desviación estándar.

Como resultado de la incertidumbre, tanto en las propiedades mecánicas medidas y en las tensiones aplicadas en servicio, usualmente se utilizan tensiones de trabajo o tensiones de seguridad para propósitos de diseño. En el caso de los materiales dúctiles, las tensiones de trabajo son el cociente entre el límite elástico y el factor de seguridad.

TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES

Anelasticidad
Ductilidad
Deformación elástica
Recuperación elástica
Deformación nominal
Módulo de elasticidad
Deformación plástica
Coeficiente de Poisson
Límite proporcional
Resiliencia
Tensión de seguridad
Cizalladura
Resistencia a la tracción
Tenacidad
Deformación real
Deformación real
Tensión real
Fluencia
Límite elástico

BIBLIOGRAFÍA

ASM Handbook, Vol. 8, *Mechanical Testing*, ASM International, Materials Park, OH, 1985.

BOYER, H. E. (Editor), *Atlas of Stress–Strain Curves*, ASM International, Materials Park, OH, 1986.

DIETER, G. E., *Mechanical Metallurgy*, 3rd edition, McGraw-Hill Book Co., New York,1986.

HAN, P. (Editor), *Tensile Testing*, *ASM* International, Materials Park, OH, 1992.

HAYDEN, H. W., W. G. MOFFATT, and J. WULFF, *The Structures and Properties of Materials*, Vol. III, *Mechanical Behavior*, John Wiley & Sons, New York, 1965.

MCCLINTOCK, F. A. and A. S. ARGON, *Mechanical Behavior of Materials*, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, MA, 1966.

MARIN, J., *Mechanical Behavior of Engineering Materials*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1962.

TEGART, W. J. M., *Elements of Mechanical Metallurgy*, The McMillan Co., New York, 1966.

PROBLEMAS Y CUESTIONES

6.1 Una probeta de cobre con una sección rectangular de 15,2 mm × 19,1 mm (0,6 pulg. × 0,75 pulg.) es estirada a tracción con una fuerza de 44 500 N (10 000 lb

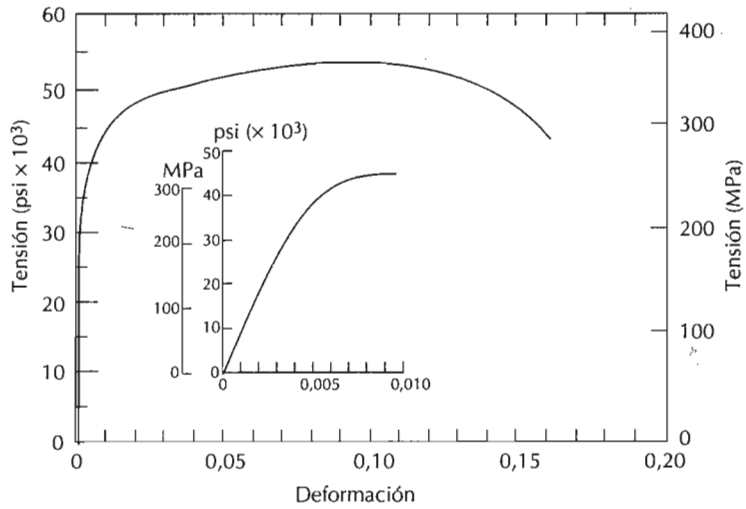


Figura 6.20 Curva de tracción para una aleación de aluminio.

fuerza), la cual produce únicamente deformación elástica. Calcule la deformación resultante.

6.2 Una probeta cilíndrica de una aleación de níquel con un módulo de elasticidad de $20{,}7 \times 10^4$ MPa (30×10^6 psi) y un diámetro original de 10,2 mm (0,40 pulg.) experimenta únicamente deformación elástica cuando se aplica una tensión de 8900 N (2000 lb fuerza). Calcular la máxima longitud de la probeta antes de la deformación si el máximo alargamiento permitido es de 0,25 mm (0,010 pulg.).

6.3 Una barra de aluminio de 127 mm (5 pulg.) de longitud con una sección cuadrada de 16,5 mm (0,65 pulg.) de lado es estirada a tracción con una carga de $6{,}67 \times 10^4$ N (15000 lb_f) y experimenta un alargamiento de 0,43 mm ($1{,}7 \times 10^{-2}$ pulg.). Suponiendo que la deformación es completamente elástica, determinar el módulo de elasticidad del aluminio.

6.4 Consideremos un hilo cilíndrico de titanio de 3,0 mm (0,12 pulg.) de diámetro y $2{,}5 \times 10^4$ mm (1000 pulg.) de largo. Determinar su alargamiento cuando se aplica una carga de 500 N (112 lb_f). Suponga que toda la deformación es elástica.

6.5 Para un determinado latón, la tensión a la cual empieza la deformación plástica es 345 MPa (50000 psi), y el módulo de elasticidad es $10{,}3 \times 10^4$ MPa (15×10^6 psi).

(a) ¿Cuál es la máxima tensión que puede aplicarse a una probeta con una sección 130 mm^2 (0,2 $pulg^2$.) sin que se produzca deformación plástica?

(b) Si la longitud original de la probeta es 76 mm (3 pulg.), ¿cuál es la máxima longitud que puede ser estirada sin causar deformación plástica?

6.6 Una barra cilíndrica de acero ($E = 20{,}7 \times 10^4$, 30×10^6 psi) con un límite elástico de 310 MPa (45000 psi) va a ser sometida a una carga de 11000 N (2500 lb_f). Si la longitud de la barra es 510 mm (20 pulg.), ¿cuál debe ser el diámetro para permitir un alargamiento de 0,38 mm (0,015 pulg.)?

6.7 Consideremos una probeta cilíndrica de una aleación de aluminio (Figura 6.20) de 10 mm (0,39 pulg.) de diámetro y 75 mm (3,0 pulg.) de longitud que es estirada a tracción. Determinar su alargamiento cuando se aplica una carga de 13500 N (3035 lb_f).

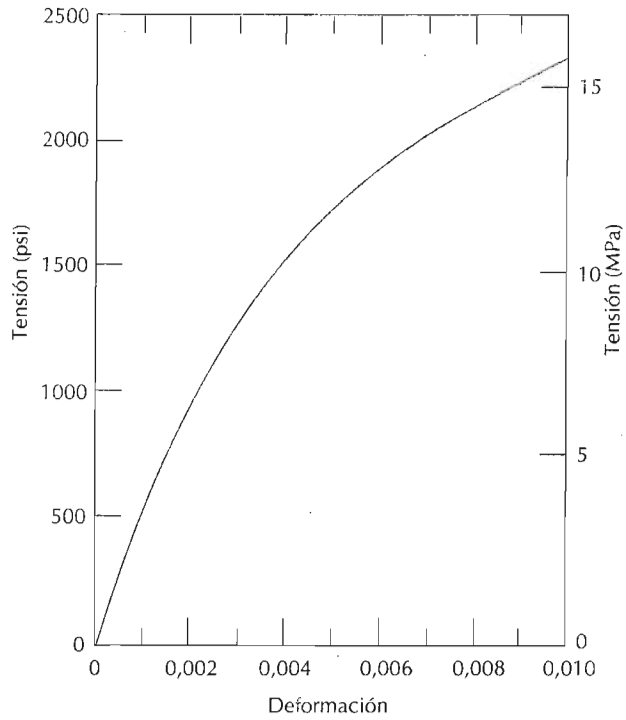


Figura 6.21 Curva de tracción de una fundición gris.

6.8 La Figura 6.21 muestra la curva de tracción de una fundición gris en la región elástica. Determinar (a) el módulo tangente a 10,3 MPa (1500 psi) y (b) el módulo secante a 6,9 MPa (1000 psi).

6.9 Tal como se indicó en la Sección 3.14 para los monocristales de algunas substancias, las propiedades físicas de algunos materiales son anisotrópicas, es decir, dependen de la dirección cristalográfica. Una de estas propiedades es el módulo de elasticidad. En el caso de monocristales cúbicos, el módulo de elasticidad en una dirección arbitraria $[uvw]$, E_{uvw}, viene dado por la siguiente expresión

$$\frac{1}{E_{uvw}} = \frac{1}{E_{\langle 100\rangle}} - 3\left(\frac{1}{E_{\langle 100\rangle}} - \frac{1}{E_{\langle 111\rangle}}\right)(\alpha^2\beta^2 + \beta^2\gamma^2 + \gamma^2\alpha^2)$$

donde $E_{\langle 100\rangle}$ y $E_{\langle 111\rangle}$ son los módulos de elasticidad en las direcciones [100] y [111], respectivamente; α, β, y γ son los cosenos de los ángulos entre $[uvw]$ y las direcciones [100], [010] y [001], respectivamente. Compruebe que los valores de $E_{\langle 110\rangle}$ para el aluminio, cobre y hierro de la Tabla 3.3 sean los correctos.

6.10 En la Sección 2.6 se indicó que la energía de enlace E_N entre dos iones aislados de carga opuesta es una función de la distancia interatómica r según la relación:

$$E_N = -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n} \tag{6.23}$$

donde A, B, y n son constantes para un determinado par de iones. El módulo de elasticidad E es proporcional a la pendiente de la curva fuerza-separación de los iones en la separación de equilibrio; o sea,

$$(E \propto) \left(\frac{dF}{dr}\right)_{r_0}$$

Deduzca una expresión para la dependencia del módulo de elasticidad de estos parámetros A, B, y n (para el caso de dos iones) usando el siguiente procedimiento:

1. Establecer una expresión de la fuerza en función de la distancia r, notando que

$$F = \frac{dE_N}{dr}$$

2. Calcule la derivada dF/dr.
3. Desarrolle una expresión para r_0, la separación de equilibrio. Puesto que r_0 corresponde al valor de r en el mínimo de la curva E_N frente a r (Figura 2.8*b*), calcule la derivada dE_N/dr, iguale a cero y despeje r, el valor resultante es r_0.
4. Finalmente substituya esta expresión de r_0 en la relación obtenida al calcular dF/dr.

6.11 Utilizando la solución del Problema 6.10, ordene de mayor a menor las magnitudes de los módulos de elasticidad de los siguientes supuestos materiales X, Y y Z. Los parámetros apropiados A, B, y n (Ecuación 6.23) para estos materiales están tabulados en la Tabla adjunta; de tal manera que las unidades que resultan para E_N son electronvolt y nanómetros para r.

Material	*A*	*B*	*n*
X	1,5	$7{,}0 \times 10^{-6}$	8
Y	2,0	$1{,}0 \times 10^{-5}$	9
Z	3,5	$4{,}0 \times 10^{-6}$	7

6.12 Una probeta cilíndrica de acero tiene un diámetro de 0,6 pulg. (15,2 mm) y una longitud de 10 pulg. (250 mm) y se deforma elásticamente a tracción con una fuerza de 48900 N (11000 lb_f). Usando los valores de la Tabla 6.1, determinar:

(a) Lo que se alargará en la dirección de la fuerza aplicada.

(b) El cambio de diámetro de la probeta. ¿Aumentará o disminuirá el diámetro?

6.13 Un cilindro de aluminio de 19 mm (0,75 pulg.) de diámetro tiene que ser deformado elásticamente mediante la aplicación de una fuerza a lo largo de su eje. Utilizando los datos de la Tabla 6.1, determinar la fuerza que producirá una reducción elástica de $2{,}5 \times 10^{-3}$ mm ($1{,}0 \times 10^{-4}$ pulg.) en el diámetro.

6.14 Una probeta cilíndrica de una aleación metálica de 10,0 mm (0,4 pulg.) de diámetro es deformada elásticamente a tracción. Una fuerza de 3370 lb_f (15 000 N) produce una reducción en el diámetro de la probeta de 7×10^{-3} mm ($2{,}8 \times 10^{-4}$ pulg.). Calcular el coeficiente de Poisson de este material si su módulo de elasticidad es 10^5 MPa ($14{,}5 \times 10^6$ psi).

6.15 Un probeta cilíndrica de una aleación es deformada a compresión. Si los diámetros original y final son 30,00 y 30,04 mm, respectivamente, y su longitud

final es de 105,20 mm, calcular su longitud original si la deformación es completamente elástica. Los módulos de elasticidad y de cizalladura para esta aleación son $65,5 \times 10^3$ y $25,4 \times 10^3$ MPa, respectivamente.

6.16 Consideremos una probeta de determinada aleación con un diámetro de 10,0 mm (0,39 pulg.). Una fuerza de tracción de 1500 N (340 lb_f) produce una reducción elástica del diámetro de $6,7 \times 10^{-4}$ mm ($2,64 \times 10^{-5}$ pulg.). Calcular el módulo de elasticidad de esta aleación, sabiendo que el módulo de Poisson es 0,35.

6.17 Una aleación de latón tiene un límite elástico de 35000 psi (240 MPa), una resistencia a la tracción de 310 MPa (45000 psi), y un módulo de elasticidad de $11,0 \times 10^4$ MPa (16×10^6 psi.). Una probeta cilíndrica de esta aleación de 15,2 mm (0,60 pulg.) de diámetro y 380 mm (15 psi) de longitud es deformada a tracción y se encuentra que se alarga 1,9 mm (0,075 pulg.). En base a la información suministrada, ¿es posible calcular la magnitud de la carga necesaria para producir este cambio en longitud? En caso afirmativo, calcular la carga. En caso contrario, explicar la razón.

6.18 Una probeta cilíndrica de un metal tiene un diámetro de 12,7 mm (0,5 pulg.) y 254 mm de longitud (10 psi.) es sometida a un tracción de 28 MPa (4000 psi); a este nivel de la tensión toda la deformación es elástica.

(a) Si el alargamiento tiene que ser menor de 0,080 mm ($3,2 \times 10^{-3}$ pulg.), ¿qué metales de la Tabla 6.1 son los mejores candidatos?

(b) Si además la máxima disminución en diámetro que se puede permitir es $1,2 \times 10^{-3}$ mm ($4,7 \times 10^{-5}$ pulg.), ¿qué metales de la Tabla 6.1 pueden utilizarse? ¿Por qué?

6.19 Consideremos una aleación de latón con el comportamiento curva tensión-deformación mostrado en la Figura 6.11. Una probeta cilíndrica de este material de 10,0 mm (0,39 pulg.) de diámetro y 101,6 mm (4,0 pulg.) de longitud es estirada a tracción con una fuerza de 10000 N (2250 lb_f). Si el coeficiente de Poisson de esta aleación es igual 0,35, calcular: **(a)** el alargamiento de la probeta, y **(b)** la reducción del diámetro de la probeta.

6.20 Cite las diferencias básicas entre comportamiento elástico, anelástico y plástico.

6.21 Una barra cilíndrica de 120 mm de longitud y con un diámetro de 15,0 mm se deforma usando una carga de 35000 N. No debe experimentar deformación plástica ni tampoco el diámetro debe reducirse en más de $1,2 \times 10^{-2}$ mm. ¿Cuál de los materiales tabulados son posibles candidatos? Justifique su respuesta.

Material	*Módulo de elasticidad (MPa x 10^3)*	*Límite elástico (MPa)*	*Coeficiente de Poisson*
Aleación de aluminio	70	250	0,33
Aleación de titanio	105	850	0,36
Acero	205	550	0,27
Aleación de magnesio	45	170	0,29

6.22 Una barra cilíndrica de 380 mm (15 pulg.) de longitud, con un diámetro de 10 mm (0,4 pulg.), es sometida a un esfuerzo de tracción. Si la barra no debe experimentar ni deformación plástica ni una elongación superior a 0,9 mm (0,035 pulg.) cuando se aplica una carga de 24 500 N (5500 lb_f), ¿cuál de los cuatro metales o aleaciones de la tabla adjunta son posibles candidatos? Justifique su respuesta.

Material	*Módulo de elasticidad (psi)*	*Límite elástico (psi)*	*Resistencia a la tracción (psi)*
Aleación de aluminio	10×10^6	37000	61000
Latón	$14{,}6 \times 10^6$	50000	61000
Cobre	16×10^6	30000	40000
Acero	30×10^6	65000	80000

6.23 La Figura 6.20 muestra la curva de tracción para un acero.

(a) ¿Cuál es el módulo de elasticidad?

(b) ¿Cuál es el límite de proporcionalidad?

(c) ¿Cuál es el límite elástico para una deformación del 0,002?

(d) ¿Cuál es la resistencia a la tracción?

6.24 Una probeta cilíndrica de un latón que tiene una longitud de 100 mm (4 pulg.) debe alargarse sólo 5 mm (0,2 pulg.) cuando se aplica una carga de tracción de 100000 N (22500 lb_f) En estas circunstancias, ¿cuánto debe valer el radio de la probeta? Considere que este latón tiene una curva tensión-deformación igual a la de la Figura 6.11.

6.25 Una carga de 44500 N (10000 lb_f) se aplica sobre una probeta cilíndrica de acero (mostrando la curva tensión-deformación de la Figura 6.20) que tiene un diámetro de 10 mm (0,40 pulg.).

(a) ¿La probeta experimentará deformación elástica o plástica? ¿Por qué?

(b) Si la longitud inicial de la probeta es 500 mm (20 pulg.), ¿en cuánto aumentará la longitud cuando se aplique la carga?

6.26 Una barra de acero con una curva tensión-deformación tal como se muestra en la Figura 6.20 es sometida a una carga de tracción; la probeta es de 300 mm (12 pulg.) de longitud y de sección cuadrada de 4,5 mm (0,175 pulg.).

(a) Calcular la magnitud de la carga necesaria para producir un alargamiento de 0,46 mm (0,018 pulg.).

(b) ¿Cuál será la deformación después de que la carga haya sido retirada?

6.27 Una probeta cilíndrica de aluminio con un diámetro de 12,8 mm (0,505 pulg.) y una longitud de prueba de 50,80 mm (2,00 pulg.) es estirada a tracción. Utilice las características carga-alargamiento tabuladas para contestar a las preguntas (a) a (g)

Carga		*Longitud*	
lb_f	*N*	*pulg.*	*mm*
2850	12700	2,001	50825
5710	25400	2,002	50851
8560	38100	2,003	50876
11400	50800	2,004	50902
17100	76200	2,006	50952
20000	89100	2,008	51003
20800	92700	2,010	51054
23000	102500	2,015	51181
24200	107800	2,020	51308

Carga		*Longitud*	
lb_f	*N*	*pulg.*	*mm*
26800	119400	2,030	51562
28800	128300	2,040	51816
33650	149700	2,080	52832
35750	159000	2,120	53848
36000	160400	2,140	54356
35850	159500	2,160	54864
34050	151500	2,200	55880
28000	124700	2,230	56642
Fractura			

(a) Represente los datos tensión nominal frente a deformación real.

(b) Calcule el módulo de elasticidad.

(c) Determine el límite elástico para una deformación del 0,002.

(d) Determine la resistencia a la tracción de esta aleación.

(e) ¿Cuánto vale aproximadamente la ductilidad, en alargamiento relativo?

(f) Calcule el módulo de resiliencia.

(g) Determine una tensión de trabajo apropiada para este material.

6.28 Una probeta de magnesio con una sección rectangular de dimensiones 3,2 mm × 19,1 mm (1/8 pulg. × 3/4 pulg.) es deformada a tracción. Usando los datos tabulados de carga-alargamiento, resolver las cuestiones planteadas desde la (a) a la (g)

Carga		*Longitud*	
lb_f	*N*	*pulg.*	*mm*
0	0	2,500	63,50
310	1380	2,501	63,53
625	2780	2,503	63,58
1265	5630	2,505	63,63
1670	7430	2,508	63,70
1830	8140	2,510	63,75
2220	9870	2,525	64,14
2890	12850	2,575	65,41
3170	14100	2,625	66,68
3225	14340	2,675	67,95
3110	13830	2,725	69,22
2810	12500	2,775	70,49
Fractura			

(a) Representar los datos en términos de tensión nominal frente a deformación nominal.

(b) Calcular el módulo de elasticidad.

(c) Determinar el límte elástico para una deformación de 0,002.

(d) Determinar la resistencia a tracción de la aleación.

(e) Calcular el módulo de resiliencia.

(f) ¿Cuánto vale la ductilidad, en tanto por ciento de alargamiento relativo?

(g) Determinar la tensión de trabajo para este material.

6.29 Una probeta cilíndrica de un metal con un diámetro original de 12,8 mm (0,505 pulg.) y longitud de prueba de 50,80 mm (2,00 pulg.) es estirado a tracción hasta que ocurre la fractura. El diámetro en el punto de la fractura es 6,60 mm (0,260 pulg.), y la longitud de prueba es 72,14 mm (2,840 pulg.). Calcular la ductilidad en términos de reducción de área y el alargamiento relativo.

6.30 Calcular el módulo de resiliencia para los materiales que tienen las curvas tensión-deformación mostrados en las Figuras 6.11 y 6.20.

6.31 Determinar el módulo de resiliencia para cada uno de las siguientes aleaciones:

Utilizar los módulos de elasticidad de la Tabla 6.1.

Aleación	*Límite elástico [psi (MPa)]*
Acero	120000 (830)
Latón	55000 (380)
Aluminio	40000 (275)
Titanio	100000 (690)

6.32 Para que un acero pueda ser utilizado como resorte debe tener un módulo de resiliencia de por lo menos 2,07 MPa (300 psi). ¿Cuál debe ser su mínimo límite elástico?

6.33 (a) Dibuje de forma esquemática la curva esfuerzo real-deformación de un metal.

(b) Superponga en este gráfico una curva esquemática tensión real de compresión-deformación para la misma aleación. Explicar las diferencias que pueda haber con la curva de la parte (a)

(c) Ahora superponga un diagrama esquemático esfuerzo de compresión real frente a deformación para esta misma aleación, y explique cualquier diferencia entre esta curva y la de la parte (b)

6.34 Demostrar que las Ecuaciones 6.17a y 6.17b son válidas cuando no hay cambio de volumen durante la deformación.

6.35 Demostrar que en la Ecuacione 6.15, la expresión que define la deformación real, también puede ser representada por

$$\epsilon_T = \ln\left(\frac{A_0}{A_i}\right)$$

cuando el volumen de la probeta permanece constante durante la deformación. ¿Cuál de estas dos expresiones es más válida durante la formación de la estricción? ¿Por qué?

6.36 Usando los datos del Problema 6.27 y las Ecuaciones 6.14, 6.15 y 6.17a, generar una curva tensión real-deformación real para el aluminio. La Ecuación 6.17a no es válida pasado el punto en el cual empieza a formarse la estricción; por tanto, los diámetros medidos para los últimos cuatro puntos, los cuales deben ser usados en los cálculos de la tensión real se dan en la tabla adjunta.

Carga		*Longitud*		*Diámetro*	
lb_f	*N*	*pulg.*	*mm*	*pulg.*	*mm*
35850	159500	2,160	54,864	0,481	12,22
34050	151500	2,200	55,880	0,464	11,80
28000	124700	2,230	56,642	0,419	10,65

6.37 En una probeta metálica se realiza un ensayo de tracción, y se encuentra que se produce una deformación plástica real de 0,2 cuando se aplica una tensión real de 575 MPa (83500 psi); para el mismo metal, el valor de K en la Ecuación 6.18 es 860 MPa (125000 psi). Calcular la deformación real que resulta de la aplicación de una tensión real de 600 MPa (87000 psi).

6.38 Para una aleación metálica, una tensión real de 345 MPa (50000 psi) produce una deformación plástica real de 0,02. ¿Cuánto se alagará una probeta de este material cuando se aplique una tensión real de 415 MPa (60000 psi) si la longitud inicial es de 500 mm (20 pulg.)? Suponga un valor de 0,22 para el exponente n de endurecimiento por deformación.

6.39 Las siguientes tensiones reales producen las siguientes deformaciones plásticas reales para una aleación de latón:

$\sigma_T(psi)$	ϵ_T
60000	0,15
70000	0,25

¿Qué tensión real es necesaria para producir una deformación plástica real de 0,25?

6.40 Para un latón, las siguientes tensiones nominales producen, antes de la estricción, las deformaciones plásticas nominales que se indican:

Tensión nominal (MPa)	*Deformación nominal*
315	0,105
340	0,220

Basándose en esta información, calcule la tensión nominal necesaria para producir una deformación nominal de 0,28.

6.41 Determinar la tenacidad (o sea, la energía para causar la fractura) para un metal que experimenta tanto deformación elástica como plástica. En la Ecuación 6.4 para la deformación elástica suponga que el módulo de elasticidad es 25×10^6 psi ($17{,}2 \times 10^4$ MPa), y que la deformación elástica termina para una deformación de 0,01. Para la deformación plástica, suponga que la relación entre la tensión y la deformación se describe por medio de la Ecuación 6.18, en la cual los valores de K y n son 6000 MPa (10^6 psi) y 0,30, respectivamente. Además, la deformación plástica ocurre entre valores de la deformación de 0,01 y 0,75, en cuyo punto ocurre la fractura.

6.42 Para un ensayo de tracción, se puede demostrar que la estricción empieza cuando

$$\frac{d\sigma_T}{d\epsilon_T} = \sigma_T \tag{6.24}$$

Utilizando la Ecuación 6.18, determinar el valor de la deformación real al comienzo de la formación de la estricción.

6.43 Tomando el logaritmo de ambos miembros de la Ecuación 6.18 se tiene

$$\log \sigma_T = \log K + n \log \epsilon_T \tag{6.25}$$

Así, un diagrama de log σ_T frente a log ϵ_T en la región plástica hasta el punto de la estricción debe producir una línea recta de pendiente n y una intersección (para log $\sigma_T = 0$) de log K.

Utilizando los datos tabulados apropiados del Problema 6.27, trazar un diagrama de log σ_T frente a log ϵ_T y determinar los valores de n y K. Será necesario convertir tensiones y deformaciones en tensiones y deformaciones reales utilizando las Ecuaciones 6.17a y 6.17b.

6.44 Una probeta cilíndrica de latón de 10,0 mm (0,39 pulg.) de diámetro y 120,0 mm (4,72 pulg.) de longitud es estirada a tracción con una fuerza de 11750 N (2640 lb_f); a continuación, la fuerza es retirada.

(a) Calcular la longitud final de la probeta en ese momento. La curva tensión-deformación de esta aleación se muestra en la Figura 6.11.

(b) Calcular la longitud final de la probeta cuando la carga aumenta a 23500 N (5280 lb_f) y después es retirada.

6.45 Una probeta de latón tiene una sección rectangular de dimensiones 12,7 mm $\times$ 6,4 mm (0,50 pulg. $\times$ 0,25 pulg.) y la curva de tracción se muestra en la Figura 6.11. Si esta probeta es sometida a una fuerza de tracción de 4500 lb_f (20000 N), entonces

(a) Determinar los valores de las deformaciones elásticas y plásticas cuando la carga es retirada completamente.

(b) Si la longitud original es de 610,0 mm (24,0 pulg.), ¿cuál será su longitud final después que la fuerza en la parte (a) ha sido aplicada y después retirada?

6.46 (a) Un penetrador Brinell de 10 mm de diámetro produjo una huella de 2,50 mm de diámetro en un acero cuando se aplicó una carga de 1000 kg. Calcular la dureza Brinell de este material.

(b) ¿Cuál será el diámetro de una huella que produzca una dureza Brinell de 300 cuando se aplique una carga de 500 kg?

6.47 Estimar las durezas Brinell y Rockwell en los casos siguientes:

(a) Latón naval para el cual la curva de tracción se muestra en la Figua 6.11.

(b) El acero para el cual la curva de tracción se muestra en la Figura 6.20.

6.48 Utilizando los datos representados en la Figura 6.18, especificar las ecuaciones que relacionan la resistencia a tracción y la dureza Brinell para el latón y la fundición nodular, similares a las Ecuaciones 6.19a y 6.19b para los aceros.

6.49 Citar cinco factores que conducen a la dispersión de las propiedades medidas de los materiales.

6.50 Más abajo están tabulados los valores de la dureza Rockwell tipo G que fueron medidos en una probeta de latón. Calcular el valor medio y la desviación estándar de los valores de la dureza.

47,3	48,7	47,1
52,1	50,0	50,4
45,6	46,2	45,9
49,9	48,3	46,4
47,6	51,1	48,5
50,4	46,7	49,7

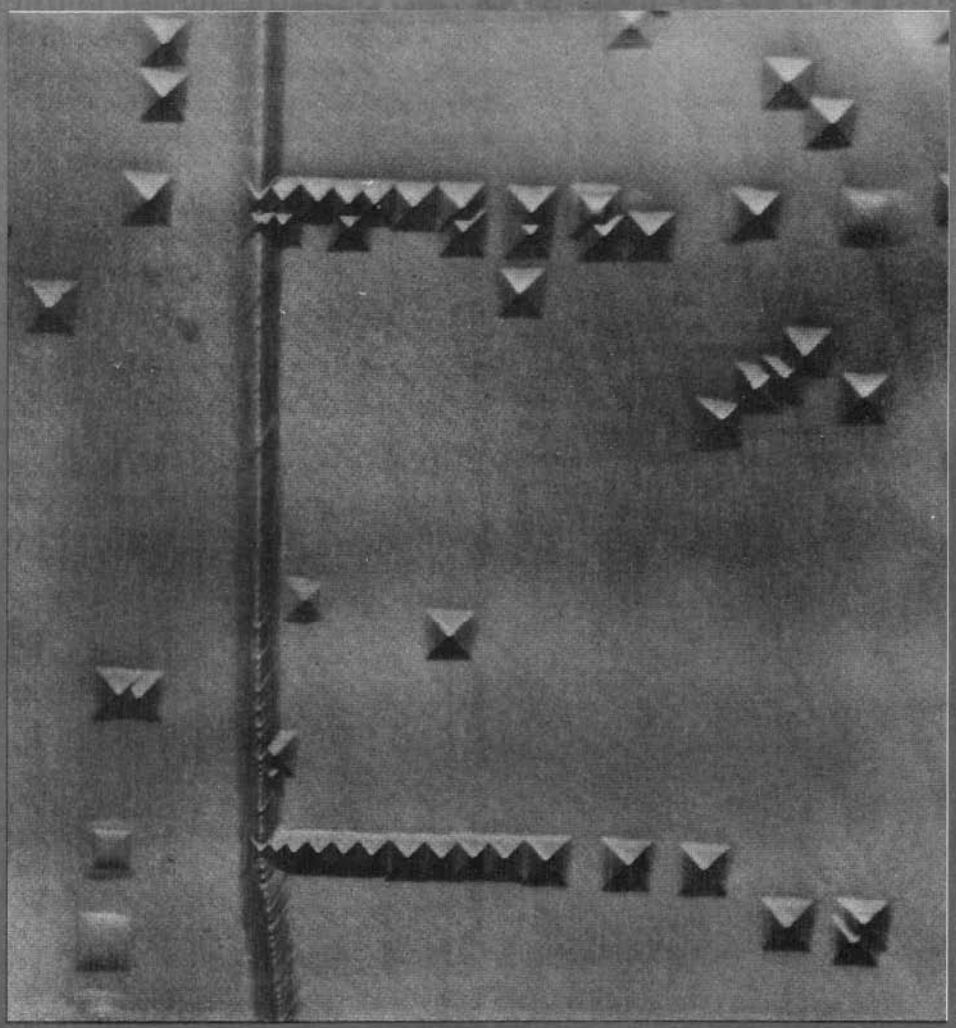
6.51 ¿En qué tres criterios se basan los factores de seguridad?

6.52 Determinar las tensiones de trabajo para las dos aleaciones cuyas curvas de tracción se muestran en las Figuras 6.11 y 6.20.

6.53 Una torre muy grande tiene que ser soportada por una serie de cables de acero. Se estima que la carga sobre cada cable será 3000 lb_f (13300 N). Determinar el diámetro mínimo requerido suponiendo un factor de seguridad de 2 y un límite elástico de 860 MPa (125000 psi) para el acero.

7

DISLOCACIONES Y MECANISMOS DE ENDURECIMIENTO



En esta fotomicrografía de un monocristal de fluoruro de litio (LiF), las pequeñas picaduras piramidales representan las posiciones en que las dislocaciones cortan la superficie. La superficie fue pulida y después atacada por medios químicos; estas "picaduras de ataque" resultan del ataque químico localizado alrededor de las dislocaciones e indican la distribución de las dislocaciones. x 750. (Fotomicrografía cortesía de W.G. Johston, General Electric Co.)

7.1 INTRODUCCIÓN

En el Capítulo 6 se vio que los materiales pueden experimentar dos tipos de deformación: deformación elástica y deformación plástica. La resistencia y la dureza son medidas de la resistencia del material a la deformación plástica, la cual es una deformación permanente. A escala microscópica, la deformación plástica se debe al movimiento neto de un gran número de átomos en respuesta a una tensión aplicada. Durante este proceso, los enlaces interatómicos deben ser rotos y formados de nuevo. En los sólidos cristalinos, la deformación plástica involucra normalmente el movimiento de dislocaciones, defectos lineales cristalinos que fueron introducidos en la Sección 4.4. En este Capítulo se analizan las características de las dislocaciones y su papel en la deformación plástica. Además, lo que es probablemente más importante, se presentan varias técnicas de refuerzo de los materiales de una sola fase, y los mecanismos responsables se describen en términos de dislocaciones. Finalmente, las últimas secciones de este capítulo están dedicados a la restauración y a la recristalización –procesos que ocurren en los metales deformados plásticamente, normalmente a temperaturas elevadas– y, también, al crecimiento del grano.

DISLOCACIONES Y DEFORMACIÓN PLÁSTICA

En los primeros estudios de los materiales se constató que la resistencia teórica de un cristal perfecto es muy superior al valor medido experimentalmente. Durante los años 30, se pensó que esta discrepancia en la resistencia mecánica se podía explicar por la existencia de un tipo de defecto lineal cristalino que desde entonces se ha llamado dislocación. Sin embargo, no fue hasta la década de los cincuenta cuando fue confirmada la existencia de tal defecto mediante observación directa con el microscopio electrónico. Desde entonces se ha desarrollado una teoría de dislocaciones que es capaz de explicar muchos de los fenómenos físicos y mecánicos de los materiales cristalinos, principalmente metales y cerámicas.

7.2 CONCEPTOS BÁSICOS

Los dos tipos básicos de dislocaciones son la dislocación de cuña y la dislocación helicoidal. En una dislocación de cuña, existen distorsiones localizadas de la red alrededor del borde de un semiplano adicional de átomos, el cual también define la dislocación (Figura 4.3). Una dislocación helicoidal puede ser visualizada como el resultado de una distorsión de cizalladura; la línea de la dislocación pasa a través del centro de una espiral, formada por rampas de planos atómicos (Figura 4.4). Muchas dislocaciones en los materiales cristalinos tienen tanto componentes helicoidales como de cuña; entonces se denominan dislocaciones mixtas (Figura 4.5).

La deformación plástica corresponde al movimiento de un gran número de dislocaciones. Una dislocación de cuña se mueve en respuesta a una cizalladura aplicada en una dirección perpendicular a la línea de la dislocación; la mecánica del movimiento de las dislocaciones se muestra en la Figura 7.1. Sea A el plano adicional inicial de átomos. Cuando la cizalladura es aplicada de la manera indicada (Figura 7.1*a*), el plano A es forzado hacia la derecha;

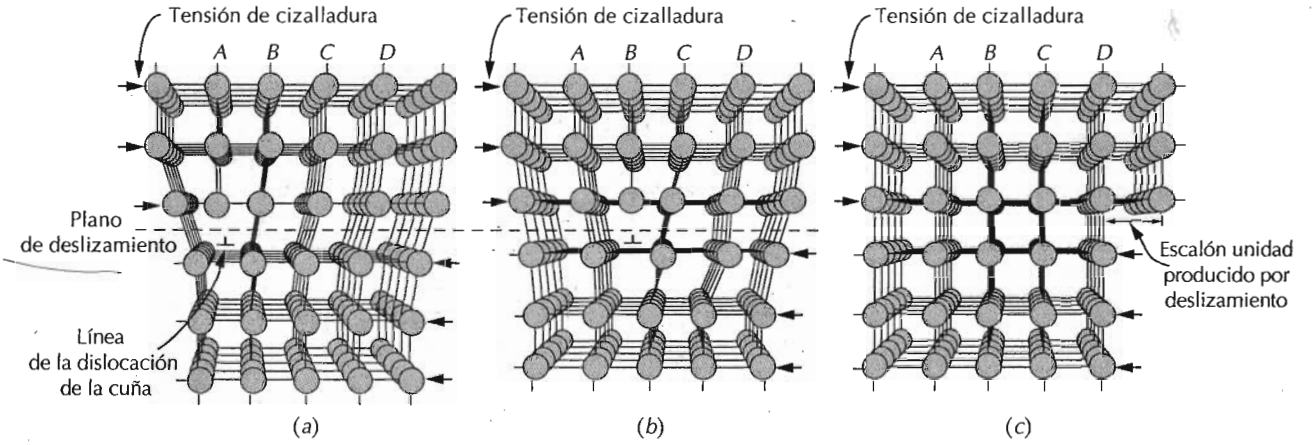


Figura 7.1 Cambios en las posiciones atómicas que acompañan al movimiento de una dislocación de cuña a medida que ésta se mueve en respuesta a una tensión de cizalladura aplicada. (*a*) El semiplano adicional de átomos se indica por *A*; (*b*) La dislocación se mueve una distancia interatómica hacia la derecha a medida que *A* se une con el semiplano inferior de *B*; en el proceso, el semiplano superior de *B* se convierte en el semiplano adicional. (*c*) Se forma un escalón sobre la superficie del cristal a medida que el semiplano adicional llega a la superficie. (Adaptado a partir de A. G. Guy, *Essentials of Materials Science*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1976, p. 153.)

éste a su vez empuja la parte superior de los planos *B, C, D* y así sucesivamente, en la misma dirección. Si la cizalladura aplicada es suficientemente elevada, los enlaces interatómicos del plano *B* se rompen a lo largo del plano de cizalladura, y la parte superior del plano *B* se convierte en el semiplano adicional de átomos y el plano *A* se une con la mitad inferior del plano *B* (Figura 7.1*b*). Este proceso se repite para los otros planos, del tal manera que el semiplano adicional se mueve de derecha a izquierda en pasos discretos mediante la sucesiva y repetida rotura de los enlaces y desplazamientos de magnitud igual a distancias interatómicas de la mitad de los planos superiores. Antes y después del movimiento de una dislocación a través de alguna determinada región del cristal, la distribución de los átomos es ordenada y perfecta; la estructura de la red es distorsionada únicamente durante el paso del semiplano adicional de átomos. Finalmente éste puede emerger en la superficie de la derecha del cristal, formando un escalón de magnitud igual a una distancia interatómica; esto se muestra en la Figura 7.1*c*.

El proceso mediante el cual se produce la deformación plástica por el movimiento de dislocaciones se denomina **deslizamiento**; el plano a lo largo del cual se mueve la dislocación se denomina *plano de deslizamiento*, tal como se indica en la Figura 7.1. La deformación plástica macroscópica corresponde simplemente a la deformación permanente que resulta del movimiento de dislocaciones, o sea deslizamiento, en respuesta a una tensión de cizalladura aplicada, tal como se presenta en la Figura 7.2*a*.

El movimiento de dislocaciones es análogo al modo de locomoción empleado por una oruga (Figura 7.3), la cual forma una encorvadura cerca de su extremo posterior al estirar su último par de patas una distancia igual a la unidad. La encorvadura se mueve hacia adelante mediante la subida y el desplazamiento de pares de patas. Cuando la encorvadura alcanza el extremo anterior, toda la oruga se ha movido hacia adelante una distancia igual a la separación entre patas. La encorvadura de la oruga y su movimiento co-

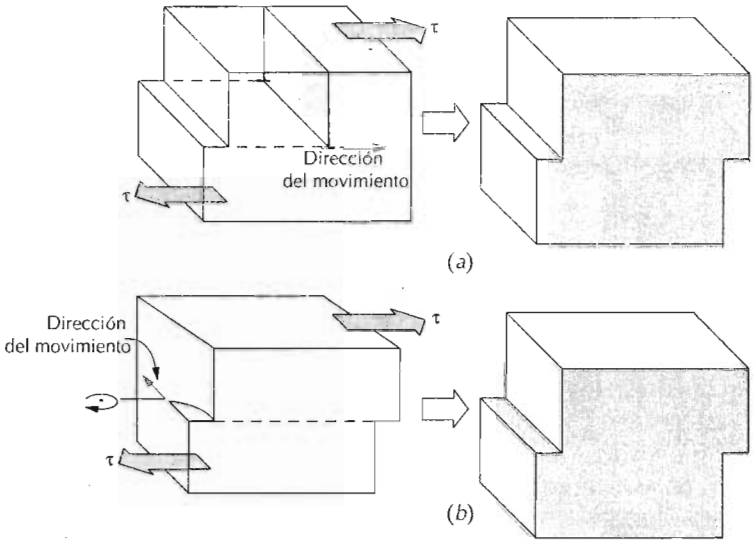


Figura 7.2 La formación de un escalón sobre la superficie de un cristal por medio de (*a*) una dislocación de cuña y (*b*) una dislocación helicoidal. Nótese que para una de cuña, la línea de la dislocación se mueve en la di-rección de la tensión de cizalladura aplicada τ; en el caso de una helicoidal, el movimiento de la línea de la dislocación es perpendicular a la dirección de la tensión. (Adaptado de H. W. Hayden, W. G. Moffatt, y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. III, *Mechanical Behavior*, p. 70. Copyright © 1965 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons.)

rresponde al semiplano adicional de átomos en el modelo de dislocación de cuña de la deformación plástica.

El movimiento de una dislocación helicoidal en respuesta a una cizalladura aplicada se muestra en la Figura 7.2*b*; la dirección del movimiento es perpendicular a la dirección de la tensión. Sin embargo, la deformación plástica neta producida por el movimiento de ambos tipos de dislocaciones es la misma (véase la Figura 7.2). La dirección del movimiento de las dislocaciones mixtas no es ni perpendicular ni paralela a la cizalladura aplicada, sino que es una dirección intermedia.

Virtualmente todos los materiales contienen algunas dislocaciones que son introducidas durante la solidificación, la deformación plástica, o como consecuencia de tensiones térmicas que resultan del enfriamiento rápido. El número de dislocaciones, o sea la **densidad de dislocaciones de un material,** se expresa como la longitud total de dislocación por unidad de volumen o, lo que es equivalente, el número de dislocaciones que cruzan la unidad de área de una sección al azar. Las unidades de densidad de dislocación son milímetros de dislocación por milímetro cúbico, o sencillamente, por milímetro

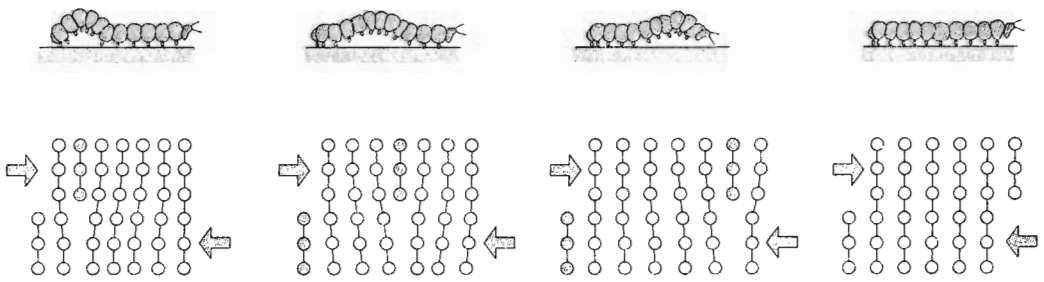


Figura 7.3 Representación de la analogía entre el movimiento de una oruga y el de una dislocación.

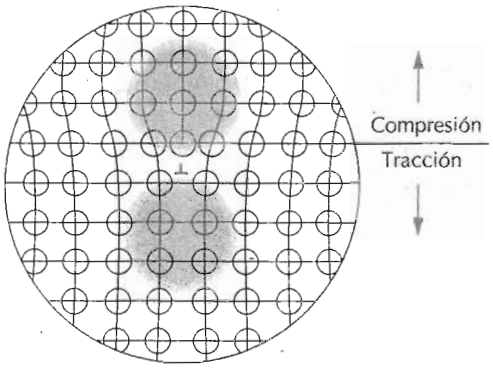


Figura 7.4 Regiones de compresión (obscura) y tracción (en color) alrededor de una dislocación de cuña. (Adaptado de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 85. Copyright © 1964 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

cuadrado. Densidades tan bajas como 10^3 mm^{-2} se encuentran normalmente en cristales metálicos cuidadosamente preparados. Para metales fuertemente deformados, la densidad puede llegar a valores tan altos como entre 10^9 y 10^{10} mm^{-2}. El tratamiento térmico de un metal deformado puede disminuir la densidad hasta alrededor de 10^5 y 10^6 mm^{-2}.

7.3 CARACTERÍSTICAS DE LAS DISLOCACIONES

Varias características de las dislocaciones son importantes con respecto a las propiedades mecánicas de los metales. Estas incluyen los campos de tensiones que existen alrededor de las dislocaciones, los cuales determinan la movilidad de éstas, así como su capacidad para multiplicarse.

Cuando los metales son deformados plásticamente, una fracción de la energía de deformación (aproximadamente 5%) es retenida internamente; el resto es disipado en forma de calor. La mayor proporción de esta energía almacenada lo es en forma de energía de deformación asociada con dislocaciones. Consideremos la dislocación de cuña mostrada en la Figura 7.4. Tal como se ha mencionado antes, existe una distorsión de la red de átomos alrededor de la línea de la dislocación debido a la presencia del plano extra de átomos. Como consecuencia, existen regiones en las cuales se producen **deformaciones de la red** de compresión, de tracción y de cizalladura sobre los átomos vecinos. Por ejemplo, los átomos por encima de la línea de dislocación y los adyacentes a ella son comprimidos. Como resultado, estos átomos experimentan una deformación de compresión relativa a los átomos posicionados en el cristal perfecto y lejos de la dislocación; esto se ilustra en la Figura 7.4. Directamente debajo del semiplano adicional de átomos, el efecto es justamente el opuesto; los átomos de la red sufren una deformación de tracción, tal como se muestra. En la vecindad de las dislocaciones de cuña también existe una deformación de cizalladura. En el caso de una dislocación helicoidal, las deformaciones de la red son puramente de cizalladura. Estas distorsiones de la red pueden ser consideradas como campos de deformaciones que irradian a partir de la línea de la dislocación. Las deformaciones se extienden en los átomos vecinos, y su magnitud disminuye con la distancia radial a la línea de la dislocación.

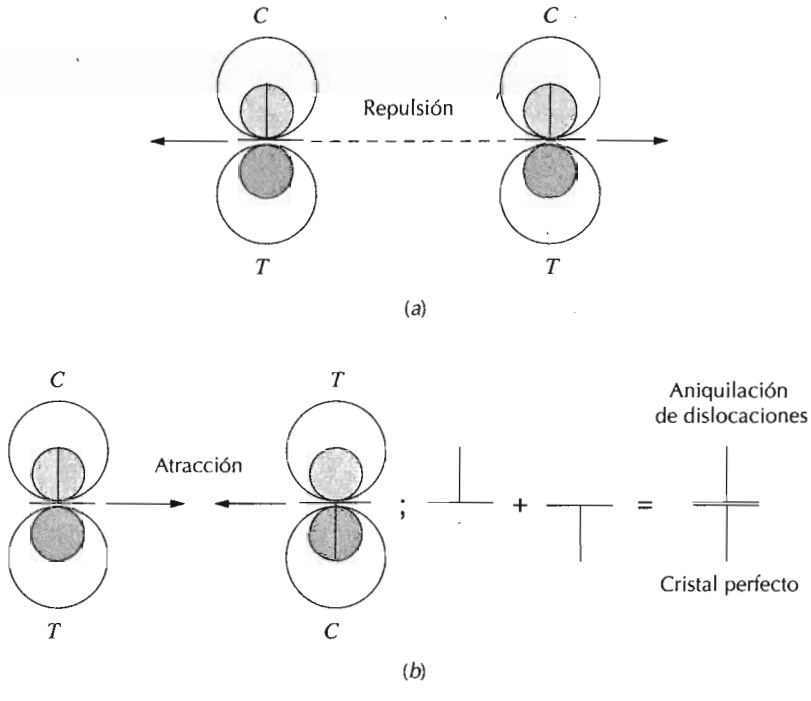


Figura 7.5 (*a*) Dos dislocaciones de cuña del mismo signo y en el mismo plano de deslizamiento se repelen.; *C* y *T* indican regiones de compresión y de tracción. (*b*) Dislocaciones de cuña de signo opuesto y en el mismo plano de deslizamiento se ejercen fuerzas de atracción. Cuando se encuentran se aniquilan y dejan una región de cristal perfecto. (Adaptado de H. W. Hayden, W. G. Moffatt, y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. III, *Mechanical Behavior*, p. 75. Copyright © 1965 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons.)

Los campos de deformaciones que rodean a las dislocaciones interactúan unos con otros de tal manera que sobre cada dislocación se ejerce una fuerza que corresponde al efecto combinado de todas las otras dislocaciones presentes. Por ejemplo, consideremos dos dislocaciones de cuña que tienen el mismo signo y el mismo plano de deslizamiento, tal como se representa en la Figura 7.5*a*. Los campos de deformación de tracción y de compresión de cada dislocación están en el mismo lado del plano de deslizamiento; la interacción del campo de deformaciones es tal que entre estas dos dislocaciones se produce una fuerza de repulsión mutua que tiende a separarlas. Por otro lado, dos dislocaciones de signo opuesto y en el mismo plano de deslizamiento se atraen, tal como se indica en la Figura 7.5*b*, y se producirá su aniquilación cuando se encuentren. O sea, los dos semiplanos adicionales de átomos se alinean y se convierten en un plano perfecto. Las interacciones entre dislocaciones son posibles entre dislocaciones de cuña, helicoidales y/o dislocaciones mixtas así como con diversas orientaciones. Estos campos de deformaciones y de fuerzas asociadas son importantes en los mecanismos de refuerzo de los metales.

Durante la deformación plástica, el número de dislocaciones aumenta dramáticamente. Se sabe que la densidad de dislocaciones en un metal que ha sido muy deformado puede ser tan alta como 10^{10} mm^{-2}. Los límites de grano, así como los defectos internos e irregularidades superficiales tales como ralladuras y muescas, actúan como concentradores de tensiones, facilitando así la formación de dislocaciones durante la deformación. En algunas circunstancias, las dislocaciones existentes también pueden multiplicarse.

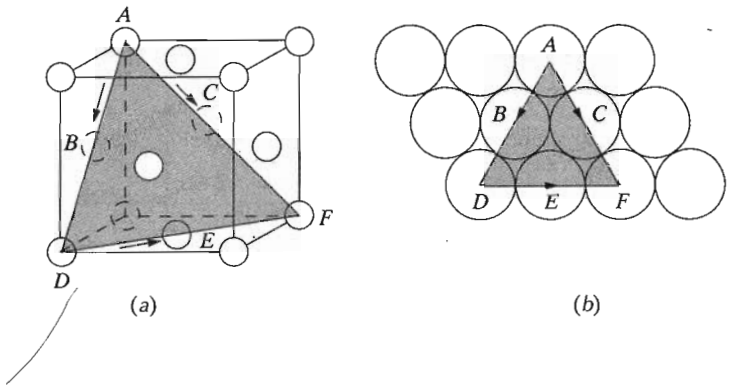


Figura 7.6 (*a*) Sistema de deslizamiento {111}⟨110⟩ en una celdilla unidad FCC. (*b*) El plano (111) de (*a*) y tres posibles líneas de deslizamiento ⟨110⟩ (tal como se indica mediante flechas) contenidas en el plano.

7.4 SISTEMAS DE DESLIZAMIENTO

Las dislocaciones no se mueven con el mismo grado de facilidad sobre todos los planos cristalográficos de átomos y en todas las direcciones cristalográficas. Normalmente existe un plano preferido, y en éste existen direcciones específicas a lo largo de las cuales ocurre el movimiento de las dislocaciones. Este plano se denomina *plano de deslizamiento*; por consiguiente, la dirección del movimiento se denomina *dirección de deslizamiento*. Esta combinación de plano y dirección de deslizamiento se denomina **sistema de deslizamiento**. El sistema de deslizamiento depende de la estructura cristalina de los metales y es tal que la distorsión atómica que acompaña al movimiento de una dislocación es mínima. Para una determinada estructura cristalina, el plano de deslizamiento es el plano que tiene la distribución más densa de átomos, es decir, tiene la mayor densidad planar de átomos. La dirección de deslizamiento corresponde a la dirección, en este plano, que es más compacta, es decir, que tiene la mayor densidad lineal. Las densidades atómicas superficiales y lineales fueron discutidas en la Sección 3.10.

Consideremos, por ejemplo, la estructura cristalina FCC, cuya celdilla unidad se muestra en la Figura 7.6*a*. Existe un conjunto de planos, la familia {111}, todos los cuales son muy compactos. Se indica un plano del tipo (111) en la celdilla unidad; en la Figura 7.6*b*, este plano está colocado en el plano de la página, en el cual los átomos están ahora representados como círculos y cuyos vecinos más próximos se tocan.

El deslizamiento ocurre a lo largo de las direcciones del tipo ⟨110⟩ sobre los planos {111}, tal como está también indicado en la Figura 7.6. Por consiguiente, {111} ⟨110⟩ representa la combinación de plano y de dirección de deslizamiento, o sea, el sistema de deslizamiento para la estructura FCC. La Figura 7.6*b* muestra que un determinado plano de deslizamiento puede contener más de una dirección de deslizamiento. Por tanto, pueden existir diferentes sistemas de deslizamiento para una determinada estructura cristalina; el número de sistemas de deslizamiento independientes representa las distintas combinaciones posibles de planos y direcciones de deslizamiento. Por ejemplo, en el caso de cristales cúbicos centrados en las caras, existen 12 sistemas de deslizamiento: 4 planos {111}, y dentro de cada plano tres direcciones ⟨110⟩ independientes.

Los posibles sistemas de deslizamiento para las estructuras BCC y HC están indicados en la Tabla 7.1. Para cada una de estas estructuras, el desli-

Tabla 7.1 Sistemas de deslizamiento para los metales cúbicos centrados en las caras, cúbicos centrados en el cuerpo, y hexagonales compactos

Metales	*Plano de deslizamiento*	*Dirección de deslizamiento*	*Número de sistemas de deslizamiento*
	Cúbico centrado en las caras		
Cu, Al, Ni, Ag, Au	{111}	$\langle 1\bar{1}0\rangle$	12
	Cúbico centrado en el cuerpo		
Fe-α, W, Mo	{110}	$\langle \bar{1}11\rangle$	12
Fe-α, W	{211}	$\langle \bar{1}11\rangle$	12
Fe-α, K	{321}	$\langle \bar{1}11\rangle$	24
	Hexagonal compacto		
Cd, Zn, Mg, Ti, Be	{0001}	$\langle 11\bar{2}0\rangle$	3
Ti, Mg, Zr	$\{10\bar{1}0\}$	$\langle 11\bar{2}0\rangle$	3
Ti, Mg	$\{10\bar{1}1\}$	$\langle 11\bar{2}0\rangle$	6

zamiento es posible en más de una familia de planos (por ejemplo, {110}, {211}, y {321} para la estructura BCC). En el caso de metales con estas estructuras cristalinas, algunos de estos sistemas solamente operan a temperaturas elevadas.

Los metales con estructuras cristalinas FCC o BCC tienen un número elevado de sistemas de deslizamiento (por lo menos 12). Estos metales son bastante dúctiles debido a la extensa deformación plástica que puede conseguirse en los varios sistemas. Por el contrario, los metales HC tienen pocos sistemas de deslizamiento activos y son bastante frágiles.

7.5 EL DESLIZAMIENTO EN MONOCRISTALES

El estudio del deslizamiento se simplifica si el proceso se trata primero en monocristales y después se extiende de forma apropiada a los materiales policristalinos. Tal como se mencionó previamente, las dislocaciones de cuña, helicoidales y mixtas se mueven en respuesta a la cizalladura aplicada a lo largo de un plano de deslizamiento y en una dirección de deslizamiento. Aun cuando el esfuerzo aplicado sea una tracción (o compresión) pura, existen componentes de cizalladura con excepción de las direcciones paralelas o perpendiculares a la dirección de la tensión. Estas se denominan **tensiones de cizalladura resueltas**, y sus magnitudes dependen no sólo de la tensión aplicada, sino también de la orientación del plano y de la dirección de deslizamiento en este plano. Sea ϕ el ángulo entre la normal al plano de deslizamiento y la dirección de la fuerza aplicada, y sea λ el ángulo entre la dirección de deslizamiento y la dirección de la tensión aplicada, tal como se indica en la Figura 7.7; entonces puede demostrarse que la tensión de cizalladura resuelta τ_R es:

$$\tau_R = \sigma \cos\phi \cos\lambda \tag{7.1}$$

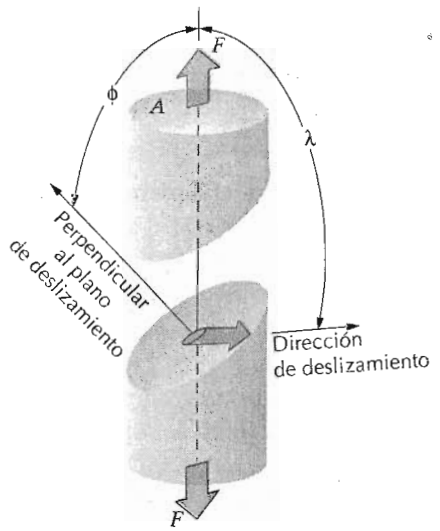


Figura 7.7 Relaciones geométricas entre el eje de tracción, el plano de deslizamiento y la dirección de deslizamiento que se utilizan al calcular la tensión resuelta de cizalladura para un monocristal.

donde σ es la tensión externa aplicada. En general, $\phi + \lambda \neq 90°$, puesto que el eje de tracción, la normal al plano de deslizamiento, y la dirección de deslizamiento no están necesariamente en el mismo plano.

Un monocristal metálico tiene varios sistemas de deslizamiento distintos que pueden operar. La tensión de cizalladura resuelta normalmente difiere para cada uno de esos sistemas, debido a la distinta orientación relativa de cada uno de ellos respecto al eje de la tensión (ángulos ϕ y λ). Sin embargo, un sistema de deslizamiento generalmente está mejor orientado, o sea, tiene la máxima tensión de cizalladura resuelta, τ_R(max):

$$\tau_R\,(\text{máx}) = \sigma\,(\cos\phi\cos\lambda)_{\text{máx}} \tag{7.2}$$

En respuesta a un esfuerzo de tracción o compresión, el deslizamiento en un monocristal comienza en un sistema orientado de la forma más favorable cuando la tensión de cizalladura resuelta alcanza un valor crítico, denominado **tensión de cizalladura resuelta crítica** τ_{crss}; ésta representa la cizalladura mínima que se requiere para iniciar el deslizamiento, y es una propiedad del material que determina cuando empieza la deformación plástica. El monocristal se deforma plásticamente, o cede, cuando $\tau_R\,(\text{máx}) = \tau_{\text{crss}}$, y la magnitud de la tensión aplicada requerida para iniciar la fluencia (o sea, el límite elástico σ_y) es

$$\sigma_y = \frac{\tau_{\text{crss}}}{(\cos\phi\cos\lambda)_{\text{máx}}} \tag{7.3}$$

La tensión mínima necesaria para producir la fluencia ocurre cuando un monocristal está orientado de manera que $\phi = \lambda = 45°$; en estas condiciones,

$$\sigma_y = 2\tau_{\text{crss}} \tag{7.4}$$

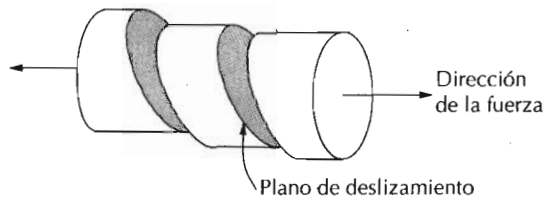


Figura 7.8 Deslizamiento macroscópico en un monocristal.

Para una probeta monocristalina que es sometida a tracción, la deformación ocurrirá como se indica en la Figura 7.8, donde el deslizamiento tiene lugar a lo largo de un número de planos y direcciones que son equivalentes y que son los sistemas más favorablemente orientados en las varias posiciones a lo largo de la longitud de la probeta. Esta deformación por deslizamiento forma pequeños escalones en la superficie de la probeta, los cuales son paralelos unos a otros, y dan la vuelta a la probeta tal como se indica en la Figura 7.8. Cada escalón es el resultado del movimiento de un gran número de dislocaciones a lo largo del mismo plano de deslizamiento. Sobre la superficie de una probeta monocristalina pulida, estos escalones se ven como líneas, y se denominan líneas de deslizamiento. En la Figura 7.9 se muestra un monocristal que ha sido deformado plásticamente hasta tal grado que estas líneas son perceptibles.

A medida que el cristal se extiende, tanto el número de líneas de deslizamiento como la altura del escalón aumenta. En el caso de los metales FCC y BCC, el deslizamiento puede empezar eventualmente en un segundo sistema de deslizamiento, el cual será el siguiente en estar mejor orientado con respecto al eje de la tensión aplicada. Además, para cristales HC, los cuales

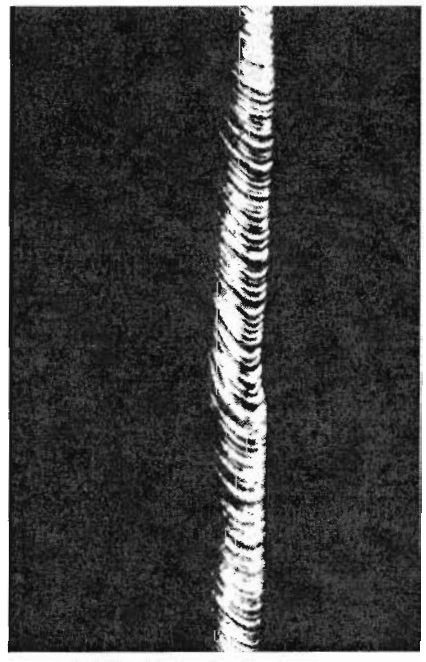


Figura 7.9 Deslizamiento en un monocristal de cinc. (De C. F. Elam, *The Distorsion of Metal Crystals*, Oxford University Press, London, 1935.)

tienen pocos sistemas de deslizamiento, si el sistema de deslizamiento orientado de forma más favorable es aquel en que la tensión es paralela al plano de deslizamiento ($\lambda = 90°$), o perpendicular a la dirección de deslizamiento ($\phi = 90°$), la tensión de cizalladura resuelta será cero. Para estas orientaciones extremas el cristal normalmente se rompe antes de deformarse plásticamente.

PROBLEMA RESUELTO 7.1

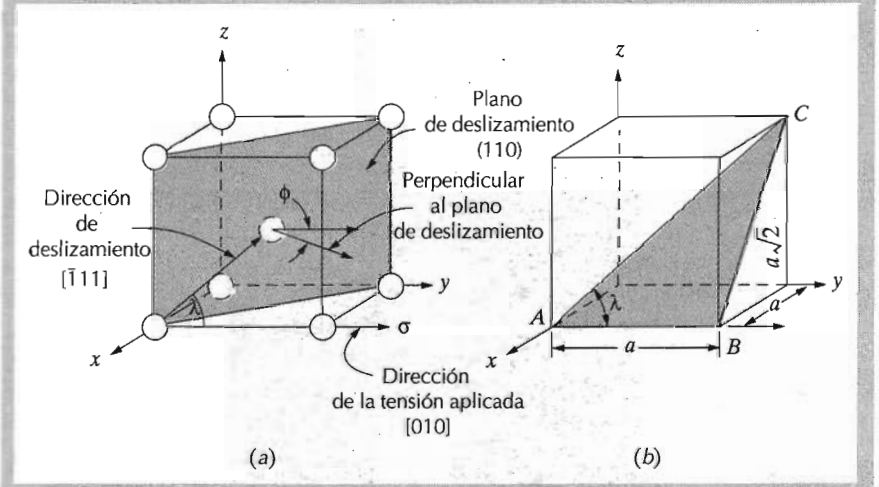
Consideremos un monocristal BCC de hierro orientado de tal manera que se aplica una tracción a lo largo de la dirección [010]. (**a**) Calcular la tensión de cizalladura resuelta sobre el plano (110) y en una dirección $[\bar{1}11]$ cuando se aplica un esfuerzo de tracción de 52 MPa (7500 psi). (**b**) Si el deslizamiento tiene lugar en el plano (110) y en una dirección $[\bar{1}11]$, y la tensión de cizalladura resuelta crítica es de 30 MPa (4350 psi), calcular la magnitud de la tensión aplicada necesaria para iniciar la deformación plástica.

SOLUCIÓN

(**a**) En el diagrama (*a*) adjunto se muestra una celdilla unidad BCC con el plano y dirección de deslizamiento así como la dirección de la tensión aplicada. Tal como está indicado, ϕ, el ángulo entre la normal al plano (110) y la dirección [010], es igual a 45°. A partir del triángulo *ABC* del diagrama (*b*), λ, el ángulo entre las direcciones $[\bar{1}11]$ y [010], es $\tan^{-1}(a\sqrt{2}/a) = 54{,}7°$, siendo a el parámetro de red. Así, según la Ecuación 7.1,

$$\tau_R = \sigma \cos\phi \cos\lambda = (7500 \text{ psi})(\cos 45°)(\cos 54{,}7°)$$

$$= 3060 \text{ psi } (21{,}1 \text{ MPa})$$



(**b**) La resistencia a la tracción σ_y puede calcularse a partir de la Ecuación 7.3; ϕ y λ tendrán el mismo valor que en la parte (a), y

$$\sigma_y = \frac{4350 \text{ psi}}{(\cos 45°)(\cos 54{,}7°)} = 10\,600 \text{ psi } (73{,}1 \text{ MPa})$$

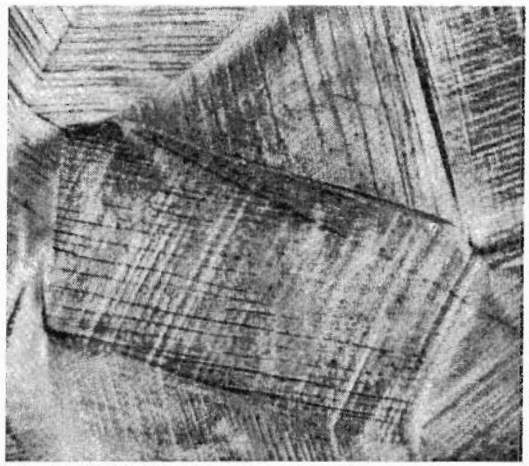


Figura 7.10 Líneas de deslizamiento sobre la superficie de una probeta monocristalina de cobre previamente pulida y después deformada. × 173. (Fotomicrografía cortesía de C. Brady, National Bureau of Standards.)

7.6 DEFORMACIÓN PLÁSTICA DE MATERIALES POLICRISTALINOS

La deformación y el deslizamiento en los materiales policristalinos son algo más complejos. Debido a las orientaciones cristalográficas al azar de los numerosos granos, la dirección del deslizamiento varía de un grano a otro. En cada uno, el movimiento de las dislocaciones tiene lugar en el sistema de deslizamiento que está orientado de forma más favorable, tal como se definió antes. Esto se pone de relieve en la fotomicrografía de una probeta policristalina de cobre después de ser deformada plásticamente (Figura 7.10); antes de la deformación, la superficie había sido pulida. Las líneas de deslizamiento son visibles, y aparecen dos sistemas de deslizamiento que operan en la mayoría de los granos, tal como se pone en evidencia por los dos conjuntos de líneas que se cruzan. Además, la variación en la orientación de los

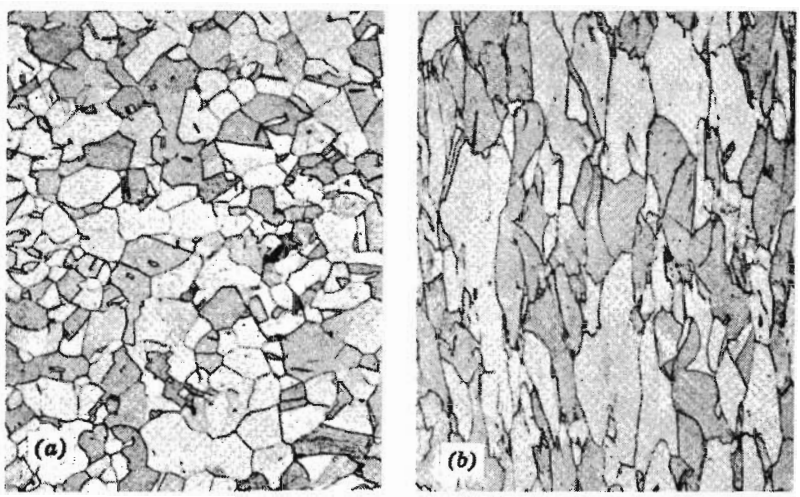


Figura 7.11 Alteración de la estructura del grano de un metal policristalino como resultado de la deformación plástica. (*a*) Antes de la deformación los granos son equiaxiales. (*b*) La deformación ha producido granos alargados. × 170. (W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials,* Vol. I, *Structure,* p. 140. Copyright © 1964 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

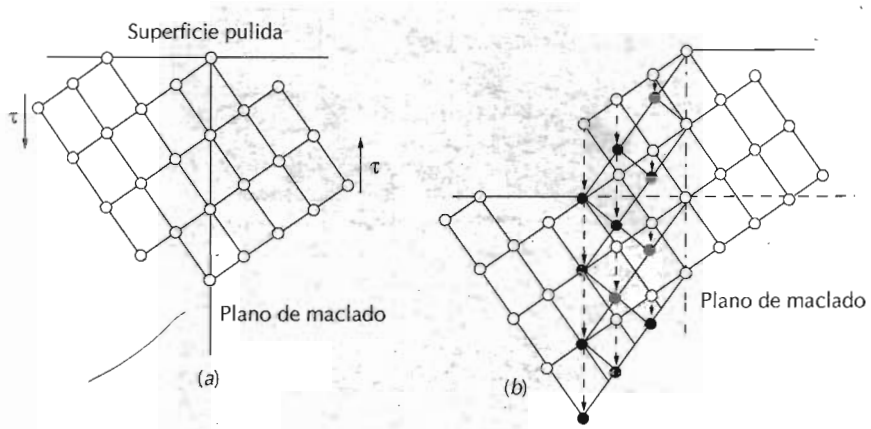


Figura 7.12 Diagrama esquemático mostrando cómo se produce el maclado debido a la acción de una tensión de cizalladura aplicada τ. En (b), los círculos vacíos representan a los átomos que no cambian de posición; los círculos discontinuos y los círculos rellenos representan las posiciones originales y finales, respectivamente. (G. E. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, 3rd edition. Copyright © 1986 de McGraw-Hill Book Company, New York. Reproducido con permiso de McGraw-Hill Book Company.)

granos viene indicada por la diferencia en la dirección de las líneas de deslizamiento en algunos granos.

La deformación plástica total de una probeta policristalina corresponde a una distorsión comparable de los granos individuales por medio de deslizamiento. Durante la deformación, la integridad mecánica y la coherencia se mantienen a lo largo de los límites de grano; o sea, los límites de grano no se separan o se abren. Por consiguiente, cada grano individual está parcialmente constreñido en la forma que puede asumir debido a la presencia de los granos vecinos. La manera como se distorsionan los granos debido a la deformación plástica se indica en la Figura 7.11. Antes de la deformación, los granos son equiaxiales, o sea, tienen dimensiones similares en todas las direcciones. Para esta deformación específica, los granos se alargan en la dirección en la cual la probeta es estirada.

Los metales policristalinos tienen mayor resistencia que los monocristales correspondientes, lo cual significa que es mayor la tensión necesaria para iniciar el deslizamiento, así como el correspondiente límite elástico. En gran medida esto se debe al constreñimiento geométrico impuesto sobre los granos durante la deformación. Aun cuando un grano pueda estar favorablemente orientado para iniciar el deslizamiento con la tensión aplicada, éste no puede deformarse antes de que el grano adyacente y menos favorablemente orientado sea capaz también de deslizar; esto requiere una mayor tensión aplicada.

7.7 DEFORMACIÓN POR MACLADO

Además del deslizamiento, la deformación plástica en algunos materiales metálicos puede ocurrir por formación de maclas, es decir, por *maclado*. El concepto de macla fue introducido en la Sección 4.5; es decir, una fuerza de cizalladura puede producir desplazamientos atómicos de tal manera que en un lado de un plano (el plano de maclado), los átomos están situados como si fueran las imágenes especulares de las posiciones de los átomos del otro

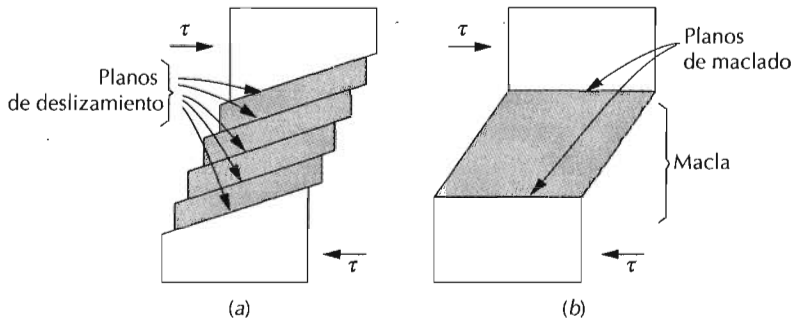


Figura 7.13 Monocristal sometido a una tensión de cizalladura τ, (*a*) deformación por deslizamiento; (*b*) deformación por maclado.

lado. La manera como esto es posible se muestra en la Figura 7.12, en la cual los círculos vacíos representan a los átomos que no se han movido, y los círculos discontinuos y rellenos representan las posiciones iniciales y finales, respectivamente, de los átomos dentro de la región maclada. Tal como puede apreciarse en la figura, la magnitud del desplazamiento dentro de la región maclada (indicada por una flecha) es proporcional a la distancia al plano de maclado. Además, el maclado ocurre en planos cristalográficos bien definidos y en una dirección específica que depende de la estructura cristalina. Por ejemplo, para los metales BCC, el plano y la dirección de maclado son (112) y [111], respectivamente.

Las deformaciones por deslizamiento y maclado se comparan en la Figura 7.13 para un monocristal que es sometido a una tensión de cizalladura τ. Los escalones en la superficie causados por el deslizamiento se muestran en la Figura 7.13*a*, la formación de los cuales fueron descritos en la Sección 7.5; en el maclado, la deformación de cizalladura es homogénea (Figura 7.13*b*). Estos procesos difieren uno de otro en varios aspectos. En primer lugar, para el deslizamiento, la orientación cristalográfica por encima y por debajo del plano de deslizamiento es la misma antes y después de la deformación; mientras que en el maclado, se produce una reorientación a través del plano de maclado. Además, la magnitud del deslizamiento es un múltiplo de la distancia entre átomos, mientras que el desplazamiento atómico en el maclado es menor que la separación interatómica.

El maclado mecánico ocurre en metales que tienen estructuras cristalinas BCC y HC, a temperaturas bajas y a altas velocidades de aplicación de la carga (impacto), condiciones en las cuales el proceso de deslizamiento está restringido; es decir, existen pocos sistemas de deslizamiento que puedan operar. La cantidad global de deformación plástica causada por maclado es normalmente pequeña con respecto a la que resulta del deslizamiento. Sin embargo, la importancia real del maclado reside en las reorientaciones cristalográficas; el maclado puede colocar nuevos sistemas de deslizamiento en orientaciones favorables con respecto al eje de tracción de tal manera que el proceso de deslizamiento puede ahora ocurrir.

MECANISMOS DE ENDURECIMIENTO DE LOS METALES

A los ingenieros metalúrgicos y de materiales se les solicita el diseño de aleaciones con alta resistencia pero también con cierta ductilidad y tenaci-

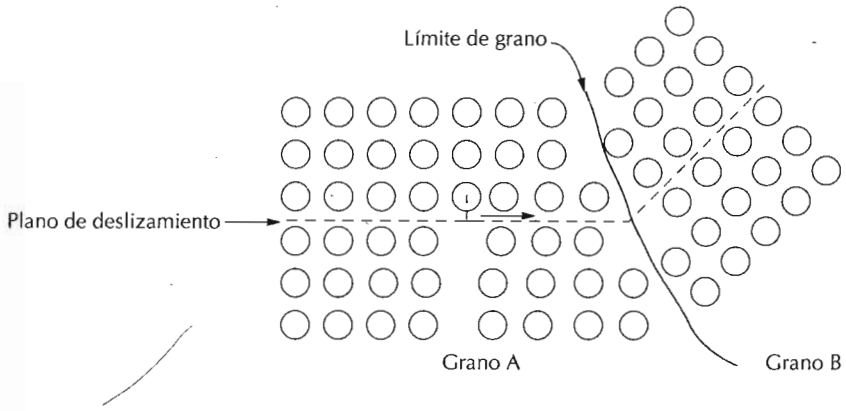


Figura 7.14 El movimiento de una dislocación cuando encuentra un límite de grano, ilustra cómo el límite de grano actúa como una barrera a la continuación del deslizamiento. Los planos de deslizamiento son discontinuos y cambian de dirección en el límite del grano. (Adaptado a partir de L. H. Van Vlack, *A Textbook of Materials Technology*. Copyright © 1973 Addison-Wesley Publishing Co., Inc. Reading, MA.)

dad; ordinariamente, la ductilidad es sacrificada cuando una aleación es endurecida. Varias técnicas de refuerzo están a la disposición del ingeniero, y frecuentemente la selección de la aleación depende de la capacidad de un material para ser elaborado a medida, es decir, con las características mecánicas exigidas para una determinada aplicación.

Para entender los mecanismos de refuerzo es importante la relación entre el movimiento de las dislocaciones y el comportamiento mecánico de los metales. Debido a que la deformación plástica macroscópica corresponde al movimiento de un gran número de dislocaciones, *la capacidad de un metal para deformarse plásticamente depende de la capacidad de las dislocaciones para moverse*. Puesto que la dureza y la resistencia (tanto a la deformación plástica como a la tracción) están relacionadas con la facilidad con la cual la deformación plástica puede ocurrir, la resistencia mecánica se puede aumentar reduciendo la movilidad de las dislocaciones; o sea, mayores fuerzas mecánicas serán requeridas para iniciar la deformación plástica. Por el contrario, cuanto menos constreñido sea el movimiento de las dislocaciones, mayor será la facilidad con que un metal podrá deformarse, y será más blando y menos resistente. Virtualmente todas las técnicas de refuerzo (o sea, de endurecimiento) se basan en este simple principio: *la restricción y el impedimento del movimiento de las dislocaciones convierte el material en más duro y resistente*.

El presente estudio está limitado a los mecanismos de refuerzo para metales con una sola fase, por reducción del tamaño de grano, aleación por solución sólida y endurecimiento por deformación. La deformación y el endurecimiento de aleaciones con varias fases son más complicados, y se utilizan conceptos todavía no estudiados.

7.8 ENDURECIMIENTO POR REDUCCIÓN DEL TAMAÑO DE GRANO

El tamaño, o el diámetro medio, de los granos de un metal policristalino afecta a las propiedades mecánicas. En general, granos contiguos tienen diferentes orientaciones cristalográficas y, desde luego, un límite de grano común, tal como se indica en la Figura 7.14. Durante la deformación plástica, el deslizamiento o el movimiento de las dislocaciones debe ocurrir a través de este límite de grano común, digamos desde el grano A al grano B de la

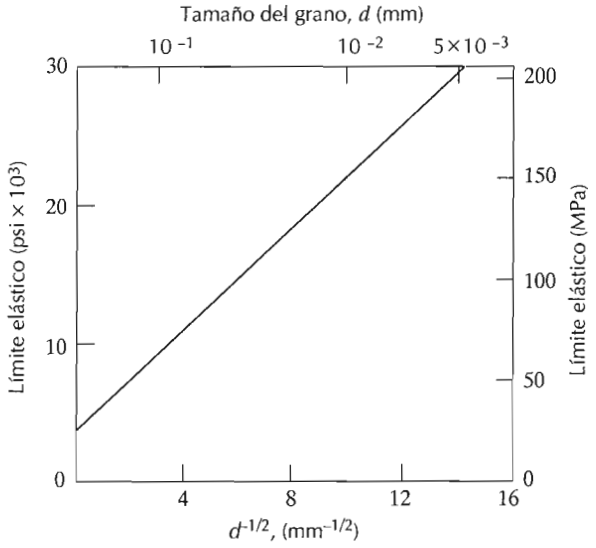


Figura 7.15 Influencia del tamaño del grano sobre el límite elástico de un latón 70 Cu-30 Zn. Nótese que el diámetro del grano aumenta de derecha a izquierda y es no lineal. (Adaptado de H. Suzuki, "The Relation Between the Structure and Mechanical Properties of Metals", Vol. II, *National Physical Laboratory, Symposium No.15*, p. 524.)

Figura 7.14. El límite de grano actúa como una barrera al movimiento de las dislocaciones por dos razones:

1. Puesto que los dos granos tienen orientaciones distintas, una dislocación que pasara al grano B tendría que cambiar la dirección de su movimiento; esto se hace más difícil a medida que aumenta la diferencia en orientación.
2. El desorden atómico dentro del límite de grano producirá una discontinuidad de los planos de deslizamiento de un grano a otro.

Debe mencionarse que, para límites de grano de ángulo grande, puede ocurrir que las dislocaciones no atraviesen los límites de grano durante la deformación; más bien lo que ocurre es que se forma una concentración de tensiones en un plano de deslizamiento en un grano, lo cual puede activar fuentes de nuevas dislocaciones en las regiones cercanas al límite de un grano contiguo.

Un material con grano fino (es decir, uno que tiene granos pequeños) es más duro y resistente que uno que tiene granos gruesos, puesto que el primero tiene una área total de límite de grano mayor para impedir el movimiento de las dislocaciones. En muchos materiales, el límite elástico σ_y varía con el tamaño de grano según la siguiente relación:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \tag{7.5}$$

En esta expresión, d es el valor del diámetro medio del grano, y σ_0 y k_y son constantes que dependen del material. La Figura 7.15 muestra la dependencia del límite elástico con el tamaño del grano para un latón. El tamaño del grano puede ser regulado mediante la velocidad de solidificación de la fase líquida, y también por deformación plástica seguida por un tratamiento térmico apropiado, tal como se estudia en la Sección 7.13.

Los límites de grano de ángulo pequeño (Sección 4.5) no son efectivos para interferir en el proceso de deslizamiento debido al pequeño desalinea-

miento cristalográfico a través del límite de grano. Por otro lado, los límites de macla (Sección 4.5) bloquean de forma efectiva el deslizamiento y aumentan la resistencia del material. Los límites entre dos diferentes fases son también impedimentos al movimiento de las dislocaciones. Los tamaños y formas de las fases constituyentes afectan de forma significativa las propiedades mecánicas de aleaciones polifásicas; estos temas se estudiarán en las Secciones 10.7, 10.8, y 17.1.

7.9 ENDURECIMIENTO POR DISOLUCIÓN SÓLIDA

Otra técnica para reforzar y endurecer los metales es alearlos con átomos de impurezas que forman soluciones sólidas sustitucionales o intersticiales. Por este motivo se denomina **endurecimiento por disolución sólida**. Los metales muy puros son casi siempre más blandos y menos resistentes que las aleaciones formadas con el mismo metal base. El aumento de la concentración de

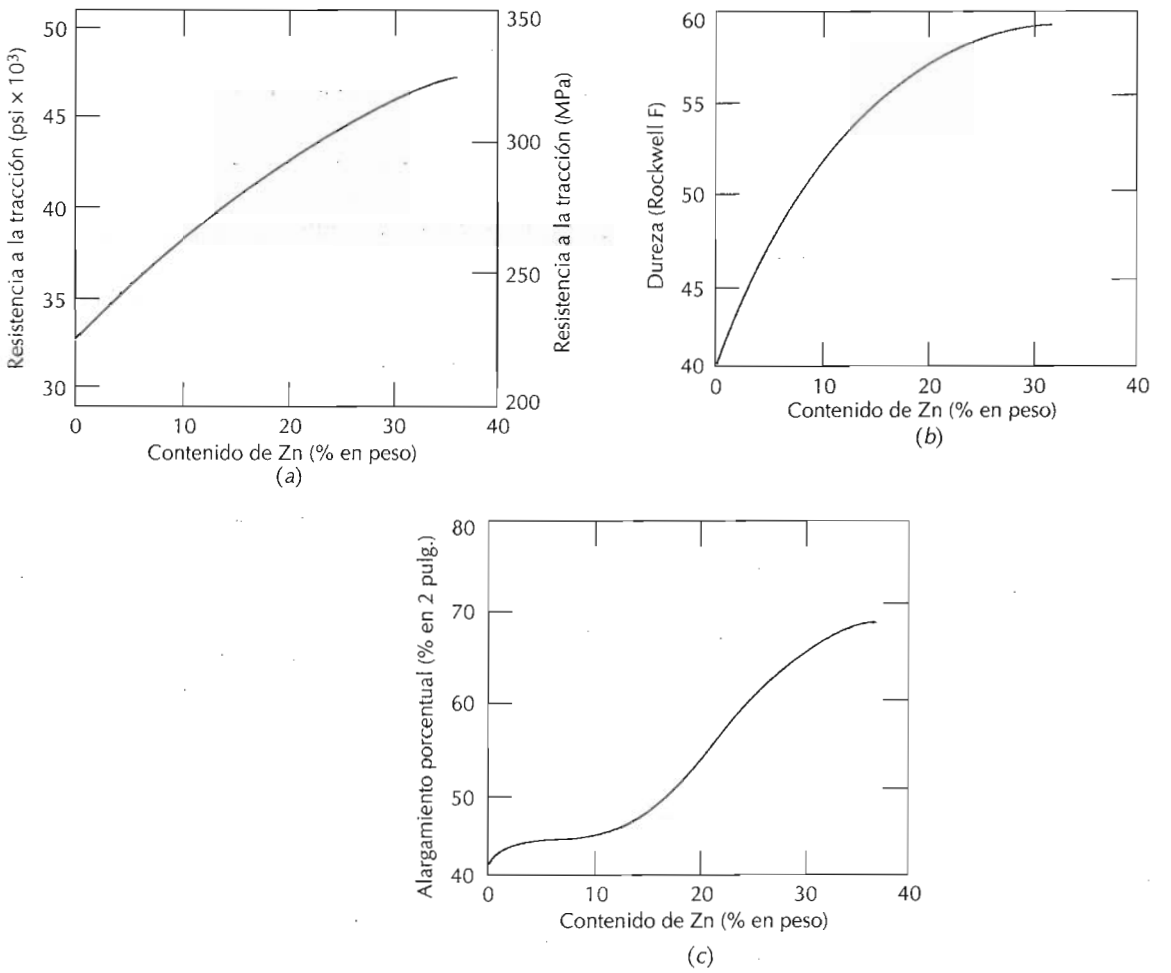
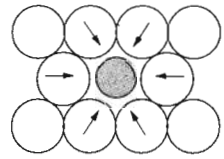
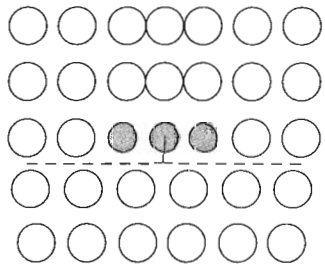


Figura 7.16 Variación con el contenido de cinc de (*a*) resistencia a la tracción, (*b*) dureza y (*c*) ductilidad (%EL) para aleaciones de cobre-cinc. (Adaptado de *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol 2, novena edición, editado por H. Baker, American Society for Metals, 1979, p. 314.)



(*a*)

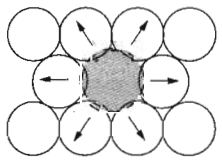


(*b*)

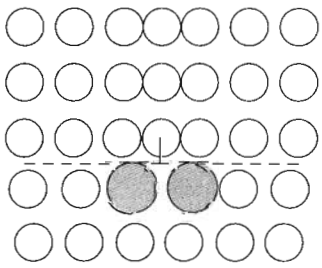
Figura 7.17 (*a*) Representación de las deformaciones impuestas sobre los átomos del solvente causadas por un átomo de impureza substitucional de tamaño menor. (*b*) Posibles localizaciones de átomos de impurezas menores que el solvente con respecto a una dislocación de cuña de tal manera que exista una cancelación parcial de las deformaciones de la red causada por la interacción entre la impureza y la dislocación.

los átomos de impurezas produce un aumento de la resistencia a la tracción y de la dureza, tal como se indica en las Figuras 7.16*a*, y7.16*b* para el cinc disuelto en el cobre; la dependencia de la ductilidad con la concentración de cinc se presenta en la Figura 7.16*c*.

Las aleaciones son más resistentes que los metales puros debido a que los átomos de impurezas en solución producen una deformación de la red en los átomos vecinos del solvente. Como resultado de las interacciones de los campos de deformación de la red de las dislocaciones y de estos átomos de impurezas, el movimiento de las dislocaciones es más difícil. Por ejemplo, una impureza cuyo tamaño es menor que el átomo del cristal al cual substituye ejerce deformaciones de tracción sobre la red del entorno, tal como se



(*a*)



(*b*)

Figura 7.18 (*a*) Representación de las deformaciones de compresión impuestas sobre los átomos de la matriz por impurezas sustitucionales de mayor tamaño. (*b*) Posibles localizaciones de los átomos de impurezas de mayor tamaño alrededor de una dislocación de cuña de manera que exista una cancelación parcial de las deformaciones de la red producidas por la interacción entre la dislocación y la impureza.

ilustra en la Figura 7.17*a*. Inversamente, un átomo sustitucional mayor impone deformaciones de compresión en su vecindad (Figura 7.18*a*). Estos átomos de soluto tienden a segregarse alrededor de las dislocaciones de tal manera que se reduzca la energía de deformación total, es decir, para que se elimine parte de la energía almacenada en la red alrededor de una dislocación. Para que esto ocurra, una impureza menor que el átomo solvente se localiza donde la deformación de tracción anula parte de la deformación de compresión de la dislocación. En el caso de la dislocación de cuña de la Figura 7.17*b*, esta posición sería la adyacente a la línea de la dislocación y por encima del plano de deslizamiento. Un átomo de impureza mayor que el solvente se situará tal como se indica en la Figura 7.18*b*.

La resistencia al deslizamiento es mayor cuando están presentes átomos de impurezas debido a que la deformación total de la red debe aumentar si a partir de ellos se separa una dislocación. Además, las mismas interacciones de la red (Figuras 7.17*b* y 7.18*b*) existirán entre los átomos de impurezas y dislocaciones que están en movimiento durante la deformación plástica. Por tanto, una mayor tensión aplicada es necesaria para primero iniciar y después continuar la deformación plástica en las aleaciones que son soluciones sólidas, al contrario de lo que ocurre en los metales puros; esto se pone en evidencia por el aumento en la resistencia y la dureza.

7.10 ENDURECIMIENTO POR DEFORMACIÓN

El **endurecimiento por deformación** es un fenómeno por el cual un metal dúctil se hace más duro y resistente a medida que es deformado plásticamente. A veces también se denomina *acritud*, o bien **endurecimiento por trabajo en frío**, debido a que la temperatura a la cual ocurre es "fría" en relación a la temperatura de fusión del metal. La mayoría de los metales se endurecen por deformación a temperatura ambiente.

A veces es conveniente expresar el grado de deformación plástica como el *porcentaje de trabajo en frío* más que como deformación. El porcentaje de trabajo en frío (%CW) se define así:

$$\%CW = \left(\frac{A_0 - A_d}{A_0}\right) \times 100 \tag{7.6}$$

donde A_0 es el área original de la sección que experimenta la deformación, y A_d es el área después de la deformación.

Las Figuras 7.19*a* y 7.10*b* muestran cómo el límite elástico y la resistencia a la tracción del acero, el latón y el cobre aumentan al aumentar el trabajo en frío. El precio a pagar por este aumento en la dureza y en la resistencia es la ductilidad del metal. Esto se muestra en la Figura 7.19*c*, en el cual la ductilidad, en porcentaje de alargamiento, experimenta una reducción al aumentar el porcentaje de trabajo en frío para las tres aleaciones. La influencia del trabajo en frío sobre el diagrama tensión-deformación de un acero se ilustra en la Figura 7.20.

El endurecimiento por deformación se muestra en un diagrama tensión-deformación presentado en el capítulo anterior (Figura 6.16). Inicialmente, el metal con un límite elástico σ_{y0} se deforma plásticamente hasta el punto *D*. Cuando la tensión es retirada y después reaplicada, resulta un nuevo límite elástico, σ_{yi}, el cual es mayor que σ_{y0}.

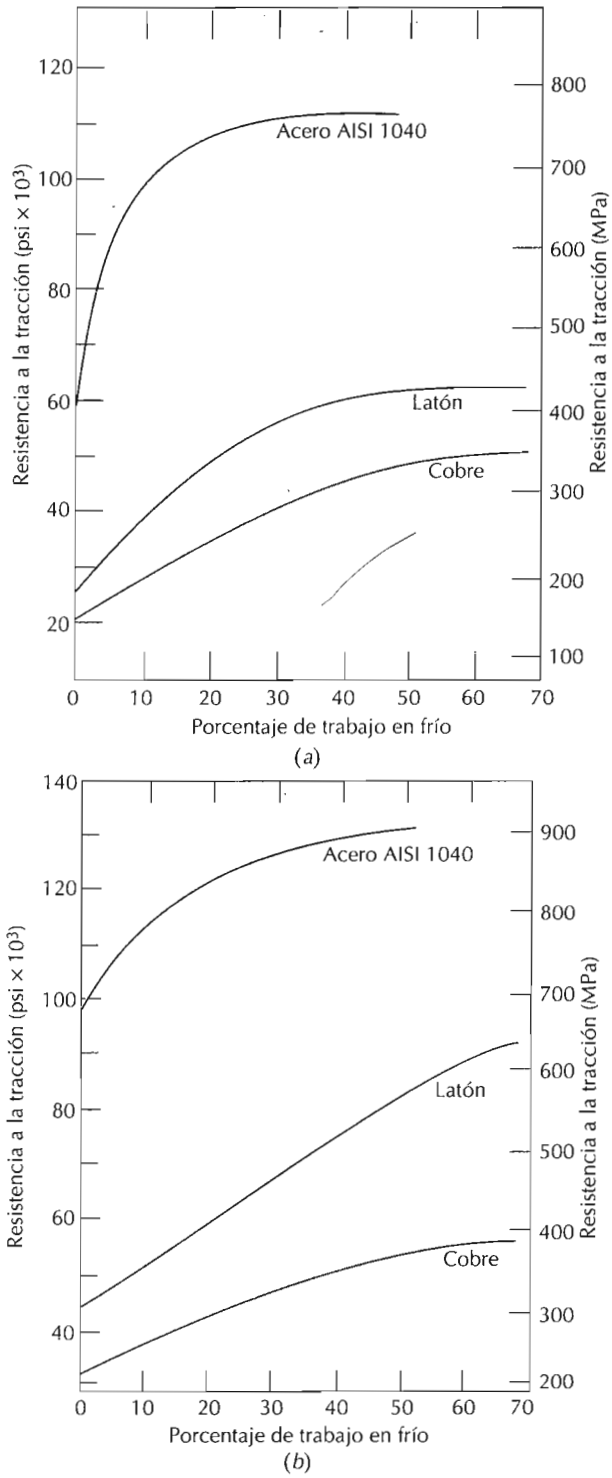
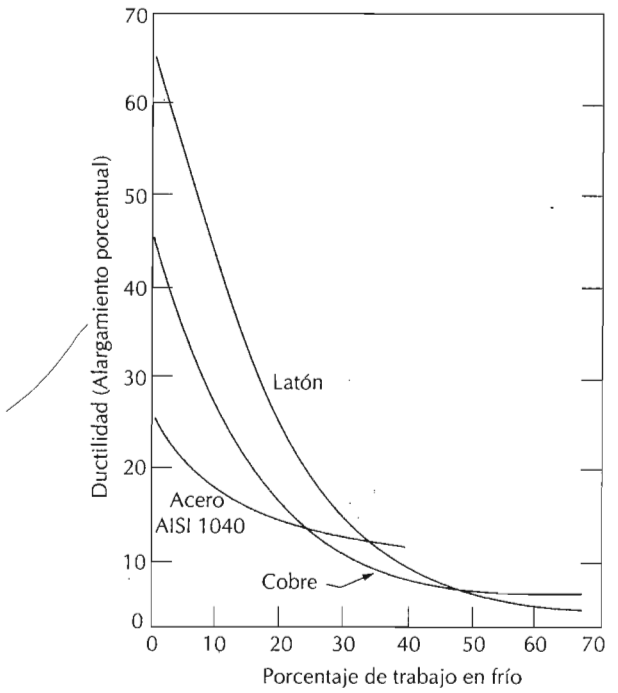


Figura 7.19 Para el acero 1040, el latón y el cobre, (*a*) el aumento en el límite elástico, (*b*) el aumento en la resistencia a la tracción, y (*c*) la disminución en la ductilidad (%EL) con el porcentaje de trabajo en frío. (Adaptado del *Metals Handbook: Properties and Selection, Iron and Steels*, Vol 1, 9th edition, Editor B. Bardes, American Society for Metals, 1978, p. 226, and *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9th edition, Editor H. Baker, American Society for Metals, 1979, pp. 276 y 327.)



(*c*)

Figura 7.19 (Continuación).

El fenómeno de endurecimiento por deformación se explica en base a las interacciones entre los campos de deformación de las dislocaciones análogamente a lo discutido en la Sección 7.3. La densidad de dislocaciones en un metal aumenta con la deformación (trabajo en frío) tal como antes ha sido mencionado. En consecuencia, la distancia media entre dislocaciones disminuye, las dislocaciones se posicionan mucho más juntas. En promedio, las interacciones dislocación-dislocación son repulsivas. El resultado neto es que el

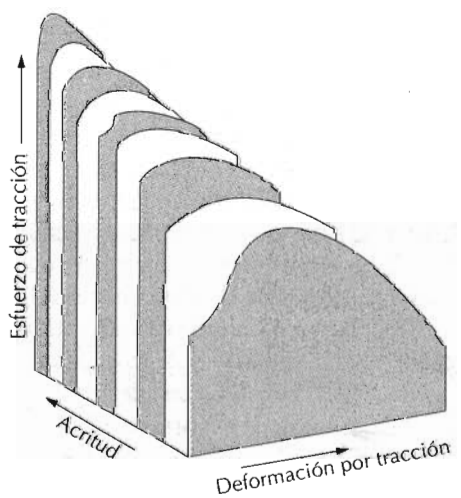


Figura 7.20 Influencia del trabajo en frío sobre el comportamiento a tracción de un acero de bajo contenido en carbono. (*Metals Handbook: Properties and Selection, Iron and Steels*, Vol 1, 9th edition, Editor, B. Bardes, American Society for Metals, 1978, p. 221.)

movimiento de una dislocación es limitado debido a la presencia de otras dislocaciones. A medida que la densidad de dislocaciones aumenta, la resistencia al movimiento de éstas debido a otras dislocaciones se hace más pronunciada. Así, la tensión necesaria para deformar el metal aumenta con la acritud.

El refuerzo por deformación se utiliza a menudo en la práctica para aumentar las propiedades mecánicas de los metales durante los procesos de conformación. El efecto del endurecimiento por deformación puede ser eliminado mediante tratamiento térmico, tal como se discute en la Sección 11.2.

El parámetro n que aparece en la Ecuación 6.18 y que relaciona la tensión real y la deformación real se denomina *exponente de endurecimiento por deformación*, el cual es una medida de la capacidad de un metal a endurecerse durante la deformación; cuanto mayor es este valor, mayor es el endurecimiento que sufre para una determinada deformación plástica.

PROBLEMA RESUELTO 7.2

Calcular la resistencia y la ductilidad (%EL) de una barra cilíndrica de cobre si ha sido deformada en frío de tal manera que el diámetro se ha reducido desde 15,2 mm hasta 12,2 mm (0,6 pulgadas a 0,48 pulgadas).

SOLUCION

Primero es necesario determinar el porcentaje de trabajo en frío que resulta de la deformación, lo cual puede calcularse usando la Ecuación 7.6:

$$\%CW = \frac{(15{,}2\text{mm}/2)^2\pi - (12{,}2\text{ mm}/2)^2\pi}{(15{,}2\text{ mm}/2)^2\pi} \times 100 = 36{,}0\%$$

La resistencia a la tracción se lee directamente a partir de la curva para el cobre (Figura 7.19*b*) como 345 MPa (50000 psi). A partir de la Figura 7.19*c*, la ductilidad a 36% de trabajo en frío es de alrededor de 7%EL.

RECUPERACIÓN, RECRISTALIZACIÓN Y CRECIMIENTO DEL GRANO

Tal como se esbozó en las secciones precedentes de este capítulo, la deformación plástica de una probeta metálica policristalina a temperaturas que son bajas respecto a la temperatura absoluta de fusión produce cambios en la microestructura y en las propiedades. Algunos de estos cambios son (1) cambio en la forma del grano (Sección 7.6), (2) endurecimiento por deformación (Sección 7.10) y (3) un aumento en la densidad de dislocaciones (Sección 7.3). Una fracción de la energía consumida en la deformación es almacenada en el metal como energía de deformación, la cual está asociada con las zonas de tracción, compresión y cizalladura alrededor de las dislocaciones creadas (Sección 7.3). Además, otras propiedades tales como la conductividad eléctrica (Sección 19.8) y la resistencia a la corrosión pueden modificarse como consecuencia de la deformación plástica.

Estas propiedades y estructuras pueden recuperar sus valores anteriores a la deformación en frío mediante tratamientos térmicos apropiados. Tales

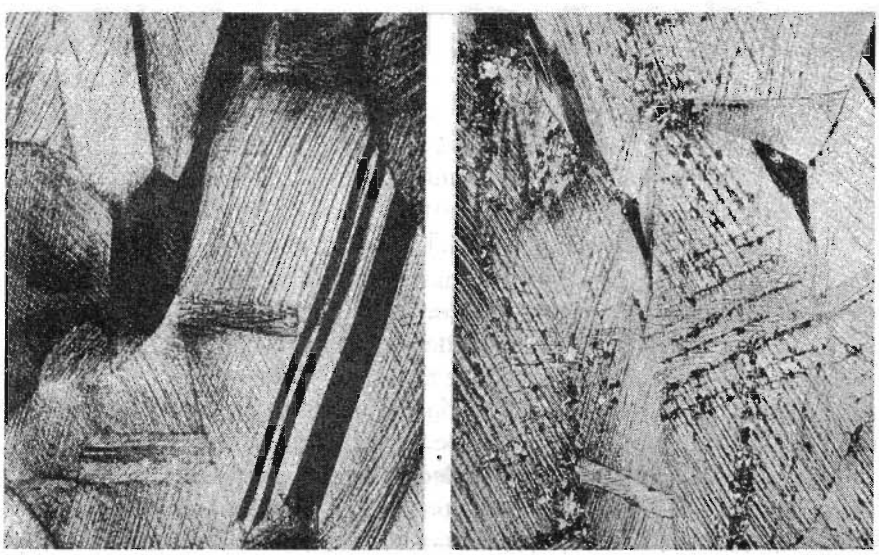
fenómenos de restauración resultan de distintos procesos que ocurren a temperaturas elevadas: **recuperación** y **recristalización**, después de los cuales puede ocurrir el **crecimiento del grano**.

7.11 RECUPERACIÓN

Durante la recuperación, una parte de la energía interna almacenada como energía de deformación es liberada debido al movimiento de dislocaciones (en ausencia de una tensión externamente aplicada); esto ocurre como resultado del aumento de la difusión atómica a temperaturas elevadas. También se produce alguna reducción en el número de dislocaciones, y las configuraciones de dislocaciones (similares a las mostradas en la Figura 4.8) tienden a adoptar bajas energías de deformación de la red. Además, las propiedades físicas tales como las conductividades eléctricas y térmicas se recuperan hasta valores similares a los correspondientes a los estados predeformados.

7.12 RECRISTALIZACIÓN

Aun después de la recuperación, los granos están todavía en un estado de alta energía de deformación. La recristalización es la formación de un nuevo conjunto de granos equiaxiales libres de deformación que tienen baja densidad de dislocaciones, lo cual es una característica de la condición del material antes de ser deformado. La fuerza motriz para producir esta nueva estructura de granos es la diferencia en energía interna entre el material deformado y el no deformado. Los nuevos granos se forman como núcleos muy pequeños y crecen hasta que reemplazan completamente al material deformado, proceso en el cual tiene lugar la difusión de corto alcance. En las



(*a*) (*b*)

Figura 7.21 Fotomicrografías mostrando varias etapas de la recristalización y del crecimiento del grano del latón. (*a*) Estructura del grano del material deformado en frío (33% CW). (*b*) Etapa inicial de la recristalización después de calentar durante 3 segundos a 580°C (1075°F); los granos muy pequeños son los que han recristalizado. (*c*) Reemplazo parcial de los granos con acritud por granos recristalizados (4 s a 580°C). (*d*) recristalización completa (8 s a 580°C). (*e*) Crecimiento del grano después de 15 min a 580°C. (*f*) Crecimiento del grano después de 10 min a 700°C (1290°F). x 75 en todas las fotomicrografías. (Cortesía de J. E. Burke, General Electric Company.)

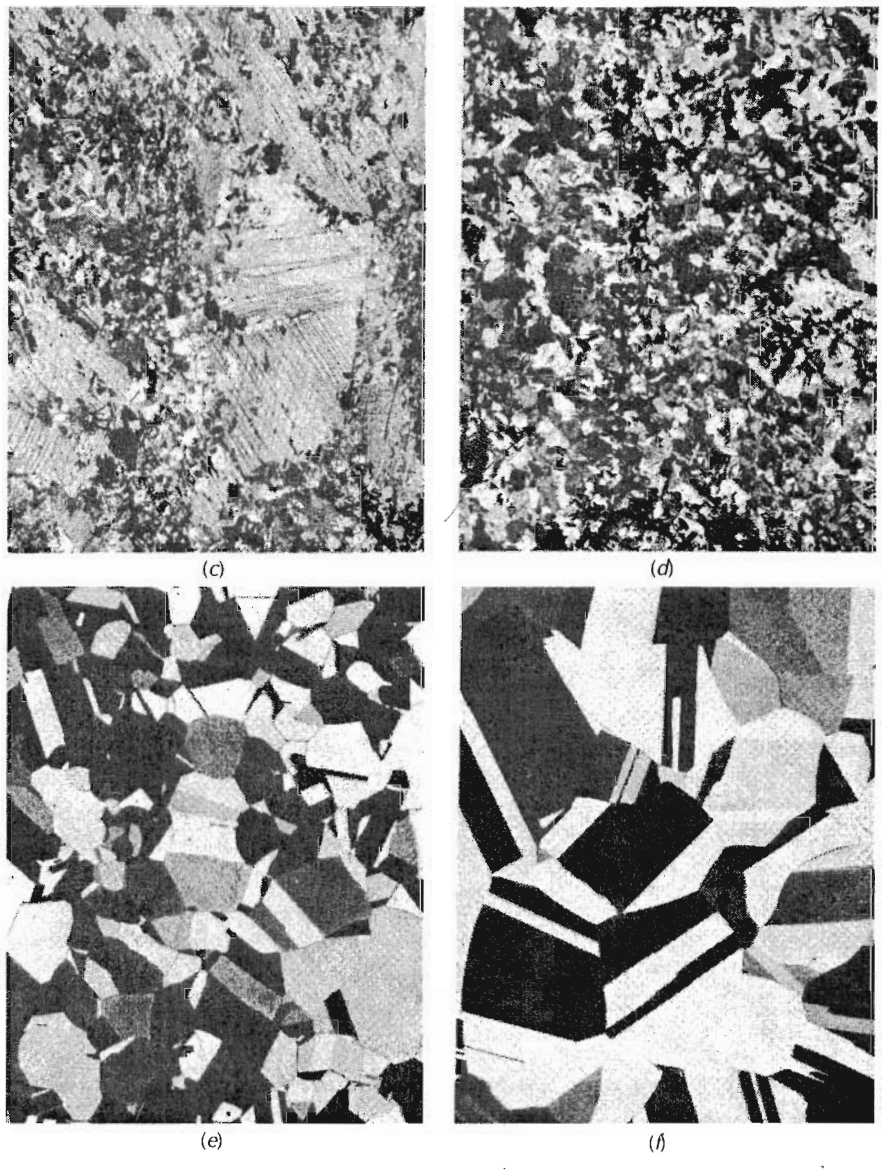


Figura 7.21 (Continuación).

Figuras 7.21*a*–7.21*d* se muestran varias etapas del proceso de recristalización; en estas microfotografías, los granos pequeños son aquellos que han recristalizado. Así, la recristalización de los metales trabajados en frío puede utilizarse para refinar la estructura de lo granos.

También, durante la recristalización, las propiedades mecánicas que fueron modificadas durante el proceso de trabajo en frío son restauradas a sus valores previos a la deformación; es decir, el metal se hace más blando, menos resistente y más dúctil. Algunos tratamientos se diseñan para permitir que la recristalización ocurra con estas modificaciones en las propiedades mecánicas (Sección 11.2).

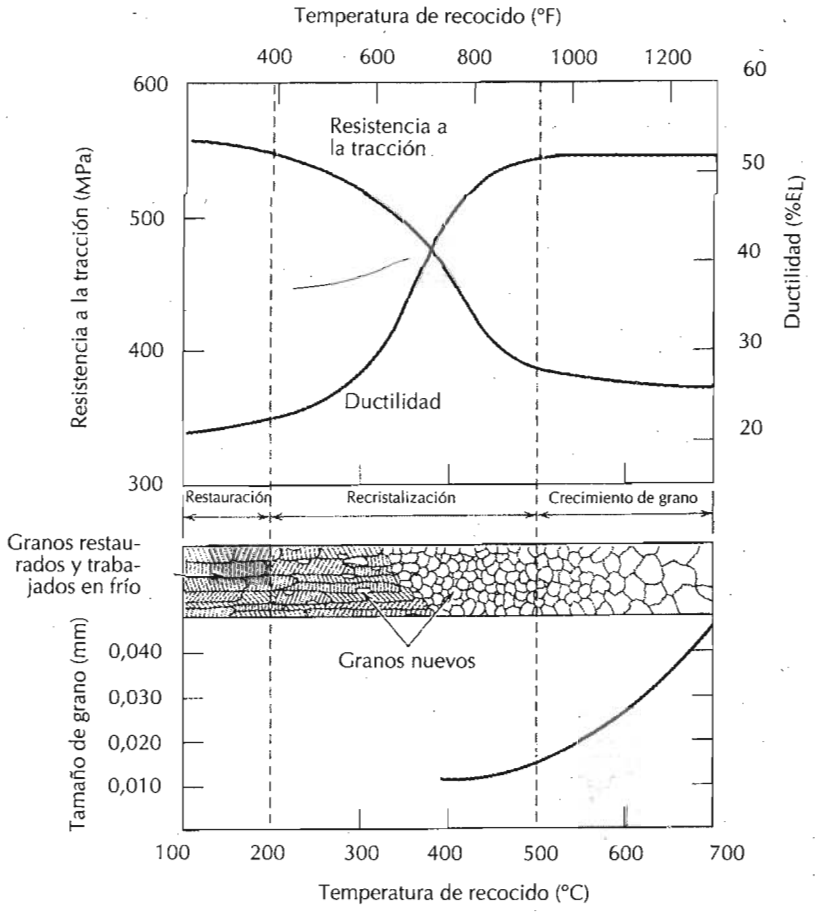


Figura 7.22 Influencia de la temperatura de recocido sobre la resistencia a la tracción y sobre la ductilidad de un latón. Se representa el tamaño del grano en función de la temperatura de recocido. Estructura del grano durante la restauración, recristalización y crecimiento del grano, tal como se muestra de forma esquemática. (Adaptado de G. Sachs y K. R. Van Horn, *Practical Metallurgy and the Industrial Processing of Ferrous and Non-Ferrous Metals and Alloys*, American Society for Metals, 1940, p. 139.)

La recristalización es un proceso cuya extensión depende tanto del tiempo como de la temperatura. El grado (o fracción) de recristalización aumenta con el tiempo, tal como puede observarse en las fotomicrografías mostradas en las Figuras 7.21*a-d*. La clara dependencia de la recristalización con el tiempo se estudia en detalle en la Sección 10.3.

La influencia de la temperatura se muestra en la Figura 7.22, la cual representa gráficamente la resistencia a la tracción y la ductilidad (a temperatura ambiente) de un latón en función de la temperatura y para un tratamiento fijo de una hora. La estructura de los granos que se encuentra en las diferentes etapas del proceso también se presenta de forma esquemática.

El comportamiento de recristalización para una determinada aleación se suele especificar mediante la **temperatura de recristalización**, temperatura a la cual la recristalización ocurre en exactamente 1 hora. Así, la temperatura de recristalización para el latón de la Figura 7.22 es de 450°C (850°F). Generalmente, esta temperatura se sitúa entre un tercio y la mitad de la temperatura absoluta de fusión del metal o aleación y depende de varios factores, entre los cuales cabe citar el porcentaje de trabajo en frío y la pureza de la aleación. Aumentando el porcentaje de trabajo en frío aumenta la velocidad de recristalización, de manera que la temperatura de recristalización dismi-

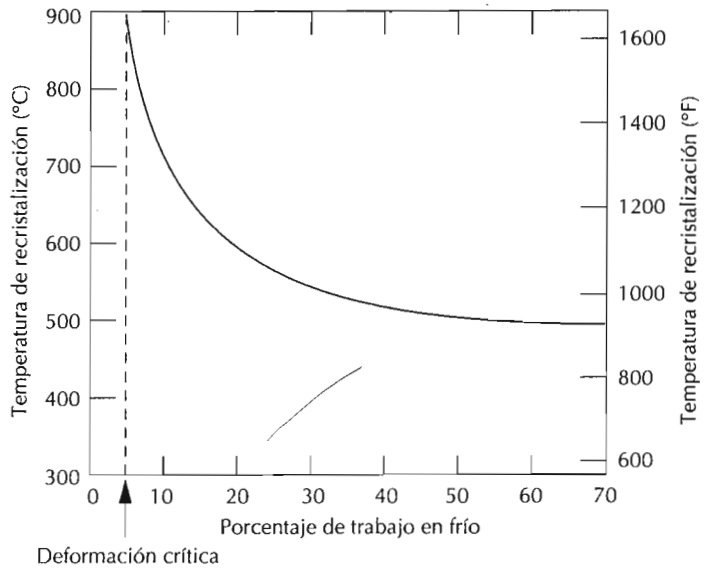


Figura 7.23 Variación de la temperatura de recristalización con el porcentaje de trabajo en frío en el caso del hierro. Para deformaciones menores que la crítica (alrededor del 5 % de trabajo en frío), la recristalización no tendrá lugar.

nuye; este efecto se ilustra en laFigura 7.23. Existe un grado crítico de trabajo en frío por debajo del cual la recristalización no puede ocurrir, tal como se muestra en la figura; normalmente, este valor está comprendido entre el 2 y el 20 % de trabajo en frío.

La recristalización ocurre de forma más rápida en metales que en aleaciones. El hecho de alear aumenta la temperatura de recristalización, algunas veces de forma muy substancial. Para metales puros, la temperatura de recristalización normalmente es 0,3 T_m , donde T_m es la temperatura absoluta de fusión; en algunas aleaciones comerciales puede llegar a ser tan alta como 0,7 T_m. Las temperaturas de recristalización y de fusión para algunos metales y aleaciones están indicadas en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2 Temperaturas de recristalización y de fusión para varios metales y aleaciones

Metal	*Temperatura de recristalización*		*Temperatura de fusión*	
	°C	*°F*	*°C*	*°F*
Plomo	–4	25	327	620
Estaño	–4	25	232	450
Cinc	10	50	420	788
Aluminio (99,999 % en peso)	80	176	660	1220
Cobre(99,999 % en peso)	120	250	1085	1985
Latón(60% Cu–40% Zn)	475	887	900	1652
Níquel(99,99 % en peso)	370	700	1455	2651
Hierro	450	840	1538	2800
Tungsteno	1200	2200	3410	6170

Las operaciones de deformación plástica de los metales y aleaciones a menudo se realizan a temperaturas superiores a de la temperatura de recristalización en un proceso denominado *trabajo en caliente*, el cual es descrito en la Sección 12.2. El material permanece relativamente blando y dúctil durante la deformación debido a que no se endurece por deformación, de manera que se pueden alcanzar deformaciones grandes.

PROBLEMA RESUELTO 7.3

Una barra cilíndrica de latón no trabajado en frío tiene un diámetro inicial de 0,25 pulgadas (6,4 mm) y va a ser trabajado en frío por trefilado de manera que el área de la sección sea reducida. Se requiere un límite elástico del material estirado en frío de 50000 psi (345 MPa) y una ductilidad en exceso del 20% EL; además se necesita un diámetro final de 0,20 pulgadas (5 mm). Describa la manera como esto puede realizarse.

SOLUCIÓN

En primer lugar consideremos las consecuencias (en términos de límite elástico y ductilidad) del trabajo en frío durante el cual el diámetro de la probeta de latón es reducido desde 0,25 pulgadas (indicado por d_0) hasta 0,20 pulgadas (d_i). El %CW puede ser calculado a partir de la ecuación 7.6 como

$$\%CW = \frac{(d_0/2)^2\pi - (d_i/2)^2\pi}{(d_0/2)^2\pi} \times 100$$

$$= \frac{(0{,}25 \text{ pulg.}/2)^2\pi - (0{,}20 \text{ pulg.}/2)^2\pi}{(0{,}25 \text{ pulg.}/2)^2\pi} \times 100 = 36\%CW$$

A partir de las Figuras 7.19*a* y 7.19*c*, se ve que después de esta deformación se alcanza un límite elástico de 60000 psi (414 MPa) y un 10%EL de ductilidad. De acuerdo con los criterios estipulados, el límite elástico es satisfactorio; sin embargo, la ductilidad es demasiado baja.

Otro proceso alternativo es una reducción parcial del diámetro, seguido de un tratamiento térmico de recristalización en el cual los efectos del trabajo en frío son eliminados. El límite elástico requerido, la ductilidad y el diámetro se puede alcanzar por medio de un segundo paso en el trefilado.

De nuevo, la referencia a la Figura 7.19*a* indica que se requiere un 20% CW para producir un límite elástico de 50000 psi. Por otro lado, a partir de la Figura 7.19*c*, ductilidades mayores que 20%EL son posibles sólo para deformaciones del 23% CW o menores. Así, durante la operación final de trefilado, la deformación debe estar entre 20% CW y 23% CW. Consideremos el promedio de estos dos extremos, 21,5 %CW, y entonces calculemos el diámetro final para el primer estirado d_0', lo cual es el diámetro original para el segundo estirado. De nuevo, usando la Ecuación 7.6,

$$21\%CW = \frac{(d_0'/2)^2\pi - (0{,}20 \text{ pulg.}/2)^2\pi}{(d_0'/2)^2\pi} \times 100$$

Ahora, despejando d_0' de la expresión anterior se obtiene

$$d_0' = 0{,}226 \text{ pulg. } (5{,}7 \text{ mm})$$

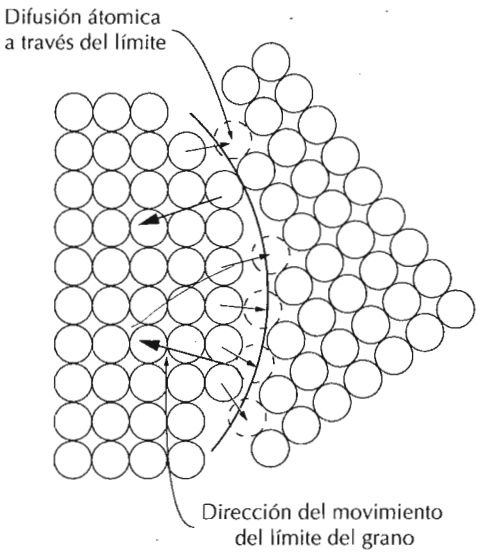


Figura 7.24 Representación esquemática del crecimiento del grano por difusión atómica. (Adaptado a partir de L. H. Van Vlack, *Elements of Materials Science and Engineering*, 6th edition Copyright © 1989 Addison-Wesley Publishing Co., Inc. Reproducido con autorización.)

7.13 CRECIMIENTO DEL GRANO

Después que ha terminado la recristalización, los granos libres de deformación continúan creciendo si la muestra metálica es dejada a la temperatura elevada, fenómeno que se denomina **crecimiento del grano**. El crecimiento del grano, no está necesariamente precedido por la restauración y la recristalización; puede ocurrir en todos los materiales policristalinos, tanto metales como cerámicas.

Existe una energía asociada con los límites de grano, tal como se explicó en la Sección 4.5. A medida que el grano crece en tamaño, el área total de límite de grano disminuye, produciendo una reducción en la energía total; ésta es la fuerza motriz para el crecimiento del grano.

El crecimiento del grano se produce por la migración de los límites de grano. Obviamente, no todos los granos puede crecer, pero algunos crecen a expensas de otros que se encojen. Así, el tamaño medio del grano aumenta con el tiempo, y en cualquier instante existe una gama de tamaños de grano. El movimiento del límite de grano es justamente la difusión de corto alcance de los átomos de un lado del límite al otro. El movimiento del límite y la migración de átomos ocurre en sentidos opuestos, tal como se muestra en la Figura 7.24.

Para muchos materiales policristalinos, el diámetro del grano d varía con el tiempo t de acuerdo con la relación,

$$d^n - d_0^n = Kt \tag{7.7}$$

donde d_0 es el diámetro inicial del grano a $t = 0$, y K y n son dos constantes independientes del tiempo; el valor de n es generalmente igual o mayor que 2.

La dependencia del tamaño del grano con el tiempo y la temperatura se muestra en la Figura 7.25, donde se representa el logaritmo del tamaño de

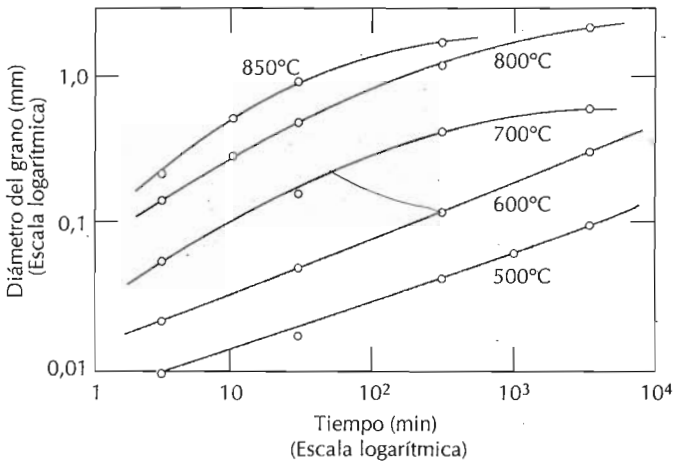


Figura 7.25 Logaritmo del diámetro del grano frente al logaritmo del tiempo para el crecimiento del grano en el latón a varias temperaturas. (De J. E. Burke, "Some Factors Affecting the Rate of Grain Growth in Metals". Reproducido con permiso de la revista *Metallurgical Transactions*, Vol. 180, 1949, una publicación de la Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Pennsylvania.)

grano en función del logaritmo del tiempo para un latón a varias temperaturas. A las temperaturas inferiores, la dependencia del tiempo es lineal. Además, el crecimiento del grano tiene lugar de forma más rápida a medida que la temperatura aumenta; es decir, las curvas están desplazadas hacia arriba para tamaños de grano grandes. Esto se explica por el aumento de la velocidad de difusión al aumentar la temperatura.

Las propiedades mecánicas a temperatura ambiente de un metal con tamaño de grano pequeño son normalmente superiores a aquellos con tamaño de grano grande. Si la estructura del grano de una aleación monofásica es mayor que aquel que se desea, el refinamiento puede realizarse por deformación plástica del material, y entonces sometiendo el material a un tratamiento térmico de recristalización, tal como se ha descrito antes.

RESUMEN

A un nivel microscópico, la deformación plástica corresponde al movimiento de dislocaciones en respuesta a una tensión de cizalladura aplicada, un proceso denominado "deslizamiento". El deslizamiento ocurre sobre planos cristalográficos específicos y dentro de estos planos únicamente en determinadas direcciones. Un sistema de deslizamiento representa una combinación de un plano y una dirección de deslizamiento. Los sistemas de deslizamiento operativos dependen de la estructura cristalina del material.

La tensión de cizalladura resuelta crítica es la tensión de cizalladura mínima que se requiere para iniciar el movimiento de dislocaciones; el límite elástico de un monocristal depende de la magnitud de la tensión de cizalladura resuelta crítica y de la orientación del sistema de deslizamiento con respecto a la tensión aplicada. En el caso de materiales policristalinos, el deslizamiento ocurre dentro de cada grano a lo largo de los sistemas de deslizamiento que están mejor orientados con respecto a la tensión aplicada;

además, durante la deformación, la forma de los granos cambia de tal manera que la cohesión en los límites de grano se mantenga.

En ciertas circunstancias, en los metales HC y BCC puede ocurrir una deformación plástica limitada por maclado mecánico. Normalmente, el maclado es importante ya que las reorientaciones cristalográficas asociadas hacen que el proceso de deslizamiento sea más fácil.

Puesto que la facilidad con que un material es capaz de deformarse plásticamente es una función de la movilidad de las dislocaciones, la restricción de la movilidad de éstas aumenta la dureza y la resistencia. Sobre la base de este principio, se han discutido tres mecanismos de refuerzo. Los límites de grano actúan como barreras al movimiento de las dislocaciones; así, refinando el tamaño del grano de un material policristalino, éste se convierte en un material más duro y resistente. El refuerzo por solución sólida proviene de las interacciones por deformaciones de la red entre átomos de impureza y dislocaciones. Finalmente, a medida que un material es deformado plásticamente, la densidad de dislocaciones aumenta, así como la extensión de las interacciones repulsivas entre los campos de deformación de las dislocaciones; el refuerzo (endurecimiento) por deformación es el aumento de la resistencia por deformación plástica.

Las características microestructurales y mecánicas de una probeta deformada plásticamente pueden ser restauradas a los valores previos del estado no deformado mediante un tratamiento térmico apropiado, durante el cual se permite que ocurran los procesos de restauración, recristalización y crecimiento del grano. Durante la restauración existe una reducción en la densidad de dislocaciones y alteraciones en las configuraciones de las mismas. La recristalización es la formación de un nuevo conjunto de granos libres de deformación; además, el material se hace más blando y más dúctil. El crecimiento del grano es el aumento del tamaño medio de grano de los materiales policristalinos, el cual ocurre debido al movimiento de los límites del grano.

TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES

Crecimiento del grano
Densidad de dislocaciones
Deslizamiento
Endurecimiento por disolución sólida
Endurecimiento por deformación
Recristalización
Recuperación
Temperatura de recristalización
Tensión de cizalladura resuelta crítica
Trabajo en frío

BIBLIOGRAFÍA

BYRNE, J. G. , *Recovery, Recristallization, and Grain Growth*, The McMillan Co., New York, 1965.

HAYDEN, H. W. G. MOFFATT, and J. WULFF, T*he Structure and Properties of Materials*, Vol.III, Mechanical Behavior, John Wiley & Sons, New York, 1965.

HIRTH, J. P. and LOTHE, *Theory of Dislocations*, 2nd edition, Wiley–Interscience, New York, 1982. Repinted by Krieger Publishing Co., Melbourne, FL.

HULL, D., *Introduction to Dislocations*, 3rd edition, Pergamon Press, Inc., Elmsford, NY, 1984.

PECKNER, D. (Editor), *The Strengthening of Metals*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1964. Chapters 1–3.

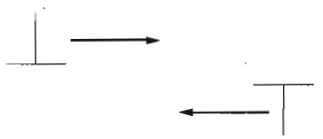
READ, W. T., JR., *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1953.

WEERTMAN, J. and J. R. WEERTMAN, *Elementary Dislocation Theory*, The McMillan Co., New York, 1964.

PROBLEMAS Y CUESTIONES

7.1 Para tener una idea de las dimensiones de los defectos atómicos, consideremos una probeta metálica que tiene una densidad de dislocaciones de 10^4 mm^{-2}. Supongamos que todas las dislocaciones que se encuentran en 1000 mm^3 (1 cm^3) de material fueran extraídas y unidas entre sí por sus extremos. ¿Cuántos kilómetros se extendería esta cadena? Suponga ahora que la densidad se aumenta hasta 10^{10} mm^{-2} por trabajo en frío. ¿Cuál sería ahora la longitud de la cadena formada con las dislocaciones encontradas en 1000 mm^3 de material?

7.2 Consideremos dos dislocaciones de cuña de signo opuesto y que tienen planos de deslizamiento separados por varias distancias interatómicas, tal como se indica en el diagrama. Describir brevemente el defecto que resulta cuando estas dos dislocaciones se alinean una respecto a otra.



7.3 ¿Es posible que dos dislocaciones helicoidales de signo opuesto puedan aniquilarse entre sí? Explique su respuesta.

7.4 Para cada uno de los tipos de dislocaciones (de cuña, helicoidal y mixta), cite la relación entre la dirección de la tensión de cizalladura aplicada y la dirección del movimiento de la línea de dislocación.

7.5 **(a)** Defina un sistema de deslizamiento. **(b)** ¿Tienen todos los metales el mismo sistema de deslizamiento? ¿Por qué?

7.6 **(a)** Comparar las densidades planares (Sección 3.10) de los planos (100), (110) y (111) de la estructura FCC. **(b)** Comparar las densidades planares de los planos (100), (110) y (111) para la estructura BCC.

7.7 Un sistema de deslizamiento de la estructura BCC es el $\{110\}\langle 111\rangle$. De forma similar a la Figura 7.6*b* dibuje un plano del tipo {110} para la estructura BCC, representando las posiciones atómicas con círculos. Señalar mediante flechas las direcciones de deslizamiento $\langle 111\rangle$ en este plano.

7.8 Determinar el sistema de deslizamiento para la estructura cristalina cúbica simple, cuya celdilla unidad se muestra en la Figura 3.22.

7.9 Un sistema de deslizamiento para la estructura cristalina HC es $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$. De forma similar a la Figura 7.6*b*, dibuje un plano de la familia {0001} de la estructura HC y, utilizando flechas, señale las tres direcciones de deslizamiento distintas en este plano. Puede ser útil consultar la Figura 3.7.

7.10 Explicar la diferencia entre tensión de cizalladura resuelta y tensión de cizalladura resuelta crítica.

7.11 Algunas veces el producto cos ϕ cos λ de la Ecuación 7.1 se denomina *factor de Schmid*. Determinar la magnitud del factor de Schmid para un monocristal FCC con su dirección [100] paralela al eje de carga.

7.12 Consideremos un monocristal orientado de tal manera que la normal al plano de deslizamiento y la dirección de deslizamiento forman ángulos de 60° y 35°, respectivamente, con el eje de tracción. Si la tensión de cizalladura resuelta crítica es 20,7 MPa (3000 psi), ¿se deformará plásticamente si se aplica una tensión de 45 MPa (6 500 psi)? Si no fuera así, ¿qué tensión sería necesaria?

7.13 Un monocristal de cadmio está orientado de tal manera que la normal al plano de deslizamiento forma un ángulo de 65 °con el eje de tracción. Tres posibles direcciones de deslizamiento forman ángulos de 30°, 48°, y 78° con el eje de tracción. **(a)** ¿Cuál de estas tres direcciones está mejor orientada para el deslizamiento? **(b)** Si la deformación plástica empieza a una tensión de 1,55 MPa (225 psi), determinar la tensión de cizalladura resuelta crítica para el cinc.

7.14 Consideremos un monocristal de niquel orientado de tal manera que se aplica una tracción en la dirección [001]. Si el deslizamiento ocurre en un plano (111) y en una dirección [$\bar{1}$01], y comienza cuando la tensión aplicada es de 13,9 MPa (2 020 psi), calcular la tensión de cizalladura resuelta crítica.

7.15 La tensión de cizalladura resuelta crítica del cobre es 0,48 MPa (70 psi). Determinar el valor máximo del límite elástico para un monocristal de Cu estirado a tracción.

7.16 Indique las cuatro diferencias más importantes entre deformación por maclado y deformación por deslizamiento, las condiciones para que ocurran y el resultado final.

7.17 Explique brevemente por qué los límites de grano de ángulo pequeño no son efectivos para bloquear el proceso de deslizamiento tal como ocurre en los límites de grano de ángulo grande.

7.18 Explique brevemente por qué los metales HC son típicamente más frágiles que los metales FCC y BCC.

7.19 Describa con sus propias palabras los tres mecanismos de refuerzo discutidos en este capítulo (es decir, reducción del tamaño del grano, refuerzo por solución sólida y endurecimiento por deformación). Explique cómo las dislocaciones están involucradas en cada una de las técnicas de refuerzo.

7.20 **(a)** A partir del diagrama del límite elástico frente a (diámetro del grano)$^{-1/2}$ para un latón de cartuchería 70 Cu - 30 Zn., Figura 7.15, determinar los valores de las constantes σ_0 y k_y de la Ecuación 7.5. **(b)** Determine el límite elástico de esta aleación cuando el diámetro medio del grano es $2{,}0 \times 10^{-3}$ mm.

7.21 El límite elástico inferior del hierro con un diámetro medio de grano de 1×10^{-2} mm es 230 MPa (33 000 psi). Para un tamaño de grano de $6{,}0 \times 10^{-3}$ mm, el límite elástico aumenta hasta 275 MPa (40 000 psi). ¿Para qué tamaño de grano el límite elástico inferior será de 310 Mpa (45 000 psi)?

7.22 Si suponemos que los diagramas de las Figuras 7.15 y 7.16 son para latones recocidos, determinar lo siguiente:

(a) La composición del latón de la Figura 7.19.

(b) El tamaño del grano de la aleación de la Figura 7.19; suponga que su composición es la misma que la correspondiente a la aleación de la Figura 7.15.

7.23 Cuando se realizan medidas de durezas, ¿cuál será el efecto de hacer una huella muy próxima a una huella preexistente? ¿Por qué?

7.24 **(a)** Demostrar que en un ensayo de tracción,

$$\%CW = \left(\frac{\epsilon}{\epsilon + 1}\right) \times 100$$

si no hay cambio en el volumen de la probeta durante el proceso de deformación (es decir, $A_0 l_0 = A_d l_d$). **(b)** Usando el resultado de la parte (a), calcular el porcentaje de trabajo en frío experimentado por el latón naval (la curva tensión-deformación se muestra en la Figura 6.11) cuando se aplica una tensión de 415 MPa (60000 psi).

7.25 Dos probetas cilíndricas previamente no deformadas de una aleación son endurecidas por deformación reduciendo el área de la sección (manteniendo la forma circular). Para una probeta, los radios iniciales y deformados son 15 mm y 12 mm, respectivamente. La segunda probeta, con un radio inicial de 11 mm, una vez deformada debe tener la misma dureza que la primera probeta; calcular el radio de la segunda probeta después de la deformación.

7.26 Dos probetas previamente no deformadas del mismo metal son deformadas por reducción del área de sus secciones transversales. Una tiene un sección circular y la otra rectangular; durante la deformación las secciones de las dos probetas deben conservar su forma. Las dimensiones antes y después de la deformación son las siguientes:

	Circular (diámetro, mm)	*Rectangular (mm)*
Dimensiones originales	18,0	20×50
Dimensiones deformadas	15,9	$13{,}7 \times 55{,}1$

¿Cuál de éstas probetas tendrá mayor dureza después de la deformación plástica? ¿Por qué?

7.27 Una probeta cilíndrica de cobre trabajado en frío tiene una ductilidad (%EL) de 15%. Si su radio después del trabajo en frío es 6,4 mm (0,25 pulg.), ¿cuál era el radio antes de la deformación?

7.28 **(a)** ¿Cuál es la ductilidad aproximada (%EL) de un latón que tiene un límite elástico de 345 MPa (50 000 psi) **(b)** ¿Cuál es la dureza Brinell aproximada de un acero 1040 que tiene un límite elástico de 620 MPa (90 000 psi)?

7.29 Determinar si es posible trabajar en frío un acero para producir una dureza Brinell mínima de 240 y al mismo tiempo producir una ductilidad de por lo menos el 15 %EL. Justifique su respuesta.

7.30 Determinar si es posible trabajar en frío un latón para producir una dureza Brinell mínima de 150 y al mismo tiempo producir una ductilidad de por lo menos el 20 %EL. Justifique su respuesta.

7.31 Una probeta cilíndrica de acero trabajada en frío tiene una dureza Brinell de 240.

(a) Estimar su ductilidad en alargamiento porcentual.

(b) Si la probeta permaneciera cilíndrica durante la deformación y su radio inicial era de 10,2 mm (0,40 pulg.), determinar su radio después de la deformación.

7.32 Es necesario seleccionar una aleación metálica para una aplicación que requiere un límite elástico de por lo menos 310 MPa (45 000 psi) y debe mantener una ductilidad mínima del 27 % (alargamiento). Si el metal puede ser trabajado en frío, decídase sobre los candidatos siguientes: cobre, latón y acero 1040. ¿Por qué?

7.33 Experimentalmente se ha observado que para monocristales de varios metales, la tensión de cizalladura resuelta crítica τ_{crss} es una función de la densidad de dislocaciones ρ_D de manera que:

$$\tau_{crss} = \tau_0 + A\sqrt{\rho_D}$$

donde τ_0 y A son constantes. Para el cobre, la tensión de cizalladura resuelta crítica es 0,69 MPa (100 psi) para una densidad de dislocaciones de 10^4 mm^{-2}. Si se sabe que el valor de τ_0 para el cobre es 0,069 MPa (10 psi), calcular τ_{crss} para una densidad de dislocaciones de 10^6 mm^{-2}.

7.34 Citar brevemente las diferencias entre los procesos de restauración y de recristalización.

7.35 Estimar la fracción de recristalización a partir de las fotomicrografías de la Figura 7.21*c*.

7.36 Explicar las diferencias en la estructura del grano para un metal que ha sido trabajado en frío y uno que ha sido trabajado en frío y después recristalizado.

7.37 Explique brevemente por qué algunos metales (por ejemplo, plomo y estaño) no se endurecen cuando son deformados a temperatura ambiente.

7.38 Una barra cilíndrica de acero 1040 originalmente de 11,4 mm (0,45 pulg.) de diámetro tiene que ser trabajada en frío por trefilado; la sección circular debe mantenerse durante la deformación. Se desea que el material trabajado en frío tenga una resistencia a la tracción de 825 MPa (120 000 psi) y una ductilidad de por lo menos el 12% de alargamiento. Además el diámetro final debe ser 8,9 mm (0,35 pulg.). Explicar cómo puede conseguirse esto.

7.39 Una barra cilíndrica de latón de diámetro original igual a 10,2 mm (0,40 pulg.) va a ser deformada en frío por trefilado; la sección circular se mantiene durante la deformación. Se requiere un límite elástico en exceso de 380 MPa (55000) y una ductilidad de por lo menos 15% EL. Además, el diámetro final debe ser 7,6 mm (0,30 pulg.). Explique cómo puede conseguirse esto.

7.40 Se necesita una barra cilíndrica de latón con una resistencia a la tracción mínima de 450 MPa (65 000 psi), una ductilidad mínima del 13% de alargamiento y de 12,7 mm (0,50 pulg.) de diámetro final. Se dispone de latón almacenado de 19,00 mm (0,75 pulg.) de diámetro que había sido trabajado en frío un 35 %. Describa el procedimiento que debe seguirse para obtener este material. Suponga que el latón se agrieta con un 65 % de trabajo en frío.

7.41 **(a)** ¿Cuál es la fuerza motriz para la recristalización? **(b)** ¿Y para el crecimiento del grano?

7.42 **(a)** A partir de la Figura 7.25, calcular el tiempo requerido para que el diámetro medio del grano aumente desde 0,03 hasta 0,3 mm a 600 °C para este latón. **(b)** Repetir los cálculos a 700 °C.

7.43 El diámetro medio del grano de un latón fue medido en función del tiempo a 650 °C, y los resultados para dos tiempos distintos son:

Tiempo (min)	*Diámetro del grano (mm)*
40	$5{,}6 \times 10^{-2}$
100	$8{,}0 \times 10^{-2}$

(a) ¿Cuál era el diámetro del grano original?

(b) ¿Cual será el tamaño del grano después de 200 min a 650 °C?

7.44 Una probeta no deformada de una aleación tiene una diámetro medio del grano de 0,040 mm. Se le pide que reduzca el tamaño del grano a 0,010 mm. ¿Es esto posible? Si lo es, explique los procedimientos que utilizaría y el nombre de los procesos involucrados. Si no es posible, explique la razón.

7.45 El crecimiento del grano es fuertemente dependiente de la temperatura (es decir, la velocidad de crecimiento del grano aumenta con la temperatura), aunque la temperatura no aparezca explícitamente en la Ecuación 7.7.

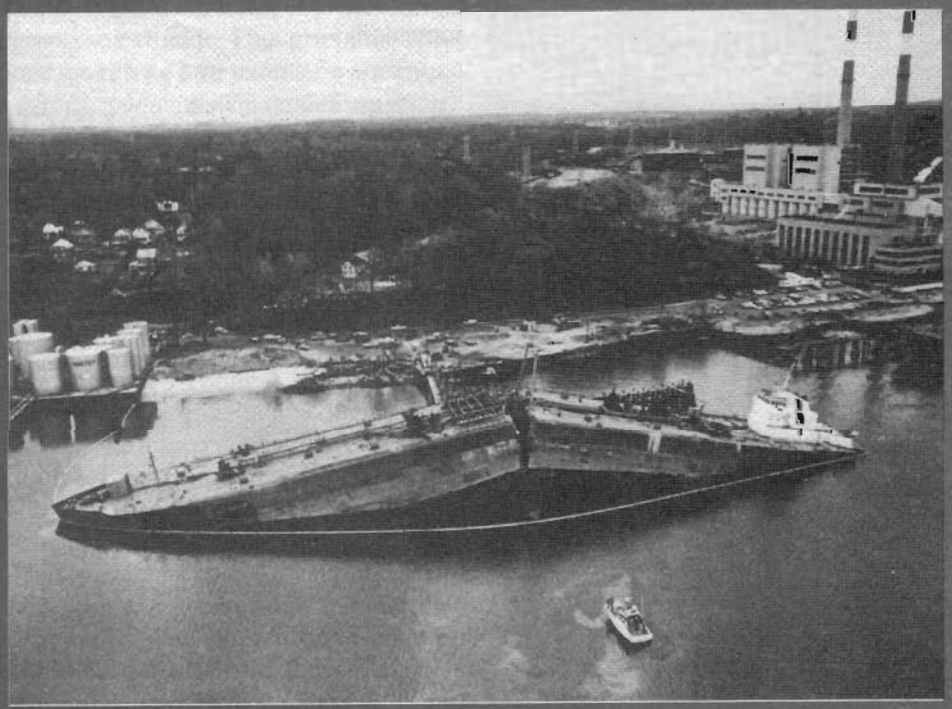
(a) ¿En cuál de los parámetros de esta expresión debería estar incluida la temperatura?

(b) En base a su intuición, cite una expresión explícita para esta dependencia de la temperatura.

7.46 Una probeta de latón no trabajada en frío de tamaño de grano medio de 0,01 mm tiene un límite elástico de 150 MPa (21750 psi). Estimar el límite elástico de esta aleación después de ser calentada a 500 C° durante 1000 s, si se sabe que el valor de σ_0 es 25 MPa (3625 psi).

8

ROTURA



Una barcaza transportadora de petróleo que se fracturó en dos por propagación de una grieta alrededor de su casco. (Fotografía de Neal Boenzi. Reproducida con permiso del *New York Times*.)

8.1 INTRODUCCIÓN

La rotura de los materiales de ingeniería es casi siempre un hecho no deseado por varias razones; entre éstas cabe resaltar las posibles pérdidas de vidas humanas, las pérdidas materiales y su incidencia en el suministro de productos y servicios. Aun cuando las causas de la rotura y el comportamiento de los materiales sean conocidos, la prevención de las roturas es muy difícil de garantizar. Las causas usuales son la selección y la conformación inapropiados de los materiales, el diseño inadecuado del componente, o bien su mala utilización en servicio. Es responsabilidad del ingeniero desarrollar planes de contingencia para el caso de una posible rotura y, si ésta ocurre, estudiar su causa y tomar las medidas preventivas apropiadas contra futuros incidentes.

Los temas que se tratan en este capítulo son los siguientes: fractura simple (ambos tipos, dúctil y frágil), fundamentos de mecánica de la fractura, ensayos de fractura por impacto, la transición dúctil-frágil, fatiga y fluencia en caliente. Estos temas incluyen los mecanismos de rotura, técnicas de ensayo y los métodos mediante los cuales la fractura puede ser prevenida o controlada.

FRACTURA

8.2 FUNDAMENTOS DE FRACTURA

La fractura simple es la separación de un cuerpo en dos o más piezas en respuesta a una tensión aplicada estática (es decir, constante o que cambia lentamente con el tiempo) y a temperaturas que son relativamente bajas en comparación con la temperatura de fusión del material. La tensión aplicada puede ser de tracción, compresión, cizalladura o torsión; el estudio presente está restringido a fracturas que resultan de cargas de tracción uniaxiales. En los materiales de ingeniería, existen dos tipos de fractura: **dúctil** y **frágil**. La clasificación está basada en la capacidad del material para experimentar deformación plástica. Los materiales dúctiles exhiben normalmente deformación plástica substancial con muy alta absorción de energía antes de la fractura. Por otro lado, en la rotura frágil existe normalmente poca o ninguna deformación plástica con poca absorción de energía en el proceso de rotura. Las curvas esfuerzo-deformación de ambos tipos de materiales han sido presentadas en la Figura 6.12.

"Dúctil" y "frágil" son términos relativos; si una fractura particular es considerada de un tipo u otro depende de la situación. La ductilidad puede ser cuantificada en términos del porcentaje de alargamiento (Ecuación 6.10) y del porcentaje de reducción de área (Ecuación 6.11). La ductilidad también es una función de la temperatura, la velocidad de deformación, y el estado de tensiones. La tendencia a la rotura frágil de los materiales normalmente dúctiles se discute en la Sección 8.6.

Cualquier proceso de fractura está compuesto de dos etapas —la formación y la propagación de una fisura— en respuesta a una tensión aplicada. El modo de fractura depende mucho del mecanismo de propagación de la grieta. La fractura dúctil se caracteriza por la existencia de mucha deforma-

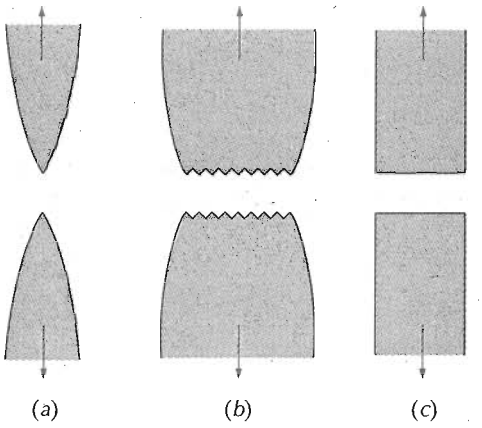


Figura 8.1 (*a*) Fractura muy dúctil en la cual la probeta se estricciona hasta llegar a un punto. (*b*) Fractura moderadamente dúctil después de cierta estricción. (*c*) Fractura frágil sin ninguna deformación plástica.

ción plástica en la vecindad de la grieta que avanza. Además, el proceso tiene lugar lentamente a medida que la grieta se extiende. Una grieta de este tipo se suele decir que es *estable*. Es decir, se resiste a su extensión a menos que se aumente la tensión aplicada. Además, hay evidencia de deformación plástica apreciable en las superficies de fractura (por ejemplo, retorcimiento y desgarre). Por el contrario, en el caso de la fractura frágil, las grietas pueden extenderse de forma muy rápida, con muy poca deformación plástica. Tales grietas se denominan *inestables*, y la propagación de la grieta, una vez iniciada, continúa espontáneamente sin un aumento en la tensión aplicada.

La fractura dúctil es siempre preferida por dos razones. En primer lugar, la fractura frágil ocurre de forma súbita y catastrófica sin ningún síntoma previo; esto es consecuencia de la propagación rápida y espontánea de la grieta. Además, en el caso de fractura dúctil la presencia de deformación plástica es un síntoma de que la fractura es inminente, siendo así posible tomar medidas preventivas. En segundo lugar, para inducir la fractura dúctil se requiere más energía de deformación ya que los materiales dúctiles generalmente son más tenaces. Bajo la acción de una tensión aplicada, la mayoría de los metales son dúctiles, mientras que las cerámicas son notablemente frágiles y los polímeros pueden exhibir ambos tipos de fractura.

8.3 FRACTURA DÚCTIL

Las superficies de fractura dúctiles tienen sus propios rasgos tanto a nivel macroscópico como microscópico. La Figura 8.1 muestra esquemáticamente dos perfiles macroscópicos característicos de fractura. La configuración mostrada en la Figura 8.1*a* se encuentra en metales muy blandos, tales como oro y plomo a temperatura ambiente, y en otros metales, polímeros y vidrios inorgánicos a temperaturas elevadas. Estos materiales son muy dúctiles y se rompen cuando la estricción se reduce prácticamente a un punto, presentando una reducción de área virtualmente igual al 100%.

El tipo más común de perfil de fractura a tracción en los materiales dúctiles es el representado en la Figura 8.1*b*, en la cual la fractura es precedida por sólo una cantidad moderada de estricción. El proceso de fractura normalmente ocurre en varias etapas (Figura 8.2). En primer lugar, después de

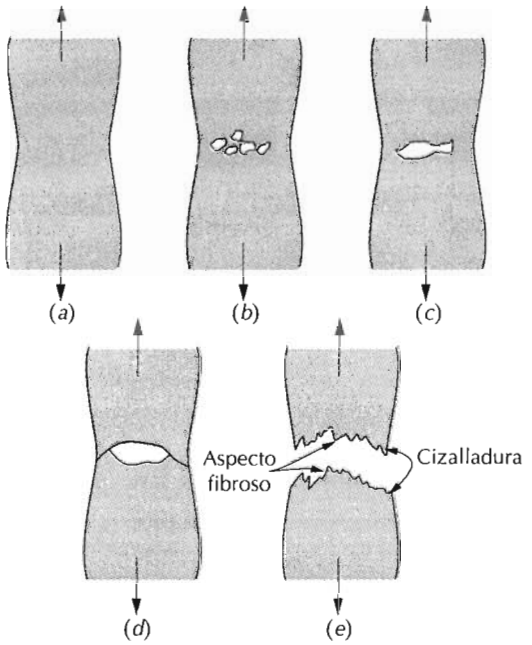


Figura 8.2 Etapas en la fractura copa-cono. (*a*) Estricción inicial. (*b*) Formación de pequeñas cavidades. (*c*) La colescencia de cavidades forma una grieta. (*d*) Propagación de la grieta. (*e*) Fractura final por cizallamiento a un ángulo de 45° respecto a la dirección de la tensión. (K. M. Ralls, T. H. Courtney y J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering,* p. 468. Copyright © 1976 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

iniciarse la estricción, se forman pequeñas cavidades, o microcavidades, en el interior de la sección, tal como se indica en la Figura 8.2*b*. A continuación, a medida que la deformación aumenta, estas microcavidades se hacen mayores, se juntan y coalescen para formar una grieta elíptica, la cual tiene su eje mayor perpendicular a la dirección de la fuerza aplicada. La grieta continúa creciendo en una dirección paralela a su eje mayor mediante este proceso de coalescencia de microcavidades (Figura 8.2*c*). Finalmente, se produce la fractura por la rápida propagación de una grieta alrededor del perímetro exterior de la estricción (Figura 8.2*d*), por deformación de cizalladura formando un ángulo de alrededor de 45° con respecto al eje de tracción, o sea, el ángulo en el cual la tensión de cizalladura es máxima. Algunas veces, una fractura que tiene este contorno característico se denomina *fractura copa-cono* debido a que una de las superficies tiene la forma de una copa y la otra la de un cono. En este tipo de fractura (Figura 8.3*a*), la región interior central de la superficie tiene un aspecto fibroso e irregular, lo cual es un indicio de la deformación plástica.

A partir del examen microscópico, normalmente utilizando microscopia electrónica, actualmente se conocen con mucho detalle los mecanismos de fractura. Los estudios de este tipo se denominan *fractografía.* El microscopio electrónico es el instrumento más adecuado para el examen fractográfico debido a que tiene mayor resolución y mayor profundidad de campo que el microscopio óptico; estas características son necesarias para revelar los detalles topográficos de las superficies de fractura. Normalmente se utiliza el microscopio electrónico de barrido (SEM), en el cual la probeta es observada directamente.

Cuando se examina con el microscopio electrónico a alta amplificación, se encuentra que la región central fibrosa de una fractura copa-cono consiste

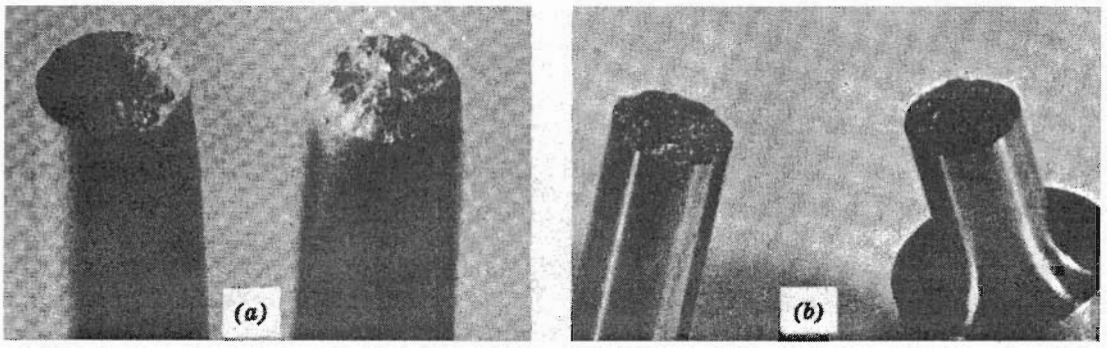


Figura 8.3 (*a*) Fractura copa-cono en el aluminio. (*b*) Fractura frágil en un acero bajo en carbono. (H. W. Hayden, W. G. Moffatt y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials,* Vol. III, *Mechanical Behavior,* p. 144. Copyright © 1965 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

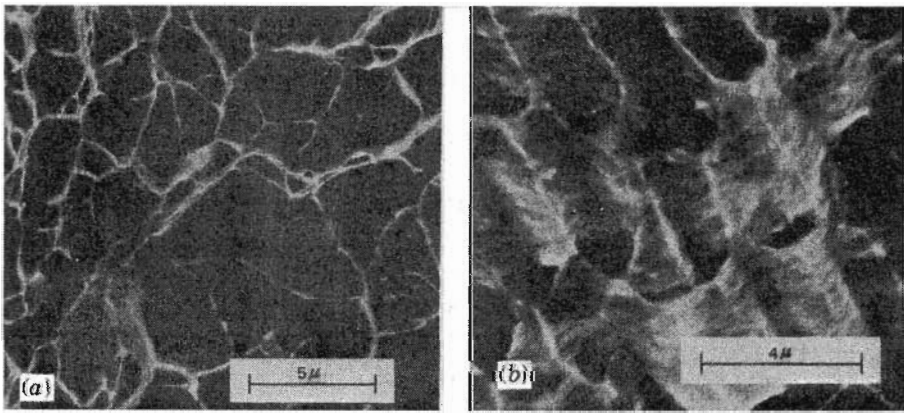
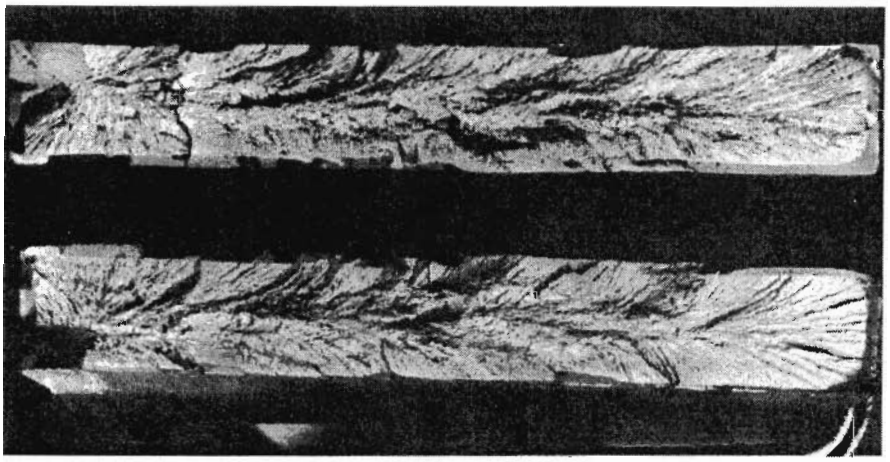
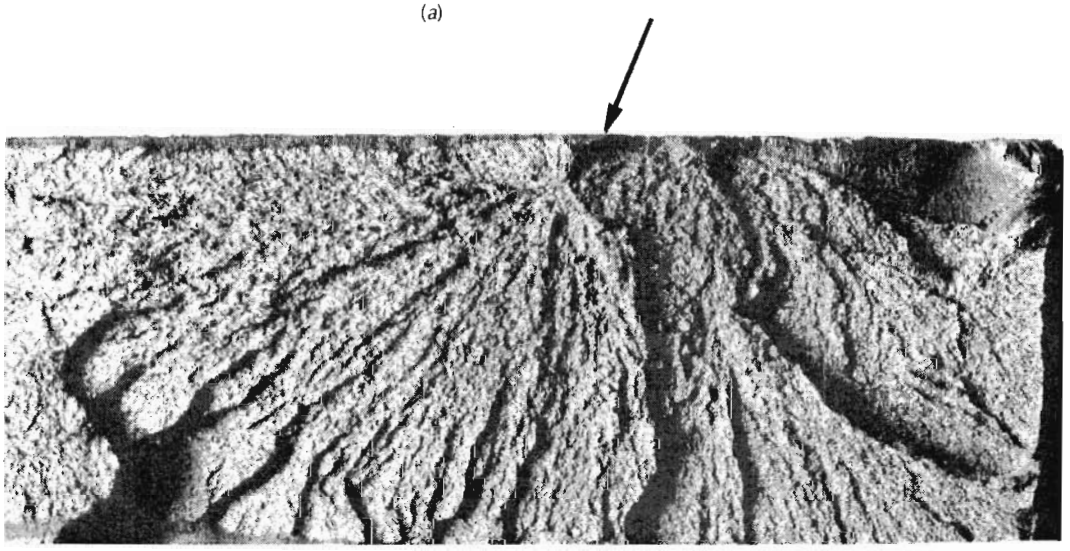


Figura 8.4 (*a*) Fractografía electrónica de barrido mostrando las cavidades características de la fractura dúctil originadas por cargas axiales. (*b*) Fractografía electrónica de barrido mostrando las cavidades parabólicas características de la fractura dúctil originadas por cargas de cizalladura. (R. W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials,* 3rd edition, Copyright © 1989 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

en numerosos "hoyuelos" (Figura 8.4*a*); esta estructura es característica de la fractura que resulta de la rotura a tracción uniaxial. Cada hoyuelo es la mitad de una de las microcavidades que se formaron y que se separan durante el proceso de fractura. Los hoyuelos también se forman sobre los labios de cizalladura inclinados 45° en la fractura copa-cono. Sin embargo, éstos tienen forma alargada o forma de C, tal como se muestra en la Figura 8.4*b*. Esta forma parabólica puede ser indicativa de la rotura por cizalladura. También es posible observar otros detalles microscópicos de la superficie de fractura. Las fractografías mostradas en las Figuras 8.4*a* y 8.4*b* proporcionan



(*a*)



(*b*)

Figura 8.5 (*a*) Fotografía mostrando marcas en forma de V invertida con salientes y entrantes características de la fractura frágil. (R. W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials,* 3rd edition, Copyright © 1989 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons, Inc. Fotografía cortesía de Roger Slutter, Lehigh University). (*b*) Fotografía de una superfice de fractura frágil mostrando crestas radiales en forma de abanico. Las flechas indican el origen de la grieta. (Reproducido con permiso de D. J. Wulpi, *Understanding How Components Fail,* American Society for Metals, Materials Park, OH, 1985.)

información valiosa en el análisis de las roturas, tales como el modo de fractura, el estado tensional, así como el lugar de iniciación de la grieta.

8.4 FRACTURA FRÁGIL

La fractura frágil ocurre sin apreciable deformación plástica, y por propagación rápida de una grieta. La dirección del movimiento de la grieta es casi perpendicular a la dirección de la tensión aplicada y produce una superficie de fractura relativamente plana, tal como está indicado en la Figura 8.1*c*.

Las superficies de fractura de los materiales que se han roto de una manera frágil tienen sus propios detalles característicos; cualquier signo de deformación plástica importante está ausente. Por ejemplo, en algunas piezas de acero, una serie de marcas en forma de V se forman cerca del centro de la sección de fractura que apuntan hacia el lugar de iniciación (Figura 8.5*a*). Otras superficies de fractura frágiles contienen líneas o crestas que irradian desde el origen de la grieta en una forma similar a un abanico (Figura 8.5*b*). A menudo ambos tipos de líneas son suficientemente gruesas para ser discernibles a simple vista. Para metales muy duros y de tamaño de grano muy pequeño, no es posible discernir ninguna distribución de marcas de fractura. La fractura frágil en materiales amorfos, tales como vidrios cerámicos, produce una superficie lisa y brillante.

En la mayoría de los materiales cristalinos frágiles, la propagación de la grieta corresponde a la sucesiva y repetida rotura de enlaces atómicos a lo largo de planos cristalográficos; tal proceso se denomina *descohesión*. Este tipo de fractura se dice que es **transgranular** (o *transcristalina*), debido a que las grietas pasan a través de los granos. Macroscópicamente, la superficie de fractura puede tener una textura granular o de facetas (Figura 8.3*b*), como resultado de cambios en la orientación de los planos de descohesión de un grano a otro. Este fenómeno es más evidente en la micrografía mostrada en la Figura 8.6*a* obtenida por microscopia electrónica de barrido.

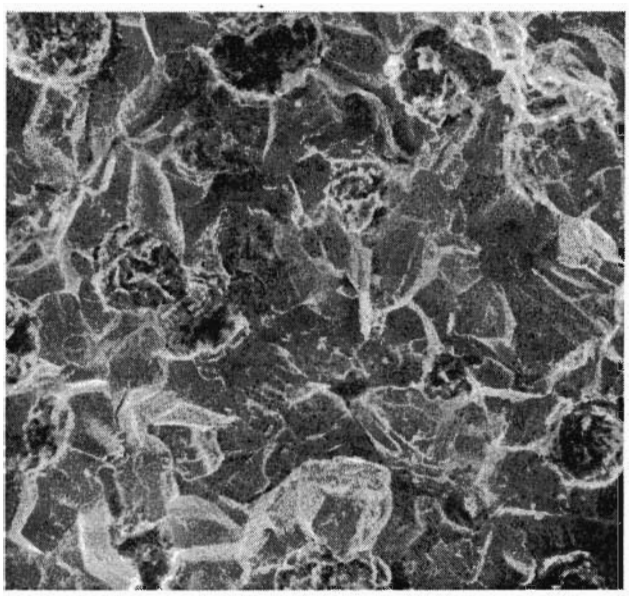
En algunas aleaciones, la propagación de la grieta ocurre a lo largo de los bordes de grano; esta fractura se denomina fractura **intergranular**. La Figura 8.6*b* es una micrografía obtenida por microscopia electrónica de barrido mostrando una fractura intergranular típica, en la cual se puede apreciar la naturaleza tridimensional de los granos. Este tipo de fractura normalmente se produce después de un proceso que debilita o fragiliza las regiones de los bordes de grano.

8.5 PRINCIPIOS DE MECÁNICA DE LA FRACTURA

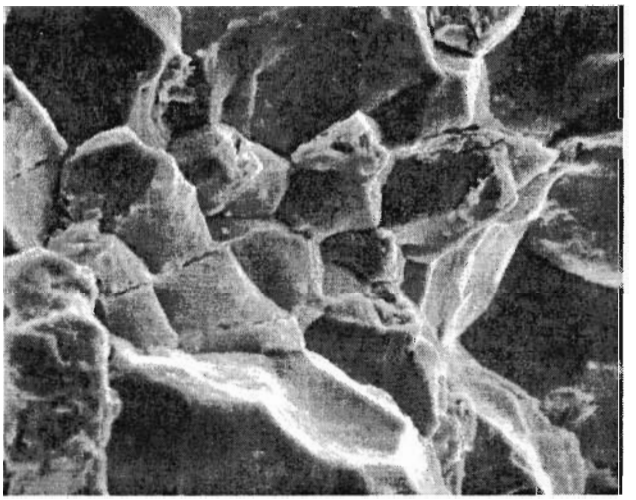
La fractura frágil de materiales normalmente dúctiles, como la que se muestra en la página 193, ha puesto de manifiesto la necesidad de un mejor conocimiento de la mecánica de la fractura. Las extensas investigaciones realizadas en las pasadas décadas han conducido a la evolución del campo de la **mecánica de la fractura**. El conocimiento adquirido permite la cuantificación de la relación entre las propiedades de los materiales, los niveles de tensión, la presencia de defectos que producen grietas y los mecanismos de propagación de las grietas. Los ingenieros proyectistas están ahora mejor equipados para anticipar y, por tanto, prevenir las roturas de las estructuras. La presente discusión se centra en algunos de los principios fundamentales de la mecánica de la fractura.

8.5.1 Concentración de tensiones

La resistencia a la fractura de un material sólido es una función de las fuerzas cohesivas que existen entre los átomos. Sobre esta base, la resistencia cohesiva teórica de un sólido elástico frágil ha sido estimada y es aproximadamente igual a $E/10$, donde E es el módulo de elasticidad. La resistencia a la fractura experimental de la mayoría de los materiales de ingeniería normalmente es entre 10 y 1000 veces menor que el valor teórico. En la década de los años



(*a*)



(*b*)

Figura 8.6 (*a*) Fractografía electrónica de barrido de una fundición dúctil de hierro mostrando una superfice de fractura transgranular. (V. J. Colangelo y F. A. Heiser, *Analysis of Metallurgical Failures,* 2ª edición. Copyright © 1987 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons, Inc.) (*b*) Fractografía electrónica de barrido mostrando una superficie de fractura intergranular. (Reproducido con permiso de D. J. Wulpi, *Understanding How Components Fail,* American Society for Metals, Materials Park, OH, 1985.)

veinte, A. A. Griffith propuso que esta discrepancia entre la resistencia cohesiva teórica y la resistencia a la fractura observada podía ser explicada por la presencia de grietas microscópicas muy pequeñas, las cuales siempre existen en condiciones normales en la superficie y en el interior de una pieza de material. Estos defectos van en detrimento de la resistencia a la fractura debido a que una tensión aplicada puede ser amplificada o concentrada en la punta del defecto, en un grado que depende de la orientación de la grieta y de la geometría. Este fenómeno se indica en la Figura 8.7, donde se muestra el perfil de

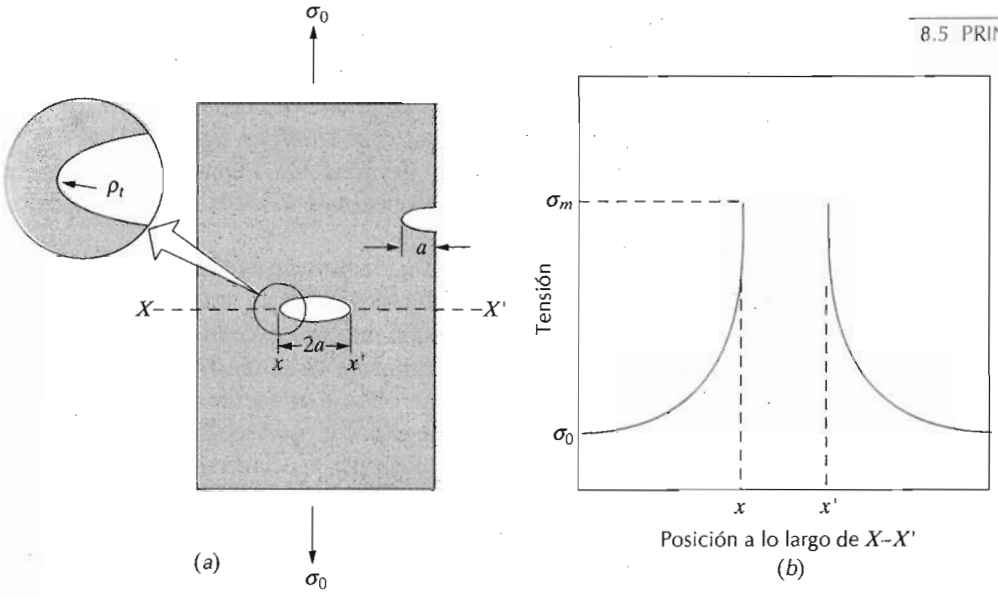


Figura 8.7 (*a*) Geometría de grietas superficiales e internas. (*b*) Perfil esquemático de la tensión a lo largo de la línea *X*-*X*' en (*a*), mostrando la amplificación de la tensión en las posiciones cercanas a las puntas de la grieta.

la tensión a través de la sección que contiene una grieta. Tal como se ilustra mediante este perfil, la magnitud de la tensión localizada disminuye con la distancia a la punta de la grieta. En las posiciones muy alejadas, la tensión es exactamente la tensión nominal σ_0, o sea, la carga dividida por el área de la sección. Debido a la capacidad para amplificar en sus alrededores a una tensión aplicada, estos defectos se denominan a veces **concentradores de tensión.**

Si se supone que la grieta tiene una forma elíptica y está orientada con su eje mayor perpendicular a la tensión aplicada, la tensión máxima en el extremo de la grieta, σ_m, puede ser aproximada por

$$\sigma_m = 2\sigma_0\left(\frac{a}{\rho_t}\right)^{1/2} \tag{8.1}$$

donde σ_0 es la magnitud de la tensión nominal aplicada, ρ_t es el radio de curvatura de la punta de la grieta (Figura 8.7*a*), y a representa la longitud de una grieta superficial, o bien la mitad de la longitud de una grieta interna. Así para una microgrieta relativamente larga que tiene un radio de curvatura pequeño, el factor $(a/\rho_t)^{1/2}$ puede ser muy grande. Esto dará un valor de σ_m muchas veces mayor que σ_0.

A menudo el cociente σ_m/σ_0 se denomina *factor de concentración de tensiones* K_t:

$$K_t = \frac{\sigma_m}{\sigma_0} = 2\left(\frac{a}{\rho_t}\right)^{1/2} \tag{8.2}$$

el cual es simplemente una medida del grado con que una tensión externa es amplificada en el extremo de una grieta pequeña.

Como comentario adicional, se puede decir que la amplificación de la tensión no está restringida a estos defectos microscópicos; puede ocurrir en discontinuidades internas macroscópicas (por ejemplo, agujeros), en ángulos vivos y en entallas en estructuras grandes. La Figura 8.8 muestra las curvas de factores de concentración de tensiones teóricos para varios componentes sencillos y comunes.

Además, el efecto de un concentrador de tensión es más significativo en materiales frágiles que en materiales dúctiles. Para un material dúctil, ocurre deformación plástica cuando la tensión máxima excede al límite elástico. Esto conduce a una distribución más uniforme de la tensión en la vecindad del concentrador de tensiones y al desarrollo de un factor de concentración de tensiones máximo que es menor que el valor teórico. Esta fluencia plástica del material y la redistribución de tensiones asociada no ocurre en absoluto alrededor de los defectos y discontinuidades en los materiales frágiles; por consiguiente, la tensión que resulta es la teórica.

Griffith propuso que en todos los materiales frágiles existe una población de fisuras y defectos pequeños que tienen una variedad de tamaños, geometrías y orientaciones. Al aplicar un esfuerzo de tracción, la rotura ocurrirá cuando la resistencia cohesiva teórica del material sea superada en la punta de uno de los defectos. Esto conduce a la formación de una grieta que entonces se propaga rápidamente. Si no existieran defectos, la resistencia a la fractura sería igual a la resistencia cohesiva del material. Filamentos metálicos y cerámicos muy pequeños ("whiskers"), crecidos prácticamente libres de defectos, tienen resistencias a la fractura que están próximas a sus valores teóricos.

8.5.2 Teoría de Griffith de la fractura frágil

Durante la propagación de una grieta se produce lo que se denomina liberación de *energía de deformación elástica*, o sea, parte de la energía que es almacenada en el material cuando es deformado elásticamente. También se forman nuevas superficies en las caras de la grieta cuando ésta se extiende, lo cual origina un incremento en la energía superficial del sistema. Griffith desarrolló un criterio para la propagación de una grieta elíptica (Figura 8.7*a*) realizando un balance energético entre estas dos energías. Demostró que la tensión crítica que se requiere para propagar una grieta en un material frágil viene dada por

$$\sigma_c = \left(\frac{2E\gamma_s}{\pi a}\right)^{1/2} \tag{8.3}$$

donde

E = módulo de elasticidad
γ_s = energía superficial específica
a = mitad de la longitud de una grieta interna.

Vale la pena señalar que en esta expresión no aparece el radio de curvatura de la punta de la grieta ρ_t, al contrario de la ecuación de concentración de

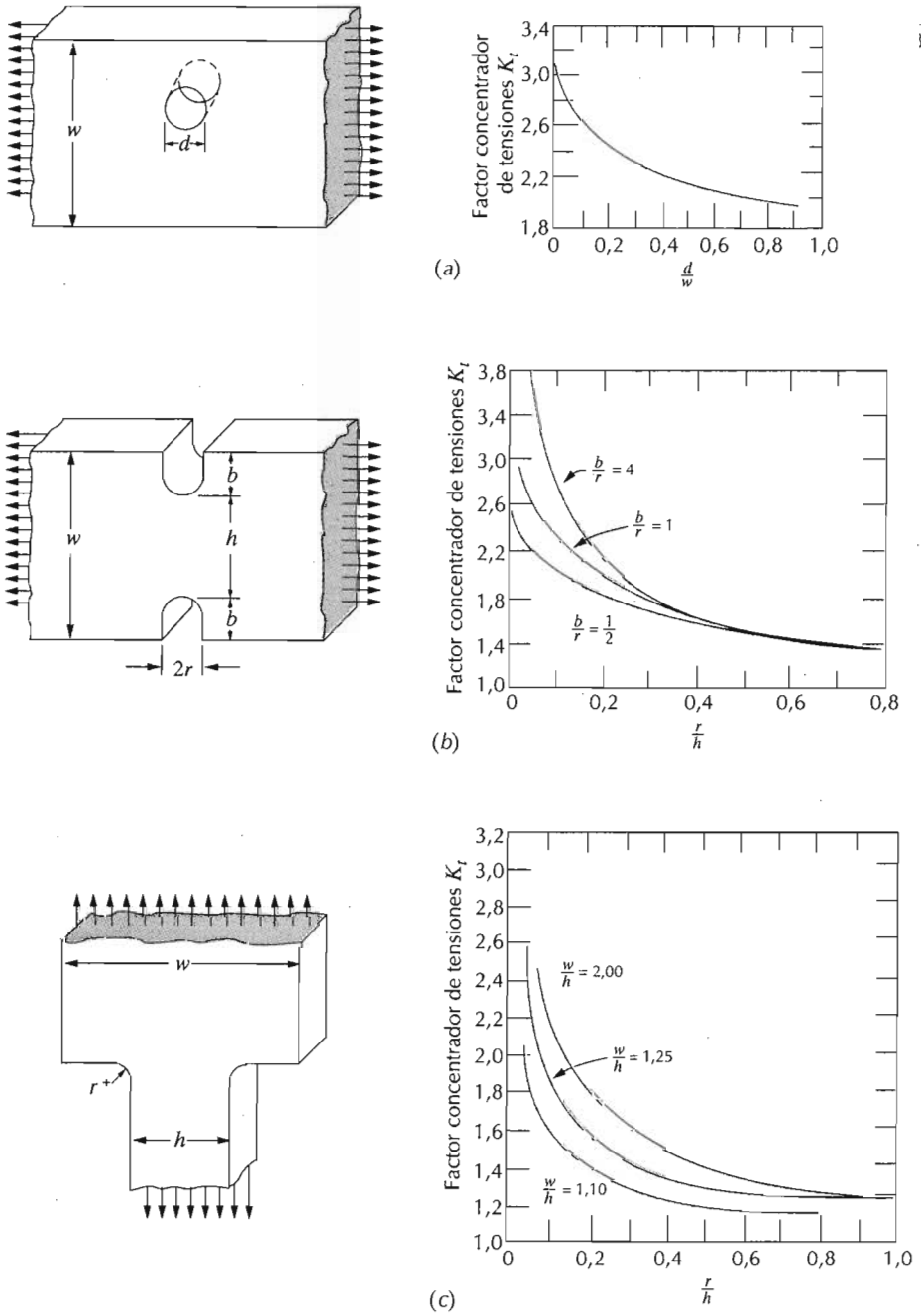


Figura 8.8 Curvas teóricas de los factores de concentración de tensiones para tres geometrías sencillas. (G. H. Neugebauer, *Prod. Eng.* (NY), Vol. 14, págs. 82-87, 1943.)

tensiones (Ecuación 8.1); sin embargo, se supone que el radio es suficientemente agudo (del orden del espaciado interatómico) para aumentar la tensión local en el extremo por encima de la resistencia cohesiva del material.

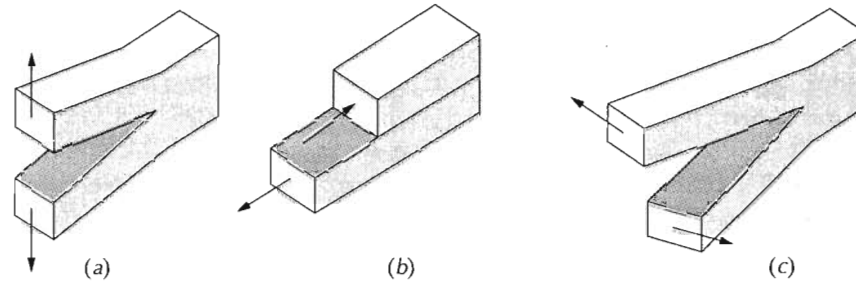


Figura 8.9 Los tres modos de desplazamiento de las superficies de la grieta. (*a*) Modo I, de abertura o modo de tracción; (*b*) modo II, modo de deslizamiento; y (*c*) modo III, modo de desgarre.

El desarrollo previo se aplica a materiales completamente frágiles para los cuales no hay deformación plástica. La mayoría de los metales y muchos polímeros experimentan alguna deformación plástica antes de la fractura; esto produce un enromamiento del extremo de la grieta, o sea, un aumento en el radio de la punta de la misma y, por consiguiente, aumenta la resistencia a la fractura. Matemáticamente, esto puede tenerse en cuenta reemplazando γ_s en la Ecuación 8.3 por $\gamma_s + \gamma_p$, donde γ_p representa la energía de deformación plástica asociada con la extensión de la grieta. Para materiales muy dúctiles, puede ocurrir que $\gamma_p >> \gamma_s$.

En la década de 1950, G. R. Irwin propuso incorporar ambos términos, γ_s y γ_p, en un único término, $\mathcal{G}$, de manera que

$$\mathcal{G} = 2(\gamma_s + \gamma_p) \tag{8.4}$$

y se le da el nombre de **energía disponible para la fractura**, o bien, tasa de liberación de energía elástica; la extensión de la grieta ocurre cuando $\mathcal{G}$ excede un valor crítico, $\mathcal{G}_c$.

8.5.3 Análisis de tensiones alrededor de grietas

Al continuar explorando el desarrollo de la mecánica de la fractura, es importante examinar la distribución de tensiones en la vecindad de la punta de una grieta. Existen tres maneras fundamentales, o modos, mediante los cuales una carga puede actuar sobre una grieta, y cada uno produce desplazamientos diferentes de la superficie de la misma; estos modos están ilustrados en la Figura 8.9. El modo I es una carga de abertura (o de tracción), mientras los modos II y III son modos de deslizamiento y de desgarre, respectivamente. El modo I es el que ocurre con mayor frecuencia, y el único que será tratado en esta introducción a la mecánica de la fractura.

Para la configuración de modo I, las tensiones que actúan sobre un elemento de material se muestran en la Figura 8.10. Utilizando los principios de la teoría de elasticidad y la notación indicada, las tensiones de tracción (σ_x y σ_y) y de cizalladura (τ_{xy}) son funciones de la distancia radial r y del ángulo θ:[1]

$$\sigma_x = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} f_x(\theta) \tag{8.5a}$$

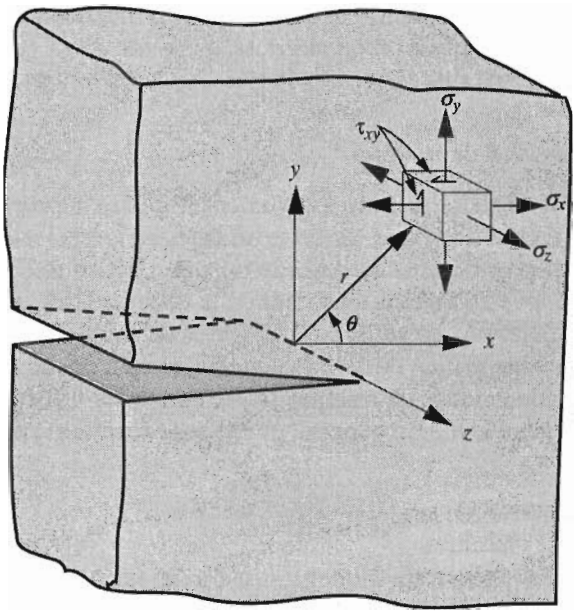


Figura 8.10 Las tensiones que actúan en el frente de una grieta que es sometida a una configuración de tracción de modo I.

$$\sigma_y = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} f_y(\theta) \tag{8.5b}$$

$$\tau_{xy} = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} f_{xy}(\theta) \tag{8.5c}$$

Si la placa es delgada comparada con las dimensiones de la grieta, entonces $\sigma_z = 0$, y se dice que existen condiciones de *tensiones planas*. En el otro extremo (en el caso de una placa relativamente gruesa), $\sigma_z = \nu\ (\sigma_x + \sigma_y)$ y el estado se denomina de **deformaciones planas** (puesto que $\epsilon_z = 0$); ν en esta expresión es el coeficiente de Poisson.

En las Ecuaciones 8.5, el parámetro K se denomina **factor de intensidad de tensiones**; determina la magnitud de la distribución de tensiones alrededor de una grieta. Debe notarse que este factor de intensidad de tensiones y el factor de concentración de tensiones K_t de la Ecuación 8.2, aunque similares, no son equivalentes.

[1] Las funciones $f(\theta)$ son:

$$f_x(\theta) = \cos\frac{\theta}{2}\left(1 - \operatorname{sen}\frac{\theta}{2}\operatorname{sen}\frac{3\theta}{2}\right)$$

$$f_y(\theta) = \cos\frac{\theta}{2}\left(1 + \operatorname{sen}\frac{\theta}{2}\operatorname{sen}\frac{3\theta}{2}\right)$$

$$f_{xy}(\theta) = \operatorname{sen}\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}\cos\frac{3\theta}{2}$$

El valor del factor de intensidad de tensiones es una función de la tensión aplicada, el tamaño y posición de la grieta, así como de la geometría de la pieza sólida en la cual está localizada la grieta.

8.5.4 Tenacidad de fractura

En la exposición anterior se desarrolló un criterio para la propagación de la grieta en un material frágil que contiene un defecto; la fractura ocurre cuando el nivel de la tensión aplicada excede un valor crítico σ_c (Ecuación 8.3). Análogamente, puesto que las tensiones en la vecindad del extremo de una grieta quedan definidas en términos del factor de intensidad de tensiones, debe existir un valor crítico de este parámetro, el cual puede utilizarse para especificar las condiciones de fractura frágil; este valor crítico se denomina **tenacidad de fractura**, K_c. En general, puede ser expresado en la forma

$$K_c = Y\sigma\sqrt{\pi a} \tag{8.6}$$

donde Y es un parámetro sin dimensiones que depende de la geometría de la pieza y de la grieta. Por ejemplo, para la placa de anchura infinita de la Figura 8.11*a*, $Y = 1{,}0$; o bien, para una placa de anchura semiinfinita que contiene una grieta en el borde de longitud a (Figura 8.11*b*), $Y = 1{,}1$.

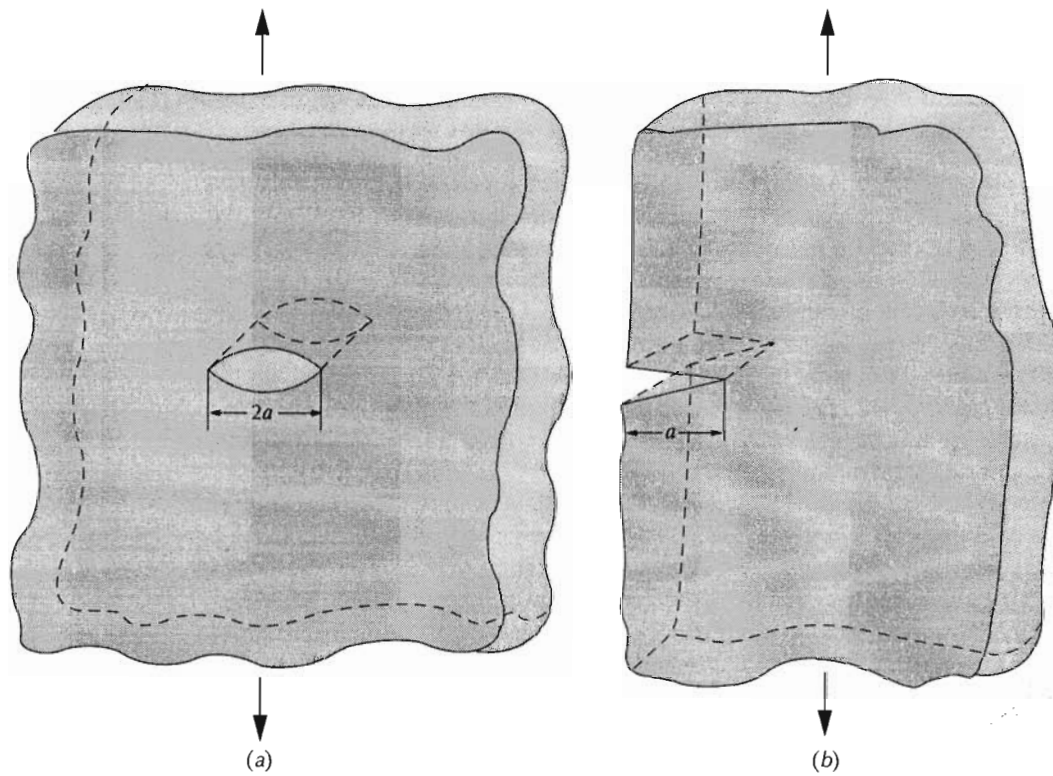


Figura 8.11 Representaciones esquemáticas de (*a*) una grieta interna en una placa de anchura infinita, y (*b*) de una grieta superficial en una placa de anchura semiinfinita.

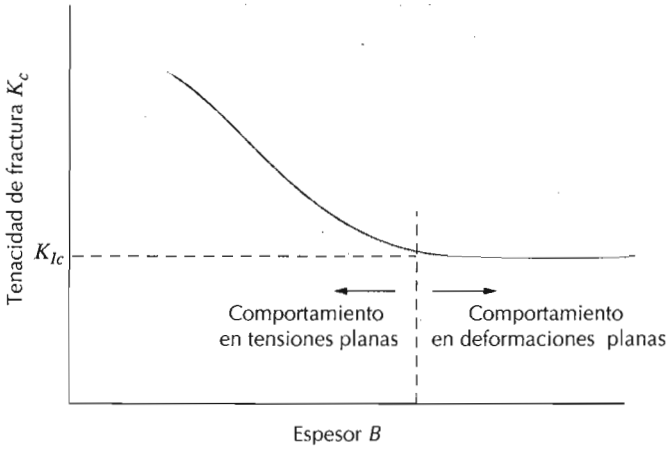


Figura 8.12 Representación esquemática mostrando la influencia del espesor de la placa sobre la tenacidad de fractura.

Por definición, la tenacidad de fractura es una propiedad que es una medida de la resistencia del material a la fractura frágil cuando una grieta está presente. Debe notarse que la tenacidad de fractura tiene las unidades inusuales de MPa$\sqrt{\text{m}}$ (psi$\sqrt{\text{pulg.}}$).

Para probetas relativamente delgadas, el valor de K_c dependerá del espesor de las probetas, B, y disminuirá al aumentar éste, tal como está indicado en la Figura 8.12. Eventualmente, K_c se hace independiente de B, cuando existen condiciones de deformaciones planas[1]. El valor de la constante K_c para probetas más gruesas se denomina **tenacidad de fractura en deformaciones planas** K_{Ic}, la cual también se define mediante

$$K_{Ic} = Y\sigma\sqrt{\pi a} \tag{8.7}$$

Esta es la tenacidad de fractura normalmente citada puesto que su valor es siempre inferior a K_c. El subíndice I de K_{Ic} indica que este valor crítico de K es para el modo I de desplazamiento de la grieta, tal como se ilustró en la Figura 8.9*a*. Los materiales frágiles, para los cuales no es posible que ocurra apreciable deformación plástica en frente de la grieta, tienen valores pequeños de K_{Ic} y son vulnerables a la rotura catastrófica. Además, los valores de K_{Ic} son relativamente grandes para materiales dúctiles. La mecánica de la fractura es especialmente útil para predecir la rotura catastrófica en materiales que tienen ductilidades intermedias. Las tenacidades de fractura en deformación plana para diferentes materiales se presentan en la Tabla 8.1.

El factor de intensidad de tensiones K en las Ecuaciones 8.5 y la tenacidad de fractura en deformación plana K_{Ic} están relacionados de una forma similar a como lo están las tensiones y el límite elástico. Un material puede estar sometido a muchos valores distintos de tensión; sin embargo, existe un

[1] Experimentalmente, se ha comprobado que en condiciones de deformación plana,

$$B \geq 2{,}5\left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_y}\right)^2 \tag{8.8}$$

donde σ_y es el límite elástico para una deformación de 0,002 del material.

Tabla 8.1 Límites elásticos y tenacidad de fractura en deformaciones planas a temperatura ambiente de materiales de ingeniería seleccionados

Material	*Límite elástico*		K_{Ic}	
	$psi \times 10^3$	*MPa*	$psi\sqrt{pulg.} \times 10^3$	$MPa\sqrt{m}$
Metales				
Aleación de aluminio[a] (2024-T351)	47	325	33	36
Aleación de aluminio[a] (7075-T651)	73	505	26	29
Acero aleado[a] (4340 revenido @ 260°C)	238	1640	48,8	50,0
Acero aleado[a] (4340 revenido @ 425°C)	206	1420	80,0	87,4
Aleación de titanio[a] (Ti-6Al-4V)	130	910	40–60	44–66
Cerámicas				
Óxido de aluminio	–	–	2,7–4,8	3,0–5,3
Vidrio común	–	–	0,64–0,73	0,7–0,8
Hormigón	–	–	0,18–1,27	0,2–1,4
Polímeros				
Poli (metacrilato de metilo)(PMMA)	–	–	0,9	1,0
Poliestireno (PS)	–	–	0,73–1,0	0,8–1,1

[a] **Fuente:** Adaptado con permiso de *1989 Guide to Selecting Engineered Materials*, ASM International, Materials Park, OH, 1989.

nivel de tensión, es decir el límite elástico, bajo el cual el material se deforma plásticamente. De la misma manera, K puede tomar muchos valores, mientras que K_{Ic} es único para un material determinado.

Existen diferentes técnicas de ensayo para medir K_{Ic}. Virtualmente cualquier tamaño y forma de probeta consistente con desplazamiento en modo I puede ser utilizada, y se pueden obtener valores precisos con tal que el parámetro Y de la Ecuación 8.7 haya sido determinado correctamente.

La tenacidad de fractura en deformación plana K_{Ic} de un material es una propiedad fundamental que depende de muchos factores, entre los cuales los más influyentes son la temperatura, la velocidad de deformación y la microestructura. La magnitud de K_{Ic} disminuye al aumentar la velocidad de deformación y al disminuir la temperatura. Además, un aumento en el límite elástico mediante disolución sólida, por dispersión de una segunda fase, o por refuerzo por deformación, produce también una disminución correspondiente en K_{Ic}. Además, K_{Ic} normalmente aumenta con la reducción en el tamaño de grano siempre que las otras variables microestructurales se mantengan constantes. Los límites elásticos están incluidos para algunos de los materiales recogidos en la Tabla 8.1.

8.5.5 El diseño basado en la mecánica de la fractura

De acuerdo con las Ecuaciones 8.6 y 8.7, existen tres variables que deben ser consideradas con respecto a la posibilidad de fractura para un determinado componente estructural: la tenacidad de fractura (K_c), la tensión aplicada (σ) y el tamaño del defecto (a), suponiendo desde luego que Y pueda ser determinado. Al diseñar un componente, es de importancia fundamental decidir cuáles de estas variables están determinadas por la aplicación y cuáles están sujetas al control del diseño. Por ejemplo, la selección del material (y por tanto K_c o K_{Ic}) a menudo viene determinada por factores tales como la densidad (para aplicaciones en que el peso es importante) o las características del medio corrosivo. Alternativamente, el tamaño del defecto que se puede permitir es medido o bien especificado por las limitaciones de las técnicas de detección de que se disponga. Es importante tener presente, sin embargo, que una vez que se define cualquier combinación de dos de estos parámetros, el tercero queda fijado (Ecuaciones 8.6 y 8.7). Por ejemplo, supongamos que K_{Ic} y la magnitud de a están especificadas por razones de una aplicación específica; entonces, la tensión de diseño (o crítica) σ_c debe ser

$$\sigma_c \leq \frac{K_{Ic}}{Y\sqrt{\pi a}} \tag{8.9}$$

Si el nivel de tensión y la tenacidad de fractura son prefijadas por la situación de diseño, entonces el tamaño de grieta que se puede permitir, a_c, es

$$a_c = \frac{1}{\pi}\left(\frac{K_{Ic}}{\sigma Y}\right)^2 \tag{8.10}$$

Se han desarrollado técnicas de ensayos no destructivos (NDT) que permiten la detección y la medida de grietas tanto internas como superficiales. Tales métodos son utilizados para evitar la fractura catastrófica mediante el examen de los componentes para detectar defectos que tengan dimensiones próximas al tamaño crítico.

PROBLEMA RESUELTO 8.1

Un componente estructural en forma de lámina muy ancha, tal como se muestra en la Figura 8.11*a*, tiene que ser fabricado con acero 4340. Se dispone de dos chapas de esta aleación, cada una con un tratamiento térmico distinto y por tanto con distintas propiedades mecánicas. Un material, llamado A, tiene un límite elástico de 860 MPa y una tenacidad de fractura en deformaciones planas de 98,9 MPa$\sqrt{\text{m}}$. El otro material, llamado Z, tiene valores de σ_y y K_{Ic} iguales a 1515 MPa y 60.4 MPa$\sqrt{\text{m}}$, respectivamente.

(a) Para cada aleación, determinar si existen condiciones de deformaciones planas en el caso de que la lámina sea de 10 mm de espesor.

(b) No es posible detectar defectos menores de 3 mm, que es el límite de resolución del aparato de detección de que se dispone. Si el espesor de la lámina es suficiente como para que se pueda utilizar el valor de K_{Ic}, determinar si podrá o no detectarse una grieta crítica. Suponer que la tensión de diseño es igual a la mitad del límite elástico; para esta configuración el valor de Y es igual a 1,0.

SOLUCIÓN

(a) La condición de deformación plana ocurre según cuál sea el valor de la Ecuación 8.8. Para el material A,

$$B = 2{,}5\left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_y}\right)^2 = 2{,}5\left(\frac{98{,}9\ \text{MPa}\sqrt{\text{m}}}{860\ \text{MPa}}\right)^2$$

$$= 0{,}033\ \text{m} = 33\ \text{mm}\ (1{,}30\ \text{pulg.})$$

Por consiguiente, las condiciones de deformación plana *no* se cumplen para el material A debido a que este valor de B es mayor que 10 mm, el espesor real de la placa; la situación es de tensiones planas y debe ser tratada como tal.

En el caso del material Z,

$$B = 2{,}5\left(\frac{60{,}4\ \text{MPa}\sqrt{\text{m}}}{1515\ \text{MPa}}\right)^2 = 0{,}004\ \text{m} = 4{,}0\ \text{mm}\ (0{,}16\ \text{pulg.})$$

que es menor que el espesor real, y por tanto la situación es de deformación plana.

(b) Necesitamos solamente determinar el tamaño crítico del defecto para el material Z ya que para el material A no tenemos una situación de deformación plana y K_{Ic} no puede utilizarse. Empleando la ecuación 8.10 y tomando σ igual a $\sigma_y/2$,

$$a_c = \frac{1}{\pi}\left(\frac{60{,}4\ \text{MPa}\sqrt{\text{m}}}{(1)(1515/2)\text{MPa}}\right)^2$$

$$= 0{,}002\ \text{m} = 2{,}0\ \text{mm}\ (0{,}079\ \text{pulg.})$$

Por consiguiente, el tamaño crítico para el material Z no puede ser detectado puesto que es menor que 3 mm.

8.6 ENSAYOS DE FRACTURA POR IMPACTO

Antes de que la mecánica de la fractura se desarrollara como disciplina científica, las técnicas de ensayo de impacto estaban bien establecidas para caracterizar la fractura de los materiales. Se había llegado a la conclusión de que los resultados de ensayos de tracción de laboratorio no podían extrapolarse para predecir el comportamiento a la fractura; por ejemplo, en algunas circunstancias, metales normalmente dúctiles se fracturan frágilmente sin apenas de formación plástica. Las condiciones del ensayo de impacto son elegidas porque son las más severas con respecto a la fractura, a saber, (1) deformación a temperaturas relativamente bajas, (2) velocidad de deformación elevada y (3) estado triaxial de tensiones (el cual puede ser introducido por la presencia de una entalla).

8.6.1 Técnicas de ensayo de impacto

Dos ensayos normalizados, los ensayos de **Charpy** e **Izod**, fueron diseñados y todavía son utilizados para medir la **energía de impacto**, algunas veces también llamada *tenacidad a la entalla*. La técnica de Charpy con entalla en forma de V (CVN) es la más común en los Estados Unidos. En ambas técnicas, la probeta tiene forma de barra de sección cuadrada, en la cual se mecaniza una entalla en forma de V (Figura 8.13*a*). La carga es aplicada en

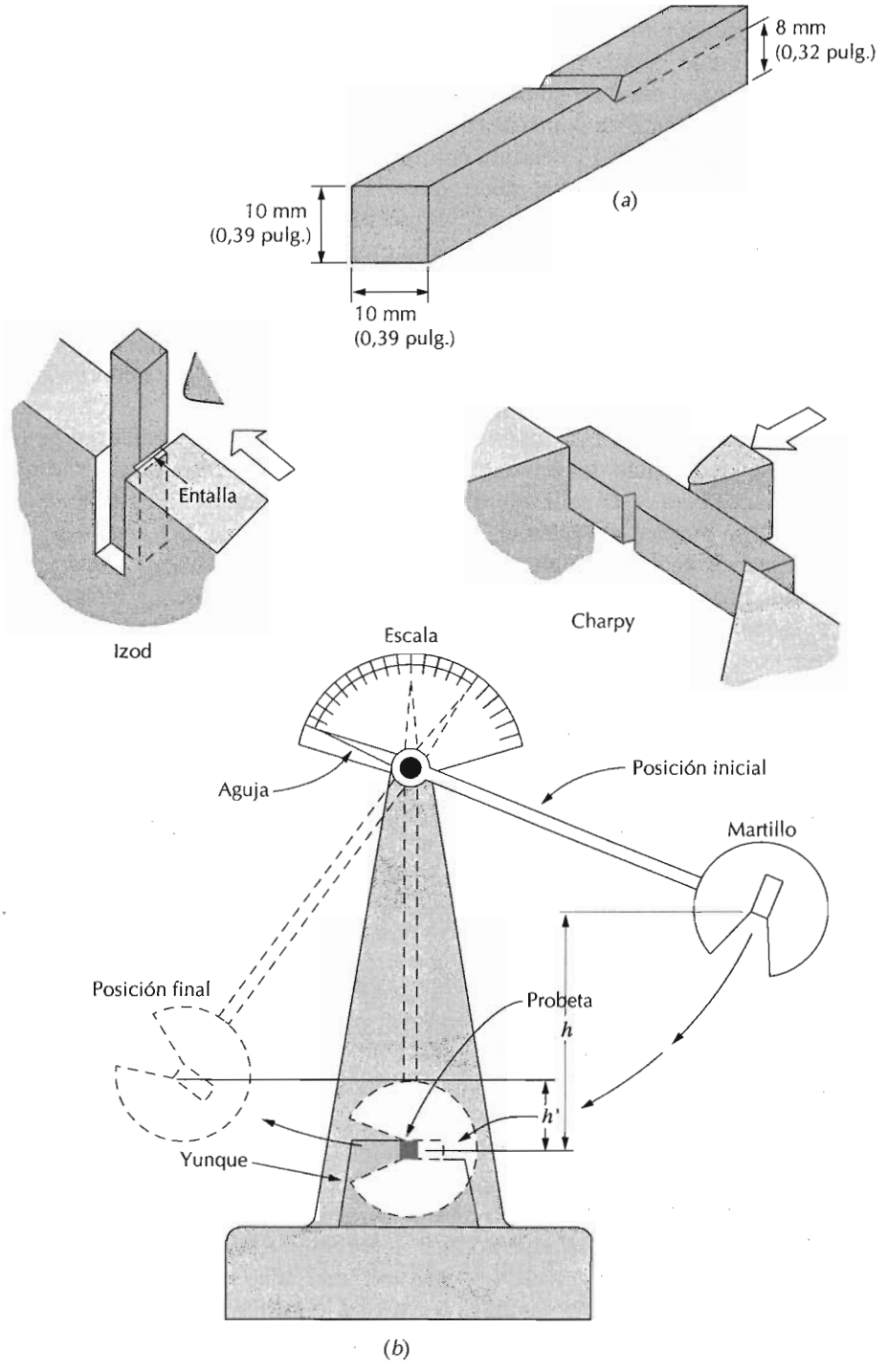


Figura 8.13 (*a*) Probetas utilizadas en los ensayos de impacto de Charpy e Izod. (*b*) Dibujo esquemático de un aparato de ensayos de impacto. El martillo se deja caer desde una altura h y golpea la probeta; la energía utilizada para la fractura se manifiesta por la diferencia entre las alturas h y h'. Las posiciones de las probetas en los ensayos de Charpy e Izod también se muestran. (La Figura (*b*) está adaptada de H. W. Hayden, W. G. Moffatt y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. III, *Mechanical Behavior*, p. 13. Copyright © 1965 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

forma de un golpe con un martillo en forma de péndulo que se deja caer desde una posición fija preestablecida a una altura h. La probeta se coloca en la base tal como se muestra. Al dejar caer el péndulo, el borde de una cuchilla montada en el péndulo golpea y fractura la probeta a lo largo de la entalla, la cual actúa como un punto de concentración de tensiones para esta alta velocidad de impacto. El péndulo continúa su oscilación, llegando hasta una altura máxima h', la cual es menor que h. La pérdida de energía, calculada a partir de la diferencia entre h y h', es una medida de la energía absorbida en el impacto. La diferencia fundamental entre las técnicas de Charpy e Izod reside en la manera en que se coloca la probeta, tal como se ilustra en la Figura 8.13*b*. Además, estos ensayos se denominan de impacto en vista de la manera en que se aplica la carga. Las variables tales como el tamaño y la forma de la probeta así como la configuración y profundidad de la entalla influyen en los resultados de los ensayos.

La tenacidad de fractura en deformaciones planas y los resultados de los ensayos de impacto determinan las propiedades de fractura de los materiales. La primera es de naturaleza cuantitativa en el sentido de que se determina una propiedad específica del material (o sea, K_{Ic}). Los resultados de los ensayos de impacto, por el contrario, son más cualitativos y son de poca utilidad para el diseño. Las energías de impacto son de interés principalmente en un sentido relativo y con fines comparativos, los valores absolutos tienen poco significado. Se han realizado intentos de correlacionar la tenacidad de fractura en deformaciones planas y las energías CVN, con éxito limitado. Los ensayos de tenacidad de fractura en deformaciones planas no son tan simples de realizar como los ensayos de impacto; además, los equipos y las probetas son mucho más caros.

8.6.2 Transición dúctil-frágil

Una de las funciones primarias de los ensayos de Charpy e Izod es determinar si el material experimenta una **transición dúctil-frágil** al disminuir la temperatura, y, si es así, en qué intervalo de temperaturas ocurre. La transición dúctil-frágil está relacionada con la dependencia de la temperatura de la energía absorbida en el impacto. Para un acero, esta transición está representada en la Figura 8.14 por la curva *A*. A temperaturas altas, la energía CVN es relativamente grande, lo cual está correlacionado con un modo de fractura dúctil. A medida que la temperatura disminuye, la energía de impacto disminuye rápidamente en un intervalo relativamente estrecho de temperaturas, por debajo del cual la energía tiene un valor constante pero pequeño; esto es, el modo de fractura es frágil.

Alternativamente, el aspecto de la superficie de fractura es indicativo de la naturaleza de la fractura, y se puede utilizar en la determinación de la temperatura de transición. En la fractura dúctil esta superficie aparece fibrosa (o bien de características de cizalladura); por el contrario, las superficies de fractura totalmente frágiles tienen una textura granular (o bien de clivaje). En la transición dúctil-frágil, existen características de ambos tipos (Figura 8.15). Con frecuencia, el porcentaje de fractura por cizalladura se representa en función de la temperatura (curva *B* de la Figura 8.14).

En muchas aleaciones existe un intervalo de temperaturas en el cual ocurre la transición dúctil-frágil (Figura 8.14); esto presenta dificultades para especificar una temperatura determinada de transición dúctil-frágil. No se

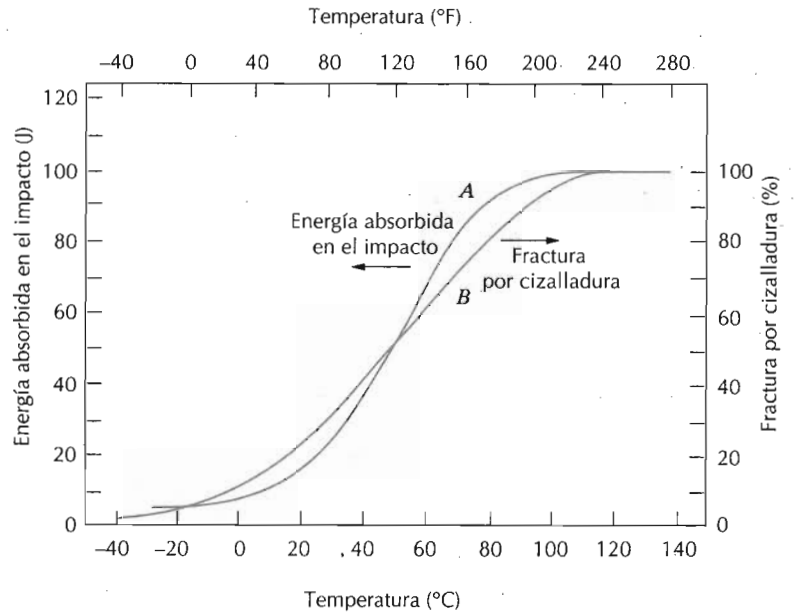


Figura 8.14 Dependencia de la temperatura de la energía absorbida en el impacto en probetas de Charpy preentalladas en forma de V (curva *A*) y porcentaje de fractura por cizalladura (curva *B*) para un acero A283. (Reproducido del *Welding Journal*. Utilizado con permiso de la American Welding Society.)

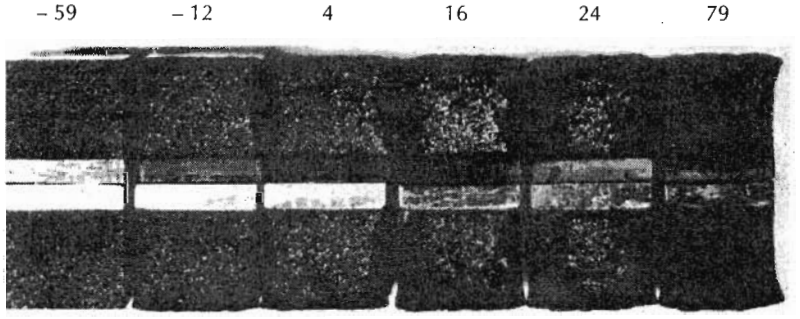


Figura 8.15 Fotografía de las superficies de fractura de probetas de Charpy con entalla en V del acero A36 ensayadas a las temperaturas indicadas (en °C). (R. W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, 3ª edición, Fig. 9.6, p. 329. Copyright © 1989 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

ha establecido un criterio específico, de manera que esta temperatura a menudo se define como aquella temperatura a la cual la energía CVN tiene un determinado valor (por ejemplo, 20 J o 15 ft-lb_f), o bien aquella que corresponde a un determinado aspecto de la superficie de fractura (por ejemplo, 50% de fractura fibrosa). El asunto puede complicarse ya que las temperaturas determinadas por cada método pueden no coincidir. Quizás la temperatura de transición más conservadora es la que corresponde a una superficie de fractura 100 % fibrosa; en base a este criterio, la temperatura de transición para el acero de la Figura 8.14 es de aproximadamente 110 °C.

Las estructuras construidas con aleaciones que presentan este comportamiento dúctil-frágil deben utilizarse únicamente a temperaturas por encima de la temperatura de transición para evitar la rotura frágil y catastrófica.

Ejemplos clásicos de este tipo fracturas, con consecuencias desastrosas, ocurrieron durante la II Guerra Mundial cuando un número de barcos de transporte, construidos con soldaduras, súbitamente se partieron en dos cuando se encontraban lejos de las zonas de combate. Los barcos fueron construidos con un acero que poseía ductilidad adecuada a partir de ensayos de tracción a temperatura ambiente. Las fracturas frágiles ocurrieron a temperaturas ambiente relativamente bajas, a alrededor de 4°C, en la vecindad de la temperatura de transición de la aleación. Cada grieta que originó la fractura se produjo en algún punto de concentración de tensiones, probablemente en un borde agudo o en un defecto de fabricación, el cual se propagó alrededor de todo el casco de los barcos, que se partieron en dos.

No todas las aleaciones metálicas presentan una transición dúctil-frágil. Aquellas que tienen estructuras cristalinas FCC (que incluyen a las aleaciones de aluminio y cobre) permanecen dúctiles aún a temperaturas extremadamente bajas. Sin embargo, las aleaciones BCC y HC experimentan esta transición. Para estos materiales la temperatura de transición es sensible tanto a la composición como a la microestructura de la aleación. Por ejemplo, disminuyendo el tamaño del grano de los aceros se produce una disminución en la temperatura de transición. También el contenido de carbono tienen una influencia importante sobre el comportamiento energía CVN-temperatura de un acero, tal como se indica en la Figura 8.16.

La mayoría de las cerámicas y polímeros también experimenta una transición dúctil-frágil. Para los materiales cerámicos, la transición ocurre sólo a temperaturas elevadas, ordinariamente en exceso de 1000 °C. Este comportamiento, relacionado con los polímeros se discute en la Sección 16.9.

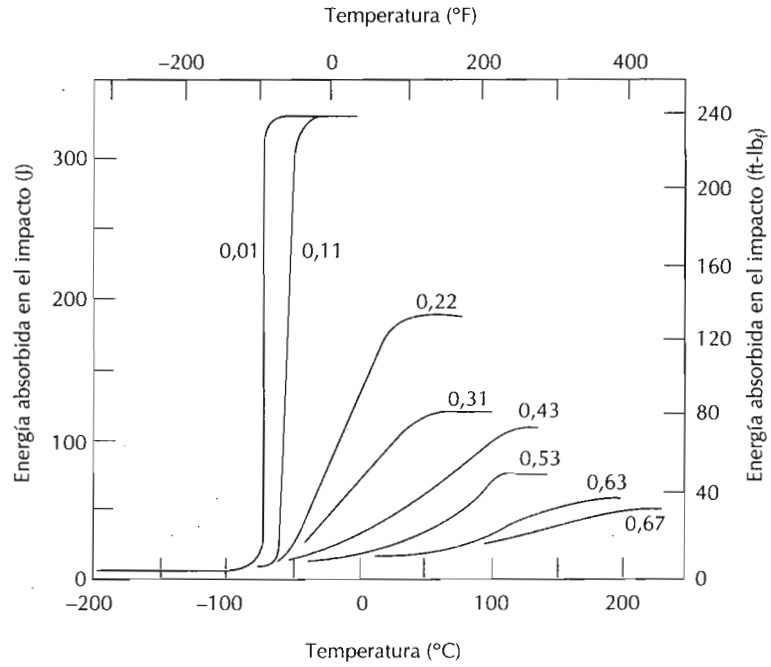


Figura 8.16 Influencia del contenido de carbono de un acero sobre las curvas energía absorbida en el impacto frente a la temperatura para probetas de Charpy entalladas en V. (Reproducido con permiso de ASM International, Metals Park, OH 44073-9989, USA; Rinebolt, J. A. y Harris, W. J. Jr., "Affect of Alloying Elements on Notch Toughness of Pearlitic Steel," *Transactions of ASM,* Vol. 43, 1951.)

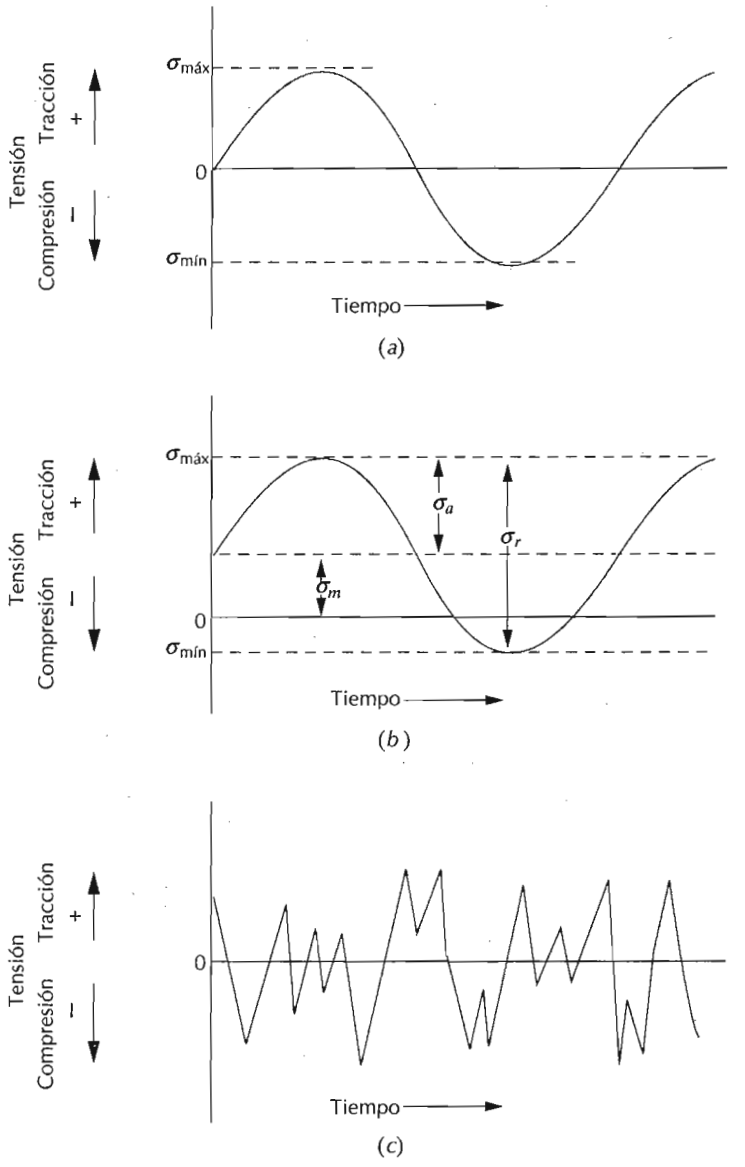


Figura 8.17 Variación de la tensión con el tiempo responsable de las roturas por fatiga. (*a*) Ciclo simétrico de carga invertida, en el cual la tensión fluctúa desde una tracción máxima (+) hasta una compresión (–) de igual magnitud. (*b*) Ciclo de carga repetida, en el cual las tensiones máxima y mínima son asimétricas en relación al nivel cero de carga; se indica la tensión media, σ_m, intervalo de tensiones σ_r y la amplitud de la tensión, σ_a. (*c*) Ciclos de tensiones al azar.

FATIGA

La **fatiga** es una forma de rotura que ocurre en estructuras sometidas a tensiones dinámicas y fluctuantes (por ejemplo en puentes, aviones, componentes de máquinas). En estas circunstancias, la fractura puede ocurrir a un nivel de tensión sensiblemente menor que la resistencia a la tracción o el límite elástico correspondiente a una carga estática. El término "fatiga" se utiliza debido a que este tipo de fractura normalmente ocurre después de un período largo de tensiones repetidas o de deformaciones cíclicas. La fatiga es importante ya que es la primera causa de rotura de los materiales. Se estima

que la fatiga es la causa de aproximadamente el 90% de las roturas metálicas; los polímeros y las cerámicas también son susceptibles a este modo de rotura. Además, es catastrófica e insidiosa, y ocurre súbitamente sin aviso.

La rotura por fatiga tiene aspecto frágil aun en metales que son normalmente dúctiles, en el sentido de que no hay deformación plástica importante asociada con la rotura. El proceso ocurre por la iniciación y la propagación de fisuras, y ordinariamente la superficie de fractura es perpendicular a la dirección de una tracción aplicada.

8.7 TENSIONES CÍCLICAS

La tensión aplicada puede ser axial (tensión-compresión), de flexión o bien de naturaleza torsional. En general, son posibles tres modos distintos de tensión fluctuante-tiempo. Uno está representado esquemáticamente por una dependencia regular y sinusoidal del tiempo en la Figura 8.17*a*, en la cual la amplitud es simétrica alrededor de un nivel medio de tensión igual a cero, por ejemplo, alternando desde un valor máximo de la tracción ($\sigma_{máx}$) hasta un valor mínimo del esfuerzo de compresión ($\sigma_{mín}$) de igual magnitud; esto se denomina *ciclo de carga invertida.* Otro tipo, denominado *ciclo de carga repetida*, se ilustra en la Figura 8.17*b*; los máximos y mínimos son asimétricos con respecto al nivel cero de carga. Finalmente, el nivel de tensión puede variar al azar en amplitud y frecuencia, tal como se ilustra en la Figura 8.17*c*.

En la Figura 8.17*b* también se indican varios parámetros utilizados para caracterizar el ciclo de fluctuación de carga. La amplitud de la tensión varía alrededor de un *valor medio* σ_m, definido como el promedio de las tensiones máxima y mínima en cada ciclo, o sea,

$$\sigma_m = \frac{\sigma_{máx} + \sigma_{mín}}{2} \tag{8.11}$$

Además, el *intervalo de tensiones* σ_r es justamente la diferencia entre $\sigma_{máx}$ y $\sigma_{mín}$, a saber,

$$\sigma_r = \sigma_{máx} - \sigma_{mín} \tag{8.12}$$

La *amplitud de la tensión*, σ_a, es por tanto, la mitad de este intervalo de tensiones, o sea

$$\sigma_a = \frac{\sigma_r}{2} = \frac{\sigma_{máx} - \sigma_{mín}}{2} \tag{8.13}$$

Finalmente, el *cociente de tensiones* R es el cociente entre las amplitudes mínima y máxima:

$$R = \frac{\sigma_{mín}}{\sigma_{máx}} \tag{8.14}$$

Por convención, los esfuerzos de tracción son positivos y los de compresión son negativos. Por ejemplo, para el caso de un ciclo con inversión completa de carga, el valor de R es igual a –1.

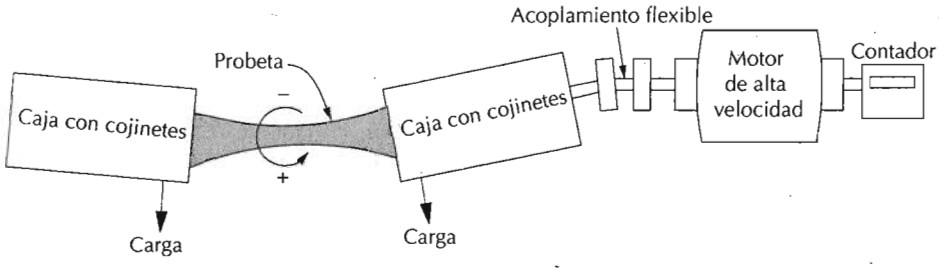


Figura 8.18 Diagrama esquemático de una máquina de ensayos de fatiga por flexión rotativa. (Adaptado de C. A. Keyser, *Materials Science in Engineering* , 4ª edición, Merrill Publishing Company, Columbus, OH, 1986. Reproducido con permiso del editor.)

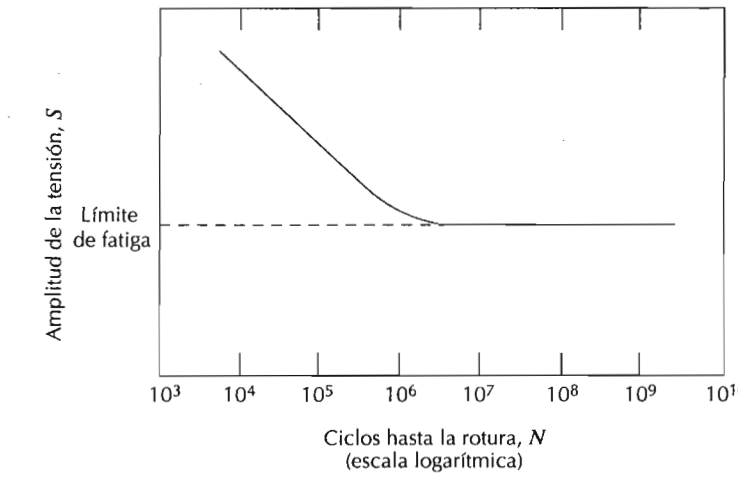
8.8 LA CURVA *S-N*

De la misma manera que otras características mecánicas, las propiedades de fatiga de los materiales pueden ser determinadas a partir de ensayos de simulación en el laboratorio. El equipo de ensayo debe ser diseñado de tal manera que reproduzca hasta donde sea posible las condiciones de servicio (nivel de tensiones, frecuencia, distribución de tensiones, etc.) En la Figura 8.18 se muestra un diagrama esquemático de una máquina de ensayos de flexión rotativa que se utiliza frecuentemente en ensayos de fatiga; las tensiones de tracción y de compresión se originan cuando la probeta es flexionada y girada. Los ensayos también se realizan a menudo utilizando ciclos de carga de tracción-compresión uniaxial.

Una serie de ensayos se empieza sometiendo la probeta a tensiones cíclicas con una amplitud máxima ($\sigma_{máx}$) relativamente grande, normalmente alrededor de dos tercios de la resistencia estática a tracción; se registra el número de ciclos a la rotura. Este procedimiento se repite en otras probetas a amplitudes máximas progresivamente decrecientes. Los resultados se representan en un diagrama de tensión, S, frente al logaritmo del número N de ciclos hasta la rotura para cada una de las probetas. Los valores de S se toman normalmente como amplitudes de la tensión (σ_a, Ecuación 8.13); en algunas ocasiones se utilizan los valores de $\sigma_{máx}$ o de $\sigma_{mín}$.

Se observan dos tipos de curvas *S–N*, los cuales están representados esquemáticamente en las Figuras 8.19. Tal como indican estos diagramas, cuanto mayor es la magnitud de la tensión, menor es el número de ciclos que el material es capaz de aguantar antes de romperse. En algunas aleaciones férreas y en aleaciones de titanio, la curva *S–N* (Figura 8.19*a*) se hace horizontal para valores grandes de N; o sea, existe una tensión límite, denominada **límite de fatiga** (también denominado a veces límite de *resistencia a la fatiga*), por debajo del cual la rotura por fatiga no ocurrirá. Este límite de fatiga representa el mayor valor de la tensión fluctuante que *no* produciría la rotura en un número infinito de ciclos. En muchos aceros, los límites de fatiga están comprendidos entre el 35 y el 60% de la resistencia a la tracción.

Muchas de las aleaciones no férreas (por ejemplo, aluminio, cobre, magnesio) no tienen un límite de fatiga, en el sentido de que la curva *S-N* continúa decreciendo al aumentar N (Figura 8.19*b*). Por consiguiente, la rotura por fatiga ocurrirá independientemente de la magnitud de la tensión máxi-



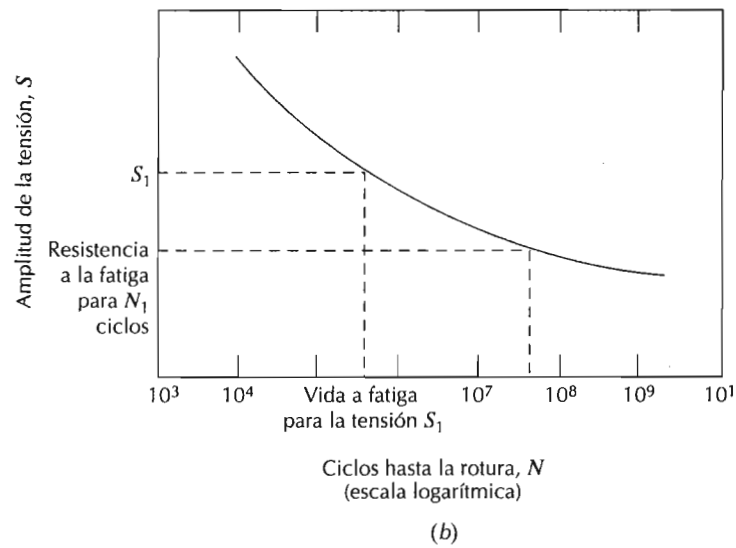


Figura 8.19 Amplitud de la tensión (S) frente al logaritmo del número de ciclos hasta la rotura por fatiga (N) para (*a*) un material que presenta un límite de fatiga, y (*b*) un material que no presenta un límite de fatiga.

ma aplicada. Para estos materiales, la respuesta a fatiga se especifica mediante la **resistencia a la fatiga** que se define como el nivel de tensión que produce la rotura después de un determinado número de ciclos (por ejemplo, 10^7 ciclos). La determinación de la resistencia a la fatiga se muestra en la Figura 8.19*b*.

Otro parámetro importante que caracteriza el comportamiento a fatiga de un material es la **vida a fatiga** N_f. Es el número de ciclos para producir la rotura a un nivel especificado de tensiones tal como está indicado en el diagrama S–N (Figura 8.19*b*).

Desafortunadamente, siempre existe una dispersión considerable en los resultados de fatiga, es decir, una variación en los valores medidos de N para un número de probetas ensayadas con el mismo nivel de tensión. Esto conduce a incertidumbres significativas en el diseño cuando la vida a fatiga y/o

el límite de fatiga son considerados. La dispersión en los resultados es una consecuencia de la sensibilidad de la fatiga a varios parámetros del ensayo y del material que son imposibles de controlar de forma precisa. Estos parámetros incluyen la fabricación de las probetas y la preparación de las superficies, variables metalúrgicas, alineamiento de la probeta en el equipo de ensayos, tensión media y frecuencia del ensayo.

Curvas *S–N* similares a las mostradas en la Figura 8.19 representan curvas que se han obtenido realizando el mejor ajuste de los puntos experimentales. Realmente es desesperanzador comprobar que aproximadamente la mitad de las probetas ensayadas se rompen a niveles de tensión que están cerca del 25% por debajo de la curva (lo cual se determina mediante tratamientos estadísticos).

Varias técnicas estadísticas han sido desarrolladas y se han utilizado para especificar la vida a fatiga y el límite de fatiga en términos de probabilidades. Una manera adecuada de presentar los resultados tratados de esta manera es con una serie de curvas de probabilidad constante, varias de las cuales están representadas en la Figura 8.20. El valor de *P* asociado con cada curva representa la probabilidad de rotura. Por ejemplo, a una tensión de 30000 psi, esperaríamos que un 1% de las probetas se rompan después de 10^6 ciclos y que un 50 % se rompan a alrededor de 2×10^7 ciclos, y así sucesivamente. Debe recordarse que las curvas *S-N* de la literatura representan normalmente valores medios, a menos que se indique lo contrario.

Los comportamientos a fatiga mostrados en las Figuras 8.19*a* y 8.19*b* pueden ser clasificados en dos dominios. Uno está asociado a cargas relativamente grandes que no sólo producen deformaciones elásticas sino también alguna deformación plástica en cada ciclo. Por consiguiente, las vidas a fatiga son relativamente cortas; este dominio se denomina *fatiga de bajo número de ciclos* (oligofatiga) y ocurre cuando la vida a fatiga es inferior a 10^4–10^5 ciclos. Para tensiones inferiores, cuando las deformaciones son prácticamente totalmente elásticas, las vidas son mucho mayores. Esto se denomina *fatiga de alto número de ciclos* ya que se requiere un gran número de ciclos

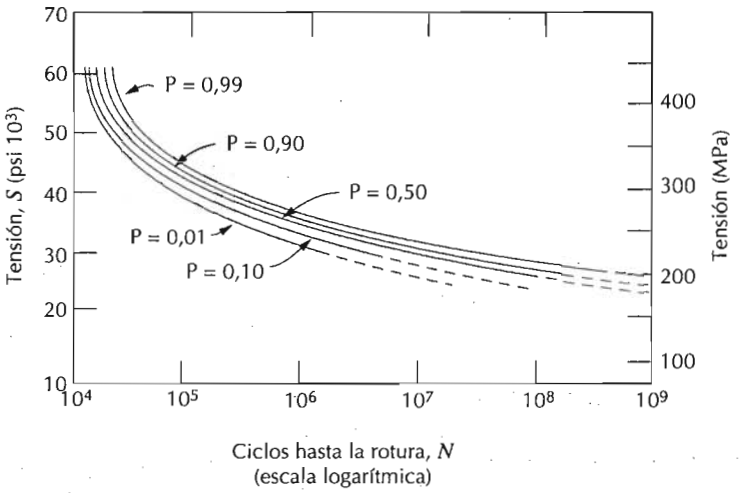


Figura 8.20 Curvas *S-N* de probabilidad de rotura por fatiga de la aleación de aluminio 7075-T6; *P* representa la probabilidad de rotura. (G. M. Sinclair y T. J. Dolan, *Trans. ASME* **75,** 1953, p. 867. Reproducido con permiso de la American Society of Mechanical Engineers.)

para que se produzca la rotura. La fatiga de alto número de ciclos se asocia con vidas a fatiga mayores que aproximadamente 10^4–10^5 ciclos.

8.9 INICIACIÓN Y PROPAGACIÓN DE LA GRIETA

El proceso de rotura por fatiga está caracterizado por tres etapas distintas: (1) iniciación de la grieta, en donde se forma una grieta pequeña en alguna región de alta concentración de tensiones; (2) propagación de la grieta, durante la cual esta grieta avanza de forma gradual en cada ciclo de carga; y (3) la rotura final, la cual ocurre muy rápidamente una vez que la grieta ha alcanzado un tamaño crítico. La vida a fatiga N_f, el número total de ciclos hasta la fractura, puede ser considerada como la suma del número de ciclos para la iniciación de la grieta N_i y para la propagación de la grieta N_p:

$$N_f = N_i + N_p \tag{8.15}$$

La contribución de la etapa final de rotura a la vida a fatiga es insignificante puesto que ocurre muy rápidamente. Las proporciones relativas de N_i y N_p a la vida a fatiga depende del material y de las condiciones de ensayo. A tensiones pequeñas (o sea, en el régimen de alto número de ciclos), una fracción grande de la vida a fatiga es utilizada en la iniciación de la grieta. Al aumentar el nivel de tensión, N_i disminuye y las grietas se forman más rápidamente. Así, en la fatiga oligocíclica (niveles de tensión elevados), la etapa de propagación predomina (o sea, $N_p > N_i$).

Las grietas asociadas con la rotura por fatiga casi siempre se inician (o nuclean) sobre la superficie de un componente en algún punto donde existen concentraciones de tensión. Los lugares de nucleación de la grieta incluyen las rayas superficiales, cantos vivos, ranuras de chaveta, roscas, mellas y otros similares. Además, las cargas cíclicas pueden producir discontinuidades superficiales microscópicas a partir de escalones producidos por deslizamiento de dislocaciones, los cuales pueden actuar como concentradores de la tensión, y por tanto como lugares de nucleación de las grietas.

Una vez que se ha nucleado una grieta, entonces se propaga muy lentamente y, en metales policristalinos, a lo largo de planos cristalográficos de tensión de cizalladura alta; esto se denomina, a veces, *etapa I de la propagación* (Figura 8.21). Esta etapa puede constituir una fracción grande o pequeña de la vida total a fatiga, según el nivel de la tensión y la naturaleza de la probeta; tensiones elevadas y la presencia de entallas favorecen una etapa I de corta duración. En los metales policristalinos, las grietas normalmente se extienden únicamente a través de varios granos durante esta etapa. La superficie de fatiga que se forma en la etapa I de propagación tiene aspecto plano y sin ningún detalle importante.

Eventualmente, empieza una segunda etapa de propagación (*etapa II*), en la cual la velocidad de extensión de la grieta aumenta dramáticamente. Además, en este punto también ocurre un cambio en la dirección de propagación hasta alcanzar una dirección perpendicular a la tensión aplicada (véase Figura 8.21). Durante esta etapa de propagación, el crecimiento de la grieta tiene lugar mediante un proceso repetitivo de enromamiento y agudizamiento de la punta de la grieta, mecanismo ilustrado en la Figura 8.22. Al comienzo del ciclo de tensión (carga cero), la punta de la grieta tiene la forma de una doble entalla afilada (Figura 8.22*a*). A medida que se aplica la

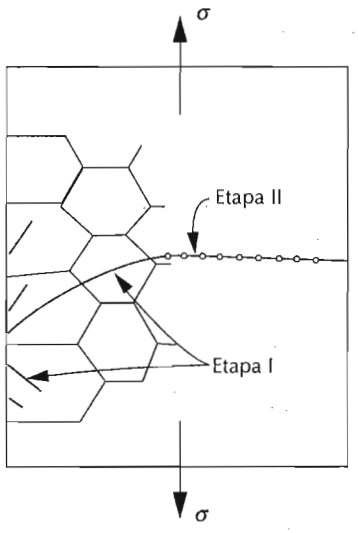


Figura 8.21 Representación esquemática mostrando las etapas I y II de propagación de la grieta en metales policristalinos. (Copyright © ASTM, Reproducido con permiso.)

tensión (Figura 8.22*b*), la deformación se localiza en cada una de las puntas de la entalla a lo largo de planos de deslizamiento que están orientados a 45° con respecto al plano de la grieta. Al mismo tiempo que la grieta aumenta en anchura, el extremo avanza por continua deformación por cizalladura hasta que alcanza una configuración enromada (Figura 8.22*c*). Durante la compresión, las direcciones de deformación de cizalladura en la punta de la grieta son invertidas (Figura 8.22*d*) hasta que, en la culminación del ciclo, se tiene una entalla con dos puntas de grieta (Figura 8.22*e*). De esta manera la punta de la grieta ha avanzado una distancia pequeña durante el transcurso de un ciclo completo. Este proceso se repite en cada ciclo subsiguiente hasta

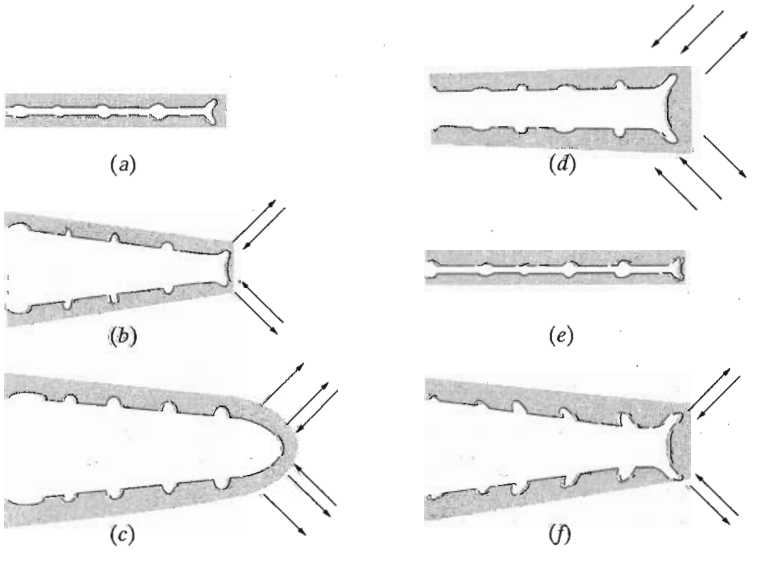


Figura 8.22 Mecanismo de propagación de la grieta de fatiga (etapa II) por enromamiento plástico y aguzamiento de la punta de la grieta: (*a*) carga cero, (*b*) carga de tracción pequeña, (*c*) carga máxima de tracción, (*d*) carga de compresión pequeña, (*e*) carga máxima de compresión, (*f*) carga de tracción pequeña. El eje de tracción es vertical. (Copyright © ASTM. Reproducido con permiso.)

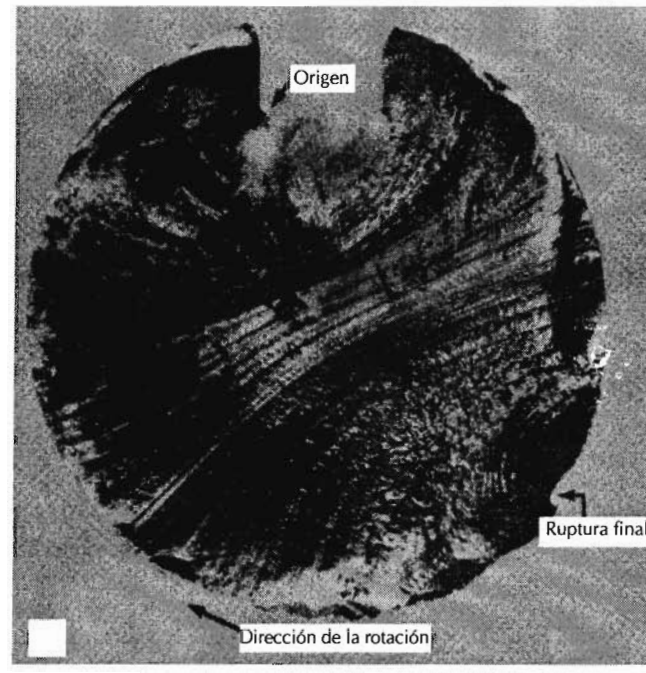


Figura 8.23 Superficie de fractura de un eje de acero que ha experimentado rotura por fatiga. En la fotografía pueden observarse líneas de marcas de playa. (Reproducido con permiso de D. J. Wulpi, *Understanding How Components Fail*, American Society for Metals, Materials Park, OH, 1985.)

que eventualmente se alcanza una dimensión crítica de la grieta, lo cual induce la etapa final de rotura y se produce la rotura catastrófica.

La región de una superficie de fractura que se formó durante la etapa II de propagación puede caracterizarse por dos tipos de marcas denominadas *marcas de playa* y *estrías*. Ambos detalles indican la posición del extremo de la grieta en algún instante de tiempo y tienen el aspecto de crestas concéntricas que se expanden desde los puntos de iniciación de la(s) grieta(s), frecuentemente en forma circular o semicircular. Las marcas de playa (algunas veces también denominadas "marcas de concha de almeja") son de dimensiones macroscópicas (Figura 8.23) y pueden verse a simple vista. Estas marcas se encuentran en componentes que experimentan interrupciones en la propagación durante la etapa II, por ejemplo, una máquina que funciona únicamente durante las horas normales de trabajo. Cada banda de marca de playa representa un período de tiempo en el cual ocurrió la propagación de la grieta.

Las estrías de fatiga son de tamaño microscópico y se observan en el microscopio electrónico (ya sea TEM o SEM). La Figura 8.24 es una fractografía que muestra estos hechos. Se cree que cada estría representa la distancia de avance del frente de grieta durante un ciclo de carga. La anchura de la estría aumenta con el intervalo de la tensión.

En este punto debería notarse que aunque tanto las estrías como las marcas de playa son aspectos de la superficie de fractura que tienen apariencia similar, son sin embargo diferentes, tanto en tamaño como en su origen. Puede haber miles de estrías dentro de una marca de playa.

A menudo la causa de la rotura puede deducirse después de examinar las superficies de rotura. La presencia de marcas de playa y/o estrías sobre una

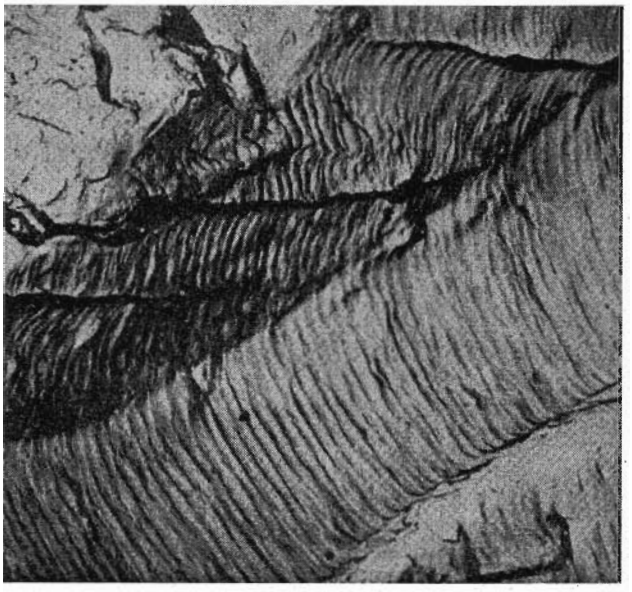


Figura 8.24 Fractografía electrónica de transmisión mostrando las estrías de fatiga en el aluminio. (V. J. Colangelo y F. A. Heiser, *Analysis of Metallurgical Failures*, 2ª edición. Copyright © 1987 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

superficie de fractura confirma que la causa de la rotura fue la fatiga. Sin embargo, la ausencia de ambos tipos de marcas no excluyen que la causa de la rotura sea por fatiga.

Un comentario final con respecto a las superficies de rotura por fatiga: las marcas de playa y estrías no aparecen en aquella región sobre la cual ocurre la rotura rápida. Al contrario, la rotura final puede ser dúctil o frágil; evidencia de la deformación plástica está presente para la rotura dúctil y ausente en el caso de la rotura frágil. Esta región de la superficie de fractura puede observarse en la Figura 8.25.

8.10 VELOCIDAD DE PROPAGACIÓN DE LA GRIETA

A pesar de las medidas que se toman para minimizar la posibilidad de rotura por fatiga, siempre existen grietas y lugares donde pueden nuclearse en los componentes estructurales. Bajo la influencia de tensiones cíclicas, las grietas se forman y se propagan de forma inevitable; si este proceso no es evitado, al final puede conducir a la rotura. La finalidad de la presente discusión es desarrollar un criterio por el cual la vida a fatiga pueda predecirse en base al material y a los parámetros de tensión. Los principios de la mecánica de la fractura (Sección 8.5) se utilizan por cuanto el tratamiento consiste en la determinación de la mayor longitud de grieta que puede ser tolerada sin inducir la rotura. Nótese que este estudio se refiere al dominio de alto número de ciclos, o sea, para vidas a fatiga mayores que 10^4–10^5 ciclos.

Los resultados de los estudios de fatiga han mostrado que la vida de un componente estructural puede relacionarse con la velocidad de crecimiento de la grieta. Durante la etapa II de la propagación, las grietas pueden crecer desde un tamaño apenas detectable al tamaño crítico. Existen técnicas experimentales que se emplean para medir la longitud de la grieta durante la

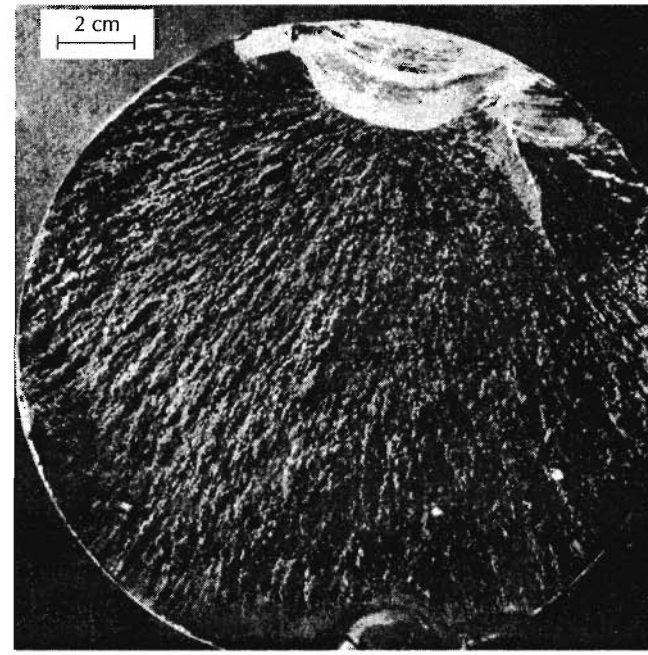


Figura 8.25 Superficie de fractura por fatiga. La grieta se formó en el borde superior. La región lisa también cerca de la parte superior corresponde al área en la cual la grieta se propagó débilmente. La rotura final ocurrió sobre una área que tiene un aspecto gris y una textura fibrosa (la mayor parte del área). Aumento: x 0,5 aproximadamente. (Reproducido con permiso del *Metals Hanbook: Fractography and Atlas of Fractographs*, Vol. 9, octava edición, H. E. Boyer (Editor), American Society for Metals, 1974.)

aplicación de las tensiones cíclicas. Los resultados son registrados y después se representan como la gráfica de la longitud de la grieta a frente al número de ciclos N.[1] Un diagrama típico se muestra en la Figura 8.26, donde se incluyen curvas de datos generados a dos niveles de tensión; la longitud inicial de la grieta a_0 es la misma en ambos ensayos. La velocidad de crecimiento de la grieta da/dN se toma como la pendiente en algún punto de la curva. Es importante resaltar dos resultados: (1) inicialmente, la velocidad de crecimiento es pequeña, pero aumenta al aumentar la longitud de la grieta; y (2) el crecimiento de la grieta es mayor al aumentar la tensión aplicada para una determinada longitud de la grieta (a_1 en la Figura 8.26).

La velocidad de propagación de la grieta es una función no sólo del nivel de tensión y tamaño de la misma sino también de las variables del material. Matemáticamente, esta velocidad puede expresarse en términos del factor de intensidad de tensiones K (desarrollado utilizando mecánica de la fractura en la Sección 8.5) y toma la forma

$$\frac{da}{dN} = A(\Delta K)^m \tag{8.16}$$

Los parámetros A y m son constantes para un determinado material, los cuales dependen también del medio, la frecuencia y el cociente de tensiones

[1] El símbolo N en el contexto de la Sección 8.8 representa el número de ciclos para la rotura; en la presente discusión significa el número de ciclos asociados con una determinada longitud de grieta antes de la rotura.

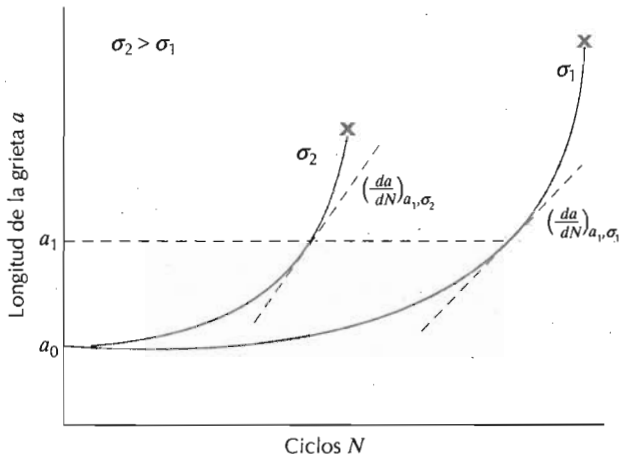


Figura 8.26 Longitud de la grieta en función del número de ciclos a los niveles de tensión σ_1 y σ_2 para estudios de fatiga. La velocidad de crecimiento de la grieta *da/dN* se indica a la longitud de grieta a_1 y para ambos niveles de tensión.

(R en la Ecuación 8.14). El valor de m normalmente está comprendido entre 1 y 6.

Además, ΔK es el intervalo del factor de intensidad de tensiones en la punta de la grieta, o sea,

$$\Delta K = K_{máx} - K_{mín} \tag{8.17a}$$

o bien, a partir de la Ecuación 8.6,

$$\Delta K = Y\Delta\sigma\sqrt{\pi a} = Y(\sigma_{máx} - \sigma_{mín})\sqrt{\pi a} \tag{8.17b}$$

Puesto que el crecimiento de la grieta es nulo o bien despreciable durante la fracción de compresión del ciclo de carga, si $\sigma_{mín}$ es de compresión, entonces $K_{mín}$ y $\sigma_{mín}$ se consideran nulos: o sea, $\Delta K = K_{máx}$ y $\Delta\sigma = \sigma_{máx}$. También nótese que $K_{máx}$ y $K_{mín}$ en la Ecuación 8.17a representan factores de intensidad de tensiones, no tenacidades de fractura K_c ni tampoco tenacidad de fractura en deformaciones planas K_{Ic}.

El comportamiento típico de la velocidad de crecimiento de la grieta se representa en la Figura 8.27 como el logaritmo de la velocidad de crecimiento *da/dN* en función del logaritmo del intervalo del factor de intensidad de tensiones ΔK. La curva resultante tiene forma sigmoidea, la cual puede dividirse en tres regiones distintas, denominadas I, II, y III. En la región I (a niveles de tensión bajos y/o longitudes de grieta pequeñas), las grietas preexistentes no crecerán con las cargas cíclicas. Además, la región III está asociado con un crecimiento acelerado de la grieta, que ocurre antes de la fractura rápida.

La curva es básicamente lineal en la región II, lo cual es consistente con la Ecuación 8.16. Esto puede confirmarse tomando logaritmos a ambos lados de esta expresión, el resultado es

$$\log\left(\frac{da}{dN}\right) = \log\left[A(\Delta K)^m\right] \tag{8.18a}$$

$$\log\left(\frac{da}{dN}\right) = m \log \Delta K + \log A \tag{8.18b}$$

Efectivamente, de acuerdo con la Ecuación 8.18b, un segmento de línea recta se ajusta a los resultados cuando se representa log(*da*/*dN*) frente a log ΔK; la pendiente y la intersección corresponden a los valores de m y log A, repectivamente, los cuales pueden determinarse a partir de los resultados experimentales representados en la Figura 8.27. La Figura 8.28 es uno de estos gráficos para un acero aleado al Ni-Mo-V. La linealidad de los puntos experimentales es notable, los cuales obedecen a la relación de potencias de la Ecuación 8.16. Además, la pendiente proporciona un valor de 3 para m; A es aproximadamente igual a $1{,}8 \times 10^{-14}$, tal como se obtiene por extrapolación a partir de la intersección con *da*/*dN* en pulg./ciclo y ΔK en psi$\sqrt{\text{pulg.}}$.

Una de las metas del análisis de roturas es ser capaz de predecir la vida a fatiga para algunos componentes, conocidas las condiciones de servicio y resultados de ensayos de laboratorio. Podemos ahora desarrollar una expre-

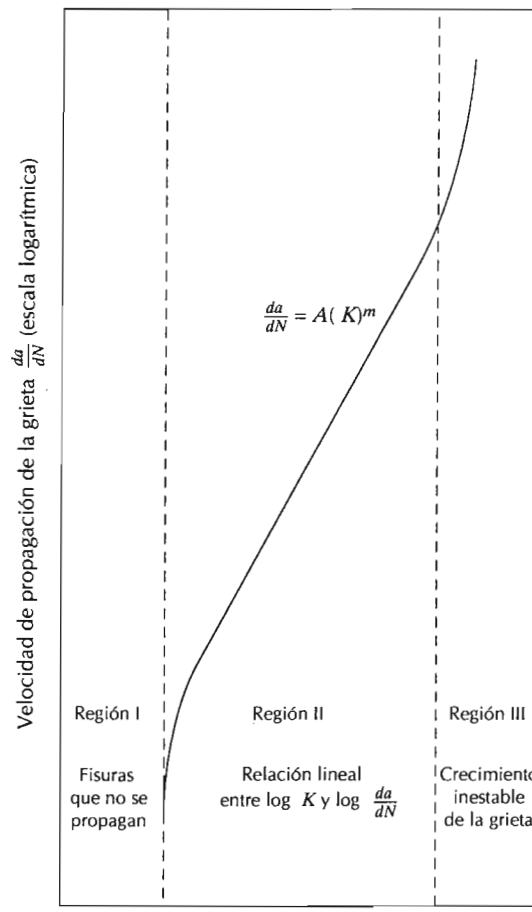


Figura 8.27 Representación esquemática del logaritmo de la velocidad de propagación de la grieta *da*/*dN* en función del logaritmo del intervalo del factor de intensidad de tensiones ΔK. Se indican las tres regiones de comportamiento distinto en cuanto al crecimiento de la grieta. (Reproducido con permiso de ASM International, Metals Park, OH 44073-9989, Clark, W. G., Jr., "How Fatigue Crack Initiation and Growth Properties After Material Selection and Design Criteria", *Metals Engineering Quarterly*, Vol. 14, No. 3, 1974).

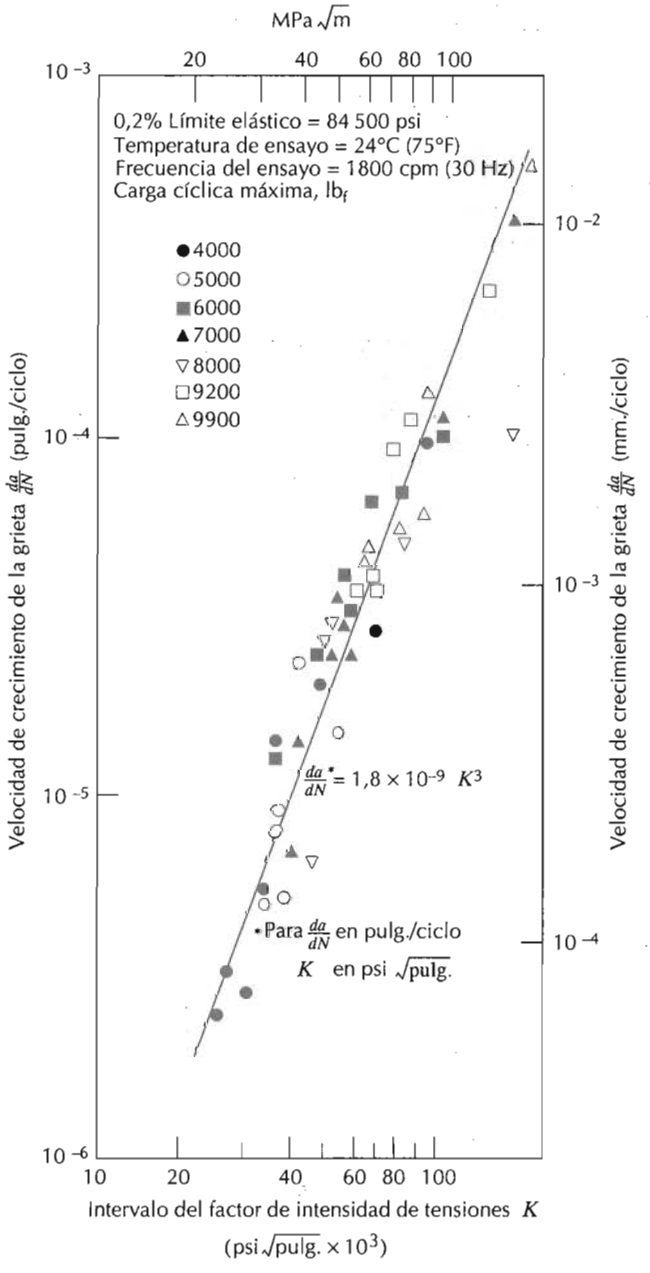


Figura 8.28 Logaritmo de la velocidad de crecimiento de la grieta frente al intervalo del factor de intensidad de tensiones para un acero aleado con Ni-Mo-V. (Reproducido con permiso de la Society for Experimental Mechanics, Inc.)

sión analítica para N_f por integración de la Ecuación 8.16. En primer lugar, reordenamos esta ecuación de manera que

$$dN = \frac{da}{A\,(\Delta K)^m} \tag{8.19}$$

la cual puede integrarse así

$$N_f = \int_0^{N_f} dN = \int_{a_o}^{a_c} \frac{da}{A(\Delta K)^m} \tag{8.20}$$

Los límites de la segunda integral son el tamaño de grieta inicial a_0, el cual puede medirse utilizando una técnica de examen no destructivo, y la longitud crítica de grieta a_c determinada a partir de la medida de la tenacidad de fractura.

La substitución de la expresión para ΔK (Ecuación 8.17b) conduce a

$$N_f = \int_{a_0}^{a_c} \frac{da}{A(Y\Delta\sigma\sqrt{\pi a})^m} = \frac{da}{A\pi^{m/2}(\Delta\sigma)^m} \int_{a_0}^{a_c} \frac{da}{Y^m a^{m/2}} \tag{8.21}$$

Aquí se supone que $\Delta\sigma$ (o bien $\sigma_{máx} - \sigma_{mín}$) es constante; además, en general el factor Y dependerá de la longitud de la grieta a y por tanto no puede sacarse fuera de la integral.

Una precaución: la Ecuación 8.21 presupone la validez de la ecuación 8.16 sobre la vida completa del componente, lo cual puede no ser cierto. Por consiguiente, esta expresión debe tomarse únicamente como una estimación de N_f.

PROBLEMA RESUELTO 8.2

Una lámina grande de acero va a someterse a tensiones cíclicas de tracción-compresión de magnitudes 100 MPa y 50 MPa, respectivamente. Antes del ensayo, se ha determinado que la mayor grieta superficial existente es de 2,0 mm (2×10^{-3} m). Estimar la vida a fatiga de esta chapa si su tenacidad de fractura en deformaciones planas es 25 MPa$\sqrt{\text{m}}$ y los valores de m y A de la Ecuación 8.16 son 3,0 y $1,0 \times 10^{-12}$, respectivamente, para $\Delta\sigma$ en MPa y a en m. Suponga que el parámetro Y es independiente de la longitud de la grieta y que tiene un valor igual a 1,0.

SOLUCIÓN

Primero es necesario calcular la longitud crítica de la grieta, a_c, el límite superior de integración de la Ecuación 8.21. Para este cálculo se utiliza la Ecuación 8.10 suponiendo un nivel de tensión de 100 MPa, puesto que éste es el valor máximo de la tensión. Por consiguiente,

$$a_c = \frac{1}{\pi}\left(\frac{K_{Ic}}{\sigma Y}\right)^2 = \frac{1}{\pi}\left(\frac{25 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}}{(100 \text{ MPa})(1)}\right)^2 = 0{,}02 \text{ m}$$

Ahora resolvemos la Ecuación 8.21 utilizando 0,002 m como límite inferior de integración a_0, como está estipulado en el enunciado. El valor de $\Delta\sigma$ es justamente 100 MPa, la magnitud de la tracción, puesto que $\sigma_{mín}$ es de compresión. Por tanto, integrando,

$$N_f = \frac{1}{A\pi^{m/2}(\Delta\sigma)^m}\int_{a_0}^{a_c}\frac{da}{Y^m a^{m/2}}$$

$$= \frac{1}{A\pi^{3/2}(\Delta\sigma)^3 Y^3}\int_{a_0}^{a_c} a^{3/2}da$$

$$= \frac{1}{A\pi^{3/2}(\Delta\sigma)^3 Y^3}(-2)\,a^{-1/2}\Big|_{a_0}^{a_c}$$

$$= \frac{2}{A\pi^{3/2}(\Delta\sigma)^3 Y^3}\left(\frac{1}{\sqrt{a_0}} - \frac{1}{\sqrt{a_c}}\right)$$

$$= \frac{2}{(1{,}0\times 10^{-12})\,(\pi)^2\,(100)^3\,(1)^3}\left(\frac{1}{\sqrt{0{,}002}} - \frac{1}{\sqrt{0{,}02}}\right)$$

$$= 5{,}49\times 10^6 \text{ ciclos}$$

8.11 FACTORES QUE AFECTAN A LA VIDA A FATIGA

Tal como se mencionó en la Sección 8.8, el comportamiento a fatiga de los materiales de ingeniería es muy sensible a diversas variables. Algunas de éstas son el nivel de la tensión media, el diseño geométrico, efectos superficiales, variables metalúrgicas, así como también el medio. Esta sección está dedicada a discutir estos factores y también a las medidas que pueden tomarse para aumentar la resistencia a fatiga de los componentes estructurales.

8.11.1 Tensión media

La dependencia de la vida a fatiga de la amplitud de la tensión se representa en diagramas *S–N*. Estos resultados se obtienen para un valor constante de σ_m, a menudo para el caso en que la carga se invierte completamente ($\sigma_m = 0$). La tensión media, sin embargo, también afectará la vida a fatiga, y esta influencia se puede representar por un conjunto de curvas *S–N*, cada una medida bajo un σ_m diferente; esto se representa de forma esquemática en la Figura 8.29. Tal como se puede notar, aumentando la tensión media conduce a una disminución de la vida a fatiga.

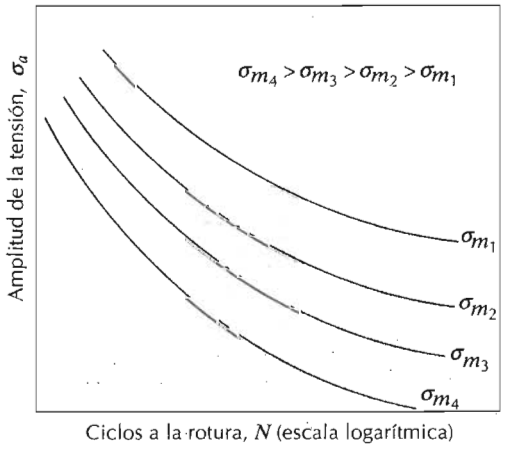


Figura 8.29 Influencia de la tensión media σ_m sobre la curva *S–N* del comportamiento a fatiga.

8.11.2 Efectos superficiales

En muchas situaciones comunes en que se aplican cargas, la tensión máxima en un componente ocurre en la superficie. Por consiguiente, la mayoría de las grietas que producen fractura por fatiga se originan en la superficie, concretamente en concentradores de tensiones. Por tanto, se ha observado que la vida a la fatiga es especialmente sensible a las condiciones y configuración de la superficie del componente. Numerosos factores influyen en la resistencia a la fatiga, el control adecuado de los cuales conducirá a un aumento de la resistencia a la fatiga. Entre estos factores se encuentran los criterios de diseño así como los tratamientos superficiales.

Factores de diseño. El diseño de un componente puede tener una influencia significativa en sus características de fatiga. Cualquier entalla o discontinuidad geométrica puede actuar como un concentrador de tensiones y como lugar donde se puede nuclear la grieta de fatiga; estos detalles del diseño incluyen acanaladuras, orificios, ranuras de chaveta, roscas y otros. Cuanto más aguda es la discontinuidad (o sea, cuanto menor es el radio de curvatura), más severa es la concentración de tensiones. La probabilidad de rotura por fatiga puede ser reducida evitando (cuando es posible) estas irregularidades estructurales, o sea, realizando modificaciones en el diseño, eliminando cambios bruscos en el contorno que conduzcan a cantos vivos, por ejemplo, exigiendo superficies redondeadas con radios de curvatura grandes allí donde haya un cambio en el diámetro de un eje rotatorio (Figura 8.30).

Tratamientos superficiales. Durante las operaciones de mecanizado, se producen inevitablemente pequeñas rayaduras y surcos en la superficie de la pieza por acción de la herramienta de corte. Estas marcas superficiales pueden limitar la vida a fatiga. Se ha observado que mejorando el acabado superficial mediante pulido aumenta significativamente la vida a fatiga.

Uno de los métodos más efectivos de aumentar el rendimiento a fatiga es mediante esfuerzos residuales de compresión dentro de una capa delgada superficial. Por consiguiente, cualquier tensión externa de tracción es parcialmente contrarrestada y reducida en magnitud por el esfuerzo residual de compresión. El efecto neto es que la probabilidad de nucleación de la grieta, y por tanto de rotura por fatiga se reduce.

Los esfuerzos residuales de compresión son comúnmente introducidos en los materiales dúctiles de forma mecánica mediante deformación plástica

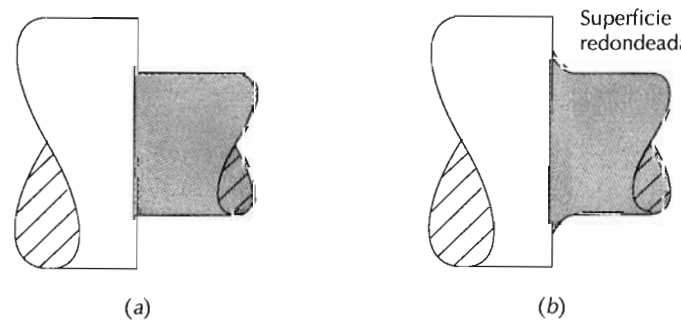


Figura 8.30 Ilustración de cómo el diseño puede reducir la amplificación de la tensión. (*a*) Diseño pobre: canto vivo. (*b*) Diseño correcto: la vida a fatiga aumenta incorporando una unión suave entre ambas superficies en un eje rotatorio en el punto donde hay un cambio en el diámetro.

localizada dentro de una región externa superficial. Comercialmente, esto se realiza mediante un proceso denominado granallado (perdigonado). Partículas pequeñas y duras con diámetros dentro del intervalo de 0,1 a 1,0 mm son proyectadas a altas velocidades sobre la superficie a tratar. La deformación resultante induce tensiones de compresión hasta una profundidad de entre un cuarto y la mitad del diámetro de las partículas.

Endurecimiento superficial. Es una técnica por la cual se aumenta tanto la dureza superficial como la vida a fatiga de los aceros aleados. Esto se lleva a cabo mediante los procesos de carburación, o cementación, y nitruración, en los cuales un componente es expuesto a una atmósfera rica en carbono o en nitrógeno a temperaturas elevadas. Una capa superficial rica en carbono o nitrógeno es introducida por difusión atómica a partir de la fase gaseosa. Esta capa es normalmente de 1 mm de profundidad y es más dura que el material del núcleo. (La influencia del contenido de carbono sobre la dureza para aleaciones Fe-C se muestra en la Figura 10.21*a*.) La mejora en las propiedades de fatiga proviene del aumento de dureza dentro de la capa, así como de las tensiones residuales de compresión que se originan en el proceso de cementación y nitruración. Un capa cementada rica en carbono se puede observar en el engranaje mostrado en la fotografía de la página 95; tiene el aspecto de una capa más obscura dentro del segmento seccionado. El aumento en la dureza de la capa se ve en la fotomicrografía de la Figura 8.31. Las formas de diamante obscuras y alargadas son las huellas de microdureza Knoop. La marca superior, la cual está dentro de la capa cementada, es menor que la correspondiente en la zona del núcleo.

8.12 INFLUENCIA DEL MEDIO

El medio puede afectar el comportamiento a fatiga de los materiales. Se comentan brevemente los dos tipos de fatiga asistida por el medio: fatiga térmica y fatiga con corrosión.

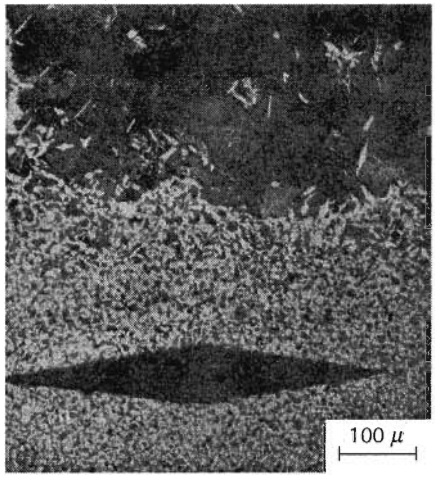


Figura 8.31 Fotomicrografía mostrando tanto el núcleo (parte inferior) y la zona cementada exterior (región superior) en el caso de un acero cementado. La zona cementada es más dura tal como lo atestigua el tamaño de la huella de microdureza. (R. W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, 3ª edición, Fig. 9.6, p. 329. Copyright © 1989 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

La **fatiga térmica** se induce normalmente a temperaturas elevadas debido a tensiones térmicas fluctuantes; no es necesario que estén presentes tensiones mecánicas de origen externo. La causa de estas tensiones térmicas es la restricción a la dilatación y/o contracción que normalmente ocurren en piezas estructurales sometidas a variaciones de temperatura. La magnitud de la tensión térmica resultante debido a un cambio de temperatura ΔT depende del coeficiente de dilatación térmica α_l y del módulo de elasticidad E, de acuerdo con la siguiente expresión

$$\sigma = \alpha_l E \Delta T \tag{8.22}$$

(Los temas de dilatación térmica y de tensiones térmicas se exponen en las Secciónes 20.3 y 20.5). Obviamente, las tensiones térmicas no se producen si no existen restricciones mecánicas. Por tanto, una manera obvia de prevenir este tipo de fatiga es eliminar, o por lo menos reducir, la fuente de restricciones, permitiendo así que los cambios dimensionales producidos por la variación de la temperatura ocurran sin impedimentos, o bien eligiendo materiales con propiedades físicas apropiadas.

La rotura que ocurre por la acción simultánea de una tensión cíclica y el ataque químico se denomina **fatiga con corrosión**. Los medios corrosivos tienen una influencia negativa y reducen la vida a fatiga. Incluso el medio de la atmósfera normal afecta el comportamiento a fatiga de algunos materiales. Pequeñas picaduras pueden formarse como resultado de reacciones químicas entre el medio y el material, lo cual sirve como puntos de concentración de tensiones, y por tanto como lugares de nucleación. Además, la velocidad de propagación aumenta como resultado de la presencia del medio corrosivo. La naturaleza de los ciclos de carga influirán en el comportamiento a fatiga; por ejemplo, la reducción de la frecuencia de aplicación de la carga conduce a períodos largos de tiempo durante los cuales la grieta abierta está en contacto con el medio, y el efecto resultante es una reducción en la vida a fatiga.

Existen varios métodos para prevenir la fatiga con corrosión. Por un lado, se pueden tomar medidas para reducir la velocidad de corrosión por medio de algunas de las técnicas discutidas en el Capítulo 18, por ejemplo, aplicando a las superficies revestimientos protectores, seleccionando materiales más resistente a la corrosión y reduciendo la corrosividad del medio. Por otro lado, puede ser aconsejable tomar acciones para minimizar las probabilidades de rotura por fatiga, tal como se esbozó antes, por ejemplo, reduciendo el nivel de tensión aplicada e imponiendo tensiones residuales de compresión sobre la superficie de la pieza.

FLUENCIA EN CALIENTE

Los materiales son a menudo expuestos en servicio a temperaturas elevadas y a tensiones mecánicas estáticas (por ejemplo, rotores en turbinas de gases y en generadores de vapor que experimentan fuerzas centrífugas, y en tuberías de vapor de alta presión). En estas circunstancias, la deformación se denomina **fluencia en caliente**, la cual se define como la deformación permanente y dependiente del tiempo de los materiales cuando son sometidos a una tensión constante; normalmente es un fenómeno no deseable que a menudo es el fac-

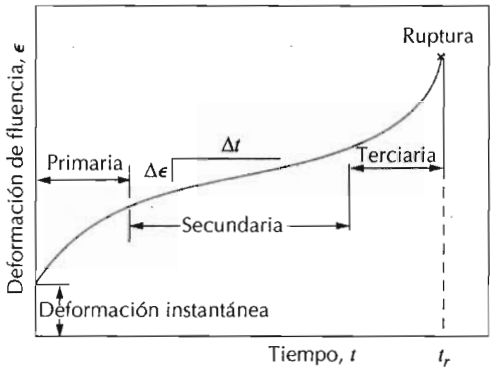


Figura 8.32 Curva típica de fluencia mostrando la deformación en función del tiempo a tensión constante y a elevada temperatura. La velocidad mínima de fluencia $\Delta\epsilon/\Delta t$ es la pendiente del segmento lineal en la región secundaria. El tiempo a la ruptura t_r es el tiempo total a la ruptura.

tor que limita el tiempo en servicio de una pieza. Se produce en todo tipo de materiales; en los metales es importante solamente a temperaturas superiores a 0,4 T_m (T_m= temperatura absoluta de fusión). Los polímeros amorfos, los cuales incluyen los plásticos y las gomas, son especialmente sensibles a la deformación por fluencia en caliente, tal como se discute en la Sección 16.6.

8.13 COMPORTAMIENTO BAJO FLUENCIA EN CALIENTE

Un ensayo típico de fluencia en caliente consiste en someter una probeta a una carga constante mientras es mantenida a una temperatura constante; se mide la deformación y se representa gráficamente en función del tiempo. La mayoría de los ensayos se realizan a carga constante, lo cual suministra información de naturaleza técnica; ensayos a tensión constante se llevan a cabo para obtener un mejor conocimiento de los mecanismos de fluencia en caliente.

En la Figura 8.32 se esquematiza el comportamiento típico de los metales bajo fluencia en caliente a carga constante. Al aplicar la carga se produce una deformación instantánea, tal como se indica en la figura, la cual es principalmente elástica. La curva resultante de fluencia en caliente presenta tres regiones distintas, cada una de las cuales tiene sus propias características. La *fluencia primaria o transitoria* ocurre en primer lugar, y se caracteriza por una velocidad de fluencia decreciente, es decir, la pendiente de la curva disminuye con el tiempo. Esto sugiere que el material está experimentando un aumento en su resistencia a la fluencia, o sea, endurecimiento por deformación (Sección 7.10), ya que la deformación se hace más difícil a medida que el material es deformado. En la *fluencia secundaria*, algunas veces denominada *fluencia estacionaria*, la velocidad es constante; o sea, la gráfica se hace lineal. A menudo este estadio es el de más larga duración. El hecho de que la velocidad de fluencia sea constante se explica sobre la base de un balance entre dos procesos que compiten, como son el endurecimiento por deformación y la restauración. Por este último proceso (Sección 7.11), el material se hace más blando y retiene su capacidad para experimentar deformación. Finalmente, en la *fluencia terciaria*, se produce una aceleración de la velocidad de fluencia y la rotura final. Este tipo de rotura se denomina frecuentemente *ruptura* y se produce debido a cambios microestructurales y/o a cambios me-

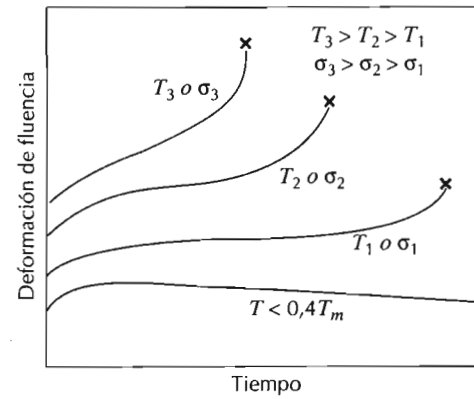


Figura 8.33 Influencia de la tensión σ y de la temperatura T sobre el comportamiento a fluencia.

talúrgicos; por ejemplo, la separación de los bordes de grano y la formación de fisuras internas, cavidades y huecos. También, en el caso de fuerzas de tracción, se puede formar una estricción en algún punto de la zona de deformación. Todo ello resulta en una reducción del área de la sección recta efectiva y en un aumento de la velocidad de deformación.

En el caso de los metales, la mayoría de los ensayos de fluencia se realizan a tracción uniaxial utilizando probetas con la misma geometría que en el ensayo de tracción (Figura 6.2). Por otro lado, en el caso de los materiales frágiles es más apropiado realizar ensayos con probetas de compresión; con éstas se puede medir mejor las propiedades intrínsecas de fluencia ya que no hay amplificaciones de la tensión y tampoco propagación de grietas tal como ocurre en probetas de tracción. Las probetas de compresión son normalmente cilindros rectos o bien paralelepípedos con cocientes longitud-diámetro entre 2 y 4. En la mayoría de los materiales las propiedades de fluencia son independientes de la dirección de la aplicación de la carga.

Probablemente el parámetro más importante de un ensayo de fluencia en caliente sea la pendiente de la porción de fluencia secundaria ($\Delta\epsilon/\Delta t$ en la Figura 8.32); lo cual a menudo se denomina *velocidad mínima de fluencia* o *velocidad de fluencia estacionaria* $\dot{\epsilon}_s$. Este es el parámetro de diseño utilizado en ingeniería para aplicaciones de vida larga, tales como un componente de una central nuclear que está proyectada para funcionar durante varias décadas, es decir, cuando la rotura o una deformación excesiva no son tolerables. Por otro lado, para situaciones de fluencia de vida corta, por ejemplo, álabes de turbina de un avión militar y toberas de propulsores de cohetes), el *tiempo a la ruptura* t_r es la consideración dominante de diseño; esto también está indicado en la Figura 8.32. Desde luego, para su determinación, los ensayos de fluencia deben ser realizados hasta la fractura. Estos ensayos se denominan ensayos de *ruptura por fluencia.* Por consiguiente, un conocimiento de estas características de un material permite al ingeniero de diseño determinar su conveniencia para una aplicación específica.

8.14 INFLUENCIA DE LA TENSIÓN Y DE LA TEMPERATURA

Tanto la temperatura como el nivel de la tensión aplicada influyen en las características del comportamiento bajo fluencia en caliente (Figura 8.33). A

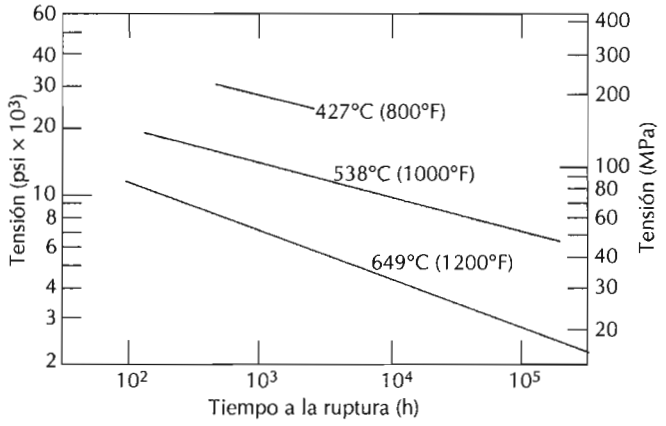


Figura 8.34 Logaritmo de la tensión frente al logaritmo del tiempo a la ruptura para una aleación de níquel con bajo contenido de carbono a tres temperaturas. (*Metals Handbook: Properties and Selection: Stainless Steels, Tool Materials and Special-Purpose Metals*, Vol. 3, novena edición, D. Benjamin, Senior Editor, American Society for Metals, 1980, p. 130.)

temperaturas sustancialmente inferiores a 0,4 T_m, y después de la deformación inicial, la deformación es virtualmente independiente del tiempo. Al aumentar la tensión o la temperatura, se observa lo siguiente: (1) la deformación instantánea en el momento de aplicación de la carga aumenta; (2) la velocidad de fluencia estacionaria aumenta; y (3) el tiempo a la ruptura disminuye.

Los resultados de los ensayos de ruptura por fluencia son generalmente presentados como el logaritmo de la tensión frente al logaritmo del tiempo a la rotura. La Figura 8.34 es un gráfico de este tipo para una aleación de níquel en el cual puede verse que existe una relación lineal para cada temperatura. Para algunas aleaciones y sobre intervalos considerables de la tensión, se observan desviaciones de la linealidad.

Se han desarrollado relaciones empíricas en las cuales la velocidad de fluencia secundaria se relaciona con la temperatura y la tensión. Su dependencia de la tensión puede escribirse como

$$\dot{\epsilon}_s = K_1 \sigma^n \tag{8.23}$$

donde K_1 y n son constantes que dependen del material. Un gráfico del logaritmo de $\dot{\epsilon}_s$ frente al logaritmo de σ es una línea recta de pendiente igual a n; esto se muestra en la Figura 8.35 para una aleación de níquel para tres temperaturas. Una línea recta representa el comportamiento a cada temperatura.

Ahora bien, cuando la influencia de la temperatura es incluida,

$$\epsilon_s = K_2 \sigma^n \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right) \tag{8.24}$$

donde K_2 y Q_c son constantes; Q_c se denomina energía de activación para la fluencia.

Se han propuesto distintos mecanismos teóricos para explicar el comportamiento de varios materiales; estos mecanismos incluyen: difusión de va-

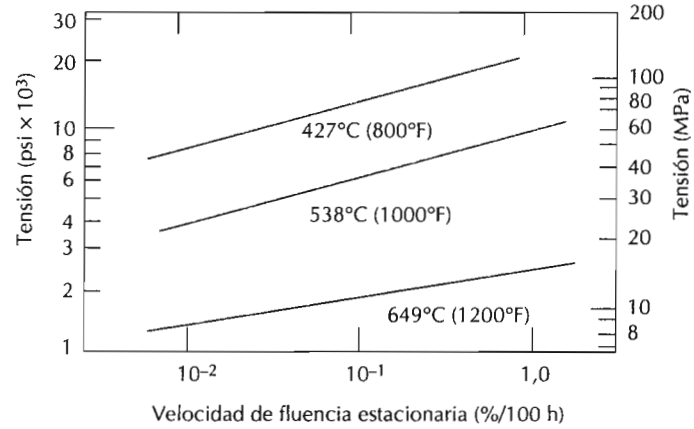


Figura 8.35 Logaritmo de la tensión frente al logaritmo de la velocidad de fluencia estacionaria para una aleación de níquel con bajo contenido de carbono a tres temperaturas. (*Metals Hand book: Properties and Selection: Stainless Steels, Tool Materials and Special-Purpose Metals*, Vol. 3, novena edición, D. Benjamin, Senior Editor, American Society for Metals, 1980, p. 131.)

cantes asistida por la tensión, difusión a lo largo de los bordes de grano, movimiento de dislocaciones y deslizamiento de los bordes de grano. Cada uno conduce a un valor distinto del exponente n de la Ecuación 8.23. Ha sido posible aclarar el mecanismo de fluencia para un determinado material comparando el valor experimental de n con los valores predichos por los varios mecanismos. Además, se han realizado correlaciones entre la energía de activación para la fluencia (Q_c) y la energía de activación para la difusión (Q_d, Ecuación 5.8).

Los resultados de fluencia de este tipo correspondientes a algunos sistemas bien estudiados se representan gráficamente en la forma de diagramas tensión-temperatura, los cuales se denominan *mapas de mecanismos de deformación*. Estos mapas indican los regímenes de tensión-temperatura (o sea, áreas) en los cuales operan los varios mecanismos. Los contornos de velocidad de deformación constante también están incluidos. Así, para una determinada situación de fluencia, si conocemos el mapa de los mecanismos de deformación y cualesquiera de dos de los tres parámetros —temperatura, nivel de tensión y velocidad de deformación— el tercer parámetro puede ser determinado.

8.15 MÉTODOS DE EXTRAPOLACIÓN DE LOS RESULTADOS

A menudo la información necesaria sobre la fluencia de los materiales no se puede obtener de manera práctica mediante ensayos de laboratorio. Esto es especialmente cierto para exposiciones prolongadas (del orden de años). Una solución a este problema sería realizar ensayos de fluencia a temperaturas en exceso a las requeridas, durante períodos de tiempo más cortos, y a un nivel de tensión comparable, para luego realizar una extrapolación adecuada de los datos obtenidos a las condiciones de servicio. Un procedimiento de extrapolación emplea el parámetro de Larson-Miller, definido como

$$T(C + \log t_r) \tag{8.25}$$

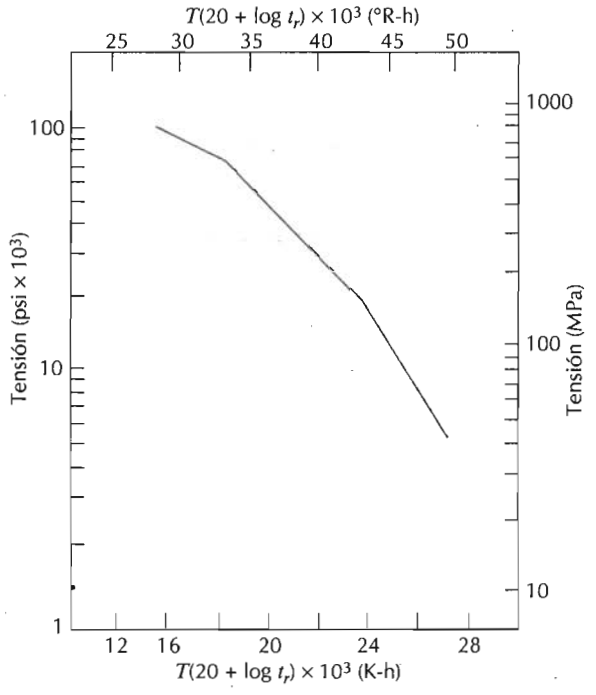


Figura 8.36 Logaritmo de la tensión frente al parámetro de Larson-Miller para la aleación S-590 de base hierro. (F. R. Larson y J. Miller, Trans. ASME, 74, 765 (1952). Reproducido con permiso de ASME.)

donde C es una constante (usualmente del orden de 20), con T en grados Kelvin y el tiempo a la ruptura t_r en horas. El tiempo a la ruptura para un determinado material medido a un nivel determinado de la tensión variará con la temperatura de tal manera que el parámetro permanezca constante. O bien, los resultados pueden representarse gráficamente como el logaritmo de la tensión frente al parámetro de Larson-Miller, tal como se muestra en la Figura 8.36. La utilización de esta técnica se muestra en el problema resuelto siguiente.

PROBLEMA RESUELTO 8.3

Utilizando los resultados de Larson-Miller para el hierro S-590 mostrados en la Figura 8.36, predecir el tiempo a la rotura de un componentes que es sometido a una tensión de 140 MPa a 800°C (1073°K).

SOLUCIÓN

A partir de la Figura 8.36, a 140 MPa el valor del parámetro de Larson Miller es $24,0 \times 10^3$, para T en K y t_r en h; por tanto,

$$24,0 \times 10^3 = T(20 + \log t_r)$$

$$= 1073(20 + \log t_r)$$

y despejando el tiempo

$$22,37 = 20 + \log t_r$$

$$t_r = 233 \text{ h } (9,7 \text{ días})$$

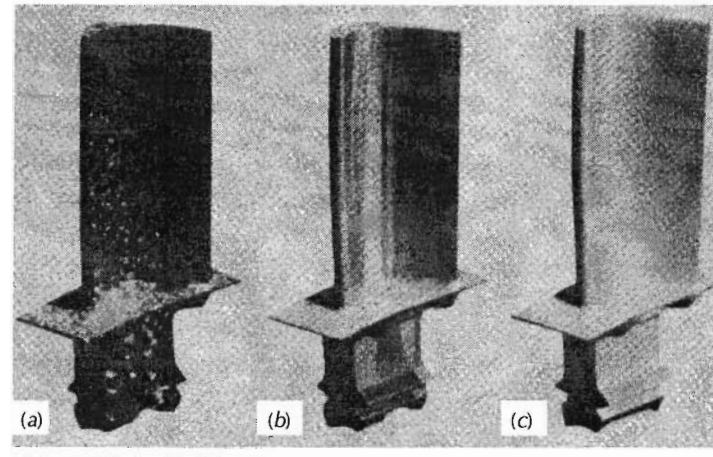


Figura 8.37 (*a*) Álabe policristalino producidos mediante una técnica convencional de moldeo. La resistencia a la fluencia a alta temperatura fue mejorada como resultado de una estructura de granos columnares orientados (*b*) producidos por una técnica sofisticada de solidificación unidireccional. La resistencia a la fluencia mejora aún más cuando se utilizan álabes monocristalinos (*c*). (Cortesía de Pratt & Whitney.)

8.16 ALEACIONES PARA UTILIZACIÓN A TEMPERATURAS ELEVADAS

Existen varios factores que afectan a las características de la fluencia de los metales. Entre éstos cabe citar la temperatura de fusión, el módulo elástico y el tamaño del grano. En general, cuanto mayores sean la temperatura de fusión, el módulo de elasticidad y el tamaño del grano, mejor es la resistencia a la fluencia de un material. Los aceros inoxidables (Sección 12.5), los metales refractarios (Sección 12.11) y las superaleaciones (Sección 12.12) son especialmente resistentes a la fluencia y son utilizados en aplicaciones a temperaturas elevadas. La gran resistencia a la fluencia de las superaleaciones de níquel y cobalto se produce por aleación por disolución sólida, y también mediante la adición de una fase dispersa, la cual es virtualmente insoluble en la matriz. También se utilizan técnicas avanzadas de procesado; una de éstas técnicas es la solidificación direccional, la cual produce componentes con granos muy alargados o bien monocristales (Figura 8.37). Otra es la solidificación unidireccional controlada de aleaciones que tienen composiciones especialmente diseñadas para las cuales se forman materiales compuestos con dos fases.

RESUMEN

La fractura es una forma de rotura que ocurre para cargas estáticas aplicadas y a temperaturas relativamente bajas. Las fracturas pueden ser dúctiles o frágiles; ambos tipos de fractura implican la formación y propagación de grietas. En el caso de la fractura dúctil, existe evidencia de amplia deformación plástica en la superficie de fractura. A tracción, los metales muy dúctiles forman una estricción hasta formar un punto en el momento de la fractura; cuando la ductilidad es moderada se forman superficies de fractura copa-cono que encajan una en la otra. Microscópicamente, se producen hoyuelos (esféricos y parabólicos). Las grietas en los materiales dúctiles se dice que son estables (o sea, resisten la extensión si no se aumenta la tensión);

puesto que la fractura no es catastrófica, este tipo de fractura siempre es preferible.

En materiales frágiles, las grietas son inestables, y la superficie de fractura es relativamente plana y perpendicular a la dirección de la carga aplicada. Se pueden encontrar marcas en forma de V invertida y surcos, los cuales indican la dirección de propagación de la grieta. Las fracturas en los materiales frágiles policristalinos pueden ser transgranulares (a través de los granos) e intergranulares (entre granos).

El estudio de la mecánica de la fractura proporciona un mejor conocimiento del proceso de fractura y permite diseñar estructuras con una probabilidad de fallo mínima. La discrepancia entre la resistencia a la fractura experimental y la teórica de los materiales frágiles se explica por la existencia de pequeños defectos que son capaces de amplificar una tensión aplicada en su vecindad, resultando la formación de una grieta. La concentración de la tensión es mayor en grietas largas con un radio de curvatura pequeño en su punta. La fractura tiene lugar cuando se excede la resistencia teórica en la punta de una de estas grietas. La consideración de la energía elástica y de la energía de formación de las superficies condujo a Griffith a desarrollar una expresión para la tensión crítica para la propagación de la grieta en materiales frágiles; este parámetro es una función del módulo de elasticidad, la energía superficial específica y la longitud de la grieta.

Las distribuciones de la tensión en frente de una grieta que avanza puede expresarse en términos de la posición (en términos de coordenadas radiales y angulares) así como del factor de intensidad de tensiones. El valor crítico del factor de intensidad de tensiones (o sea, aquel para el cual ocurre la fractura) se denomina tenacidad de fractura, la cual está relacionada con el nivel de la tensión, la longitud de la grieta y con un factor geométrico. La tenacidad de fractura de un material es una indicación de su resistencia a la fractura frágil cuando existe una grieta. Este parámetro depende del espesor de la probeta, y, para probetas relativamente gruesas (o sea, condiciones de deformación plana), se denomina tenacidad de fractura en deformación plana. La tenacidad de la fractura es el parámetro que se menciona normalmente para propósitos de diseño; su valor es relativamente grande para materiales dúctiles (y pequeño para frágiles), y es una función de la microestructura, velocidad de deformación y de la temperatura. Con respecto al diseño para evitar la posibilidad de fractura, debe considerarse el material (la tenacidad de fractura), el nivel de tensiones y el límite de detección de los defectos.

Cualitativamente, el comportamiento de los materiales a la fractura puede ser determinado utilizando las técnicas de ensayo de impacto de Charpy y de Izod; la energía absorbida en el impacto (tenacidad a la entalla) se mide para probetas en las cuales se ha mecanizado una entalla en forma de V. En base a la dependencia de la temperatura de la energía de impacto (o aspecto de la superficie de fractura),es posible determinar si el material experimentará la transición dúctil-frágil y el intervalo de temperaturas en el cual ocurrirá. Las aleaciones metálicas con estructuras cristalinas BCC y HC experimentan esta transición, y, para aplicaciones estructurales, deben ser utilizados a temperaturas superiores a este intervalo de temperaturas.

La fatiga es un tipo de fractura que conduce a la rotura catastrófica cuando se aplican cargas fluctuantes con el tiempo. Los resultados se presentan en un diagrama de tensión frente al logaritmo del número de ciclos a la rotura. Para muchos materiales, el número de ciclos a la rotura aumenta al dis-

minuir la tensión aplicada. La resistencia a la fatiga representa la tensión de rotura para un determinado número de ciclos. En algunos aceros y aleaciones de titanio, la tensión cesa de disminuir con el número de ciclos y alcanza un nivel constante independiente del número de ciclos; el límite de fatiga es la magnitud de este nivel constante de la tensión, por debajo del cual no ocurre fatiga aun cuando se imponga un número infinito de ciclos. Otra propiedad de fatiga es la vida a fatiga, la cual, para una tensión específica, es el número de ciclos hasta la rotura.

Como resultado de la importante dispersión de los resultados de fatiga, se realizan análisis estadísticos que conducen a la especificación de la vida a fatiga y del límite de fatiga en términos de probabilidades.

Los procesos de iniciación y propagación de las grietas también fueron estudiados. Las grietas normalmente se nuclean en la superficie de un componente en algún punto de concentración de tensiones. La propagación ocurre en dos etapas, las cuales están caracterizadas por la dirección de la propagación y su velocidad. El mecanismo de la etapa II corresponde a un proceso repetitivo de enromamiento y agudización en la punta de la grieta.

Dos detalles característicos de las superficies de fractura son las marcas de playa y las estrías. Las marcas de playa se forman en componentes que experimentan interrupciones de la tensión aplicada; normalmente pueden ser observadas a simple vista. Las estrías de fatiga son de dimensiones microscópicas, y cada una de ellas representa la distancia que avanza la grieta en un ciclo de carga.

Una expresión analítica para la velocidad de propagación fue propuesta en términos del intervalo del factor de intensidad de tensiones en la punta de la grieta. La integración de esta expresión proporciona una ecuación por medio de la cual se puede estimar la vida a fatiga.

Las medidas que pueden tomarse para extender la vida a fatiga son: (1) reducir la tensión media, (2) eliminar las discontinuidades superficiales agudas, (3) mejorar el acabado superficial mediante pulido, (4) imponer tensiones residuales de compresión por granallado y (5) endurecimiento superficial utilizando un proceso de nitruración o cementación.

El comportamiento a fatiga de los materiales puede ser afectado por el medio. Las tensiones térmicas pueden inducirse en componentes que son expuestos a fluctuaciones térmicas a temperaturas elevadas y cuando la dilatación/contracción térmica está impedida; la fatiga en estas condiciones se denomina fatiga térmica. La presencia de un medio químicamente activo puede conducir a una reducción en la vida a fatiga por fatiga con corrosión; se forman picaduras que pueden nuclear la grieta sobre la superficie del componente como resultado de reacciones químicas.

La deformación plástica dependiente del tiempo de los materiales sometidos a una carga (o tensión) constante y a temperaturas mayores que aproximadamente $0{,}4T_m$ se denomina fluencia en caliente. Una curva típica de fluencia (deformación frente a tiempo) normalmente presenta tres regiones. Para la fluencia transitoria (o primaria), la velocidad (pendiente) disminuye con el tiempo. La gráfica se hace lineal (o sea, velocidad de deformación constante) en la región estacionaria (o bien secundaria). Finalmente, la deformación se acelera en la fluencia terciaria, justo antes del fallo (o ruptura) del material. Los parámetros importantes de diseño que pueden extraerse de esta curva son la velociad de fluencia estacionaria (pendiente de la región lineal) y el tiempo a la ruptura.

Tanto la temperatura como el nivel de tensiones influyen en el comportamiento a la fluencia en caliente. El aumento de cualesquiera de estos parámetros produce los efectos siguientes: (1) aumento de la deformación instantánea inicial, (2) aumento de la velocidad de fluencia estacionaria, y (3) disminución del tiempo a la ruptura. Se han presentado expresiones analíticas que relacionan $\dot{\epsilon}_s$ a la tensión y a la temperatura. Los mecanismos de fluencia en caliente pueden ser estudiados sobre la base del valor del exponente de la tensión en la velocidad de fluencia estacionaria y los valores de la energía de activación para la fluencia.

La extrapolación de los resultados de los ensayos de fluencia a temperaturas más bajas y tiempos más largos es posible utilizando el parámetro de Larson-Miller.

Las aleaciones metálicas que son especialmente resistentes a la fluencia en caliente tienen módulos de elasticidad y temperaturas de fusión elevados. Dentro de este tipo de aleaciones se encuentran las superaleaciones, los aceros inoxidables, y los metales refractarios. Varias técnicas de procesado se emplean para aumentar las propiedades de estos materiales.

TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES

Concentrador de tensiones
Deformación plana
Endurecimiento superficial
Energía de impacto
Ensayo de Charpy
Ensayo Izod
Factor de intensidad de tensiones
Fatiga con corrosión
Fatiga térmica
Fluencia en caliente
Fractura frágil
Fractura dúctil
Fractura intergranular
Fractura transgranular
Límite de fatiga
Mecánica de la fractura
Resistencia a la fatiga
Tenacidad de fractura
Tenacidad de fractura en deformación plana
Transición dúctil-frágil
Vida a fatiga

BIBLIOGRAFÍA

BOYER, H. E. (Editor), *Atlas of Creep and Stress–Rupture Curves*, ASM International, Materials Park, OH, 1988.

BOYER, H. E. (Editor), *Atlas of Fatigue Curves*, ASM International, Materials Park, OH, 1986.

COLANGELO, V. J. and F. A. HEISER, *Analysis of Metallurgical Failures*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1987.

COLLINS, J. A., *Failure of Materials in Mechanical Desing*, John Wiley & Sons, New York, 1981.

COURTNEY, T. H., *Mechanical Behavior of Materials*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1990.

DIETER, G. E., *Mechanical Metallurgy*, 3rd edition, McGraw-Hill Book Co., New York, 1986.

HERTZBERG, R. W., *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York, 1989.

Metals Handbook, 9th edition, Vol. 11, *Failure Analysis And Prevention*, ASM International, Metals Park, OH, 1986.

Metals Handbook, 9th edition, Vol. 12, *Fractography*, ASM International, Metals Park, OH, 1987.

TETELMAN, A. S. and A. J. MCEVILY, *Fracture of Structural Materials*, John Wiley & Sons, New York, 1967.

WULPI, D. J., *Understanding How Components Fail*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1985.

PROBLEMAS Y CUESTIONES

8.1 Cite las tres principales causas del fallo mecánico.

8.2 Estimar las resistencias cohesivas teóricas de los materiales cerámicos listados en la Tabla 13.4.

8.3 ¿Cuál es la magnitud de la tensión máxima que existe en la punta de una grieta interna que tiene un radio de curvatura de $1{,}9 \times 10^{-4}$ mm ($7{,}5 \times 10^{-6}$pulg.) y una longitud de $3{,}8 \times 10^{-2}$ mm ($1{,}5 \times 10^{-3}$ pulg.) cuando se aplica una tracción de 140 MPa (20 000 psi)?

8.4 Estimar la resistencia teórica a la fractura de un material frágil si se sabe que la rotura ocurre debido a la propagación de una grieta superficial de forma elíptica de longitud 0,5 mm (0,02 pulg.) que tiene un radio de curvatura en su punta igual de 5×10^{-3} mm (2×10^{-4} pulg.) cuando se aplica un tensión de 1035 MPa (150000 psi).

8.5 Una probeta de un material cerámico que tiene un módulo de elasticidad de 25×10^4 MPa ($36{,}3 \times 10^6$ psi) es sometida a tracción con una tensión de 750 MPa (109000 psi). ¿Se romperá la probeta si "su defecto más grave" es una grieta interna que tiene una longitud de 0,20 mm ($7{,}87 \times 10^{-3}$pulg.) y un radio de curvatura en la punta de 0,0001 mm ($3{,}94 \times 10^{-5}$ pulg.)? ¿Por qué?

8.6 Si la energía superficial específica del óxido de aluminio es 0,90 J/m^2, usando los datos contenidos en la Tabla 13.4, calcular la tensión crítica requerida para la propagación de una grieta interna de longitud igual a 0,40 mm.

8.7 Un componente de MgO no debe romperse cuando se aplica una tensión de 13,5 MPa (1969 psi). Determinar la longitud crítica de la grieta superficial si la energía superficial del MgO es 1,0 J/m^2. Los datos de la Tabla 13.4 pueden ser útiles.

8.8 El parámetro K de las Ecuaciones 8.5a, 8.5b y 8.5c es una función de la tensión nominal aplicada σ y de la longitud de la grieta a:

$$K = \sigma\sqrt{\pi a}$$

Calcular las magnitudes de las tensiones normales σ_x y σ_y delante de una grieta superficial de longitud 2,0 mm (0,079 pulg.) (tal como se ilustra en la Figura 8.10) en respuesta a una tracción de 100 MPa (14 500 psi) en las posiciones siguientes:

(a) $r = 0{,}1$ mm, $\theta = 0°$
(b) $r = 0{,}1$ mm, $\theta = 45°$
(c) $r = 0{,}5$ mm, $\theta = 0°$
(d) $r = 0{,}5$ mm, $\theta = 45°$

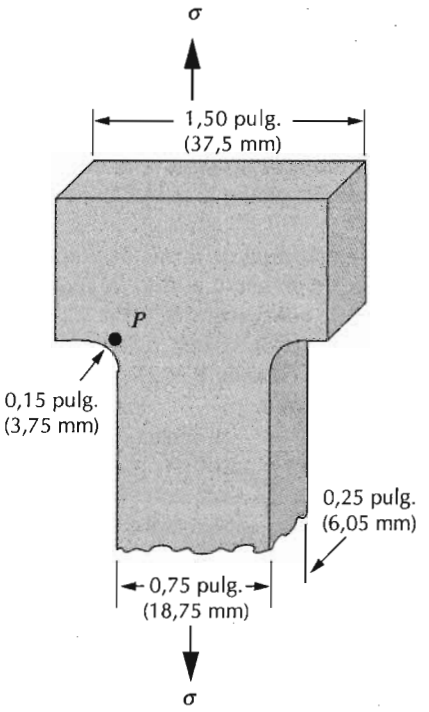
8.9 El parámetro K en las Ecuaciones 8.5a, 8.5b, y 8.5c se definió en el problema anterior.

(a) En el caso de una grieta superficial de longitud 2,0 mm, determinar la posición radial a un ángulo θ de 30° para la cual la tensión normal σ_x es 100 MPa cuando la magnitud de la tensión nominal aplicada es de 150 MPa.
(b) Calcular la tensión normal σ_y en esta misma posición.

8.10 A continuación se muestra una parte de una probeta de tracción.

(a) Calcular la magnitud de la tensión en el punto P cuando la tensión externa aplicada es de 140 MPa (20 000 psi)

(b) ¿Cuánto tiene que aumentarse el radio de curvatura en el punto P para que la tensión se reduzca un 25%?



8.11 Un agujero cilíndrico de 19,0 mm de diámetro atraviesa completamente una placa de acero de 12,7 mm de espesor, 127 mm de ancho y 254 mm de longitud.

(a) Calcular la magnitud de la tensión en el borde de este agujero cuando se aplica una tensión de 34,5 MPa en la dirección longitudinal.

(b) Calcular la tensión en el borde del agujero cuando la misma tensión es aplicada en la dirección transversal.

8.12 Mencione las diferencias más significativas entre el factor de intensidad de tensiones, la tenacidad de fractura en tensiones planas y la tenacidad de fractura en deformaciones planas.

8.13 Para cada una de las aleaciones metálicas listadas en la Tabla 8.1, calcular el espesor mínimo del componente para el cual es válida la condición de deformación plana.

8.14 Una probeta de acero 4340 que tiene una tenacidad de fractura en deformaciones planas de 54,8 MPa$\sqrt{\text{m}}$ se somete a una tensión de 1030 MPa. ¿Se romperá el material si la longitud de la fisura superficial mayor es de 0,5 mm? Explicar la respuesta. Suponga que el valor del parámetro Y es 1,0.

8.15 Un componente de avión se fabrica a partir de una aleación de aluminio que tiene una tenacidad de fractura de 40 MPa$\sqrt{\text{m}}$. Se ha determinado que se rompe al aplicar una tensión de 300 MPa cuando la longitud de la grieta crítica es de 4,0 mm. Para este mismo componente elaborado con la misma aleación, ¿se producirá la rotura a una tensión de 260 MPa si la grieta interna mayor tiene una longitud de 6,0 mm? ¿Por qué?

8.16 Un componente de avión se fabrica a partir de una aleación de aluminio que tiene una tenacidad de fractura de 26 MPa$\sqrt{\text{m}}$. Se ha determinado que se rompe al aplicar una tensión de 112 MPa cuando la longitud de la grieta crítica es de 8,6 mm. Para este mismo componente elaborado con la misma

aleación, calcular la tensión de rotura para una grieta crítica de longitud 6,0 mm.

8.17 Una placa grande se fabrica a partir de un acero que tiene una tenacidad de fractura de 82,4 MPa$\sqrt{\text{m}}$. Si, en servicio, la placa es sometida a una tensión de 345 MPa, determinar la longitud mínima de la grieta superficial para que se produzca la fractura. Suponga un valor de 1,0 para Y.

8.18 Calcular la longitud de grieta máxima que se puede permitir en un componente fabricado con la aleación de titanio Ti-6Al-4V (Tabla 8.1) que es cargado a una tensión igual a la mitad de su límite elástico. Suponga que el valor de Y es 1,50.

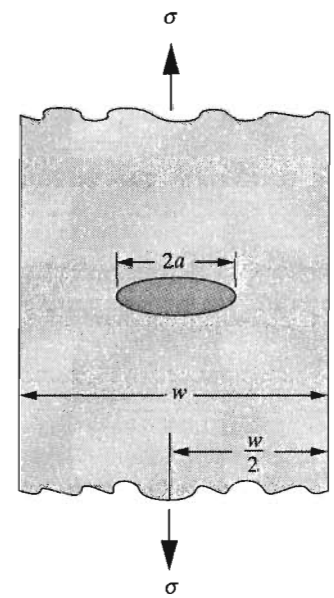
8.19 Un componente estructural en forma de una placa muy ancha tiene que ser fabricado a partir de un acero aleado de tenacidad de fractura igual a 98,9 MPa$\sqrt{\text{m}}$ y un límite elástico de 860 MPa. El límite de resolución del equipo de detección de defectos es 3,0 mm. Si la tensión de diseño es igual a la mitad del límite elástico y el valor de Y es 1,0, determinar si un defecto crítico para esta placa sería detectable.

8.20 Un componente estructural en forma de una placa de 25,4 mm de anchura tiene que ser fabricada a partir de un acero aleado de límite elástico y de tenacidad de fractura en deformaciones planas iguales a 700 MPa y 49,5 MPa$\sqrt{\text{m}}$, respectivamente; para esta geometría particular el valor de Y es 1,65. Suponiendo una tensión de diseño igual a la mitad del límite elástico, ¿es posible determinar la longitud crítica de la grieta? Si la respuesta es positiva, determinar esta longitud; si este cálculo no puede realizarse con los datos del problema, entonces explicar la razón.

8.21 Para una placa plana de anchura w que contiene una grieta interna de longitud $2a$ situada centralmente tal como se ilustra en la siguiente figura, el parámetro Y en el caso de cargas de tracción viene dado por:

$$Y = \left(\frac{w}{\pi a} \tan \frac{\pi a}{w} \right)^{1/2} \tag{8.26}$$

Suponiendo que existe una grieta interna de longitud (o sea, $2a$) de 25,4 mm dentro de una placa de anchura igual a 101,6 mm, determinar el valor mínimo de la tenacidad de fractura en deformaciones planas necesario para asegurar que la fractura no ocurrirá en el caso de una tensión de diseño de 415 MPa.



8.22 Después de consultar otras referencias, escriba un breve informe sobre una o dos técnicas de control no destructivo utilizadas para detectar y medir los defectos internos en aleaciones metálicas.

8.23 A continuación se tabulan los datos obtenidos a partir de ensayos de impacto de Charpy en un acero aleado 4340:

Temperatura °C	*Energía de impacto (J)*
0	105
–25	104
–50	103
–75	97
–100	63
–113	40
–125	34
–150	28
–175	25
–200	24

(a) Represente los resultados en términos de energía absorbida en el impacto frente a la temperatura.
(b) Determinar la temperatura de transición dúctil-frágil definida como aquella temperatura que corresponde al valor medio de las energías máxima y mínima absorbidas en el impacto.
(c) Determinar la temperatura de transición dúctil-frágil definida como aquella temperatura a la cual la energía absorbida en el impacto es igual a 50 J.

8.24 Más abajo se tabulan los datos obtenidos en una serie de ensayos de impacto en aceros de bajo contenido en carbono:

Temperatura ° C	*Energía de impacto (J)*
50	76
40	76
30	71
20	58
10	38
0	23
–10	14
–20	9
–30	5
–40	1,5

(a) Representar los resultados en términos de energía de impacto frente a la temperatura.
(b) Determinar la temperatura de transición dúctil-frágil definida como aquella temperatura que corresponde al valor medio de las energías máxima y mínima absorbidas en el impacto.
(c) Determinar la temperatura de transición dúctil-frágil definida como aquella temperatura a la cual la energía absorbida en el impacto es igual a 20 J.

8.25 Explique brevemente por qué las aleaciones metálicas BCC y HC pueden experimentar una transición dúctil-frágil al disminuir la temperatura mientras que las aleaciones FCC no experimentan tal transición.

8.26 Un ensayo de fatiga fue realizado a una tensión media de 70 MPa y la amplitud de la tensión fue de 210 MPa.
(a) Calcular los niveles de tensión máxima y mínima.
(b) Calcular el cociente de tensiones
(c) Calcular la magnitud del intervalo de tensiones

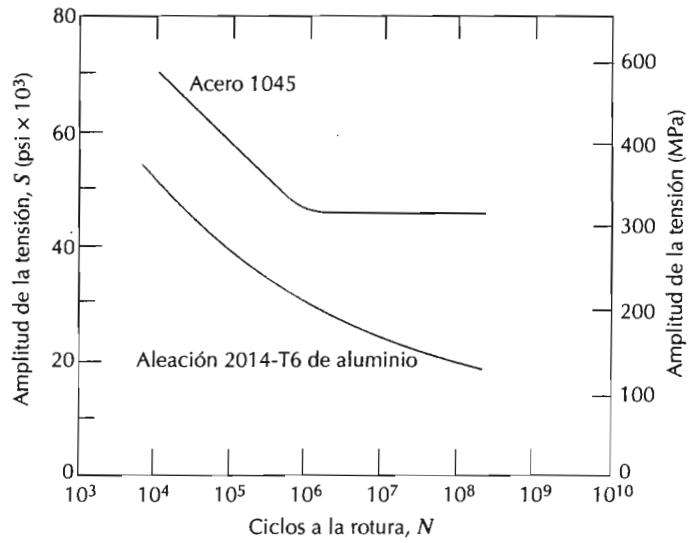


Figura 8.38 Magnitud de la tensión S frente al logaritmo del número de ciclos a la rotura N para una aleación de aluminio y para un acero al carbono. (Adaptado de H. W. Hayden, W. G. Moffatt y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. III, *Mechanical Behavior*, p. 15. Copyright © 1965 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

8.27 Una barra cilíndrica de acero 1045 (Figura 8.38) es sometida a un ensayo bajo cargas cíclicas uniaxiales de tracción-compresión a lo largo de su eje. Si la amplitud de la carga es igual a 66700 N, calcular el valor mínimo del diámetro para poder asegurar que no se romperá por fatiga.

8.28 Una barra cilíndrica de 6,4 mm de diámetro fabricada a partir de la aleación de aluminio 2014-T6 (Figura 8.38) es sometida a cargas cíclicas de tracción-compresión a lo largo de su eje. Si las cargas máximas de tracción y de compresión son +5340 N y –5340 N, respectivamente, determinar su vida a fatiga. Suponga que la tensión representada gráficamente en la Figura 8.38 es la amplitud de la tensión.

8.29 Una barra cilíndrica de 15,2 mm de diámetro, fabricada a partir de la aleación de aluminio 2014-T6 (Fig. 8.38), es sometida a cargas cíclicas de tracción-compresión a lo largo de su eje. Calcular las cargas máxima y mínima que deben aplicarse para que su vida a fatiga sea de $1{,}0 \times 10^8$ ciclos. Suponga que la tensión representada gráficamente en el eje vertical es la amplitud de la tensión, y que los resultados corresponden a una tensión media de 35 MPa.

8.30 Los datos de fatiga para un latón se indican en la tabla:

Amplitud de la tensión (MPa)	*Ciclos hasta la rotura*
170	$3{,}7 \times 10^4$
148	$1{,}0 \times 10^5$
130	$3{,}0 \times 10^5$
114	$1{,}0 \times 10^6$
92	$1{,}0 \times 10^7$
80	$1{,}0 \times 10^8$
74	$1{,}0 \times 10^9$

(a) Dibuje el diagrama S–N (amplitud de la tensión frente a logaritmo de ciclos hasta la rotura) usando estos datos.
(b) Determinar la resistencia a fatiga para 4×10^6 ciclos
(c) Determinar la vida a fatiga para 120 MPa.

8.31 Supongamos que los datos de fatiga para el latón del Problema 8.30 hubieran sido obtenidos a partir de ensayos de torsión, y que un eje de esta aleación va

a ser utilizado como acoplamiento a un motor que opera a 1200 rpm. Calcular la amplitud de la tensión torsional máxima para cada uno de los siguientes tiempos de vida a fatiga: (a) 1 año; (b) 1 mes; (c) 1 día; y (d) 1 hora.

8.32 Los resultados de los ensayos de fatiga en un acero se muestran en la tabla siguiente:

Amplitud de la tensión [MPa (psi)]	*Ciclos hasta la rotura*
470 (68 000)	10^4
440 (63 400)	3×10^4
390 (56 200)	10^5
350 (51 000)	3×10^5
310 (45 300)	10^6
290 (42 200)	3×10^6
290 (42 200)	3×10^7
290 (42 200)	10^8

(a) Dibuje el diagrama *S-N* (amplitud de la tensión frente a logaritmo de ciclos hasta rotura) usando estos datos.
(b) ¿Cuál es el límite de fatiga de esta aleación?
(c) Determine la vida a fatiga para amplitudes de 415 MPa y 275 MPa.
(d) Calcule la resistencia a fatiga para 2×10^4 y 6×10^5 ciclos.

8.33 Supongamos que los resultados de fatiga del acero aleado del Problema 8.32 fueran de ensayos de flexión rotativa y que una barra de esta aleación quiere ser utilizada para un eje de automóvil que gira a una velocidad de 600 revoluciones por minuto. Determine los tiempos máximos que se pueden permitir en el caso de conducción continua para los siguientes niveles de tensión: (a) 450 MPa; (b) 380 MPa; (c) 310 MPa; y (d) 275 MPa.

8.34 Tres probetas idénticas de fatiga (indicadas por A, B y C) se fabrican a partir de una aleación no férrea. Cada una de ellas es sometida a los ciclos de carga con las tensiones máxima y mínimas tabuladas; la frecuencia es la misma en los tres ensayos.

Probeta	$\sigma_{máx}$ *(MPa)*	$\sigma_{mín}$ *(MPa)*
A	+450	–150
B	+300	–300
C	+500	–200

(a) Ordene de mayor a menor las vidas a fatiga de las tres probetas.
(b) Justifique este orden utilizando una representación esquemática *S–N*.

8.35 Cite cinco factores que conducen a la dispersión de los resultados de la vida a fatiga.

8.36 Dibuje un esquema del comportamiento a fatiga de un metal con un cociente de tensiones R igual a + 1.

8.37 Utilizando las Ecuaciones 8.13 y 8.14 demuestre que aumentando el valor del cociente R se produce una disminución en la amplitud de la tensión σ_a.

8.38 Las superficies de algunas probetas de acero que se han roto por fatiga tienen un aspecto cristalino brillante. Una persona no experta podría explicar esta rotura diciendo que el metal ha cristalizado mientras estaba en servicio. Critique esta explicación.

8.39 Explique brevemente la diferencia entre estrías de fatiga y marcas de playa, tanto en términos de (a) tamaño y (b) origen.

8.40 Considere una placa plana de una aleación metálica que va a ser expuesta a cargas cíclicas de tracción-compresión con una carga media de 25 MPa. Si las

logitudes iniciales y críticas son 0,25 y 5,0 mm, respectivamente, y los valores de m y A son 4,0 y 5×10^{-15}, respectivamente (para $\Delta\sigma$ en MPa y a en m), estimar la tracción máxima para que la vida a fatiga sea de $3{,}2 \times 10^5$ ciclos. Suponga que Y tiene un valor de 2,0, el cual es independiente de la longitud de la grieta.

8.41 Considere una placa plana de una aleación metálica que va a ser expuesta a cargas cíclicas de tracción-compresión de amplitud igual a 150 MPa. Si inicialmente la longitud de la grieta superficial más larga es de 0,75 mm y la tenacidad de fractura en deformaciones planas es de 35 MPa$\sqrt{\text{m}}$, mientras que los valores de m y A son 2,5 y 2×10^{-12}, respectivamente (para $\Delta\sigma$ en MPa y a en m), estimar la vida a fatiga de esta placa. Suponga que el parámetro Y tiene un valor de 1,75, el cual es independiente de la longitud de la grieta.

8.42 Consideremos un componente metálico que es sometido a cargas cíclicas de tracción-compresión. Si la vida a fatiga debe ser como mínimo igual a 5×10^6 ciclos y se sabe que la longitud de la mayor grieta superficial es $2{,}0 \times 10^{-2}$ pulg. y la tensión máxima es 25 000 psi, calcular la longitud crítica de una grieta superficial. Suponga que Y es independiente de la longitud de la grieta y tiene un valor de 2,25, y que m y A tienen valores de 3,5 y $1{,}3 \times 10^{-23}$, respectivamente, en el caso de que $\Delta\sigma$ y a se escriban en unidades de psi y pulgadas, repectivamente.

8.43 Indique cuatro medidas que podrían tomarse para aumentar la resistencia a la fatiga de una aleación metálica.

8.44 Indique las temperaturas aproximadas a las cuales la deformación por fluencia en caliente debe considerarse en el caso de los metales siguientes: níquel, cobre, hierro, tungsteno, plomo, aluminio.

8.45 En una misma gráfica de deformación-tiempo, dibuje esquemáticamente las curvas de fluencia para una tensión constante y también para carga constante, y explique las diferencias.

8.46 Los siguientes resultados fueron obtenidos en una aleación de aluminio a 480°C y a una tensión constante de 2,75 MPa. Represente gráficamente los resultados en términos de deformación frente al tiempo y determine la velocidad de fluencia estacionaria, es decir, la velocidad mínima de fluencia. *Nota*: Las deformaciones inicial e instantánea no están incluidas.

Tiempo (min)	*Deformación*	*Tiempo (min)*	*Deformación*
0	0,00	18	0,82
2	0,22	20	0,88
4	0,34	22	0,95
6	0,41	24	1,03
8	0,48	26	1,12
10	0,55	28	1,22
12	0,62	30	1,36
14	0,68	32	1,53
16	0,75	34	1,77

8.47 Una probeta de 1015 mm (40 pulg.) de longitud de una aleación de níquel con bajo contenido en carbono (Figura 8.35) es sometida a una tracción de 70 MPa (10000 psi) a 427°C (800°F). Determinar su alagamiento después de 10 000 h. Supongamos que la suma del alargamiento instantáneo y de la fluencia primaria es 1,3 mm (0,05 pulg.).

8.48 Para una probeta cilíndrica de níquel con bajo contenido en carbono (Figura 8.35) originalmente de diámetro igual a 19,05 mm y de 635 mm de longitud, ¿qué carga de tracción es necesaria para producir un alargamiento total de 6,4 mm después de 5000 horas a 538°C? Suponga que la suma de la deformación instantánea y el alargamiento durante la etapa primaria de fluencia es 1,8 mm.

8.49 Si un componente elaborado con una aleación de níquel con bajo contenido en carbono (Fig. 8.34) es sometido a una tensión de 31 MPa a 649°C, estimar el tiempo a la rotura.

8.50 Un componente cilíndrico elaborado con una aleación de níquel con bajo contenido en carbono (Figura 8.34) tiene un diámetro de 19,1 mm. Determinar la carga máxima que puede aplicarse para que sobreviva durante 10000 horas a 538°C.

8.51 A partir de la Ecuación 8.23, si el logaritmo de $\dot{\epsilon}_s$ se representa en términos del logaritmo de σ, entonces debe obtenerse una línea recta cuya pendiente es el exponente de la tensión n. Utilizando la Figura 8.35, determinar el valor de n para la aleación de níquel de bajo contenido en carbono a cada una de las tres temperaturas.

8.52 (a) Estimar la energía de activación para la fluencia (es decir, Q_c en la Ecuación 8.24) para la aleación de níquel con bajo contenido en carbono que tiene el comportamiento a la fluencia estacionaria mostrado en la Figura 8.35. Utilice los resultados para una tensión de 55 MPa y temperaturas de 427°C y 538°C. (b) Estimar $\dot{\epsilon}_s$ a 649°C (922 K).

8.53 A continuación se dan resultados de fluencia estacionaria que fueron obtenidos a 200°C para una determinada aleación:

$\dot{\epsilon}_s\ (h^{-1})$	$\sigma\ [MPa(psi)]$
$2{,}5 \times 10^{-3}$	55 (8000)
$2{,}4 \times 10^{-2}$	69 (10000)

Si se sabe que la energía de activación para la fluencia es igual a 140000 J/mol, calcular la velocidad de fluencia estacionaria a una temperatura de 250°C y una tensión de 48 MPa.

8.54 A continuación se dan resultados de fluencia estacionaria que fueron obtenidos a una tensión de 140 MPa en una aleación férrea:

$\dot{\epsilon}_s\ (h^{-1})$	T (K)
$6{,}6 \times 10^{-4}$	1090
$8{,}8 \times 10^{-2}$	1200

Si se sabe que el valor del exponente de la tensión n es 8,5 para esta aleación, calcular la velocidad de fluencia estacionaria a 1300 K y a una tensión de 83 MPa.

8.55 Un componente fabricado con la aleación S-590 de base hierro (Figura 8.36) debe tener una vida a fluencia de por lo menos 20 días a 650°C. Calcular la tensión máxima que se puede permitir.

8.56 Consideremos un componente de S-590 (Figura 8.36) que es sometido a una tensión de 55 MPa. ¿A qué temperatura el tiempo a la rotura será de 200 h?

8.57 Un acero inoxidable 18-8 con Mo (Figura 8.39) debe tener un tiempo a la rotura de por lo menos 5 años a 500°C. Calcular la tensión máxima que se puede permitir.

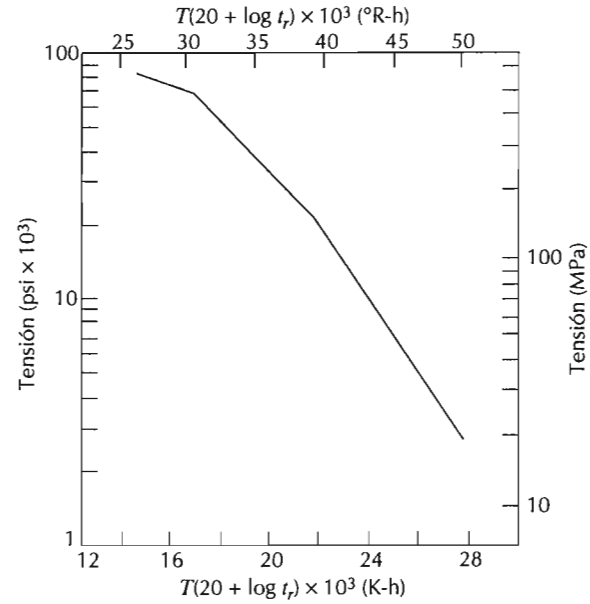


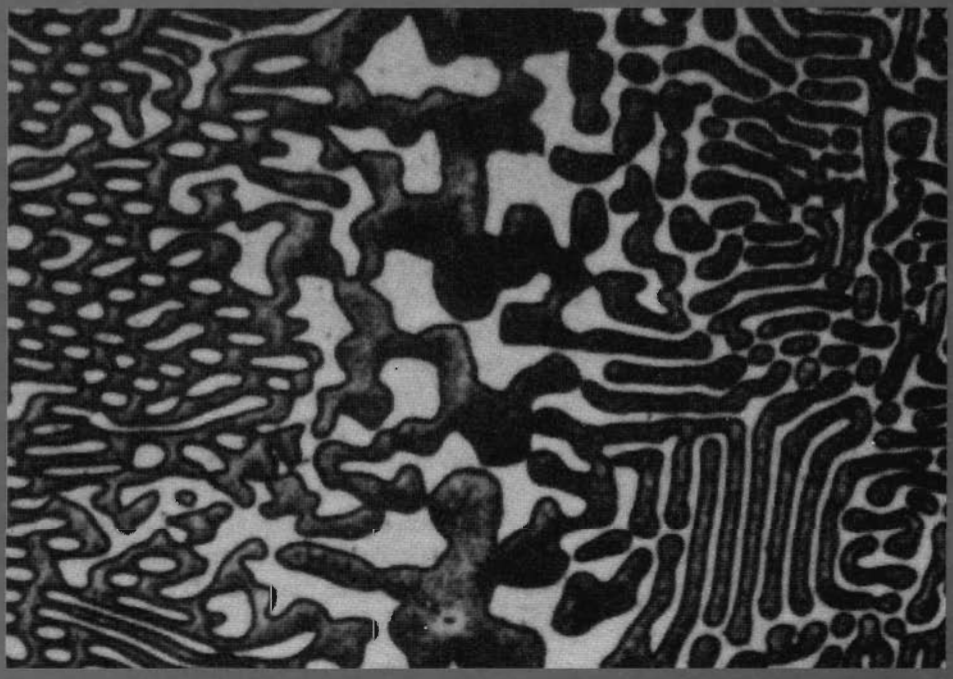
Figura 8.39 Logaritmo de la tensión frente al parámetro de Larson-Miller para un acero inoxidable 18-8 con Mo. (F. R. Larson y J. Miller, *Trans. ASME,* **74,** 765 (1952). Reproducido con permiso de ASME.)

8.58 Consideremos una pieza de acero inoxidable 18-8 con Mo (Figura 8.39) que es sometida a una tensión de 34,5 MPa. ¿A qué temperatura la vida a fluencia será de 10 años? ¿Y cuál para una vida de 20 años?

8.59 Indique tres técnicas metalúrgicas de procesado empleadas para aumentar la resistencia a la fluencia de las aleaciones metálicas.

9

DIAGRAMA DE FASES



Fotomicrografía de las intercaras entre una matriz reversible y el eutéctico aluminio-cobre. Aumento desconocido. (Reproducida con permiso de *Metals Handbook*, Vol. 9, 9ª edición, *Metallography and Microstructures*, American Society for Materials, Materials Park, OH, 1985

9.1 INTRODUCCIÓN

El entendimiento de los diagramas de fases de las aleaciones es de capital importancia porque existe una estrecha relación entre microestructura y propiedades mecánicas y porque el desarrollo de la microestructura de una aleación está relacionado con las características de su diagrama de fases. Por otro lado, los diagramas de fases aportan valiosa información sobre la fusión, el moldeo, la cristalización y otros fenómenos.

Este capítulo presenta y trata los siguientes temas: (1) terminología relacionada con diagramas de fases y transformaciones de fase; (2) interpretación de diagramas de fases; (3) algunos diagramas de fases de aleaciones comunes y bifásicas, como el sistema hierro-carbono; y (4) el desarrollo de estructuras de equilibrio, subenfriadas, para varias situaciones.

DEFINICIONES Y CONCEPTOS FUNDAMENTALES

Antes de interpretar y de utilizar los diagramas de fases (o de equilibrio) conviene establecer un conjunto de definiciones y de conceptos fundamentales relacionados con las aleaciones, las fases y el equilibrio. En esta discusión frecuentemente se emplea el término **componente**, que es un metal y/o un compuesto que forma parte de una aleación. Por ejemplo, en un latón cobre-zinc, los componentes son el Cu y el Zn. *Soluto* y *disolvente*, ya definidos en la Sección 4.3, también son términos comunes. **Sistema** es otro término utilizado en este contexto y tiene dos significados. Por un lado, "sistema" se refiere a un cuerpo específico de un material considerado (p.ej., una cuchara de metal fundido), y, por otro lado, se relaciona con una serie de posibles aleaciones consistentes en los mismos componentes, pero sin referirse a las proporciones de los componentes de la aleación (p.ej., el sistema hierro-carbono).

El concepto de disolución sólida se introdujo en la Sección 4.3. Una disolución sólida consiste en átomos de dos tipos diferentes; los átomos del soluto ocupan posiciones sustitucionales o intersticiales en la red del disolvente y se mantiene la estructura cristalina del disolvente.

9.2 LÍMITE DE SOLUBILIDAD

En muchas aleaciones, y para alguna temperatura específica, existe una concentración máxima de átomos de soluto que se disuelven en el disolvente para formar una disolución sólida: es el **límite de solubilidad**. La adición de un exceso de soluto a este límite de solubilidad forma otra disolución sólida o compuesto con una composición completamente diferente. El sistema agua-azúcar ($C_{12}H_{22}O_{11}$–H_2O) ilustra este concepto. Al principio, al añadir azúcar, se forma una disolución agua-azúcar o jarabe. Al añadir azúcar, la disolución se concentra hasta que se alcanza el límite de solubilidad, o sea, la disolución se satura de azúcar. Al propio tiempo, la disolución es incapaz de disolver más azúcar y las posteriores adiciones originan simples sedimentaciones en el fondo del recipiente. Ahora el sistema contiene dos fases separadas: la disolución líquida agua-azúcar o jarabe y el sólido cristalino o azúcar sin disolver.

El límite de solubilidad del azúcar en agua depende de la temperatura del agua. En la Figura 9.1 se ha representado gráficamente la temperatura a

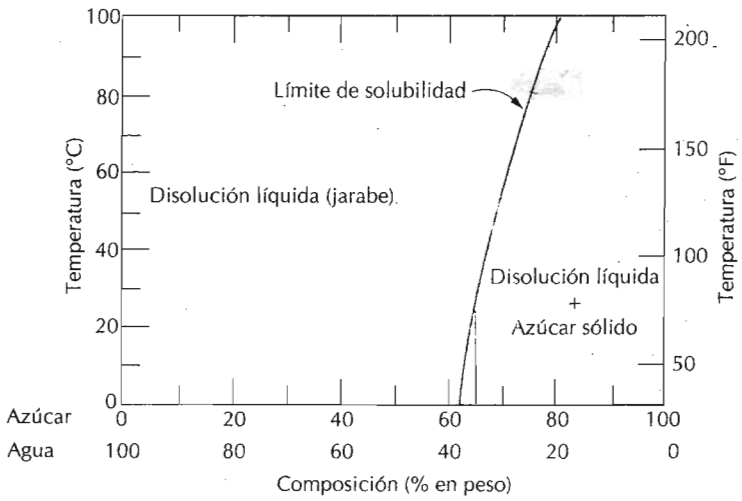


Figura 9.1 La solubilidad del azúcar ($C_{12}H_{22}O_{11}$) en un jarabe de agua azucarada.

lo largo del eje de ordenadas y la composición (porcentaje en peso del azúcar) a lo largo del eje de abscisas. En el eje de la composición, la concentración del azúcar aumenta de izquierda a derecha y el porcentaje de agua aumenta de derecha a izquierda. La suma de las concentraciones de agua y azúcar, para cualquier comparación, es del 100% en peso, puesto que sólo hay dos componentes. El límite de solubilidad está representado por la línea casi vertical de la figura. A la izquierda de la línea, para cualquier composición y temperatura sólo existe una disolución líquida de jarabe. A la derecha de la línea coexisten el jarabe y el azúcar sólido. El límite de solubilidad a una determinada temperatura corresponde a la intersección de la coordenada de la temperatura considerada y la línea del límite de solubilidad. Por ejemplo, a 20°C la solubilidad máxima del azúcar en agua es 65% en peso. Como indica la Figura 9.1, el límite de solubilidad se incrementa con la temperatura.

9.3 FASES

El concepto de **fase** es fundamental para comprender los diagramas de equilibrio. Una fase se puede definir como una porción homogénea de un sistema que tiene características físicas y químicas uniformes. Un material puro, un sólido, un líquido, una disolución gaseosa se consideran fases. Por ejemplo, la disolución agua-azúcar discutida anteriormente es una fase y el azúcar sólido es otra fase. Cada una es químicamente diferente (p.ej., tienen distinta composición química): una es azúcar prácticamente puro y la otra una disolución de H_2O y $C_{12}H_{22}O_{11}$. Si en un sistema hay más de una fase, cada una de ellas tiene sus propiedades características y un límite que la separa de otras fases. En este límite aparece un cambio discontinuo y abrupto en las características físicas y/o químicas. Cuando en un sistema hay dos fases, no es necesario que haya diferencias en las propiedades físicas y en las propiedades químicas: es suficiente que la disparidad esté en un solo tipo de estas propiedades. Cuando el agua y el hielo están juntos en un recipiente, existen dos fases separadas; son físicamente distintas (el hielo es sólido y el agua es líquida)

pero químicamente idénticas. Si una substancia puede existir en dos o más formas (p.ej., que pueda tener tanto la estructura FCC como la BCC) cada una de estas estructuras es una fase separada porque difieren sus propiedades físicas.

A veces un sistema monofásico recibe el nombre de "homogéneo". Los sistemas de dos o más fases se denominan "mezclas" o "sistemas heterogéneos". La mayoría de las aleaciones, las cerámicas, los polímeros y los materiales compuestos son sistemas heterogéneos. Ordinariamente, las fases interactúan de tal modo que la combinación de propiedades de un sistema multifase es diferente de las propiedades de cualquiera de las fases individuales y más atractiva que ellas.

9.4 MICROESTRUCTURA

Frecuentemente, las propiedades físicas y, en particular, el comportamiento mecánico de un material dependen de la microestructura. La microestructura es susceptible de ser observada microscópicamente, utilizando microscopios ópticos y electrónicos; este tema se trató en la Sección 4.9. En las aleaciones metálicas, la microestructura se caracteriza por el número de fases y por la proporción y distribución de esas fases. La microestructura de una aleación depende del número de aleantes, de la concentración de cada uno de ellos y del tratamiento térmico de la aleación (por ejemplo, de la temperatura y del tiempo de calentamiento y de la velocidad de enfriamiento).

El procedimiento de preparación de muestras para la observación microscópica se trató en la Sección 4.9. Después de los apropiados pulido y ataque, las fases se distinguen por su apariencia. Por ejemplo, la fotomicrografía de la página 251 muestra dos fases de la aleación aluminio-cobre: una fase aparece clara y la otra oscura. Cuando sólo existe una fase o disolución sólida, la textura es uniforme excepto los límites de grano revelados (Figura 4.12*b*).

9.5 EQUILIBRIO DE FASES

Equilibrio es otro concepto esencial. Se describe muy bien en términos de una función termodinámica denominada **energía libre**. La energía libre depende de la energía interna de un sistema y también del azar o del desorden de los átomos o moléculas (o entropía). Un sistema está en equilibrio si la energía libre es mínima en condiciones específicas de temperatura, presión y composición. En sentido macroscópico, esto significa que las características del sistema no cambian con el tiempo sino que se mantienen indefinidamente; es decir, el sistema es estable. Un cambio de temperatura, de presión y/o de composición de un sistema en equilibrio conduce a un aumento de la energía libre y a un posible cambio espontáneo a otro estado de menor energía libre.

El término **equilibrio de fases**, muy utilizado en el contexto de esta discusión, se refiere al equilibrio aplicado al sistema de más de una fase. El equilibrio de fases se traduce como una constante, a lo largo del tiempo, de las características del sistema. Un ejemplo para ilustrar este concepto puede ser el del agua con azúcar. Supóngase que un recipiente cerrado contiene la disolución (el jarabe) en contacto con azúcar sólido a 20°C. Si el sistema está

en equilibrio, la composición del jarabe es de un 65% en peso de $C_{12}H_{22}O_{11}$ y de un 35% en peso de H_2O (Figura 9.1), y la cantidad y la composición del jarabe y del azúcar sólido permanecen constantes a lo largo del tiempo. Si la temperatura del sistema sube súbitamente a 100°C, el equilibrio desaparece temporalmente, ya que el límite de solubilidad se ha incrementado a 80% en peso de $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Figura 9.1). De este modo el azúcar sólido se disuelve en el jarabe hasta que se alcanza un nuevo equilibrio en la concentración del jarabe a 100°C.

El ejemplo azúcar-jarabe ilustra el concepto de equilibrio de fases utilizando un sistema líquido-sólido. En muchos sistemas metalúrgicos de materiales de interés industrial, el equilibrio de fases sólo implica fases sólidas. En este aspecto el estado del sistema se refleja en las características de la microestructura que no sólo incluye las fases presentes y su composición sino las cantidades relativas de las fases y su distribución o colocación espacial.

La energía libre y los diagramas, como el de la Figura 9.1, aportan información acerca de las características del equilibrio de un sistema particular, pero no indican el tiempo necesario para alcanzar el estado de equilibrio. En muchos casos, especialmente en sistemas sólidos, ocurre que el estado de equilibrio nunca se alcanza completamente, ya que la velocidad para llegar al equilibrio es extremadamente lenta: este estado se denomina de no equilibrio o **metaestable**. Un estado o una microestructura metaestable pueden persistir indefinidamente experimentando sólo imperceptibles cambios a lo largo del tiempo. Frecuentemente, las estructuras metaestables tienen mayor interés práctico que las de equilibrio. Por ejemplo, algunos aceros y aleaciones de aluminio se endurecen desarrollando microestructuras metaestables durante tratamientos térmicos cuidadosamente planificados (Sección 10.5 y 11.7).

Además de conocer los estados de equilibrio y sus microestructuras, es necesario conocer la velocidad con que se alcanza y los factores que influyen es esta velocidad. Este capítulo se destina casi exclusivamente a las estructuras del equilibrio. Los Capítulos 10 y 11 se dedican al tratamiento de las velocidades de reacción y a las estructuras de metaestables.

DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO DE FASES

La mayor parte de la información sobre el control de la microestructura o estructura de fases de una aleación particular se encuentra recopilada en el llamado **diagrama de fases**, *diagrama de equilibrio* o *diagrama constitucional.* A partir de las transformaciones de fases, de los cambios que ocurren entre fases al modificar la temperatura (generalmente en el subenfriamiento), se originan la mayoría de las microestructuras, lo que implica la transformación de una fase a la otra o la aparición o la desaparición de una fase. La utilidad de los diagramas de equilibrio radica en la posibilidad de la predicción de la transformación y de la microestructura resultante, que pueden estar o no en equilibrio.

Los diagramas de equilibrio de fases representan la relaciones entre la estructura y la composición y las cantidades de fases en equilibrio. Existen distintos diagramas, pero la temperatura y la presión son los parámetros variables de las aleaciones binarias: las que contienen dos componentes. Si hay más de dos componentes el diagrama se complica y su representación es

difícil. El fundamento del control microestructural realizado con los diagramas de fases se ilustra en las aleaciones binarias, aunque la mayoría de las aleaciones contienen, en realidad, más de dos componentes. La presión externa también es un parámetro que influye en la microestructura; sin embargo, en la práctica, la presión permanece constante en la mayoría de las aplicaciones, y los diagramas de fases presentados aquí se han trazado a la presión constante de una atmósfera (1atm).

9.6 SISTEMAS ISOMÓRFICOS BINARIOS

El diagrama binario del sistema cobre-níquel (Figura 9.2*a*) quizás es el de más fácil comprensión e interpretación. En el eje de ordenadas se representa la temperatura, y en el de abscisas la composición en peso (abajo) y el porcentaje atómico (arriba) de la aleación de níquel. La composición varía desde el 0% en peso de Ni (100% de Cu) en el extremo izquierdo horizontal hasta el 100% en peso de Ni (0% de Cu) en el derecho. En el diagrama aparecen tres regiones de fases, o campos, diferentes: un campo alfa (α), un campo líquido (L) y un campo bifásico $\alpha + L$. Cada región o campo se define por la fase o fases existentes en el tramo de temperaturas y composiciones delimitado por las líneas del límite de fases.

El líquido L es una disolución líquida homogénea compuesta por cobre y níquel. La fase α es una disolución sólida sustitucional, de átomos de cobre y de níquel, de estructura cristalina FCC. A temperaturas inferiores a 1080°C el cobre y el níquel son mutuamente solubles en estado sólido en

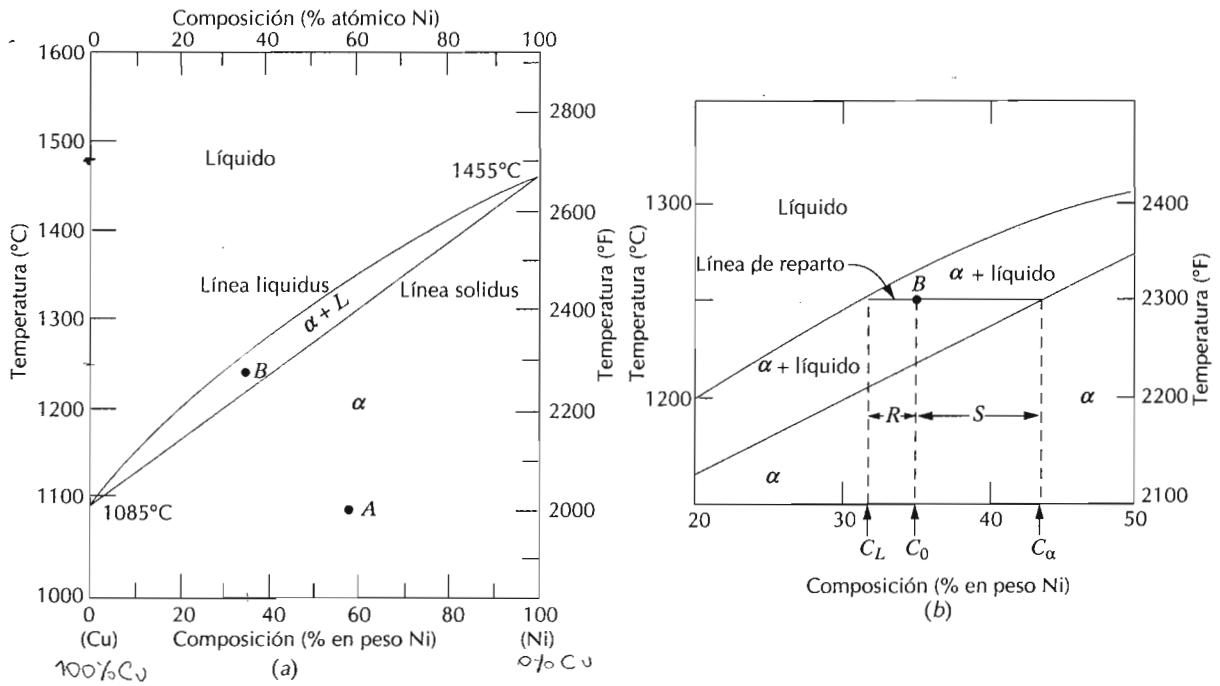


Figura 9.2 (*a*) Diagrama de fases cobre-níquel. (Adaptado de *Metals Handbook: Metalography, Structures and Phase Diagrams*, Vol. 8, 8ª edición, ASM Handbook Committee, T. Lyman, Editor, American Society for Metals, 1973, p. 294.) (*b*) Una parte del diagrama de fases cobre-níquel, donde se determinan las composiciones y las cantidades relativas de las fases en el punto *B*.

cualquier composición. Esta solubilidad total se explica porque Cu y Ni tienen la misma estructura cristalina (FCC), radios atómicos y electronegatividades casi idénticos y valencias muy similares, como ya se ha discutido en la Sección 4.3. El sistema cobre-níquel se denomina **isomorfo** debido a las solubilidades totales de los dos componentes en estados sólido y líquido.

Haremos un par de comentarios referentes a la nomenclatura de las aleaciones sólidas y a los límites de fases. En primer lugar, las disoluciones sólidas se suelen designar mediante las primeras letras del alfabeto griego (α, β, γ, etc.). La línea que separa los campos L y $\alpha + L$ se denomina *línea liquidus*, como indica la Figura 9.2*a*; Cualquier combinación temperatura-composición que se halle por encima de esta línea estará en la fase líquida. La *línea solidus* está localizada entre las regiones α y $\alpha + L$, y por debajo de ella sólo existe la fase α.

Las líneas solidus y liquidus de la Figura 9.2*a* intersecan en los dos extremos de la composición y corresponden a las temperaturas de fusión de los componentes puros. Las temperaturas de fusión del cobre y del níquel puros son de 1085°C y 1455°C, respectivamente. El calentamiento del cobre puro significa desplazamiento vertical a lo largo del eje izquierdo de la temperatura. El cobre permanece sólido hasta llegar a la temperatura de fusión. La transformación sólido a líquido tiene lugar a la temperatura de fusión, que permanece constante hasta que termina la transformación.

Para otra composición distinta de la de los componentes puros, ocurre el fenómeno de la fusión en un tramo de temperaturas comprendido entre las líneas solidus y liquidus. En este tramo permanecen en equilibrio las fases sólido y líquido. Por ejemplo, calentando una aleación de 50% en peso de Ni y 50% en peso de Cu (Figura 9.2*a*), empieza a fundir a unos 1280°C y la proporción de líquido aumenta al incrementar la temperatura hasta llegar a los 1320°C, en que la aleación funde totalmente.

9.6.1 Interpretación de los diagramas de fases

Conociendo la composición y la temperatura de equilibrio, los sistemas binarios suministran la siguiente información: (1) las fases presentes, (2) la composición de cada fase y (3) la fracción o porcentaje de cada fase. El procedimiento empleado para realizar estas determinaciones se desarrollará en el sistema cobre-níquel.

Fases presentes. Es relativamente fácil averiguar las fases presentes. Se localiza en el diagrama el punto definido por la temperatura y la composición y se identifican las fases presentes en este campo. Por ejemplo, el punto A de la Figura 9.2*a* representa una aleación de 60% en peso de Ni y 40% en peso de cobre a 1100°C; puesto que este punto se encuentra en la región monofásica α, sólo estará presente la fase α. Otro ejemplo, una aleación de 35% en peso de Ni y 65% en peso de Cu a 1250°C (punto B) consistirá en la fase α en equilibrio con la fase líquida.

Determinación de composiciones de fases. La primera etapa en la determinación de la composición de fases (en términos de la concentración de componentes) consiste en localizar el punto temperatura-composición en el diagrama de fases. Para las regiones mono y bifásicas se utilizan distintos métodos. En el sistema monofásico, el procedimiento es sencillo: la composición de la fase coincide con la composición total de la aleación. Como

ejemplo, considere la aleación de 60% en peso de Ni y 40% en peso de Cu a 1100°C (punto *A* de la Figura 9.2*a*). En estas condiciones de composición y de temperatura sólo existe la fase α y la composición es 60% en peso de Ni y 40% Cu.

Una aleación en condiciones de composición y temperatura localizadas en una región bifásica tiene una solución más complicada. En toda región bifásica (y sólo en ella) se pueden imaginar líneas horizontales para cada temperatura, conocidas como **rectas de reparto o isotermas**. Estas líneas se extienden a lo largo de la región bifásica y terminan en un límite de fase en cada extremo. Las concentraciones en equilibrio de las dos fases presentes se calculan de la siguiente manera:

1. Se traza una recta de reparto a través de la región bifásica a la temperatura de la aleación.
2. Se anotan las intersecciones de la recta de reparto con los dos límitesde fase de los extremos.
3. A partir de estas intersecciones se trazan perpendiculares hasta cortar el eje horizontal de la composiciones y estas últimas intersecciones corresponden a las composiciones de las fases presentes.

Por ejemplo, para determinar la composición (% en peso de Ni y Cu) de las fases α y líquido de la aleación 35% Ni-65% Cu a 1250°C localizada en el punto *B* de la Figura 9.2*b*, y que se encuentra dentro de la región $\alpha + L$, se traza la recta de reparto a través de la región $\alpha + L$, como indica la citada figura. La perpendicular desde la intersección de la recta de reparto con la línea liquidus se une con el eje de las composiciones en 32% en peso de Ni y 68% en peso de Cu, que es la composición de la fase líquida C_L. De modo parecido, la recta de reparto interseca con la línea solidus y la perpendicular indica la composición de la fase sólida, C_α, que es 43% en peso Ni y 57% en peso Cu.

Determinación de la cantidad de fases. La cantidad relativa, como fracción o como porcentaje, de las fases presentes en el equilibrio se puede calcular mediante los diagramas de fases. Las situaciones mono y bifásicas se deben tratar, de nuevo, separadamente. La solución es obvia en la región monofásica: ya que sólo existe una fase. Es decir, la fracción es el 1,0 o el porcentaje es del 100%. En el ejemplo de la aleación de 60% en peso Ni y 40% en peso Cu a 1100°C (punto *A* de la Figura 9.2*a*) sólo existe la fase α y la aleación es 100% α.

Si la coordenada composición-temperatura está localizada dentro de la región bifásica, el problema es más complejo. La recta de reparto se debe utilizar conjuntamente con un procedimiento denominado **regla de la palanca** (o la *regla de la palanca inversa*) que se aplica como sigue:

1. A la temperatura de la aleación se traza un segmento de recta de reparto a través de la región bifásica.
2. La composición total de la aleación está localizada en el segmento de recta de reparto.
3. La fracción de una fase se calcula midiendo la longitud del segmento de la recta de reparto desde la composición de la aleación hasta el límite de la otra fase y dividiéndola por la longitud total del segmento de isoterma.
4. La fracción de la otra fase se determina del mismo modo.

5. Si interesan los porcentajes de fases, se multiplican por 100 las fracciones de fase. Si el eje de la composición está expresado en porcentaje en peso, las fracciones de fase calculadas utilizando la regla de la palanca son fracciones de masa (la masa o peso de una fase específica dividido por la masa o peso total de la aleación). La masa de cada fase se calcula a partir del producto de cada fracción de fase por la masa total de la aleación. A veces conviene calcular la fracción de volumen de fase, que se obtiene teniendo en cuenta las densidades de las fases, como indica el Problema Resuelto 9.3.

La longitud del segmento de la recta de reparto utilizado en la regla de la palanca se puede medir directamente mediante una regla, preferentemente graduada en milímetros, o restando los valores de composición, que figuran en el eje de abscisas.

En la aleación 35% en peso Ni y 65% Cu, de la Figura 9.2*b*, a 1250°C, existen las fases α y líquido. La dificultad radica en calcular la proporción de ambas. El segmento de recta de reparto se ha trazado para determinar las composiciones de las fases α y líquido. La composición global de la aleación está localizada en el punto C_0 de este segmento: las fracciones de las masas de las fases presentes están representadas por W_L y W_α. La fracción W_L se calcula mediante la regla de la palanca

$$W_L = \frac{S}{R+S} \tag{9.1a}$$

o restando las composiciones

$$W_L = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L} \tag{9.1b}$$

En una aleación binaria la composición se especifica sólo para un componente. En el ejemplo anterior, el porcentaje en peso de níquel: $C_0 = 35\%$ en peso Ni, $C_\alpha = 43\%$ en peso Ni y $C_L = 32\%$ en peso Ni, y

$$W_L = \frac{43 - 35}{43 - 32} = 0{,}73$$

De modo parecido para la fase α,

$$W_\alpha = \frac{R}{R+S} \tag{9.2a}$$

$$= \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L} \tag{9.2b}$$

$$= \frac{35 - 32}{43 - 32} = 0{,}27$$

Se obtienen respuestas similares si las composiciones se expresan en porcentaje en peso de cobre.

Es decir, si se conocen la temperatura y la composición y se ha alcanzado el equilibrio, la regla de las fases se emplea para determinar las cantidades relativas o fracciones de fases en las regiones bifásicas de aleaciones binarias.

Es fácil confundir los procedimientos de determinación de composición de las fases y de cantidades relativas de fases presentes. En resumen, la *composición* de las fases se expresa en términos de concentración de los componentes (p.ej., Cu, Ni). En una aleación monofásica, la composición de la fase coincide con la composición total de la aleación. En una aleación bifásica, se debe utilizar el segmento de la recta de reparto. Los extremos de este segmento determinan las composiciones de las respectivas fases. Respecto a las *cantidades relativas de fases* (p.ej., fracción de masa de las fases α o líquido), en una aleación monofásica la fase equivale a la aleación. En una aleación bifásica se debe utilizar la regla de la palanca, calculando la relación de las longitudes del segmento de recta de reparto.

PROBLEMA RESUELTO 9.1

Deducir la regla de la palanca.

SOLUCIÓN

Considerar el diagrama de fases del cobre-níquel (Figura 9.2*b*) y la aleación de composición C_0 a 1250°C, donde C_α, C_L, W_α y W_L representan los parámetros ya citados. Esta deducción se fundamenta en dos expresiones de conservación de la masa. En primer lugar, tratándose de una aleación bifásica, la suma de las fracciones de las fases presentes debe ser la unidad,

$$W_\alpha + W_L = 1 \tag{9.3}$$

En segundo lugar, las masas de los componentes (Cu y Ni) deben coincidir con la masa total de la aleación,

$$W_\alpha C_\alpha + W_L C_L = C_0 \tag{9.4}$$

Las soluciones simultáneas de estas dos ecuaciones conducen a la expresión de la regla de la palanca para esta situación particular: Ecuaciones 9.1b y 9.2b.

$$W_L = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L} \tag{9.1b}$$

$$W_\alpha = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L} \tag{9.2b}$$

9.6.2 Desarrollo de microestructuras en aleaciones isomórficas

Es instructivo examinar el desarrollo de microestructuras que ocurre en las aleaciones isomórficas durante la solidificación. En primer lugar se supone un enfriamiento muy lento que mantiene las fases en equilibrio permanentemente y en segundo lugar se suponen condiciones de no equilibrio.

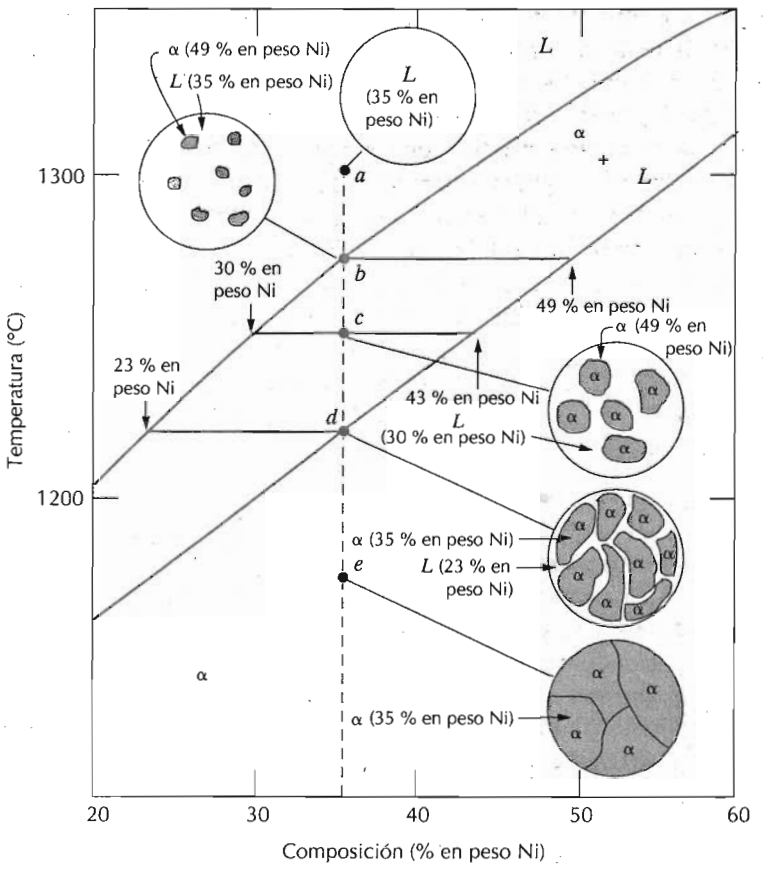


Figura 9.3 Esquema de la evolución de la microestructura durante la solidificación en equilibrio de una aleación de 35% Ni y 65% Cu.

Se considera una aleación de composición 35% en peso Ni y 65% en peso Cu (Figura 9.2*a*) enfriada desde 1300°C. Las regiones vecinas de esta composición se indican en la Figura 9.3. La aleación antes citada, a 1300°C, punto *a*, se mantiene totalmente líquida (de composición 35% Ni y 65% Cu) y tiene la microestructura representada por el círculo de la figura. Al empezar el enfriamiento no hay cambios ni en la microestructura ni en la composición hasta alcanzar la línea liquidus (punto *b*, ~ 1270°C). En este punto aparece el primer sólido α y tiene la composición indicada por el extremo del segmento de la recta de reparto (p.ej., 49% en peso de Ni y 51% Cu). La composición del líquido se aproxima a 35% en peso Ni y 65% Cu, diferente de la del sólido α. Al continuar el enfriamiento, las composiciones y las cantidades relativas de ambas fases cambian. Las composiciones de las fases líquida y α siguen las líneas liquidus y solidus, respectivamente. La fracción de fase α aumenta con el enfriamiento. La composición total de la aleación (35% en peso Ni y 65% Cu) permanece constante durante el enfriamiento, aunque el níquel y el cobre se distribuyen entre las fases.

A 1250°C, en el punto *c* de la Figura 9.3, las composiciones de las fases líquida y α son 30% Ni-70% Cu y 43% Ni-57% Cu, en peso, respectivamente.

El proceso de solidificación se completa a 1220°C, punto *d*; la composición aproximada del sólido, en peso, es 35% Ni–65% Cu, (la composición total de la aleación) mientras que la de los últimos vestigios de líquido es 23% Ni–77% Cu. Después de cruzar la línea solidus, los vestigios de líquido solidifican y el producto final es una disolución sólida policristalina de fase α que tiene una composición uniforme, en peso, de 35% Ni-65% Cu, (punto *e* de la Figura 9.3). El posterior enfriamiento no altera ni la microestructura ni la composición.

Las condiciones de solidificación en equilibrio sólo se alcanzan mediante velocidades de enfriamiento extremadamente lentas. Los cambios de temperatura deben permitir el reajuste de modo que la composición de las dos fases en equilibrio coincida con la prevista en el diagrama de fases, como se ha discutido en el párrafo anterior. Estos reajustes se alcanzan mediante procesos de difusión; es decir, difusión mutua de las fases sólida y líquida a través de la intercara sólido-líquido. Teniendo en cuenta que la difusión es un fenómeno que depende del tiempo (Sección 5.3), para mantener el equilibrio durante el enfriamiento se necesita suficiente tiempo en cada temperatura para reajustar a las composiciones apropiadas. Las velocidades de difusión (p.ej., la magnitud de los coeficientes de difusión) son especialmente bajos en fase sólida y, en ambas fases, decrecen al disminuir la temperatura. Las velocidades de enfriamiento, en casi todas las situaciones prácticas de solidificación, son mucho mayores que las velocidades que permiten el ajuste composicional indicado y el mantenimiento de la condición de equilibrio, por lo que resultan microestructuras distintas de las que se han citado.

Una importante consecuencia de la solidificación fuera del equilibrio para aleaciones isomorfas es una distribución no uniforme de los dos elementos dentro de los cristales, denominada *segregación*. La región central de cada grano es la primera que ha solidificado y es rica en el elemento de alta temperatura de fusión (p.ej., níquel para el sistema Ni-Cu), mientras que la concentración del elemento de baja temperatura de fusión va aumentando desde el centro al límite del grano. La Figura 9.4 representa esquemáticamente este gradiente de concentración. Esta estructura, que a menudo se denomina "nucleada", da lugar a propiedades inferiores a las óptimas. Si las muestras moldeadas, que tienen una microestructura segregada, se vuelven a calentar, la región del límite de grano funde en primer lugar, ya que es más rica en el elemento de temperatura de fusión menor. Esto suele producir una drástica pérdida de la integridad mecánica debido a la delgada película líquida que separa los granos. Además, esta fusión puede iniciarse a temperatura inferior a la temperatura de equilibrio solidus de la aleación. La segregación se puede eliminar por el tratamiento térmico de homogeneización, que se realiza calentando la aleación de composición conocida a una temperatura inferior al punto solidus. Durante este proceso, la difusión atómica genera granos de composición homogénea.

9.6.3 Propiedades mecánicas de aleaciones isomórficas

Las propiedades mecánicas de las aleaciones sólidas isomorfas dependen de la composición, cuando las otras variables estructurales (p.ej., el tamaño de grano) permanecen constantes. A temperaturas y composiciones inferiores al punto de fusión del componente de menor temperatura de fusión, sólo existe una fase sólida. Por lo tanto, cada componente experimentará un en-

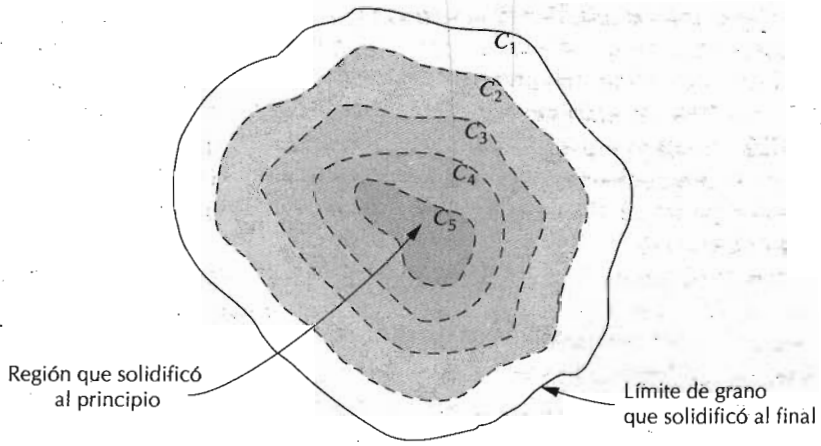


Figura 9.4 Esquema de la segregación en un cristal. En una estructura segregada, se establecen los gradientes de concentración a través de los granos; las líneas discontinuas indican contornos de segregación (C_1, C_2, C_3, etc.).

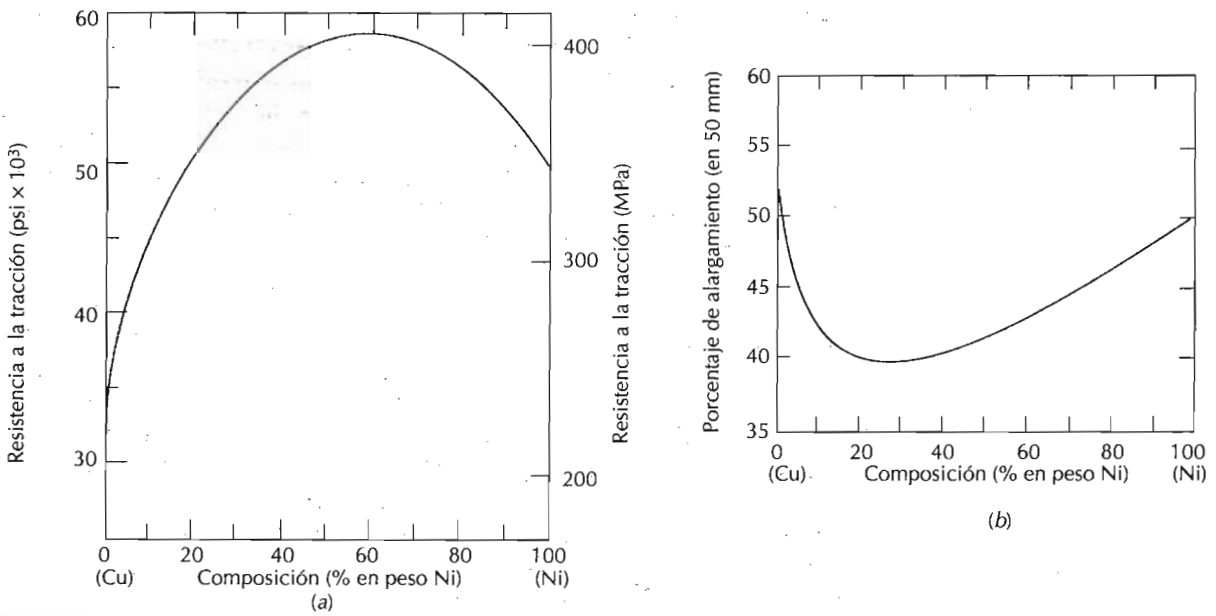


Figura 9.5 Sistema cobre-níquel, (*a*) resistencia a la tracción frente a composición y (b) ductibilidad (%EL) frente a composición. En todas las composiciones de este sistema existe una disolución sólida.

durecimiento sólido en disolución (Sección 7.9) o incremento de la resistencia y de la dureza por adición de otro componente. Este efecto se demuestra en la Figura 9.5*a* como resistencia a la tracción frente a la composición para el sistema cobre-níquel a temperatura ambiente; en alguna composición intermedia, la gráfica necesariamente pasa por un máximo. En la Figura 9.5*b* se ha representado el comportamiento ductilidad (% EL)-composición, que resulta el opuesto a la resistencia a la tracción; es decir, la ductilidad disminuye con la adición de un segundo componente y la curva presenta un mínimo.

9.7 SISTEMAS EUTÉCTICOS BINARIOS

Otro tipo de diagrama de fases de aleaciones binarias muy común y relativamente simple es el sistema cobre-plata de la Figura 9.6. Es conocido como diagrama de fases eutéctico binario. Cabe destacar algunas características de este diagrama. En primer lugar aparecen tres regiones monofásicas: α, β y líquido. La fase α, disolución sólida rica en cobre, tiene estructura cristalina FCC y plata como soluto. En la fase β, de estructura también FCC, el cobre actúa de soluto. El cobre y la plata puros se consideran fases α y β, respectivamente.

La solubilidad de cada una de estas fases sólidas es limitada. A temperaturas inferiores a la líne *BEG*, sólo una cantidad limitada de plata se disuelve en el cobre para formar la fase α y, de modo similar, sólo una cantidad limitada de cobre se disuelve en plata para constituir la fase β. El límite de solubilidad de la fase α coincide con la línea *CBA* entre las regiones $\alpha/(\alpha + \beta)$ y $\alpha/(\alpha + L)$. Este aumenta con la temperatura hasta un máximo [7,9% en peso Ag a 780°C] en el punto *B* y decrece a cero a la temperatura de fusión del cobre puro, en el punto *A* (1085°C). A temperaturas inferiores a 780°C, la línea que separa la solubilidad de las regiones α y $\alpha + \beta$ se denomina **línea solvus**. El límite *AB* entre las regiones de fases α y $\alpha + L$ se denomina **línea solidus** (Figura 9.6). En la fase β también existen las líneas solvus y solidus, *HG* y *GF*, respectivamente. La máxima solubilidad del cobre en fase β, punto *G* (8,8% en peso de Cu), tiene lugar a 780°C. La línea horizontal *BEG*,

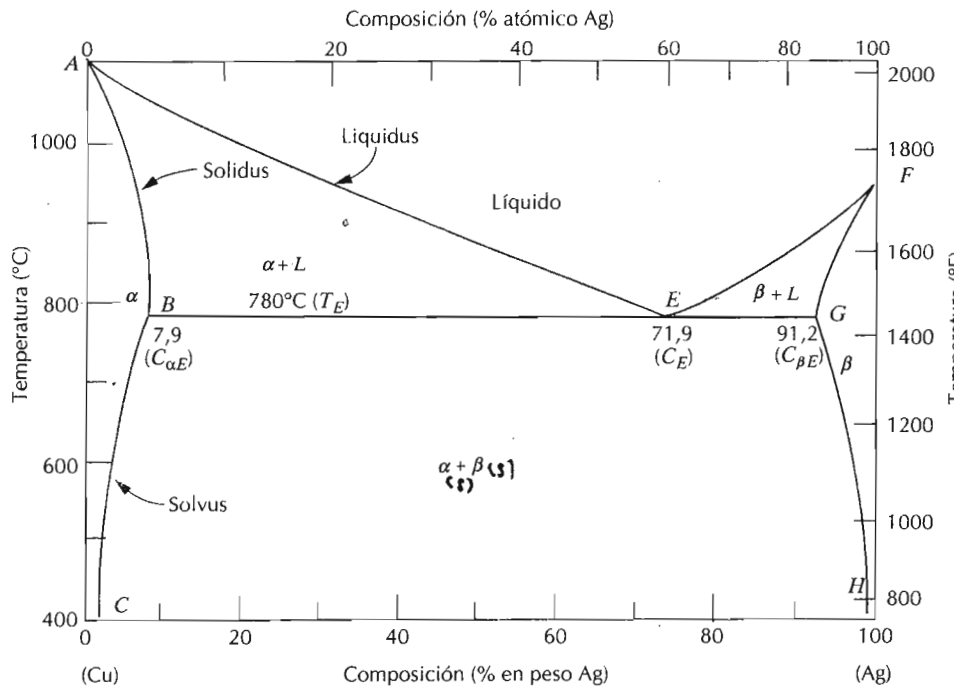


Figura 9.6 Diagrama de fases cobre-plata. (Adaptado de *Metals Handbook: Metallography, Structures and Phase Diagrams*, Vol.8, 8ªedición. ASM Handbook Committee, T. Lyman, Editor, American Society for Metals, 1973, p. 253.)

paralela al eje de las composiciones, se extiende entre las posiciones de máxima solubilidad y se puede considerar como una línea solidus. Representa la menor temperatura en que una fase líquida puede estar en equilibrio con la aleación cobre-plata.

En segundo lugar, también aparecen tres regiones bifásicas en el sistema cobre-plata (Figura 9.6): $\alpha + L$, $\beta + L$ y $\alpha + \beta$. Las fases disoluciones sólidas α y β coexisten para cualquier composición y temperatura del campo físico $\alpha + \beta$. Las fases α + líquido y β + líquido coexisten en sus respectivas regiones de fases. Las composiciones y las cantidades relativas de las fases se pueden determinar utilizando los segmentos de isoterma y la regla de la palanca, descrita en la sección anterior.

Al agregar plata al cobre, la temperatura de fusión total de la aleación disminuye a lo largo de la línea liquidus AE; es decir, la temperatura de fusión del cobre desciende al contener plata. Lo propio se puede decir de la plata: la introducción de cobre disminuye la temperatura de fusión completa a lo largo de la otra línea liquidus FE. Estas líneas liquidus se unen en el punto E del diagrama de fases, por donde también pasa la isoterma BEG. El punto E se denomina un **punto invariante**, designado por la composición C_E y la temperatura T_E. Para el sistema cobre-plata, los valores de C_E y T_E son 71,9% Ag y 780°C, respectivamente.

Una aleación de composición C_E experimenta una importante reacción al cambiar la temperatura a través de T_E. Esta reacción se puede escribir

$$L(C_E) \underset{\text{calentamiento}}{\overset{\text{enfriamiento}}{\rightleftharpoons}} \alpha(C_{\alpha E}) + \beta(C_{\beta E}) \tag{9.5}$$

Una fase líquida subenfriada se transforma en dos fases sólidas α y β a la temperatura T_E; la reacción opuesta ocurre al calentar. Se denomina **reacción eutéctica** (eutéctico equivale a facilidad de fusión) y C_E y T_E representan la composición y la temperatura eutécticas, respectivamente. $C_{\alpha E}$ y $C_{\beta E}$ son las composiciones a T_E de las fases α y β, respectivamente. Para el sistema cobre-plata, la Ecuación 9.5 se puede escribir:

$$\alpha(71{,}9\ \%\text{ en peso Ag}) \underset{\text{calentamiento}}{\overset{\text{enfriamiento}}{\rightleftharpoons}} \alpha(7{,}9\ \%\text{ en peso Ag}) + \beta(91{,}2\ \%\text{ en peso Ag})$$

La línea solidus horizontal a T_E se denomina *isoterma eutéctica.*

La reacción eutéctica en el subenfriamiento es similar a la de la solidificación de los componentes puros, en que la reacción llega a completarse a temperatura constante (isoterma) a T_E. La solidificación de un eutéctico resulta siempre un producto bifásico, mientras que la de un componente puro origina una monofase. Los diagramas de fases similares al de la Figura 9.6, con una reacción eutéctica, se denominan diagramas de fases eutécticos. Los componentes que presentan este comportamiento contituyen un sistema eutéctico.

En la construcción de diagramas de fases binarios hay que tener en cuenta que en un campo sólo pueden existir en equilibrio una o a lo sumo dos fases. Esta afirmación continúa siendo válida en los diagramas de las Figuras 9.2*a* y 9.6. En los sistemas eutécticos pueden estar en equilibrio tres fases(α, β, L), pero sólo en los puntos de la isoterma eutéctica. Otra regla general es

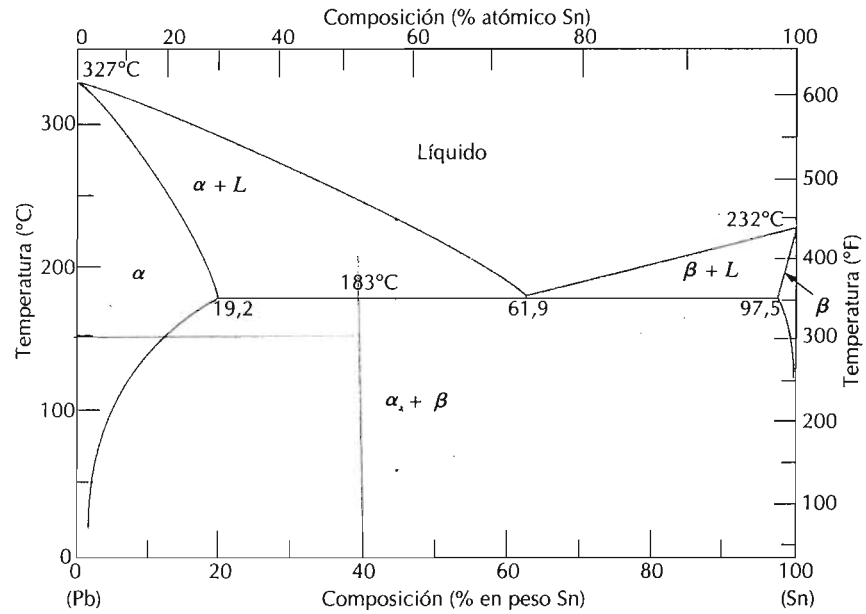


Figura 9.7 Diagrama de fases plomo-estaño. (Adaptado de *Metals Handbook: Metallography, Structures and Phase Diagrams*, Vol.8, 8ªedición. ASM Handbook Committee, T. Lyman, Editor, American Society for Metals, 1973, p. 330.)

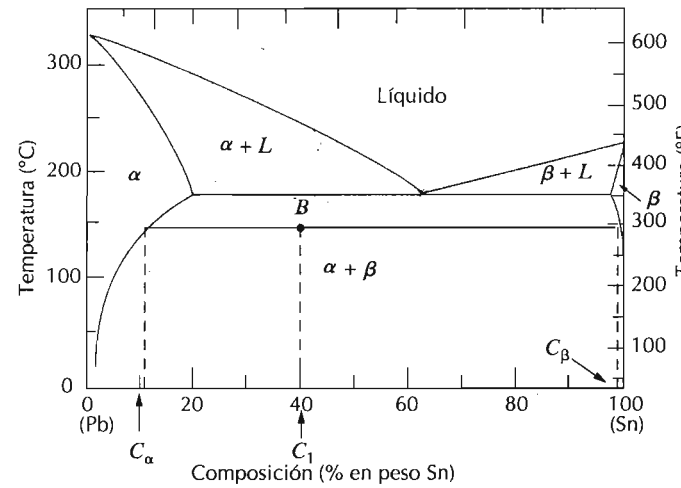


Figura 9.8 Diagrama de fases plomo-estaño. En los Problemas Resueltos 9.2 y 9.3 se calculan las composiciones de las fases y sus cantidades relativas de una aleación 40%Sn-60%Pb a 150°C (punto *B*).

que las regiones monofásicas están separadas por regiones bifásicas, donde aparecen dos fases simples separadas. Por ejemplo, el campo $\alpha + \beta$ está situado entre las regiones monofásicas α y β de la Figura 9.6.

Otro sistema eutéctico muy conocido es el sistema plomo-estaño, cuyo diagrama de fases (Figura 9.7) tiene una forma parecida a la del diagrama cobre-plata. En el sistema plomo-estaño las fases sólidas también se designan mediante α y β. En este caso α representa una disolución sólida de estaño en plomo y en la fase β el estaño es el disolvente y el plomo el soluto. El punto invariante eutéctico está localizado a 61,9% en peso de Sn y 183°C. Las com-

posiciones de máxima solubilidad y las temperaturas de fusión de los componentes son distintas en los sistemas cobre-plata y plomo-estaño.

Para algunas aplicaciones se utilizan aleaciones de composición parecida a la del eutéctico. Un ejemplo es la aleación utilizada para soldar 60–40, que contiene 60% en peso de Sn y 40% en peso de Pb. La Figura 9.7 indica que una aleación de esta composición funde totalmente a 185°C y resulta ser un material especialmente atractivo debido a la facilidad de fusión a baja temperatura.

PROBLEMA RESUELTO 9.2

Una aleación 40%Sn–60%Pb a 150°C, **(a)** ¿Qué fases presenta? **(b)** ¿Cuáles son las composiciones de cada fase?

SOLUCIÓN

(a) Localizar el punto temperatura-composición en el diagrama de fases (punto *B* en la Figura 9.8). Puesto que se encuentra dentro de la región $\alpha + \beta$, están presentes las fases α y β.

(b) Ya que coexisten dos fases, conviene dibujar una recta de reparto a través del campo $(\alpha + \beta)$ a 150°C, como indica la Figura 9.8. La composición de la fase α corresponde a la intersección de la recta de reparto con el límite de fases solvus $\alpha/(\alpha + \beta)$ hacia el 11%Sn-89%Pb, representado por C_α. Análogamente para la fase β, que tiene una composición aproximada de 99%Sn-1%Pb (C_β).

PROBLEMA RESUELTO 9.3

Para la aleación plomo-estaño del Problema Resuelto 9.2, calcular la cantidad relativa de cada fase presente en términos de **(a)** fracción de masa y **(b)** fracción de volumen. Suponer que las densidades de α y β son 11,m2 y 7,3 g/cm^3, respectivamente.

SOLUCIÓN

(a) Ya que se trata de una aleación bifásica, es necesario utilizar la regla de las fases. Si *G* representa la composición global de la aleación, la fracción de masa se puede calcular restando las composiciones de porcentaje en peso de estaño:

$$W_\alpha = \frac{C_\beta - C_1}{C_\beta - C_\alpha} = \frac{99 - 40}{99 - 11} = 0{,}67$$

$$W_\beta = \frac{C_1 - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha} = \frac{40 - 11}{99 - 11} = 0{,}33$$

(b) Para calcular la fracción de volumen se empieza determinando el volumen de cada fase en alguna masa arbitraria de aleación, utilizando los resultados de la parte (a). Por ejemplo, 100 g de esta aleación están compuestos por 67 g de fase α y 33 g de β. El volumen de cada fase —$v(\alpha)$ o $v(\beta)$— equivale a esta masa dividida por su densidad:

$$v(\alpha) = \frac{67\ \text{g}}{11{,}2\ \text{g/cm}^3} = 5{,}98\ \text{cm}^3$$

y

$$v(\beta) = \frac{33\ \text{g}}{7{,}3\ \text{g/cm}^3} = 4{,}52\ \text{cm}^3$$

Finalmente, la fracción de volumen de cada fase (V_α y V_β) es igual al volumen dividido por el volumen total de la aleación,

$$V_\alpha = \frac{v(\alpha)}{v(\alpha) + v(\beta)} = \frac{5{,}98\ \text{cm}^3}{5{,}98\ \text{cm}^3 + 4{,}52\ \text{cm}^3} = 0{,}57$$

y

$$V_b = \frac{v(\beta)}{v(\alpha) + v(\beta)} = \frac{4{,}52\ \text{cm}^3}{5{,}98\ \text{cm}^3 + 4{,}52\ \text{cm}^3} = 0{,}43$$

Nota: Cuando las densidades de cada fase de una aleación bifásica difieren notablemente entre sí, las fracciones de masa y de volumen pueden llegar a ser muy dispares, como se puede verificar comparando los resultados de las partes **(a)** y **(b)**.

Las fracciones de volumen de fase son de mayor importancia que las fracciones de masa, ya que se pueden determinar por observación de la microestructura. Además, las propiedades mecánicas de una aleación se pueden estimar en función de las fracciones de volumen de fase.

9.7.1 Desarrollo de microestructuras en aleaciones eutécticas

Al enfriar lentamente una aleación a partir del sistema binario eutéctico se generan varios tipos diferentes de microestructuras, dependiendo de la composición. Estas posibilidades se consideran en el diagrama plomo-estaño de la Figura 9.7.

El primer caso es para un tramo de composición comprendido entre un componente puro y la máxima solubilidad sólida para este componente a temperatura ambiente (20°C). En el sistema plomo-estaño se refiere a aleaciones ricas en plomo que contienen entre 0 y 2% en peso de Sn en la fase disolución sólida α y también esencialmente estaño puro, ya que la solubilidad del plomo en estaño (fase β) es despreciable a temperatura ambiente. Por ejemplo, si se considera la aleación de composición C_1 (Figura 9.9) , el enfriamiento lento a partir de la región líquida a unos 350°C equivale a bajar siguiendo la línea vertical ww' de la figura. La aleación de composición C_1 permanece totalmente líquida hasta cruzar la línea liquidus a unos 330°C, donde empieza a formarse fase α sólida. Al pasar a través de la región de fases $\alpha + L$, la solidificación transcurre como en la aleación cobre-níquel descrita en la sección precedente; esto es, con el enfriamiento continuo se forma más sólido α. Las composiciones de las fases líquida y sólida son distintas, ya que siguen los límites de fase liquidus y solidus, respectivamente. La solidificación termina cuando la línea ww' llega a la línea solidus. La aleación resultante es policristalina con composición uniforme C_1 y no experimenta cambios al enfriar hasta temperatura ambiente. La microestructura es la esquematizada en el punto *c* de la Figura 9.9.

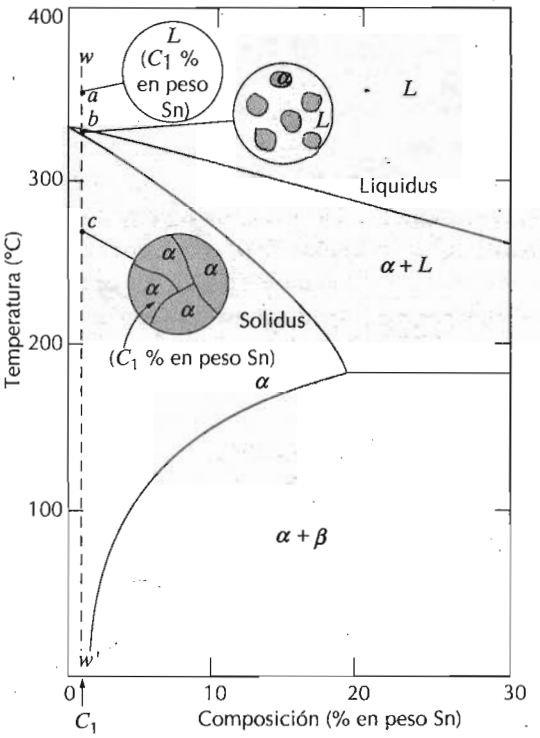


Figura 9.9 Representaciones esquemáticas de las microestructuras de una aleación plomo-estaño de composición C_1 enfriada desde la región de la fase líquida.

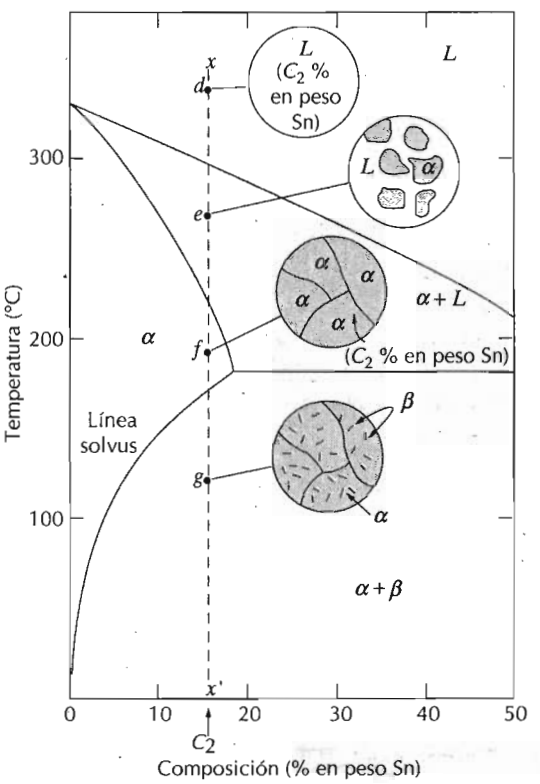


Figura 9.10 Representaciones esquemáticas de las microestructuras de una aleación plomo-estaño de composición C_2 enfriada desde la región de la fase líquida.

El segundo caso a considerar es el tramo de composiciones que comprende el límite de solubilidad a temperatura ambiente y la solubilidad sólida máxima a la temperatura del eutéctico. En el sistema plomo-estaño (Figura 9.7), esta composición se extiende desde un 2% en peso de Sn hasta 19,2% en peso de Sn, para una aleación rica en plomo, y desde 97,5% en peso de Sn al estaño prácticamente puro, para una aleación rica en estaño. Al estudiar el enfriamiento de una aleación de composición C_2 y descender por la línea vertical xx' de la Figura 9.10, antes de la intersección de esta línea con la línea solvus ocurren cambios parecidos al caso anterior, al pasar por las regiones de fases, como indican los esquemas de los puntos *d*, *e* y *f*. La microestructura del punto *f*, encima de la línea solvus, consiste en granos α de composición C_2. Cruzando la línea solvus, la solubilidad del sólido α disminuye y el resultado es la formación de pequeñas partículas de fase β, indicado en el punto *g*. Al continuar enfriando crece el tamaño de estas partículas porque la fracción de masa de la fase β aumenta ligeramente al disminuir la temperatura.

El tercer caso implica la solidificación de la composición eutéctica, 61,9% en peso de Sn (C_3 en la Figura 9.11). Una aleación líquida de esta composición se enfría desde 250°C siguiendo la vertical yy' de la Figura 9.11. Al bajar la temperatura no se aprecian cambios hasta llegar a la temperatura

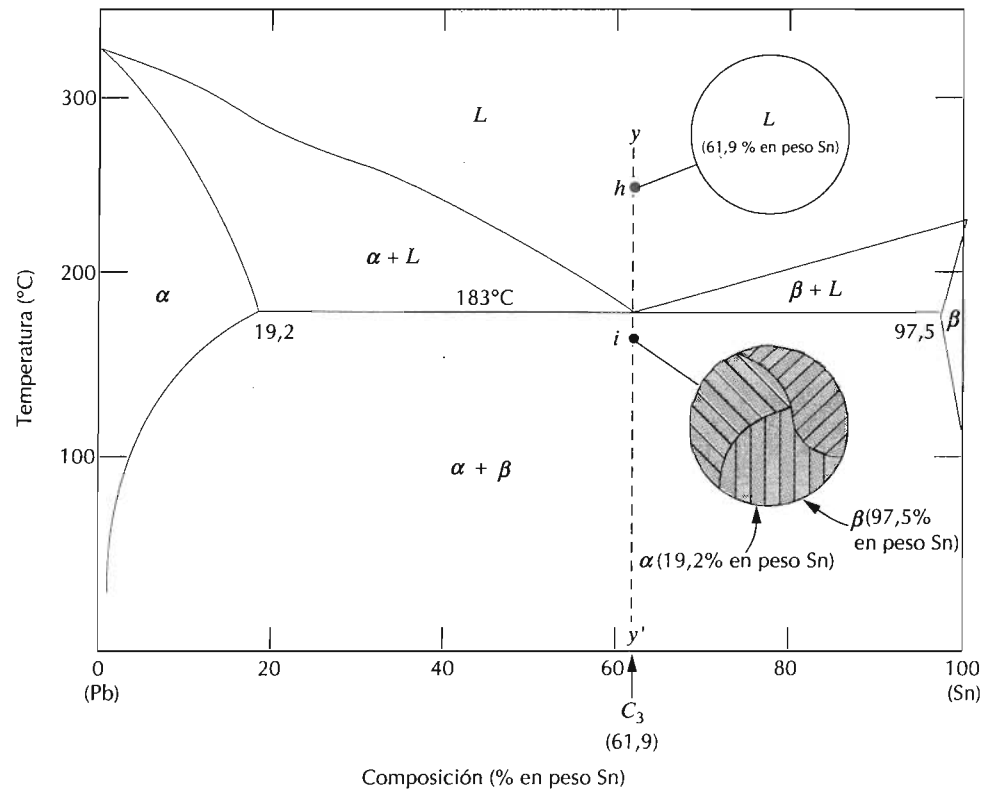


Figura 9.11 Representaciones esquemáticas de las microestructuras de una aleación plomo-estaño de composición eutéctica C_3, por encima y por debajo de la temperatura eutéctica.

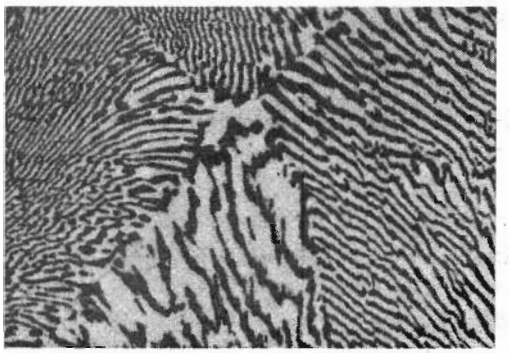


Figura 9.12 Microestructura de la composición eutectoide de una aleación plomo-estaño consistente en capas alternas de fase α de disolución sólida rica en plomo (capas oscuras) y fase β de disolución sólida rica en estaño (capas claras). × 375. (Reproducida con autorización de *Metals Handbook*, Vol.9, 9ª edición, *Metallography and Microstructures*, American Society for Metals, Materials Park, OH, 1985.)

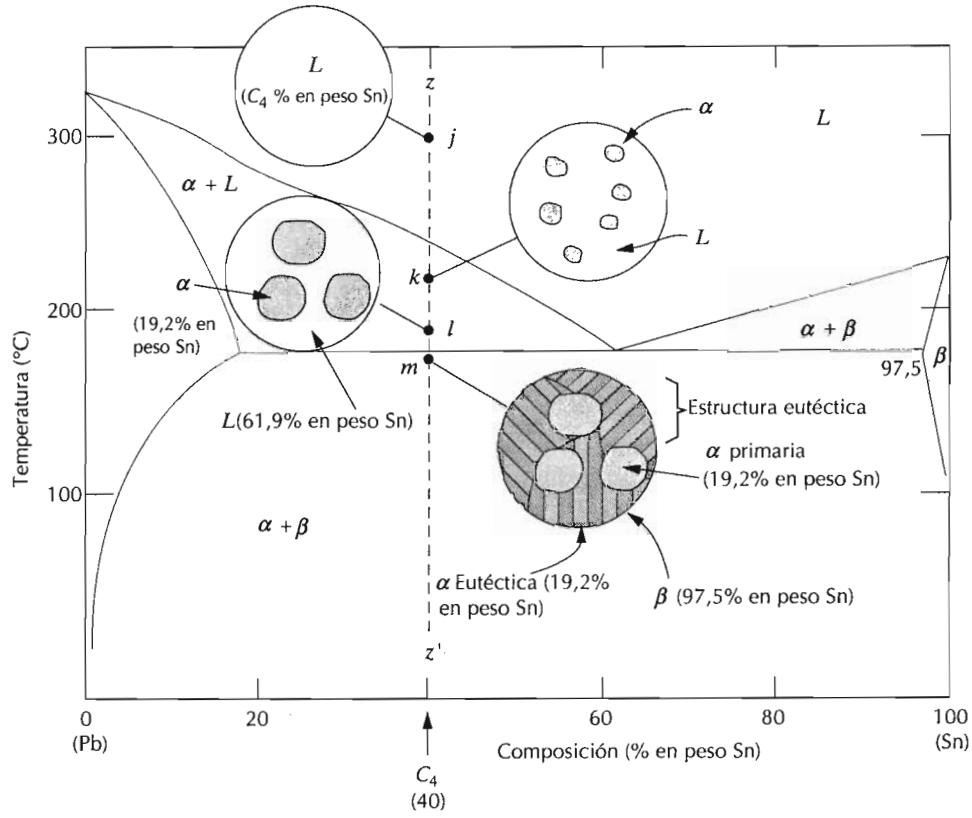
del eutéctico de 183°C. Al cruzar la isoterma del eutéctico el líquido se transforma en las fases α y β. Esta transformación se puede representar por la reacción

$$L(61{,}9\ \%\ \text{en peso Sn}) \rightarrow \alpha(19{,}2\ \%\ \text{en peso Sn}) + \beta(97{,}5\ \%\ \text{en peso Sn}) \quad (9.6)$$

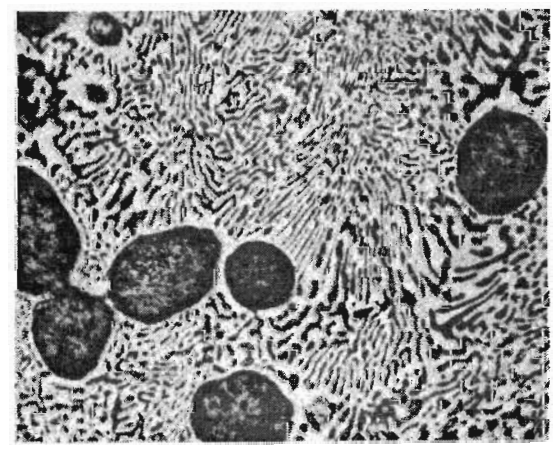
donde α y β son las composiciones dictadas por los extremos de la isoterma eutéctica. Durante esta transformación debe producirse una redistribución de los componentes plomo y estaño, ya que las fases α y β tienen distinta composición y ninguna coincide con la del líquido. Esta composición va acompañada por difusión atómica.

La microestructura resultante consiste en capas alternadas (a veces llamadas láminas) de las fases α y β, formadas simultáneamente durante la transformación. Esta microestructura, esquematizada en el punto *i* de la Figura 9.11, se llama **estructura eutéctica** y es característica de esta reacción. Una fotomicrografía de la estructura del eutéctico plomo-estaño se reproduce en la Figura 9.12. Las fases α y β aparecen en capas alternas porque esta configuración necesita que la difusión atómica ocurra sólo en distancias relativamente cortas. Por consiguiente, el enfriamiento de la aleación desde justo por debajo de la temperatura eutéctica hasta temperatura ambiente sólo origina un mínimo de cambios microestructurales.

El cuarto y último caso microestructural para este sistema incluye todas las composiciones excepto la eutéctica que, al enfriar, cruzan la isoterma eutéctica. Considérese, por ejemplo, la composición C_4 de la Figura 9.13*a*, situada a la izquierda del eutéctico. Al disminuir la temperatura se desciende por la recta zz' empezando en el punto *j*. El desarrollo microestructural entre los puntos *j* y *l* es similar al del segundo caso, antes de cruzar la isoterma eutéctica (punto *l*), ya que están presentes las fases α y líquido y las composiciones aproximadas son 19,2 y 61,9% en peso Sn, respectivamente, como indica la recta de reparto. A temperaturas inferiores, justo por debajo del eutéctico, la fase líquida, que tiene la composición del eutéctico, se transforma en la estructura eutéctica (p.ej., láminas alternas de α y β); en la fase α, formada durante el enfriamiento a través de la región $\alpha + L$, ocurren cambios insignificantes . Esta microestructura se esquematiza en el dibujo del punto *m* de la Figura 9.13*a*. La fase α presente procede de la transformación eutéctica y del enfriamiento al cruzar la región $\alpha + L$. Las fases α se distinguen denominando α **eutéctica** a la que constituye la estructura del eutéctico



(a)



(b)

Figura 9.13 (a) Representaciones esquemáticas de microestructuras en equilibrio de la aleación plomo-estaño de composición C_4 enfriada desde la región de fase líquida. (b) Microestructura de una aleación plomo-estaño de composición 50%Sn-50%Pb. Esta microestructura consta de fase α primaria rica en plomo (regiones oscuras grandes) dentro de una estructura eutéctica laminar consistente en fase β rica en estaño (capas claras) y fase α rica en plomo (capas oscuras). × 400. (Reproducida con autorización de *Metals Handbook*, Vol.9, 9ª edición, *Metallography and Microstructures*, American Society for Materials, Metals Park, OH, 1985.)

y α **primaria** a la formada antes de llegar a la isoterma eutéctica: ambas están representadas en la Figura 9.13*a*. La fotomicrografía de la Figura 9.13*b* muestra la α primaria y la α eutéctica de la aleación plomo-estaño.

En relación con la microestructura, a veces conviene utilizar el término **microconstituyente**, esto es, un elemento de la microestructura con una estructura característica e identificable. Por ejemplo, en el punto m de la gráfica de la Figura 9.13*a* existen dos microconstituyentes denominados α primaria y estructura eutéctica. La estructura eutéctica es un microconstituyente, aunque se trata de una mezcla de dos fases, porque tiene una estructura laminar distinta, con una relación fija entre las dos fases.

Se pueden calcular las cantidades relativas de los microconstituyentes α primario y eutéctico. Ya que el microconstituyente eutéctico siempre se forma a partir del líquido que tiene la composición del eutéctico, se puede considerar que este constituyente posee una composición del 61,9% en peso de Sn. Por lo tanto, se aplica la regla de la palanca utilizando la recta de reparto entre el límite de fase $\alpha - (\alpha + \beta)$ (19.2%Sn) y la composición del eutéctico. Por ejemplo, al considerar la aleación de composición C_4' de la Figura 9.14, la fracción del microconstituyente eutéctico W_e coincide con la fracción del líquido W_L de partida:

$$W_e = W_L = \frac{P}{P+Q} = \frac{C_4' - (19,2)}{61,9 - (19,2)} = \frac{C_4' - (19,2)}{42,7} \tag{9.7}$$

Además, la fracción de α primaria, $W_{\alpha'}'$, coincide con la fracción de fase α existente antes de la transformación eutéctica:

$$W_{\alpha'} = \frac{Q}{P+Q} = \frac{61,9 - C_4'}{61,9 - 19,2} = \frac{61,9 - C_4'}{42,7} \tag{9.8}$$

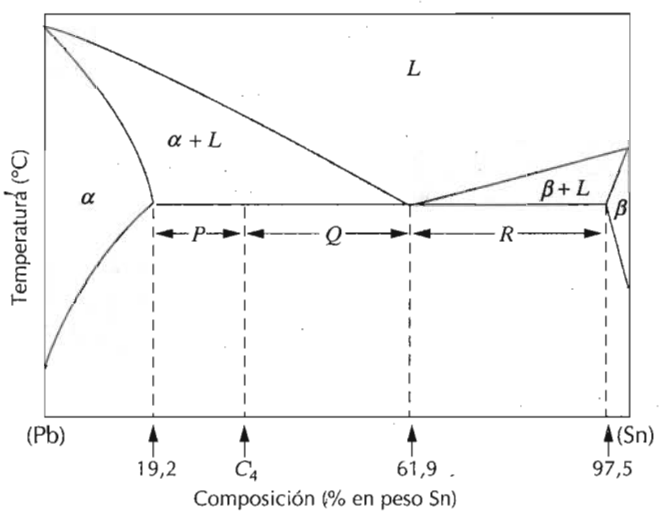


Figura 9.14 Diagrama plomo-estaño utilizado para calcular las cantidades relativas de α primaria y microconstituyentes eutécticos para una aleación de composición C_4'.

Las fracciones de α *total*, W_α (eutéctica y primaria) y de β total, W_β, se determinan utilizando la regla de la palanca y la recta de reparto extendida *enteramente a lo largo* del campo $\alpha + \beta$. De nuevo, la aleación de composición C_4',

$$W_\alpha = \frac{Q+R}{P+Q+R} = \frac{97{,}5 - C_4'}{97{,}5 - 19{,}2} = \frac{97{,}5 - C_4'}{78{,}3} \tag{9.9}$$

y

$$W_\beta = \frac{P}{P+Q+R} = \frac{C_4' - 19{,}2}{97{,}5 - 19{,}2} = \frac{C_4' - 19{,}2}{78{,}3} \tag{9.10}$$

Las aleaciones situadas a la derecha del eutéctico (p.ej., entre 61,9 y 97,5% en peso de Sn) experimentan transformaciones análogas y resultan microestructuras parecidas. Sin embargo, por debajo de la temperatura eutéctica, la microestructura consta de los microconstituyentes eutécticos y β primario porque al enfriar a partir del líquido se cruza el campo β + líquido.

En el caso 4, representado en la Figura 9.13*a*, cuando no se alcanzan las condiciones de equilibrio al pasar a través de la región α (o β) + líquido, la microestructura que aparece después de cruzar la isoterma eutéctica presenta las siguientes singularidades: (1) los granos del microconstituyente primario tienen segregaciones y (2) la fracción del microconstituyente eutéctico formada es mayor que en la condición de equilibrio.

9.8 DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO CON FASES O COMPUESTOS INTERMEDIOS

Los diagramas de fases isomorfos y eutécticos discutidos hasta ahora son relativamente simples, pero muchos sistemas de aleaciones binarias son mucho más complejos. Los diagramas de fases eutécticos cobre-plata y plomo-estaño (Figuras 9.6 y 9.7) sólo tienen dos fases sólidas, α y β, a veces denominadas **disoluciones sólidas terminales**, porque existen en tramos de composiciones próximas a las concentraciones extremas del diagrama de fases. En otros sistemas de aleación, se forman **disoluciones sólidas intermedias** (o *fases intermedias)*, además de las de los dos extremos de las composiciones. Este es el caso del sistema cobre-zinc, cuyo diagrama de fases (Figura 9.15) contiene varios puntos invariantes y reacciones similares a la eutéctica, que aún no han sido tratados. En este diagrama existen seis diferentes disoluciones sólidas: dos terminales (α y η) y cuatro intermedias (β, γ, δ y ϵ). La fase β' se denomina disolución sólida ordenada, puesto que los átomos de cobre y de zinc se colocan en posiciones específicas de la celdilla unitaria. Algunos límites de fase se han marcado con líneas de trazos, en el extremo inferior de la Figura 9.15, para indicar que su posición no está exactamente determinada. La razón de esta imprecisión a baja temperatura se debe a que las velocidades de difusión son muy lentas y los tiempos necesarios para alcanzar

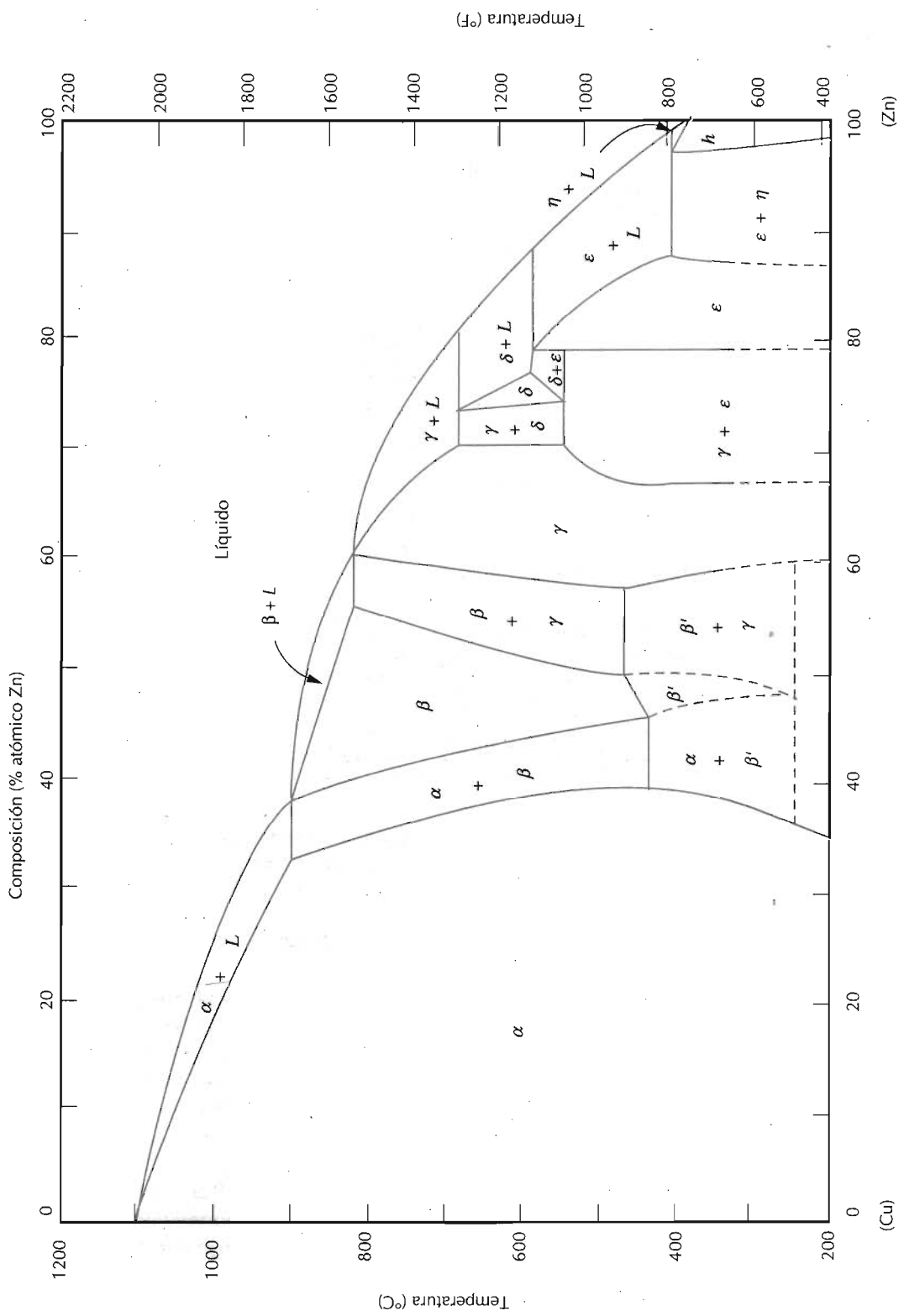


Figura 9.15 Diagrama de fases cobre-zinc. (Adaptado de *Metals Handbook: Metallography, Structures and Phase Diagrams*, Vol.8, 8ª edición. ASM Handbook Committee, T. Lyman, Editor, American Society for Metals, 1973, p. 301.)

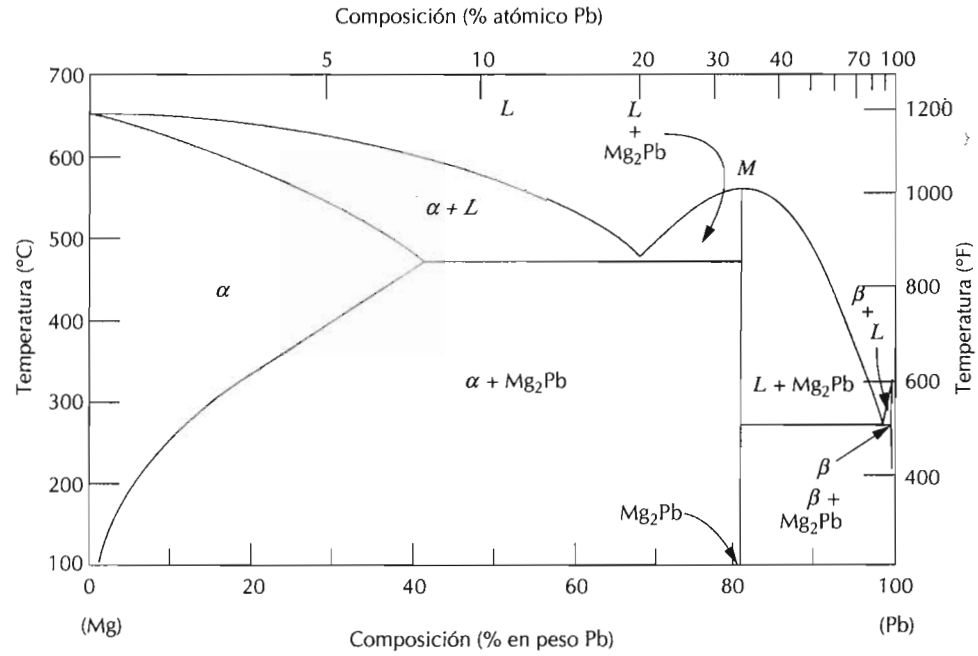


Figura 9.16 Diagrama de fases magnesio-plomo. (Adaptado de *Metals Handbook: Metallography, Structures and Phase Diagrams*, Vol.8, 8ª edición. ASM Handbook Committee, T. Lyman, Editor, American Society for Metals, 1973, p. 315.)

las condiciones de equilibrio, a baja temperatura, son extraordinariamente largos. De nuevo, en el diagrama de equilibrio aparecen regiones mono y bifásicas y se utiliza la regla de la palanca, discutida en la Sección 9.6, para calcular las composiciones y las cantidades relativas de las fases. El latón comercial es una aleación cobre-zinc rica en cobre; por ejemplo, el latón de cartuchería tiene una composición del 70% Cu y 30% Zn y una microestructura α monofásica.

En los diagramas de fases de algunos sistemas, más que disoluciones sólidas se forman compuestos intermedios discretos, compuestos que tienen distintas fórmulas químicas; en los sistemas metal-metal, se llaman **compuestos intermetálicos**. Por ejemplo, en el sistema magnesio-plomo (Figura 9.16), el compuesto Mg_2Pb tiene una composición de 19% en peso Mg y 81% en peso Pb (33% atómico Pb) y en el diagrama está representado por una línea vertical, más que por una región de fase de superficie finita; por tanto, el Mg_2Pb sólo puede existir a esa composición particular.

En el sistema magnesio-plomo destacan otras características. En primer lugar, el compuesto Mg_2Pb funde a 550°C, como indica el punto *M* de la Figura 9.16. El intervalo relativamente grande de composiciones de la fase α indica la buena solubilidad del plomo en magnesio. En segundo lugar, la solubilidad del magnesio en plomo es extremadamente limitada, ya que es evidente la estrechez del campo β de la disolución sólida terminal en la región del diagrama rica en plomo. Finalmente, este diagrama de fases se puede interpretar como la unión de dos diagramas eutécticos simples, el sistema Mg-Mg_2Pb y el sistema Mg_2Pb-Pb; en ambos, el compuesto Mg_2Pb se considera

realmente como un componente. La división de diagramas de fases complejos en unidades más pequeñas puede simplificar y facilitar su interpretación.

9.9 REACCIONES EUTECTOIDE Y PERITÉCTICA

Algunos sistemas de aleaciones, además del eutéctico, tienen otros puntos invariantes que implican tres fases diferentes. Un ejemplo es el sistema cobre-zinc (Figura 9.15) a 558°C y 75%Zn-25%Cu (en peso). Una porción de este diagrama se ha ampliado en la Figura 9.17. Al enfriar, la disolución sólida δ se transforma en dos fases sólidas (γ y ϵ) según la reacción

$$\delta \underset{\text{calentamiento}}{\overset{\text{enfriamiento}}{\rightleftharpoons}} \gamma + \epsilon \qquad (9.11)$$

La reacción inversa ocurre calentando. Esta se denomina **reacción eutectoide,** y el punto invariante (punto *E* de la Figura 9.17) y la línea de reparto horizontal a 558°C se denominan *eutectoide* e *isoterma eutectoide*, respectivamente. El "eutectoide" se distingue del "eutéctico" porque en el primero una fase sólida se transforma en dos fases sólidas, mientras que en el segundo es una fase líquida la que se transforma en dos sólidas a una temperatura determinada. En el sistema hierro-carbono (Sección 9.13) ocurre una reacción eutectoide muy importante para el tratamiento térmico de los aceros.

La **reacción peritéctica** es otra reacción invariante que implica tres fases en equilibrio. En esta reacción, el calentamiento de una fase sólida la transforma en una fase sólida y en una fase líquida. En el sistema cobre-zinc existe un peritéctico (punto *P* de la Figura 9.17) a 598°C y 78% Zn-21,4% Cu. La reacción peritéctica es la siguiente:

$$\delta + L \underset{\text{calentamiento}}{\overset{\text{enfriamiento}}{\rightleftharpoons}} \epsilon \qquad (9.12)$$

La fase sólida estable por debajo de la temperatura peritéctica puede ser una disolución sólida intermedia (p.ej., ϵ en la reacción 9.12) o una disolución sólida terminal, como el peritéctico que existe a 97% Zn y 425°C, cuando la fase η se transforma, por calentamiento, en las fases ϵ y líquido. En el sistema Cu-Zn hay otros tres peritécticos, cuyas reacciones representan la transformación, por calentamiento, de las disoluciones sólidas intermedias β, δ y γ.

9.10 TRANSFORMACIONES DE FASES CONGRUENTES

Las transformaciones de fases transcurren con o sin cambio de composición. Las transformaciones de fases que no alteran la composición se denominan **transformaciones congruentes**. Por el contrario, en una *transformación incongruente* se produce un cambio en la composición. Ejemplos de transformaciones congruentes son las transformaciones alotrópicas (Sección 3.6) y la fusión de materiales puros. Las reacciones eutéctica y eutectoide, así como las fusiones de las aleaciones isomórficas, representan transformaciones incongruentes.

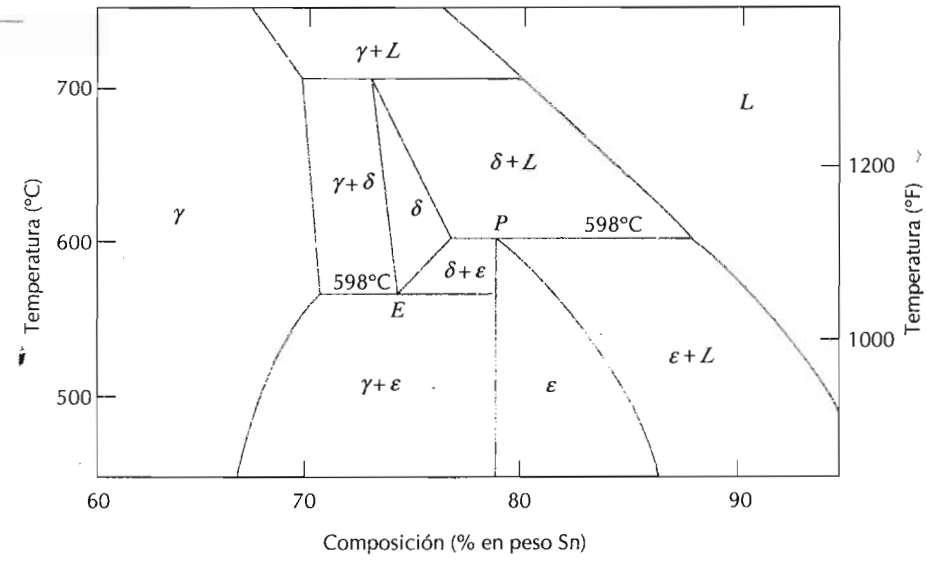


Figura 9.17 Región ampliada del diagrama de fases cobre-zinc para mostrar los puntos eutectoide y peritéctico, denominados *E* (558°C, 75% Zn) y *P* (598°C, 78,6% Zn), respectivamente.

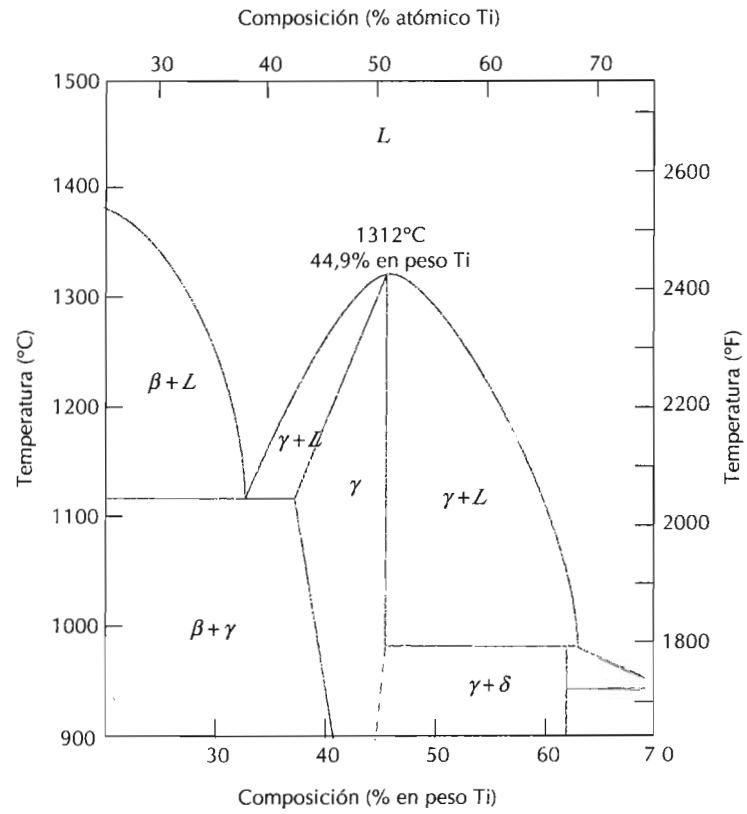


Figura 9.18 Porción del diagrama de fases níquel-titanio, mostrando un punto de fusión congruente para la fase disolución sólida γ a 1312°C y 44,9% en peso Ti. (Adaptado con permiso de *Metals Handbook*: *Metallography, Structures and Phase Diagrams*, Vol.8, 8ª edición. ASM Handbook Committee, T. Lyman, Editor, American Society for Metals, Materials Parck OH, 1973.)

A menudo las fases intermedias se clasifican en base a la congruencia o incongruencia de la fusión. El compuesto intermetálico Mg_2Pb funde congruentemente en el punto *M* del diagrama de fases magnesio-plomo de la Figura 9.16. También en el sistema níquel-titanio, Figura 9.18, hay un punto de fusión congruente de la disolución sólida γ que corresponde al punto de tangencia de las líneas solidus y liquidus, a 1312°C y 44,9% en peso de Ti. Además, la reacción peritéctica es un ejemplo de fusión incongruente de una fase intermedia.

9.11 CERÁMICA Y DIAGRAMAS DE FASES TERNARIOS

Los diagramas de fases no sólo existen en los sistemas metal-metal sino que se han determinado experimentalmente diagramas de fases muy útiles para diseñar y fabricar sistemas cerámicos. Los diagramas de fases cerámicos se discuten en la Sección 13.6.

Se han determinado diagramas de fases para sistemas metálicos o cerámicos con más de dos componentes; sin embargo, su interpretación es bastante compleja. Por ejemplo, un diagrama de fases ternario, o tricomponente, composición-temperatura se debe representar en un modelo tridimensional. Es posible representar este diagrama en dos dimensiones pero con bastante dificultad.

9.12 LA REGLA DE LAS FASES DE GIBBS

La construcción de los diagramas de fases y las condiciones del equilibrio de fases están regidos por las leyes termodinámicas. Una de estas leyes es la **regla de las fases de Gibbs**, formulada durante el siglo pasado por el físico J. Willard Gibbs. Esta regla indica el número de fases que coexisten en equilibrio y se expresa mediante la ecuación

$$P + F = C + N \tag{9.13}$$

donde *P* es el número de fases presentes (el concepto de fase se ha discutido en la Sección 9.3). El parámetro *F* es el *número de grados de libertad* o el número de variables controladas externamente (p.ej., temperatura, presión, composición) que se debe especificar para definir completamente el estado del sistema. En otros términos, *F* es el número de variables que se puede cambiar independientemente sin alterar el número de fases que coexisten en el equilibrio. El parámetro *C* de la Ecuación 9.13 representa el número de componentes del sistema. Normalmente los componentes son elementos o compuestos estables y, en los diagramas de fases, son los materiales de los dos extremos del eje horizontal de la composición (p.ej., H_2O y $C_{12}H_{22}O_{11}$ y Cu y Ni para los diagramas de fases de las Figuras 9.1 y 9.2*a*, respectivamente). Finalmente, el parámetro *N* de la Ecuación 9.13 es el número de variables no composicionales (p.ej., temperatura y presión).

A continuación demostraremos la regla de las fases aplicándola a un diagrama de fases binario temperatura-composición, en concreto al sistema cobre-plata de la Figura 9.6. Ya que la presión es constante (1 atm), el parámetro *N* es 1: la única variable no composicional es la temperatura. La Ecuación 9.13 adquiere la forma

$$P + F = C + 1 \tag{9.14}$$

Además, el número de componentes C es 2 (Cu y Ag) y

$$P + F = 2 + 1 = 3$$

o

$$F = 3 - P$$

Al considerar un campo monofásico del diagrama de fases (p.ej., α, β y regiones líquidas), ya que sólo existe una fase, $P = 1$ y

$$F = 3 - P$$
$$= 3 - 1 = 2$$

Esto significa que para describir completamente las características de una aleación que exista en el campo de una de estas fases se deben especificar dos parámetros: composición y temperatura. Estos parámetros localizan horizontal y verticalmente la aleación en el diagrama de fases.

En las situaciones donde coexisten dos fases, por ejemplo, las regiones de fases $\alpha + L$, $\beta + L$ y $\alpha + \beta$ de la Figura 9.6, la regla de las fases estipula que tenemos un solo grado de libertad

$$F = 3 - P$$
$$= 3 - 1 = 2$$

Es decir, es necesario especificar la temperatura o la composición de una de las fases para definir completamente el sistema. Por ejemplo, si se especifica la temperatura T_1 para la región de fases $\alpha + L$ de la Figura 9.19, las compo-

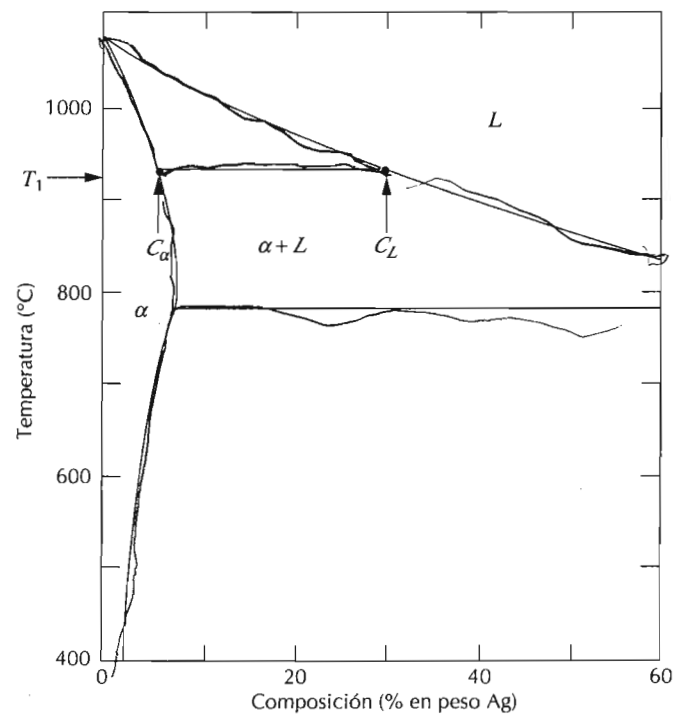


Figura 9.19 Diagrama de fases Cu-Ag con la región en cobre ampliada, donde se aplica la regla de las fases de Gibbs y se demuestra la coexistencia de dos fases (p.ej., α y L). Se ha dibujado la recta de reparto a la temperatura T_1 y se obtienen las composiciones de las fases en equilibrio (C_α y C_L). Temperatura (°C).

siciones de las fases α y líquida (C_α y C_L) vienen determinadas por los extremos de la recta de reparto trazada a través del campo $\alpha + L$ a T_1. Conviene destacar que en este tratamiento sólo indica la naturaleza de las fases y no las cantidades relativas. Esto quiere decir que la composición total de la aleación está situada a lo largo de la línea de reparto trazada a T_1 y entre las composiciones C_α y C_L de las fases α y líquida.

La segunda alternativa en una situación bifásica es estimular la composición de una de las dos fases, para definir completamente el estado del sistema. Por ejemplo, si se especifica C_α como la composición de la fase α que no está en equilibrio con el líquido (Figura 9.19), se establecen la temperatura (T_1) de la aleación y la composición de las fases líquida (C_L), de nuevo la línea de reparto a través del campo $\alpha + L$ indica la composición C_α.

En los sistemas binarios con tres fases presentes no hay ningún grado de libertad, ya que

$$F = 3 - P$$
$$= 3 - 3 = 0$$

Esto significa que las composiciones de las tres fases presentes están definidas, así como la temperatura. Esta condición se encuentra en la isoterma eutéctica de un sistema eutéctico; en el sistema Cu-Ag (Figura 9.6) es el segmento horizontal extendido entre los puntos B y G. A la temperatura de 780°C, los puntos en que los campos de las fases α, L y β tocan esta isoterma indican las composiciones de las fases en equilibrio: la composición de la fase α está fijada a 7,9% en peso de Ag, la fase líquida a 71,9% en peso de Ag y la fase β a 91,2% en peso de Ag. De este modo, las tres fases en equilibrio no están representadas por un campo de fases sino por una única línea isoterma horizontal. Además, las tres fases están en equilibrio en un tramo de composiciones trazado a lo largo de la isoterma eutéctica. Por ejemplo, para el sistema Cu-Ag a 780°C, la composición está comprendida entre 7,9 y 91,2% en peso de Ag.

La regla de las fases de Gibbs se utiliza, también, para analizar condiciones de no equilibrio. Por ejemplo, una aleación binaria que presenta en un tramo de temperaturas tres fases, estas no están en equilibrio. Las tres fases sólo pueden estar en equilibrio a una temperatura determinada.

EL SISTEMA HIERRO-CARBONO

El sistema de aleaciones binario más importante es el hierro-carbono. Los aceros y las fundiciones, esto es, los materiales estructurales primarios en todas las culturas tecnológicamente avanzadas, son esencialmente aleaciones hierro-carbono. Esta sección se dedica a estudiar el diagrama de fases de este sistema y al desarrollo de las posibles microestructuras. Los Capítulos 10 y 11 tratan de las relaciones entre tratamiento térmico, microestructura y propiedades mecánicas.

9.13 DIAGRAMA DE FASES HIERRO-CARBURO DE HIERRO (Fe-Fe_3C)

La Figura 9.20 representa una parte del diagrama de fases hierro-carbono. El hierro puro, al calentarse, experimenta dos cambios de la estructura cris-

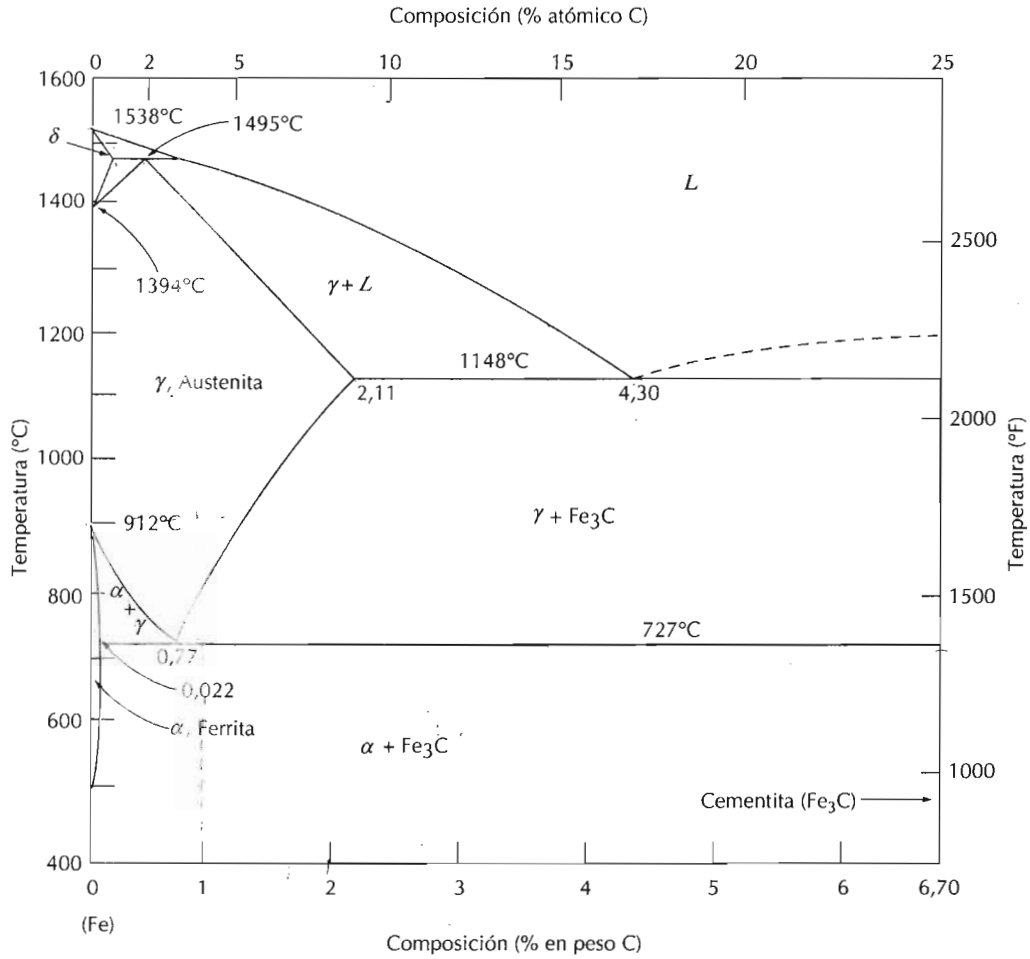


Figura 9.20 Diagrama de fases hierro-carburo de hierro. (Adaptado de *Metals Handbook: Metallography, Structures and Phase Diagrams*, Vol.8, 8ª edición. ASM Handbook Committee, T. Lyman, Editor, American Society for Metals, 1973, p. 275.)

talina antes de fundir. A temperatura ambiente la forma estable se llama **ferrita** o hierro α y tiene la estructura BCC. La ferrita experimenta a 912°C una transformación polimórfica a **austenita** FCC o hierro γ. La austenita persiste hasta 1394°C, temperatura a la que la austenita vuelve a convertirse en una fase BCC conocida como ferrita δ, que funde a 1538°C. Todos estos cambios aparecen a lo largo del eje vertical izquierdo del diagrama de fases.

El eje de composición de la Figura 9.20 sólo llega hasta 6,70% en peso de C, concentración que coincide con la del compuesto intermedio carburo de hierro o **cementita** (Fe_3C), representado por una línea vertical en el diagrama de fases. Así, el sistema hierro-carbono se puede dividir en dos partes: una parte rica en hierro, que coincide con la mostrada en el Figura 9.20 y otra parte (no mostrada) de composición comprendida entre 6,70 y 100% C (grafito puro). Prácticamente todos los aceros y fundiciones tienen porcentajes de carbono inferiores a 6,70% C; por lo tanto, sólo se considera

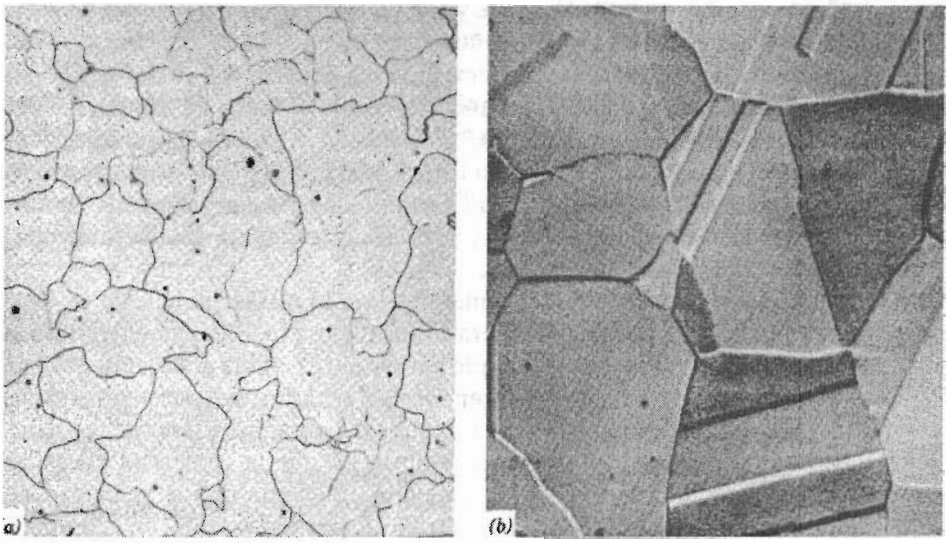


Figura 9.21 Fotomicrografías de (*a*) ferrita α (× 90) y (*b*) austenita (× 325). (Copyright 1971 United States Steel Corporation.)

la parte rica en hierro del sistema hierro-carburo de hierro. La Figura 9.20 muestra, propiamente, el diagrama Fe-Fe_3C, ya que el Fe_3C se considera un componente. La convención y la conveniencia imponen expresar la concentración en "% C" en lugar del "% Fe_3C"; 6,70% en peso C corresponde al 100% en peso de Fe_3C.

El carbono es un soluto intersticial en el hierro y forma disoluciones sólidas con la ferrita α, con la ferrita δ y con la austenita α de la Figura 9.20. En la ferrita α BCC sólo son solubles muy pequeñas concentraciones de carbono; la solubilidad máxima es de 0,022% en peso y corresponde a 727°C. Esta pequeña solubilidad se explica teniendo en cuenta la forma y el tamaño de las posiciones intersticiales de la estructura BCC, que dificultan la acomodación de los átomos de carbono. Aunque presente en muy baja proporción, el carbono ejerce gran influencia en las propiedades mecánicas de la ferrita. Esta fase hierro-carbono es relativamente blanda, magnética por debajo de los 768°C y tiene una densidad de 7,88 g/cm^3. La Figura 9.21*a* es una fotomicrografía de la ferrita α.

La austenita, o fase γ del hierro, cuando está aleado con carbono, no es estable por debajo de los 727°C, como indica la Figura 9.20. La máxima solubilidad del carbono en austenita es 2,11% en peso a 1148°C. Esta solubilidad es aproximadamente 100 veces superior que la máxima para la ferrita BCC, ya que las posiciones intersticiales de la estructura FCC tienen la forma adecuada para que al llenarse de átomos de carbono la deformación impuesta a los átomos de hierro vecinos sea mucho menor. Las transformaciones de fases de la austenita son muy importantes en los tratamientos térmicos de los aceros, como demuestra la discusión siguiente. De paso es conveniente citar que la austenita es no magnética. La Figura 9.21*b* muestra una fotomicrografía de la fase austenita.

La ferrita δ es como la ferrita α, y sólo se diferencian en el tramo de temperaturas en el cual existen. Teniendo en cuenta que la ferrita δ sólo es estable a altas temperaturas, no tiene importancia técnica y no se tratará.

Se forma cementita (Fe_3C) cuando se excede el límite de solubilidad del carbono en ferrita α por debajo de 727°C (la composición está comprendida en la región de fases $\alpha + Fe_3C$). La Figura 9.20 indica que la cementita también coexiste con la fase γ entre 727 y 1148°C. La cementita, desde el punto de vista mecánico, es dura y frágil, y su presencia aumenta considerablemente la resistencia de algunos aceros.

Estrictamente hablando, la cementita es sólo metaestable; esto es, permanece como compuesto a temperatura ambiente indefinidamente. Pero si se calienta entre 650 y 700°C durante varios años, cambia gradualmente o se transforma en hierro α y carbono, en forma de grafito, que permanece al enfriar hasta temperatura ambiente. Es decir, el diagrama de fases de la Figura 9.20 no está verdaderamente en equilibrio porque la cementita no es un compuesto estable. Sin embargo, teniendo en cuenta que la velocidad de descomposición de la cementita es extraordinariamente lenta, en la práctica todo el carbono del acero aparece como Fe_3C en lugar de grafito y el diagrama de fases hierro-carburo de hierro es, en la práctica, válido. Como se verá en la Sección 12.6, la adición de silicio a la fundición acelera gradualmente la reacción de descomposición de la cementita para formar grafito.

En la Figura 9.20, correspondiente al sistema hierro-carburo de hierro, se observan regiones bifásicas y un eutéctico a 4,30% en peso de C y 1148°C. La reacción eutéctica,

$$L \underset{\text{calentamiento}}{\overset{\text{enfriamiento}}{\rightleftharpoons}} \gamma + Fe_3C\ (6{,}7\%C) \tag{9.15}$$

implica solidificación del líquido para generar las fases austenita y cementita. El posterior enfriamiento hasta temperatura ambiente produce cambios de fases adicionales.

Se aprecia la existencia de un punto invariante a la composición de 0,77% en peso y a la temperatura de 727°C. Esta reacción eutectoide se puede representar por

$$\gamma(0{,}77\%C) \rightarrow \alpha(0{,}022\%C) + Fe_3C(6{,}7\%C) \tag{9.16}$$

o, enfriando, la fase sólida γ se transforma en hierro α y cementita. (Las transformaciones de fases eutécticas se tratan en la Sección 9.9.) Los cambios de fases descritos por la Ecuación 9.16, referidos a las transformaciones de fases del eutectoide, son fundamentales para los tratamientos térmicos del acero, como se discute seguidamente.

Las aleaciones denominadas férreas tienen al hierro como principal componente, aunque pueden contener carbono y otros elementos de aleación. La clasificación de las aleaciones férreas según el contenido de carbono comprende tres grupos: hierro, acero y fundición. El hierro puro contiene menos de 0,008% en peso de C y, en el diagrama de equilibrio, comprende la fase ferrita a temperatura ambiente. Las aleaciones hierro-carbono que contienen entre 0,008 y 2,11% en peso de C se clasifican como aceros. La microestructura de la mayoría de los aceros consiste en las fases α y Fe_3C. Todas las aleaciones comprendidas en este tramo de composición, al enfriarlas desde

el campo γ a temperatura ambiente, originan una serie de microestructuras que se estudian seguidamente. Aunque un acero puede contener como máximo un 2,11% en peso de C, en la práctica la concentración de carbono raramente excede del 1,0%. La clasificación de los aceros y sus propiedades se estudian en la Sección 12.5. Las fundiciones se definen como aleaciones férreas que contienen entre 2,11 y 6,70% en peso de C. Sin embargo, las fundiciones comerciales normalmente contienen menos del 4,5% C. Estas aleaciones se discuten en la Sección 12.6.

9.14 DESARROLLO DE MICROESTRUCTURAS EN ALEACIONES HIERRO-CARBONO

En esta sección se tratarán algunas de las diferentes microestructuras que pueden ser producidas en las aleaciones de acero y sus relaciones con el diagrama de fases hierro-carburo de hierro. Además se muestra que la microestructura que se desarrolla depende tanto del contenido de carbono como del tratamiento térmico. La exposición se centra en el enfriamiento muy lento de aleaciones de acero, en el cual se mantienen continuamente condiciones de equilibrio. En el Capítulo 10 se estudian con más detalle la influencia del tratamiento térmico en la microestructura y, posteriormente,

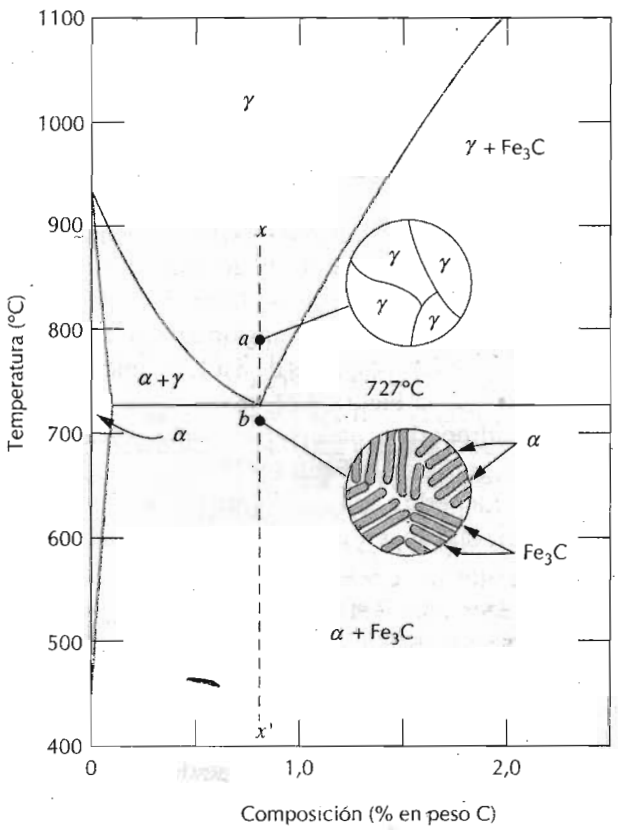


Figura 9.22 Representación esquemática de las microestructuras de un acero al carbono eutectoide (0,77%C) por encima y por debajo de la temperatura eutectoide.

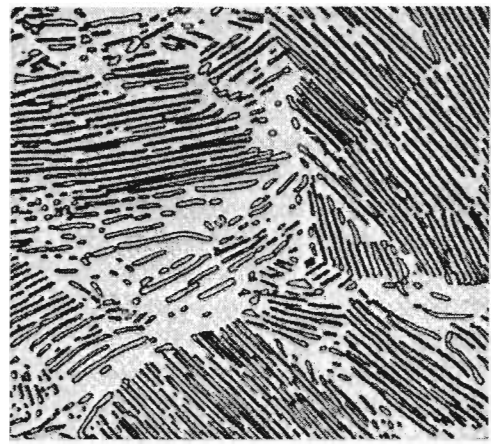


Figura 9.23 Microestructura perlítica de un acero eutectoide mostrando láminas alternas de ferrita α (fase clara) y Fe_3C (láminas más delgadas y oscuras). × 500. (Reproducida con autorización de *Metals Handbook*, Vol.9, 9ª edición, *Metallography and Microstructures*, American Society for Metals, Materials Park, OH, 1985.)

las propiedades mecánicas de los aceros. Los cambios de fases que tienen lugar al pasar de la región γ al campo bifásico $\alpha + Fe_3C$ (Figura 9.20) son relativamente complejos y similares a los descritos en el sistema eutéctico de la Sección 9.7. Por ejemplo, al enfriar una composición eutéctica (0,77% en peso de C) desde los 800°C de la región monofásica γ (punto *a* de la Figura 9.22) equivale a descender por la vertical *xx'*. Inicialmente la aleación de composición 0,77%C tiene la microestructura austenítica indicada en la Figura 9.22. Al enfriar no ocurre ningún cambio hasta llegar a la temperatura eutectoide (727°C). En el punto *b*, por debajo de esta temperatura, la austenita se transforma según la Ecuación 9.16. La austenita de composición 0,77%C forma ferrita, con bajo contenido en carbono (0,022%C) y Fe_3C con un contenido de 6,7% en carbono. Este cambio de fase necesita la difusión del carbono porque las tres fases tienen distintas composiciones.

La microestructura del acero eutectoide enfriado lentamente a través de la temperatura eutectoide es análoga a la de una aleación de composición eutéctica (Figuras 9.11 y 9.12); es decir, se forman capas o láminas alternas de las dos fases (α y Fe_3C) durante la transformación. En este caso, la relación de los espesores de las dos capas es de 8 a 1. La microestructura, esquematizada en el punto *b* de la Figura 9.22, se denomina **perlita** porque tiene la apariencia de la madreperla al observarse microscópicamente a pocos aumentos. La fotomicrografía de la Figura 9.23 corresponde a una perlita de un acero eutectoide. La perlita aparece en granos denominados "colonias"; dentro de cada colonia las capas están orientadas esencialmente en la misma dirección y esta dirección varía de una colonia a otra. Las capas delgadas claras son de ferrita y la cementita aparece como capas delgadas más oscuras. La mayoría de las capas de cementita son tan delgadas que los límites de fases adyacentes no se distinguen y, a estos aumentos, las capas aparecen oscuras. Mecánicamente las perlitas tienen las propiedades intermedias entre la blanda y dúctil ferrita y la dura y quebradiza cementita.

La disposición alternada de capas α-Fe_3C se debe a que el carbono necesita difundir durante una distancia relativamente corta para originar esta microestructura. Además, el posterior enfriamiento de la perlita, a partir del

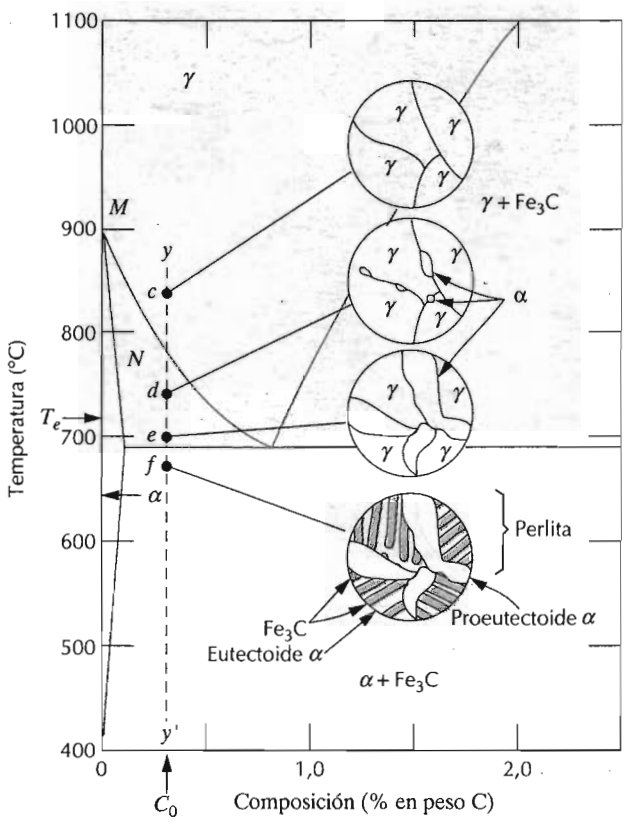


Figura 9.24 Representación esquemática de las microestructuras de un acero hipoeutectoide de composición C_0 (menor de 0,77%C) a medida que se enfría desde la fase austenítica hasta por debajo de la temperatura eutectoide.

punto *b* de la Figura 9.22, produce cambios microestructurales relativamente insignificantes.

9.14.1 Aceros hipoeutectoides

Las microestructuras de las aleaciones hierro-carburo de hierro distintas de la eutectoide son análogas al cuarto caso descrito en la Sección 9.7 e ilustrado en la Figura 9.13*a* para el sistema eutéctico. Una aleación de composición C_0 a la izquierda del eutectoide, entre 0,022 y 0,77% C se denomina **aleación hipoeutectoide** (menos que la eutectoide). El enfriamiento de una aleación de esta composición está representado en el descenso a lo largo de la vertical *yy'* de la Figura 9.24. Hacia los 875°C, punto *c*, la microestructura consta enteramente de granos de fase γ, como está esquematizado en la figura. En el punto *d* de la región bifásica $\alpha + \gamma$, a unos 775°C, estas fases coexisten, según indica el esquema microestructural. La mayoría de las partículas α se generan en los límites de los granos γ originales. Las composiciones de las fases α y γ se determinan utilizando la recta de reparto, cuyos extremos coinciden con 0,020 y 0,50% C, respectivamente.

Cuando se enfría un acero a través de la región de fases $\alpha + \gamma$, la composición de la ferrita varía según la línea *MN*, del límite de fase $\alpha - (\alpha + \gamma)$ y se enriquece ligeramente en carbono. Al mismo tiempo, la composición, de la

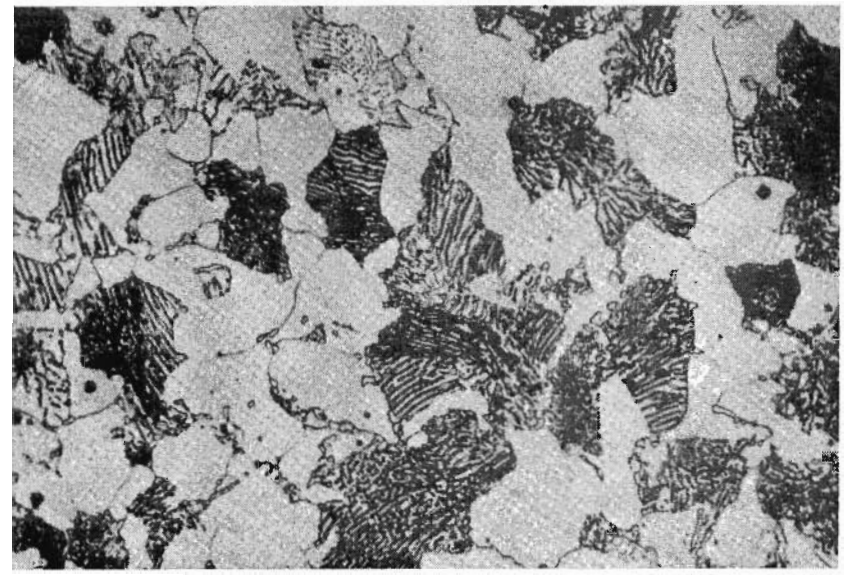


Figura 9.25 Fotomicrografía de un acero 0,38%C con una microestructura constituida por perlita y ferrita proeutectoide × 635. (Fotomicrografía cortesía de Republic Steel Corporation.)

austenita cambia de modo mucho más drástico, pues la composición frente a la temperatura sigue la línea MO del límite de fase $(\alpha + \gamma) - \gamma$.

Enfriando desde el punto d al e, muy próximo al eutectoide pero dentro de la región $\alpha + \gamma$, se aprecia un incremento de la microestructura de la fracción de fase α. En este punto las composiciones de las fases α y γ se determinan dibujando la recta de reparto a la temperatura T_e; la fase α contiene 0,022% C, mientras que la fase γ tiene la composición del eutectoide, 0,77%C.

Al descender la temperatura al punto f, justo por debajo del eutectoide, toda la fase γ, presente a la temperatura T_e, y con la composición del eutectoide, se transforma en perlita según la reacción de la Ecuación 9.16. La fase α existente en el punto e prácticamente no cambia al cruzar la temperatura eutectoide: permanece como matriz continua alrededor de las colonias de perlita. La microestructura del punto f aparece como indica el esquema de la Figura 9.24. De este modo la ferrita presente en el acero procede del enfriamiento a través de la región $\alpha + \gamma$ y de la reacción eutectoide. La ferrita de la perlita se denomina *ferrita eutectoide* y la ferrita formada antes de T_e se denomina **ferrita proeutectoide** (que significa pre- o antes del eutectoide) como se indica en la Figura 9.24. La Figura 9.25 reproduce una fotomicrografía de un acero 0,38% en peso de C. Las regiones blancas corresponden a la ferrita proeutectoide. En la perlita, la distancia entre las capas α y Fe_3C varía de un grano al otro; a veces la perlita aparece oscura porque la distancia entre capas es indistinguible a los aumentos de la fotomicrografía. Cabe anotar la existencia de dos microconstituyentes en esta fotomicrografía: ferrita proeutectoide y perlita. Estos microconstituyentes aparecen en todos los aceros hipoeutectoides enfriados lentamente desde la temperatura eutectoide.

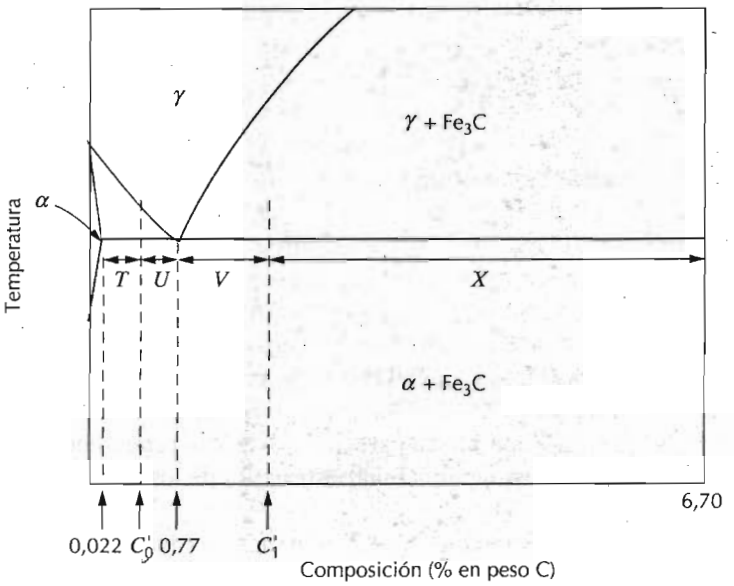


Figura 9.26 Parte del diagrama de fases Fe-Fe_3C utilizado para calcular las cantidades relativas de microconstituyentes perlítico y proeutectoide para composiciones hipoeutectoide (C_0) e hipereutectoide (C_1).

La cantidad relativa de α proeutectoide y perlita se determina de modo similar al descrito en la Sección 9.7 para los microconstituyentes primario y eutectoide. Se traza la recta de reparto desde el límite de fase $\alpha-(\alpha+Fe_3C)$ (0,022%C) a la composición del eutectoide (0,77%C) y se aplica la regla de las fases. Por ejemplo, al considerar la composición C_0' de la Figura 9.26, la fracción de perlita W_p se determina según

$$W_p = \frac{T}{T+U} = \frac{C_0' - 0{,}022}{0{,}77 - 0{,}022} = \frac{C_0' - 0{,}022}{0{,}75} \tag{9.17}$$

Además, la fracción de ferrita proeutectoide, $W_{\alpha'}$, se calcula como

$$W_{\alpha'} = \frac{U}{T+U} = \frac{0{,}77 - C_0'}{0{,}77 - 0{,}022} = \frac{0{,}77 - C_0'}{0{,}75} \tag{9.18}$$

Las fracciones de ferrita total (eutectoide y proeutectoide) y de cementita se determinan trazando la recta de reparto en la región de fases $\alpha + Fe_3C$ desde 0,022 a 6,7% C y aplicando la regla de la palanca.

9.14.2 Aceros hipereutectoides

El enfriamiento desde el campo γ de aceros al carbono, de composición comprendida entre 0,77 y 2,11% en peso de carbono, origina transformaciones y microestructuras análogas. El acero de composición C_1 de la Figura 9.27 se

enfría descendiendo por la vertical zz'. En el punto g sólo aparecen granos de fase γ y composición C_1. Al enfriar a lo largo del campo de fase $\gamma + Fe_3C$, hasta el punto h, por ejemplo, la fase cementita va creciendo en los límites iniciales de los granos γ, esto es similar al punto d de la Figura 9.24. Esta cementita se denomina **cementita proeutectoide**, porque se forma antes de la reacción eutectoide. La composición de la austenita permanece constante (6,70% C) al variar la temperatura. Sin embargo, la composición de la austenita se desplaza a lo largo de la línea PO antes del eutéctico. Al descender por debajo de la temperatura eutéctica, toda la austenita remanente de composición eutectoide se transforma en perlita. De este modo, la microestructura resultante consiste en perlita y cementita proeutectoide como microconstituyentes (Figura 9.27). Obsérvese (Figura 9.28) que en la fotomicrografía de un acero de 1.4% C la cementita aparece con una tonalidad clara. Ya que tiene una apariencia parecida a la ferrita proeutectoide (Figura 9.25) a veces es difícil distinguir la microestructura de los aceros hipo e hipereutectoides.

En los aceros hipereutectoides, las cantidades relativas de los microconstituyentes perlitas y Fe_3C proeutectoide se calculan de modo análogo al caso del acero hipoeutectoide; se traza la recta de reparto entre 0,77 y 6,70% C. En un acero de composición C_1' (Figura 9.26) las fracciones de perlita W_p y de cementita proeutectoide W_{Fe_3C} se determinan mediante la expresión de la regla de la palanca:

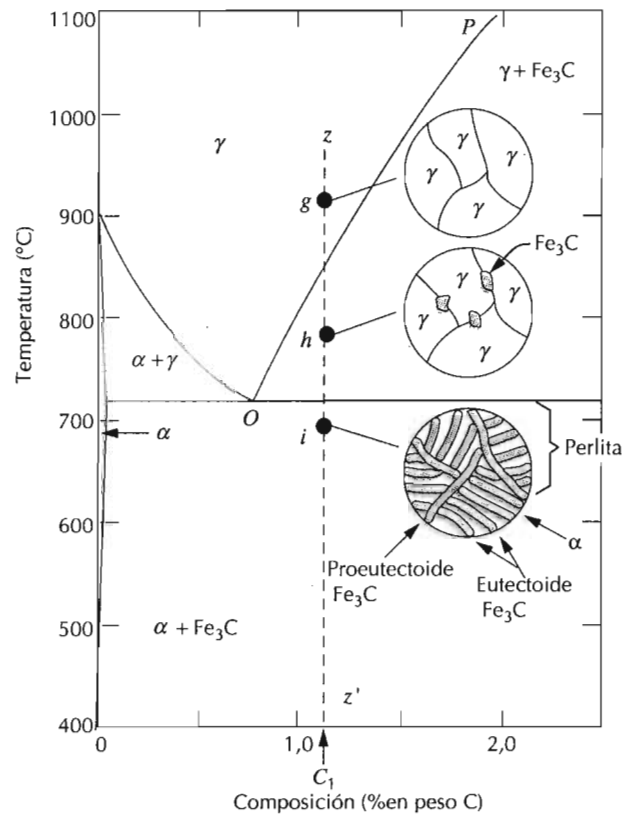


Figura 9.27 Representación esquemática de las microestructuras de un acero hipereutectoide de composición C_1 (cuyo contenido en carbono está comprendido entre el 0,77 y el 2,1%) enfriado desde la región de fases austenítica hasta por debajo de la temperatura eutectoide.

Figura 9.28 Microestructura de un acero con 1,4% C formado por cementita proeutectoide blanca reticulada alrededor de las colonias de perlita. ×1000. (Copyright 1971 United States Steel Corporation.)

$$W_p = \frac{X}{V+X} = \frac{6{,}70 - C_1'}{6{,}70 + 0{,}77} = \frac{6{,}70 - C_1'}{5{,}93} \tag{9.19}$$

y

$$W_{Fe_3C} = \frac{V}{V+X} = \frac{C_1' + 0{,}77}{6{,}70 - 0{,}77} = \frac{C_1' - 0{,}77}{5{,}93} \tag{9.20}$$

PROBLEMA RESUELTO 9.4

En un acero de composición 99,65% Fe y 0,35% C a temperatura muy próxima e inferior al eutectoide, determinar:
(a) Las fracciones de las fases ferrita y cementita.
(b) Las fracciones de ferrita proeutectoide y perlita.
(c) La fracción de ferrita eutectoide.

SOLUCIÓN

(a) Se traza una recta de reparto a través del campo $\alpha + Fe_3C$ y se aplica la regla de la palanca. De este modo C_0' es 0.35% C, y

$$W_\alpha = \frac{6{,}70 - 0{,}35}{6{,}70 - 0{,}022} = 0{,}95$$

y

$$W_{Fe_3C} = \frac{0{,}35 - 0{,}022}{6{,}70 - 0{,}022} = 0{,}05$$

(b) Se traza la recta de reparto a la temperatura eutectoide (p.ej., Ecuaciones 9.17 y 9.18) y se aplica la regla de la palanca para determinar las fracciones de ferrita proeutectoide y perlita

$$W_p = \frac{0{,}35 - 0{,}022}{0{,}77 - 0{,}022} = 0,44$$

y

$$W_{\alpha'} = \frac{0{,}77 - 0{,}35}{0{,}77 - 0{,}022} = 0{,}56$$

(c) La ferrita total es la suma de la proeutectoide y la eutectoide (en la perlita). Por lo tanto, la suma de estas dos fracciones de ferrita equivale a la ferrita total,

$$W_{\alpha'} + W_{\alpha e} = W_{\alpha}$$

donde $W_{\alpha e}$ representa la fracción de ferrita eutectoide. Los valores W_{α} y $W_{\alpha'}$ se han determinado en las partes (a) y (b) y son 0,95 y 0,56, respectivamente. Por lo tanto,

$$W_{\alpha e} = W_{\alpha} - W_{\alpha'} = 0{,}95 - 0{,}56 = 0{,}39$$

9.14.3 Enfriamiento en no equilibrio

En la discusión de la evolución de las microestructuras de las aleaciones hierro-carbono se supone que a lo largo del enfriamiento se mantienen continuamente las condiciones del equilibrio metaestable[1]; esto es, se necesita tiempo suficiente a cada temperatura para alcanzar el ajuste composicional de las fases y el ajuste en cuanto a las cantidades relativas previstas por el diagrama de fases Fe–Fe_3C. En la mayoría de las situaciones estas velocidades son tan lentas como impracticables e innecesarias; en efecto, en muchas ocasiones se prefieren las condiciones de no equilibrio. La importancia práctica de los efectos del no equilibrio radica en que: (1) ocurren otros cambios de fase o transformaciones que las previstas en los límites de fases de los diagramas de fases y (2) la existencia a temperatura ambiente de fases en no equilibrio que no aparecen en el diagrama de fases. Ambos temas se discuten en el próximo capítulo.

9.15 INFLUENCIA DE OTROS ELEMENTOS DE ALEACIÓN

La adición de otros elementos aleantes (Cr, Ni, Ti, etc.) cambia drásticamente el diagrama de fases binario hierro-carburo de hierro, Figura 9.20. La magnitud de las alteraciones de las posiciones de los límites de fases y la forma de los campos de fases dependen del elemento de aleación y de su concentración. Uno de estos importantes cambios es el desplazamiento de la posición del eutectoide con respecto a la temperatura y a la concentración de carbono. Las Figuras 9.29 y 9.30 ilustran los efectos de la modificación de la temperatura y de la composición (en % C en peso) en función de la concentración de varios elementos de aleación. Estos elementos de aleación no sólo modifican la temperatura de la reacción eutectoide sino también las fracciones relativas de perlita y fase proeutectoide. Los aceros normalmente se alean para aumentar su resistencia a la corrosión o para modificar sus propiedades por tratamiento térmico (véase el Capítulo 11).

[1] La expresión "equilibrio metaestable" se utiliza en esta discusión sólo en el compuesto metaestable Fe_3C.

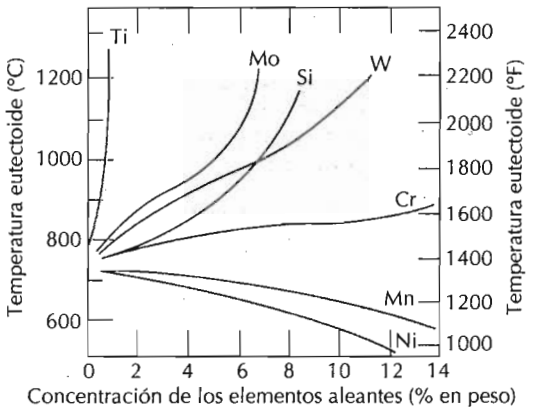


Figura 9.29 Influencia de la concentración de varios elementos aleantes sobre la temperatura eutectoide del acero. (De Dr. Edgar C. Bain, *Functions of the Alloying Elements in Steel*, American Society for Metals, 1939, p.127.)

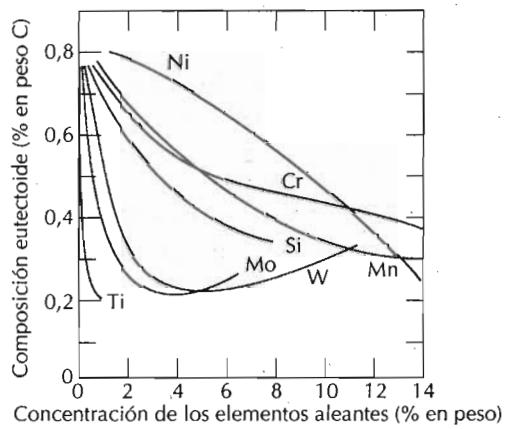


Figura 9.30 Influencia de la concentración de varios elementos aleantes sobre la composición (% en peso) del eutectoide del acero. (De Edgar C. Bain, *Functions of the Alloying Elements in Steel*, American Society for Metals, 1939, p. 127.)

RESUMEN

Los diagramas de fases constituyen un conveniente y conciso medio para representar las fases más estables de una aleación. En esta discusión se consideran los diagramas de fases binarios en los cuales la temperatura y la composición son variables. En estas gráficas de temperatura frente a composición, se definen áreas o regiones de fases dentro de las cuales existen una o dos fases. Para una aleación de composición determinada y a una temperatura conocida, se pueden determinar las fases presentes, las composiciones y las cantidades relativas en condiciones de equilibrio. En las regiones bifásicas, las composiciones de las fases y las fracciones de masas se calculan mediante las líneas de reparto y la regla de la palanca, respectivamente.

En este capítulo se han discutido distintos tipos de diagramas de fases para sistemas metálicos. Los diagramas isomorfos corresponden a los sistemas que presentan, como el sistema cobre-níquel, completa solubilidad en

fase sólida. También se ha hablado de aleaciones que al principio son isomórficas pero que después desarrollan microestructuras correspondientes a enfriamientos en equilibrio, y en no equilibrio y también de la relación entre características mecánicas y composición.

Algunos sistemas de aleación experimentan reacción eutectoide, donde una fase líquida por subenfriamiento se transforma isotérmicamente en dos fases sólidas diferentes. Los diagramas de fases cobre-plata y plomo-estaño presentan reacciones de este tipo. No existe completa solubilidad en estado sólido en todas las composiciones; sino que las disoluciones sólidas son terminales: sólo existe solubilidad limitada de un componente en otro. Se discuten cuatro diferentes tipos de microestructuras desarrolladas por enfriamientos en equilibrio de aleaciones a partir del sistema eutéctico.

Hay diagramas de equilibrio más complejos que tienen fases y/o compuestos intermedios, con más de un eutéctico y otras reacciones: eutectoide, peritéctico y transformaciones de fases congruentes, como por ejemplo los sistemas cobre-zinc y magnesio-plomo.

Se ha introducido la regla de fases de Gibbs; una ecuación que relaciona las fases presentes en un sistema en equilibrio con el número de variables no composicionales.

Se ha prestado especial atención al sistema hierro-carbono y de modo específico al diagrama hierro-carburo de hierro, que es uno de los más interesantes desde el punto de vista tecnológico. La evolución de microestructuras en la mayoría de los aceros al carbono depende de la reacción eutectoide, donde la fase austenítica FCC de 0,77% C se transforma isotérmicamente en fase ferrita α BCC (0,022% C) y el compuesto intermetálico, cementita (Fe_3C). El producto microestructural de la aleación hierro-carbono de composición eutectoide es la perlita, microconstituyente consistente en capas alternadas de ferrita y cementita. Las microestructuras de aceros con un contenido en carbono inferior al eutectoide (hipoeutectoide) constan de una fase de ferrita proeutectoide y de perlita. La perlita y la cementita proeutectoide constituyen los microconstituyentes de los aceros hipereutectoides: con un contenido en carbono superior al de la composición del eutectoide.

TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES

Acero hipereutectoide
Acero hipoeutectoide
Austenita
Cementita
Cementita proeutectoide
Componente
Compuesto intermetálico
Diagrama de equilibrio
Diagrama de fases
Disolución sólida intermedia
Disolución sólida terminal
Energía libre
Equilibrio de fases
Estructura eutéctica
Fase
Fase eutéctica
Fase primaria
Ferrita proeutectoide
Isomorfo
Límite de solubilidad
Línea de reparto
Línea liquidus
Línea solidus
Línea solvus
Metaestable
Microconstituyente
Perlita
Reacción eutéctica
Reacción eutectoide
Reacción peritéctica
Regla de las fases de Gibbs
Regla de la palanca
Sistema
Transformación congruente

BIBLIOGRAFÍA

ASM Handbook, Vol. 3, *Alloy Phase Diagrams,* ASM International, Materials Park, OH, 1992.

ASM Handbook, Vol. 9, *Metallography and Microstructures*, ASM International, Materials Park, OH, 1985.

GORDON, P., *Principles of Phase Diagrams in Materials Systems,* McGraw-Hill Book Company, New York, 1968. Reprinted by Krieger Publishing Co, Melbourne, FL, 1983.

HANSEN, M. and K. ANDERKO, *Constitution of Binary alloys,* 2nd edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1958. *First Supplement* (R. P. Elliot), 1965. *Second Supplement* (F. N. Shunk), 1969.

HUME-ROTHERY, W., *Electrons, Atoms, Metals and Alloys,* 2nd edition, Metal Industry (Louis Cassier Co. Ltd.), London, 1955. Chapters 33–39.

MASSALSKI, T. B., J. L. MURRAY, L. H. BENNET, and H. BAKER (editors), *Binary Alloy Phase Diagrams,* American Society for Metals, Metals Park, OH, 1986. In two volumes.

RHINES, F. N., *Phase Diagrams in Metallurgy–Their Development and Application,* McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1956.

PROBLEMAS Y CUESTIONES

9.1 ¿Cuál es la diferencia entre composición y concentración?

9.2 Citar tres variables que determinan la microestructura de una aleación.

9.3 ¿Qué condiciones termodinámicas reúne un estado de equilibrio?

9.4 Diferencia entre fases en equilibrio estable y en equilibrio metaestable.

9.5 Citar las fases presentes y sus composiciones en las siguientes aleaciones:

(a) 15% Sn-85% Pb a 100°C.
(b) 25% Pb-75% Mg a 425°C.
(c) 85% Ag-15% Cu a 800°C.
(d) 55% Zn-45% Cu a 600°C.
(e) 1,25 kg Sn y 14 kg Pb a 200°C.
(f) 3,447 kg Cu y 65,50 kg Zn a 600°C.
(g) 21,7 mol Mg y 35,4 mol Pb a 400°C.
(h) 4,2 mol Cu y 1,1 mol Ag a 900°C.

9.6 ¿Qué fases y qué fracciones de masas aparecen al enfriar una aleación 52% Zn-48% Cu a los 1000, 800, 500, 300 y 200°C?

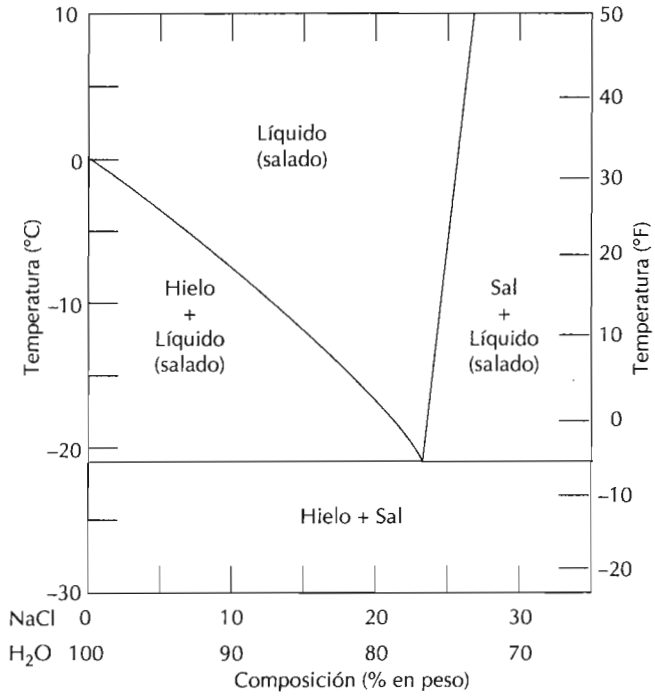
9.7 Determínar las cantidades relativas (fracciones de masa) de las fases presentes en las aleaciones y temperaturas del Problema 9.5.

9.8 La figura adjunta es una parte del diagrama de fases H_2O-NaCl.

(a) Con la ayuda de este diagrama explicar brevemente por qué se añade sal al hielo a temperatura inferior a 0°C para fundirlo.

(b) ¿Qué concentración de sal se necesita para tener un 75% hielo y un 25% de disolución salina a –15°C?

9.9 Una muestra de 2,0 kg de una aleación 85% Pb–15% Sn se calienta a 200°C, temperatura a la cual se encuentra totalmente como disolución sólida en fase α (Figura 9.7). La aleación debe ser fundida de modo que el 50% de la muestra sea líquida y el 50% restante permanezca como fase α sólida. Esto puede conseguirse bien calentando la aleación, bien modificando la composición manteniendo constante la temperatura.



(a) ¿A qué temperatura se debe calentar la probeta?

(b) ¿Cuánto estaño se debe añadir a 2,0 kg de muestra a 200°C para conseguir este estado?

9.10 Considerar el diagrama de fases agua-azúcar de la Figura 9.1.

(a) ¿Cuánto azúcar se disuelve en 1000 g de agua a 80°C?

(b) Una disolución líquida saturada se enfría hasta los 20°C y precipita azúcar. ¿Qué composición (en % de azúcar) tiene una disolución líquida saturada a 20°C?

(c) ¿Qué cantidad de azúcar habrá precipitado en estas condiciones?

9.11 Una muestra de 7,5 kg de una aleación magnesio-plomo consiste en una fase de disolución sólida α que tiene la composición algo inferior al límite de solubilidad a 300°C.

(a) ¿Cuál es la masa de plomo de la aleación?

(b) Al calentar la aleación a 400°C, ¿cuánto más plomo se podrá disolver en la fase α sin exceder el límite de solubilidad?

9.12 **(a)** Describir brevemente la segregación. **(b)** Citar una consecuencia negativa de la segregación.

9.13 Se intenta fabricar una aleación cobre-níquel con una resistencia a la tracción mínima de 380 MPa y una ductibilidad de 45%El. ¿Es posible? En caso afirmativo, ¿cuál debe ser la composición? En caso negativo, ¿por qué?

9.14 En una aleación cobre-níquel, ¿es posible tener en equilibrio, una fase líquida de composición 80% Cu-20% Ni y fase α 37% Ni-80% Cu? En caso afirmativo, ¿a qué temperatura? En caso negativo, ¿por qué?

9.15 ¿En una aleación cobre-plata, ¿es posible tener en equilibrio una fase α 5% Ag-95% Cu y una fase α 95% Ag-5% Cu? En caso afirmativo, ¿a qué temperatura? En caso negativo, ¿por qué?

9.16 Una aleación plomo-estaño de composición 30% Sn-70% Pb se calienta lentamente a partir de los 150°C.

(a) ¿A qué temperatura empieza a formarse líquido?

(b) ¿Cuál es la composición de esta fase líquida?

(c) ¿A qué temperatura funde completamente la aleación?

(d) ¿Cuál es la composición de la última parte sólida antes de que se complete la fusión?

9.17 Una aleación 50% Ni-50% Cu se enfría lentamente desde 1400°C a 1200°C.

(a) ¿A qué temperatura empieza a formarse sólido?

(b) ¿Cuál es la composición de esta fase sólida?

(c) ¿A qué temperatura solidifica el último líquido?

(d) ¿Cuál es la composición de la última fracción líquida?

9.18 Una aleación 30% Ni-70% Cu se calienta hasta la región de fases α + líquido. Si la composición de la fase α es 40% Ni, determinar (a) la temperatura de la aleación, (b) la composición de la fase líquida y (c) las fracciones de ambas fases.

9.19 Se dan las temperaturas solidus y liquidus del sistema cobre-oro. Dibujar el diagrama de fases de este sistema y nombrar cada región.

Composición (% Au)	*Temperatura solidus (°C)*	*Temperatura liquidus (°C)*
0	1085	1085
20	1019	1042
40	972	996
60	934	946
80	911	911
90	928	942
95	974	984
100	1064	1064

9.20 Una aleación 40% Pb-60% Mg se calienta a una temperatura comprendida en la región α + líquido. Si la fracción de cada fase es 0,5, calcular (a) la temperatura de la aleación y (b) las composiciones de las dos fases.

9.21 En las aleaciones de dos hipotéticos metales A y B, existen una fase α rica en A y una fase β rica en B. A partir de las fracciones de masas de dos aleaciones, que están a la misma temperatura, determinar la composición de los límites de fase (o límite de solubilidad) de las fases α y β a esta temperatura.

Composición de la aleación	*Fracción fase α*	*Fracción fase α*
70% A–30% B	0,78	0,22
35% A–65% B	0,36	0,64

9.22 Una hipotética aleación A–B de composición 40% B–60% A está a una temperatura que las fracciones de masa para las fases α y β son 0,66 y 0,34. Si la composición de la fase α es 13% en peso de B y 87% A, ¿cuál es la composición de la fase β?

9.23 ¿Es posible tener una aleación cobre-plata de composición 20% Ag-80% Cu que, en el equilibrio, consta de fase α y de líquido con las fracciones de masa W_α = 0,80 y W_L = 0,20? En caso afirmativo, ¿cuál es la temperatura aproximada de esta aleación? En caso negativo explicar la causa.

9.24 A partir de 5,7 kg de una aleación magnesio-plomo de composición 50% en peso Pb-50% Mg, ¿es posible tener fase α en equilibrio con fase Mg_2Pb con masa de 5,13 y 0,57 kg, respectivamente? En caso afirmativo, ¿cuál es la temperatura de la aleación? En caso negativo explicar la causa.

9.25 Calcular la fracción volumétrica de las fases α y β de una aleación de 60% en peso Ag-40% en peso Cu a 150°C. Las densidades de las fases α y β son 11,3 y 7,3 g/cm^3, respectivamente.

9.26 A 200°C, ¿cuál es la solubilidad máxima de: (a) Cu en Ag y (b) Ag en Cu?

9.27 Se templa rápidamente, con el fin de mantener la microestructura, una aleación 60% Pb-40% Mg desde elevada temperatura hasta temperatura ambiente. Esta microestructura consiste en fase α y Mg_2Pb cuyas respectivas fracciones de masa son 0,42 y 0,58. Determinar la temperatura aproximada desde la que se ha templado.

9.28 ¿Es posible conseguir, a 460°C, una aleación magnesio-plomo cuyas fracciones de masas α primaria y α total sean 0,60 y 0,85, respectivamente? Justificar la respuesta.

9.29 A partir de 2,8 kg de una aleación estaño-plomo, ¿es posible tener 2,21 kg de β primaria y 2,53 kg de β total a 180°C? Justificar la respuesta.

9.30 Dada una aleación estaño-plomo que contiene 80% Sn y 20% Pb a 180°C determinar las fracciones de masas de:

(a) Las fases α y β.

(b) Los microconstituyentes β primario y eutéctico.

(c) El eutéctico.

9.31 La microestructura de una aleación cobre-plata a 775°C consta de α primario y eutéctico. Determinar la composición de la aleación sabiendo que las fracciones de masas de estos dos microconstituyentes son 0,73 y 0,27, respectivamente.

9.32 Considerar un hipotético diagrama de fases de los metales A y B similar al del sistema estaño-plomo de la Figura 9.7. Suponer que: (1) las fases α y β existen en los extremos A y B, respectivamente, del diagrama, (2) la composición del eutéctico es 36% A–64% B y (3) la composición de la fase α a la temperatura eutéctica es 88% A–12% B. Determinar la composición de la aleación cuyas fracciones de masas β primaria y β total son 0,367 y 0,768, respectivamente.

9.33 Explicar brevemente por qué la solidificación de una aleación eutéctica forma una microestructura constituida por capas alternas de las dos fases sólidas.

9.34 Esquematizar las microestructuras, indicando la composición aproximada, obtenidas al enfriar lentamente una aleación 85% Pb–15% Mg a las siguientes temperaturas: 600, 500, 270 y 200°C.

9.35 Esquematizar las microestructuras, indicando la composición aproximada, obtenidas al enfriar muy lentamente una aleación 68% Zn–32% Cu a las siguientes temperaturas: 1000, 760, 600 y 400°C.

9.36 Esquematizar las microestructuras, indicando la composición aproximada, obtenidas al enfriar muy lentamente una aleación 30% Zn–70% Cu a las siguientes temperaturas: 1100, 950, 900 y 700°C.

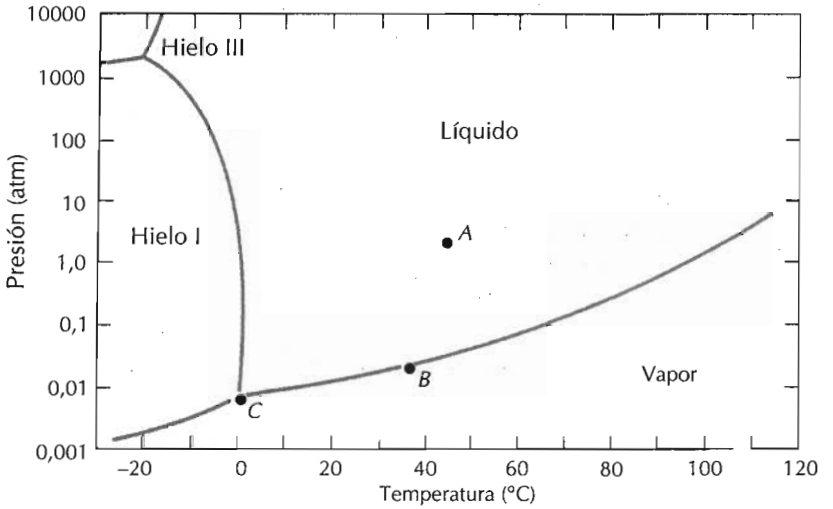
9.37 ¿Cuál es la principal diferencia entre una transformación de fases congruente e incongruente?

9.38 La Figura 9.31 reproduce el diagrama estaño-oro y se han designado las regiones monofásicas. Especificar la temperatura y la composición de los puntos donde ocurren transformaciones de fases eutécticas, eutectoides, peritécticas y congruentes. Escribir la reacción que, en cada punto, tiene lugar al enfriar.

9.39 La Figura 9.32 reproduce parte del diagrama cobre-aluminio y se han designado las regiones monofásicas. Especificar la temperatura y la composición de los puntos donde ocurren transformaciones de fases eutécticas, eutectoides, peritécticas y congruentes. Escribir la reacción que, en cada punto, tiene lugar al enfriar.

9.40 En un sistema ternario hay tres componentes y la temperatura es una variable. Calcular el número máximo de fases presentes al mantener constante la presión.

9.41 Al diagrama de fases presión-temperatura del H_2O adjunto, aplicar la regla de las fases de Gibbs en los puntos *A*, *B* y *C*; esto es, especificar el número de grados de libertad de cada punto, que es el número de variables controlables externamente para definir completamente el sistema.



9.42 El carbono existe como soluto en el hierro α BCC y en el hierro γ FCC. Explicar brevemente por qué la solubilidad máxima del carbono es mucho mayor en hierro γ (2,11% C) que en hierro α (0,022% C) a pesar de tener un factor de empaquetamiento atómico mucho mayor la estructura FCC.

9.43 Calcular las fracciones de masas de la ferrita α y de la cementita en la perlita.

9.44 ¿Cual es la diferencia entre fase y constituyente?

9.45 (a) ¿Cuál es la diferencia entre un acero hipoeutectoide y un acero hipereutectoide?

(b) En un acero hipoeutectoide hay ferrita proeutectoide y eutectoide. Explicar la diferencia entre ambas. ¿Cuál es el porcentaje en carbono de cada una?

9.46 Explicar brevemente por qué la fase proeutectoide se forma a lo largo de los límites de grano austeníticos. Consultar la Sección 4.5.

9.47 ¿Cuál es el porcentaje de carbono de un acero al carbono si la fracción de cementina es de 0,10?

9.48 ¿Cuál es la fase proeutectoide de un acero al carbono cuyas fracciones másicas de ferrita y de cementita son 0,86 y 0,14, respectivamente? ¿Por qué?

9.49 Enfriar hasta temperaturas inferiores a 727°C 3,5 kg de austenita con 0,95% C.

(a) ¿Cuál es la fase proeutectoide?
(b) ¿Cuántos kilogramos de ferrita y de fase proeutectoide se forman?
(c) ¿Cuántos kilogramos de perlita y de fase proeutectoide se forman?
(d) Esquematizar y designar la microestructura resultante.

9.50 Enfriar hasta temperaturas inferiores a 727°C 6,0 kg de austenita con 0,45% C.

(a) ¿Cuál es la fase proeutectoide?
(b) ¿Cuántos kilogramos de ferrita y de fase proeutectoide se forman?

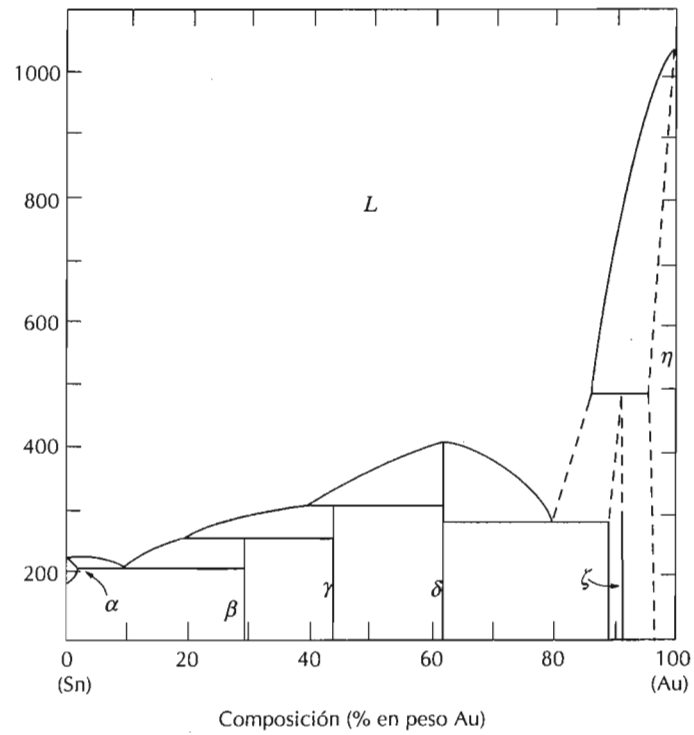


Figura 9.31 Diagrama de fases estaño-oro. (Adaptado con permiso de *Metals Handbook*: *Metallography, Structures and Phase Diagrams*, Vol.8, 8ª edición. ASM Handbook Committee, T. Lyman, Editor, American Society for Metals, 1973.)

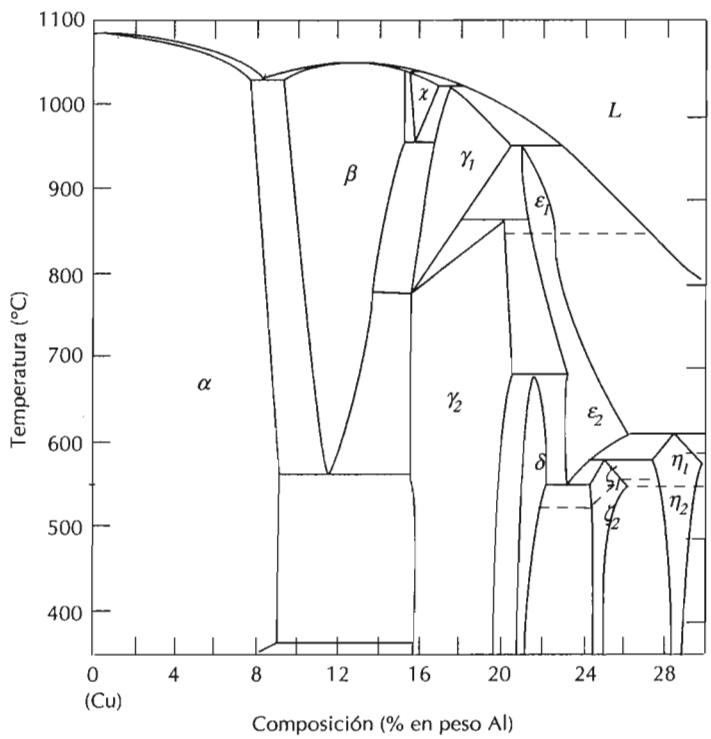


Figura 9.32 Diagrama de fases cobre-aluminio. (Adaptado con permiso de *Metals Handbook*: *Metallography, Structures and Phase Diagrams*, Vol.8, 8ª edición. ASM Handbook Committee, T. Lyman, Editor, American Society for Metals, 1973.)

(c) ¿Cuántos kilogramos de perlita y de fase proeutectoide se forman?
(d) Esquematizar y designar la microestructura resultante.

9.51 Calcular las fracciones másicas de perlita y de ferrita proeutectoide que se generan en un acero al carbono con 0,35% C.

9.52 La microestructura de un acero al carbono consta de perlita y de ferrita proeutectoide; las fracciones másicas de estos dos constituyentes son 0,174 y 0,826, respectivamente. Determinar la concentración de carbono de esta aleación.

9.53 Las fracciones másicas de la ferrita y de la cementita de un acero al carbono son 0,91 y 0,09, respectivamente. Justificar si se trata de un acero hipo o hipereutectoide.

9.54 La microestructura de un acero al carbono consta de cementita proeutectoide y de perlita; las fracciones de masa de estos microconstituyentes son 0,11 y 0,89, respectivamente. Determinar el porcentaje de carbono del acero.

9.55 Considerar 1,5 kg de acero al carbono con 0,3% C enfriados hasta temperatura justamente inferior al eutectoide.

(a) ¿Cuántos kilogramos de ferrita proeutectoide se forman?

(b) ¿Cuántos kilogramos de ferrita eutectoide se forman?

(c) ¿Cuántos kilogramos de cementita se forman?

9.56 Calcular la fracción másica máxima de cementita proeutectoide de un acero hipereutectoide.

9.57 ¿Existe un acero con fracción másica de cementita y de ferrita proeutectoide de 0,057 y 0,36, respectivamente? ¿Por qué o por qué no?

9.58 ¿Existe un acero con fracción másica de ferrita y de perlita de 0,860 y 0,969, respectivamente? ¿Por qué o por qué no?

9.59 Calcular la fracción másica de cementita eutectoide en un acero al carbono de 1,00% C.

9.60 La fracción másica de cementita *eutectoide* en un acero es 0,109. ¿Es posible determinar, con este dato, la composición del acero? ¿Cuál es? Si no es posible, justificarlo.

9.61 La fracción másica de ferrita *eutectoide* en un acero es 0,71. ¿Es posible determinar, con este dato, la composición del acero? ¿Cuál es? Si no es posible, justificarlo.

9.62 Esquematizar las microestructuras obtenidas al enfriar muy lentamente una fundición de 3%C al llegar a las temperaturas: 1250, 1145 y 700°C. Determinar las fases e indicar su composición aproximada.

9.63 Generalmente las propiedades de las aleaciones multifases se pueden relacionar.

$$E\,(\text{aleación}) = E_\alpha V_\alpha + E_\beta V_\beta$$

donde E representa una propiedad específica (módulo elástico, dureza, etc.) y V es la fracción de volumen. Los subíndices α y β denotan la existencia de fases o microconstituyentes. Utilizar la relación anterior para determinar la dureza Brinell aproximada de un acero al carbono con 0,25% C. Suponer que las durezas Brinell de la ferrita y de la perlita son 80 y 280, respectivamente, y que las fracciones volumétricas se aproximan a las fracciones másicas.

9.64 Estimar la composición de la aleación micrografiada en la Figura 9.13*b*, teniendo en cuenta el diagrama Pb-Sn de la Figura 9.7 y comparar con los datos de la Figura 9.13*b*. Suponer: (1) que las fracciones de área de cada fase y microconstituyente en la micrografía equivale a la fracción volumétrica; (2) las densidades de las fases α y β y del eutéctico son 11,2, 7,3 y 8,7 g/cm^3,

respectivamente y (3) esta micrografía representa la microestructura de equilibrio a 180°C.

9.65 Un acero contiene 95,7% Fe, 4,0% Mo y 0,3% C.

(a) ¿Cuál es la temperatura eutectoide de esta aleación?

(b) ¿Cuál es la composición del eutectoide?

(c) ¿Cuál es la fase proeutectoide?

Suponer que no se producen cambios en las posiciones de otros límites de fase con la adición de Mo.

9.66 Un acero aleado contiene 93,65% Fe, 6,0% Mn y 0,35% C.

(a) ¿Cuál es la temperatura eutectoide aproximada de esta aleación?

(b) ¿Cuál es la fase proeutectoide cuando esta aleación se enfría justo por debajo del eutectoide?

(c) Calcular las cantidades relativas de fase proeutectoide y de perlita.

Suponer que no se producen cambios en las posiciones de otros límites de fase con la adición de Mn.

10

TRANSFORMACIONES DE FASE EN LOS METALES

Desarrollo de microestructuras y alteración de propiedades mecánicas

Fotomicrografía de un acero con perlita laminar transformada parcialmente a esferoidita. × 2000. (Cortesía de United States Steel Corporation).

10.1 INTRODUCCIÓN

Los materiales metálicos son versátiles debido a la gran variedad de propiedades mecánicas susceptibles de alteración por diferentes medios. En el Capítulo 7 se han discutido tres mecanismos de consolidación (aumento de resistencia): afinamiento del tamaño de grano, disolución sólida y endurecimiento por deformación. Las propiedades mecánicas fundamentadas en las características microestructurales se modifican con técnicas adicionales idóneas.

La evolución de la microestructura de aleaciones mono y bifásicas suele implicar algún tipo de transformación de fase: alteración en el número y/o carácter de las fases. En la primera parte de este capítulo figura una breve discusión de alguno de los principios fundamentales relacionados con las transformaciones que ocurren en las fases sólidas. Puesto que la mayoría de las transformaciones de fases no transcurren instantáneamente, se relaciona la dependencia del progreso de la reacción con el tiempo o **velocidad de transformación**. Seguidamente se discute el desarrollo de las microestructuras bifásicas de la aleación hierro-carbono. Se introducen diagramas de fases modificados que permiten la determinación de la microestructura originada por un tratamiento térmico específico. Finalmente se discuten las propiedades mecánicas aportadas por microconstituyentes distintos de la perlita.

TRANSFORMACIONES DE FASES

10.2 CONCEPTOS FUNDAMENTALES

En los tratamientos de los materiales se produce una gran variedad de **transformaciones de fases**, que representan alguna alteración de la microestructura. Estas transformaciones, para los fines de este libro, se dividen en tres categorías. En un grupo se reúnen las transformaciones que son simples difusiones: no cambia ni el número ni la composición de las fases presentes. Son ejemplos de ellas la solidificación de un metal puro, las transformaciones alotrópicas y la recristalización y crecimiento de grano (ver las Secciones 7.12 y 7.13).

En otro tipo de transformación dependiente de la difusión hay alteración en las composiciones de fases y, a veces, en el número de fases. La reacción eutectoide, descrita por la Ecuación 9.16, pertenece a este tipo y se trata en la Sección 10.5.

El tercer tipo de transformación es sin difusión y se forma una fase metaestable. La transformación martensítica (Sección 10.5) de algunos aceros es un ejemplo.

10.3 CINÉTICA DE REACCIONES EN ESTADO SÓLIDO

La mayoría de las reacciones en estado sólido no ocurren instantáneamente porque los obstáculos impiden el desarrollo de la reacción y la hacen depender del tiempo. Por ejemplo, la mayoría de las transformaciones representan la formación de una nueva fase que tiene una composición y/o estructura

cristalina diferente de la de partida y se requiere algún reordenamiento atómico mediante la difusión. La difusión, como se discutió en la Sección 5.4, es un fenómeno que depende del tiempo. Un segundo impedimento se debe al incremento de energía asociada a la formación de un límite de fases entre fase madre y fase producida.

Desde el punto de vista microestructural, el primer proceso que acompaña a una transformación de fase es la **nucleación** o formación de partículas muy pequeñas, casi submicroscópicas, o núcleos de una nueva fase, capaces de crecer. Las posiciones favorables para la formación de estos núcleos son las imperfecciones, especialmente los límites de grano. El segundo proceso es el *crecimiento* o incremento de tamaño del núcleo. Durante este proceso desaparece volumen de la fase madre. La transformación es completa si el crecimiento de estas nuevas partículas de fases llega hasta alcanzar el equilibrio.

La velocidad de transformación tiene importancia capital en el tratamiento térmico de los materiales y su estudio constituye la **cinética**. En muchas investigaciones cinéticas, la fracción de reacción transcurrida se mide en función del tiempo, mientras la temperatura permanece constante. Usualmente se sigue la evolución de la transformación mediante observación microscópica o midiendo alguna propiedad física, como la conductividad eléctrica, cuya magnitud sea distinta en la nueva fase. Los datos se representan gráficamente como la fracción de material transformado en función del logaritmo del tiempo. Una curva en forma de S, parecida a la de la Figura 10.1, representa el comportamiento cinético típico de la mayoría de las reacciones en estado sólido. En esta figura se aprecian las etapas de la nucleación y del crecimiento.

Las transformaciones en estado sólido que se comportan cinéticamente como la representación de la Figura 10.1, la fracción de transformación y es función del tiempo t según:

$$y = 1 - \exp(-kt^n) \tag{10.1}$$

donde k y n son constantes de la reacción independientes del tiempo. Esta expresión se suele denominar *ecuación de Avrami*.

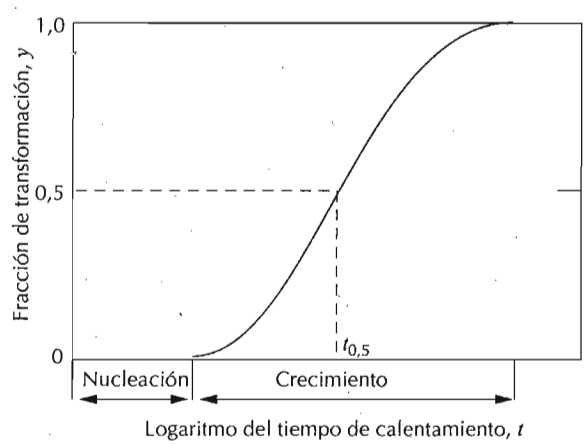


Figura 10.1 Representación gráfica de la fracción transformada frente al logaritmo del tiempo, típica de muchas transformaciones en estado sólido a temperatura constante.

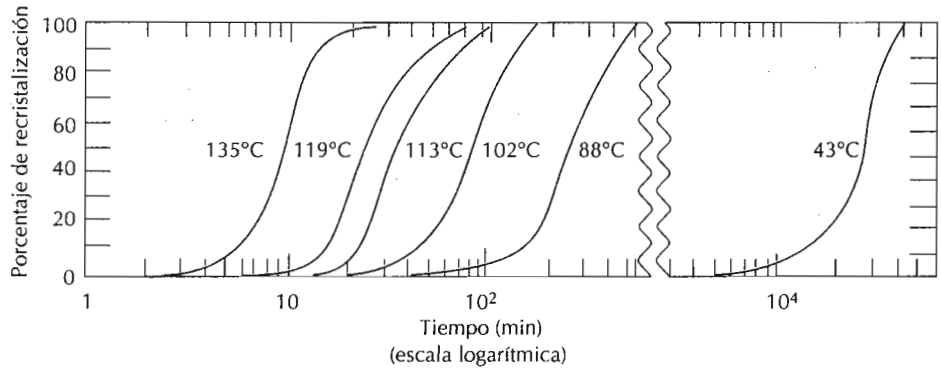


Figura 10.2 Porcentaje de recristalización del cobre puro en función del tiempo a temperatura constante. (Reproducida con permiso de *Metallurgical Transactions*, Vol. 188, 1950, una publicación de The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Pensylvania. Adaptada de B. F. Decker y D. Harker, "Recristallization in Rolled Copper", *Trans. AIME*, **188**, 1950, p. 888.)

Por convención, la velocidad de una transformación r se toma como el recíproco del tiempo necesario para conseguir la mitad de la transformación, $t_{0,5}$

$$r = \frac{1}{t_{0,5}} \tag{10.2}$$

Este $t_{0,5}$ también está representado en la Figura 10.1.

La temperatura es una variable controlable en los tratamientos térmicos y puede tener gran influencia en la cinética y en la velocidad de transformación. Esto se demuestra en la Figura 10.2, que representa los valores de y frente a log t, gráficas en forma de S, de la recristalización del cobre a varias temperaturas.

En la mayoría de las reacciones la velocidad se incrementa con la temperatura, en un tramo específico de temperaturas, según,

$$r = Ae^{-Q/RT} \tag{10.3}$$

donde

R = constante de los gases
T = temperatura absoluta
A = constante independiente de la temperatura
Q = energía de activación para una reacción específica

Conviene recordar que el coeficiente de difusión depende de la temperatura (Ecuación 5.8). Los procesos cuyo coeficiente tiene esta relación con la temperatura se denominan **activados térmicamente**.

10.4 TRANSFORMACIONES MULTIFASE

En las aleaciones metálicas pueden ocurrir transformaciones multifase al variar la temperatura, la composición y la presión externa; sin embargo, en los tratamientos térmicos se utilizan exclusivamente los cambios de temperatura para generar cambios de fases. Esto equivale a cruzar un límite de fase en

un diagrama de fases composición-temperatura, cuando se calienta o se enfría una aleación de composición determinada.

Durante una transformación de fases, una aleación evoluciona a través de estados de equilibrio caracterizados por un diagrama de fases en términos de fases producidas, composición y cantidad relativa. La mayoría de las transformaciones de fases necesitan un tiempo finito para completarse y la velocidad suele ser importante en la relación entre tratamientos térmicos y microestructura desarrollada. Una limitación de los diagramas de equilibrio es su incapacidad para indicar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio.

Los sistemas sólidos se aproximan al equilibrio a una velocidad tan lenta que raramente se consiguen las verdaderas estructuras de equilibrio. Las condiciones de equilibrio sólo se alcanzan si las velocidades de calentamiento o de enfriamiento se realizan a una velocidad tan lenta como impráctica. En los enfriamientos de no equilibrio, las transformaciones ocurren a temperaturas inferiores a las indicadas por el diagrama de fases; en los calentamientos, los cambios son a temperaturas superiores. Estos fenómenos se denominan **subenfriamiento** y **sobrecalentamiento**, respectivamente. Las intensidades de estos fenómenos dependen de la velocidad de cambio de temperatura: cuanto mayores son las velocidades de enfriamiento o de calentamiento, mayores los subenfriamiento o sobrecalentamiento. Por ejemplo, la velocidad normal de enfriamiento de la reacción eutectoide hierro-carbono es de 10 a 20°C por debajo de la temperatura de la transformación en equilibrio.

Para muchas aleaciones de importancia tecnológica la microestructura es metaestable, intermedia entre los estados iniciales y de equilibrio; a veces interesa una microestructura lejana a la del equilibrio. Por este motivo es de gran interés investigar la influencia del tiempo en las transformaciones de fases. En última instancia, la información cinética es más interesante que el estado final de equilibrio.

CAMBIOS MICROESTRUCTURALES Y DE PROPIEDADES EN ALEACIONES HIERRO-CARBONO

Los principios fundamentales de las transformaciones en estado sólido en este apartado se amplían y se aplican a las aleaciones hierro-carbono en términos de las relaciones entre tratamiento térmico, evolución de microestructuras y propiedades mecánicas. Se ha escogido la aleación hierro-carbono (acero) debido a su gran aplicación y a la gran variedad de microestructuras y de propiedades.

10.5 DIAGRAMAS DE TRANSFORMACIÓN ISOTÉRMICA

10.5.1 Perlita

La reacción eutectoide hierro-carburo de hierro

$$\gamma(0{,}77\ \%\text{ en peso C}) \rightarrow \alpha(0{,}022\ \%\text{ en peso C}) + Fe_3C(6{,}70\ \%\text{ en peso C}) \quad (9.16)$$

es fundamental en el desarrollo microestructural de los aceros. Enfriando la austenita con una concentración intermedia de carbono, se transforma en

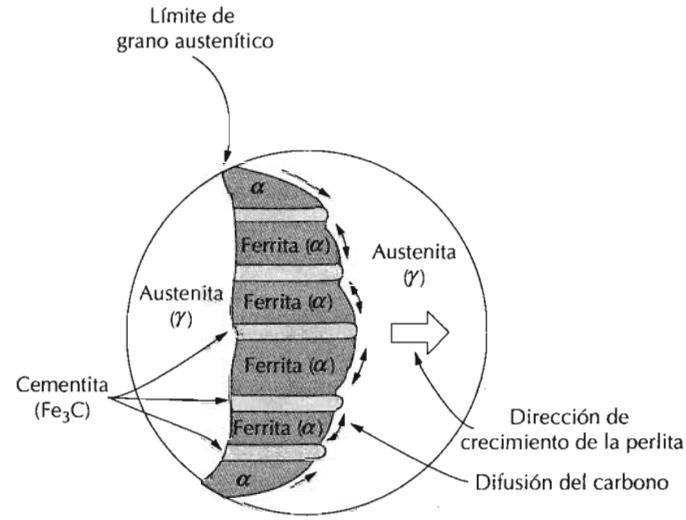


Figura 10.3 Esquema de la formación de la perlita a partir de la austenita; las flechas indican la dirección de la difusión del carbono.

fase ferrita, con un contenido de carbono inferior, y en cementita, con un porcentaje muy superior de carbono. Los átomos de carbono necesitan difundir para segregar selectivamente. La Figura 10.3 ilustra esquemáticamente los cambios microestructurales que acompañan la reacción eutectoide de formación de perlita; las flechas indican la dirección de la difusión del carbono. Los átomos de carbono difunden de la región ferrítica a las capas de cementita para conseguir la concentración del 6,70% en peso de C y la perlita se propaga, a partir de los límites de grano al interior de los granos austeníticos. La perlita forma láminas porque los átomos de carbono necesitan difundir la distancia mínima dentro de esta estructura.

La temperatura juega un importante papel en la velocidad de la transformación austenita-perlita. La Figura 10.4 representa las curvas en forma de S o porcentajes de transformación en función del logaritmo del tiempo, a tres temperaturas distintas, para un acero eutectoide. Los datos de cada curva se refieren al tiempo transcurrido después de enfriar rápidamente hasta la temperatura indicada una probeta compuesta de 100% de austenita; la temperatura se mantuvo constante mientras transcurría la reacción.

Un gráfico más útil para representar la transformación en función del tiempo y de la temperatura está dibujado en la parte inferior de la Figura 10.5. Los ejes vertical y horizontal representan temperatura y el logaritmo del tiempo, respectivamente. Se trazan dos gráficas continuas: la de la izquierda representa el tiempo requerido a una temperatura determinada para el inicio de la transformación y la de la derecha, el fin de la transformación. La gráfica discontinua corresponde al 50% de la transformación. Estas gráficas se dibujan a partir de una serie de puntos que indican el porcentaje de la transformación frente al logaritmo del tiempo a una temperatura determinada. La parte superior de la Figura 10.5 ilustra el trazado de las curvas en forma de S a 675°C.

En estos diagramas la temperatura eutectoide (727°C) se representa mediante una línea horizontal; a temperaturas superiores a la eutectoide y para todos los tiempos, existe sólo austenita, como indica la figura. La transfor-

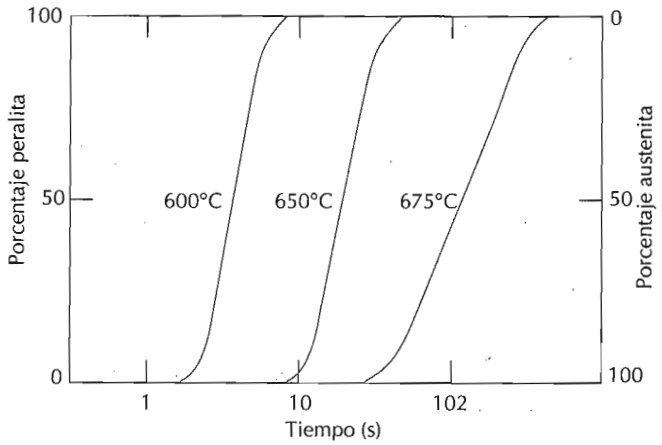


Figura 10.4 Fracción de transformación isotérmica frente al logaritmo del tiempo para la reacción austenita-perlita de un acero eutectoide (0,77% C)

mación austenita-perlita sólo ocurre si se enfría por debajo del eutectoide, donde las curvas indican el tiempo necesario para el inicio y el final de la transformación para cada temperatura. Las curvas de inicio y final de transformación son casi paralelas y se aproximan asintóticamente a la línea eutectoide. A la izquierda de la curva de inicio de transformación sólo existe la austenita (inestable), mientras que a la derecha de la curva de final de transformación, sólo existe la perlita. Entre ambas curvas hay austenita transformándose en perlita: ambos microconstituyentes están presentes.

De acuerdo con la Ecuación 10.2, la velocidad de transformación a una temperatura determinada es inversamente proporcional al tiempo necesario para que la reacción transcurra hasta el 50% (línea discontinua de la Figura 10.5). Cuanto menor es el tiempo mayor es la velocidad. En la Figura 10.5 se aprecia que a temperaturas próximas al eutectoide (correspondientes a pequeños subenfriamientos) se necesitan tiempos muy grandes (del orden de 10^5 s) para conseguir un 50% de transformación y la velocidad de reacción es muy lenta. La velocidad de transformación aumenta al descender la temperatura hasta que a 540°C sólo necesita 3 s para llegar al 50% de la transformación.

Este comportamiento velocidad-temperatura está en aparente contradicción con la Ecuación 10.3, que indica una velocidad *creciente* al aumentar la temperatura. La razón de esta disparidad radica en que durante un tramo de temperaturas (p.ej., 540 a 727°C) la velocidad de transformación está controlada por la velocidad de nucleación perlítica y la velocidad de nucleación decrece al aumentar la temperatura, ya que disminuye el subenfriamiento. Este comportamiento se explica por la Ecuación 10.3, donde la energía de activación para la nucleación, Q, es una función que se incrementa al aumentar la temperatura. A bajas temperaturas, la transformación y el comportamiento de la velocidad están regidos por la Ecuación 10.3, con una energía de activación para la difusión independiente de la temperatura.

Los diagramas, como los de la Figura 10.5, tienen varias restricciones. En primer lugar, estas gráficas sólo son válidas para un acero de composición eutectoide; para otra composición, las curvas tienen diferente configuración. En segundo lugar, estas gráficas son válidas para las transformaciones reali-

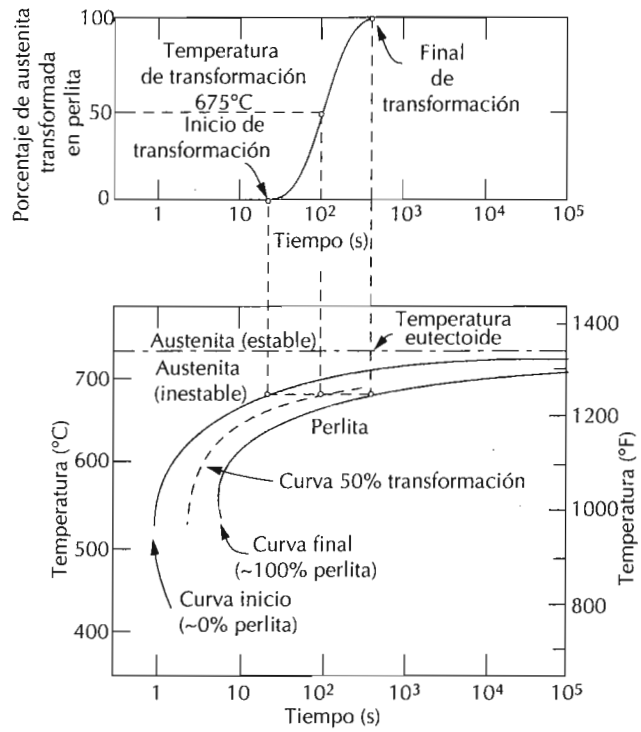


Figura 10.5 Obtención de un diagrama de transformación isotérmica (abajo) a partir del porcentaje de transformación en función del tiempo de experimentación (arriba). (Adaptado de H. Boyer, Editor, *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, American Society for Materials, 1977, p. 369.)

zadas a temperatura constante durante la reacción; es decir, en condiciones *isotérmicas*. Las gráficas como las de la Figura 10.5 se denominan **diagramas de transformación isotérmica** o gráficas *transformación-tiempo-temperatura* o *T–T–T*.

En la Figura 10.6 se ha dibujado el camino seguido por un tratamiento isotérmico (*ABCD*) sobre un diagrama de transformación isotérmico de un acero eutectoide. El enfriamiento rápido de la austenita está indicado por el segmento *AB* casi vertical y el tratamiento isotérmico y su temperatura, por el segmento horizontal *BCD*. A lo largo de este último segmento el tiempo se incrementa de izquierda a derecha. La transformación de la austenita a perlita se inicia en el punto de intersección *C* (después de unos 3,5 s) y termina hacia los 15 s, en el punto *D*. La Figura 10.6 también muestra esquemáticamente las microestructuras a varios tiempos durante el transcurso de la reacción.

La relación de espesores de las láminas de ferrita y cementita en la perlita es de 8 a 1, aproximadamente. Sin embargo, el espesor absoluto de una lámina depende de la temperatura de transformación. A temperaturas inferiores y muy próximas al eutectoide se forman láminas de ferrita α y de Fe_3C; esta microestructura se denomina **perlita gruesa** y se forma a la derecha de la gráfica de fin de transformación, como se indica en la Figura 10.6. A estas temperaturas las velocidades de difusión son relativamente elevadas y durante la difusión (Figura 10.3) los átomos de carbono pueden difundir a lo largo de distancias relativamente largas, formando láminas gruesas. A medida que disminuye la temperatura, se forman láminas más delgadas ya que la

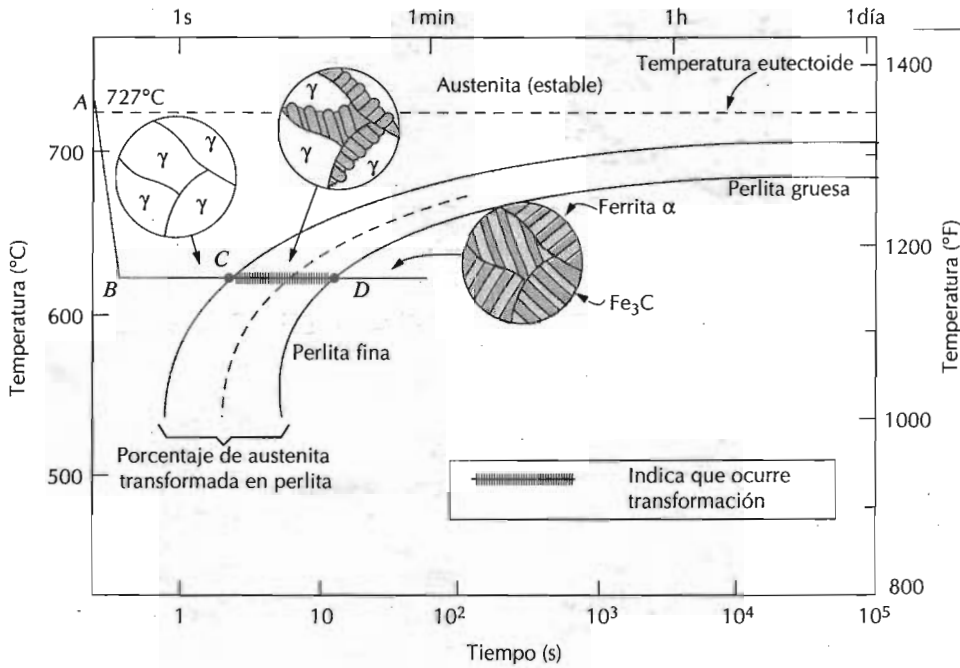


Figura 10.6 Diagrama de transformación isotérmica de un acero eutectoide, con curva de tratamiento térmico isotérmico (*ABCD*). Se muestran las microestructuras antes, durante y después de la transformación austenita-perlita. (Adaptada de H. Boyer, Editor, *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, American Society for Materials, 1977, p. 28.)

velocidad de difusión del carbono decrece. La estructura de láminas delgadas producida en la proximidad de 540°C se denomina **perlita fina** (Figura 10.6). En la Sección 10.7 se discuten las propiedades mecánicas en función del espesor de las láminas. En la Figura 10.7 se muestran fotomicrografías de perlita gruesa y fina de un acero de composición eutectoide.

En los aceros de otra composición la perlita coexiste con fase proeutectoide (ferrita o cementita), lo que se discute en la Sección 9.14. La Figura 10.8 muestra parte de un diagrama de transformación isotérmica de un acero de 1,13% C, donde se aprecia la curva correspondiente a la transformación proeutectoide.

10.5.2 Bainita

En la transformación de la austenita se forma, además de la perlita, un constituyente denominado **bainita**. La microestructura bainítica consta de las fases ferrita y cementita y en su formación intervienen procesos de difusión. La bainita forma agujas o placas, dependiendo de la temperatura de transformación; los detalles microestructurales de la bainita son tan finos que su resolución sólo es posible mediante el microscopio electrónico. La Figura 10.9 es una micrografía electrónica que muestra agujas de bainita (en posición diagonal: de inferior izquierda a superior derecha); está compuesta de una matriz ferrítica y de partículas alargadas de Fe_3C. La fase que rodea las agujas es martensita, que se describe en la próxima sección.

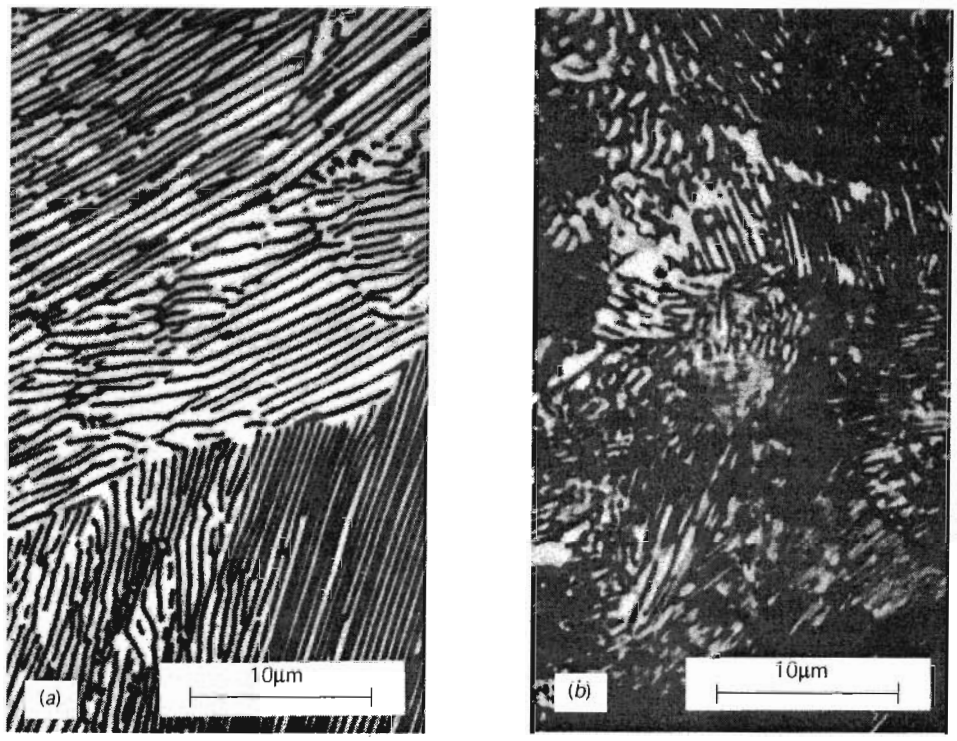


Figura 10.7 Fotomicrografía de (*a*) perlita gruesa y (*b*) perlita fina. × 3000. (De K. M. Ralls y col., *Introduction to Materials Science and Engineering*, p. 361. Copyright © 1976 John Wiley & Sons, Nueva York. Reproducida con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

La transformación bainítica también depende del tiempo y de la temperatura y se puede representar en un diagrama de transformación isotérmico, a temperaturas inferiores a las de formación de la perlita; las curvas de inicio, final y semirreacción son parecidas a las de la transformación perlítica, como muestra la Figura 10.10, que es el diagrama de transformación isotérmico de un acero eutectoide, ampliado a bajas temperaturas. Las tres curvas tienen forma de C con una "nariz" en el punto *N*, donde la velocidad de transformación es máxima. Se aprecia que en los tratamientos isotérmicos realizados en la parte superior de la nariz, entre 540-727°C, se forma perlita y en la parte inferior, entre 215-540°C, el producto de transición es la bainita. Las transformaciones perlítica y bainítica compiten entre sí y sólo una parte de una aleación se puede transformar en perlita o en bainita; la transformación en otro microconstituyente sólo es posible volviendo a calentar hasta formar austenita.

La cinética de la transformación bainítica, que transcurre por debajo de la nariz de la Figura 10.10, obedece a la Ecuación 10.3; esto es, la velocidad ($1/t_{0,5}$, Ecuación 10.2) se incrementa exponencialmente al aumentar la temperatura. Además, la cinética de muchas transformaciones en estado sólido se representan mediante estas características curvas en forma de C (Figura 10.10).

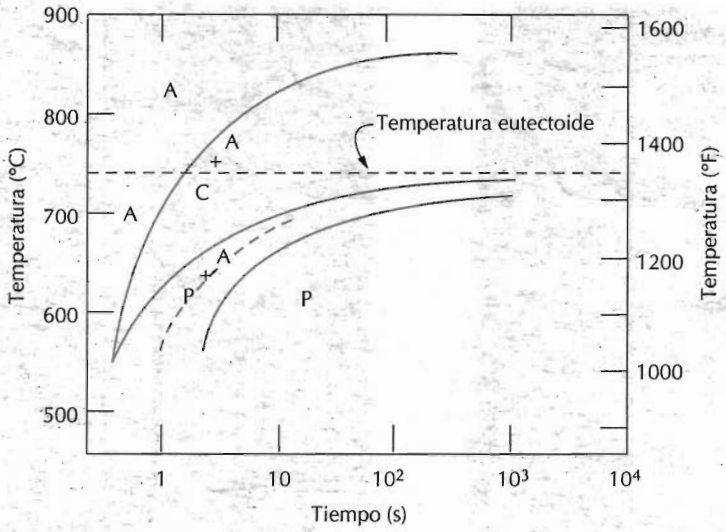


Figura 10.8 Diagrama de transformación isotérmica de un acero de 1,13% C: A, austenita; C, cementita proeutectoide; P, perlita. (Adaptado de H. Boyer, editor, *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagramans*, American Society for Metals, 1977, p. 33.)

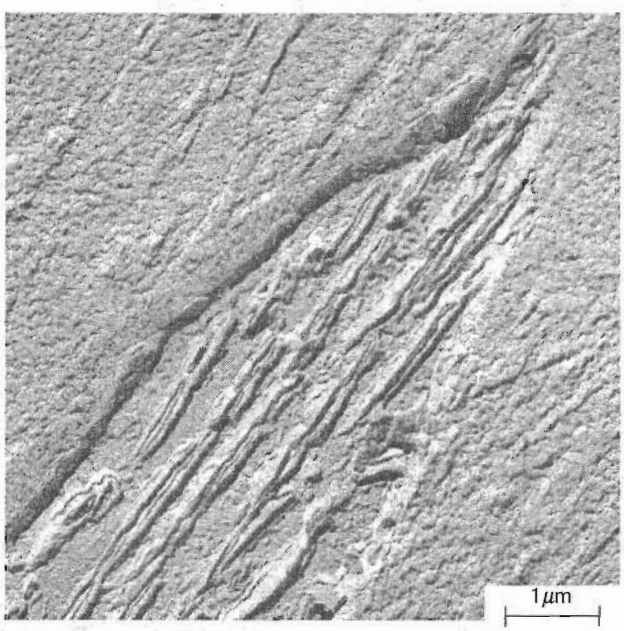


Figura 10.9 Estructura de la bainita mediante micrografía electrónica de réplica. Una aguja de bainita va de la parte inferior izquierda al vértice superior derecho y consiste en partículas alargadas de Fe_3C dentro de una matriz de ferrita. La fase que rodea la aguja bainítica es la martensita. (Reproducida con permiso de *Metals Handbook*, Vol. 8, 8ª edición, *Metalography, Structures and Phases Diagrams*, American Society for Metals, Materials Park, OH, 1973.)

10.5.3 Esferoidita

Si un acero con microestructura perlítica se calienta hasta una temperatura inferior a la eutectoide durante un período de tiempo largo, por ejemplo a 700°C entre 18 y 24 h, se forma una nueva microestructura denominada **esferoidita**, cementita globular o esferoidal (Figura 10.11). Las partículas de

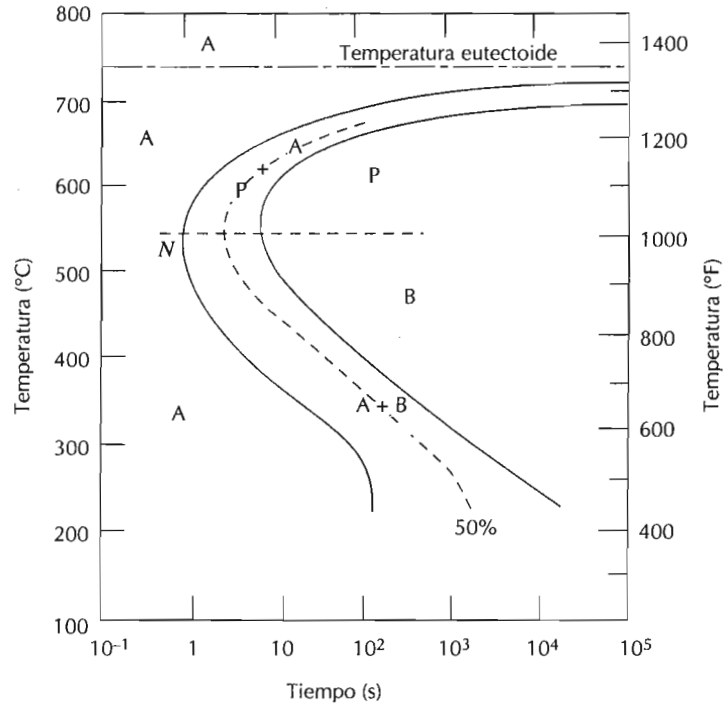


Figura 10.10 Diagrama de transformación isotérmica de un acero eutectoide con las transformaciones austenita-perlita (A–P) y austenita-bainita (A–B). (Adaptada de H. Boyer, editor, *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams,* American Society for Metals, 1977, p. 28.)

Fe_3C aparecen como esferas incrustadas en una matriz continua de fase α, en lugar de las láminas alternadas de ferrita y cementita de la perlita o de las partículas alargadas de Fe_3C en una matriz ferrítica como es el caso de la bainita. Esta transformación tiene lugar mediante difusión del carbono sin cambiar la composición o las cantidades relativas de fases ferrita y cementita. La fuerza impulsora de esta transformación radica en la disminución del límite de fase α–Fe_3C. La cinética de la formación de la esferoidita no está incluida en los diagramas de transformación isotérmica.

10.5.4 Martensita

El enfriamiento rápido (o temple), hasta temperatura próxima a la ambiental, del acero austenizado origina otro microconstituyente denominado **martensita**, que resulta como una estructura de no equilibrio de la transformación sin difusión de la austenita. Se puede considerar un producto de transformación competitivo con la perlita o la bainita. La transformación martensítica tiene lugar a velocidades de temple muy rápidas que dificultan la difusión del carbono. Si hubiera difusión se formarían las fases ferrita y cementita.

La transformación martensítica no es bien conocida. Sin embargo, gran número de átomos se mueven de modo cooperativo, lo que representa pequeños desplazamientos de un átomo respecto a sus vecinos. Esta transformación significa que la austenita FCC experimenta una transformación polimórfica a la martensita tetragonal centrada en el cuerpo (BCT). La cel-

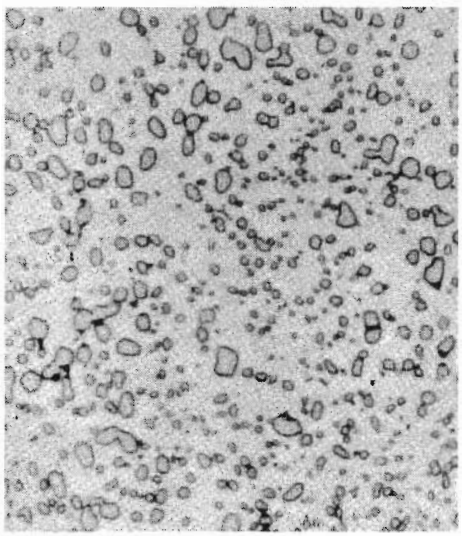


Figura 10.11 Fotomicrografía de un acero con microestructura de esferoidita. Las partículas pequeñas son de cementita; la fase continua es ferrita α. × 1000. (Copyright 1971 United States Steel Corporation.)

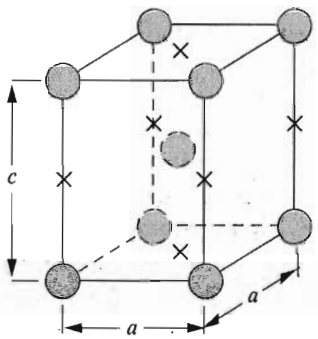


Figura 10.12 Celdilla unidad tetragonal centrada en el cuerpo del acero martensítico mostrando átomos de hierro (círculos) y lugares ocupados por átomos de carbono (cruces). En la celdilla unidad tetragonal, $c > a$.

dilla unidad de esta estructura cristalina (Figura 10.12) es un cubo, alargado en una de sus tres dimensiones, centrado en el cuerpo; esta estructura es diferente de la ferrita BCC. Todos los átomos de carbono permanecen como solutos intersticiales en la martensita y constituyen una disolución sólida sobresaturada capaz de transformarse rápidamente en otras estructuras si se calienta a temperaturas que implican una apreciable velocidad de difusión. La mayoría de los aceros retienen la estructura martensítica casi indefinidamente a temperatura ambiente.

La transformación martensítica no sólo ocurre en el acero, sino que otros sistemas de aleación se caracterizan por experimentar transformaciones sin difusión.

Ya que la transformación martensítica no implica difusión, ocurre casi instantáneamente; los granos martensíticos se nuclean y crecen a velocidad muy alta: la velocidad del sonido dentro de la matriz austenítica. De este modo, a efectos prácticos, la velocidad de transformación de la austenita es independiente del tiempo.

Figura 10.13 Fotomicrografía de un acero con microestructura martensítica. Los granos en forma de aguja son el constituyente martensita y las regiones blancas son austenita retenida: no se ha transformado durante el temple rápido. ×1220. (Cortesía de United States Steel Corporation.)

Los granos de martensita, como indica la Figura 10.13, tienen la apariencia de láminas o de agujas. La fase blanca de la micrografía es austenita (austenita retenida) que no se transforma durante el temple rápido. La martensita también puede coexistir con otros constituyentes, como por ejemplo la perlita. Martensita, bainita y austenita retenida se pueden observar en la Fotografía en Color nº 8.

Tratándose de una fase de no equilibrio, la martensita no aparece en el diagrama de fases hierro-carburo de hierro (Figura 9.20). La transformación austenita-martensita, sin embargo, está representada en el diagrama de transformación isotérmica. Puesto que la transformación martensítica es instantánea y en ausencia de difusión, presenta en este diagrama unas características distintas que las de las reacciones perlítica y bainítica. El inicio de esta transformación se representa por la línea horizontal *M* (inicio) (Figura 10.14). Se trazan otras dos líneas horizontales discontinuas denominadas *M*(50%) y *M*(90%) que indican el porcentaje de transformación austenita-martensita. Estas líneas están localizadas a temperaturas que dependen de la composición del acero, pero deben ser relativamente bajas para impedir la difusión del carbono. El carácter horizontal y lineal de estas gráficas indica que la transformación martensítica es independiente del tiempo; sólo es función de la temperatura a que la aleación es enfriada rápidamente o templa. Una transformación de este tipo se denomina **transformación atérmica**.

Al enfriar un acero de composición eutectoide desde una temperatura superior a 727°C hasta 165°C, se aprecia, según el diagrama de transformación isotérmica (Figura 10.14), que el 50% de la austenita se transforma inmediatamente; pero al mantenerse a esta temperatura el acero no experimenta posterior transformación.

La presencia de elementos de aleación distintos del carbono, como el Cr, Ni, Mo y W, pueden causar significativos cambios en la posición y en la forma de las curvas del diagrama de transformación isotérmica. Estos cambios se traducen en (1) aumento del tiempo para alcanzar la nariz de la transfor-

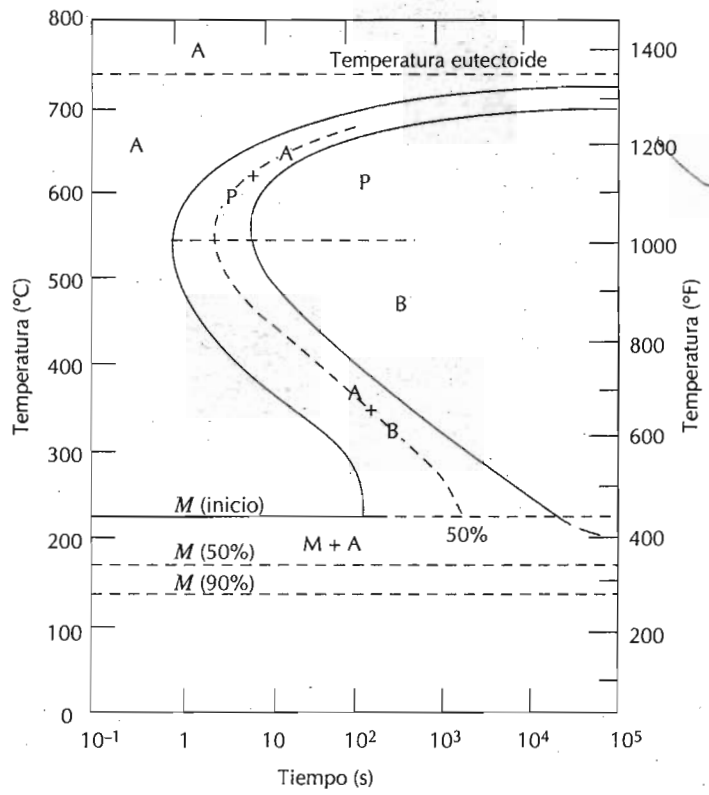


Figura 10.14 Diagrama de transformación isotérmica completo de un acero de composición eutectoide: A, austenita; B, bainita; M, martensita; P, perlita.

mación austenita-perlita (y también la fase proeutectoide, si existe) y (2) la aparición de una nariz propia para la transformación bainítica. Estos cambios se aprecian comparando las Figuras 10.14 y 10.15, diagramas de transformación isotérmica para el acero al carbono y el acero aleado, respectivamente.

Los aceros que contienen carbono como único aleante se denominan **aceros al carbono**, mientras que los **aceros aleados** contienen apreciables concentraciones de otros elementos, incluyendo los citados en el párrafo anterior. El Capítulo 12 aporta más información sobre clasificación y propiedades de aleaciones férreas.

PROBLEMA RESUELTO 10.1

Utilizando el diagrama de transformación isotérmica del acero de composición eutectoide (Figura 10.14), especificar la naturaleza de la microestructura resultante (en términos de los microconstituyentes presentes y porcentajes aproximados) de una pequeña probeta que se ha sometido a los tratamientos tiempo-temperatura siguientes. Suponer en cada caso, que la probeta se ha calentado a 760°C durante el tiempo suficiente para alcanzar una estructura austenítica homogénea.

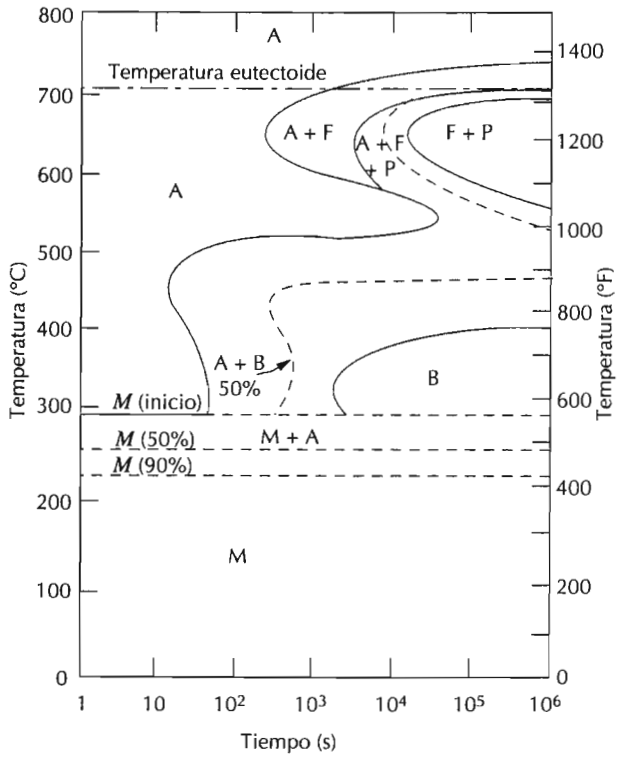


Figura 10.15 Diagrama de transformación isotérmica de un acero aleado tipo 4340: A, austenita; B, bainita; M, martensita; P, perlita. (Adaptada de H. Boyer, editor, *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, American Society for Metals, 1977, p. 181.)

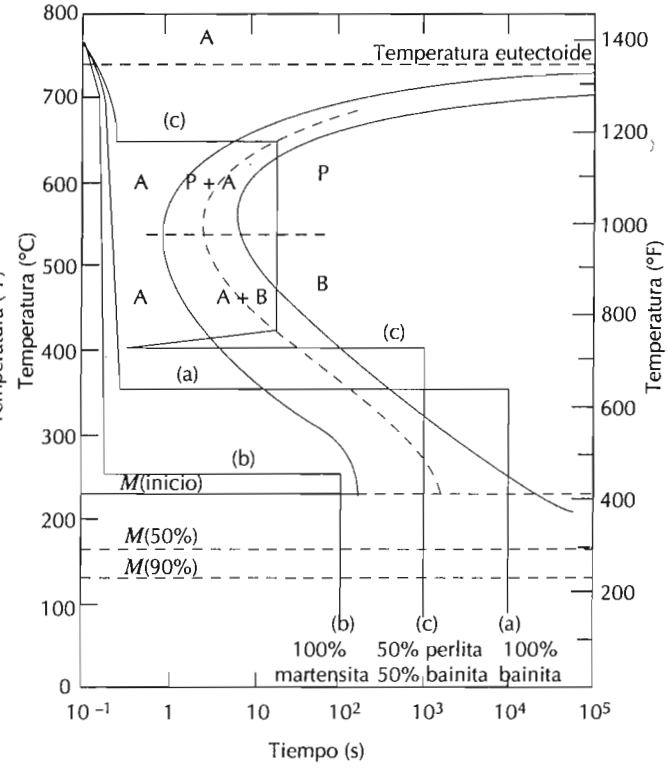


Figura 10.16 Diagrama de transformación isotérmica de un acero de composición eutectoide y los tratamientos isotérmicos (a), (b), y (c) del problema resuelto 10.1.

(a) Enfriamiento rápido hasta 350°C, donde se mantiene durante 10^4s y temple a temperatura ambiente.
(b) Enfriamiento rápido a 250°C, donde se mantiene durante 100 s y templa a temperatura ambiente.
(c) Enfriamiento rápido a 650°C donde se mantiene durante 20 s, enfriamiento rápido a 400°C donde se mantiene durante 10^3s y se templa a temperatura ambiente.

SOLUCIÓN

Las gráficas tiempo-temperatura de estos tratamientos están trazados en la Figura 10.16. En todos los casos el enfriamiento inicial es rápido para prevenir cualquier transformación.

(a) A 350°C la austenita se transforma isotérmicamente en bainita: esta reacción empieza a los 10 s y termina a los 500 s. Por lo tanto, a los 10^4 s el 100% de la probeta es bainita y no ocurre posterior transformación, aunque posteriormente la gráfica del enfriamiento pase por la zona de transformación martensítica.

(b) La transformación bainítica, a 250°C, empieza después de 150 s, por este motivo después de 100 s la probeta mantiene el 100% de austenita. Al enfriar esta probeta a los 215°C la austenita empieza a transformarse instantáneamente en martensita. Al llegar a la temepartura ambiente casi el 100% de la microestructura es martensítica.

(c) En la transformación isotérmica a 650°C, la perlita empieza a formarse a los 7 s y después de 20 s aproximadamente el 50% de la probeta se ha transformado en perlita. El enfriamiento rápido hasta 400°C está indicado por la línea vertical y durante este enfriamiento prácticamente no hay transformación de la austenita, aunque se crucen las zonas de transformación perlítica y bainítica. A 400°C empezamos a contar a partir del tiempo 0. Después de 10^3s a esta temperatura el 100% de la austenita nuevamente se transforma en bainita. Al templar a temperatura ambiente no ocurre ningún cambio microestructural. Por este motivo la microestructura final a temperatura ambiente consiste en 50% de perlita y 50% de bainita.

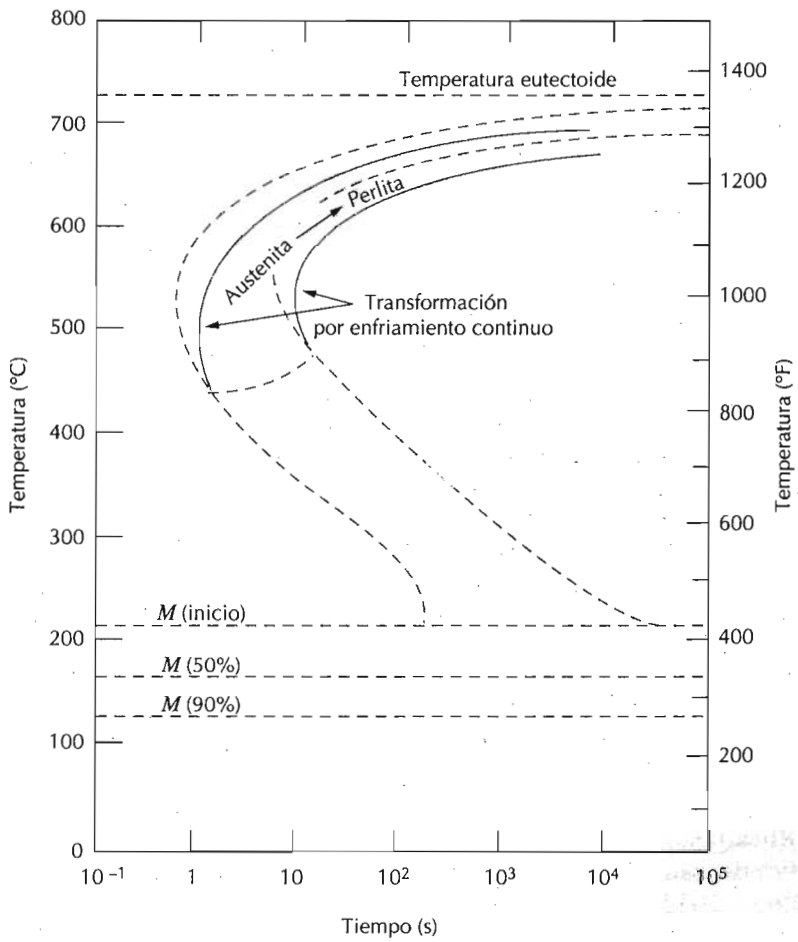


Figura 10.17 Diagramas sobreimpresos de transformación isotérmica y de enfriamiento continuo de un acero eutectoide. (Adaptados de H. Boyer, Editor, *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, American Society for Metals, 1977, p. 376.)

10.6 DIAGRAMAS DE TRANSFORMACIÓN POR ENFRIAMIENTO CONTINUO

En la práctica los tratamientos isotérmicos son difíciles de llevar a cabo porque una aleación debe enfriarse rápidamente desde una temperatura superior a la eutectoide y mantenerse a elevada tempertura. La mayoría de los tratamientos térmicos del acero implican enfriamiento continuo de la muestra hasta temperatura ambiente. Un diagrama de transformación isotérmico sólo es válido en condiciones de temperatura constante y debe modificarse si las transformaciones ocurren a temperaturas que cambian continuamente. En los enfriamientos continuos, los tiempos requeridos para que la reacción empiece y termine se retrasan. De este modo el diagrama isotérmico se desplaza en el sentido que necesita más tiempo y menos temperatura, como indica la Figura 10.17, correspondiente al acero eutectoide. La representación gráfica de las curvas de inicio y fin de la transformación se denominan **diagramas de transformación por enfriamiento continuo** (*TEC*). La velocidad de enfriamiento se puede controlar modificando el medio de enfriamiento. En la Figura 10.18 se superponen dos curvas de enfriamiento correspondientes al acero eutectoide. La transformación se inicia en el tiempo indicado por la intersección de la gráfica del enfriamiento con la del inicio de la reacción y termina una vez cruzada la curva de final de transformación. Los productos microestructurales de las curvas de enfriamiento moderadamente rápido y lento de la Figura 10.18 son perlita fina y gruesa, respectivamente.

La bainita normalmente no se forma al enfriar un acero al carbono de modo continuo hasta la temperatura ambiente, ya que toda la austenita se transforma con el tiempo en perlita y ésta no evoluciona hacia la bainita, pues la región que representa la transformación austenita-perlita termina justamente por debajo de la nariz de la curva AB (Figura 10.18). En todas las curvas de enfriamiento que cruzan la línea AB de la Figura 10.18 la transformación cesa en el punto de intersección; al continuar enfriando, la austenita que no ha reaccionado empieza a transformarse en martensita al cruzar la línea M (inicio).

Observando la representación de la transformación martensítica, las líneas M (inicio), $M(50\%)$ y $M(90\%)$ ocurren a las mismas temperaturas tanto en los diagramas isotérmicos como en los de enfriamiento continuo. Esta aseveración se verifica al comparar las Figuras 10.14 y 10.17 referidas a un acero de composición eutectoide.

En el enfriamiento continuo del acero existe una velocidad crítica, que representa la velocidad de temple mínima para generar una estructura totalmente martensítica. Esta velocidad de enfriamiento crítica, incluida en diagrama de transformación por enfriamiento continuo de la Figura 10.19, roza la nariz donde empieza la transformación perlítica. La figura indica que a velocidades de temple mayores que la crítica, sólo se forma martensita; además, existe un tramo de velocidades de enfriamiento en el que se forma perlita y martensita. Finalmente, sólo se genera estructura perlítica a velocidades de enfriamiento lentas.

El carbono y los otros elementos de aleación cambian el aspecto de la gráfica de transformación perlítica y proeutectoide y bainítica alargando el tiempo y disminuyendo la velocidad crítica de enfriamiento. En efecto, una de la razones para alear los aceros estriba en facilitar la formación de mar-

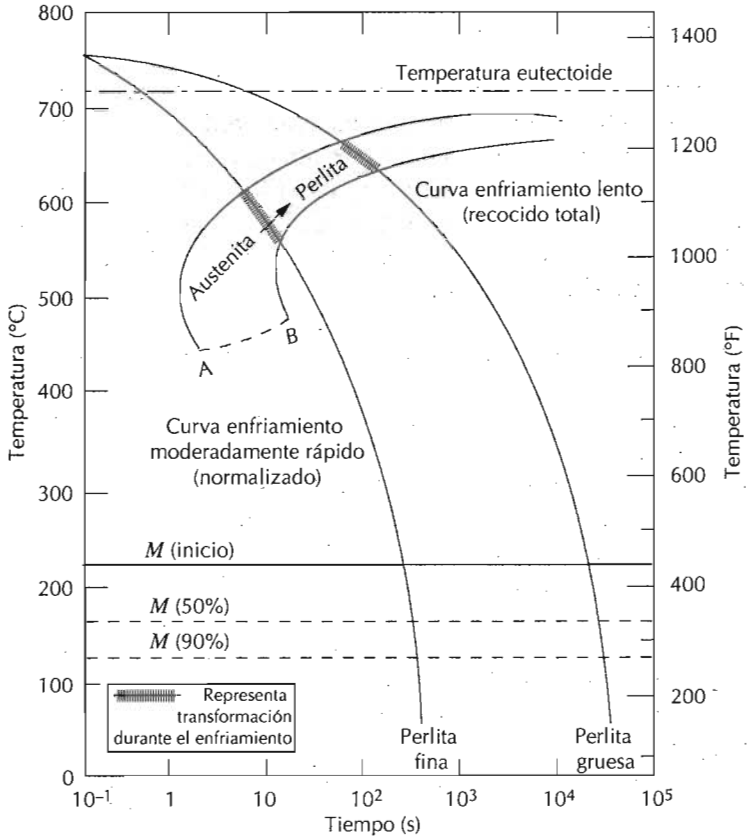


Figura 10.18 Curvas de enfriamientos moderadamente rápido y lento sobreimpresas encima de un diagrama de transformación de un acero eutectoide.

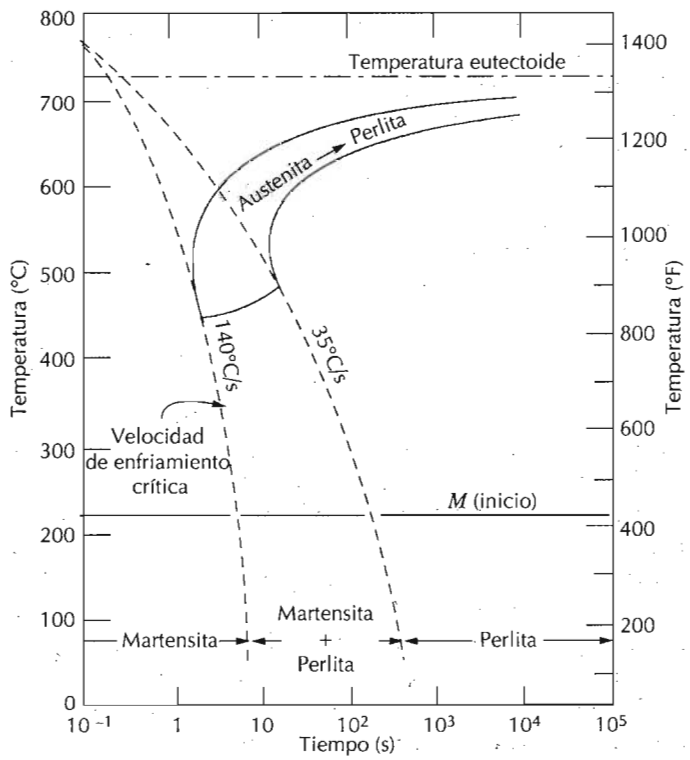


Figura 10.19 Curvas de enfriamiento sobreimpresas encima de un diagrama de transformación por enfriamiento continuo de un acero eutectoide mostrando la influencia que la velocidad de enfriamiento ejerce en la microestructura que aparece durante el enfriamiento.

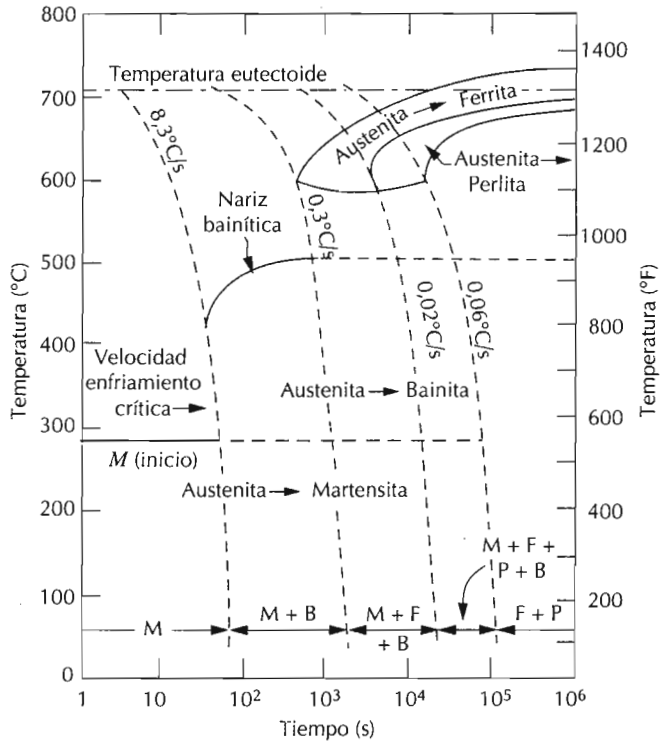


Figura 10.20 Curvas de enfriamiento sobreimpresas encima de un diagrama de transformación por enfriamiento continuo de un acero aleado tipo 4340, mostrando la influencia que la velocidad de enfriamiento ejerce en la microestructura que aparece durante el enfriamiento. (Adaptados de H. E. McGannon, Editor, *The Making, Shaping and Treating of Steel*, 9ª edición, United States Steel Corporation, Pittsburgh, 1971, p. 1096.)

tensita o en posibilitar las estructuras totalmente martensíticas a través de secciones relativamente gruesas. La Figura 10.20 muestra el diagrama de transformación por enfriamiento continuo del mismo acero cuyo diagrama de transformación isotérmica está representado en la Figura 10.15. La presencia de la nariz bainítica explica la posibilidad de formar bainita por enfriamiento continuo. Las curvas de enfriamiento trazadas en la Figura 10.20 indican la velocidad de enfriamiento crítico y la influencia de la velocidad de enfriamiento en el comportamiento de la transformación y en la microestructura final.

La velocidad de enfriamiento crítico disminuye, incluso, por la presencia del carbono. En efecto, el acero al carbono con menos de 0,25% C normalmente no se trata térmicamente para formar martensita, ya que las velocidades de temple tan rápidas no son factibles en la práctica. Otros elementos de aleación particularmente efectivos para la susceptibilidad del acero al tratamiento térmico son el cromo, el níquel, el molibdeno, el manganeso, el silicio y el tungsteno; sin embargo, estos elementos deben estar disueltos en la austenita en el momento del temple.

En resumen, los diagramas de transformación isotérmica y enfriamiento continuo son, en cierto aspecto, diagramas de fases que se les ha añadido el parámetro tiempo. Se obtienen experimentalmente para una aleación de composición específica y las variables son la temperatura y el tiempo. Estos diagramas permiten predecir la microestructura después de permanecer un período de tiempo a temperatura constante y de enfriamiento continuo, respectivamente.

Se discute ahora el comportamiento mecánico de los aceros al carbono con perlita fina, perlita gruesa, esferoidita, bainita y martensita y la relación entre la microestructura y las propiedades mecánicas. En la martensita se puede considerar que existen dos fases: ferrita y cementita.

10.7.1 Perlita

La cementita es más dura y más frágil que la ferrita. Por este motivo al aumentar la fracción de Fe_3C en un acero, mientras permanecen constantes los otros elementos microestructurales, resulta un material duro y resistente. La Figura 10.21*a* es la representación gráfica de la resistencia a la tracción, del límite elástico y de la dureza en función del porcentaje en peso de carbono (o equivalente como porcentaje de Fe_3C) para los aceros que contienen perlita fina. Los tres parámetros aumentan al incrementar la concentración de carbono. Puesto que la cementita es más frágil, incrementando su contenido disminuye la ductilidad y la tenacidad (o energía al impacto). Estos efectos para el mismo acero con perlita fina se indican en la Figura 10.21*b*.

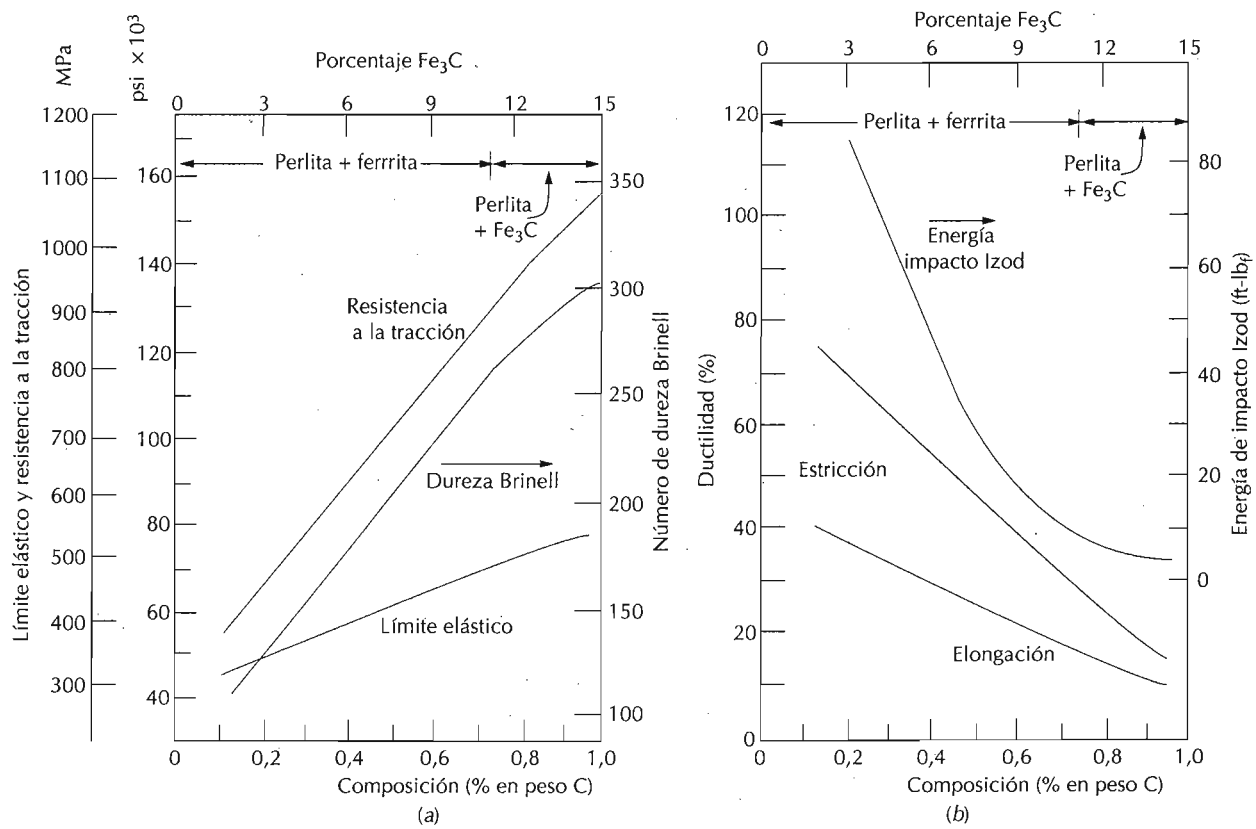


Figura 10.21 (*a*) Límite elástico, resistencia a la tracción y dureza Brinell frente a porcentaje de carbono de un acero al carbono y microestructura de perlita fina. (*b*) Ductilidad (%EL y %AR) y energía de impacto Izod frente a porcentaje de carbono de un acero al carbono y microestructura de perlita fina. (Datos tomados de *Metals Handbook: Heat Treating*, Vol. 4, 9ª edición, V. Masseria, Managing Editor, American Society for Metals, 1981, p. 9.)

Los espesores de las capas de ferrita y de cementita también influyen en el comportamiento mecánico del material. La perlita fina es más dura y resistente que la perlita gruesa, como indica la represenatación gráfica de la dureza frente a la concentración de carbono (Figura 10.22*a*).

La razón de este comportamiento radica en los fenómenos que ocurren en los límites de fases α–Fe_3C. En primer lugar hay un alto grado de adherencia entre las dos fases en el límite. Por lo tanto, la resistencia y la rigidez de la fase cementita restringe la deformación de la fase ferrita, más blanda, en las regiones adyacentes al límite; es decir, la cementita refuerza a la ferrita. Este grado de reforzamiento es más elevado en la perlita fina porque es mayor la superficie de límites de fases por unidad de volumen del material. Además, los límites de fases sirven de barrera para el movimiento de dislocaciones del mismo modo que los límites de grano (Sección 7.8). En la perlita fina y durante la deformación plástica las dislocaciones deben cruzar más límites de fases que en la perlita gruesa. De este modo el mayor reforzamiento y restricción del movimiento de las dislocaciones en la perlita fina se traducen en mayor dureza y resistencia mecánica.

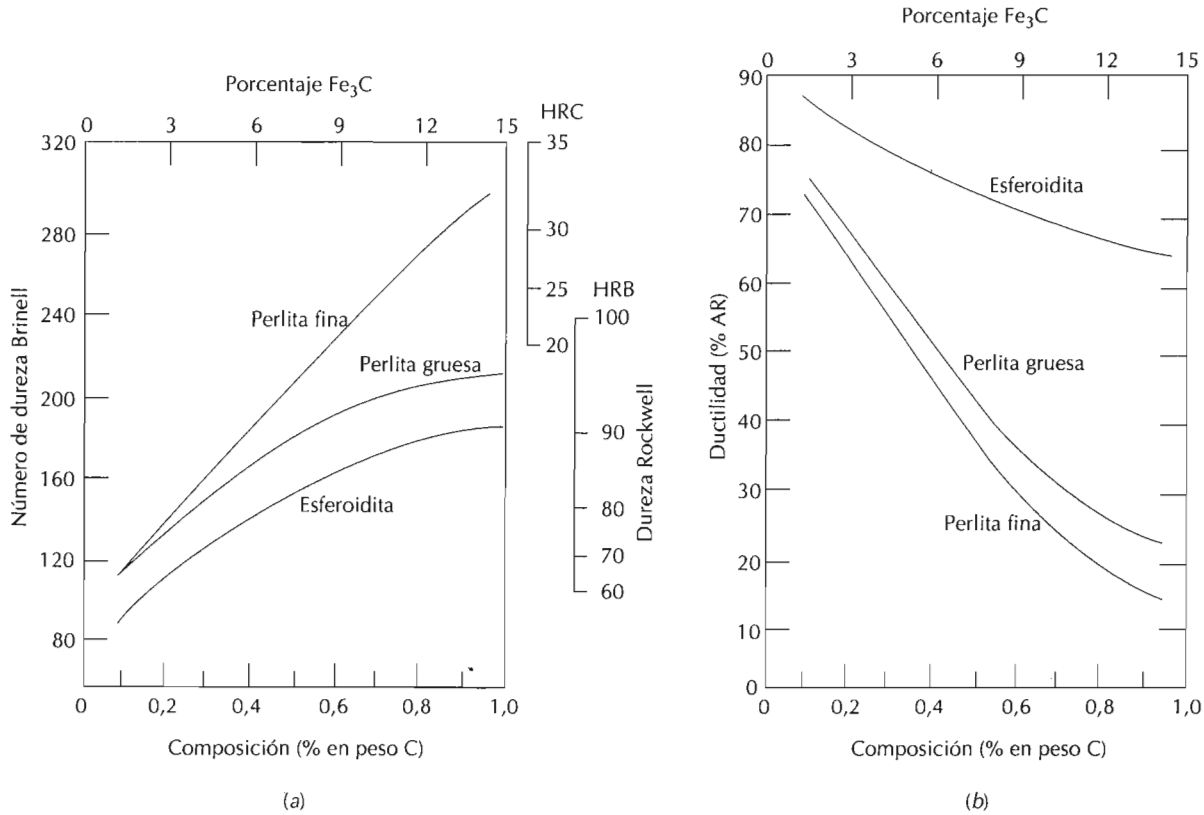


Figura 10.22 (*a*) Durezas Brinell y Rockwell frente a porcentaje de carbono de un acero al carbono y microestructura de perlita gruesa y esferoidita. (*b*) Ductilidad (%AR) en función del porcentaje de carbono de un acero al carbono y microestructura de perlita gruesa y esferoidita. (Datos tomados de *Metals Handbook: Heat Treating*, Vol. 4, 9ª edición, V. Masseria, Managing Editor, American Society for Metals, 1981, p. 17.)

La perlita gruesa es más dúctil que la perlita fina, como ilustra la Figura 10.22*b*, que indica el porcentaje de estricción en función del contenido en carbono para ambas microestructuras. Este comportamiento es consecuencia de la mayor restricción de la perlita fina a la deformación plástica.

10.7.2 Esferoidita

La forma y la disposición de la fase cementita tienen diferencias muy claras en las microestructuras perlita y esferoidita (Figuras 10.7 y 10.11). Los aceros con microestructura perlítica dan valores de dureza y resistencia superiores a los aceros con esferoidita. La Figura 10.11*a* compara la dureza en función del porcentaje en carbono en las estructuras perlítica y esferoidita y demuestra la afirmación anterior. De nuevo, este comportamiento se explica en términos del reforzamiento conseguido por la dificultad al movimiento de las disoluciones a través de los límites ferrita-cementita. Existen menos superficies de límite de fase por unidad de volumen en la esferoidita y, consiguientemente, la deformación plástica no está tan impedida, lo que origina un material relativamente blando. En efecto, el acero más blando es el que tiene esferoidita.

Los aceros esferoidizados, como era de esperar, son extremadamente dúctiles, mucho más que los de perlita fina o gruesa (Figura 10.22*b*). Además, son notablemente tenaces porque las grietas sólo encuentran una muy pequeña fracción de partículas de cementita frágil para propagarse a través de la dúctil matriz ferrítica.

10.7.3 Bainita

Los aceros bainíticos son más duros y resistentes que los perlíticos porque tienen una estructura más fina a base de partículas diminutas de Fe_3C en una matriz ferrítica; por este motivo exhiben una interesante combinación de resistencia y ductilidad.

10.7.4 Martensita

Los aceros con microestructura martensítica son los más duros y mecánicamente resistentes, pero también los más frágiles y menos dúctiles. La dureza de estos aceros depende del contenido en carbono, como demuestra la Figura 10.23, donde están representados los valores de la dureza en función del porcentaje en carbono, para aceros superiores al 0,2% C, de la martensita y de la perlita. Por el contrario, los aceros perlíticos, menos resistentes y duros que los martensíticos, no son tenaces debido a la microestructura. Estas propiedades se explican mejor por la poca efectividad de los átomos de carbono intersticial para trabar las dislocaciones como efecto de una disolución sólida (Sección 7.9) y los relativamente pocos sistemas de deslizamiento (para desplazar las dislocaciones) de la estructura BCT.

La austenita es ligeramente más densa que la martensita y, por lo tanto, el volumen aumenta durante la transformación de fase que ocurre durante el temple. Consiguientemente, el temple rápido de piezas relativamente grandes puede producir grietas debido a las tensiones internas; problema especialmente importante si el contenido en carbono del acero es superior al 0,5% en peso.

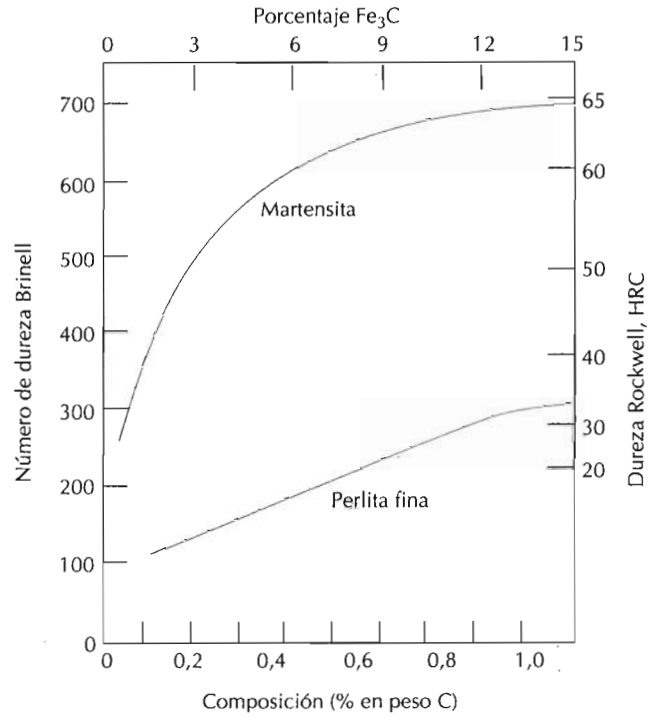


Figura 10.23 Durezas en función del porcentaje de carbono de un acero al carbono y microestructura de martensita y de perlita fina. (Adaptada del Dr. Edgar C. Bain, *Functions of the Alloys Elements in Steel*, American Society for Metals, 1939, p. 36.)

10.8 MARTENSITA REVENIDA

La martensita resultante del temple es muy dura y muy frágil y, por lo tanto, inservible para la mayoría de las aplicaciones; además, las tensiones internas introducidas durante el temple ejercen un efecto fragilizante. La ductilidad y la tenacidad de la austenita se incrementa y las tensiones internas se reducen mediante el tratamiento térmico conocido como *revenido*.

El revenido se lleva a cabo calentando el acero martensítico a una temperatura inferior a la eutectoide durante un período de tiempo específico. Normalmente el revenido se realiza calentando entre los 250 y 650°C; sin embargo, las tensiones internas se pueden eliminar a temperaturas de unos 200°C. Durante el tratamiento térmico de revenido se puede conseguir, por un proceso de difusión, la formación de **martensita revenida**, según la reacción

$$\text{martensita (monofásica BCT)} \rightarrow \text{martensita revenida (bifásica } \alpha + Fe_3C) \tag{10.4}$$

donde la martensita monofásica BCT sobresaturada de carbono se transforma en martensita revenida, compuesta por las fases ferrita estable y cementita, según indica el diagrama de fases hierro-carburo de hierro.

La microestructura de la martensita revenida consiste en partículas extremadamente pequeñas de cementita embebidas en una matriz ferrítica continua y uniformemente dispersas. Es una estructura parecida a la esferoidita excepto en el tamaño, que es mucho más pequeño. La micrografía elec-

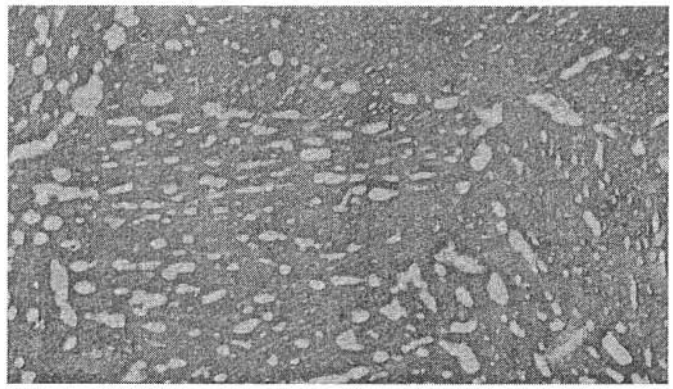


Figura 10.24 Micrografía electrónica de la martensita revenida a 594°C. Las partículas pequeñas son de martensita y la matriz es de ferrita α. ×9300. (Copyright 1971 United States Steel Corporation.)

trónica de la Figura 10.24 muestra la microestructura de la martensita revenida a 9300 aumentos.

La martensita revenida casi es tan dura y resistente como la martensita, pero mucho más dúctil y tenaz. La dureza y la resistencia se explican por la gran superficie de límite de fase por unidad de volumen que existe en las diminutas y numerosas partículas de cementita. De nuevo, la dura fase cementita refuerza la matriz ferrítica mediante los límites, que también actúan como barrera para el movimiento de las dislocaciones durante la deformación plástica. La fase ferrita continua también es muy dúctil y relativamente tenaz y aporta estas dos propiedades a la martensita revenida.

El tamaño de las partículas de cementita influye en el comportamiento mecánico de la martensita revenida; incrementando el tamaño de las partículas, decrece el área de los límites de fase y, por consiguiente, resulta un material más blando y menos resistente, ya que es más dúctil y tenaz. Además, el revenido determina el tamaño de las partículas de cementita. Las variables de este tratamiento térmico son la temperatura y el tiempo y la mayoría de los tratamientos de revenido se realizan a temperatura constante. Puesto que la transformación martensita-martensita revenida significa difusión del carbono, un incremento de temperatura acelera la difusión, la velocidad de crecimiento de las partículas de cementita y, por consiguiente, la velocidad de ablandamiento. La Figura 10.25 indica la relación de resistencia, del límite elástico y de la ductilidad con la temperatura de revenido de un acero aleado. Antes del revenido, el material se templó en aceite para generar una estructura martensítica y el tiempo de permanencia de cada temperatura de revenido fue de 1 h. Estos datos para el revenido del acero suelen ser suministrados por el fabricante.

La Figura 10.26 muestra la dependencia de la dureza con las distintas temperaturas para un acero eutectoide templado en agua; el tiempo figura en la escala logarítmica. Un incremento de tiempo repercute disminuyendo la dureza, que corresponde al crecimiento y a la coalescencia de las partículas de cementita. A temperaturas próximas a la eutectoide (700°C) y a tiempos de varias horas, se obtiene esferoidita (Figura 10.11) con grandes esferoides de cementita embebidos dentro de una fase continua de ferrita. Por consiguiente, la martensita sobrerrevenida es relativamente tenaz y dúctil.

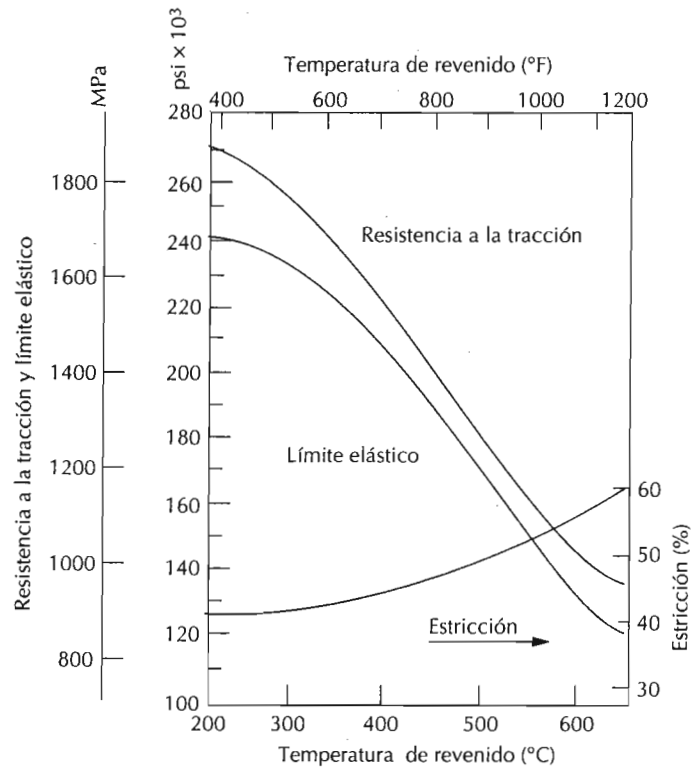


Figura 10.25 Resistencia a la tracción, límite elástico y ductilidad (%AR) frente a temperatura de revenido para un acero tipo 4340. (Adaptada de la figura suministrada por Republic Steel Corporation.)

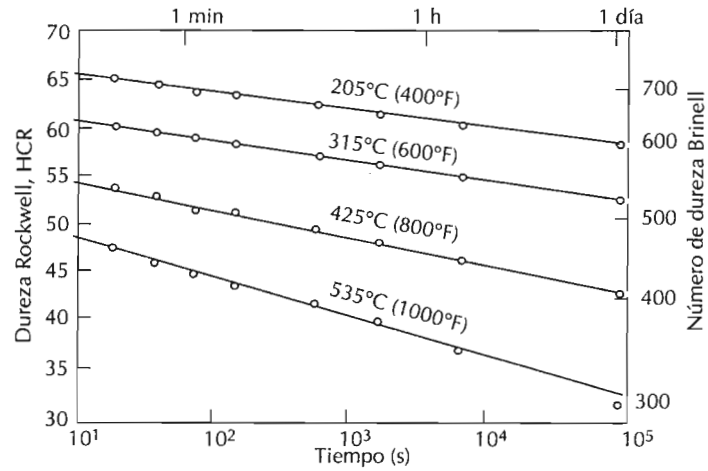


Figura 10.26 Durezas en función del tiempo de revenido para un acero al carbono eutectoide templado en agua. (Adaptada del Dr. Edgar C. Bain, *Functions of the Alloys Elements in Steel*, American Society for Metals, 1939, p. 233.)

10.8.1 Fragilidad de revenido

Algunos aceros revenidos disminuyen la tenacidad determinada mediante la resistencia al impacto (Sección 8.6) y este fenómeno recibe el nombre de *fragilidad de revenido*. Esta fragilización ocurre cuando el acero se reviene a

temperaturas superiores a 575°C y se enfría lentamente hasta temperatura ambiente o cuando se reviene a temperaturas comprendidas entre 375 y 575°C. Los aceros aleados susceptibles de fragilizarse por revenido contienen apreciables porcentajes de elementos de aleación como manganeso, níquel o cromo y, además, pequeñas concentraciones de una o más impurezas como antimonio, fósforo, arsénico y estaño. La presencia de los elementos aleantes y de las impurezas traslada la transición frágil-dúctil a elevadas temperaturas; de este modo la temperatura ambiente representa la condición frágil de esta transición. Se ha observado que la propagación de grietas en este material frágil es intergranular; esto es, la rotura ocurre a lo largo de los límites de grano austeníticos. Además, los elementos de aleación y las impurezas del acero segregan en estos límites de grano.

La fragilidad de revenido se puede prevenir por: (1) control composicional; y/o (2) calentamiento superior a 575°C o inferior a 375°C seguido de temple a temperatura ambiente. Además, la falta de tenacidad de un acero fragilizado se puede subsanar calentando a 600°C y enfriar rápidamente a 300°C.

10.9 REVISIÓN DE LAS TRANSFORMACIONES DE FASE DE LOS ACEROS

En este capítulo se han discutido varias microestructuras de los aceros obtenidas por distintos tratamientos térmicos. La Figura 10.27 resume las transformaciones y las microestructuras producidas. Aquí se supone que la perlita, la bainita y la martensita resultan de tratamientos de enfriamineto continuo; además, la formación de la bainita sólo es posible en los aceros aleados, no en los aceros al carbono.

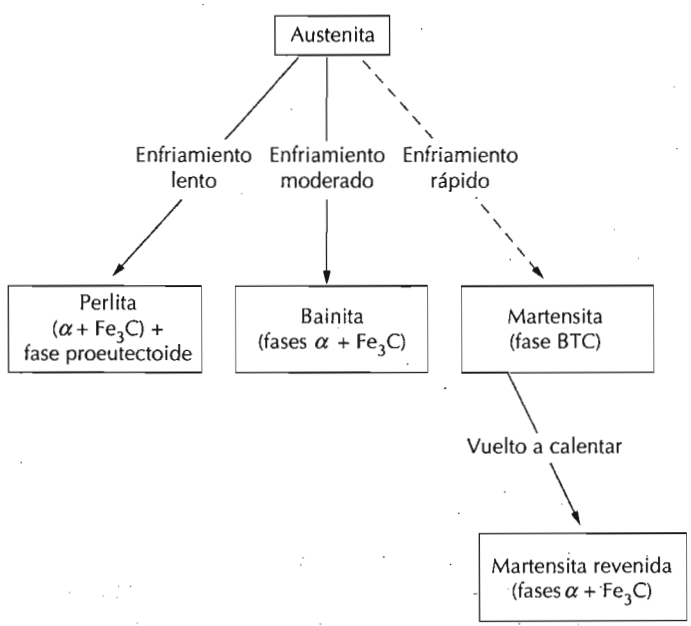


Figura 10.27 Posibles transformaciones de la descomposición de la austenita. Las flechas continuas indican transformaciones con difusión y las flechas con trazos indican transformaciones sin difusión.

RESUMEN

Los temas de este capítulo han sido las transformaciones de fases en metales —modificación de la estructura de las fases o microestructura— y cómo esas transformaciones afectan a las propiedades mecánicas. Algunas transformaciones implican fenómenos de difusión y su evolución depende del tiempo. Para estas transformaciones se han recordado algunos conceptos cinéticos fundamentales: relación entre grado de reacción y tiempo, noción de velocidad de reacción y la dependencia de la velocidad con la temperatura.

La utilidad de los diagramas de fases radica en las transformaciones en las aleaciones multifase, porque no dan información acerca de las velocidades. El parámetro tiempo se incorpora en los diagramas de transformación isotérmicas y de enfriamiento continuo; el progreso de la transformación como una función de la temperatura y del tiempo transcurrido para una aleación a temperatura constante y en enfriamiento continuo, respectivamente. Se han presentado diagramas de ambos tipos para el acero al carbono y se ha discutido su utilidad para predecir microestructuras.

En los aceros aparecen varios microconstituyentes, cuya formación depende de la composición y del tratamiento térmico. Los principales constituyentes son perlita gruesa y fina y bainita, compuestos de fase ferrita y cementita y resultado de la descomposición de la austenita por un proceso de difusión. Si una muestra de acero con cualquier constituyente se calienta hasta temperatura justo por debajo de la eutectoide se genera una microestructura a base de esferoidita, compuesta de fases ferrita y cementita. Se comparan las características mecánicas de los aceros perlítico, bainítico y esferoidítico y también se explica en función de su microestructura.

Si el acero se calienta hasta la región austenítica y se enfría muy rápidamente se obtiene martensita. Se trata de una estructura monofásica y metaestable que se produce en los aceros por la transformación sin difusión y casi instantánea de la austenita. La evolución de esta transformación depende más de la temperatura que del tiempo, y se representa mediante diagramas de transformación isotérmicos y de enfriamiento continuo. Además, las adiciones de elmentos de aleación retardan las velocidades de formación de la perlita y de la bainita y, de este modo, facilitan la transformación martensítica. Mecánicamente, la martensita es extremadamente dura; sin embargo, su aplicación está limitada por su fragilidad. El revenido incrementa la ductilidad a expensas de la resistencia y de la dureza. Durante el revenido, la martensita se transforma en martensita revenida, que consta de las fases ferrita y cementita en equilibrio. Algunos aceros se fragilizan como consecuencia de contener aleantes específicos e impurezas y de experimentar un calentamiento dentro de un tramo definido de temperaturas.

BIBLIOGRAFÍA

ATKINS, M., *Atlas of Continuous Cooling Transformation Diagrams for Engineering Steels,* British Steel Corporation, Sheffield, England, 1980.

Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1977.

BROPHY, J. H., R. M. ROSE, and J. WULFF, *The Structure and Properties of Materials,* Vol. II, *Termodynamics of Structure,* John Wiley & Sons, New York, 1964.

PECKNER, D. (Editor), *The Strengthening of Metals,* Reinhold Publishing Corp., New York, 1964.

PORTER, D. A. and K. E. EASTERLING, *Phase Transformations in Metals and Alloys,* Van Nostrand Reinhold (International) Co. Ltd., Workingham, Berkshire, England, 1981. Reprinted by Champman-Hall, New York, 1992.

SHEWMON, P. G., *Transformations in Metals,* McGraw-Hill Book Co., New York, 1969. Reprinted by Williams Book Co., Jenks, OK.

VANDER VOORT, G. (Editor), *Atlas of Time–Temperature Diagrams for Irons and Steels,* ASM International, Materials Park, OH, 1991.

VANDER VOORT, G. (Editor), *Atlas of Time–Temperature Diagrams for Nonferrous Alloys,* ASM International, Materials Park, OH, 1991.

TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES

Acero
Acero al carbono
Bainita
Cinética
Diagrama de transformación isotérmica
Diagrama de transformación de enfriamiento continuo
Esferoidita
Martensita
Martensita revenida
Nucleación
Perlita fina
Perlita gruesa
Sobreenfriamiento
Sobrecalentamiento
Transformación atérmica
Transformación de fase
Transformación térmicamente activada
Velocidad de transformación

PROBLEMAS Y CUESTIONES

10.1 Nombrar las dos etapas implicadas en la formación de una nueva fase. Describirlos brevemente.

10.2 Algunas transformaciones tienen una cinética que obedece a la ecuación de Avrami (Ecuación 10.1). Si el valor del parámetro n es 1,5 y después de 125 s la reacción alcanza un 25% de transformación, ¿cuánto tiempo se necesita para llegar al 90% de transformación?

10.3 Calcular la velocidad de una reacción que cumple la ley cinética de Avrami, suponiendo que las constantes n y k valen 2,0 y 5×10^{-4}, respectivamente, para el tiempo en segundos.

10.4 Se sabe que la cinética de la recristalización de algunas aleaciones cumple la ecuación de Avrami y el valor de n en la exponencial es 5,0. Si a una temperatura la fracción recristalizada es 0,30 después de 100 min, determinar la velocidad de recristalización a esta temperatura.

10.5 La cinética de la transformación austenita-perlita cumple la reacción de Avrami. Utilizando los datos adjuntos de fracción transformada-tiempo, determinar el tiempo necesario para que el 95% de la austenita se transforme en perlita.

Fracción transformada	*Tiempo (s)*
0,2	280
0,6	425

10.6 Se han tabulado los datos de fracción de recristalización-tiempo para el aluminio deformado y calentado a 350°C. Suponiendo que la cinética de esta transformación cumple la relación de Avrami, determinar la fracción recristalizada después de 116,8 min.

Fracción recristalizada	*Tiempo (min)*
0,30	95,2
0,80	126,6

10.7 (a) Utilizando la Ecuación 10.2 y las gráficas de la Figura 10.2, determinar la velocidad de recristalización del cobre puro a varias temperaturas. (b) Representar gráficamente Cu (velocidad) frente al recíproco de la temperatura (en K^{-1}) y determinar la energía de activación para este proceso de recristalización (ver Sección 5.5). (c) Por extrapolación, determinar el tiempo necesario para conseguir un 50% de recristalización a tempeartura ambiente (20°C).

10.8 En términos de tratamiento térmico y desarrollo de microestructuras, ¿cuáles son las dos mayores limitaciones del diagrama de fases hierro-carburo de hierro?

10.9 (a) Describir brevemente el fenómeno de sobrecalentamiento y del subenfriamiento. (b) ¿Por qué ocurre?

10.10 Suponer que se enfría un acero eutectoide desde 760 a 675°C en menos de 0,5 s y se mantiene a esta temperatura. (a) ¿Cuánto tiempo se necesita para que la reacción austenita-perlita llegue al 50%? ¿Y al 100%? (b) Calcular la dureza de la aleación al transformarse completamente en perlita.

10.11 Explicar brevemente por qué la velocidad de la transformación austenita-perlita, determinada a partir de la Figura 10.6 y utilizando la Ecuación 10.2, decrece al aumentar la temperatura, en aparente contradicción con la Ecuación 10.3.

10.12 Citar las diferencias relativas a microestructuras y propiedades mecánicas entre perlita, bainita y esferoidita.

10.13 ¿Cuál es la fuerza impulsora de la formación de la esferoidita?

10.14 Utilizando el diagrama de transformación isotérmica de un acero eutectoide (Figura 10.14) especificar la naturaleza de la microestructura final en términos de microconstituyentes presentes y porcentajes aproximados de una pequeña probeta sometida a los siguientes tratamientos. En todos los casos suponer que la probeta se ha calentado a 760°C durante el tiempo suficiente para conseguir una completa y homogénea estructura austenítica.

(a) Enfriar rápidamente a 350°C, donde se mantiene 10^3 s y luego templar a temperatura ambiente.

(b) Enfriar recipiente a 625°C, mantener a esta temperatura durante 10 s y luego templar en temperatura ambiente .

(c) Enfriar rápidamente a 600°C, mantener a esta temperatura durante 4 s, enfriar rápidamente a 450°C, mantener 10 s y templar a temperatura ambiente.

(d) Volver a calentar a 700°C durante 20 h la muestra del apartado c

(e) Enfriar rápidamente a 300°C, mantener durante 20 s y luego templar a temperatura ambiente en agua. Volver a calentar a 425°C durante 20 s y enfriar lentamente hasta temperatura ambiente.

(f) Enfriar rápidamente a 665°C, mantener durante 10^3 s y templar a temperatura ambiente.

(g) Enfriar rápidamente a 575°C, mantener durante 20 s, enfriar rápidamente a 350°C, mantener durante 100 s y templar a temperatura ambiente.

(h) Enfriar rápidamente a 350°C, mantener durante 150 s, templar en agua hasta temperatura ambiente.

10.15 Copiar el diagrama de transformación isotérmica del acero eutectoide (Figura 10.14) y luego esquematizar y nombrar las etapas de este diagrama temperatura-tiempo que producen las siguientes microestructuras.

(a) 100% perlita gruesa
(b) 50% martensita y 50% austenita
(c) 50% perlita gruesa, 25% bainita y 25% martensita

10.16 Utilizando el diagrama de transformación isotérmica del acero con 1,13%C (Figura 10.28), determinar la microestructura final (en términos de los microconstituyentes presentes) de una pequeña probeta sometida a los siguientes tratamientos. En cada caso suponer que la probeta se ha calentado a 920°C durante el tiempo suficiente para conseguir la estructura austenítica completa y homogénea.

(a) Enfriar rápidamente a 250°C, mantener durante 10^3 s y templar a temperatura ambiente.
(b) Enfriar rápidamente a 775°C, mantener durante 500 s y templar a temperatura ambiente.
(c) Enfriar rápidamente a 400°C, mantener durante 500 s y templar a temperatura ambiente.
(d) Enfriar rápidamente a 700°C, mantener a esta temperatura durante 10^5 s, y templar a temperatura ambiente.
(e) Enfriar rápidamente a 650°C, mantener a esta temperatura durante 3 s, enfriar rápidamente a 400°C, mantener a esta temperatura durante 25 s y templar a temperatura ambiente.
(f) Enfriar rápidamente a 350°C, mantener durante 300 s y templar a temperatura ambiente.
(g) Enfriar rápidamente a 675°C, mantener durante 7 s y templar a temperatura ambiente.

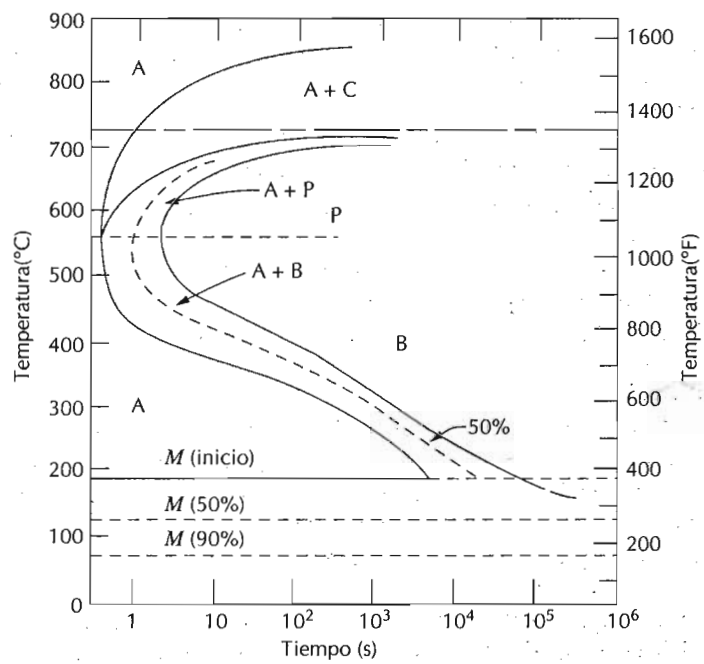


Figura 10.28 Diagrama de transformación isotérmica de un acero al carbono de 1,13% C: A, austenita; B, bainita; C, cementita proeutectoide; M, martensita; P, perlita. (Adaptado de H. Boyer, editor, *Atlas of Isothermal Transfor-mation and Cooling Transformation Diagrams*, American Society for Metals, 1977, p. 33.)

(h) Enfriar rápidamente a 600°C, mantener a esta temperatura durante 7 s, enfriar rápidamente a 450°C, mantener durante 4 s y templar a temperatura ambiente.

10.17 Determinar el porcentaje aproximado de los microconstituyentes de los apartados **a**, **c**, **d**, **f**, y **h** del Problema 10.16.

10.18 Copiar el diagrama de la transformación isotérmica de un acero con 1,13%C (Figura 10.28), esquematizar y denominar las etapas del diagrama temperatura-tiempo para producir las siguientes microestructuras:

(a) 6,1% cementita proeutectoide y 93,9% perlita gruesa.

(b) 50% perlita fina y 50% bainita.

(c) 100% martensita.

(d) 100% martensita revenida.

10.19 Nombrar los productos microestructurales del acero eutectoide (0,77%C) que se ha transformado en primer lugar en austenita y, en segundo lugar, se ha enfriado hasta temperatura ambiente a las siguientes velocidades: (a) 1°C/s, (b) 20°C/s, (c) 50°C/s y (d) 175 °C/s.

10.20 La Figura 10.29 muestra el diagrama de transformación por enfriamiento continuo de un acero con 0,35%C. Esquematizar y denominar las curvas de enfriamiento continuo que originan las siguientes microestructuras:

(a) Perlita fina y ferrita proeutectoide.
(b) Martensita.
(c) Martensita y ferrita proeutectoide.
(d) Perlita gruesa y ferrita proeutectoide.
(e) Martensita, ferrita proeutectoide y perlita fina.

10.21 Citar las dos principales diferencias entre las transformaciones martensítica y perlítica.

10.22 Citar dos diferencias importantes entre el diagrama de transformación por enfriamiento continuo de los aceros al carbono y el de los aceros aleados.

10.23 Explicar brevemente por qué no existe la región de transformación bainítica en el diagrama de transformación por enfriamiento continuo de un eutectoide.

10.24 Nombrar los productos microestructurales de una probeta de acero aleado 4340 austenizada y luego enfriada hasta temperatura ambiente con las siguientes velocidades: (a) 0,005°C/s, (b) 0,05°C/s, (c) 0,5°C/s y (d) 5°C/s.

10.25 Describir el tratamiento térmico más sencillo para realizar las siguientes transformaciones de un acero 4340.

(a) (Martensita + ferrita + bainita) a (martensita + ferrita + perlita + bainita).

(b) (Martensita + ferrita + bainita) a esferoidita.

(c) (Martensita + bainita+ferrita) a martensita revenida.

10.26 Considerando fenómenos de difusión, explicar por qué la perlita fina se forma al enfriar moderadamente la austenita a través de la temperatura eutectoide, mientras que la perlita gruesa se forma al enfriar a velocidades relativamente lentas.

10.27 (a) ¿Cuál es la estructura más estable, la perlita o la esferoidita?

(b) ¿Por qué?

10.28 Explicar por qué la perlita fina es más dura y fuerte que la perlita gruesa y ésta que la esferoidita.

10.29 Citar dos razones que justifiquen la dureza y fragilidad de la martensita.

10.30 Clasificar de mayor a menor las resistencias a la tracción de los siguientes aceros y microestructuras: (a) 0,25%C con perlita gruesa, (b) 0,80% C con esferoidita, (c) 0,25% C con esferoidita y (d) 0,80%C con perlita fina. Razonar este orden.

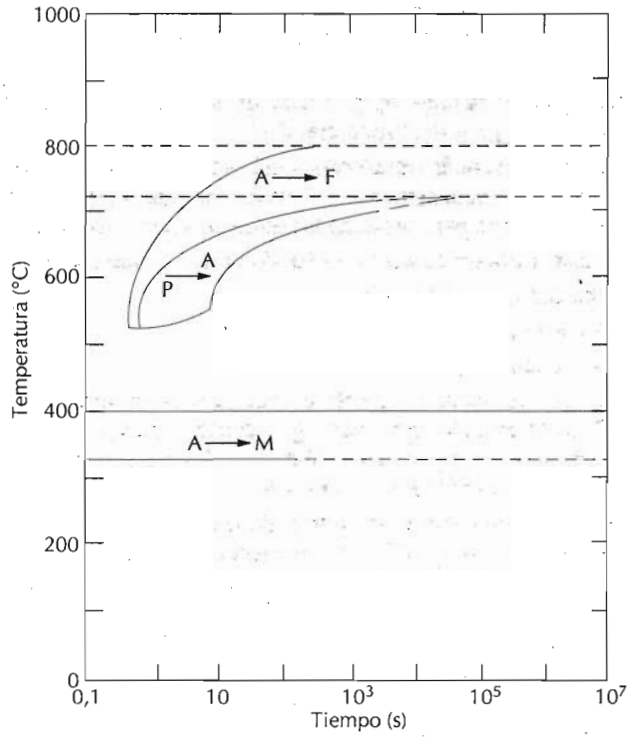


Figura 10.29 Diagrama de transformación por enfriamiento continuo de un acero al carbono de 0,35% C.

10.31 Explicar por qué la dureza de la martensita revenida disminuye con el tiempo de revenido (a temperatura constante) y con el aumento de la temperatura (a tiempo constante).

10.32 Describir el tratamiento térmico aplicado para convertir la microestructura de un acero de 0,77% C a las siguientes:

(a) Martensita a esferoidita.
(b) Esferoidita a martensita.
(c) Bainita a perlita.
(d) Perlita a bainita.
(e) Esferoidita a perlita.
(f) Perlita a esferoidita.
(g) Martensita revenida a martensita.
(h) Bainita a esferoidita.

10.33 (a) Describa la diferencia microestructural entre esferoidita y martensita revenida. (b) ¿Por qué la martensita revenida es mucho más dura y fuerte?

10.34 Calcular la dureza Rockwell aproximada de un acero eutectoide sometido a los tratamientos térmicos descritos en las partes **d**, **e**, **f** y **g** del Problema 10.14.

10.35 Calcular la dureza Brinell aproximada de un acero con 1,13% C sometido a los tratamientos térmicos descritos en las partes **a**, **d** y **h** del Problema 10.16.

10.36 Determinar la resistencia a la tracción aproximada de probetas de acero eutectoide sometido a los tratamientos térmicos descritos en las partes **a**, **b** y **d** del Problema 10.19.

10.37 ¿Es posible diseñar un acero eutectoide con una dureza mínima de 200 HB y una ductilidad mínima de 25% AR? En caso afirmativo, describir el trata-

miento térmico de enfriamiento continuo a que debe someterse este acero. En caso negativo, explicar por qué.

10.38 ¿Es posible diseñar un acero con una resistencia a la tracción mínima de 620 MPa y una ductilidad mínima de 50% AR? En caso afirmativo, ¿qué composición y microestructura (perlitas fina y gruesa y esferoidita son alternativas)? En caso negativo, explicar por qué.

10.39 Se intenta fabricar un acero con una dureza mínima de 200 HB y una ductilidad mínima de 35% AR. ¿Es posible? En caso afirmativo, ¿qué composición y microestructura (perlitas fina y gruesa y esferoidita son alternativas)? En caso negativo, explicar por qué.

10.40 Describir el tratamiento isotérmico de un acero eutectoide para alcanzar las siguientes durezas Brinell: **(a)** 180 HB, **(b)** 220 HB y **(c)** 500 HB.

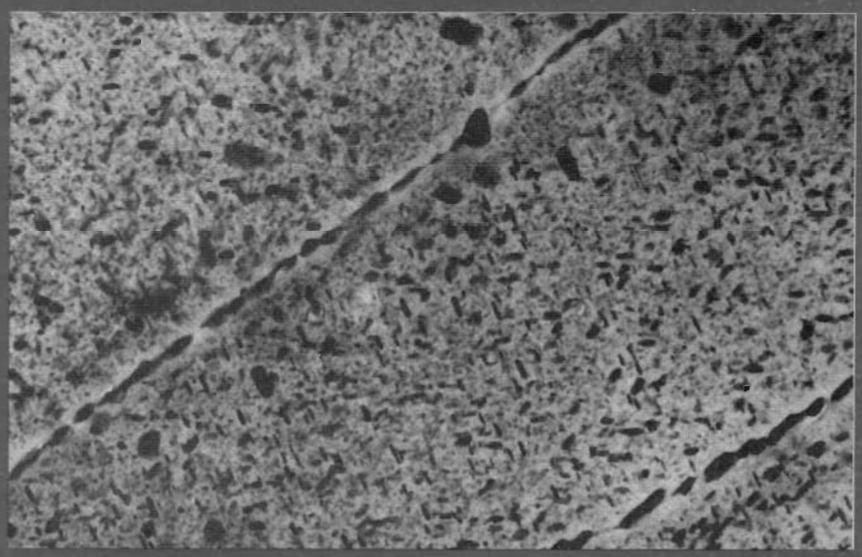
10.41 **(a)** Estimar el tiempo necesario para revenir a 535°C un acero 1080 templado en agua para conseguir una dureza de 45 HR. **(b)** ¿Cuál sería el tiempo necesario para alcanzar la misma dureza calentando a 425°C?

10.42 Un acero aleado 4340 requiere una resistencia a la tracción mínima de 1515 MPa y una ductilidad mínima de 40% AR. Se ha templado en aceite y se ha revenido. Describir el revenido necesario.

10.43 ¿Es posible producir un acero 4340 templado en aceite y revenido con un límite elástico mínimo de 1240 MPa y una ductilidad mínima de 50% AR? En caso afirmativo, describir el tratamiento de revenido aplicado. En caso negativo, explicar por qué.

11

TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE ALEACIONES METÁLICAS



Arriba: Avión Boeing 767 en vuelo. (Fotografía cortesía de Boeing Comercial Airplane Company). Abajo: Micrografía por transmisión electrónica mostrando la microestructura de una aleación de aluminio, utilizada en el revestimiento de la parte superior del ala, estructuras interiores de las alas y áreas seleccionadas del fuselaje del Boeing 767. Se trata de una aleación 7150 T 651 (6,2Zn, 2,3Cu, 2,3Mg, 0,12Zr y el resto Al) endurecida por precipitación. La fase clara de la matriz de la micrografía es una disolución sólida de aluminio. La mayoría de las partículas oscuras, en forma de diminutas láminas, es una fase de transición η' y la fase restante η ($MgZn_2$) permanece en equilibrio. Obsérvese que algunos límites de grano están "decorados" por alguna de estas partículas. × 80,475. (Micrografía electrónica cedida por G.H.Narayanan y A.G.Miller, Boeing Comercial Airplane Company).

11.1 INTRODUCCIÓN

En los últimos capítulos se han discutido fenómenos que ocurren en metales y aleaciones a elevada temperatura, como por ejemplo la recristalización y la descomposición de la austenita. Un adecuado tratamiento térmico o proceso térmico resulta muy efectivo para alterar las propiedades mecánicas. En efecto, el uso de los tratamientos térmicos en las aleaciones comerciales constituye una excelente práctica común. Por este motivo se consideran los detalles de alguno de estos procesos, como por ejemplo los procesos de recocido, el tratamiento térmico de los aceros y el endurecimiento por precipitación.

RECOCIDO

El término **recocido** se refiere al tratamiento térmico de un material expuesto a elevada temperatura durante un período de tiempo y, luego, enfriado lentamente. Corrientemente el recocido se lleva a cabo para (1) eliminar tensiones; (2) incrementar la plasticidad, la ductilidad y la tenacidad y/o (3) producir una microestructura específica. Existen varios tratamientos térmicos de recocido caracterizados por los cambios producidos. Muchas veces se trata de cambios microestructurales, responsables de la modificación de las propiedades mecánicas.

Todo proceso de recocido consta de tres etapas: (1) calentamiento a la temperatura prevista, (2) mantenimiento o "impregnación térmica" a esta temperatura y (3) enfriamiento, generalmente hasta temperatura ambiente. El tiempo es un parámetro importante en estos procedimientos. Durante el calentamiento y el enfriamiento existen gradientes de temperatura entre el interior y la superficie de la pieza; esta magnitud depende del tamaño y geometría de la pieza. Si la velocidad de cambio de temperatura es grande, se genera un gradiente de temperatura que induce tensiones internas que pueden conducir a deformaciones e incluso al agrietamiento. El tiempo de recocido debe ser suficientemente largo para permitir la necesaria reacción de transformación. La temperatura de recocido también es importante; el recocido se acelera al aumentar la temperatura, ya que representa un proceso de difusión.

11.2 PROCESO DE RECOCIDO

Un **proceso de recocido** es un tratamiento térmico utilizado para eliminar los efectos del trabajo en frío, esto es, para ablandar y ductilizar un metal agrio. Generalmente se aplica durante los procedimientos de hechurado que necesitan gran deformación plástica, para permitir una porterior deformación sin rotura o excesivo consumo de energía. Durante su aplicación tienen lugar fenómenos de recuperación y de recristalización. Generalmente se prefiere una microestructura de grano fino; por tanto, el tratamiento térmico suele terminar antes de que ocurra un crecimiento de grano apreciable. La oxidación superficial se puede prevenir minimizando la temperatura de recocido (siempre superior a la temperatura de recristalización) u operando en atmósfera no oxidante.

11.3 ELIMINACIÓN DE TENSIONES

En una pieza metálica se generan tensiones internas como repuesta a: (1) los procesos de deformación plástica, tales como mecanizado y estampación; (2) enfriamiento no uniforme en piezas conformadas a elevada temperatura (soldada, moldeada, etc.); y (3) una transformación de fase, inducida por enfriamiento, en la que la fase madre y la fase producto tienen distinta densidad. Si no se eliminan estas tensiones residuales se pueden producir distorsiones y alabeos. La eliminación se produce por un tratamiento térmico de recocido de **eliminación de tensiones**, en el que la pieza se calienta hasta la temperatura recomendada, se mantiene hasta alcanzar una temperatura uniforme y, finalmente, se enfría al aire hasta temperatura ambiente. Generalmente la temperatura de recocido es relativamente baja para prevenir los efectos de la deformación por enfriamiento y para no afectar a otros tratamientos térmicos.

11.4 RECOCIDO DE ALEACIONES FÉRREAS

Para modificar las propiedades de los aceros se aplican diferentes procedimientos de recocido. Sin embargo, antes de discutirlos es necesario un comentario sobre los límites de fase. La Figura 11.1 muestra la parte del diagrama hierro-carburo de hierro en la vecindad del eutectoide. La línea horizontal a la temperatura eutectoide, convencionalmente designada A_1, se denomina **temperatura crítica inferior** y significa que, por debajo de la misma y en condiciones de equilibrio, la austenita se convierte en ferrita y cementita. Los límites de fases A_3 y A_{cm} representan las líneas de **temperatura crítica superior** para los aceros hipo e hipereutectoides, respectivamente. A temperaturas y composiciones por encima de estos límites prevalece la fase austenita. Como se explica en la Sección 9.15, los elementos de aleación modifican el eutectoide y las posiciones de los límites de fase.

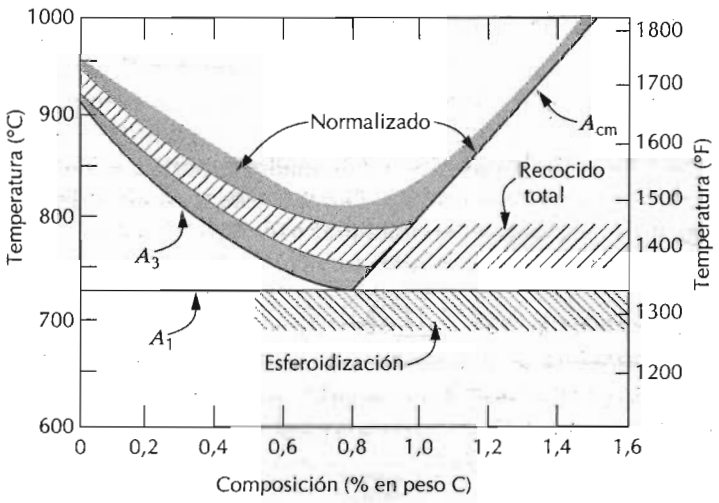


Figura 11.1 Región del diagrama de fases hierro-carburo de hierro próximo al eutectoide, donde se indica el tramo de temperaturas de tratamiento térmico del acero al carbono. (Adaptado de *Metals Handbook*, T. Lyman, Editor, American Society for Metals, 1948, p.661.)

11.4.1 Normalizado

Los aceros que se han deformado plásticamente, por ejemplo por laminación, constan de granos de perlita (y como máximo una fase proeutectoide). Estos granos son relativamente grandes y de forma irregular, pero de tamaño muy variable; por ello, se les aplica un tratamiento térmico denominado **normalizado** para afinarlos (p.ej., disminuir su tamaño medio) y producir una distribución de tamaños más uniforme. Los aceros perlíticos de grano fino son más tenaces que los de grano grande. El normalizado se realiza calentando 55 a 85°C por encima de la temperatura crítica superior, que, naturalmente, depende de la composición, como indica la Figura 11.1. Después del tiempo suficiente para conseguir la completa transformación a austenita (procedimiento denominado **austenización**) el tratamiento termina enfriando al aire. En el diagrama de transformación por enfriamiento continuo de la Figura 10.18 se ha trazado una gráfica de normalizado.

11.4.2 Recocido total

El tratamiento térmico denominado **recocido total** se suele aplicar a los aceros bajos y medios en carbono que se han mecanizado o han experimentado gran deformación plástica durante el hechurado en frío. La aleación se austeniza calentando de 15 a 40°C por encima de las líneas A_3 o A_1, indicadas en la Figura 11.1, hasta conseguir el equilibrio. Después la aleación se deja enfriar dentro del horno; esto es, se apaga el horno y horno y acero llegan a temperatura ambiente a la misma velocidad: suele necesitar varias horas. La microestructura resultante de este recocido es perlita gruesa (además de alguna fase proeutectoide) que es relativamente blanda y dúctil. El procedimiento del recocido total (también representado en la Figura 10.18) necesita mucho tiempo, pero origina una microestructura con granos pequeños y uniformes.

11.4.3 Esferoidización o globulización

Los aceros medios y altos en carbono tienen una microestructura consistente en perlita gruesa que puede llegar a ser demasiado dura para la deformación plástica y para el mecanizado. Estos aceros, y también los otros, se pueden recocer para desarrollar la microestructura de esferoiditas, descrita en la Sección 10.5. El acero esferoidizado o globulizado tiene la máxima blandura y ductilidad y es fácilmente mecanizable o deformable. El tratamiento térmico de **esferoidización** consiste en calentar la aleación a temperatura justo por debajo del eutectoide (línea A_1 de la Figura 11.1 o a 700°C) en la región $\alpha + Fe_3C$ del diagrama de fases. Si la fase madre es perlita, el tiempo de esferoidización suele durar de 15 a 25 h. Durante este recocido el Fe_3C coalesce para formar partículas de esferoidita (ver pág. 303).

TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE LOS ACEROS

Los tratamientos térmicos convencionales para producir aceros martensíticos suelen consistir en enfriamientos rápidos y continuos, de una muestra austenizada, en un medio de temple, tal como agua, aceite o aire. Las propiedades óptimas de un acero templado y revenido se consiguen sólo si du-

rante el tratamiento térmico de temple la muestra adquiere un alto contenido en martensita; si se forma perlita y/o bainita resulta otra combinación de características mecánicas. Durante el tratamiento térmico del temple es posible enfriar la muestra a velocidad uniforme, aunque la superficie siempre se enfría más deprisa que el interior. Por lo tanto, la austenita se transforma en un tramo de temperaturas, obteniendo una posible variación de microestructuras y propiedades, según la posición dentro de la muestra.

El tratamiento térmico adecuado del acero para producir una microestructura martensítica a lo largo y ancho de la sección de una muestra depende fundamentalmente de tres factores: (1) composición de la aleación, (2) tipo y carácter del medio de temple y (3) tamaño y forma de la muestra.

11.5 TEMPLABILIDAD

La capacidad de un acero aleado para transformarse en martensita durante un determinado temple depende de la composición química y está relacionada con un parámetro denominado **templabilidad**. Todos los aceros aleados tienen una relación específica entre las propiedades mecánicas y la velocidad de enfriamiento. "Templabilidad" es un término utilizado para describir la aptitud de una aleación para endurecerse por formación de martensita como consecuencia de un tratamiento térmico. Templabilidad no es dureza, que significa resistencia a la penetración, aunque se utilizan medidas de dureza para determinar la extensión de la transformación martensítica en el interior de una probeta. Un acero aleado de alta templabilidad es aquel que endurece, o forma martensita, no sólo en la superficie sino también en su interior; es decir, la templabilidad es una medida de la profundidad a la cual una aleación específica puede endurecerse.

11.5.1 Ensayo Jominy

Un procedimiento estándar utilizado ampliamente para determinar la templabilidad es el **ensayo Jominy**. En este ensayo se mantienen constantes todos los factores que influyen en la profundidad del endurecimiento de la pieza, excepto la composición, como por ejemplo tamaño y forma de la pieza y tratamiento de temple. Una probeta cilíndrica de 25 mm de diámetro y 100 mm de longitud se austeniza a una temperatura y durante un tiempo determinado. Después de sacarla del horno se instala inmediatamente del modo que indica la Figura 11.2*a*. El extremo inferior se templa mediante un chorro de agua con una velocidad de flujo y a una temperatura especificada. De este modo, la velocidad de enfriamiento es máxima en el extremo templado y disminuye a lo largo de la probeta. Una vez que la probeta se a enfriado a temperatura ambiente, se desbasta una tira de 0,4 mm de espesor y se determina la dureza a lo largo de los 50 primeros milímetros de la probeta (Figura 11.2*b*); en los primeros 12,5 mm las lecturas de dureza se toman a intervalos de 1,6 mm y en los 37,5 mm siguientes cada 3,2 mm. Se traza una curva de templabilidad representando los valores de dureza en función de la distancia al extremo templado.

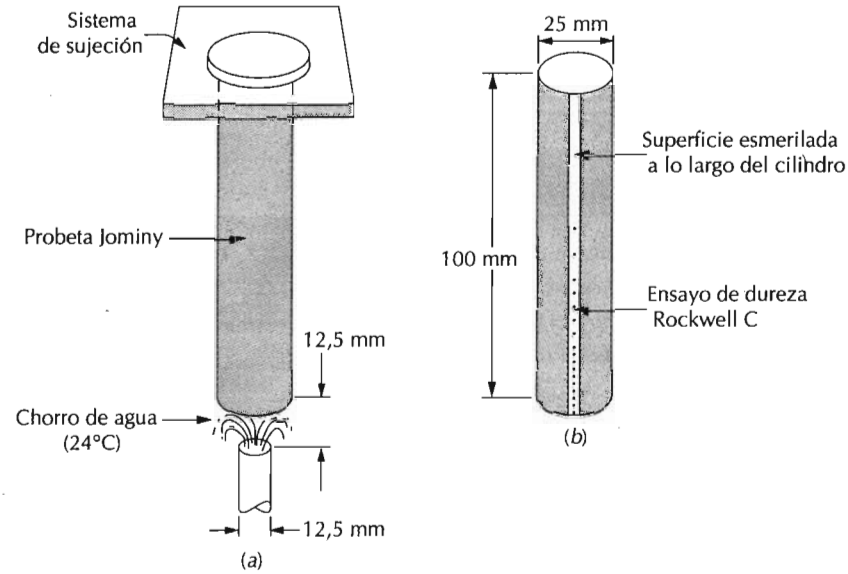


Figura 11.2 Representación esquemática de la probeta del ensayo Jominy (*a*) instaurada durante el temple y (*b*) después del ensayo de dureza a partir del extremo templado y a lo largo de la arista. (Adaptado de A. G. Guy, *Essentials of Materials Science*. Copyright 1978 McGraw-Hill Book Company, Nueva York.)

11.5.2 Curvas de templabilidad

En la Figura 11.3 se reproduce una curva de templabilidad típica. El extremo templado se enfría más rápidamente y presenta un máximo de dureza; en esta posición y en la mayoría de los aceros, la microestructura coincide con 100% de martensita. La velocidad de enfriamiento decrece con la distancia del extremo templado y la dureza también disminuye, como indica la figura. Al disminuir la velocidad de enfriamiento, el carbono dispone de más tiempo para la difusión y facilita la formación de perlita más blanda, que puede estar mezclada con martensita y bainita.

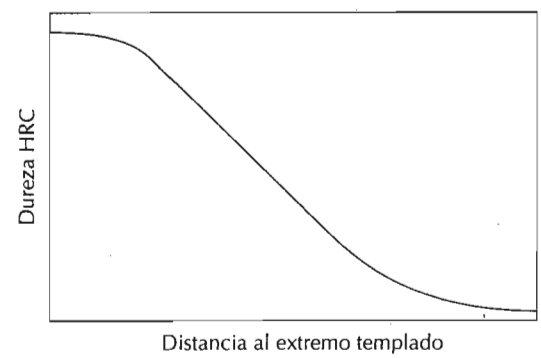


Figura 11.3 Típico gráfico de templabilidad: dureza Rockwell C en función de la distancia al extremo templado.

La templabilidad es una medida cualitativa de la velocidad con que la dureza disminuye con la distancia al extremo templado. Un acero con alta templabilidad mantiene valores elevados de dureza durante distancias relativamente largas; uno de baja templabilidad no. Un acero aleado tiene una única curva de templabilidad.

A veces es más conveniente relacionar la dureza con la velocidad de enfriamiento que con la distancia al extremo templado de una probeta Jominy estándar. La velocidad de enfriamiento (tomada a partir de 700°C) se suele indicar en el eje horizontal de un diagrama de templabilidad; esta escala se incluye en las curvas de templabilidad presentadas aquí. La relación entre distancia y velocidad de enfriamiento es la misma para el acero al carbono que para el acero aleado, porque la velocidad de transferencia térmica es casi independiente de la composición. A veces, la velocidad de enfriamiento térmico de la distancia Jominy: la unidad de distancia Jominy es 1/16 pulgada = 1,6 mm.

Se puede trazar una correlación entre distancia al extremo templado de la probeta Jominy y las transformaciones por enfriamiento continuo. Por ejemplo, la Figura 11.4 es un diagrama de transformación por enfriamiento

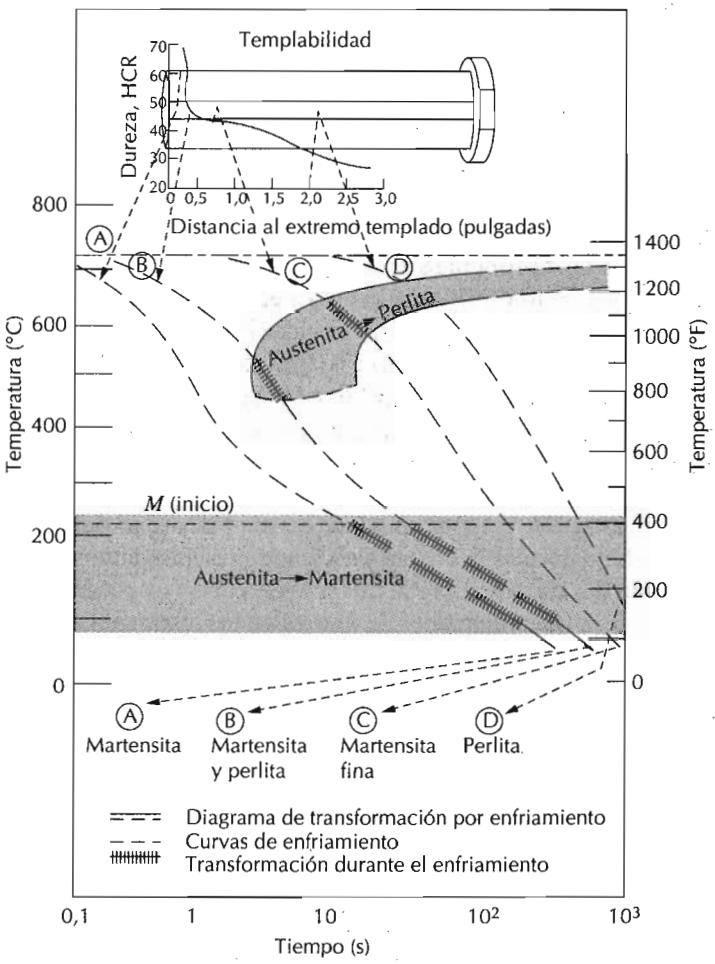


Figura 11.4 Correlación entre templabilidad e información del enfriamiento continuo del acero de composición eutectoide. (Adaptado de H. Boyer, Editor, *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, American Society of Metals, 1977, p. 376.)

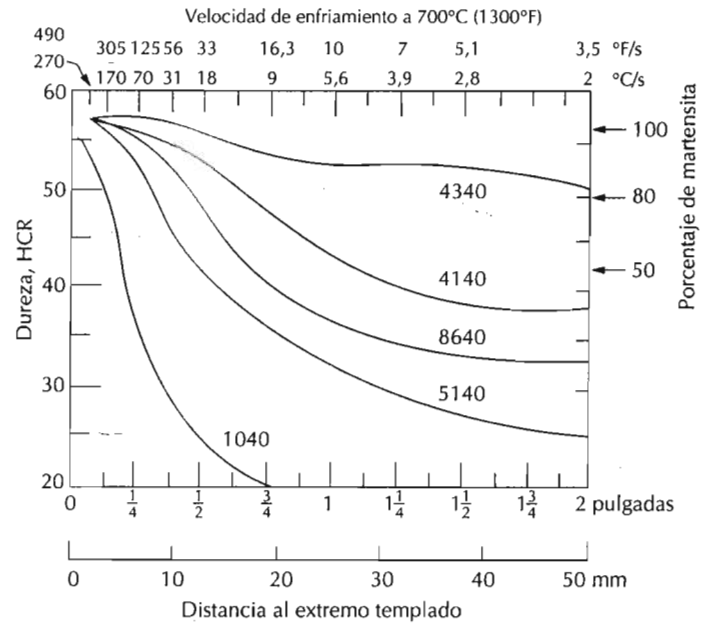


Figura 11.5 Curvas de templabilidad para cinco diferentes aceros aleados que contienen 0,4% C. Las composiciones aproximadas (% en peso) son: 4340-1,85 Ni, 0,80 Cr y 0,25 Mo; 4140-1,0 Cr y 0,20 Mo; 8640-0,55 Ni, 0,50 Cr y 0,20 Mo; 5140-0,85 Cr; 1040 es un acero al carbono. (Adaptado de la figura cedida por Republic Steel Corporation.)

continuo de un acero aleado eutectoide, donde también se han dibujado las curvas de enfriamiento a cuatro diferentes posiciones Jominy y se han indicado las microestructuras resultantes. También se incluyen las curvas de templabilidad de estos aceros.

La Figura 11.5 muestra curvas de templabilidad para cinco diferentes aceros aleados que contienen 0,40%C y diferentes cantidades de estos elementos aleantes. Una probeta es de acero al carbono (1040) y las cuatro restantes (4140, 4340, 5140 y 8640) son aceros aleados. La composición de estos aceros se indica en el pie de la figura. El significado del número asignado a la aleación (p.ej., 1040) se explica en el Capítulo 12. En esta figura destacan algunos detalles. Las cinco aleaciones tienen la misma dureza en el extremo templado (57 HRC); cuya magnitud sólo depende del contenido en carbono, que es el mismo en todas estas aleaciones.

Probablemente la característica más sobresaliente de estas curvas es su forma, relacionada con la templabilidad. La templabilidad del acero al carbono 1040 es baja porque la dureza desciende precipitadamente a 30 HRC después de una distancia Jominy relativamente corta (1/4pulgada = 6,4mm). Por el contrario, las disminuciones de dureza en los otros cuatro aceros aleados son claramente más graduales. Por ejemplo, a una distancia Jominy de 2 pulgadas (50 mm) las durezas de las aleaciones 4340 y 8640 son 50 y 32 HRC, respectivamente; así, la aleación 4340 es más dura que la 8640. Una probeta de acero al carbono 1040 sólo endurece la zona próxima a la superficie, mientras que en los otros cuatro aceros aleados la elevada dureza del temple profundiza mucho más.

Los perfiles de dureza de la Figura 11.5 indican la influencia de la velocidad de enfriamiento en la microestructura. En el extremo templado, donde la velocidad de temple es aproximadamente de 600°C/s, se forma martensita 100% en las cinco aleaciones. A velocidades de enfriamiento menores de

70°C/s o distancias Jominy mayores de 6,4 mm, la microestructura del acero 1040 es predominantemente perlítica con restos de ferrita proeutectoide. Sin embargo, la microestructura de los cuatro aceros aleados consta fundamentalmente de una mezcla de martensita y de bainita; el contenido de bainita crece al disminuir la velocidad de enfriamiento.

Esta disparidad en el comportamiento de la templabilidad de las cinco aleaciones de la Figura 11.5 se explica por la presencia de níquel, cromo y molibdeno en los aceros aleados. Estos elementos aleantes retrasan las reacciones austenita-perlita y/o bainita, lo que permite que se forme más martensita para una velocidad de enfriamiento determinada, originando mayor dureza. El eje vertical derecho de la Figura 11.5 muestra la fracción aproximada de martensita presente a varios valores de dureza para estas aleaciones.

Las curvas de templabilidad también dependen del contenido en carbono. Este efecto se demuestra en la Figura 11.6 para una serie de aceros aleados en los que sólo varía la concentración de carbono.

En la producción industrial del acero siempre se producen pequeñas variaciones, de una hornada a otra, en cuanto a la composición y al tamaño de grano, lo que modifica los datos de templabilidad. Por este motivo, estos datos se suministran en forma de banda, donde están representados los valores máximo y mínimo para una aleación particular. En la Figura 11.7 se ha representado la banda de templabilidad del acero 8640. Una aleación específica designada con una H final (p.ej., 8649H) indica que la composición y características de esta aleación son tales que su curva de templabilidad entra dentro de la banda específica.

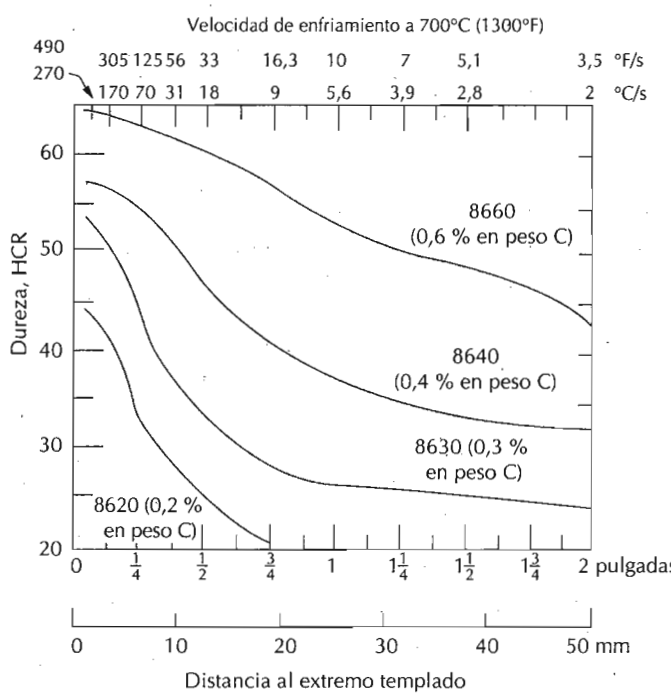


Figura 11.6 Curvas de templabilidad para cuatro aceros aleados de la serie 8600 cuyo contenido en carbono se indica. (Adaptadas de la figura cedida por Republic Steel Corporation.)

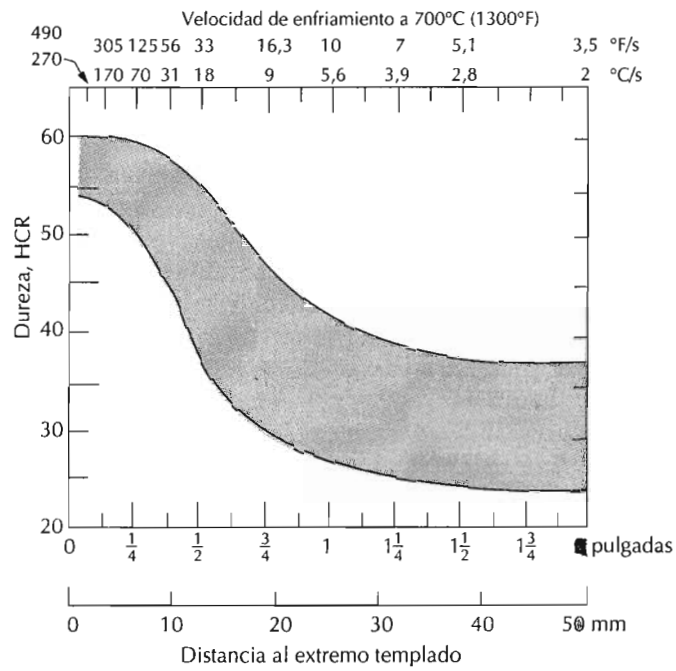


Figura 11.7 Banda de templabilidad de un acero 8640 con indicación de los límites máximo y mínimo. (Adaptada de la figura cedida por Republic Steel Corporation.)

11.6 INFLUENCIA DEL MEDIO DE TEMPLE, TAMAÑO Y GEOMETRÍA DE LA MUESTRA

En el tratamiento anterior se ha discutido la influencia que la composición y el enfriamiento o velocidad de temple ejercen sobre la dureza. La velocidad de enfriamiento de una muestra depende de la velocidad de eliminación de la energía térmica, que es función de las características del medio de temple en contacto con la superficie de la muestra, del tamaño y de la geometría de la muestra.

"Severidad de temple" es un término a menudo utilizado para indicar la velocidad de enfriamiento; el temple más rápido equivale al temple más severo. De los tres medios de temple más utilizados (agua, aceite y aire) el agua es el que produce un temple más severo seguido por el aceite, que es más efectivo que el aire. El grado de agitación de cada medio también influye en la velocidad de eliminación del calor. Incrementando la velocidad de enfriamiento a través de la superficie de la probeta, aumenta la efectividad del temple. Los aceites de temple son adecuados para el tratamiento térmico de la mayoría de los aceros aleados. En efecto, para los aceros altos en carbono el temple en agua puede resultar demasiado severo porque produce deformaciones y grietas. El enfriamiento al aire del acero al carbono generalmente produce una microestructura casi totalmente perlítica.

Durante el temple de una probeta de acero, la energía térmica se debe transportar a la superficie antes de que ésta pueda disiparse en el medio de temple. Por consiguiente, la velocidad de enfriamiento en el interior de la estructura del acero varía con la posición y depende del tamaño y de la geometría de la probeta. La Figura 11.8*a* y 11.8*b* muestra la velocidad de temple

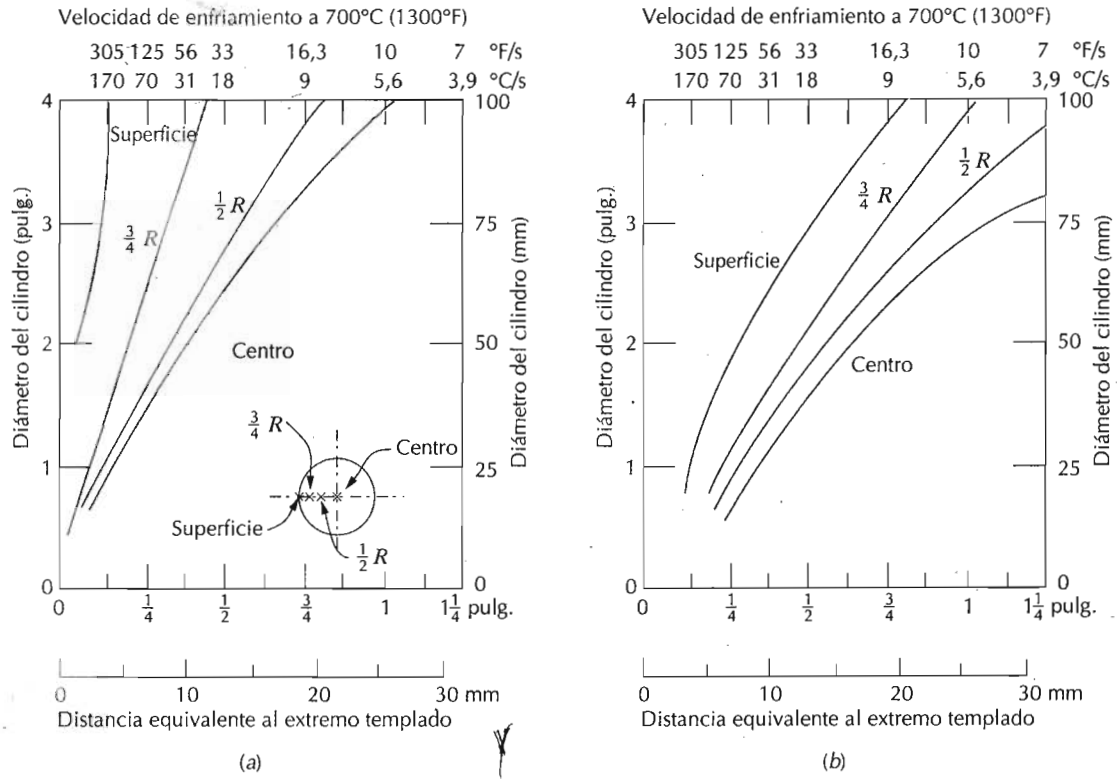


Figura 11.8 Velocidades de enfriamiento en función del diámetro de barras cilíndricas templadas con agitación suave en (*a*) agua y (*b*) aceite. Las posiciones corresponden a la superficie, tres cuartos del radio (3/4*R*), mitad del radio (1/2*R*) y centro. En el eje inferior se han indicado las posiciones Jominy equivalentes. (Adaptado de *Metals Handbook: Properties and Selection, Iron and Steel.* Vol 1, 9ed., B. Bards, Editor, American Society for Metals, 1978, p. 492.)

(desde 700°C) como una función del diámetro de barras cilíndricas a cuatro posiciones radiales (superficie, tres cuartos de radio, la mitad del radio y centro). Los medios de temple son agua ligeramente agitada (Figura 11.8*a*) y aceite (Figura 11.8*b*); las velocidades de enfriamiento también se expresan como distancia Jominy equivalente, ya que estos datos a menudo se utilizan conjuntamente con las curvas de templabilidad. También se han hecho diagramas parecidos a los de la figura 11.8 para formas geométricas distintas de las barras cilíndricas (p.ej., láminas).

Una utilidad de estos diagramas es predecir la dureza a través de la sección de la probeta. Por ejemplo, la Figura 11.9*a* compara la distribución radial de dureza para probetas cilíndricas de un acero aleado (4140) y de un acero al carbono (1040); ambas tienen un diámetro de 50 mm y se han templado en agua. Observando estos perfiles se evidencia diferencia de templabilidad. Los diámetros de las probetas también influyen en la distribución de durezas, como demuestra la Figura 11.9*b*, donde están representados los perfiles de durezas de cilindros 4140 de diámetros 50 mm y 100 mm templados en agua. El Problema Resuelto 11.1 explica cómo se obtienen estos perfiles.

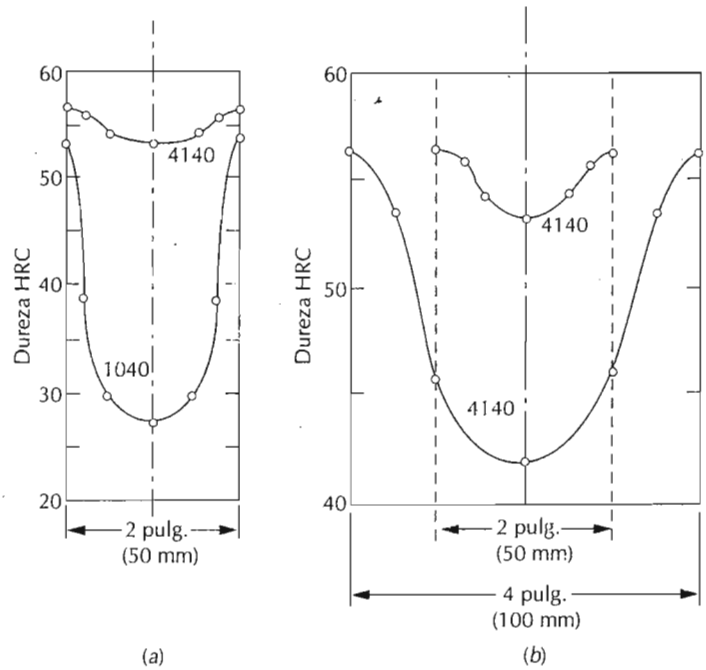


Figura 11.9 Perfiles de dureza radial para (a) cilindros de 2 pulgadas (50 mm) de diámetro de muestras de acero de 1040 y 4140 templados en agua con agitación suave y (b) muestras de acero 4120 de 2 y 4 pulgadas (50 y 100 mm) de diámetro templados en agua con agitación suave.

PROBLEMA RESUELTO 11.1

Determinar el perfil de dureza para una muestra de acero 1040 de forma cilíndrica de 50 mm de diámetro que se ha templado en agua moderadamente agitada.

SOLUCIÓN

La evaluación de la velocidad de enfriamiento (en términos de la distancia de Jominy al extremo templado) en el centro, en la superficie y en posiciones mitad y tres cuartos del radio de una probeta cilíndrica se consigue utilizando la gráfica de la velocidad del enfriamiento frente al diámetro de la probeta para un medio de temple apropiado (Figura 11.8*a*). Después, la velocidad de enfriamiento de cada posición radial se convierte en un valor de dureza a partir de la gráfica de templabilidad para la aleación particular. Finalmente se determina el perfil de dureza representando la dureza en función de la posición radial.

Este procedimiento se muestra en la Figura 11.10 para la posición central. Obsérvese que para un cilindro de 2 pulgadas de diámetro y templado en agua la velocidad de enfriamiento en el centro es equivalente a la que corresponde a aproximadamente 3/8 pulgadas del extremo templado de la probeta Jominy (Figura 11.10*a*). Esta velocidad de enfriamiento corresponde a una dureza de aproximadamente 28 HRC, como se desprende de los datos de templabilidad para el acero aleado 1042 (Figura 11.10*b*). Finalmente estos datos se representan en un perfil de dureza en la Figura 11.10*c*.

Las durezas en la superficie, a la mitad y a tres cuartos del radio se determinan de modo parecido. Se incluyen los perfiles completos, y los datos utilizados se han tabulado a continuación.

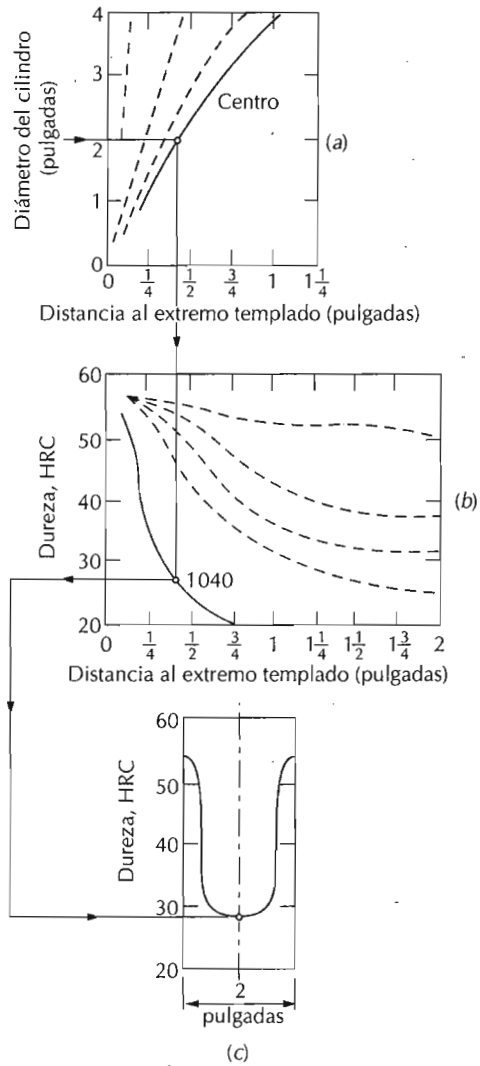


Figura 11.10 Utilización de datos de templabilidad para generar perfiles de dureza (*a*) velocidad de enfriamiento en el centro de una probeta de acero 1040 de 2 pulgadas (50 mm) de diámetro templada en agua. (*b*) La velocidad de enfriamiento se convierte en dureza HRC. (*c*) La dureza Rockwell C se representa como perfil de dureza radial.

Posición radial	*Distancia equivalente del extremo templado (pulgadas)*	*Dureza, HRC*
Centro	3/8	28
Semirradio	5/16	30
Tres cuartos de radio	3/16	39
Superficie	1/16	54

ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACIÓN

La resistencia y la dureza de algunas aleaciones metálicas pueden aumentar por la formación de partículas extremadamente pequeñas y uniformemente dispersas de una segunda fase dentro de la original fase matriz; esto se pue-

de conseguir mediante un apropiado tratamiento térmico denominado **endurecimiento por precipitación** porque las pequeñas partículas de la nueva fase se denominan "precipitados". Este procedimiento también se denomina "endurecimiento por envejecimiento" porque el endurecimiento se desarrolla con el tiempo, como en las aleaciones envejecidas. Las aleaciones aluminio-cobre, aluminio-silicio, cobre-berilio, cobre-estaño, magnesio-aluminio y algunas aleaciones férreas son ejemplos de aleaciones endurecidas por tratamientos de precipitación.

El endurecimiento por precipitación y el revenido del acero templado son fenómenos completamente distintos, aunque los procedimientos del tratamiento térmico sean similares; por lo tanto, estos procesos no se deben confundir. La principal diferencia radica en los mecanismos desarrollados para endurecer y aumentar la resistencia, lo que resulta evidente al explicar el endurecimiento por precipitación.

11.7 TRATAMIENTOS TÉRMICOS

El endurecimiento por precipitación resulta del desarrollo de partículas de una nueva fase, por tanto la explicación del procedimiento del tratamiento térmico se facilita mediante la utilización de un diagrama de fases. En la práctica, muchas aleaciones endurecibles por dispersión contienen dos o más elementos de aleación, pero la discusión se simplifica referiéndola a sistemas binarios. El diagrama de fases debe tener la forma mostrada en la Figura 11.11 para el hipotético sistema A-B.

Un sistema de aleación es endurecible por dispersión si su diagrama de equilibrio cumple las dos siguientes condiciones: que la solubilidad máxima de un componente en otro sea considerable, del orden de varios porcentajes; y que el límite de solubilidad del componente principal disminuya rápidamente al descender la temperatura. Estas condiciones las cumple el hipotético diagrama de fases de la Figura 11.11. La máxima solubilidad corresponde a la composición en el punto *M*. Además, el límite de solubilidad entre las fases α y $\alpha + \beta$ disminuye desde la concentración máxima a una concentración muy baja de B en A en el punto *N*. Por otra parte, la composición de la aleación endurecible por precipitación debe ser menor que la correspondiente a la solubilidad máxima. Estas condiciones son necesarias pero *no* suficientes para que ocurra el endurecimiento por precipitación en un sistema de aleación. Los requisitos adicionales se discuten seguidamente.

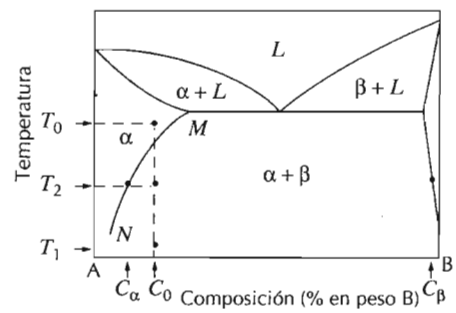


Figura 11.11 Hipotético diagrama de fases de una aleación endurecible por precipitación de composición C_0.

11.7.1 Tratamiento térmico de disolución

El endurecimiento por precipitación se consigue mediante dos tratamientos térmicos diferentes. El primero es un **tratamiento térmico de disolución** en el que los átomos de soluto se disuelven para formar una disolución sólida monofásica. Al considerar la aleación de composición C_0 de la Figura 11.11, el tratamiento consiste en calentar la aleación a una temperatura dentro del campo de fase α, T_0, por ejemplo, y esperar hasta que toda la fase β presente se disuelva completamente. En este punto, la aleación consiste sólo en la fase α de composición C_0. A continuación se enfría rápidamente o se templa a la temperatura T_1 de modo que se dificulte la difusión a fin de prevenir la formación de fase β. Para muchas aleaciones, T_1 es la temperatura ambiente. Así, a T_1 existe una situación de no equilibrio en la cual la fase α aparece como disolución sólida sobresaturada con átomos B; en este estado la aleación es relativamente blanda y poco resistente. Además, en la mayoría de las aleaciones las velocidades de difusión a T_1 son extremadamente lentas, de modo que la monofase α permanece a esta temperatura durante períodos relativamente largos.

11.7.2 Tratamiento térmico de precipitación

El **tratamiento térmico de precipitación** consiste en calentar la disolución sólida sobresaturada α a una temperatura intermedia T_2 (Figura 11.11) dentro de la región bifásica, temperatura a la cual la velocidad de difusión es apreciable. La fase precipitada β comienza a formarse como partículas finamente dispersas de composición C_β, proceso que a veces se denomina "envejecimiento". Después de permanecer el tiempo adecuado a la temperatura T_2, la aleación se enfría a temperatura ambiente a una velocidad que generalmente no tiene importancia. En la Figura 11.12 se ha representado la temperatura frente al tiempo en los tratamientos térmicos de disolución y de precipitación. El carácter de las partículas β y, por consiguiente, la resistencia y la dureza de la aleación dependen de la temperatura de precipitación T_2 y del tiempo de envejecimiento a esta temperatura. En algunas aleaciones el envejecimiento ocurre espontáneamente a temperatura ambiente durante largos períodos de tiempo.

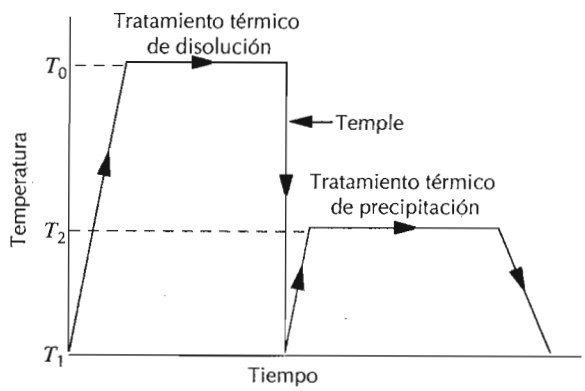


Figura 11.12 Gráfica de la temperatura frente al tiempo de los tratamientos térmicos de disolución y precipitación para el endurecimiento por precipitación.

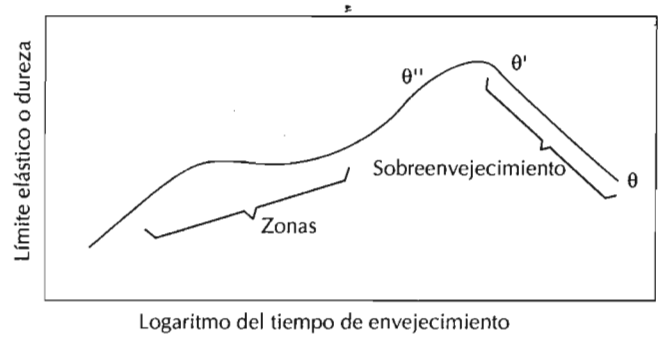


Figura 11.13 Diagrama esquemático de la resistencia a la tracción y de la dureza como función del logaritmo del tiempo de envejecimiento a temperatura constante durante el tratamiento térmico de precipitación.

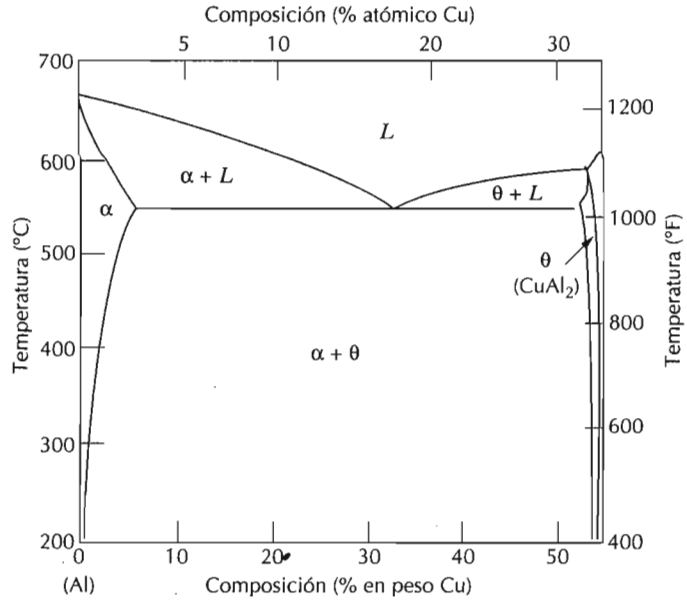


Figura 11.14 Zona rica en aluminio del diagrama de fases aluminio-cobre. (Adaptado de *Metals Handbook: Metallography, Structures and Phase Diagrams*, Vol. 8, 8ª edición, ASM Handbook Committee, T. Lyman, Editor, American Society for Metals, 1973, p. 259.)

La dependencia del crecimiento de las partículas de precipitado β con respecto al tiempo y a la temperatura en condiciones de tratamiento isotérmico se puede representar por curvas en forma de C parecidas a las de la Figura 10.10 para la transformación eutectoide del acero. Sin embargo, es mucho más útil y conveniente presentar los datos de resistencia a la tracción o de límite elástico a temperatura ambiente como una función del logaritmo del tiempo de envejecimiento a temperatura constante T_2. En la Figura 11.13 se representa el comportamiento de una típica aleación endurecible por precipitación. Al incrementar el tiempo, la resistencia aumenta, alcanza un máximo y finalmente disminuye. La disminución de resistencia y dureza que ocurre después de largos períodos de tiempo se conoce como **sobreenvejecimiento**. La influencia de la temperatura se incorpora superponiendo curvas a varias temperaturas.

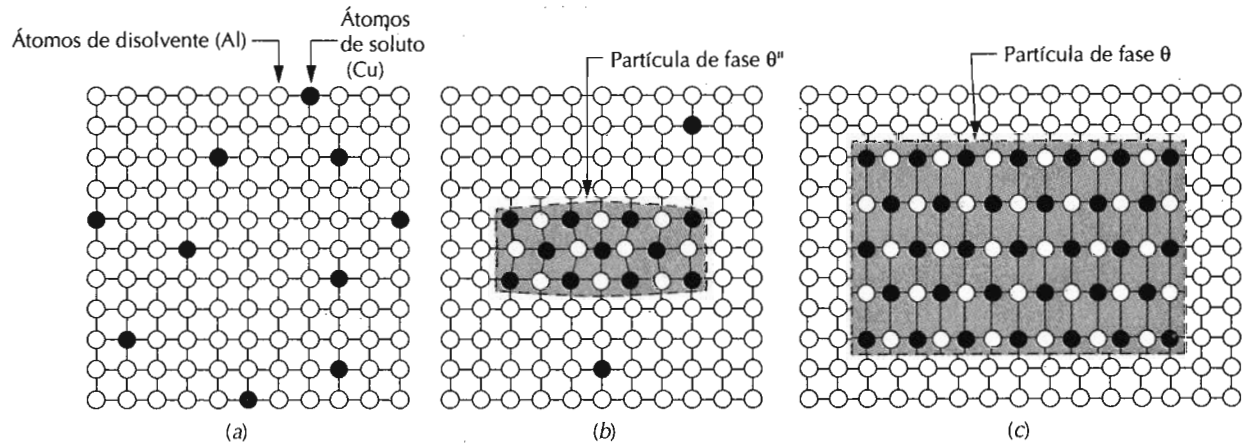


Figura 11.15 Representación esquemática de las etapas de la formación de precipitados de fase (θ) de equilibrio. (*a*) Disolución sólida α sobresaturada. (*b*) Fase precipitada de transición (θ''). (*c*) Fase de equilibrio (θ). El tamaño de las partículas precipitadas es mucho mayor que las mostradas aquí.

11.8 MECANISMOS DE ENDURECIMIENTO

Las aleaciones de aluminio de alta resistencia generalmente se endurecen por precipitación. Aunque muchas de estas aleaciones tienen diferentes proporciones y combinaciones de elementos aleantes, quizá el mecanismo de endurecimiento más estudiado corresponde a la aleación aluminio-cobre. La Figura 11.14 presenta la región del diagrama de fases aluminio-cobre rica en aluminio. La fase α es la disolución sólida sustitucional de cobre en aluminio, mientras que el compuesto intermetálico $CuAl_2$ se designa como fase θ. Una aleación aluminio-cobre de composición 96%Al–4%Cu, por ejemplo, en el desarrollo de la fase θ de equilibrio durante el tratamiento térmico se forman primero varias fases de transición en una secuencia específica. Las propiedades mecánicas quedan afectadas por el carácter de las partículas de estas transiciones de fases. Durante la etapa inicial del endurecimiento (un corto tiempo de la Figura 11.13) los átomos de cobre se agrupan en forma de diminutos discos de aproximadamente 25 átomos de diámetro y dos átomos de espesor y aparecen en innumerables posiciones dentro de la fase α. Los grupos o racimos, a veces denominados zonas, son tan pequeños que estas partículas precipitadas no se pueden distinguir. Sin embargo, con el tiempo y la consiguiente difusión de los átomos del cobre, estas zonas aumentan su tamaño. Después estas partículas precipitadas experimentan dos transiciones de fases (denominadas θ'' y θ'), antes de alcanzar la fase de equilibrio θ (Figura 11.15*c*). La micrografía electrónica de las partículas de las fases de transición de una aleación de aluminio 7150 endurecida por precipitación se muestran en la página 337.

La Figura 11.13 muestra los aumentos de resistencia y de dureza como consecuencia de la presencia de las innumerables fases de transición y metaestable. En esta figura destaca que la máxima resistencia coincide con la formación de la fase θ'', que se puede conservar enfriando la aleación a temperatura ambiente. El sobreenvejecimiento es la consecuencia del crecimiento continuo de las partículas y del desarrollo de fases θ' y θ.

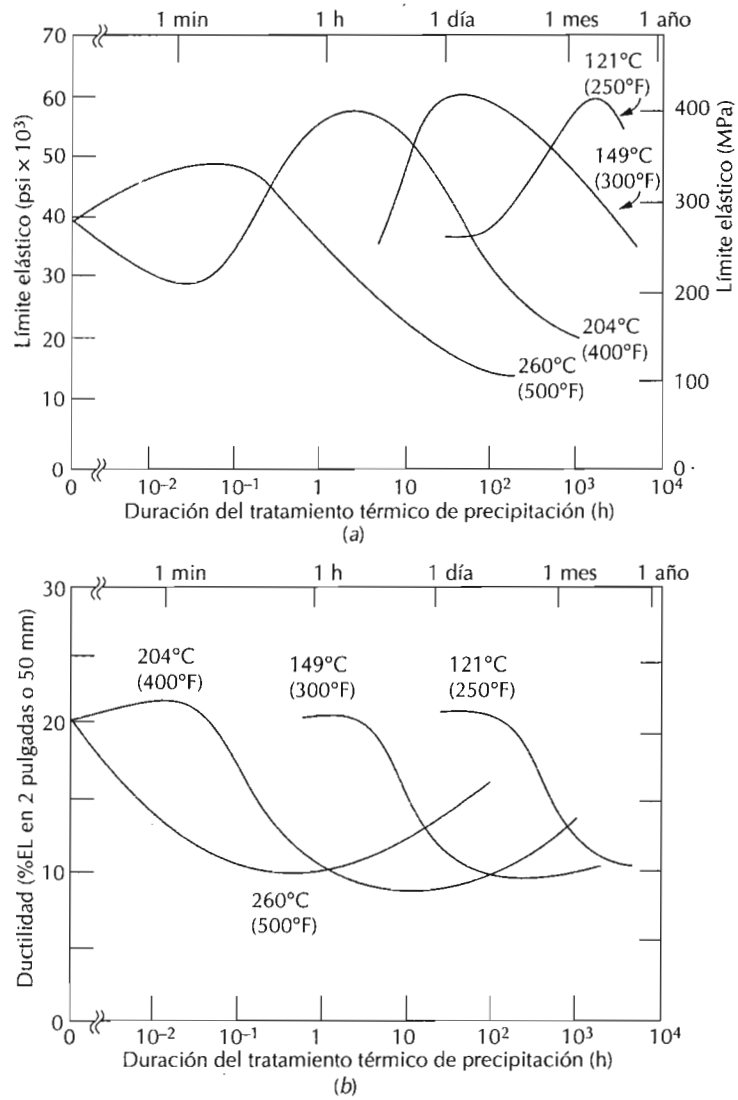


Figura 11.16 Características del endurecimiento por precipitación de una aleación 2014 de aluminio (0,9% Si, 4,4% Cu, 0,8% Mn, 0,5% Mg) a cuatro diferentes temperaturas de envejecimiento: (*a*) límite elástico y (*b*) ductilidad (%EL). (Adaptado de *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9ª edición, H. Baker, Managing Editor, American Society for Metals, 1979, p. 41.)

El aumento de resistencia se acelera al aumentar la temperatura, como demuestra la Figura 11.16*a*, que es una representación gráfica del límite elástico en función del logaritmo del tiempo para una aleación de aluminio 2014 a diferentes temperaturas de precipitación. La temperatura y tiempo del tratamiento térmico se deben programar para que se produzca un endurecimiento o una resistencia que sean próximos al máximo. Este incremento de resistencia supone una disminución de ductibilidad, como demuestra la Figura 11.16*b* para el aluminio 2014 a varias temperaturas.

No todas las aleaciones que satisfacen las condiciones mencionadas relativas a la composición y configuración de los diagramas de fases son susceptibles del endurecimiento por precipitación. Además, en la intercara precipitado-matriz debe producirse deformación de red. En la aleación aluminio-cobre se genera distorsión de la estructura reticular cristalina en la ve-

cindad de las partículas de estas fases (Figura 11.15*b*). Estas distorsiones dificultan los movimientos de las dislocaciones durante la deformación plástica y, por consiguiente, la aleación se endurece y aumenta la resistencia. El sobreenvejecimiento (disminución de dureza y de resistencia) resultante por la aparición de fase θ se explica por la disminución de resistencia al deslizamiento que ofrecen estas partículas precipitadas.

Las aleaciones que experimentan apreciable endurecimiento por precipitación a temperatura ambiente y después de períodos de tiempo relativamente cortos, se deben templar y después guardar en condiciones refrigeradas. Algunas aleaciones de aluminio utilizadas como remaches presentan este comportamiento y se llevan al estado blando y luego se dejan envejecer a temperatura ambiente. Este procedimiento se denomina **envejecimiento natural**. El **envejecimiento artificial** se lleva a cabo elevando la temperatura.

11.9 OTRAS CONSIDERACIONES

Las aleaciones de alta resistencia se pueden someter a endurecimientos por deformación y por precipitación y conseguir una óptima combinación de propiedades mecánicas. Normalmente estas aleaciones se someten primero a un tratamiento térmico consistente en disolución y luego temple, en segundo lugar, se trabaja en frío y, finalmente, se endurece por precipitación. En el tratamiento final disminuye ligeramente la resistencia debido a la recristalización. Si una aleación se endurece por precipitación antes del trabajo en frío, se gasta más energía en la deformación plástica y, además, se corre el riesgo de la aparición de grietas debido a la disminución de ductibilidad que acompaña al endurecimiento por precipitación.

La mayoría de las aleaciones endurecidas por precipitación tienen una utilización limitada por la temperatura: no se pueden exponer a temperaturas que originen envejecimiento, pues disminuyen la resistencia debido al sobreenvejecimiento.

RESUMEN

En este capítulo se han discutido tratamientos térmicos utilizados para modificar las propiedades mecánicas de las aleaciones metálicas. El recocido consiste en la exposición a elevada temperatura durante un prolongado período de tiempo, seguido de un enfriamiento hasta temperatura ambiente a velocidad relativamente lenta; se han tratado varios tipos de recocido. Durante el recocido, la pieza con acritud se ablanda y ductiliza como consecuencia de la recristalización. Las tensiones residuales internas se eliminan durante el recocido de eliminación de tensiones. En las aleaciones férreas, el normalizado se utiliza para afinar el tamaño del grano. Las características de la conformación metálica se modifican por los tratamientos de recocido total y de esferoidización, que producen microestructuras consistentes en perlita gruesa y esferoidita, respectivamente.

En los aceros de alta resistencia, la mejor combinación de propiedades mecánicas se consigue desarrollando una microestructura predominantemente martensítica en su sección y reveniendo esta martensita durante el calentamiento a cierta temperatura. La templabilidad es un parámetro utili-

zado para averiguar la influencia de la composición en la susceptibilidad a la formación de microestructura predominantemente martensítica en el temple. La templabilidad se determina mediante el ensayo estándar Jominy, que permite trazar las curvas de templabilidad.

El medio de temple (el más utilizado es el agua, seguido del aceite y del aire) y la relación entre velocidad de enfriamiento y tamaño y geometría de la muestra (expresada mediante gráficas empíricas) son otros factores que influyen en la formación de martensita. Estas gráficas y los datos de templabilidad permiten dibujar los perfiles de dureza a través de la sección.

Algunas aleaciones son capaces de endurecerse por precipitación, esto es, aumentan su resistencia por formación de una segunda fase, o precipitado, de partículas muy pequeñas. El control del tamaño de partícula y, consiguientemente, la resistencia se consigue mediante dos tratamientos térmicos. El tratamiento de precipitación a temperatura constante incrementa la resistencia con el tiempo hasta un máximo y decrece durante el sobreenvejecimiento. Este proceso se acelera al aumentar la temperatura. El fenómeno del aumento de resistencia se explica en términos de la dificultad de movimiento de las dislocaciones por deformación de la red, que tienen lugar en la proximidad de las microscópicamente pequeñas partículas de precipitado.

TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES

Austenización	Envejecimiento artificial	Normalizado
Eliminación de tensiones	Envejecimiento natural	Recocido total
Ensayo Jominy	Esferoidización	Sobreenvejecimiento

BIBLIOGRAFÍA

ASM Handbook, Vol. 4, *Heat Treating*, ASM International, Materials Park, OH, 1991.

GROSSMANN, M. A. and E. C. BAIN, *Principles of Heat Treatment*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1964.

KRAUSS, G., *Principles of Head Treatment of Steel*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1980.

UNTERWEISER, P. M., H. E. BOYER, and J. J. KUBBS (Editors), *Heat Treater's Guide: Practices and Procedures for Steel*, ASM International, Materials Park, OH, 1982.

PROBLEMAS Y CUESTIONES

11.1 Describir los siguientes tratamientos térmicos de los aceros e indicar la microestructura final: recocido total, normalizado, temple y revenido.

11.2 Citar tres fuentes de tensiones internas residuales en componentes metálicos. ¿Cuáles pueden ser dos consecuencias adversas de estas tensiones?

11.3 Citar los tramos de temperatura para austenizar los siguientes aceros durante un tratamiento térmico de normalizado: **(a)** 0,15%C, **(b)** 0,50%C y **(c)** 1,10%C.

11.4 Citar los tramos de temperatura para austenizar los siguientes aceros durante un recocido total: **(a)** 0,20% C, **(b)** 0,60% C, **(c)** 0,77% C y **(d)** 0,95% C.

11.5 ¿Cuál es el objetivo de un tratamiento térmico de esferoidización? ¿En qué aleaciones se suele aplicar?

11.6 Explicar brevemente la diferencia entre dureza y templabilidad.

11.7 ¿Qué influencia ejercen los elementos de aleación (excepto el carbono) en la forma de la curva de templabilidad? Explicar brevemente este efecto.

11.8 ¿Cómo influye el tamaño de grano austenítico en la templabilidad de un acero aleado? ¿Por qué?

11.9 **(a)** Nombrar tres factores que influyen en la formación de la martensita a lo largo de la sección transversal de una probeta de acero. **(b)** Citar cómo se incrementa la formación de martensita.

11.10 Nombrar dos propiedades térmicas de un medio líquido que influyan en la efectividad del temple.

11.11 Dibujar el perfil de dureza radial en los siguientes casos:

(a) En una probeta de 75 mm de diámetro de un acero 8640 templado en aceite con agitación moderada.

(b) En una probeta cilíndrica de 50 mm de diámetro de un acero 5140 que ha sido templado en aceite moderadamente agitado.

(c) En una probeta cilíndrica de 90 mm de diámetro de un acero 8630 templado en agua con agitación moderada.

(d) En una probeta de 100 mm de diámetro de un acero 8660 templado en agua con agitación moderada.

11.12 Una probeta cilíndrica de acero de 38 mm de diámetro se ha templado en aceite moderadamente agitado. Las durezas en la superficie y en el centro deben ser inferiores a 50 y 40 HRC, respectivamente. ¿Qué aceros cumplen estos requisitos: 1040, 5140, 4340, 4140 y 8640? Justificarlo.

11.13 Una probeta cilíndrica de 57 mm de diámetro debe ser austenizada y templada de forma tal que toda la pieza tenga una dureza mínima de 45 HRC. Si se dispone de los aceros 8660, 8640, 8630 y 8620, ¿con cuál de ellos se consigue esta exigencia si el medio de temple es **(a)** agua moderadamente agitada y **(b)** aceite moderadamente agitado? Justificar la elección (o elecciones).

11.14 Se desea obtener una probeta cilíndrica de 44 mm de diámetro austenizada y templada con una microestructura que como mínimo contenga 50% de martensita en el centro. Escoger el acero idóneo de entre el 4340, 4140, 8640, 5140 y 1040 si el medio de temple es **(a)** aceite moderadamente agitado y **(b)** agua moderadamente agitada. Justificar la elección.

11.15 Se diseña una probeta de acero de 50 mm de diámetro para templar en agua con agitación moderada. Las durezas mínimas en la superficie y en el centro deben ser de 50 y 40 HRC, respectivamente. ¿Qué acero es el más adecuado: 1040, 5140, 4340, 4140, 8620, 8630, 8640 y 8660? Justificar la elección.

11.16 Una probeta cilíndrica de acero 4140 se ha austenizado y templado en aceite moderadamente agitado. Si la microestructura del centro consiste en 80% como mínimo de martensita, ¿cuál es el diámetro adecuado? Justificar la respuesta.

11.17 Comparar la efectividad de los temples en agua y en aceite, ambos con agitación moderada, mediante la representación gráfica de los perfiles de dureza radial en probetas cilíndricas de 75 mm de diámetro de un acero 8640 templadas en ambos medios.

11.18 Un cilindro de acero 8660 se ha austenizado y templado en aceite con agitación moderada. Si la dureza de la superficie debe ser de 58 HRC, ¿cuál es el diámetro adecuado? Justificar la respuesta.

11.19 Los cuproberilos endurecen por precipitación. Después de consultar la región del diagrama de fases (Figura 11.17) especificar:

(a) Tramo de composiciones susceptibles de endurecimiento por precipitación.

(b) Tratamiento térmico (en términos de temperatura) utilizado para endurecer la aleación escogida del tramo (a).

11.20 Comparar el endurecimiento por precipitación (Secciones 11.7 y 11.8) y el endurecimiento del acero por temple y revenido (Secciones 10.5 y 10.8) con respecto a:

(a) Procedimiento total de tratamiento térmico.

(b) Microestructuras desarrolladas.

(c) Variación de las propiedades mecánicas en las distintas etapas del tratamiento térmico.

11.21 Una aleación de aluminio 2014 solubilizada por tratamiento térmico se endurece por precipitación hasta un límite elástico de 345 MPa y una ductilidad mínima de 12%EL. Especificar la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico aplicado.

11.22 ¿Es posible endurecer por precipitación una aleación de aluminio 2014 con el fin de conseguir un límite elástico mínimo de 380 MPa y una ductilidad mínima del 15%EL? En caso afirmativo, especificar el tratamiento térmico de precipitación. En caso negativo explicar el porqué.

11.23 ¿Cuál es la principal diferencia entre los procesos de envejecimiento natural y artificial?

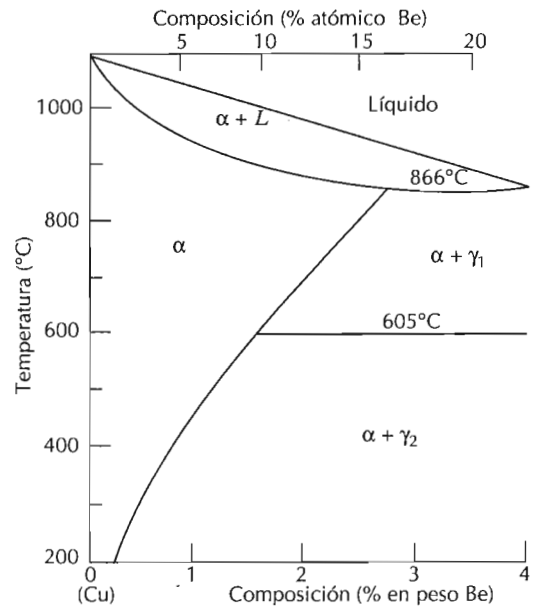
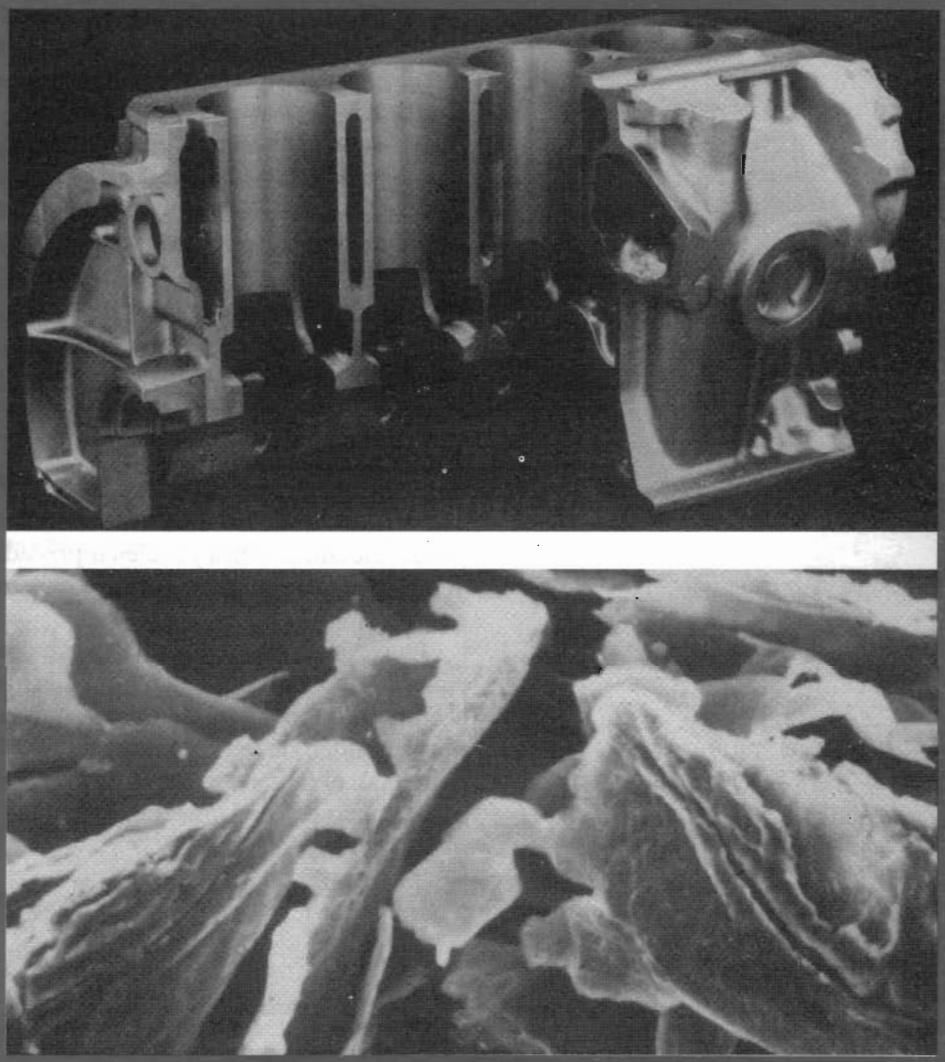


Figura 11.17 Zona rica en cobre del diagrama de fases cobre-berilio. (Adaptado de *Metals Handbook: Metallography, Structures and Phase Diagrams*, Vol. 8, 8ª edición, ASM Handbook Committee, T. Lyman, Editor, American Society for Metals, 1973, p. 271.)

12

ALEACIONES METÁLICAS



Arriba: sección de un motor de automóvil de cuatro cilindros de fundición gris. Abajo: micrografía electrónica de barrido de una fundición gris similar a la del motor. Es evidente la estructura laminar del grafito. (Reproducido con autorización de Iron Casting Society, Des Plains, IL.)

12.1 INTRODUCCIÓN

Para terminar el tema de los tratamientos de los materiales metálicos es oportuno hacer algunas consideraciones sobre las composiciones, las propiedades, las aplicaciones y las técnicas de conformación de las aleaciones más importantes en ingeniería. En este capítulo se recuerdan algunos conceptos y fenómenos ya tratados, como propiedades mecánicas, diagramas de fases y varios mecanismos para aumentar la resistencia. La primera sección trata brevemente las técnicas de la conformación metálica. Las aleaciones metálicas se suelen agrupar en función de la composición en férreas y no férreas. Las aleaciones férreas, cuyo principal componente es el hierro, incluyen aceros y fundiciones y se discuten en la segunda parte de este capítulo, mientras que al final del capítulo se tratan las aleaciones no férreas, que no contienen hierro.

Muchas veces el problema que se plantea es la selección de un material con una correcta combinación de características para una aplicación específica. Por lo tanto, las personas implicadas en la selección de materiales deben conocer las opciones disponibles. La exposición extremadamente abreviada que aquí se hace proporciona una visión general de las propiedades y limitaciones de algunas aleaciones comerciales.

CONFORMACIÓN METÁLICA

En ocasiones, la idoneidad de un material para una aplicación viene dada por la facilidad de conformación y por el precio. Las técnicas de conformación metálica son los métodos utilizados para formar o manufacturar productos metálicos útiles y suelen ir precedidos por procesos de afino, aleación y, a menudo, tratamiento térmico que generan aleaciones con las propiedades deseadas.

La clasificación de las técnicas de conformación incluye métodos de hechurado, moldeo, pulvimetalurgia, soldadura y mecanizado; normalmente se utilizan dos o más métodos para terminar una pieza. Los métodos escogidos dependen de varios factores; los más importantes son las propiedades del metal, el tamaño y forma de la pieza acabada y, desde luego, el precio. Las técnicas de conformación discutidas en este capítulo se clasifican según el esquema de la Figura 12.1.

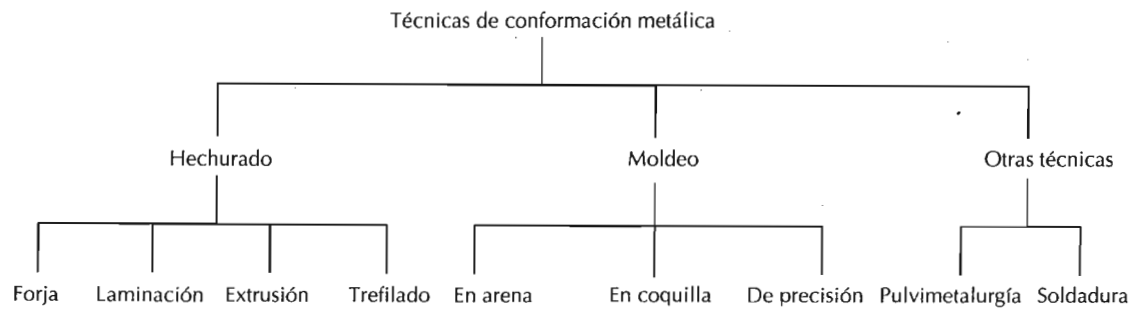


Figura 12.1 Clasificación esquemática de las técnicas de conformación metálica discutidas en este capítulo.

Las operaciones de hechurado cambian la forma de una preforma metálica por deformación plástica. Las técnicas de hechurado más utilizadas son: forja, laminación, extrusión y trefilado. La deformación se lleva a cabo mediante una fuerza o tensión externa, cuya magnitud debe exceder al límite elástico del material. La mayoría de los materiales metálicos son susceptibles al hechurado, puesto que son moderadamente dúctiles y capaces de experimentar deformación permanente sin romperse.

Si la deformación plástica se realiza a temperatura superior a la de recristalización, el proceso se denomina **hechurado en caliente** (Sección 7.12); de lo contrario, se denomina hechurado en frío. La mayoría de las técnicas de hechurado pueden trabajar en caliente y en frío. En el hechurado en caliente se generan grandes deformaciones puesto que el metal permanece blando y dúctil y es posible la sucesiva repetición. Además la energía necesaria para la deformación es menor que en el hechurado en frío. Sin embargo, la mayoría de los metales experimentan alguna oxidación superficial, lo que origina pérdida de material y mal acabado superficial. En la Fotografía en Color nº 2 se aprecia una barra de acero hechurada en caliente. El **hechurado en frío** aumenta la resistencia y disminuye la ductilidad, ya que el metal adquiere acritud; las ventajas con respecto al hechurado en caliente son: alta calidad del acabado superficial, mejores propiedades mecánicas, y más variadas, y gran control dimensional de la pieza acabada. A veces la deformación total se alcanza con una serie de etapas en las que la pieza se deforma en cierta extensión y luego se recuece (Sección 11.2); sin embargo, éste es un procedimiento caro y laborioso.

En la Figura 12.2 se esquematizan las técnicas de hechurado.

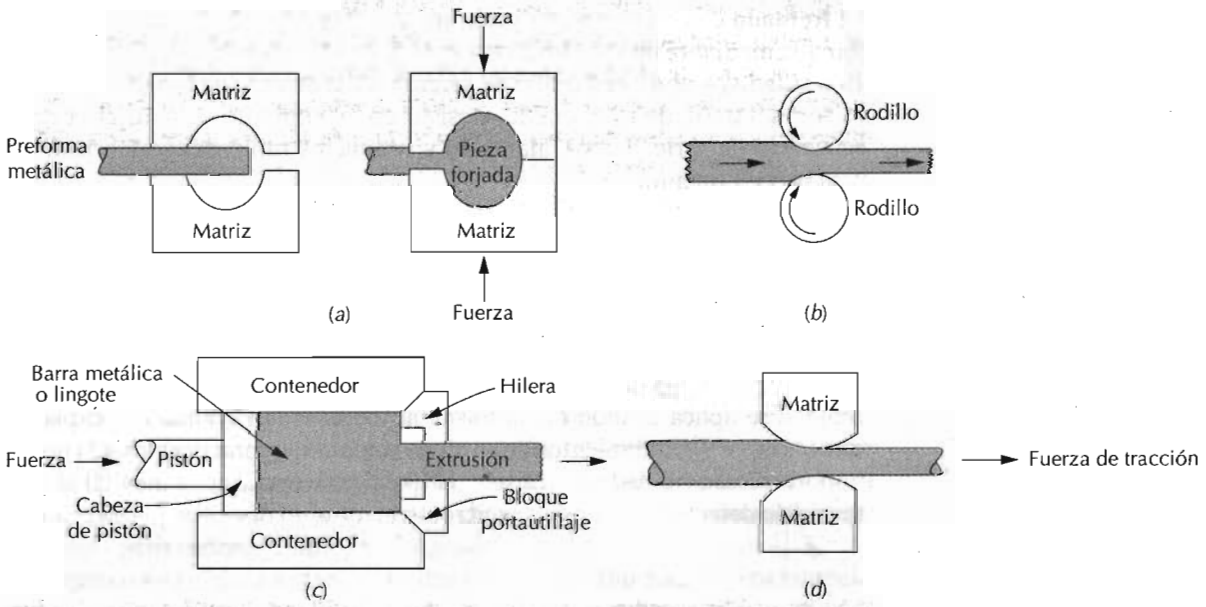


Figura 12.2 Deformación del metal durante *(a)* la forja, *(b)* la laminación, *(c)* la extrusión y *(d)* el trefilado.

12.2.1 Forja

La **forja** se realiza martilleando una preforma metálica. Se aplica súbitamente una fuerza a dos semimatrices en cuyo interior está alojada la preforma, de modo que se deforma ocupando la cavidad que dejan las matrices. Las piezas forjadas tienen una extraordinaria microestructura y la mejor combinación de propiedades mecánicas. Llaves para tuercas, ruedas de ferrocarriles y cigüeñales de automóviles son productos típicos que se fabrican mediante esta técnica.

12.2.2 Laminación

La **laminación**, el proceso de hechurado más utilizado, consiste en pasar una preforma entre dos rodillos. Al aplicar una fuerza de compresión entre ambos rodillos, el espesor de la preforma disminuye. La laminación en frío se utiliza para fabricar láminas, cintas y hojas metálicas con acabado superficial de alta calidad. Barras de sección circular, en forma de I y raíles de ferrocarril se fabrican utilizando cilindros ranurados.

12.2.3 Extrusión

En la **extrusión**, una gruesa barra metálica se fuerza para que circule a través de un orificio o hilera de extrusión mediante una fuerza de compresión, aplicada con un émbolo; la pieza emergente tiene la forma proyectada y ha experimentado una reducción del espesor con el correspondiente incremento en longitud. Tubos y productos tubulares de geometrías transversales más complicadas se suelen hechurar por extrusión: se trata de tubos sin soldadura.

12.2.4 Trefilado

El **trefilado** consiste en hacer pasar un alambre a través de una matriz agujereada mediante una fuerza de tracción aplicada desde el extremo de salida. El trefilado produce reducción de sección e incremento de longitud. La operación del trefilado total puede consistir en un conjunto de matrices en una secuencia en serie. Tubos, alambres y productos tubulares se fabrican por este procedimiento.

12.3 MOLDEO

El moldeo consiste en verter un metal totalmente líquido en la cavidad de un molde que tiene la forma prevista. Después de la solidificación, el metal ha adquirido la forma del molde, aunque con alguna contracción. La técnica del moldeo se aplica cuando (1) la forma acabada es tan grande o complicada que los otros procedimientos de conformación son impracticables, (2) no son importantes la calidad y la resistencia (p.ej., se acepta que la inevitable existencia de defectos internos y de microestructuras no deseadas puedan conducir a pobres características mecánicas), (3) la aleación tiene tan baja ductilidad que sería difícil el hechurado en caliente y en frío y (4) comparado con los otros procedimientos de conformación el moldeo es el más económico. Además, la etapa final del afino de incluso metales dúctiles puede necesi-

tar el moldeo. Normalmente se utilizan diferentes técnicas de moldeo: arena, coquilla y a la cera perdida. A continuación se describen someramente.

12.3.1 Moldeo en arena

Probablemente el procedimiento de moldeo más común es el moldeo en arena, donde la arena se utiliza como material del molde. Se forma un molde de dos piezas apisonando arena en torno al modelo que tiene la forma de la pieza proyectada. Luego se elimina el modelo y se ensamblan las dos piezas del molde . Además se hacen una serie de orificios de colada y de aireación para facilitar el flujo de metal fundido y minimizar los defectos internos del moldeo. Se moldean en arena los bloques de los motores de automóvil, bocas de incendios y accesorios de tuberías grandes.

12.3.2 Moldeo en coquilla

En el moldeo en coquilla, el metal se introduce a presión y a velocidad relativamente elevada y solidifica manteniendo la presión. Se utiliza un molde de acero de dos partes que, una vez acopladas, constituyen la forma proyectada. Cuando se ha completado la solidificación, se abren las dos partes y la pieza moldeada se expulsa. Se consiguen velocidades de moldeo altas, que lo convierte en un método no caro; además, un solo molde puede servir para miles de piezas. Sin embargo, esta técnica sólo se presta para moldear piezas pequeñas y aleaciones de zinc, aluminio y magnesio, que tienen temperaturas de fusión bajas.

12.3.3 Moldeo de precisión

En el moldeo de precisión, también denominado a la cera perdida, se construye un modelo de cera o de plástico de baja temperatura de fusión. Alrededor del modelo se coloca una suspensión endurecible para que forme un molde sólido o envoltura. El molde se calienta hasta fundir el modelo, que se expulsa. Como consecuencia de esta eliminación se genera una cavidad que coincide con el negativo del modelo. Esta técnica se utiliza si interesa gran control dimensional, reproducción de pequeños detalles y excelente acabado, como por ejemplo en joyería y en odontología. Los álabes de las turbinas a gas y de los turborreactores se moldean por este procedimiento.

12.4 OTRAS TÉCNICAS

12.4.1 Pulvimetalurgia

El proceso de la **pulvimetalurgia**, de la metalurgia de los polvos o P/M, consiste en compactar el metal en polvo y después tratarlo térmicamente con el fin de densificar la pieza. Con la pulvimetalurgia se conforman piezas prácticamente sin porosidad y propiedades comparables a las del material denso. Este procedimiento es muy apropiado para metales de baja ductilidad, ya que sólo es necesario que en las partículas de polvo tenga lugar una pequeña deformación plástica. Los metales que tienen altas temperaturas de fusión son difíciles de moldear y se conforman mediante P/M, así como las partes

que requieren tolerancias dimensionales muy ajustadas, como por ejemplo engranajes y guías.

12.4.2 Soldadura

En cierto sentido la **soldadura** se considera una técnica de conformación: se unen dos o más partes metálicas para formar una sola pieza, cuando la obtención de la pieza entera presenta inconvenientes o es cara. Se pueden soldar metales iguales o distintos. El enlace conseguido mediante la soldadura, más que mecánico, como el remachado o atornillado, es metalúrgico (existe cierta difusión). Existe una gran variedad de procedimientos para soldar: soldadura al arco, soldadura a gas, soldadura dura y soldadura blanda. En las Fotografías en Color nº 9 y 10 se muestran las microestructuras en las proximidades de dos uniones soldadas.

ALEACIONES FÉRREAS

Las **aleaciones férreas**, cuyo principal componente es el hierro, son las que más se producen y las que tienen mayor interés como material para la construcción de aparatos. Este uso generalizado se debe a tres factores: (1) en la corteza de la tierra abundan los compuestos de hierro, (2) los aceros se fabrican mediante técnicas de extracción, afino, aleación y conformación relativamente económicas y (3) las aleaciones férreas son extremadamente versátiles, ya que se pueden adaptar para que tengan una gran variedad de propiedades físicas y mecánicas. El principal inconveniente de las aleaciones férreas es la susceptibilidad a la corrosión. En este capítulo se discuten las composiciones, microestructuras y propiedades de diferentes tipos de aceros y fundiciones. En la Figura 12.3 se da una clasificación de las aleaciones férreas.

12.5 ACEROS

Los aceros son aleaciones hierro-carbono con concentraciones apreciables de otros elementos aleantes. Existen miles de aceros que tienen distintas composiciones y/o tratamientos térmicos. Las propiedades mecánicas dependen del contenido en carbono, que suele ser inferior al 1%. Los aceros más comunes se clasifican según el contenido en carbono: bajo, medio y alto en carbono. Además, en cada grupo existen subclases de acuerdo con la concentración de otros elementos de aleación. Los **aceros al carbono** sólo contienen concentraciones residuales de impurezas distintas al carbono. En los **aceros aleados,** los elementos de aleación se añaden intencionadamente en concentraciones específicas.

12.5.1 Aceros bajos en carbono

La mayor parte de todo el acero fabricado es bajo en carbono. Este tipo de acero contiene menos del 0,25%C, no responde al tratamiento térmico para formar martensita y es endurecible por acritud. La microestructura consiste en ferrita y perlita. Como consecuencia, estos aceros son relativamente blandos y poco resistentes, pero con extraordinaria ductilidad y tenacidad;

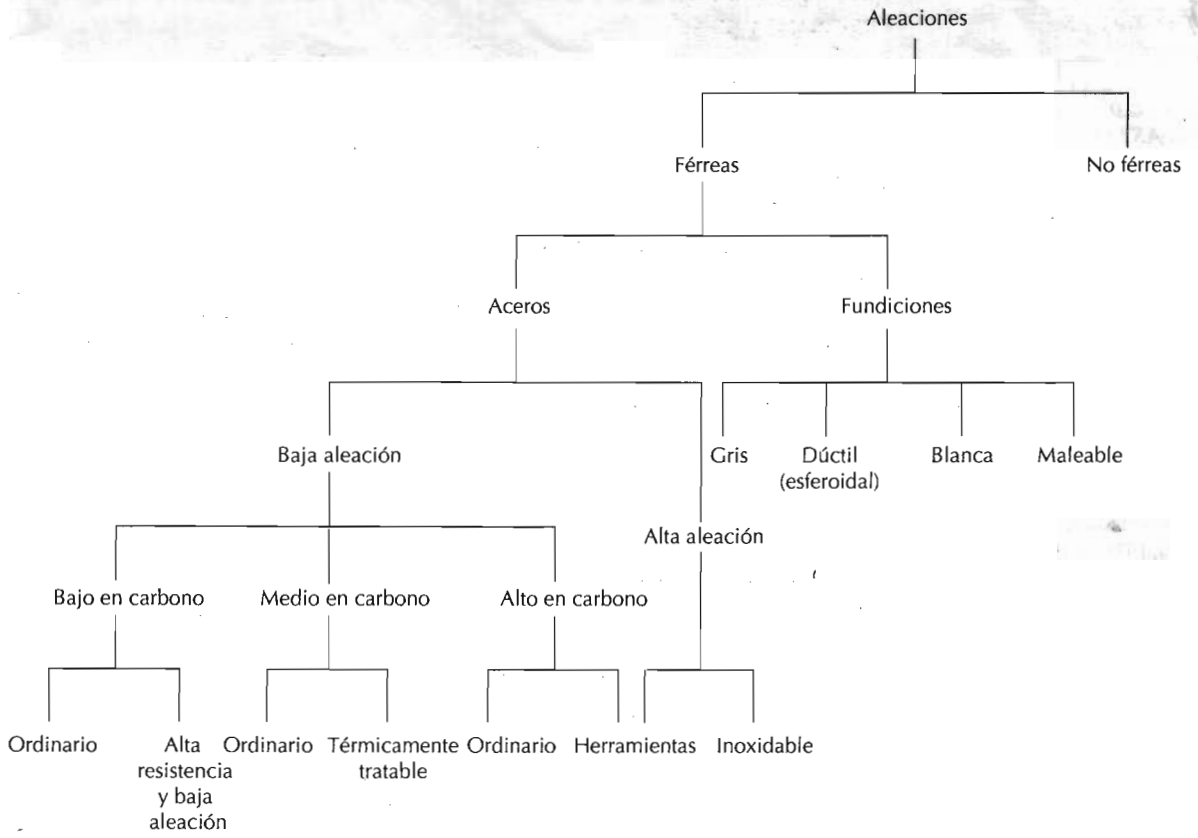


Figura 12.3 Clasificación de varias aleaciones férreas.

Tabla 12.1a Composiciones de cinco aceros bajos en carbono y de tres aceros de baja aleación y alta resistencia

Designación[a]		*Composición (% en peso)*[b]		
AISI/SAE o número ASTM	*Número UNS*	*C*	*Mn*	*Otros*
Aceros bajos en carbono				
1010	G10100	0,10	0,45	
1020	G10200	0,20	0,45	
A36	K02600	0,29	1,00	0,20 Cu (mín)
A516 Grado 70	K02700	0,31	1,00	0,25 Si
Aceros de baja aleación y alta resistencia				
A440	K12810	0,28	1,35	0,30 Si (máx), 0,20 Cu (mín)
A633 Grado E	K12002	0,22	1,35	0,30 Si, 0,08 V, 0,20 N, 0,03 Nb
A656 Grado 1	K11804	0,18	1,60	0,60 Si, 0,1 V, 0,20 Al, 0,015 N

[a] El código utilizado por el American Iron and Steel Institute (AISI), la Society of Automative Engineers (SAE) y la American Society for Testing and Materials (ASTM) y el sistema numérico uniformado (UNS) se explican en el texto.

[b] También (salvo indicación contraria) los siguientes elementos con composición máxima: 0,04% P, 0,05% S y 0,30% Si.

Fuente: Adaptada de *Metals Handbook: Properties and Selection, Iron and Steels*, Vol.1, 9ªedición. B. Bardes (Editor), American Society for Metals, 1978, pp. 185, 407.

Tabla 12.1b Características mecánicas de material laminado en caliente y aplicaciones típicas de aceros de bajos en carbono y aceros de alta resistencia y baja aleación

AISI/SAE o número ASTM	*Resistencia a la tracción* [psi × 10^3(MPa)]	*Límite elástico* [psi × 10^3(MPa)]	*Ductilidad* (% EL en2 pulg.)	*Aplicaciones típicas*
Aceros bajos en carbono				
1010	47 (325)	26 (180)	28	Paneles de automóvil, clavos y alambre
1020	55 (380)	30 (205)	25	Tubos; aceros laminados y estructurales
A36	58 (400)	32 (220)	23	Estructurales (puentes y edificios)
A516 Grado 70	70 (485)	38 (260)	21	Recipientes a presión a baja temperatura
Aceros de baja aleación y alta resistencia				
A440	63 (435)	42 (290)	21	Estructuras atornilladas o remachadas
A633 Grado E	75 (520)	55 (380)	23	Estructuras utilizadas a bajas temperaturas
A656 Grado 1	95 (655)	80 (552)	15	Bastidores de camiones y vagones de tren

Fuente: Adaptada de *Metals Handbook: Properties and Selection, Iron and Steels*, Vol.1, 9ªedición. B. Bardes (Editor), American Society for Metals, 1978, pp. 190, 192, 405, 406.

además, son de fácil mecanizado, soldables y baratos. Se utilizan para fabricar carrocerías de automóviles, vigas (en forma de I, canales y ángulos) y láminas para construir tuberías, edificios, puentes y latas estañadas. Las Tablas 12.1a y 12.1b indican las composiciones y las propiedades mecánicas de varios aceros bajos en carbono, respectivamente. Estos aceros suelen tener un límite elástico de 275 MPa, una resistencia a la tracción comprendida entre 415 y 550 MPA y una ductilidad del 25% EL.

Otro grupo de aceros bajos en carbono está constituido por los aceros de **alta resistencia y baja aleación** (HSLA), que contienen elementos de aleación como cobre, vanadio, níquel y molibdeno en concentraciones combinadas de aproximadamente el 10% en peso y poseen mucho mayor resistencia mecánica que los aceros bajos en carbono. Se aumenta la resistencia por tratamiento térmico y el límite elástico excede de 480 MPa; además son dúctiles, hechurables y mecanizables: en la Tabla 12.1 se han listado algunos. En el ambiente atmosférico, los aceros HSLA son más resistentes a la corrosión que los aceros al carbono, a los que suelen reemplazar en muchas aplicaciones donde la resistencia mecánica es crítica: puentes, torres, columnas de soporte de altos edificios y recipientes a presión.

12.5.2 Aceros medios en carbono

Los aceros medios en carbono tienen porcentajes en carbono comprendidos entre 0,25 y 0,6%. Estos aceros pueden ser tratados térmicamente mediante austenización, temple y revenido para mejorar sus propiedades mecánicas. Se suelen utilizar en la condición de revenidos, con microestructura de martensita revenida. Se trata de aceros de baja templabilidad, sólo tratables en piezas de delgada sección y velocidades de temple muy rápidas. Las adiciones de cromo, níquel y molibdeno mejoran la capacidad de estas aleaciones para ser tratados térmicamente (Sección 11.5), generando así gran variedad

Tabla 12.2a Sistemas de designación AISI/SAE y UNS y tramos de composición para aceros al carbono y aceros de baja aleación

Designación AISI/SAE[a]	*Designación UNS*	*Tramos de composición (% en peso de elementos aleantes distintos del C)*[b]			
		Ni	*Cr*	*Mo*	*Otros*
10xx, Al carbono	G10xx0				
11xx, Fácil mecanizado	G11xx0				0,08-0,33S
12xx, Fácil mecanizado	G12xx0				0,10-0,35S 0,04-0,12P
13xx	G13xx0				1,60-1,90Mn
40xx	G40xx0			0,20-0,30	
41xx	G41xx0		0,80-1,10	0,15-0,25	
43xx	G43xx0	1,65-2,00	0,40-0,90	0,20-0,30	
46xx	G46xx0	0,70-2,00		0,15-0,30	
48xx	G48xx0	3,25-3,75		0,20-0,30	
51xx	G51xx0		0,70-1,10		
61xx	G61xx0		0,50-1,10		0,10-0,15V
86xx	G86xx0	0,40-0,70	0,40-0,60	0,15-0,25	
92xx	G92xx0				1,80-2,20Si

[a] Para cada tipo específico de acero, la concentración de carbono, en % en peso multiplicado por 100, se pone en lugar de "xx".

[b] Excepto para las aleaciones 13xx, la concentración de manganeso es menor que 1,00%.
Excepto para las aleaciones 12xx, la concentración de fósforo es menor que 0,35%.
Excepto para las aleaciones 11xx, la concentración de azufre es menor que 0,04%.
Excepto para las aleaciones 92xx, la concentración de silicio varía entre un 0,15% y un 0,35%.

de combinaciones resistencia-ductilidad. Estos aceros tratados térmicamente son más resistentes que los aceros bajos en carbono, pero menos dúctiles y tenaces. Se utilizan para fabricar ruedas y raíles de trenes, engranajes, cigüeñales y otros componentes estructurales que necesitan alta resistencia mecánica, resistencia al desgaste y tenacidad.

En la Tabla 12.2a se presentan las composiciones de varios aceros con contenido medio en carbono, cuyo esquema de designación se comenta seguidamente. La "Society of Automotive Engineers" (SAE), el "American Iron and Steel Institute" (AISI) y la "American Society for Testing and Materials" (ASTM) son los responsables de la clasificación y de la especificación de los aceros y de sus aleaciones. La designación AISI/SAE de los aceros consta de cuatro cifras: los dos primeros dígitos indican el contenido en aleantes y los dos últimos la concentración de carbono. Las dos primeras cifras de aceros al carbono son 1 y 0; mientras que las de los aceros aleados son, por ejemplo 13, 41, 43. Las cifras tercera y cuarta representan el porcentaje en carbono multiplicado por 100; por ejemplo, un acero 1060 significa un acero al carbono con 0,60% C.

Con el fin de uniformar las aleaciones férreas y no férreas se utiliza el sistema numérico uniformado (UNS), que consiste en una letra, como prefijo, seguida de un número de cinco cifras. La letra indica la familia metálica a que pertenece la aleación. La designación UNS de estos aceros empieza con una G seguida por el número AISI/SAE; el quinto dígito es un cero. La Tabla 12.2b contiene las características mecánicas y las aplicaciones típicas de estos aceros, después de templados y revenidos.

Tabla 12.2b Aplicaciones típicas e intervalo de propiedades mecánicas de aceros al carbono y templados en aceite y revenidos

Número AISI	*Número UNS*	*Intervalo de propiedades mecánicas*			*Aplicaciones típicas*
		Resistencia a la tracción [psi × 10^3(MPa)]	*Límite elástico* [psi × 10^3(MPa)]	*Ductilidad* (%El en 2pulg.)	
Aceros al carbono					
1040	G10400	88–113 (605–780)	62–85 (430–585)	33–19	Cigueñales, pernos
1080[a]	G10800	116–190 (800–1310)	70–142 (480–980)	24–13	Cinceles, martillos
1095[a]	G10950	110–186 (760–1280)	74–120 (510–830)	26–10	Cuchillos, hojas de sierra
Aceros aleados					
4063	G40630	114–345 (786–2380)	103–257 (710–1770)	24–4	Muelles, herramientas
4340	G43400	142–284 (980–1960)	130–228 (895–1570)	21–11	Casquillos, tubos para aviación
6150	G61500	118–315 (815–2170)	108–270 (745–1860)	22–7	Ejes, pistones, engranajes

[a] Aceros altos en carbono

Tabla 12.3 Designaciones, composiciones y aplicaciones de seis aceros de herramientas

Número AISI	*Número UNS*	Composición (% en peso)[a]						*Aplicaciones típicas*
		C	*W*	*Mo*	*Cr*	*V*	*Otros*	
W1	T72301	0,6-1,4	.					Herramientas de herrería y carpintería
S1	T41901	0,5	2,50		1,50			Cortatubos, brocas para cemento
O1	T31501	0,90	0,50		0,50		1,00Mn	Hojas de corte, herramientas cortantes
A1	T30102	1,0						Troqueles, matrices de estampado
D2	T30402	1,50		1,00	5,00			Cuchillería, matrices de estiramiento
M1	T11301	0,85	1,50	1,00	12,00	1,00		Brocas, sierras, herramientas de torno y de acepillar
				8,50	4,00	1,00		

[a] Composición de los diferentes aceros

Fuente: *Metal Progress 1982 Materials ands Processing Databook*, Copyright © 1982 American Society for Metals.

12.5.3 Aceros altos en carbono

Los aceros altos en carbono normalmente contienen entre 0,60 y 1,4% C y son más duros, resistentes y aún menos dúctiles que los otros aceros al carbono. Casi siempre se utilizan en la condición templada y revenida, en la cual son especialmente resistentes al desgaste y capaces de adquirir la forma de herramienta de corte. Las herramientas y las matrices se fabrican con aceros aleados altos en carbono que contienen, generalmente, cromo, vanadio, tungsteno y molibdeno. Estos elementos de aleación se combinan con el carbono para formar carburos muy duros y resistentes al desgaste: por ejemplo, $Cr_{23}C_6$, V_4C_3 y WC. En la Tabla 12.3 están listados algunos aceros de herramienta y sus composiciones. Estos aceros se utilizan como herramientas de corte y matrices para hechurar materiales, así como cuchillos, navajas, hojas de sierra, muelles e hilos de alta resistencia.

Tabla 12.4 Designaciones, composiciones, propiedades mecánicas y aplicaciones típicas para los aceros inoxidables ferríticos, austeníticos, martensíticos y endurecidos por precipitación

Número AISI	*Número UNS*	*C*	*Composición (% en peso)*[a] *Cr*	*Ni*	*Otros*	*Condiciones*[b]	*Propiedades mecánicas* *Resistencia a la tracción* [psi × 10^3 (MPa)]	*Límite elástico* [psi × 10^3 (MPa)]	*Ductilidad* (% EL en 2 pulg.)	*Aplicaciones más corrientes*
Ferrítico										
409	S40900	0,08	11		1,0 Mn, 0,75 Ti	Recocido	65(448)	35(240)	25	Tubos de escape
446	S44600	0,20	25		1,5 Mn	Recocido	80(552)	50(345)	20	Válvulas (alta temperatura), moldes para vidrio
Austenítico										
304	S30400	0,08	19	9	2,0 Mn	Recocido	85(586)	35(240)	55	Industria alimentaria
316L	S31603	0,03	17	12	2,0 Mn, 2,5 Mo	Recocido	80(552)	35(240)	50	Estructuras soldadas
Martensítico										
410	S41000	0,15	12,5		1,0 Mn	Recocido	70(483)	40(275)	30	Cañones de rifles
						Q y T				
440A	S44002	0,70	17		1,0 Mn, 0,75 Mo	Recocido	140(965)	100(690)	23	Cuchilleria, instrumental quirúrgico
						Q y T	105(724)	60(414)	20	
							260(1790)	240(1655)	5	
Precipitación										
17-7PH	S17700	0,09	17	7	1,0 Mn, 1,0 Al	Solución tratada	130(897)	40(275)	35	Cuchillos, muelles
						Precipitación	215(1480)	195(1345)	9	

[a] La composición se completa con hierro.
[b] Q y T significan templado y revenido.
Fuente: Adaptada de *Metal Progress 1982 Materials and processing Databook*. Copyright © 1982 American Society for Metals.

12.5.4 Aceros inoxidables

Los aceros inoxidables resisten la corrosión (herrumbre) en muchos ambientes, especialmente en la atmósfera. El cromo es el principal elemento de aleación, en una concentración mínima del 11%. La resistencia a la corrosión mejora con adiciones de níquel y molibdeno. Las adiciones de los elementos de aleación en concentraciones significativas producen dramáticas alteraciones en el diagrama de fases hierro-carburo de hierro (Figura 9.20).

Los aceros inoxidables se clasifican en función de la microestructura constituyente: martensítica, ferrítica o austenítica. En la Tabla 12.4 figuran las composiciones químicas, las propiedades mecánicas y las aplicaciones de cuatro clases de aceros inoxidables. La amplia gama de propiedades mecánicas combinadas con la excelente resistencia a la corrosión hacen que este tipo de acero sea muy versátil.

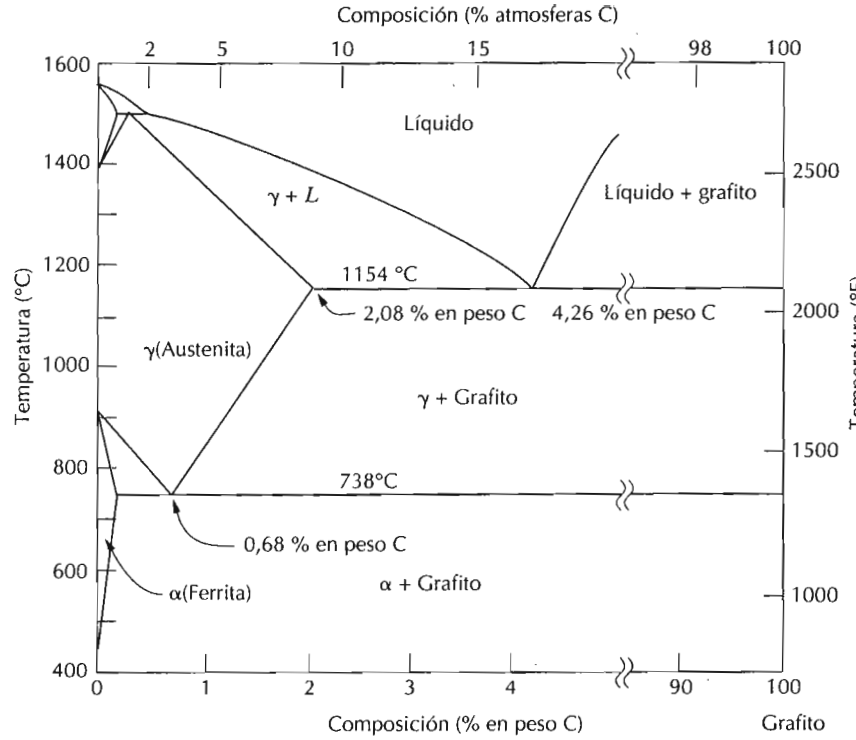


Figura 12.4 El verdadero diagrama de fases hierro-carbono con grafito en lugar de la cementita como fase estable. (Adaptado de *Metal Progess 1982 Materials and Processing Databook* Copyright © 1982. American Society for Metals).

El tratamiento térmico de los aceros martensíticos genera martensita como principal constituyente. En los aceros inoxidables austeníticos, la austenita (fase γ) permanece estable a temperatura ambiente. Los aceros inoxidables ferríticos están constituidos por la fase ferrita α (BCC). Los aceros inoxidables austeníticos y ferríticos endurecen por acritud, ya que no son susceptibles al temple. Los aceros inoxidables son los más resistentes a la corrosión debido al elevado contenido en cromo y a las adiciones de níquel y, por este motivo, también son los más utilizados. Los aceros inoxidables martensíticos y ferríticos tienen comportamiento magnético y los inoxidables austeníticos no.

Algunos aceros inoxidables se utilizan en ambientes rigurosos a elevadas temperaturas debido a su resistencia a la oxidación y a la integridad mecánica en estas condiciones; en atmósferas oxidantes hasta 1000°C. Las turbinas de gas, generadores de vapor, hornos de tratamiento térmico, aviones, misiles y generadores de energía nuclear están construidos con estos aceros inoxidables. La Tabla 12.4 también incluye aceros inoxidables de muy alta resistencia mecánica y a la corrosión (17.7 PH): endurecidos por precipitación mediante tratamiento térmico (Sección 11.7).

12.6 FUNDICIÓN

Genéricamente, las **fundiciones** se clasifican como aleaciones férreas con un contenido en carbono superior al 2,1%; sin embargo, en la práctica, la mayoría de las fundiciones contienen entre 3 y 4,5% C y otros elementos de adi-

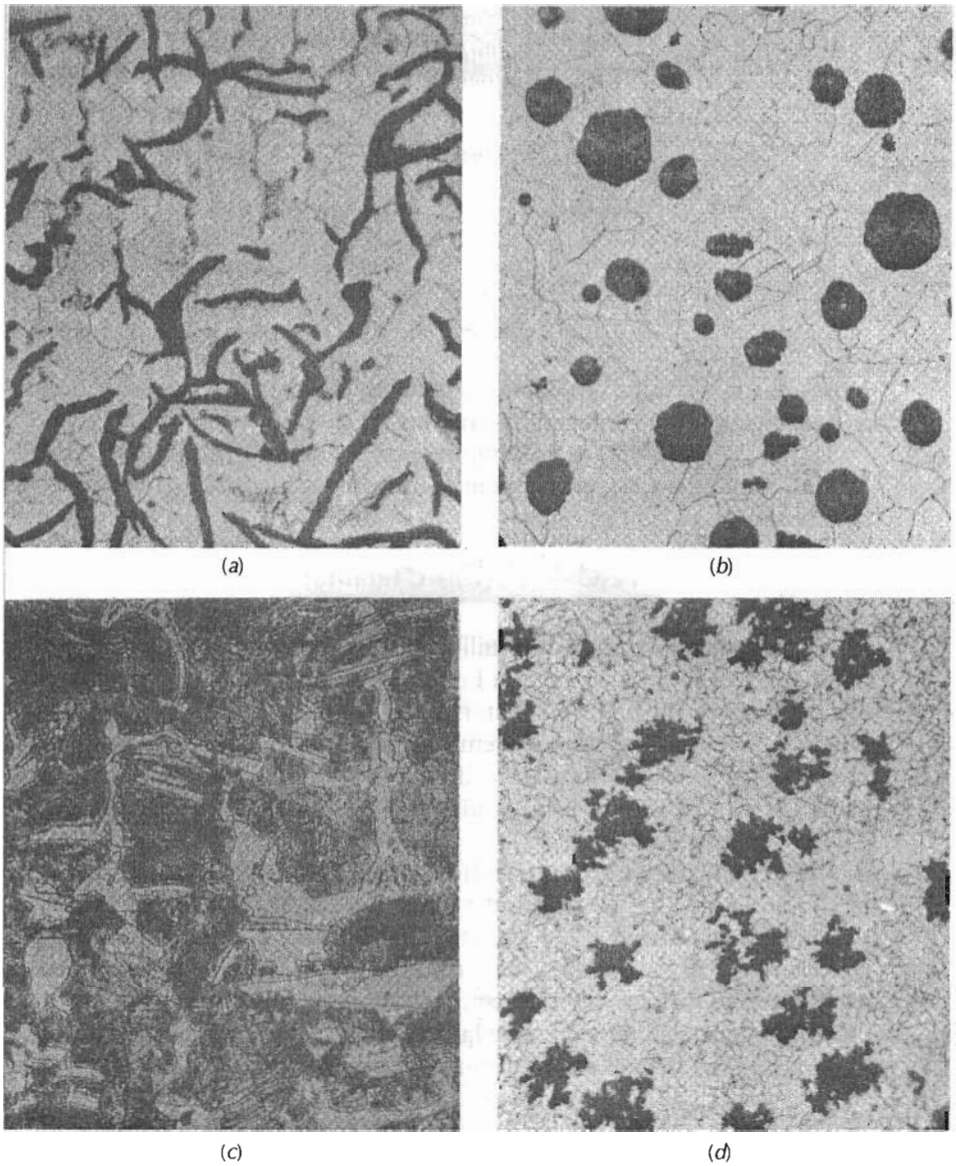


Figura 12.5 Fotomicrografías ópticas de varias fundiciones. *(a)* Fundición gris: las escamas de grafito oscuras están embebidas en una matriz ferrítica α. x 500. (Cortesía de C.H. Brady, National Bureau of Standards, Washington, D.C.). *(b)* Fundición dúctil (esferoidal): los esferoides oscuros de grafito están embebidos en una matriz ferrítica α. x 200. (Cortesía de C. H. Brady y L.C. Smith, National Boureau of Standards, Washington, D.C.) *(c)* Fundición blanca: las regiones claras de cementita están rodeadas por perlita, estructura laminar de ferrita y cementita. x 400. (Cortesía de Amcast Industrial Corporation.) *(d)* Fundición maleable: grafito oscuro en forma de rosetas (desposición del carbono) rodeadas de una matriz ferrítica α. x 150. (Reproducido con autorización de Iron Casting Society, Des Plaines, Il.)

ción. La observación del diagrama de fases hierro-carburo de hierro (Figura 9.20) revela que las aleaciones comprendidas en este tramo de composiciones funden a temperaturas incluidas entre 1150 y 1300°C, considerablemente más bajas que los aceros. Por este motivo las fundiciones funden y se

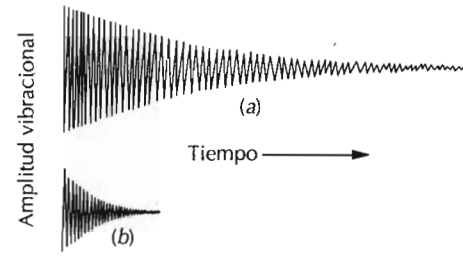


Figura 12.6 Comparación de las capacidades relativas de amortiguamiento vibracional de (*a*) acero y (*b*) fundición gris. (De *Metals Engineering Quarterly*, febrero 1961. Copyright 1961. American Society for Metals).

moldean con facilidad. Además, algunas fundiciones son frágiles y el moldeo es la técnica de conformación más conveniente.

La cementita (FeC_3) es un compuesto metaestable y, en algunas circunstancias, se disocia a dos componentes en ferrita α y grafito, de acuerdo con la reacción

$$Fe_3C \rightarrow 3Fe\ (\alpha) + C\ (\text{grafito}) \tag{12.1}$$

El verdadero diagrama de equilibrio hierro-carbono no es el representado en la Figura 9.20, sino el de la Figura 12.4. Ambos diagramas son prácticamente idénticos en la región rica en hierro (p.ej., las temperaturas eutéctica y eutectoide para el sistema Fe–Fe_3C son 1148 y 727°C, respectivamente en lugar de los 1154 y 738°C del sistema Fe–C. La Figura 12.4 también abarca la región del 100% C, donde el grafito sustituye a la cementita de 6,7% C (Figura 9.20).

La tendencia a la grafitización (formación de grafito) se regula mediante la composición y la velocidad de enfriamiento. La presencia de silicio, en porcentajes superiores al 1%, facilitan la grafitización, al igual que la velocidad más lenta de enfriamiento durante la solidificación. En la mayoría de las fundiciones el carbono aparece como grafito y la microestructura y las propiedades mecánicas dependen de la composición y del tratamiento térmico. Los tipos más comunes de fundiciones son: gris, esferoidal, blanca y maleable.

12.6.1 Fundición gris

Los contenidos de carbono y de silicio de la **fundición gris** varían entre 2,5 a 4,0 y 1,0 a 3,0%, respectivamente. En la mayoría de las fundiciones grises el grafito aparece como escamas o láminas, dentro de una matriz de ferrita α o de perlita; la microestructura de una fundición gris típica se reproduce en la Figura 12.5*a* y en la página 359. El nombre fundición gris procede del color de la superficie fracturada, el cual se debe a la presencia de estas escamas.

Mecánicamente las fundiciones grises son, a consecuencia de su microestructura, comparativamente frágiles y poco resistentes a la tracción; pues las láminas de grafito actúan como puntos de concentración de tensiones al aplicar un esfuerzo de tracción exterior. La resistencia y la ductilidad a los esfuerzos de compresión son muy superiores. En la Tabla 12.5 se han listado las composiciones y las propiedades mecánicas de las fundiciones grises más comunes. Las fundiciones grises presentan algunas propiedades muy características y útiles, como por ejemplo la efectividad en el amortiguamiento de

Tabla 12.5 Designación, propiedades mecánicas mínimas, composiciones aproximadas y aplicaciones típicas de varias fundiciones grises, dúctiles y maleables.

Grado	Número UNS	Composición (% en peso)[a]			Estructura de la matriz	Propiedades mecánicas			Aplicaciones más corrientes
		C	Si	Otros		Resistencia a la tracción [psi × 10^3 (MPa)]	Límite elástico [psi × 10^3 (MPa)]	Ductilidad (% *EL* en 2 pulg.)	
Fundición gris									
SAE G2500	F10005	3,3	2,2	0,7Mn	Perlita + ferrita	25(173)	—	—	Bloque de motores, tambores de freno
SAE G4000	F10008	3,2	2,0	0,8Mn	Perlita + ferrita	40(276)	—	—	Cilindros y pistones de motores
Fundición dúctil (esferoidal)									
ASTM A536 60-40-18	F32800	3,5-3,8	2,0-2,8	0,05Mg <0,20Ni <0,10Mo	Ferrita	60(144)	40(276)	18	Válvulas y cuerpos de bombas
100-70-03	F34800				Perlita	100(690)	70(483)	3	Engranajes de alta resistencia
120-90-02	F36200				Martensita templada	120(828)	90(621)	2	Engranajes y rodillos
Fundición maleable									
32510	F22200	2,3-2,7	1,0-1,75	<0,55Mn	Ferrita	50(345)	32(224)	10	Aplicaciones generales de ingeniería a temperaturas ambiente y elevadas
45006		2,4-2,7	1,25-1,55	<0,55Mn	Ferrita + perlita	65(448)	45(310)	6	

[a] La composición se completa con hierro

Fuente: Adaptado de *Metals Handbook: Properties and Selection: Irons and Steels*, Vol. I, 9th edition, B. Bardes, Editor, American Society for Metals, 1978.

la energía vibracional, que se representa y compara con la del acero en la Figura 12.6. Las bancadas para máquina y equipos que vibran se suelen construir de fundición. Además, la fundición gris tiene alta resistencia al desgaste. Por otro lado, a la temperatura de colada, tienen, elevada fluidez, lo que permite moldear piezas de formas intrincadas y también presentan poca contracción. Finalmente, la fundición gris es uno de los materiales metálicos más baratos.

Modificando la composición y/o aplicando tratamientos térmicos se obtienen microestructuras distintas de las registradas en la Figura 12.5*a*. Por ejemplo, disminuyendo el contenido en silicio o aumentando la velocidad de enfriamiento se previene la completa disociación de la austenita a grafito (Ecuación 12.1). En estas condiciones, la microestructura consiste en escamas de grafito embebidas en una matriz perlítica. La Figura 12.7 compara esquemáticamente las microestructuras de varias fundiciones grises obtenidas variando la composición y el tratamiento térmico.

12.6.2 Fundición dúctil (o esferoidal)

Adiciones de pequeñas cantidades de magnesio y/o cerio a la fundición gris en estado líquido producen diferentes microestructuras, en las que el grafito en lugar de escamas forma esferoides, que originan distintas propiedades mecánicas. De este modo resulta la **fundición dúctil o esferoidal**, cuya microestructura típica se muestra en la Figura 12.5*b*. La matriz que rodea a los esferoides de grafito es ferrita o perlita, dependiendo del tratamiento térmico (Figura 12.7); en la pieza sólo moldeada es perlita, sin embargo, un calentamiento a 700°C durante varias horas la transforma en ferrita, como se indica en esta figura. La fundición dúctil es más resistente y más dúctil que la gris de grafito laminar, como indican las propiedades mecánicas de la Ta-

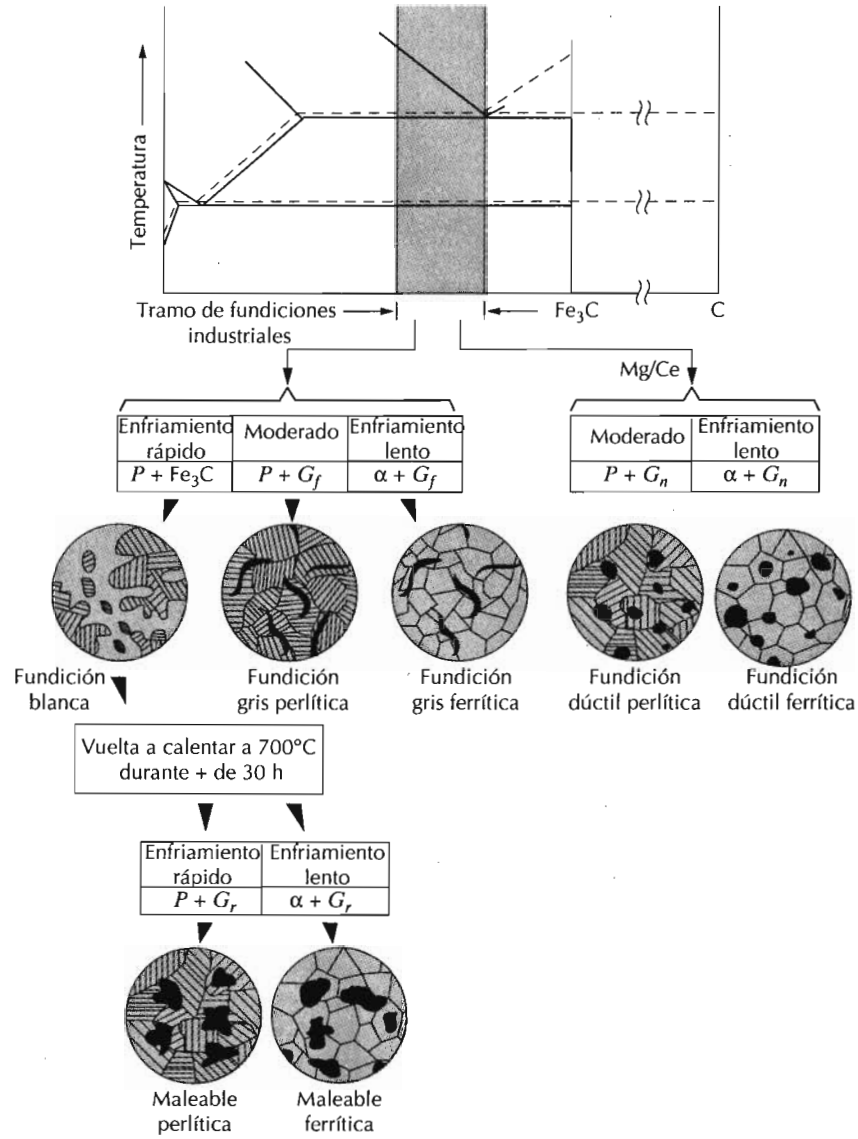


Figura 12.7 Tramo correspondiente a las composiciones de las fundiciones industriales del diagrama de fases hierro-carbono. Se muestran tambien las microestructuras que resultan de varios tratamientos térmicos. G_f, escamas de grafito; G_r, rosetas de grafito; G_n, esferoides de grafito; *P*, perlita; α, ferrita. (Adaptado de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, y J. Wulf, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 1, *Structure*, p. 195. Copyright © 1964 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con autorización de John Wiley & Sons, Inc.)

bla 12.5. La fundición dúctil tiene propiedades mecánicas parecidas a las del acero. Por ejemplo, la fundición dúctil ferrítica tiene una resistencia a la tracción comprendida entre 380 y 480 MPa y una ductilidad del 10 al 20%. Este material se utiliza para fabricar válvulas, cuerpos de bombas, cigüeñales, pistones y otros componentes del automóvil y de maquinaria.

12.6.3 Fundición blanca y fundición maleable

En las fundiciones bajas en carbono (que contenga menos del 1,0% Si) a elevadas velocidades de enfriamiento, la mayoría del carbono aparece como cementita en lugar de grafito, como indica la Figura 12.7. La superficie de la rotura de esta aleación tiene una tonalidad blanca y se denomina **fundición blanca**. En la Figura 12.5*c* se reproduce una fotomicrografía de la microestructura de la fundición blanca. Las secciones gruesas pueden tener una sola capa superficial de fundición blanca que se ha "enfriado" durante el moldeo; en el interior, donde la velocidad de enfriamiento es más lenta, se forma fundición gris. A consecuencia de la gran cantidad de fase cementita, la fundición blanca es extremadamente dura y muy frágil, hasta el punto de ser inmecanizable. Su aplicación se limita a componentes de gran dureza y resistencia al desgaste y sin ductilidad, como por ejemplo los cilindros de los trenes de laminación. Generalmente la fundición blanca se obtiene como producto de partida para fabricar **fundición maleable**.

Calentando la fundición blanca a temperaturas comprendidas entre 800 y 900°C durante períodos prolongados de tiempo en atmósfera neutra (para prevenir la oxidación), la cementita se descompone y forma grafito en forma de racimos o rosetas dentro de una matriz ferrítica o perlítica. La estructura de la matriz depende de la velocidad de enfriamiento, como indica la Figura 12.7. La Figura 12.5*d* reproduce una fotomicrografía de la fundición maleable: la microestructura es similar a la de la fundición esferoidal (Figura 12.5*b*) y origina resistencia relativamente alta y apreciable ductilidad o maleabilidad. En la Tabla 12.5 se han listado algunas características mecánicas típicas. Sus aplicaciones más representativas son tubos de dirección, engranajes de transmisión y cajas de diferencial para la industria automovilística, rebordes, muelles tabulares y partes de válvulas para ferrocarriles, marina y otros servicios.

ALEACIONES NO FÉRREAS

El acero y otras aleaciones férreas se consumen en cantidades excesivamente grandes debido a la diversidad de propiedades mecánicas, a la facilidad de fabricación y a la economía de producción. Sin embargo, los principales inconvenientes son: (1) densidad relativamente elevada, (2) conductividad eléctrica comparativamente baja y (3) susceptibilidad a la corrosión en medios muy comunes. Por este motivo, para muchas aplicaciones es corriente utilizar otros metales con una combinación más apropiada de propiedades. Las aleaciones se clasifican según el componente mayoritario o según las características específicas del grupo de aleaciones. En este capítulo se discuten los siguientes metales y aleaciones: aleaciones de cobre, aluminio, magnesio y titanio, metales refractarios, superaleaciones, metales nobles y aleaciones que incluyen níquel, plomo, estaño y zinc como metales base.

En ocasiones se distinguen las aleaciones moldeadas y las aleaciones hechuradas. Las aleaciones frágiles no se deforman suficientemente y sólo se conforman por moldeo: se clasifican como *aleaciones moldeadas*. En cambio, las que soportan las deformaciones plásticas se denominan **aleaciones hechuradas**.

También se suele especificar el tratamiento térmico aplicable a la aleación mencionada. Las aleaciones designadas "tratables térmicamente" mejoran la resistencia mecánica por endurecimiento por precipitación o por transformación martensítica, que implican de tratamientos térmicos específicos.

12.7 COBRE Y SUS ALEACIONES

El cobre y las aleaciones basadas en el cobre poseen combinaciones de propiedades físicas convenientes y se utilizan en gran variedad de aplicaciones desde la antigüedad. El cobre sin alear es tan blando y dúctil que es difícil mecanizar y tiene una capacidad casi ilimitada de ser trabajado en frío. Además, resiste muy bien la corrosión en la mayoría de los medios, incluidos la atmósfera, el agua de mar y algunas industrias químicas. Las resistencias mecánica y a la corrosión del cobre mejoran por aleación. La mayoría de las aleaciones de cobre no endurecen por tratamiento térmico y, por este motivo, esta propiedad mecánica se mejoran mediante acritud y formación de disoluciones sólidas.

La aleación de cobre más común es el **latón**, donde el zinc actúa de soluto como principal elemento de aleación. Observando el diagrama de fases cobre-zinc (Figura 9.15), la fase α es estable a concentraciones de un ~ 35% Zn. Esta fase tiene estructura cristalina FCC y los latones α son relativamente blandos, dúctiles y fáciles de hechurar en frío. Los latones con mayor concentración de zinc contienen las fases α y β' a temperatura ambiente. La fase β' posee una estructura cristalina BCC ordenada y es más dura y resistente que la fase α; por consiguiente las aleaciones $\alpha + \beta'$ se suelen hechurar en caliente.

El latón naval, el latón de cartuchería, el metal Muntz y el metal dorado son algunos de los latones más comunes de color amarillo. En la Tabla 12.6 se dan las composiciones, propiedades y principales usos de estos latones: bisutería, municiones, radiadores de automóvil, instrumentos musicales y monedas.

Los **bronces** son aleaciones de cobre con estaño, aluminio, silicio y níquel. Estas aleaciones son más resistentes que los latones y tienen gran resistencia a la corrosión. La Tabla 12.6 contiene varias aleaciones de bronce, su composición, propiedades y aplicaciones. Generalmente se aplican cuando se requiere elevada resistencia a la corrosión y buena resistencia a la tracción.

Los cobres al berilo constituyen una generación reciente de aleaciones de cobre de alta resistencia. Se moldean y se hechuran en caliente y en frío y poseen una notable combinación de propiedades: resistencia a la tracción (1400 MPa), excelentes propiedades eléctricas y resistencias a la corrosión y al desgaste en presencia de lubricantes. La elevada resistencia se consigue por el tratamiento térmico de endurecimiento por precipitación. Se trata de aleaciones caras, ya que contienen entre 1,0 y 2,5% Be. Aplicaciones típicas son

Tabla 12.6 Composiciones, propiedades mecánicas y aplicaciones típicas de ocho aleaciones de cobre

Nombre de la aleación	*Número UNS*	*Composición (% en peso)*				*Condición*	*Propiedades mecánicas*			*Aplicaciones más corrientes*
		Cu	*Zn*	*Sn*	*Otros*		*Resistencia a la tracción* [psi × 10^3 (*MPA*)]	*Límite elástico* [psi × 10^3 (*MPA*)]	*Ductilidad* (% EL en 2 pulg.)	
Aleaciones hechuradas										
Cobre refinado electrolítico	C11000	99,9			0,04O	Recocido	32(220)	10(69)	55	Material para techos, remaches, radiadores
Cobre al berilo	C17200	97,9			1,9Be, 0,2Co	Recocido	68(470)	25(172)	48	
						Endurecimiento por precipitación	165(1140)	145(1000)	7	Muelles, diafragmas
Latón de cartuchería	C26000	70	30			Recocido	44(303)	11(76)	66	Componentes de munición
Bronce fosforoso, 5 % A	C51000	95		5	Trazas de P	Recocido	47(324)	19(131)	64	Fuelles, varillas para soldar
Cobre al níquel, 30%	C71500	70			30Ni	Recocido	54(372)	20(138)	45	Tuberías para agua salada
Aleaciones moldeadas										
Latón ordinario con plomo	C85400	67	29	1	3Pb	Moldeada	34(234)	12(83)	35	Elementos de contacto eléctrico, sujeción y contacto de pilas
Bronce estañado	C90500	88	2	10	4Fe,	Moldeada	45(310)	22(152)	25	Cojinetes, forros metálicos
Bronce al aluminio	C95400	85			11Al	Moldeada	85(586)	35(241)	18	Engranajes, asiento de válvulas

Fuente: *Metals Progress 1980 Databook.* Copyright © 1980 American Society for Metals.

cojinetes para turbinas de turborreactores, muelles e instrumentos quirúrgicos y dentales. La aleación C17200 está incluida en la Tabla 12.6.

12.8 ALUMINIO Y SUS ALEACIONES

El aluminio y sus aleaciones se caracterizan por la relativamente baja densidad (2,7 g/cm^3 comparada con 7,9 g/cm^3 del acero), elevadas conductividades eléctrica y térmica y resistencia a la corrosión en algunos medios, incluyendo el atmosférico. Muchas de estas aleaciones se hechuran con facilidad debido a la elevada ductilidad; esto es evidente en el aluminio puro, que se puede convertir en papel y enrollar. El aluminio tiene estructura cúbica centrada en las caras y es dúctil incluso a temperatura ambiente. La principal limitación del aluminio es la baja temperatura de fusión (660°C), que restringe su campo de aplicación.

La resistencia mecánica del aluminio se logra por acritud y por aleación; sin embargo, ambos procesos disminuyen la resistencia a la corrosión. Los principales elementos de aleación cobre, magnesio, silicio, manganeso y zinc. Las aleaciones no tratables térmicamente (capaces de endurecer por precipitación) como consecuencia de la aleación.

Las aleaciones de aluminio se suelen clasificar en moldeables y en hechurables. Las composiciones de ambos tipos se designan mediante cuatro dígitos que indican los solutos principales y, en algunos casos, el nivel de pureza. En las aleaciones moldeadas se intercala un punto decimal entre las dos últimas cifras. Después de estas cifras hay un espacio y la **designación de la disposición**: una letra y posiblemente un número de una a tres cifras, que indica el tratamiento mecánico y/o térmico aplicado a la aleación. Por ejemplo, F, H y O representan la condición conformado, con acritud y recocido, respectivamente; T3 significa que la aleación ha experimentado un tratamiento térmico de disolución, se ha hechurado en frío y luego se ha envejecido a temperatura ambiente (endurecimiento por envejecimiento). El tratamiento térmico de solubilización seguido de un envejecimiento artificial se indica mediante T6. La Tabla 12.7 contiene composiciones, propiedades y aplicaciones de varias aleaciones de aluminio hechuradas y moldeadas. Algunas de las aplicaciones más comunes de las aleaciones de aluminio son: partes estructurales de los aviones, latas para bebidas refrescantes, partes de las carrocerías de autobuses y de los automóviles (culatas, pistones y colectores de escape).

Actualmente se presta mucha atención a las aleaciones de aluminio y de otros metales de baja densidad (p.ej., Mg y Ti) como materiales utilizados en los transportes, debido al efecto de ahorro de combustible. Una importante característica de estos materiales es la **resistencia específica**, cuantificada como la relación entre resistencia a la tracción y densidad. Aunque una aleación de estos metales tenga una resistencia a la tracción inferior a la de un material más denso, (p.ej., acero), para un peso determinado puede aguantar una carga mucho mayor.

12.9 MAGNESIO Y SUS ALEACIONES

Quizá la característica más extraordinaria del magnesio es su densidad, 1,7 g/cm^3, la menor de los metales estructurales; por lo tanto, las aleaciones

Tabla 12.7 Composiciones, propiedades mecánicas y aplicaciones típicas de ocho aleaciones de aluminio comunes

Número de la Aluminum Association	*Número UNS*	*Composición (% en peso)*[a]				*Condición*	*Propiedades mecánicas*			*Aplicaciones típicas*
		Cu	*Mg*	*Mn*	*Otros*		*Resistencia a la tracción* [psi × 10^3 (*MPa*)]	*Límite elástico* [psi × 10^3 (*MPa*)]	*Ductilidad* (% EL en 2 pulg.)	
Aleaciones hechurables no tratables térmicamente										
1100	A91100	0,12				Recocido	13 (90)	5 (34)	35	Planchistería
3003	A93003	0,12		1,2		Recocido	16 (110)	6 (42)	30	Utensilios cocina
5052	A95052		2,5		0,25 Cr	Recocido	28 (195)	13 (90)	25	Partes de autocares y camiones
Aleaciones hechurables tratables térmicamente										
2014	A92014	4,4	0,5	0,8	0,8Si	Tratamiento térmico	70 (485)	60 (415)	13	Estructuras generales
6061	A96061	0,3	1,0		0,6Si, 0,2Cr	Tratamiento térmico	45 (310)	40 (275)	12	Camiones, torres, muebles
7075	A97075	1,6	2,5		5,6Zn, 0,23Cr	Tratamiento térmico	83 (580)	73 (505)	11	Partes estructurales de aviones
Aleaciones moldeables tratables térmicamente										
295,0	A02950	4,5			1,1Si	Tratamiento térmico	36 (250)	24 (165)	5	Cárter de motores, ruedas de avión
356,0	A03560		0,3		7,0Si	Tratamiento térmico	33 (230)	24 (165)	4	Bloques de cilindros enfriados por agua

[a] La composicion se completa con aluminio

Fuente: Adaptada de *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals,* Vol. 2, 9th edition, H. Baker, Managing Editor, American Society for Metals, 1979.

se utilizan por su bajo peso (p.ej., componentes de aviones). El magnesio tiene una estructura cristalina HC, relativamente blanda y con pequeño módulo elástico: 45×10^3 MPa. A temperatura ambiente el magnesio y sus aleaciones se deforman con dificultad; en efecto, sin recocido sólo se puede aplicar un leve hechurado. Por consiguiente, la conformación se realiza por moldeo o por hechurado a temperaturas comprendidas entre 200 y 350 °C. El magnesio, al igual que el aluminio, tiene una temperatura de fusión baja (651°C). Químicamente, las aleaciones de magnesio son relativamente inestables y especialmente susceptibles a la corrosión marina y razonablemente resistentes en condiciones atmosféricas. El polvo de magnesio quema fácilmente al calentarlo al aire; por este motivo se debe manipular con cuidado en este estado.

Las aleaciones de magnesio también se clasifican en moldeables y hechurables y algunas son tratables térmicamente. Aluminio, zinc, manganeso y algunas tierras raras son los principales elementos de aleación. La designación composición-disposición utiliza un esquema parecido al de las aleaciones de aluminio. La Tabla 12.8 lista varias de las aleaciones más comunes del magnesio, su composición, sus propiedades y sus aplicaciones. Estas aleaciones se usan para fabricar aviones, misiles, maletas y ruedas de automóviles.

12.10 TITANIO Y SUS ALEACIONES

El titanio y sus aleaciones constituyen materiales de ingeniería relativamente nuevos que poseen una extraordinaria combinación de propiedades. El metal puro tiene baja densidad (4,5 g/cm^3), elevada temperatura de fusión (1668°C) y un módulo elástico de 107×10^3 MPa. Las aleaciones de titanio son extremadamente resistentes; a temperatura ambiente alcanzan hasta 1400 MPa con una notable resistencia específica. Además, estas aleaciones son muy dúctiles y fácilmente forjables y mecanizables.

La principal limitación del titanio es la reactividad química a elevada temperatura con otros materiales. Debido a esta propiedad, ha sido necesario desarrollar técnicas no convencionales de afino, fusión y moldeo para obtener aleaciones de titanio. A pesar de la reactividad a elevada temperatura, la resistencia a la corrosión de las aleaciones de titanio a temperatura ambiente es extraordinariamente elevada; suelen ser inmunes a ambientes atmosférico, marino y a gran variedad de industriales. La Tabla 12.9 presenta varias aleaciones de titanio con sus típicas propiedades y aplicaciones. Se utilizan extensamente en estructuras de aviones, vehículos espaciales y en industrias petrolíferas y químicas.

12.11 METALES REFRACTARIOS

Los metales con temperaturas de fusión extremadamente elevadas se clasifican como metales refractarios. En este grupo se incluyen el niobio (Nb), el molibdeno (Mo), el tungsteno (W) y el tántalo (Ta). El tramo de temperaturas de fusión va desde 2468°C para el niobio a 3410°C para el tungsteno, la temperatura mayor de fusión de un metal. Los enlaces interatómicos de estos metales son extraordinariamente fuertes, lo que se traduce en las temperaturas de fusión, en el gran módulo elástico y en elevados valores de dureza y de resistencia, a temperaturas ambiente y elevada. La aplicación de

Tabla 12.8 Composiciones, propiedades mecánicas y aplicaciones típicas de seis aleaciones de magnesio comunes

Número ASTM	*Número UNS*	*Composición (% en peso)*[a]				*Condición*	*Propiedades mecánicas*			*Aplicaciones más corrientes*
		Al	*Mn*	*Zn*	*Otros*		*Resistencia a la tracción* [psi × 10^3 (*MPa*)]	*Límite elástico* [psi × 10^3 (*MPa*)]	*Ductilidad* (% EL en 2 pulg.)	
Aleaciones hechurables										
AZ80A	M11800	8,5	0,12	0,5		Extrusión	49(340)	36(250)	11	Piezas extrusionadas sometidas a grandes esfuerzos
HM31A	M13312		1,20		3,0Th	Envejecimiento artificial	37(255)	26(179)	4	Partes de misiles y aviones a temperaturas de 425°C
ZK60A	M16600			5,5	0,45Zr	Envejecimiento artificial	51(350)	41(285)	11	Piezas forjadas de máxima resistencia para aviones
Aleaciones moldeables										
AZ92A	M11920	9,0	0,10	2,0		Moldeo	25(170)	14(97)	2	Piezas fundidas no porosas a la presión
EZ33A	M12330			2,6	3,2 Tierras raras 0,7 Zr	Envejecimiento artificial	23(160)	16(110)	3	Piezas fundidas no porosas a la presión para ser usadas entre 175 y 250°C
AZ91A	M11910	9,0	0,13	0,7		Moldeo	33(230)	24(165)	3	Partes de automóbiles, cortadoras de césped, maletas

[a] La composición se completa con magnesio.

Fuente: Adaptada de *Metals Handbok: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9th edition, H. Baker, Managing Editor, American Society for Metals, 1979.

estos metales es variada. El tántalo y el molibdeno se alean en los aceros inoxidables para aumentar la resistencia a la corrosión. Las aleaciones de molibdeno se utilizan para fabricar matrices para la extrusión y partes estructurales de vehículos espaciales; los filamentos de las bombillas de incandescencia, los tubos de rayos X y los electrodos de soldadura usan aleaciones de tungsteno. El tántalo es inmune al ataque químico en prácticamente todos los ambientes en temperaturas inferiores a 150°C y frecuentemente se aplica cuando interesa un material resistente a tales condiciones de corrosión.

12.12 SUPERALEACIONES

Las superaleaciones tienen una superlativa combinación de propiedades. Son los materiales más utilizados en componentes de turbinas especiales, que deben estar expuestas a medios oxidantes, a elevada temperatura y durante períodos de tiempo razonables. En estas condiciones la integridad mecánica es crítica; en este aspecto, la densidad es muy importante, ya que el esfuerzo centrífugo disminuye al hacer girar componentes de baja densidad. Estos materiales se clasifican de acuerdo con el componente principal de la aleación, que puede ser cobalto, níquel o hierro. Otros elementos incluidos son los metales refractarios (Nb, Mo, W, Ta), cromo y titanio. Estos materiales, además de las turbinas, encuentran aplicaciones en los reactores nucleares y en equipos petroquímicos.

Tabla 12.9 Composiciones, propiedades mecánicas y aplicaciones típicas de seis aleaciones de titanio comunes

Tipo de aleación	*Número UNS*	*Composición (% en peso)*	*Condición*	*Propiedades mecánicas*			*Aplicaciones más corrientes*
				Resistencia a la tracción [psi $\times 10^3$ (*MPa*)]	*Límite elástico* [psi $\times 10^3$ (*MPa*)]	*Ductilidad* (% EL en 2 pulg.)	
Puro (comercialmente)	R50550	99,1Ti	Recocido	75(517)	65(448)	25	Industrias quimicas, náutica, partes de avión
α	R54521	5Al, 2,5Sn, el resto es Ti	Recocido	125(8612)	117(807)	16	Álabes de compresores de motores de avión
α–β	R56401	6Al, 4V, el resto es Ti	Recocido	144(993)	134(924)	14	Camisas de cohetes propulsores
β	R58010	13V, 11Cr, 3Al, el resto es Ti	Endurecimiento por precipitación	177(1220)	170(1172)	8	Pernos de alta resistencia

Fuente: Adaptada de *Metals Progress 1978 Databook*, Copyright © 1978 American Society for Metals.

12.13 METALES NOBLES

Los metales nobles o preciosos son un grupo de ocho elementos que tienen algunas características físicas comunes. Son altamente resistentes a la oxidación y a la corrosión ("nobles"), caros ("preciosos"), blandos, dúctiles y resistentes al calor. Plata, oro, platino, paladio, rodio, rutenio, iridio y osmio forman este grupo; los tres primeros son los más comunes y extensamente usados en joyería. La resistencia de la plata y del oro aumenta aleándolos con cobre, que forma una disolución sólida; la plata esterlina es una aleación plata-cobre (7,5% Cu). Aleaciones de plata y oro se utilizan como materiales de reparación dental; algunos contactos eléctricos de circuitos impresos son de oro. El platino se emplea para equipos de laboratorio químico, como catalizador (especialmente en la fabricación de gasolina) y para construir termopares destinados a la medida de temperaturas elevadas.

12.14 OTRAS ALEACIONES NO FÉRREAS

La discusión precedente abarca la mayoría de las aleaciones no férreas; sin embargo existen otras de muy variadas aplicaciones técnicas, que se exponen a continuación.

El níquel y sus aleaciones son muy resistentes a la corrosión en la mayoría de los ambientes, especialmente en medio básico (alcalino). El níquel se usa como recubrimientos para prevenir la corrosión de otros metales. El monel es una aleación base níquel que contiene, aproximadamente, 65% Ni y 28% Cu (el resto es hierro) que ofrece gran resistencia mecánica y elevada resistencia a la corrosión; utilizada en la fabricación de bombas, válvulas y otros componentes que deben estar en contacto con disoluciones ácidas o petróleo. Como ya se ha citado, el níquel es un elemento de aleación de los aceros inoxidables y uno de los componentes principales de las superaleaciones.

El plomo, el estaño y sus aleaciones se utilizan como materiales de ingeniería. Son mecánicamente blandos y plásticos, con baja temperatura de fusión, muy resistentes a la corrosión ambiental y tienen temperaturas de recristalización inferiores a la temperatura ambiental. Muchas soldaduras son aleaciones de plomo y estaño que tienen puntos de fusión bajos. Las aplicaciones del plomo y sus aleaciones comprenden protección para los rayos X, acumuladores y recubrimientos. La principal aplicación del estaño radica en la fabricación de hojalata (latas estañadas) para contener alimentos; este recubrimiento inhibe las reacciones químicas entre el acero y los alimentos.

El zinc puro también es un metal relativamente blando, con baja temperatura de fusión y con temperatura de recristalización inferior a la ambiental. Es químicamente reactivo en la mayoría de los ambientes y, por lo tanto, susceptible de corroerse. El acero galvanizado es una lámina de acero al carbono recubierta con una delgada capa de zinc; el zinc es más activo que el hierro y protege al acero (Sección 18.9). Las aplicaciones típicas del acero galvanizado son: láminas, vallas, puertas, tornillos, etc. Las aleaciones de zinc encuentran aplicación para fabricar candados, partes del automóvil y equipos de oficina.

RESUMEN

Este capítulo se inicia con una discusión de las técnicas de conformación metálica. Las operaciones de hechurado conforman una pieza metálica por deformación plástica. Si la deformación se realiza a temperaturas superiores a la temperatura de recristalización, se denomina hechurado en caliente; de lo contrario, hechurado en frío. La forja, la laminación, la extrusión y el trefilado son las cuatro técnicas de hechurado más comunes. Según las propiedades y la forma de la pieza acabada, el moldeo puede ser el proceso de fabricación más económico y recomendable; se tratan los procedimientos de moldeo en arena, en coquilla y a la cera perdida. La pulverización y la soldadura constituyen procedimientos de conformación que se pueden utilizar solos o en combinación con otros.

Desde el punto de vista de la composición, los metales y aleaciones se clasifican en férreos y no férreos. El hierro es el principal componente de las aleaciones férreas. La mayoría de los aceros contienen menos del 1,0%C y otros elementos de aleación, que los hacen en susceptibles al tratamiento térmico (y a mejorar las propiedades mecánicas) y/o más resistentes a la corrosión. Los tipos de aceros más comunes son: bajo carbono, baja aleación y alta resistencia, medio en carbono, de herramientas y acero inoxidable.

La fundición contiene mayor porcentaje de carbono, entre 3,0 y 4,5%C y otros elementos de aleación, principalmente silicio. En la mayoría de las fundiciones el carbono tiende a aparecer en forma de grafito en lugar de cementita. Los tres principales tipos de fundiciones son la gris laminar, la dúctil (esferoidal) y la maleable; estas dos últimas son dúctiles.

Todas las otras aleaciones se incluyen dentro de la categoría de no férreas, que se subdivide por el componente principal o por alguna característica diferencial del grupo. Se han discutido las composiciones, las propiedades y las aplicaciones de las aleaciones de cobre, de aluminio, de magnesio, de titanio, de níquel, de plomo, de estaño y de zinc, metales refractarios, las superaleaciones y los metales nobles.

TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES

Aceros aleados
Aceros al carbono
Aceros de alta resistencia y de baja aleación (HSLA)
Aleaciones férreas
Aleaciones hechurables
Aleaciones moldeables
Aleaciones no férreas
Bronce
Designación
Extrusión
Forja
Fundición
Fundición blanca
Fundición dúctil
Fundición gris
Fundición maleable
Hechurado en caliente
Hechurado en frío
Laminación
Latón
Pulvimetalurgía
Resistencia específica
Soldadura
Trefilado

BIBLIOGRAFÍA

BRICK, R. M., A. W. PENSE, and R. B. GORDON, *Structure and Properties of Engineering Materials*, 4th edition, McGraw-Hill Book Co., New York 1977.

DIETER, G. E., *Mechanical Metallurgy*, 3rd edition, McGraw-Hill Book Co, New York, 1986. Chapters 15–21 provide an excellent discussion of various metal-forming techniques.

FRICK, J. (Editor), *Woldman's Engineering Alloys*, 7th edition, ASM International, Materials Park, OH, 1990.

Metals Handbook, Vol. 1, *Properties and Selection: Irons, Steels, an High-Performance Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, 1990.

Metals Handbook, Vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, ASM International, Materials Park, OH, 1991.

Metals Handbook, 9th edition, Vol. 3, *Properties and Selection: Stainless Steels, Tool Materials and Special-Purpose Metals*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1980.

Metals Handbook, 9th edition, Vol. 6, *Welding, Brazing, and Soldering*, American Society for Metals, Metals park, OH, 1983.

Metals Handbook, 9th edition, Vol. 14, *Forming and Forging*, ASM International, Metals Park, OH, 1988.

Metals Handbook, 9th edition, Vol. 15, *Casting*, ASM International, Metals Park, OH, 1988.

Metals and Alloyds in the Unified Numbering System, 5th edition, Society of Automotive Engineers, and American Society for Testing and Materials, Warrendale, PA, 1989.

WALTON, C. F. and T. F. OPAR (Editors), *Iron Castings Handbook*, Iron Casting Society, Des Plains, IL, 1981.

Welding Handbook, 7th edition, American Welding Society, Miami, FL, 1976. In five volumes.

Worldwide Guide to Equivalent Irons and Steels, 2nd edition, ASM International, Materials Park, OH, 1987.

World wide Guide to Equivalent Nonferrous Metals and Alloys, 2nd edition, ASM International, Materials Park, OH, 1987.

PROBLEMAS Y CUESTIONES

12.1 Citar ventajas e inconvenientes del hechurado en caliente y del hechurado en frío.

12.2 **(a)** Citar las ventajas de la extrusión frente a la laminación. **(b)** Citar algunos inconvenientes.

12.3 Listar cuatro situaciones en las que se prefiera la técnica del moldeo.

12.4 Comparar las técnicas del moldeo en arena, en coquilla y a la cera perdida.

12.5 (a) Citar algunas ventajas de la pulvimetalurgia frente al moldeo. (b) Citar algunos inconvenientes.

12.6 ¿Cuáles son las principales diferencias entre soldadura, soldadura dura y soldadura blanda? Quizá sea conveniente consultar otras referencias.

12.7 Describir un problema que podría surgir cuando se suelda un acero y se enfría muy rápidamente.

12.8 (a) Citar cuatro tipos de aceros. (b) Describir brevemente las propiedades y aplicaciones típicas de cada uno de ellos.

12.9 (a) Citar tres razones que justifiquen la gran aplicación de las aleaciones férreas. (b) Citar tres características de las aleaciones férreas que limitan su aplicación.

12.10 Explicar brevemente por qué los aceros ferríticos y austeníticos no son tratables térmicamente.

12.11 ¿Cuál es la función de los elementos aleantes en los aceros de herramientas?

12.12 Calcular el porcentaje en volumen del grafito V_{Gr} en una fundición que contiene 2,5% en peso de C, suponiendo que todo el carbono existe como grafito. Las densidades de la ferrita y del grafito son 7,9 y 2,3 g/cm^3, respectivamente.

12.13 Explicar brevemente, en función de su microestructura, la fragilidad y la poca resistencia de la fundición gris al ensayo de tracción.

12.14 Comparar las fundiciones gris laminar y maleable con respecto a (a) composición y tratamiento térmico, (b) microestructura y (c) características mecánicas.

12.16 Comparar las fundiciones blanca y esferoidal repecto de (a) composición y tratamiento térmico, (b) microestructura, y (c) características mecánicas.

12.15 Se puede generar una fundición que consta de una matriz martensítica en la que el grafito está embebido en forma de escamas, esferoides o rosetas. Describir el tratamiento necesario para producir cada una de estas microestructuras.

12.17 ¿Se puede obtener fundición maleable en piezas de grandes dimensiones? ¿Por qué o por qué no?

12.18 ¿Cuál es la principal diferencia entre aleados hechurables y aleaciones moldeables?

12.19 ¿Cuál es la principal diferencia entre un bronce y un latón?

12.20 ¿Por qué los pernos de una aleación de aluminio 2017 se guardan en el congelador antes de utilizarse?

12.21 Explicar por qué, en algunas circunstancias, no es conveniente soldar en una estructura fabricada con una aleación de aluminio 3003.

12.22 ¿Cuál es la principal diferencia entre una aleación térmicamente tratable y no tratable?

12.23 De las siguientes aleaciones indicar cuál o cuáles son endurecibles por tratamiento térmico, por acritud o por ambos: estaño, acero 4340, aluminio 5052, cobre-berilio C17200, acero inoxidable 409, magnesio E Z33A y latón de cartuchería.

12.24 Un miembro estructural de 250 mm de longitud debe ser capaz de soportar una carga de 44 400N sin experimentar deformación plástica. Con los datos de la siguiente tabla escoger entre latón, acero y aluminio aleados para cumplir este criterio con el mínimo peso.

Aleación	*Límite elástico (MPa)*	*Densidad (g/cm^3)*
Latón	(345)	8,5
Acero	(690)	7,9
Aluminio	(275)	2,7
Titanio	(480)	4,5

12.25 Citar las principales características, limitaciones y aplicaciones de los siguientes grupos de aleaciones: aleaciones de titanio, metales refractarios, superaleaciones y metales nobles.

12.26 Discutir la conveniencia de hechurar en caliente o en frío los siguientes metales y aleaciones en base a su temperatura de fusión, resistencia a la corrosión, límite elástico y fragilidad: estaño, tungsteno, aleaciones de aluminio, aleaciones de magnesio y acero 4140.

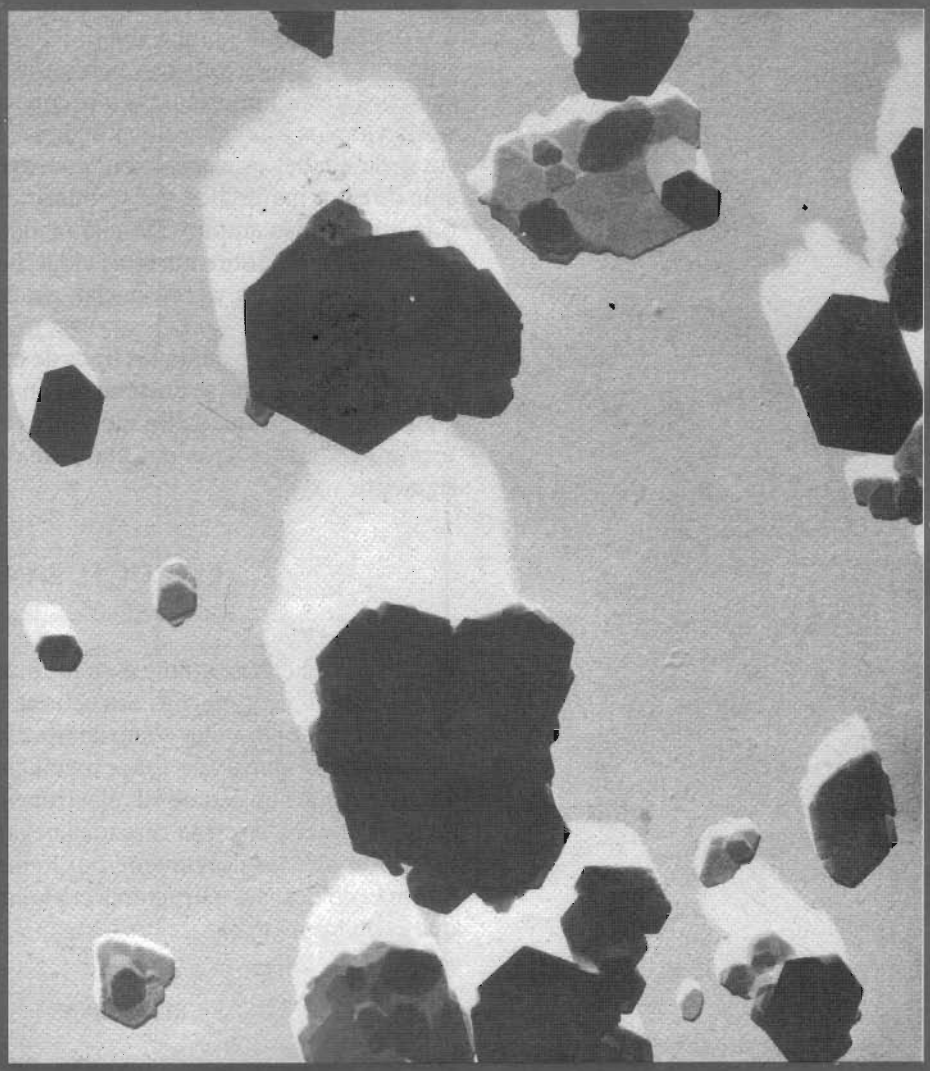
12.27 De la siguiente lista de metales y aleaciones seleccionar el más idóneo para las siguientes aplicaciones y razonar la elección.

Acero al carbono	Magnesio
Latón	Zinc
Fundición gris	Acero para herramientas
Platino	Aluminio
Acero inoxidable	Tungsteno
Aleaciones de titanio	

(a) La base de un molino.
(b) Las paredes de un generador de vapor.
(c) Avión supersónico.
(d) Broca para taladrar.
(e) Recipiente criogénico (temperatura muy baja).
(f) Aplicaciones pirotécnicas (en contacto con llamas).
(g) Elementos de hornos para altas temperaturas, en atmósfera oxidante.

13

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS CERÁMICAS



Micrográfia electrónica de cristales de caolinita. Están formados por placas hexagonales, algunas de las cuales están apiladas unas sobre otras. ×21 000. (Fotografía cortesía de Georgia Kaolin Co., Inc.)

13.1 INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos fueron tratados brevemente en el Capítulo 1, en donde se definieron como materiales inorgánicos y no metálicos. La mayoría de las cerámicas son compuestos formados por elementos metálicos y no metálicos cuyos enlaces interatómicos pueden ser de carácter totalmente iónico, o bien de carácter predominantemente iónico con algún carácter covalente. El término "cerámica" proviene de la palabra griega "*keramikos*", que significa "cosa quemada", indicando de esta manera que las propiedades deseables de estos materiales generalmente se alcanzan después de un tratamiento térmico a alta temperatura que se denomina cocción.

Hasta hace aproximadamente 40 años, los materiales más importantes de esta clase se denominaban "cerámicas tradicionales", que son aquellas para las cuales la materia prima de partida es la arcilla; los productos considerados dentro de esta familia son porcelana fina, porcelana eléctrica, ladrillos, baldosas y también vidrios y cerámicas refractarias. Más tarde, se han realizado progresos importantes en el conocimiento fundamental de estos materiales y de los fenómenos que ocurren en ellos que son los responsables de sus propiedades especiales. Por consiguiente, ha surgido una nueva generación de estos materiales, y el término "cerámica" ha sido utilizado en un sentido mucho más amplio. De una manera u otra, estos materiales tienen un profundo efecto sobre nuestras vidas; las industrias electrónica, informática, de comunicaciones, aeroespacial, así como muchas otras se basan en este tipo de materiales.

Este capítulo presenta los tipos de estructura cristalina y los defectos atómicos puntuales que se encuentran en estos materiales cerámicos y también algunas de sus propiedades mecánicas características. Las aplicaciones y las técnicas de elaboración de esta clase de materiales se tratan en el capítulo siguiente.

ESTRUCTURAS CERÁMICAS

Puesto que el enlace atómico en los materiales cerámicos es parcialmente o totalmente iónico, muchas estructuras cristalinas de los materiales cerámicos pueden ser pensadas como compuestas de iones eléctricamente cargados en lugar de átomos. Los iones metálicos, **cationes**, están cargados positivamente, ya que han cedido sus electrones de valencia a los iones no metálicos, **aniones**, los cuales están cargados negativamente. Puesto que las cerámicas están compuestas usualmente por lo menos por dos elementos y a menudo por más de dos, sus estructuras cristalinas son generalmente más complejas que la de los metales.

13.2 ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Hay dos características de los iones que componen los materiales cerámicos cristalinos que determinan la estructura cristalina: el valor de la carga eléctrica de los iones componentes, y los tamaños relativos de los cationes y aniones. Con respecto a la primera característica, el cristal debe ser eléctricamente neutro; o sea, todas las cargas positivas de los cationes deben ser equilibradas por un número igual de cargas negativas de los aniones. La fór-

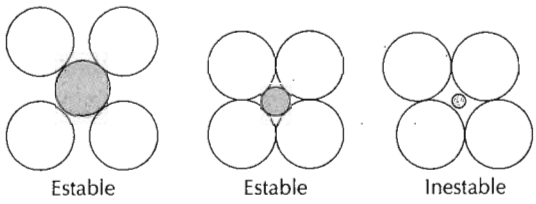


Figura 13.1 Configuraciones estables e inestables de la coordinación entre aniones y cationes.

Tabla 13.1 Números y geometrías de coordinación para varios cocientes entre los radios del catión y el anión (r_C/r_A)

Número de coordinación	*Cociente entre los radios del catión y del anión*	*Geometría de coordinación*
2	< 0,155	
3	0,155 – 0,225	
4	0,225 – 0,414	
6	0,414 – 0,732	
8	0,732 – 1,0	

Fuente: W. D. Kingery, H. K. Bowen, y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.

Tabla 13.2 Radios iónicos para varios cationes y aniones (para un número de coordinación igual a 6)

Catión	*Radio iónico*	*Anión*	*Radio iónico*
Al^{3+}	0,053	Br^-	0,196
Ba^{2+}	0,136	Cl^-	0,181
Ca^{2+}	0,100	F^-	0,133
Cs^+	0,170	I^-	0,220
Fe^{2+}	0,077	O^{2-}	0,140
Fe^{3+}	0,069	S^{2-}	0,184
K^+	0,138		
Mg^{2+}	0,072		
Mn^{2+}	0,067		
Na^+	0,102		
Ni^{2+}	0,069		
Si^{4+}	0,040		
Ti^{4+}	0,061		

mula química de un compuesto indica el cociente entre los cationes y los aniones, o sea, la composición para la cual se produce este equilibrio. Por ejemplo, en el fluoruro de calcio, cada ion de calcio tiene una carga de +2 (Ca^{2+}) mientras que cada ion de flúor tiene asociada una sola carga negativa (F^-). Por consiguiente, el número de iones F^- debe ser el doble del de iones Ca^{2+}, lo cual se refleja en la fórmula química CaF_2.

El segundo criterio depende del tamaño de los radios iónicos de los cationes y aniones, r_C y r_A, respectivamente. Puesto que los elementos metálicos proporcionan electrones al ser ionizados, los cationes son generalmente menores que los aniones, por tanto el cociente r_C/r_A es menor que la unidad. Cada catión prefiere tener a su alrededor tantos aniones vecinos más próximos como sea posible. Los aniones también desean un número máximo de cationes como vecinos más próximos.

Las estructuras estables de los materiales cerámicos se forman cuando los aniones que rodean un catión están todos en contacto con el catión, tal como se ilustra en la Figura 13.1. El número de coordinación (o sea, el número de aniones más próximos a un catión) está relacionado con el cociente entre los radios de los cationes y de los aniones. Para un número de coordinación específico, existe un valor crítico o mínimo de r_C/r_A para el cual este contacto entre catión y anión se establece (Figura 13.1), y este cociente puede ser determinado a partir de consideraciones simplemente geométricas (véase el Problema Resuelto 13.1).

Los números de coordinación y las geometrías de los vecinos más próximos se presentan en la Tabla 13.1 para varios cocientes r_C/r_A. Para cocientes r_C/r_A menores que 0,155, el catión, el cual es muy pequeño, está unido a dos aniones de una forma lineal. Si r_C/r_A tiene un valor entre 0,155 y 0,225, el número de coordinación del catión es 3. Esto significa que cada catión está rodeado por tres aniones en forma de un triángulo equilátero plano, con el catión situado en el centro. El número de coordinación es 4 para r_C/r_A entre 0,225 y 0,414; cada catión está colocado en el centro de un tetraedro, con los aniones en los cuatro vértices. Para r_C/r_A entre 0,414 y 0,732, el catión está en el centro de un octaedro rodeado por seis aniones, uno en cada vértice,

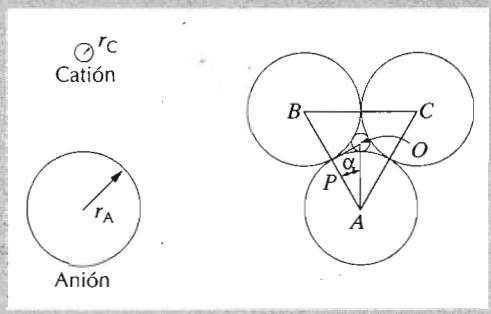
tal como también se muestra en la tabla. El número de coordinación es 8 para r_C/r_A entre 0,732 y 1,0, con aniones en todos los vértices de un cubo y un catión en el centro. Para un cociente de radios mayor que la unidad el número de coordinación es 12. Los números de coordinación más comunes de los materiales cerámicos son 4, 6 y 8. En la Tabla 13.2 se indican los radios iónicos de varios aniones y cationes muy comunes en los materiales cerámicos.

PROBLEMA RESUELTO 13.1

Demostrar que para un número de coordinación 3, el valor mínimo del cociente entre los radios del catión y anión es 0,155.

SOLUCIÓN

Para esta coordinación, el pequeño catión está rodeado de tres aniones para formar un triángulo equilátero tal como se muestra más abajo, el triángulo ABC; los centros de los cuatro iones son coplanares.



Esto se reduce a un problema trigonométrico plano y sencillo. Si consideramos el triángulo rectángulo APO, se pone de manifiesto que la longitud de los lados están relacionados con los radios de los aniones y de los cationes r_C/r_A como:

$$\overline{AP} = r_A$$

y

$$\overline{AO} = r_A + r_C$$

Además, el cociente de las longitudes de los lados $\overline{AP}/\overline{AO}$ es una función del ángulo α:

$$\frac{\overline{AP}}{\overline{AO}} = \cos \alpha$$

La magnitud de α es 30°, puesto que la línea $\overline{AO}$ bisecta el ángulo de 60° BAC. Por consiguiente,

$$\frac{\overline{AP}}{\overline{AO}} = \frac{r_A}{r_A + r_C} = \cos 30° = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

O bien, resolviendo para el cociente de los radios iónicos,

$$\frac{r_C}{r_A} = \frac{1 - \sqrt{3}/2}{\sqrt{3}/2} = 0{,}155$$

13.2.1 Estructuras cristalinas del tipo AX

Algunos de los materiales cerámicos más comunes son aquellos en los cuales el número de cationes y aniones es el mismo. Estos se refieren a menudo como compuestos AX, donde A indica el catión y X el anión. Existen varias estructuras cristalinas distintas para los compuestos AX; cada una de ellas se describe mediante el nombre de un material común que tiene esta particular estructura.

Estructura del cloruro sódico. Quizás la estructura cristalina más común del tipo AX es la del *cloruro sódico.* El número de coordinación tanto para los cationes como para los aniones es 6, y, por consiguiente, el cociente entre el radio del catión y del anión está comprendido entre 0,414 y 0,732. Una celdilla unidad de esta estructura cristalina (Fig. 13.2) se puede generar a partir de una estructura cúbica centrada en las caras de aniones con los cationes situados uno en el centro del cubo y otro en el centro de los doce lados del cubo. Una estructura cristalina equivalente se forma a partir de una estructura cúbica centrada en las caras formada por cationes. Por consiguiente, la estructura cristalina del cloruro sódico puede ser imaginada como formada por dos redes cúbicas centradas en las caras interpenetrantes, una compuesta de cationes y la otra de aniones. Algunos de los materiales más comunes que tienen esta estructura cristalina son el NaCl, MgO, MnS, LiF, y FeO .

Estructura del cloruro de cesio. La Figura 13.3 muestra una celdilla unidad de la estructura cristalina del *cloruro de cesio* (CsCl); el número de coordinación es 8 para ambos tipos de iones. Los aniones están colocados en cada uno de los vértices del cubo, mientras que el centro del cubo hay un catión. El intercambio de las posiciones de los iones positivos y negativos reproduce la misma estructura. Ésta *no* es una estructura cúbica centrada en el cuerpo puesto que distintos tipos de iones ocupan los puntos de la red.

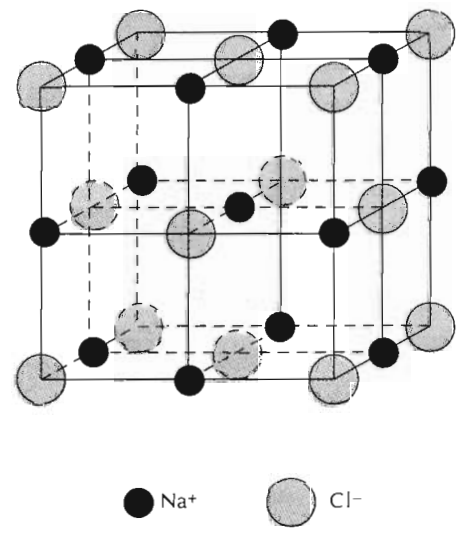


Figura 13.2 Una celdilla unidad de la estructura cristalina del cloruro sódico (NaCl).

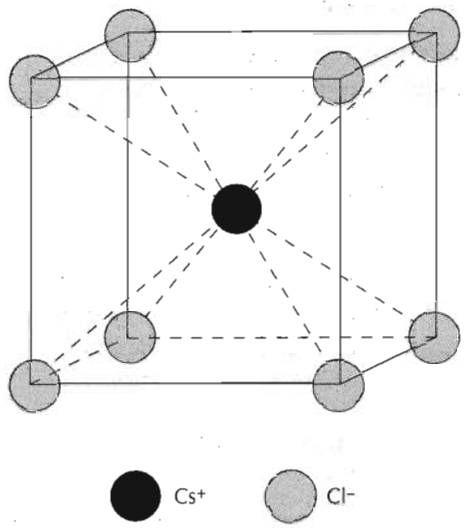


Figura 13.3 Celdilla unidad de la estructura cristalina del cloruro de cesio (CsCl).

Estructura del sulfuro de cinc (blenda). Una tercera estructura AX es una en la cual el número de coordinación es 4; o sea, todos los iones están con coordinación tetraédrica. Se denomina estructura de la *blenda* o de la *esfalerita*, lo cual corresponde al nombre dado al mineral de sulfuro de cinc (ZnS). En la Fig. 13.4 se presenta una celdilla unidad, todos los vértices y posiciones en las caras de la celdilla cúbica están ocupadas por átomos S, mientras que los átomos de Zn llenan el interior en posiciones tetraédricas. Si las posiciones de los átomos de Zn y S son intercambiadas la estructura que resulta es equivalente. A menudo el enlace atómico es en gran parte covalente en los compuestos que exhiben esta estructura cristalina, entre los cuales están ZnS, ZnTe y SiC.

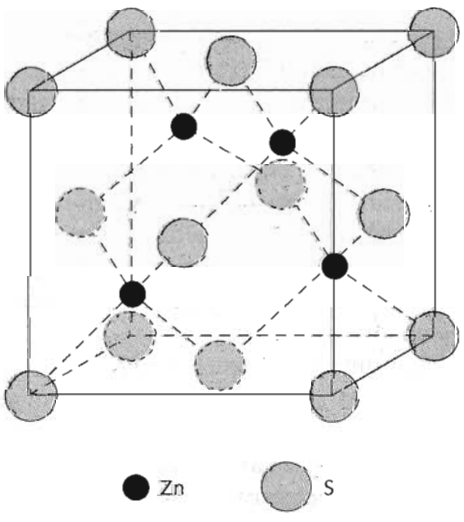


Figura 13.4 Una celdilla unidad de la estructura cristalina de la blenda (ZnS).

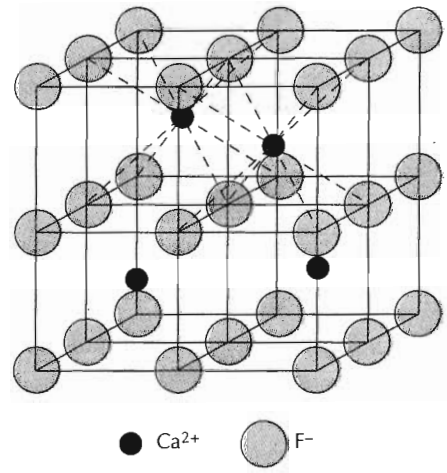


Figura 13.5 Una celdilla unidad de la estructura cristalina de la fluorita (CaF_2).

13.2.2 Estructuras cristalinas del tipo A_mX_p.

Si las cargas de los cationes y de los aniones no son iguales, entonces puede existir un compuesto con la fórmula química A_mX_p donde m y/o p son diferentes de 1. Un ejemplo podría ser AX_2, la cual es la estructura cristalina de la *fluorita* (CaF_2). El cociente de radios iónicos r_C/r_A para el CaF_2 es alrededor de 0,8, lo cual, según la Tabla 13.1, corresponde a un número de coordinación de 8. Los iones de calcio están colocados en los centros de los cubos, con iones fluoruro en los vértices. La fórmula química muestra que el número de iones Ca^{2+} es igual a la mitad de los iones F^-, por consiguiente la estructura cristalina es similar a la del CsCl (Fig. 13.3) excepto que sólo la mitad de los centros de los cubos están ocupados por iones Ca^{2+}. Un celdilla unidad está formada por ocho cubos, tal como se indica en la Figura 13.5. Otros compuestos que tienen esta estructura cristalina incluyen a UO_2, PuO_2 y ThO_2.

13.2.3 Estructuras cristalinas del tipo $A_mB_nX_p$

También es posible para los compuestos cerámicos el tener más de un tipo de catión; para dos tipos de cationes (representados por A y B), su fórmula química puede representarse por $A_mB_nX_p$. El titanato de bario ($BaTiO_3$) pertenece a este grupo por tener los cationes Ba^{2+} y Ti^{4+}. Este material tiene la *estructura cristalina de la perouskita* y también interesantes propiedades mecánicas que se discutirán más adelante. A temperaturas superiores a 120°C, la estructura cristalina es cúbica. Una celdilla unidad de esta estructura se muestra en la Figura 13.6; los iones Ba^{2+} están situados en los ocho vértices del cubo y un ion Ti^{4+} está en el centro, con los iones O^{2-} localizados en el centro de cada una de las seis caras.

En la Tabla 13.3 se resumen las estructuras cristalinas del cloruro sódico, el cloruro de cesio, la blenda, la fluorita y la perouskita en términos de los cocientes entre los radios iónicos y el número de coordinación, dándose también ejemplos de cada una de ellas. En todo caso, hay que tener presente que pueden también existir muchas otras estructuras cristalinas.

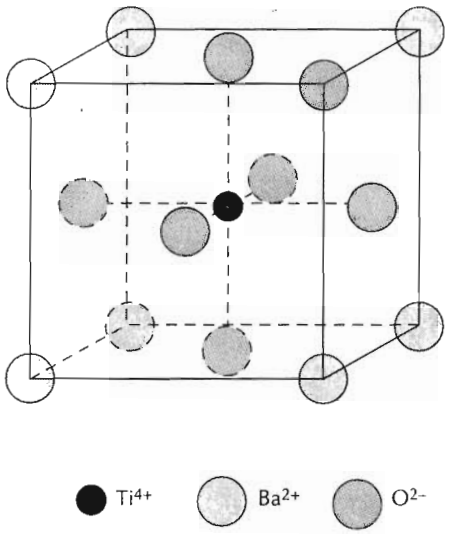


Figura 13.6 Una celdilla unidad de la estructura cristalina de la perouskita

Tabla 13.3 Resumen de las estructuras cristalinas más comunes de los materiales cerámicos

Nombre de la estructura	*Tipo de estructura*	*Empaqueta-miento aniónico*	*Números de coordinación*		*Ejemplos*
			Catión	*Anión*	
Cloruro sódico	AX	FCC	6	6	NaCl, MgO, FeO
Cloruro de cesio	AX	Cúbica simple	8	8	CsCl
Blenda (esfalerita)	AX	FCC	4	4	ZnS, SiC
Fluorita	AX_2	Cúbica simple	8	4	CaF_2, UO_2, ThO_2
Perouskita	ABX_3	FCC	12(A) 6(B)	6	$BaTiO_3$, $SrZrO_3$, $SrSnO_3$
Espinela	AB_2X_4	FCC	4(A) 6(B)	4	$MgAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$

Fuente. W. D. Kingery, H. K. Bowen, y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.

13.2.4 Estructuras cristalinas a partir de aniones empaquetados de forma compacta

Recordemos (Sección 3.11) que en el caso de los metales el apilamiento de planos compactos de átomos genera las estructuras cristalinas FCC y HC. Análogamente, algunas estructuras cristalinas cerámicas pueden considerarse en términos de planos compactos de iones, o bien mediante celdillas

unidad. Es frecuente que los planos compactos estén formados por aniones grandes. Puesto que estos planos están apilados uno sobre otro, se pueden crear entre ellos pequeños huecos intersticiales en los cuales pueden colocarse los cationes.

Estas posiciones intersticiales son de dos tipos distintos, tal como se ilustra en la Figura 13.7. Cuatro átomos (tres en un plano, y sólo uno en el plano adyacente) rodean a un hueco, denominado *T* en la figura; éste se denomina **posición tetraédrica** puesto que si se trazan líneas rectas desde lo centros de las esferas circundantes se forma un tetraedro. El otro tipo de hueco se representa por *O* en la Figura 13.7, y está rodeado por seis esferas, tres en cada uno de los dos planos. Puesto que al unir los centros de las esferas se produce un octaedro, este hueco se denomina **posición octaédrica**. Por consiguiente, los números de coordinación de los cationes que llenan las posiciones tetraédricas y octaédricas son 4 y 6, respectivamente. Además, para cada una de estas esferas de aniones, existe una posición octaédrica y dos posiciones tetraédricas.

Las estructuras cristalinas de materiales cerámicos de este tipo dependen de dos factores: (1) el apilamiensto de capas compactas de aniones (tanto las distribuciones FCC como HC son posibles, las cuales corresponden a las secuencias *ABCABC*... y *ABABAB*..., respectivamente), y (2) la manera como los lugares intersticiales son llenados con cationes. Por ejemplo, consideremos la estructura del cloruro sódico analizada anteriormente. La celdilla unidad tiene simetría cúbica, y cada catión (ion Na^+) tiene 6 iones Cl^- como vecinos más próximos, tal como puede comprobarse en la Figura 13.2. O sea, el ion Na^+ en el centro tienecomo vecinos más próximos los seis iones Cl^- que están en los centros de cada una de las caras del cubo. La estructura cristalina, al tener simetría cúbica, puede ser considerada en términos de una distribución FCC de planos compactos de aniones, siendo todos los planos del tipo {111}. Los cationes se colocan en las posiciones octaédricas para tener a su alrededor 6 aniones. Además, todas las posiciones octaédricas están llenas, ya que existe una posición octaédrica por anión y el cociente entre aniones y cationes es 1:1. Para esta estructura cristalina, la relación entre la celdilla unidad y el apilamiento de planos se ilustra en la Figura 13.8.

Otras estructuras cristalinas de los materiales cerámicos, aunque no todas, pueden ser tratadas de forma similar; esto incluye a las estructuras de la

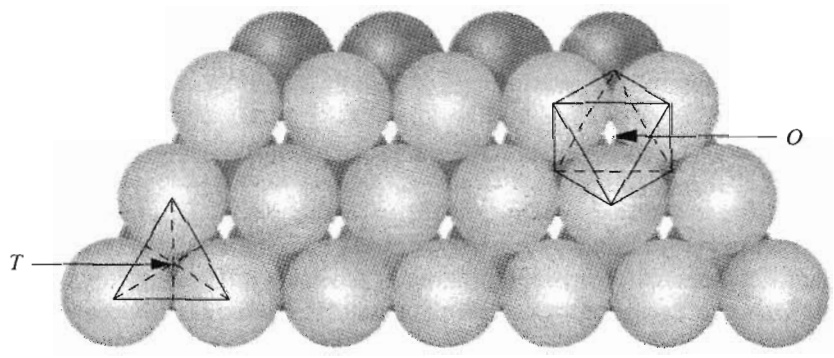


Figura 13.7 Apilamiento de un plano de esferas compactas (aniones) sobre otro; las posiciones tetraédricas y octaédricas entre los planos se designan por *T* y *O*, respectivamente. (W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol I, *Structure*. Copyright © 1964 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.)

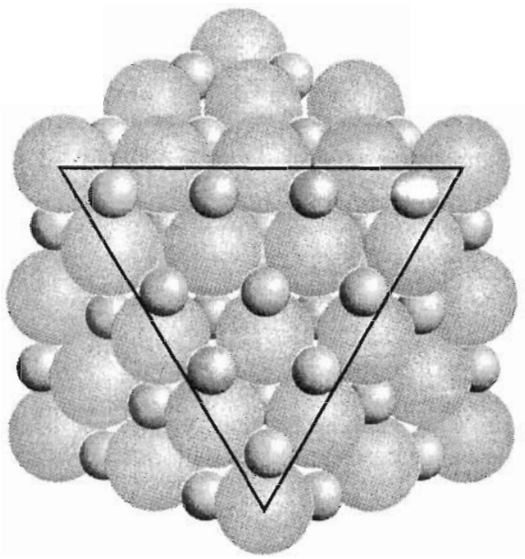


Figura 13.8 Sección de la estructura cristalina del cloruro sódico de la cual se ha eliminado la región de un vértice. El plano de aniones que queda expuesto (esferas claras dentro del triángulo) es un plano del tipo {111}; los cationes (esferas oscuras) ocupan las posiciones intersticiales octaédricas.

blenda y de la perouskita. La *estructura de la espinela* es una del tipo $A_mB_nX_p$, que es la que adopta el aluminato de magnesio, espinela ($MgAl_2O_4$). En esta estructura, los iones O^{2-} forman una red FCC,mientras que los iones Mg^{2+} llenan huecos tetraédricos y los Al^{3+} se colocan en los huecos octaédricos. Las cerámicas magnéticas, ferritas, tienen una estructura cristalina que es una ligera variante de esta estructura de la espinela; las características magnéticas están fuertemente afectadas por la ocupación de las posiciones tetraédricas y octaédricas (véase Sección 21.5).

PROBLEMA RESUELTO 13.2

Sobre la base de los radios iónicos, ¿qué estructura podría predecir para el FeO?

SOLUCIÓN

Primero notemos que el FeO es un compuesto del tipo AX. En segundo lugar, determinemos el cociente entre los radios del catión y del anión, el cual a partir de la Tabla 13.2 viene dado por:

$$\frac{r_{Fe^{2+}}}{r_{O^{2-}}} = \frac{0{,}077\,nm}{0{,}140\,nm} = 0{,}550$$

Este valor está comprendido entre 0,414 y 0,732; por consiguiente, según la Tabla 13.1 el número de coordinación del ion Fe^{2+} es 6; éste también es el número de coordinación del O^{2-}, puesto que existe el mismo número de cationes y aniones. La estructura cristalina que se puede predecir es la del cloruro sódico, la cual es la estructura AX con un número de coordinación igual a 6, tal como se indica en la Tabla 13.3.

13.2.5 Cálculos de la densidad de las cerámicas

Es posible calcular la densidad teórica de un material cerámico cristalino a partir de los datos de la celdilla unidad de una forma similar a la descrita en la Sección 3.5 para los metales. En este caso la densidad ρ puede determinarse utilizando una forma modificada de la Ecuación 3.5, de la forma siguiente:

$$\rho = \frac{n'(\Sigma A_C + \Sigma A_A)}{V_C N_A} \tag{13.1}$$

donde

n' = número de unidades de fórmula[1] en la celdilla unidad
ΣA_C = la suma de los pesos atómicos de todos los cationes en la unidad de fórmula
ΣA_A = la suma de los pesos atómicos de todos los aniones en la unidad de fórmula
V_C = volumen de la celdilla unidad
N_A = número de Avogadro, $6{,}023 \times 10^{23}$ unidades de fórmula/ mol

PROBLEMA RESUELTO 13.3

En base a la estructura cristalina, calcular la densidad teórica del cloruro sódico. ¿Cuál es la diferencia con la densidad experimental?

SOLUCIÓN

La densidad puede determinarse mediante la Ecuación 13.1, donde n', el número de unidades de NaCl por celdilla unidad, es igual a 4 porque tanto los iones de sodio como de cloro forman redes FCC. Además,

$$\Sigma A_C = A_{Na} = 22{,}99 \text{ g/mol}$$

$$\Sigma A_A = A_{Cl} = 35{,}45 \text{ g/mol}$$

Puesto que la celdilla unidad es cúbica, $V_C = a^3$, siendo a la arista del cubo celdilla unidad. Para la cara del cubo celdilla unidad que se muestra en la Figura adjunta se tiene,

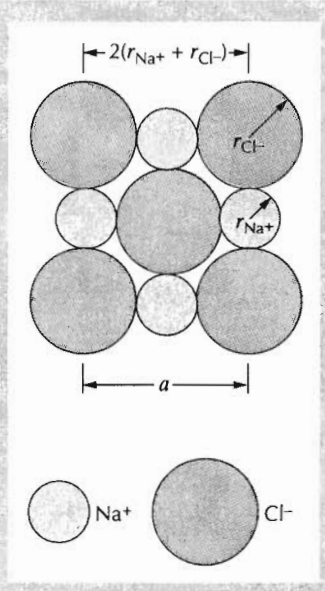
$$a = 2r_{Na^+} + 2r_{Cl^-}$$

siendo r_{Na^+} y r_{Cl^-} los radios iónicos del sodio el cloro, los cuales según la Tabla 13.2 son iguales a 0,102 y 0,181 nm, respectivamente.

Por tanto,

$$V_C = a^3 = (2r_{Na^+} + 2r_{Cl^-})^3$$

[1] "Unidades de fórmula" : todos los iones que están incluidos en la fórmula química unidad. Por ejemplo, en el caso del $BaTiO_3$, una unidad de fórmula consiste en un ion de bario, un ion de titanio y tres iones de oxígeno.



Finalmente,

$$\rho = \frac{n'(A_{Na} + A_{Cl})}{(2r_{Na^+} + 2r_{Cl^-})^3 N_A}$$

$$= \frac{4\,(22{,}99 + 35{,}45)}{[2\,(0{,}102 \times 10^{-7}) + 2\,(0{,}181 \times 10^{-7})]^3\,(6{,}023 \times 10^{23})}$$

$$= 2{,}14\ \text{g/cm}^3$$

Este valor está próximo al valor experimental de 2,16 g/cm^3.

13.3 CERÁMICAS FORMADAS POR SILICATOS

Los silicatos son materiales compuestos principalmente por silicio y oxígeno, los dos elementos más abundantes en la corteza terrestre; por consiguiente, la mayor parte de suelos, rocas, arcillas y arenas son clasificados como silicatos. En lugar de caracterizar las estructuras cristalinas de estos materiales en términos de celdillas unidad, es más conveniente utilizar varias combinaciones de tetraedros de SiO_4^{4-} (Figura 13.9). Cada átomo de silicio está unido a cuatro átomos de oxígeno, los cuales están situados en los vértices del tetraedro; el átomo de silicio está colocado en el centro. Puesto que ésta es la unidad básica de los silicatos, frecuentemente se considera una entidad cargada negativamente.

A menudo los silicatos no son considerados iónicos puesto que tienen un significativo carácter covalente en los enlaces Si–O, los cuales son direccionales y relativamente fuertes. Independientemente del carácter del enlace Si–O, existe una carga –4 asociada con cada tetraedro de SiO_4^{4-}, puesto que cada uno de los cuatro átomos de oxígeno requiere un electrón extra para alcanzar una estructura electrónica estable. Las varias estructuras de los silicatos se originan a partir de las distintas maneras en que las unidades de SiO_4^{4-} pueden combinarse en distribuciones de una, dos o tres dimensiones.

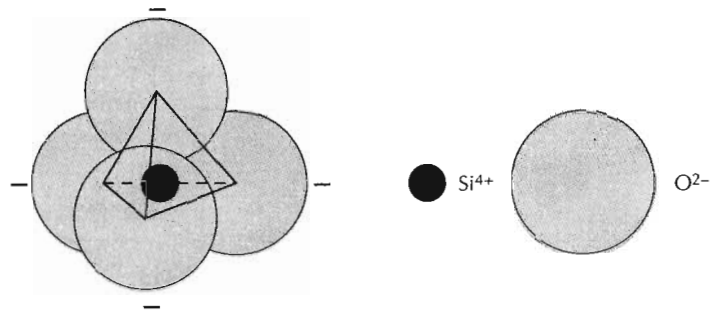


Figura 13.9 Un tetraedro silicio–oxígeno SiO_4^{4-}

13.3.1 Sílice

Químicamente, el silicato más sencillo es el dióxido de silicio, o sílice (SiO_2). Estructuralmente, es una red tridimensional que se genera cuando todos los átomos de oxígeno de cada tetraedro son compartidos con tetraedros adyacentes. Por consiguiente, el material es eléctricamente neutro y todos los átomos tienen estructuras electrónicas estables. En estas circunstancias, la relación entre los átomos de Si y O es 1:2, tal como está indicado por la fórmula química.

Si todos los tetraedros se colocan de una forma regular y ordenada, se forma una estructura cristalina. Existen tres formas cristalinas polimórficas primarias de la sílice: cuarzo, cristobalita (Figura 13.10) y tridimita. Sus estructuras son relativamente complicadas, y comparativamente abiertas; o sea, los átomos no están empaquetados al máximo. Como consecuencia, estas sílices cristalinas tienen densidades relativamente bajas; por ejemplo, a temperatura ambiente, el cuarzo tiene una densidad de sólo 2,65 g/cm^3. La resistencia del enlace Si–O se refleja en una temperatura de fusión relativamente alta, 1710 °C.

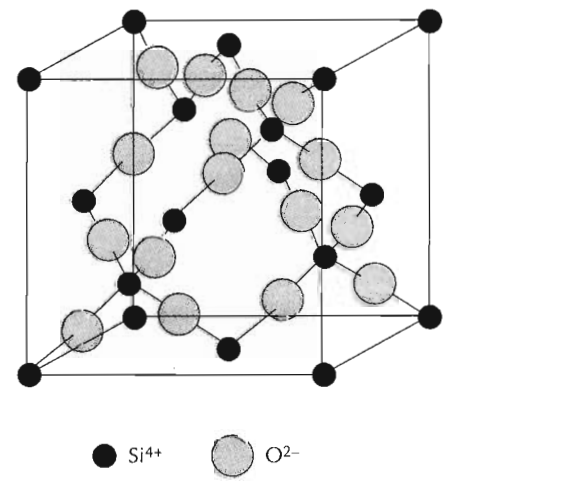


Figura 13.10 Distribución de los átomos de silicio y oxígeno en una celdilla unidad de cristobalita, un polimorfo del SiO_2.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
Sede
DEPARTAMENTO DE BIBLIOTECAS
Biblioteca Facultad de Minas

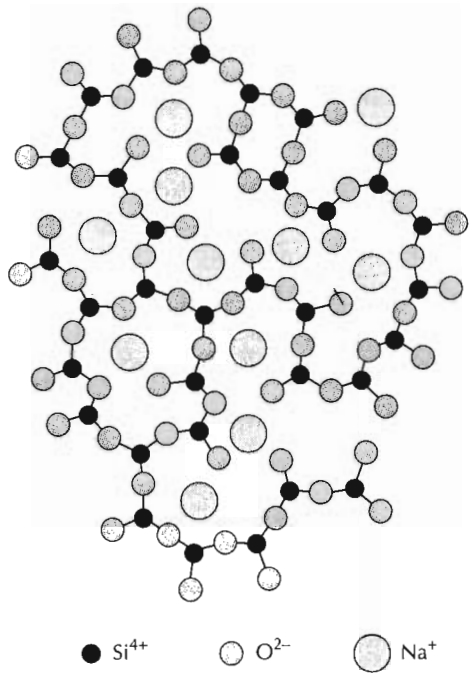


Figura 13.11 Representación esquemática de las posiciones de los iones en un vidrio de silicato con sosa.

13.3.2 Vidrios de sílice

La sílice puede también existir como sólido no cristalino o vidrio, con un alto grado de distribución atómica al azar, lo cual es característico del estado líquido; este material se denomina *sílice fundida*, o bien *sílice vítrea*. De la misma manera que en la sílice cristalina, el tetraedro SiO_4^{4-} es la unidad básica; más allá de esta estructura existe un desorden considerable. Las estructuras de la sílice cristalina y de la sílice no cristalina se comparan esquemáticamente en la Figura 3.21. Otros óxidos (p. ej., B_2O_3 y GeO_2) también pueden formar estructuras vítreas, porque la cristalización ocurre con alguna dificultad al enfriarse a partir del líquido.

Los vidrios inorgánicos más comunes, que son los utilizados como recipientes, en ventanas y otras aplicaciones, son vidrios de sílice a los cuales se les ha añadido otros óxidos, tales como CaO y Na_2O. Los cationes de estos óxidos (Na^+, Ca^{2+}) encajan en la distribución y la modifican hasta el punto de que la formación de una estructura vítrea es más probable que una cristalina. La Figura 13.11 es una representación esquemática de la estructura de un silicato vítreo de sosa.

13.3.3 Silicatos

En los silicatos, uno, dos, o tres de los átomos de oxígeno del tetraedro SiO^{4-} son compartidos por otros tetraedros para formar estructuras más complejas. Algunas de éstas, representadas en la Figura 13.12, tienen fórmulas SiO_4^{4-}, $Si_2O_7^{6-}$, $Si_3O_9^{6-}$, y así sucesivamente; estructuras de una sola cadena también son posibles, tal como se muestra en la Figura 13.12*e*. Los cationes cargados positivamente, tales como Ca^{2+}, Mg^{2+} y Al^{3+}, desempeñan dos fun-

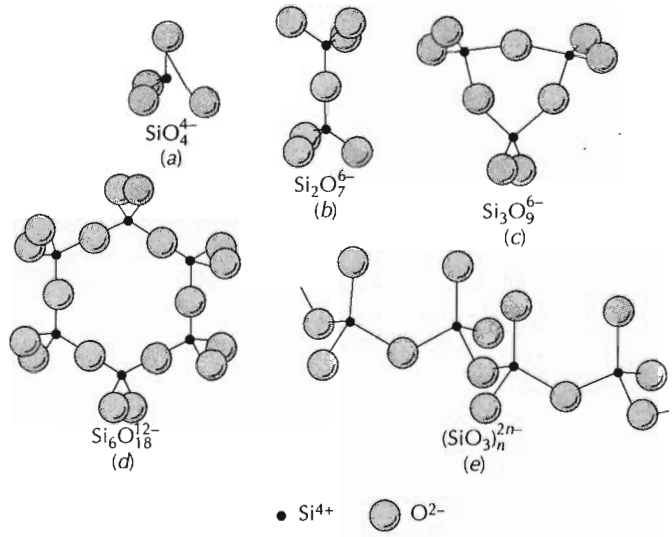


Figura 13.12 Cinco estructuras de los iones en los silicatos formados a partir de tetraedros SiO_4^{4-}.

ciones. En primer lugar, compensan las cargas negativas de las unidades SiO_4^{4-} de manera que se alcance la neutralidad de la carga; en segundo lugar, estos cationes sirven de enlace iónico entre los tetraedros SiO_4^{4-} .

Silicatos simples. De estos silicatos, los más sencillos desde el punto de vista estructural son los que tienen tetraedros aislados (Figura 13.12*a*). Por ejemplo, la forsterita (Mg_2SiO_4) tiene el equivalente a dos iones Mg^{2+} asociados con cada tetraedro de tal manera que cada ion Mg^{2+} tiene seis oxígenos como vecinos más próximos.

El ion $Si_2O_7^{6-}$ se forma cuando dos tetraedros comparten un átomo de oxígeno común (Figura 13.12*b*). La "akermanita" ($Ca_2MgSi_2O_7$) es un mineral que tiene el equivalente de dos iones Ca^{2+} y uno Mg^{+2} enlazados a cada unidad de $Si_2O_7^{6-}$.

Silicatos laminares. Una estructura bidimensional en forma de capas o láminas también puede producirse compartiendo tres iones de oxígeno en cada uno de los tetraedros (Figura 13.13); en esta estructura la fórmula unidad que se repite se puede representar por $(Si_2O_5)^{2-}$. La carga negativa neta está asociada con los átomos de oxígeno no enlazados, los cuales están en la dirección perpendicular al plano de la página. La neutralidad de la carga eléctrica se alcanza usualmente por medio de la estructura de una segunda lámina que tiene un número de cationes en exceso, los cuales se enlazan a estos átomos de oxígeno no saturados de la capa de Si_2O_5. Los materiales resultantes se denominan silicatos laminares, y su estructura básica es característica de las arcillas y otros minerales.

Uno de los minerales de arcilla más comunes, la caolinita, tiene una estructura de silicato laminar relativamente sencilla ya que está formada por dos capas. La fórmula de la arcilla caolinita es $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$, en la cual la capa tetraédrica de sílice, representada por $(Si_2O_5)^{2-}$, está neutralizada eléctricamente por una capa adyacente de $(Al_2(OH)_4^{2+}$. Una capa de esta estructura se muestra en la Figura 13.14, la cual se muestra en una vista de-

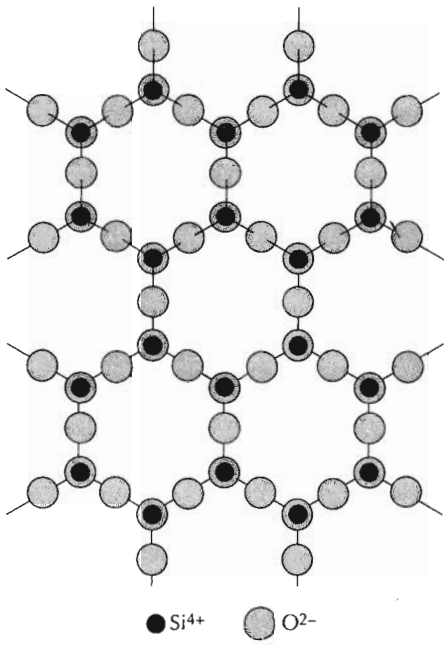


Figura 13.13 Representación esquemática de la estructura bidimensional de láminas de silicatos con una fórmula unidad que se repite del tipo $(Si_2O_5)^{2-}$.

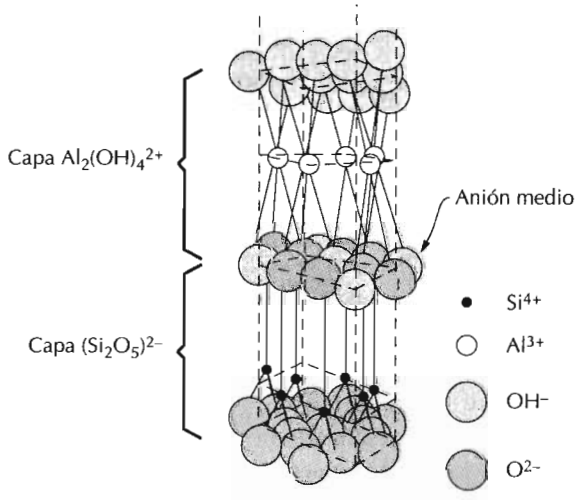


Figura 13.14 Estructura de la arcilla caolinita. (Adaptado de W. E. Hauth, "Crystal Chemistry of Ceramics", *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 30, No. 4, 1951, p. 140.)

sarrollada en la dirección vertical para mostrar con una mejor perspectiva las posiciones de los iones; las dos capas distintas se muestran en la figura. El plano medio de aniones está formado por iones O^{2-} que provienen de la capa $(Si_2O_5)^{2-}$, así como por iones OH^- que son parte de la capa de $Al_2(OH)_4^{2+}$. Mientras el enlace entre estas dos capas es fuerte y de carácter intermedio entre iónico y covalente, las otras capas adyacentes están sólo ligeramente enlazadas unas a otras mediante fuerzas de van der Waals.

Un cristal de caolinita está formado por una serie de estas capas dobles o láminas, apiladas paralelamente unas a otras, lo cual forma placas planas de tamaño menor que 1 μm en diámetro y casi hexagonales. En la página 387 se puede ver una micrografía de cristales de caolinita, obtenida mediante microscopia electrónica, que muestra las placas de cristales hexagonales algunas de las cuales están apiladas sobre otras.

Estas estructuras de silicatos laminares no están restringidas a la caolinita; otros minerales que también están en este grupo son el talco [$Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$] y las micas [p.ej., la moscovita, $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$], las cuales son importantes materias primas para fabricar cerámicas. Tal como puede deducirse a partir de las fórmulas químicas, las estructuras de algunos silicatos son de las más complejas dentro de los materiales inorgánicos.

13.4 CARBONO

El carbono es un elemento que existe en varias formas polimórficas, así como en estado amorfo. Este grupo de materiales no cae dentro de ninguna de las clases tradicionales en que se clasifican los materiales: metales, cerámicas y polímeros. Sin embargo, se ha decidido discutir estos materiales en este capítulo porque el grafito, una de las formas polimórficas, se clasifica a veces como una cerámica, y también porque la estructura cristalina del diamante, otro polimorfo, es similar a la de la blenda, discutida en la Sección 13.2. El tratamiento de los materiales de carbono se centrará en las estructuras y características del grafito, el diamante y los fullerenos, y también sobre sus aplicaciones actuales y potenciales.

13.4.1 Diamante

El diamante es un polimorfo metaestable de carbono a temperatura ambiente y a presión atmosférica. Su estructura cristalina es una variante de la blenda, en la cual los átomos de carbono ocupan todas las posiciones (tanto las del Zn como las del S), tal como se ilustra en la celdilla unidad mostrada en la Figura 13.15. Así, cada átomo de carbono está unido con otros cuatro átomos de carbono y estos enlaces son totalmente covalentes. Ésta se denomina la *estructura cristalina cúbica del diamante*, la cual también se encuentra en otros elementos del Grupo IVA de la tabla periódica (p.ej., germanio, silicio y estaño gris por debajo de 13 °C).

Las propiedades físicas del diamante hacen que sea un material muy atractivo. Es extremadamente duro (el material más duro conocido) y tiene muy baja conductividad eléctrica; estas características se deben a su estructura cristalina y al fuerte enlace covalente. También tiene una alta conductividad térmica, lo cual no es usual en un material no metálico. El diamante es un material transparente en la región visible e infrarroja del espectro electromagnético y tiene un alto índice de refracción. Los monocristales relativamente grandes de diamante se utilizan como piedras preciosas. Industrialmente, los diamantes son utilizados para desbastar y cortar otros materiales más blandos (Sección 14.14). Desde mediados de los años cincuenta se han desarrollado técnicas para producir diamantes sintéticos, las cuales han sido mejoradas hasta tal punto que hoy una gran proporción de los diamantes de calidad industrial son sintéticos.

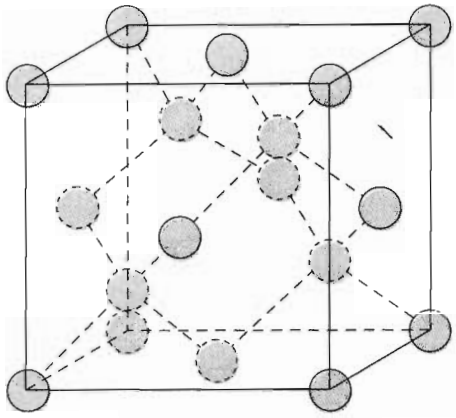


Figura 13.15 Celdilla unidad de la estructura cúbica del diamante.

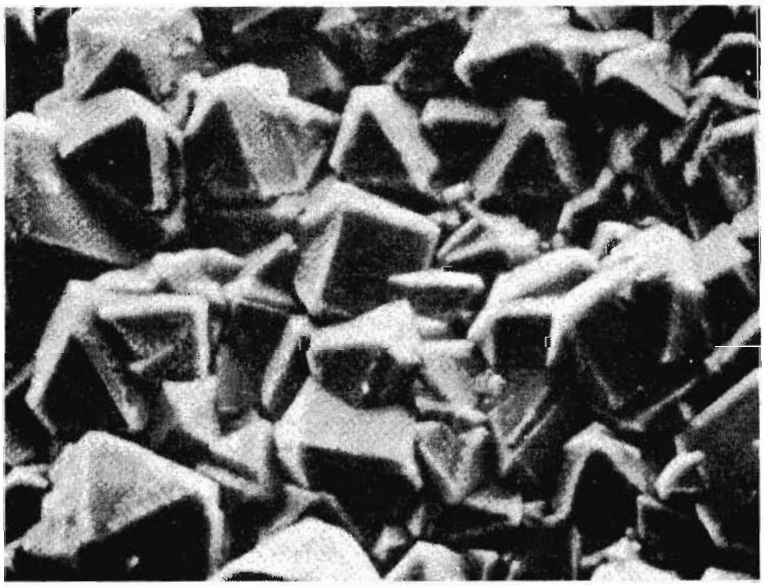


Figura 13.16 Micrografía obtenida por microscopia electrónica de barrido de una película delgada de diamante en la cual se muestran numerosos microcristales con muchas facetas. × 1000. (Fotografía cortesía de Norton Company.)

En los últimos años, se ha producido diamante en forma de capa delgada. Las técnicas de crecimiento de películas se basan en reacciones químicas en fase de vapor y deposición de la película. Los máximos espesores son del orden del milímetro. Además, ninguna de las películas producidas tiene la estructura cristalina regular de largo alcance del diamante natural. El diamante es policristalino y está formado por granos muy pequeños y/o granos relativamente grandes; también puede estar presente carbono amorfo y grafito. Una micrografía tomada con el microscopio electrónico de barrido de la superficie de una película de diamante se muestra en la Figura 13.16. Las propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas de las películas de diamante

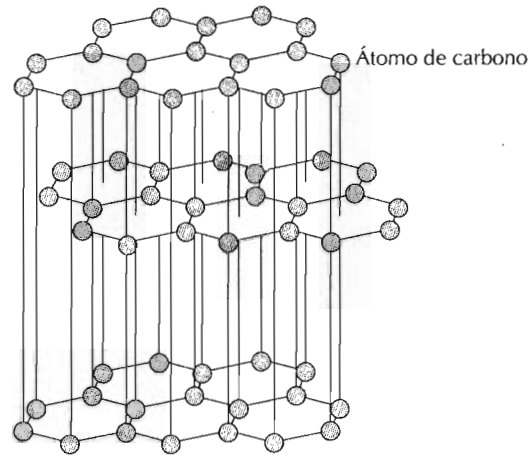


Figura 13.17 Estructura del grafito.

se aproximan a las del diamante monolítico. Las propiedades deseables de estos materiales han sido y continuarán siendo explotadas para crear nuevos y mejores productos. Por ejemplo, las superficies de brocas, troqueles, superficies de cojinetes, cuchillos, y otras herramientas se recubren con películas de diamante para aumentar su dureza superficial; algunas lentes y radomos han sido reforzados mientras permanecen transparentes mediante la aplicación de recubrimientos de diamante, etc. Las aplicaciones potenciales de estas películas incluyen aplicaciones a superficies de componentes de máquinas tales como engranajes, cojinetes, cabezales de grabación y discos, así como sustratos para dispositivos semiconductores.

13.4.2 Grafito

El grafito es otro polimorfo del carbono; tiene una estructura cristalina (Figura 13.17) bien distinta de la del diamante y es también más estable que el diamante a temperatura y presión ambiente. La estructura del grafito está compuesta por capas de átomos de carbono dispuestos hexagonalmente; dentro de las capas, cada átomo de carbono está unido a tres átomos coplanares por enlaces covalentes. El cuarto electrón de enlace participa en enlaces de tipo de van der Waals entre las capas. Como consecuencia de estos enlaces interplanares débiles, la separación interplanar es fácil lo cual origina las excelentes propiedades lubricantes del grafito. También la conductividad eléctrica es relativamente alta en las direcciones cristalinas paralelas a las láminas hexagonales.

Otras propiedades destacables del grafito son: alta resistencia y buena estabilidad química a temperaturas elevadas y en atmósferas no oxidantes, alta conductividad térmica, bajo coeficiente de dilatación térmica y alta resistencia al choque térmico, alta adsorción de gases y fácil mecanización. El grafito se utiliza en elementos calefactores de hornos eléctricos, como electrodo para soldadura por arco, en crisoles metalúrgicos, en moldes para aleaciones metálicas y cerámicas, como refractario y aislador a alta temperatura, toberas de cohetes, reactores químicos, contactos eléctricos, resistencias, electrodos para baterías y dispositivos de purificación de aire.

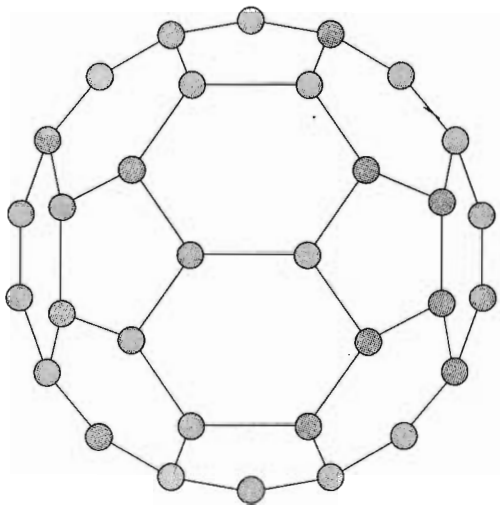


Figura 13.18 Estructura de una molécula de C_{60}.

13.4.3 Fullerenos

Otra forma polimórfica del carbono fue descubierta en 1985. Existe en forma molecular, y consiste en una red esférica de 60 átomos de carbono; una molécula sencilla se indica por C_{60}. Cada molécula está compuesta por grupos de átomos de carbono que están enlazados uno junto a otro para formar configuraciones geométricas de hexágonos (6 átomos de carbono) y pentágonos (cinco átomos de carbono). Una molécula de este tipo se muestra en la Figura 13.18, y posee 20 hexágonos y 12 pentágonos, los cuales están colocados de tal manera que no hay dos pentágonos que compartan un mismo lado; la superficie molecular exhibe la simetría de un balón de fútbol. El material formado por moléculas de C_{60} es conocido por el nombre *buckminsterfullereno*, en honor a R. Buckminster Fuller, inventor de la cúpula geodésica; cada C_{60} es simplemente una réplica de tal cúpula, la cual a menudo se llama "buckybola" de forma abreviada. El término fullereno se utiliza para referirse a la clase de materiales que están compuestos por este tipo de moléculas.

El diamante y el grafito se denominan *sólidos reticulares* porque todos los átomos de carbono forman enlaces primarios con átomos adyacentes a través de todo el sólido. Por el contrario, los átomos de carbono en el buckminsterfullereno se unen unos a otros para formar las moléculas esféricas. En el estado sólido, las unidades C_{60} forman una estructura cristalina y se empaquetan formando una red FCC (Fig.13.19) con una celdilla unidad de 1,41 nm de lado. Cada molécula en el buckminsterfullereno se comporta como un átomo individual; además a temperatura ambiente las moléculas de C_{60} giran al azar a una velocidad de 10^8 vueltas por segundo. También asociada con cada molécula en la estructura FCC existen dos posiciones tetraédricas y una octaédrica (Figura 13.7). El material sólido puro y cristalino tiene una densidad baja (1,65 g/cm^3), es relativamente blando y es un aislante eléctrico (conductividad eléctrica menor que 10^{-7} $[\Omega\text{-m}]^{-1}$).

Actualmente los fullerenos con mayor interés tecnológico son aquellos que contienen impurezas de metales alcalinos, específicamente potasio.

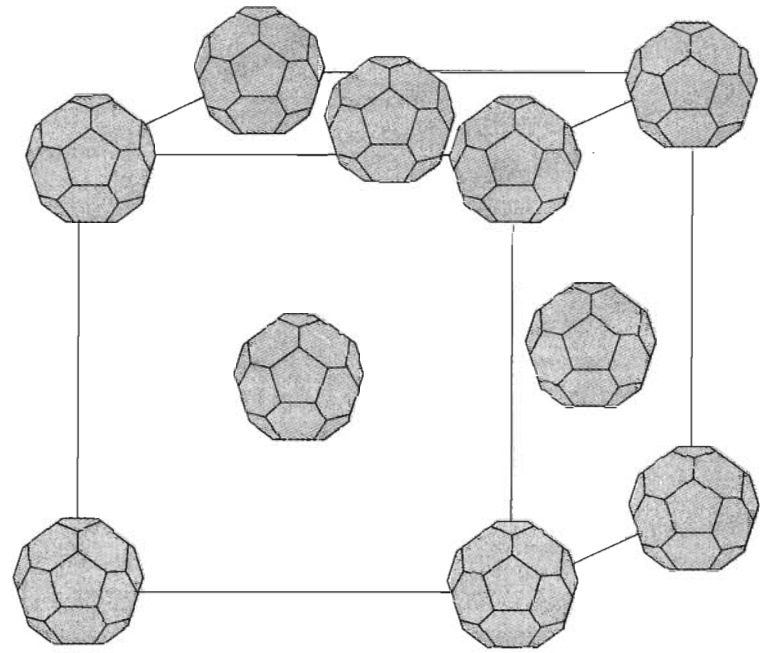


Figura 13.19 Celdilla unidad de un "buckminsterfullereno" formado por una distribución centrada en las caras de moléculas C_{60}.

Cuando se añade potasio en un porcentaje de 3 iones K^+ por molécula de C_{60}, el material resultante (K_3C_{60}) tiene un alta conductividad eléctrica y posee las características de un metal. En cuanto a la estructura cristalina, los iones K^+ ocupan todas las posiciones intersticiales tetraédricas y octaédricas en la estructura cristalina FCC; por tanto, podemos considerar que el K_3C_{60} es un metal molecular, el primero que ha sido descubierto. Además, este material se comporta como un superconductor a 18 K; otras sales similares han sido preparadas con temperaturas críticas más altas, y se espera que estos materiales puedan llegar a ser superconductores importantes desde el punto de vista tecnológico.

Materiales fullerenos semiconductores han sido producidos con átomos de impurezas en el centro de la molécula de C_{60}. Con un mayor desarrollo se espera que esta tecnología de semiconductores pueda afinarse hasta el punto de que estos materiales sean incorporados a los dispositivos electrónicos.

13.5 IMPERFECCIONES DE LAS CERÁMICAS

13.5.1 Defectos atómicos puntuales

En los compuestos cerámicos pueden existir defectos atómicos que involucran a los átomos disolventes. Tal como ocurre en los metales, pueden existir tanto vacantes iónicas como iones intersticiales; sin embargo, puesto que los materiales cerámicos contienen iones de dos tipos, pueden existir defectos con cada tipo de iones. Por ejemplo, en el NaCl pueden existir átomos intersticiales y vacantes de Na y átomos intersticiales y vacantes de Cl. Es muy

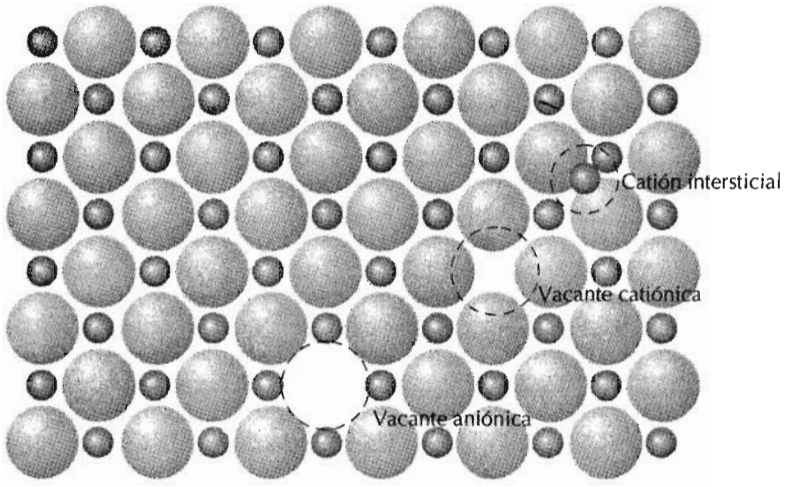


Figura 13.20 Representaciones esquemáticas de vacantes de aniones y cationes y un catión intersticial. (W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol I, *Structure*, p. 78. Copyright © 1964 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.)

improbable que existan concentraciones apreciables de aniones intersticiales. El anión es relativamente grande y para que quepa en una posición intersticial, deben originarse deformaciones importantes en los iones vecinos. En la Figura 13.20 se muestran vacantes de aniones y de cationes y un catión intersticial.

La expresión **estructura de defectos** se utiliza a menudo para designar los tipos y concentraciones de defectos atómicos en las cerámicas. Puesto que los átomos existen como iones cargados, cuando se considera la estructura de defectos ésta debe cumplir las condiciones de electroneutralidad. **Electroneutralidad** es el estado que existe cuando hay el mismo número de cargas iónicas positivas y negativas. Por consiguiente, los defectos en las cerámicas no ocurren de forma aislada. Un tipo de defectos está formado por una vacante catiónica y un catión intersticial. Esto se denomina un **defecto Frenkel** (Figura 13.21). Puede ser imaginado como formado por un catión que abandona su posición normal y se mueve a una posición intersticial. No se produce cambio en la carga porque el catión mantiene su misma carga positiva en la posición intersticial.

Otro tipo de defecto encontrado en materiales AX es un par vacante catiónica–vacante aniónica conocido como **defecto Schottky**, también esquemáticamente representado en la Figura 13.21. Este defecto debe visualizarse como el creado por la eliminación de un catión y un anión desde el interior del cristal y colocando a ambos en una superficie externa. Puesto que los aniones y los cationes tienen la misma carga, y puesto que para cada vacante aniónica existe una vacante catiónica, la neutralidad de la carga del cristal puede mantenerse.

El cociente entre cationes y aniones no se altera por la formación de defectos Frenkel o Schottky. Si no existen otros defectos, se dice que el material es estequiométrico. Para compuestos iónicos, la **estequiometría** puede definirse como un estado en el cual el cociente entre cationes y aniones es exactamente el esperado a partir de la fórmula química. Por ejemplo, el NaCl es estequiométrico si el cociente entre los iones Na^+ y Cl^- es exacta-

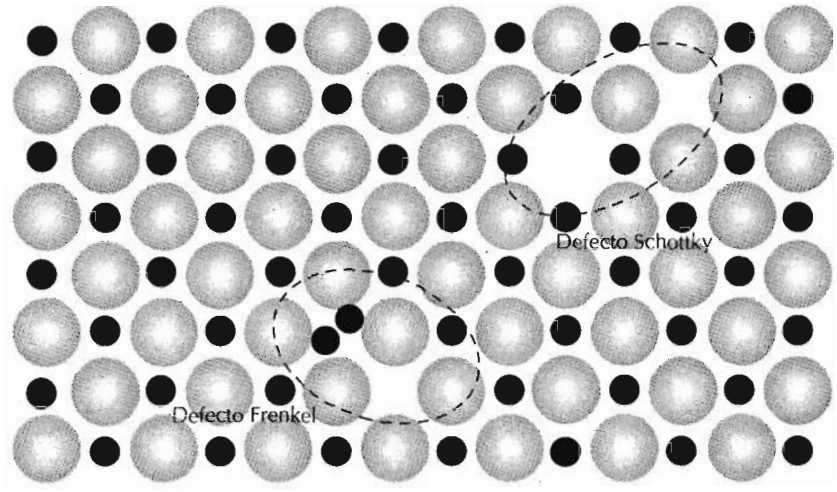


Figura 13.21 Representación esquemática mostrando los defectos Frenkel y Schottky en los sólidos iónicos. (W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol I, *Structure*, p. 78. Copyright © 1964 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.)

mente 1:1. Un compuesto cerámico *no es estequiométrico* si existe una desviación del valor de este cociente.

La falta de estequiometría puede ocurrir en algunos materiales cerámicos en los cuales existen dos estados de valencia (o iónicos) para uno de los tipos de iones. El óxido de hierro (FeO, wustita) es uno de estos materiales en el cual el ion de hierro puede existir tanto en forma de Fe^{2+} como de Fe^{3+}; el número de cada uno de estos tipos de iones depende de la temperatura y la presión parcial de oxígeno. La formación de un ion Fe^{3+} desequilibra la electroneutralidad del cristal por la introducción de una carga +1 en exceso, que debe ser equilibrada por algún tipo de defecto. Esto puede conseguirse

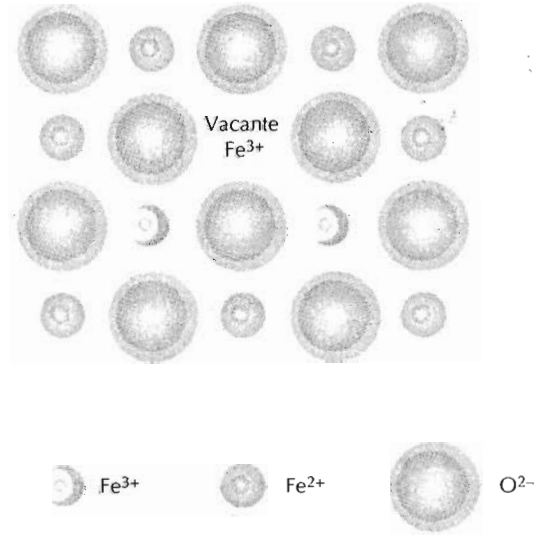


Figura 13.22 Representación esquemática de una vacante de Fe^{2+} en el FeO como resultado de la formación de dos iones Fe^{3+}.

mediante la formación de una vacante Fe^{2+}, (o sea, la eliminación de dos cargas positivas) por cada dos iones Fe^{3+} que se forman (Figura 13.22). El cristal deja de ser estequiométrico debido a que hay un ion más de O; sin embargo, el cristal permanece eléctricamente neutro. Este fenómeno es muy común en el óxido de hierro, y, de hecho, su fórmula química puede escribirse como $Fe_{1-x}O$ (donde x es una fracción pequeña y variable de la unidad) para poner de relieve una condición de falta de estequiometría debido a una deficiencia de Fe.

13.5.2 Impurezas en cerámicas

Los átomos de impureza pueden formar soluciones sólidas en los materiales cerámicos de la misma manera que lo hacen en los metales. Se pueden formar tanto soluciones sólidas intersticiales como sustitucionales. En el caso de las intersticiales, los radios iónicos de las impurezas deben ser pequeños en comparación con los del anión. Puesto que hay tanto cationes como aniones, una impureza sustituirá al átomo disolvente que sea más similar en el comportamiento eléctrico; si el átomo de impureza forma normalmente un catión en un material cerámico, lo más probable es que sustituya al catión disolvente. Por ejemplo, en el cloruro sódico, las impurezas iónicas Ca^{2+} y O^{2-} sustituirán probablemente a los iones Na^+ y Cl^-, respectivamente. En la Figura 13.23 se muestran de forma esquemática las impurezas sustitucionales e intersticiales. Para que en el estado sólido haya una solubilidad apreciable de los átomos de impurezas sustitucionales, los tamaños iónicos y la carga deben ser casi iguales a los de los iones disolventes. Si una impureza iónica tiene una carga distinta de la del ion disolvente al cual sustituye, el cristal debe compensar esta diferencia de carga de manera que la electroneutralidad del sólido se mantenga. Una manera de conseguirlo es mediante la formación de defectos puntuales de la red: vacantes iónicas o iones intersticiales de ambos tipos, tal como se ha visto anteriormente.

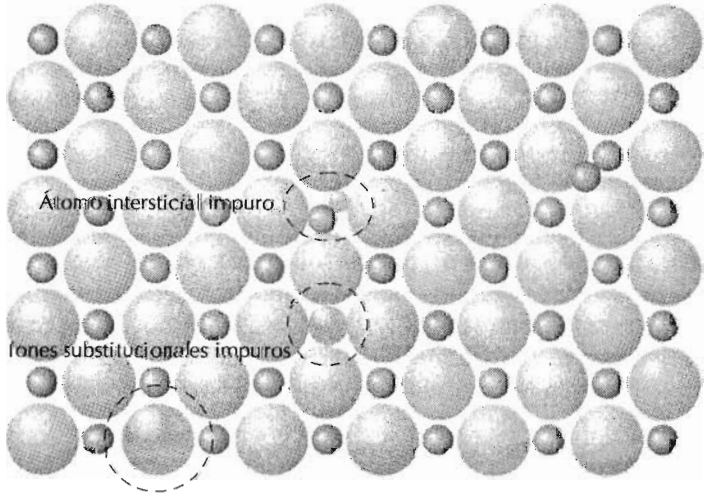


Figura 13.23 Representación esquemática de átomos de impurezas intersticiales, aniones sustitucionales y cationes sustitucionales en compuestos iónicos. (W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol I, *Structure*, p. 78. Copyright © 1964 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.)

PROBLEMA RESUELTO 13.4

Si la neutralidad de la carga debe mantenerse, ¿qué defectos puntuales son posibles en el NaCl cuando un ion Ca^{2+} sustituye a uno de Na^{+}? ¿Cuántos de estos defectos existen por cada ion de Ca^{2+}?

SOLUCIÓN

Al reemplazar un ion Na^{+} por uno de Ca^{2+} se introduce una carga positiva extra. La neutralidad de la carga se mantiene cuando se elimina una carga positiva, o bien cuando se añade otra carga negativa. La eliminación de una carga positiva se consigue mediante la formación de una vacante de Na^{+}. Alternativamente, un ion intersticial de Cl^{-} proveerá una carga negativa adicional, contrarrestando el efecto de cada ion Ca^{2+}. Sin embargo, tal como se ha mencionado antes, la formación de este defecto es muy improbable.

13.6 DIAGRAMAS DE FASES CERÁMICOS

Los diagramas de fases o de equilibrio de gran número de sistemas cerámicos han sido determinados experimentalmente. En los diagramas binarios, o sea, de dos componentes, es frecuente que los dos componentes sean compuestos que comparten un elemento en común, a menudo el oxígeno. Estos diagramas pueden tener configuraciones similares a los sistemas formados por metales, y se interpretan de la misma manera. Para una revisión de la interpretación de los diagramas de fases, se remite al lector a la Sección 9.6.

13.6.1 El sistema $Al_2O_3 - Cr_2O_3$

Uno de los sistemas cerámicos relativamente sencillos es el sistema formado por el óxido de aluminio y el óxido de cromo, Fig. 13.24. Este diagrama tiene la misma forma que el diagrama de fases isomorfo cobre–níquel (Fig. 9.2*a*) y está formado por una región con fase líquida y por otra con fase sólida separada por una región bifásica sólido–líquido en forma de cuchilla. La disolución sólida Al_2O_3–Cr_2O_3 es sustitucional y en ella el Al^{3+} sustituye al Cr^{+3} y viceversa. Esta disolución existe para cualquier composición por debajo del punto de fusión del Al_2O_3, ya que los aniones de aluminio y de cromo tienen la misma carga y radios similares (0,053 y 0,062 nm, respectivamente). Además, el Al_2O_3 y el Cr_2O_3 tienen la misma estructura cristalina.

13.6.2 El sistema MgO–Al_2O_3

El diagrama para el sistema óxido de magnesio– óxido de aluminio (Figura 13.25) es similar en muchos aspectos al diagrama plomo–magnesio (Figura 9.16). Existe una fase intermedia, o mejor, un compuesto denominado *espinela*, el cual tiene la fórmula $MgAl_2O_4$ (o bien, MgO–Al_2O_3). Aunque la espinela es un compuesto distinto [de composición 50% molar Al_2O_3–50 % molar MgO (73% en peso Al_2O_3– 27% en peso MgO)], se representa en el diagrama de fases como un campo de una sola fase más que como una línea vertical, tal como ocurre en el Mg_2Pb (Figura 9.16); existe un intervalo de composiciones en la cual la espinela es un compuesto estable. Así, la espine-

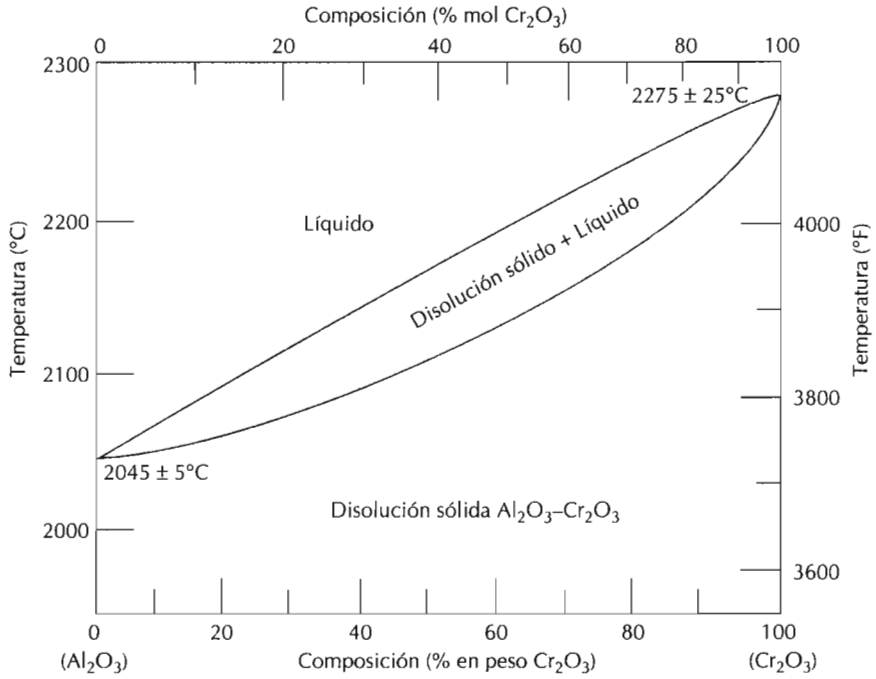


Figura 13.24 Diagrama de fases óxido de aluminio–óxido de cromo. (Adaptado de E. N. Bunting, "Phase Equilibria in the System Cr_2O_3–Al_2O_3", *Bur. Standards J. Research*, **6**, 1931, p. 948.)

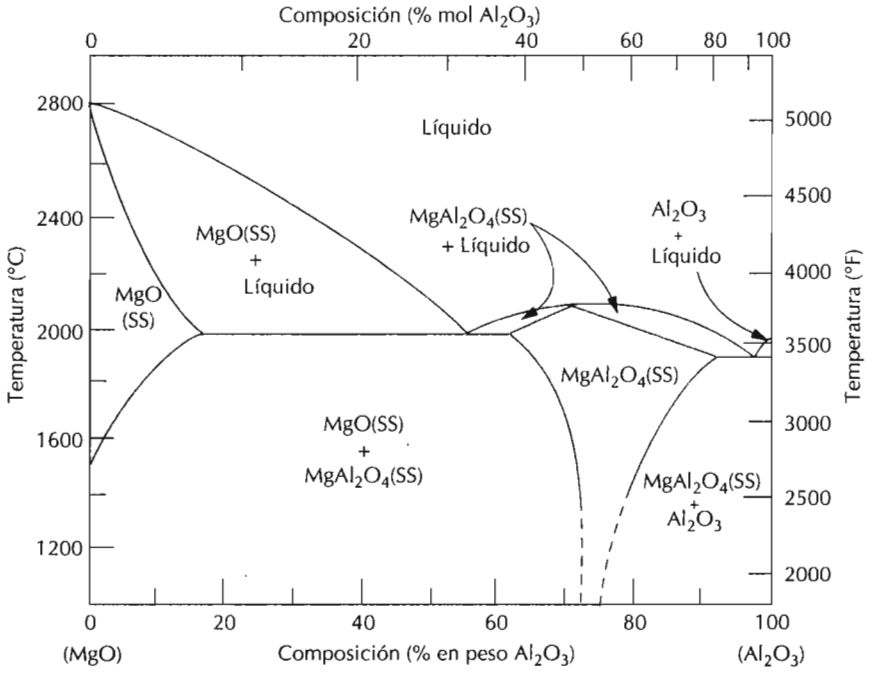


Figura 13.25 Diagrama de fases óxido de magnesio–óxido de aluminio; SS indica disolución sólida. (Adaptado de A. M. Alper, R. N. McNally, P. H. Ribbe, y R. C. Doman. "The System MgO–$MgAl_2O_4$", *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 1962, p. 264; y D. M. Roy, R. Roy, y E. F. Osborn, "The System MgO–Al_2O_3–H_2O and Influence of Carbonate and Nitrate Ions on the Phase Equilibria", *Am. J. Sci.*, **251**, 1953, p. 341.)

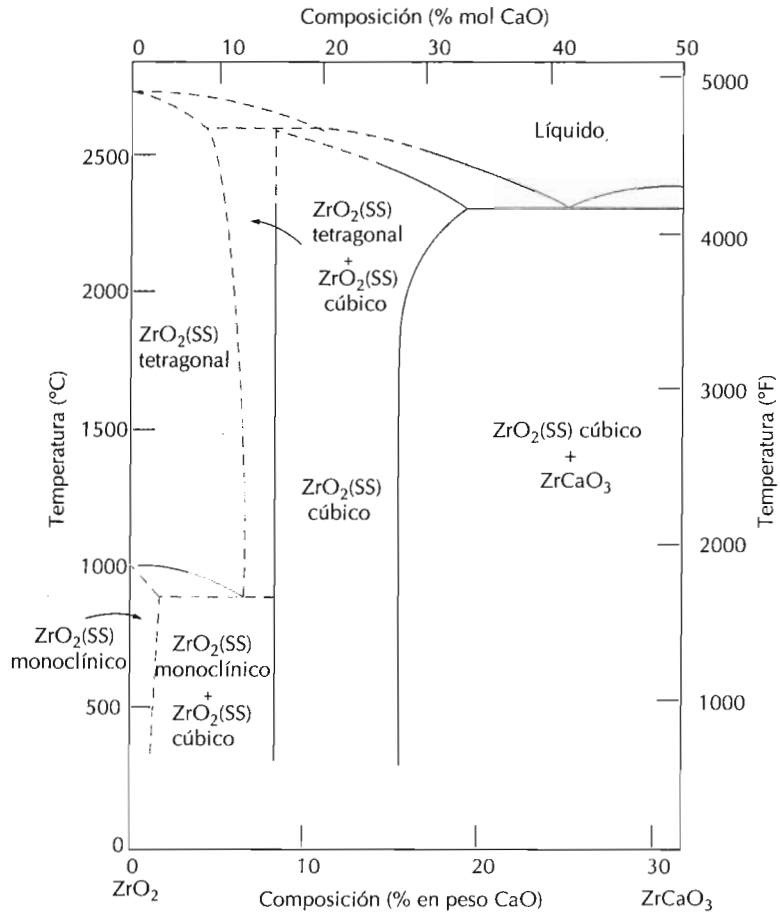


Figura 13.26 Parte del diagrama de fases circona–cal; SS indica disolución sólida. (Adaptado de "Stabilization of Zirconia with Calcia and Magnesia", P. Duwez, F. Odell y F. H. Brown, Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, **35**[5], 109 (1952). Reproducido con permiso de la American Ceramic Society.)

la no es estequiométrica para composiciones que no sean 50% molar Al_2O_3–50% molar MgO. Además, existe una solubilidad limitada del Al_2O_3 en MgO por debajo de 1600°C en el extremo izquierdo de la Figura 13.25, la cual se debe principalmente a las diferencias de carga y radios de los iones Mg^{2+} y Al^{3+} (0,072 frente a 0,053 nm). Por las mismas razones, el MgO es virtualmente insoluble en Al_2O_3, como se evidencia por la falta de una disolución sólida terminal en el lado derecho del diagrama de equilibrio. También se encuentran dos eutécticos, uno a cada lado del campo de fases de la espinela, y la espinela estequiométrica funde de forma congruente a 2100 °C .

13.6.3 El sistema ZrO_2–CaO

Otro sistema binario cerámico importante es el del óxido de circonio (circona) y óxido de calcio (cal); una porción de este diagrama de fases se muestra en la Figura 13.26. El eje horizontal se extiende únicamente hasta aproximadamente 31% en peso de CaO (50 % molar de CaO) composición para la cual se forma el compuesto $ZrCaO_3$. Es importante notar que en este sistema existen reacciones eutécticas (2280 °C y 24,5 % en peso CaO), eutectoides (940 °C y 6,3 % en peso de CaO), y peritécticas (2560 °C y 7,7% en peso de CaO).

En la Figura 13.26 puede observarse también que existen fases con distintas estructuras cristalinas tetragonal, monoclínica y cúbica. El ZrO_2 puro experimenta una transformación de fase de tetragonal a monoclínica a 1000°C. Cambios de volumen relativamente grandes acompañan a esta transformación, formándose fisuras que hacen inutilizable a esta cerámica. Este problema se resuelve "estabilizando" la circona mediante la adición de un 8 a un 14 % en peso de CaO para que se forme la fase cúbica. Al calentar o enfriar, esta fase cúbica no experimenta tal transformación, por lo que aumenta la resistencia a la formación de grietas.

13.6.4 EL sistema SiO_2– Al_2O_3

Desde el punto de vista comercial, el sistema sílice–alúmina es importante ya que estos materiales son los principales constituyentes de muchos materiales refractarios. El diagrama de fases del sistema SiO_2–Al_2O_3 se muestra en la Figura 13.27. La forma polimórfica de la sílice que es estable a estas temperaturas es la *cristobalita*, cuya celdilla unidad se muestra en la Figura 13.10. Sílice y alúmina no son solubles una en otra, lo cual se pone en evidencia por la ausencia de soluciones sólidas terminales a ambos extremos del diagrama de fases. Nótese también que el compuesto *mullita*, $3Al_2O_3$–$2SiO_2$, se forma a una composición de alrededor del 72% en peso de Al_2O_3 y funde de forma incongruente a 1828 °C . Existe un solo eutéctico a 1587 °C y 7,7% en peso de Al_2O_3. En las secciones 14.10 y 14.11, se tratan los materiales cerámicos refractarios formados principalmente por sílice y alúmina.

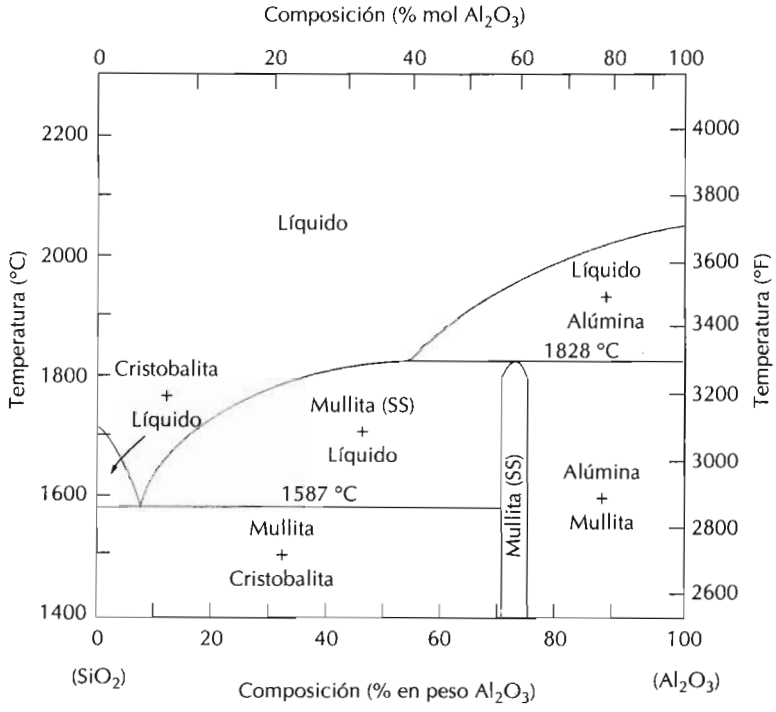


Figura 13.27 Diagrama de fases síli-ce-alúmina. (Adaptado de I. A. Aksay y J. A. Pask, *Science*, **183**, 70, 1974. Copyright 1974 AAAS.)

PROPIEDADES MECÁNICAS

Los materiales cerámicos tienen aplicabilidad limitada debido a sus propiedades mecánicas, las cuales en muchos aspectos son inferiores a las de los metales. La principal desventaja es la tendencia a la fractura catastrófica de forma frágil con muy poca absorción de energía.

13.7 LA FRACTURA FRÁGIL DE LAS CERÁMICAS

A temperatura ambiente, tanto las cerámicas cristalinas como las no cristalinas casi siempre se rompen antes de que ocurra alguna deformación plástica en respuesta a cualquier carga de tracción. Los temas de fractura frágil y de mecánica de la fractura, los cuales fueron analizados previamente en las Secciones 8.4 y 8.5, también están relacionados con la fractura de los materiales cerámicos y se repasarán brevemente en este contexto.

El proceso de fractura frágil consiste en la formación y propagación de fisuras a través de la sección de un material en una dirección perpendicular a la carga aplicada. El crecimiento de grietas normalmente ocurre a través de los granos (o sea, transgranular) y a lo largo de determinados planos cristalográficos (planos de clivaje o descohesión), los cuales son de alta densidad atómica.

La resistencia a la fractura medida en los materiales cerámicos es sustancialmente menor que la predicha por la teoría basada en las fuerzas de enlace entre átomos. Esto puede explicarse por la presencia de pequeños defectos en el material, los cuales actúan como concentradores de la tensión, es decir, lugares en los cuales la magnitud de la tensión aplicada es amplificada. El grado de amplificación de la tensión depende de la longitud de la grieta y del radio de curvatura de su punta, de acuerdo con la Ecuación 8.1, siendo mayor para defectos largos y puntiagudos. Estos concentradores de la tensión pueden ser fisuras muy pequeñas superficiales o internas (microfisuras), poros internos y puntos triples entre varios granos, los cuales son virtualmente imposibles de eliminar o controlar. Por ejemplo, incluso la humedad y la contaminación de la atmósfera pueden introducir fisuras superficiales en fibras de vidrio acabadas de estirar; estas fisuras afectan negativamente a la resistencia. Una concentración de tensiones en la punta de un defecto puede originar una grieta que puede propagarse hasta la fractura.

La capacidad de una cerámica de resistir la fractura cuando una grieta está presente se especifica en términos de la tenacidad de fractura. La tenacidad de fractura en deformaciones planas, tal como se vio en la Sección 8.5, se define según la expresión

$$K_{Ic} = Y\sigma\sqrt{\pi a} \tag{13.2}$$

donde Y es un parámetro sin dimensiones y es una función tanto de la geometría de la probeta como de la grieta, σ es la tensión aplicada, y a es la longitud de una grieta superficial o bien la mitad de la longitud de una grieta interna. La propagación de la grieta no ocurrirá en tanto que el miembro de la derecha de la Ecuación 13.2 sea menor que la tenacidad de fractura en deformaciones planas del material. Los valores de la tenacidad de fractura en

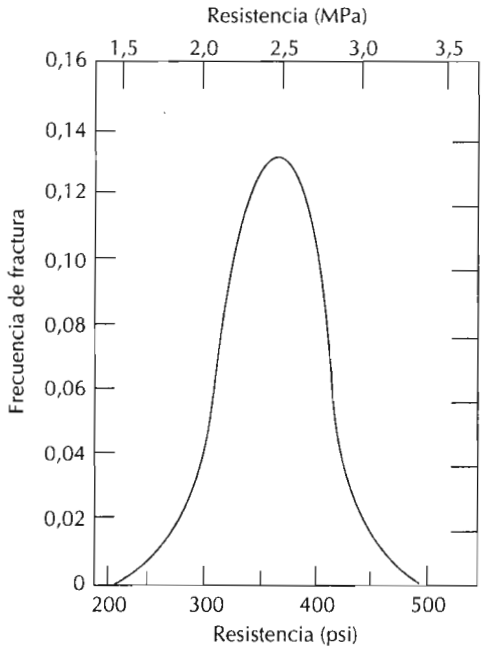


Figura 13.28 Distribución de frecuencias de resistencia a la fractura observadas en un cemento Portland. (De W. Weibull, *Ing. Vetensk. Akad.*, Proc. 151, No. 153, 1939.)

deformaciones planas de los materiales cerámicos son menores que las de los metales; típicamente son inferiores a 10 MPa/m^2. Los valores de K_{Ic} para varios materiales cerámicos están anotados en la Tabla 8.1.

En algunas circunstancias, la fractura de los materiales cerámicos ocurre por propagación lenta de grietas, cuando la tensión es estática, y el segundo miembro de la Ecuación 13.2 es menor que K_{Ic}. Este fenómeno se denomina *fatiga estática*, o bien *fractura retardada*; la utilización del término fatiga es engañoso en cuanto que la fractura ocurre en ausencia de tensiones cíclicas (la fatiga metálica se vio en el Capítulo 8). Se ha observado que este tipo de fractura es especialmente sensible al medio, sobre todo cuando existe humedad en la atmósfera. Con respecto al mecanismo, probablemente ocurre un proceso de corrosión bajo tensión en la punta de la grieta; o sea, la combinación de una tensión aplicada y la disolución del material conduce a un aguzamiento y extensión de la grieta hasta que, finalmente, una grieta crece hasta un tamaño tal que se propaga de acuerdo con la Ecuación 8.3. Además, la duración de la aplicación de la tensión que precede a la fractura disminuye al aumentar la tensión. Por tanto, cuando se especifica la resistencia a la fatiga estática, el tiempo de aplicación de la carga también debe ser estipulado. Los vidrios de silicato son especialmente susceptibles a este tipo de fractura, que también ha sido observada en otros materiales cerámicos tales como porcelana, cemento Portland, cerámicas de alto contenido en alúmina, titanato de bario y nitruro de silicio.

Generalmente, existe considerable variación y dispersión en la resistencia a la fractura de probetas de un material cerámico frágil. Una distribución de las resistencias a la tracción del cemento Portland se muestra en la Figura 13.28. Este fenómeno puede explicarse por la dependencia de la resistencia

a la fractura con la probabilidad de que existan defectos capaces de iniciar una grieta. Esta probabilidad varía de probeta a probeta del mismo material y depende de la técnica de fabricación y de cualquier tratamiento subsiguiente. El tamaño de la probeta, o sea, su volumen, también influye en la resistencia a la fractura; cuanto mayor es la probeta, mayor es la probabilidad de que exista un defecto mayor, y menor es la resistencia a la fractura.

En el caso de esfuerzos de compresión, no existe amplificación de esfuerzos de tracción asociados con los defectos existentes. Por esta razón, los materiales cerámicos frágiles presentan resistencias a compresión mucho mayores que a tracción, y se utilizan generalmente cuando las condiciones de carga son de compresión. Además, la resistencia a la fractura de una cerámica frágil puede ser enormemente aumentada por medio de cargas residuales de compresión en la superficie. Una manera de conseguirlo es por temple térmico (véase Sección 14.4).

Se han desarrollado varias teorías estadísticas que, junto con datos experimentales, se utilizan para determinar el riesgo de fractura de un determinado material; el análisis de estas teorías va más allá del alcance de este texto. Sin embargo, debido a la dispersión de las medidas de resistencia a la tracción de los materiales cerámicos frágiles, generalmente no se utilizan valores medios ni factores de seguridad para propósitos de diseño tal como se expuso en la Sección 6.12.

13.8 COMPORTAMIENTO TENSIÓN–DEFORMACIÓN

13.8.1 Módulo de rotura

El comportamiento tensión–deformación de las cerámicas frágiles usualmente no se describe mediante el ensayo de tracción presentado en la Sección 6.2, por dos razones. En primer lugar, es difícil preparar y ensayar probetas de tracción con la geometría requerida; en segundo lugar, existe una diferencia significativa entre los resultados obtenidos a partir de ensayos conducidos bajo cargas de tracción y de compresión. Por consiguiente, frecuentemente se emplea un ensayo de flexión, en el cual una probeta en forma de barra con sección rectangular o circular es flexionada usando una técnica de tres o cuatro puntos de aplicación de la carga; el esquema de aplicación de carga por tres puntos se ilustra en la Figura 13.29. En el punto de aplicación de la carga, la superficie superior está sometida a un estado de compresión, mientras la superficie inferior está sometida a tracción. La tensión se calcula a partir del espesor de la probeta, el momento de flexión y el momento de inercia de la sección; estos parámetros están indicados en la Figura 13.29 para secciones rectangulares y circulares.

La tensión máxima, o tensión a la fractura en este ensayo de flexión, se denomina **módulo de rotura**, o *resistencia a la flexión*, un parámetro mecánico importante para las cerámicas frágiles. En el caso de una sección rectangular, el módulo de rotura σ_{mr} es igual a

$$\sigma_{mr} = \frac{3F_f L}{2bd^2} \tag{13.3a}$$

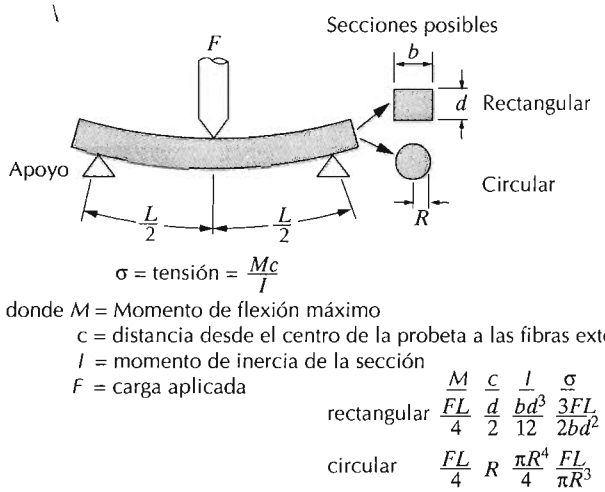


Figura 13.29 Esquema del sistema de flexión por tres puntos para medir el comportamiento esfuerzo–deformación y módulo de rotura de cerámicas frágiles, incluyendo las expresiones para el cálculo de la tensión en probetas de secciones rectangular y circular.

donde F_f es la carga de fractura, L es la distancia entre puntos de apoyo; los otros parámetros se indican en la Figura 13.29. Cuando la sección es circular, entonces

$$\sigma_{mr} = \frac{3F_f L}{\pi R^3} \tag{13.3b}$$

siendo R el radio de la probeta.

Los valores característicos del módulo de rotura para varios materiales cerámicos están tabulados en la Tabla 13.4. Puesto que durante la flexión una probeta está sometida tanto a esfuerzos de tracción como de compresión, la magnitud de su módulo de rotura es mayor que la resistencia a la tracción. Además, σ_{mr} dependerá del tamaño de la probeta; tal como se explicó en la sección precedente, al aumentar el volumen de la probeta (bajo carga) aumenta la severidad de los defectos y, por consiguiente, el módulo de rotura disminuye.

Tabla 13.4 Módulos de rotura (resistencia a la flexión) y módulos de elasticidad para ocho materiales cerámicos comunes

Material	*Módulo de rotura*		*Módulo de elasticidad*	
	$psi \times 10^3$	*Mpa*	$psi \times 10^6$	$MPa \times 10^4$
Carburo de titanio[a](TiC)	160	1100	45	31
Óxido de aluminio[a](Al_2O_3)	30–50	200–345	53	37
Óxido de berilio[a](BeO)	20–40	140–275	45	31
Carburo de silicio[a](SiC)	25	170	68	47
Óxido de magnesio[a](MgO)	15	105	30	21
Espinela[a]($MgAl_2O_4$)	13	90	35	24
Sílice vítrea	16	110	11	7,5
Vidrio	10	70	10	7

[a] Sinterizado y con alrededor de 5% de porosidad.

Fuente: W. D. Kingery, H. K. Bowen, y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.

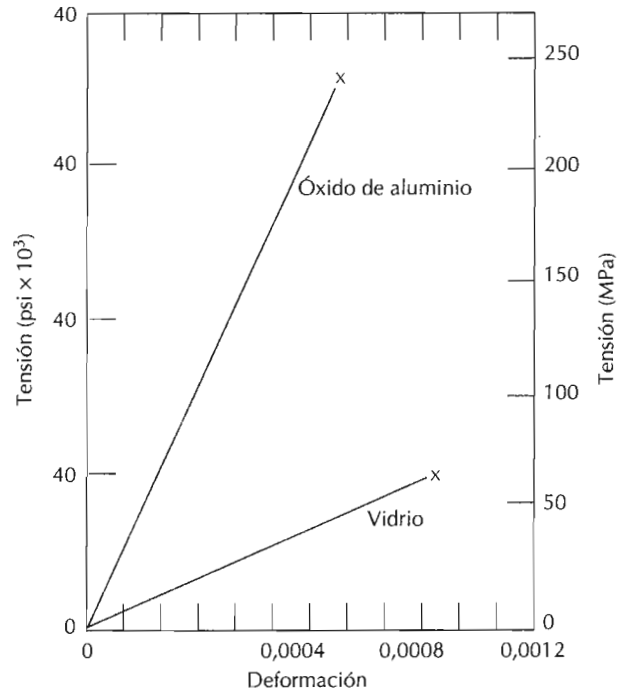


Figura 13.30 Comportamiento típico tensión–deformación hasta la fractura del óxido de aluminio y del vidrio.

13.8.2 Comportamiento elástico

El comportamiento elástico tensión–deformación de los materiales cerámicos ensayados a flexión es similar al comportamiento de los metales en ensayos de tracción: existe una relación lineal entre la tensión y la deformación. En la Figura 13.30 se compara el comportamiento tensión–deformación a la fractura del óxido de aluminio (alúmina) y el vidrio. De nuevo, la pendiente en la región elástica es el módulo de elasticidad; la gama de módulos de elasticidad en los materiales cerámicos está comprendida entre 7×10^4 y 50×10^4 MPa, y es ligeramente mayor que para los metales. En la Tabla 13.4 se indican los valores para varios materiales cerámicos.

13.9 MECANISMOS DE DEFORMACIÓN PLÁSTICA

Aunque a temperatura ambiente la mayoría de los materiales cerámicos experimentan fractura antes del comienzo de la deformación plástica, es importante hacer una exploración breve de los posibles mecanismos. Puesto que la deformación plástica es diferente para cerámicas cristalinas y para cerámicas no cristalinas, se discute cada caso por separado.

13.9.1 Cerámicas cristalinas

En los materiales cerámicos, la deformación plástica tiene lugar por el movimiento de dislocaciones, tal como ocurre en los metales (Capítulo 7). Una razón de la dureza y fragilidad de estos materiales es la dificultad del deslizamiento (o sea, del movimiento de las dislocaciones). Existen pocos siste-

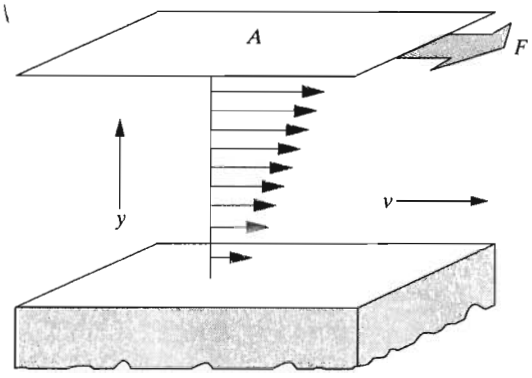


Figura 13.31 Representación del flujo viscoso de un líquido o un fluido vítreo en respuesta a una tensión de cizalladura aplicada.

mas de deslizamiento (planos cristalográficos y direcciones en estos planos) a lo largo de los cuales las dislocaciones pueden moverse. Esto es una consecuencia de la naturaleza de los iones, que están eléctricamente cargados. En el deslizamiento según algunas direcciones, iones de igual carga quedan situados a distancias muy próximas unos de otros, por lo que, debido a la repulsión electrostática, este modo de deslizamiento es muy restringido. Esto no es un problema en metales, puesto que todos los átomos son eléctricamente neutros.

13.9.2 Cerámicas no cristalinas

La deformación plástica en el caso de las cerámicas no cristalinas no ocurre por movimiento de dislocaciones porque no existe estructura atómica regular. Estos materiales se deforman más bien por *flujo viscoso*, la misma manera como se deforman los líquidos; la velocidad de deformación es proporcional a la tensión aplicada. En respuesta a una cizalladura aplicada, los átomos o iones deslizan unos sobre otros mediante rotura y reformación de los enlaces interatómicos. Sin embargo, no existe una manera o dirección predefinida en que esto ocurre, como sucede con las dislocaciones. El flujo viscoso a escala macroscópica se muestra en la Figura 13.31.

La propiedad característica del flujo viscoso, la **viscosidad**, es una medida de la resistencia a la deformación de los materiales no cristalinos. En el flujo viscoso de un líquido, que se origina a partir de las cizalladuras impuestas por dos placas planas y paralelas, la viscosidad η es el cociente entre la cizalladura aplicada τ y el cambio en la velocidad dv con la distancia dy en una dirección perpendicular a las placas, o bien

$$\eta = \frac{\tau}{dv/dy} = \frac{F/A}{dv/dy} \tag{13.4}$$

Este esquema se representa en la Figura. 13.31.

Las unidades de viscosidad son poises (P) y pascal–segundos (Pa-s); 1 P = dina-s/cm^2, y 1 Pa-s = 1 N-s/m^2. La conversión de un sistema de unidades al otro se realiza mediante

$$10 \text{ P} = 1 \text{ Pa-s}$$

Los líquidos tienen viscosidades relativamente bajas; por ejemplo, la viscosidad del agua a temperatura ambiente es de alrededor de 10^{-3} Pa-s. Por el contrario, los vidrios tienen viscosidades muy elevadas a temperatura ambiente, lo cual es debido al fuerte enlace interatómico. A medida que aumenta la temperatura, la magnitud del enlace disminuye, el movimiento deslizante, o flujo, de átomos o iones es facilitado y, por consiguiente, se produce una disminución en la viscosidad. En la sección 14.2 se discute la influencia de la temperatura en la viscosidad de los vidrios.

13.10 OTRAS CONSIDERACIONES MECÁNICAS

13.10.1 Influencia de la porosidad

Tal como se expone en las Secciones 14.8 y 14.15, en algunas técnicas de fabricación de cerámicas el material precursor está en forma polvo. Al compactar o conformar estas partículas de polvo para obtener la forma deseada, entre dichas partículas se forman poros, es decir, espacios vacíos. Durante el tratamiento térmico siguiente, mucha de esta porosidad es eliminada; sin embargo, a menudo ocurre que este proceso de eliminación de poros es incompleto y permanece alguna porosidad permanente (Figura 14.14). Cualquier porosidad residual tendrá un efecto negativo en las propiedades elásticas y en la resistencia. Por ejemplo, se ha observado que la magnitud del módulo de elasticidad E disminuye con la fracción de volumen de porosidad de acuerdo con

$$E = E_0(1 - 1{,}9P + 0{,}9P^2) \tag{13.5}$$

donde E_0 es el módulo de elasticidad del material no poroso. La influencia de la fracción de volumen de porosidad sobre el módulo de elasticidad para el óxido de aluminio se muestra en la Figura 13.32; la gráfica representada en la figura es la curva de la Ecuación 13.5

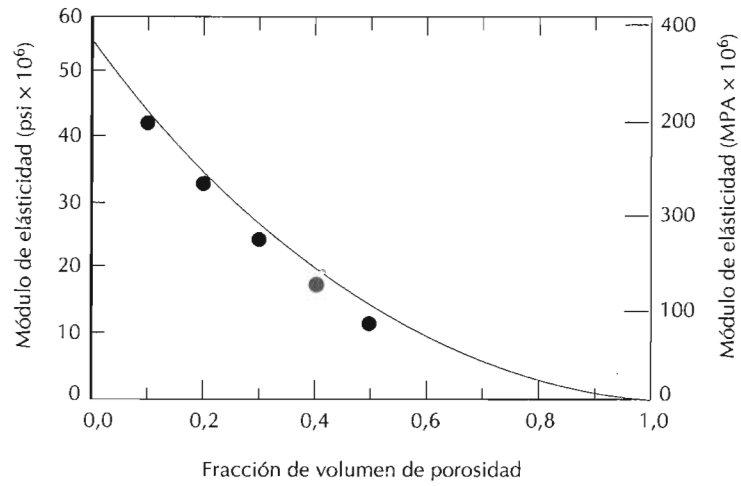


Figura 13.32 Influencia de la porosidad en el módulo de elasticidad del óxido de aluminio a temperatura ambiente. La curva dibujada es la correspondiente a la Ecuación 13.5. (De R. L. Coble y W. D. Kingery, "Effect of Porosity on Physical Properties of Sintered Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 11, Nov. 1956, p. 381. Reproducido con permiso de la American Ceramic Society.)

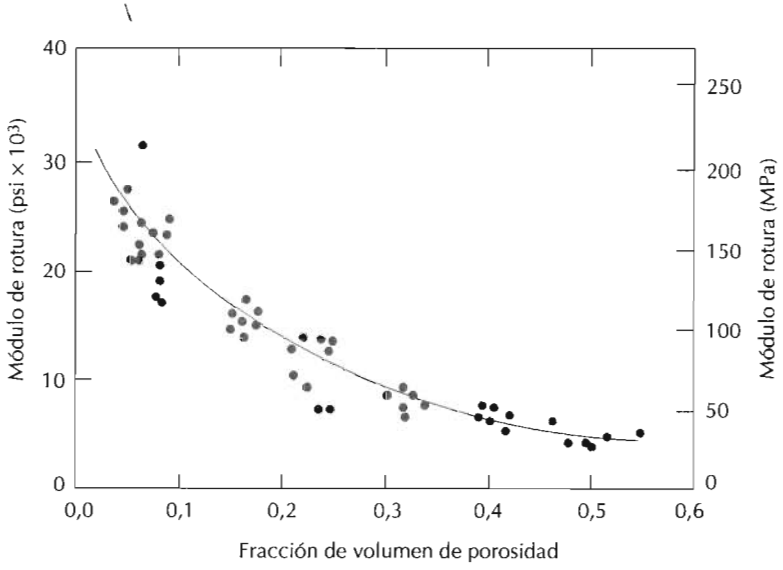


Figura 13.33 Influencia de la porosidad en el módulo de rotura del óxido de aluminio a temperatura ambiente. (De R. L. Coble y W. D. Kingery, "Effect of Porosity on Physical Properties of Sintered Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 11, Nov. 1956, p. 381. Reproducido con permiso de la American Ceramic Society.)

La porosidad es desfavorable para la resistencia a la fractura (o módulo de rotura) por dos razones: (1) los poros reducen el área de la sección a través de la cual se aplica la carga, y (2) también actúan como concentradores de tensión: en el caso de un poro esférico la tensión es amplificada en un factor 2. La influencia de la porosidad en la resistencia es mucho más dramática; por ejemplo, no es raro que un 10% de porosidad disminuya el módulo de rotura en un 50% del valor medido para el material no poroso. El grado de influencia del volumen de poros sobre la resistencia a la rotura se demuestra en la Figura 13.33, de nuevo para el óxido de aluminio. Experimentalmente, se ha demostrado que el módulo de rotura disminuye exponencialmente con la fracción de volumen de poros (P) como

$$\sigma_{mr} = \sigma_0 \exp(-nP) \tag{13.6}$$

En esta expresión σ_0 y n son constantes experimentales.

Tabla 13.5 Dureza Knoop aproximada (carga = 100g) de siete materiales cerámicos

Material	*Dureza Knoop aproximada*
Diamante (carbono)	7000
Carburo de boro (B_4C)	2800
Carburo de silicio (SiC)	2500
Carburo de tungsteno (WC)	2100
Óxido de aluminio (Al_2O_3)	2100
Cuarzo (SiO_2)	800
Vidrio	550

13.10.2 Dureza

Una propiedad mecánica beneficiosa de las cerámicas es su dureza, la cual es a menudo utilizada cuando se requiere una acción abrasiva o de desbaste; de hecho los materiales más duros conocidos son las cerámicas. Un listado de algunas cerámicas según su dureza Knoop se presenta en la Tabla 13.5. Sólo las cerámicas que tienen durezas Knoop de alrededor de 1000 o mayores son utilizadas por sus características abrasivas.

13.10.3 Fluencia en caliente

A menudo los materiales cerámicos experimentan deformación por fluencia al ser expuestos a tensiones (usualmente de compresión) a temperaturas elevadas. En general, el comportamiento tiempo–deformación para la fluencia de las cerámicas es similar al de los metales (Sección 8.13); sin embargo, la deformación por fluencia en cerámicas ocurre a temperaturas más altas. En los materiales cerámicos se realizan ensayos de fluencia a compresión a temperaturas elevadas para determinar la deformación por fluencia en función de la temperatura y del grado de tensión.

RESUMEN

Los materiales cerámicos pueden existir tanto en estado cristalino como en estado no cristalino. Puesto que estos materiales están compuestos de cationes y aniones cargados eléctricamente, la estructura cristalina está determinada por la magnitud de la carga y el radio de cada clase de iones. Algunas de las estructuras cristalinas más simples se describen en términos de celdillas unidad; varias de éstas han sido analizadas (cloruro sódico, cloruro de cesio, blenda, diamante cúbico, grafito, fluorita, perovskita y estructura de la espinela).

En el caso de los silicatos, la estructura está representada de forma más conveniente mediante tetraedros de SiO_4^{4-} conectados entre sí. Se forman estructuras relativamente complejas cuando se añaden otros cationes (por ejemplo, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}) y aniones (por ejemplo, OH^-). Las estructuras de la sílice (SiO_2), sílice vítrea y varios de los silicatos laminares han sido consideradas.

Las distintas formas de carbono — diamante, grafito y los fullerenos— también han sido analizadas. El diamante es una piedra preciosa, y debido a su dureza es utilizado para cortar y desbastar materiales más blandos. Además, ahora también puede producirse en forma de películas delgadas. La estructura laminar del grafito da lugar a excelentes propiedades lubricantes y una alta conductividad eléctrica. El grafito también es conocido por su alta resistencia y estabilidad química a temperaturas elevadas y en atmósferas no oxidantes. Los recientemente descubiertos fullerenos existen como moléculas esféricas huecas compuestas por 60 átomos. En el estado cristalino, estas moléculas C_{60} se empaquetan en una red cúbica FCC. El material puro es aislante eléctrico, mientras que mediante la adición de determinadas impurezas se puede inducir el comportamiento metálico, semiconductor y superconductor.

Con respecto a los defectos puntuales atómicos, se pueden encontrar tanto aniones y cationes intersticiales como vacantes aniónicas y catiónicas. A menudo estos defectos ocurren en pares, tal como los pares de defectos de Frenkel y de Schottky para asegurar que se mantiene la neutralidad de la carga. La adición de átomos de impurezas puede resultar en la formación de disoluciones sólidas sustitucionales o intersticiales. Cualquier desequilibrio en la carga creado por los iones de impurezas debe ser compensado por la generación de vacantes del ion disolvente o de iones intersticiales.

Se han analizado los diagramas de fases de los sistemas Al_2O_3–Cr_2O_3, MgO–Al_2O_3, ZrO_2–CaO y SiO_2–Al_2O_3. Estos diagramas son especialmente útiles para evaluar el rendimiento de los materiales cerámicos a temperaturas elevadas.

A temperatura ambiente, virtualmente todas las cerámicas son frágiles. La presencia de microfisuras, las cuales son muy difíciles de detectar, produce una amplificación de los esfuerzos de tracción aplicados y explica las bajas resistencias a la fractura (módulos de rotura) de estos materiales. Esta amplificación no ocurre con cargas de compresión y, en consecuencia, las cerámicas son más resistentes a compresión. Las resistencias a la tracción representativas de las cerámicas se determinan realizando ensayos de flexión hasta la fractura.

Cualquier deformación plástica de las cerámicas cristalinas es el resultado del movimiento de las dislocaciones; la fragilidad de estos materiales se explica parcialmente por el número limitado de sistemas de deslizamiento que pueden operar. El modo de deformación plástica de las cerámicas no cristalinas es el flujo viscoso; la resistencia del material a la deformación se expresa como viscosidad. A temperatura ambiente la viscosidad de muchas cerámicas no cristalinas es extremadamente alta.

Muchas piezas cerámicas contienen una porosidad sustancial, lo cual es perjudicial tanto para el módulo de elasticidad como para la resistencia a la fractura. Además de su fragilidad intrínseca, los materiales cerámicos destacan por su dureza. También, puesto que estos materiales son a menudo utilizados a temperaturas elevadas y bajo cargas aplicadas, sus características de fluencia en caliente son destacables.

TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES

Anión
Catión
Estructura de los defectos
Electroneutralidad
Defecto de Frenkel
Defecto Scottky
Módulo de rotura
Posición octaédrica
Estequiometría
Posición tetraédrica
Viscosidad

BIBLIOGRAFÍA

BERGERON, C. G. and S. H. RISBUD, *Introduction to Phase Equilibria in Ceramics*, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.

BOWEN, H. K., "Advanced Ceramics", *Scientific American*, Vol. 255, No. 4, October 1986, pp. 168–176.

BUDWORTH, D. W., *An Introduction to Ceramic Science*, Pergamon Press, Oxford, 1970.

CHARLES, R. J., "The Nature of Glasses," *Scientific American*, Vol. 217, No. 3 September 1967, pp. 126–136.

COOK, L. P. and H. F. MCMURDIE (Editors), *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. VII, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1989.

CURL, R. F. and R. E. SMALLEY, "Fullerenes," *Scientific American*, Vol. 265, No. 4, October 1991, pp. 54–63.

DAVIDGE, R. W., *Mechanical Behaviour of Ceramics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1979. Reprinted by TechBooks, Fairfax, VA.

Engineered Materials Handbook, Vol. 4, *Ceramics and Glasses*, ASM International, Materials Park, OH, 1991.

GILMAN, J. J., "The Nature of Ceramics,"*Scientific American*, Vol. 217, No. 3 September 1967, pp. 112–124.

HAUTH, W. E., "Crystal Chemistry in Ceramics", *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 30, 1951: No. 1, pp. 5–7; No. 2, pp. 47–49; No. 3, pp. 76–77; No. 4, pp. 137–142; No. 5, pp. 165–167; No. 6, pp. 203–205. A good overview of silicate structures.

KINGERY, W. D., H. K. BOWEN, and D. R. UHLMANN, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1976. Chapters 1–4, and 15.

LEVIN, E. M., C. R. ROBBINS, and H. F. MCMURDIE (Editors), *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. I, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1964. Also supplementary Volumes II, III, IV, V and VI, published in 1969, 1973, 1981, 1983 and 1987, respectively.

MYSEN, B. O. (Editor), *Pashe Diagrams for Ceramists*, Vol. VIII, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1990.

NORTON, F. H., *Elements of Ceramics*, 2nd edition, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA, 1974. Chapters 2 and 23.

VAN VLACK, L. H., *Physical Ceramics for Engineers*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA, 1964. Chapters 1–4 and 6–8.

PROBLEMAS Y CUESTIONES

13.1 Indique las diferencias entre un catión y un anión. ¿Cuál de ellos es normalmente mayor? ¿Por qué?

13.2 Para un compuesto cerámico, ¿cuáles son las dos características de los iones que lo forman que determinan la estructura cristalina?

13.3 Demostrar que el cociente mínimo entre los radios del catión y del anión es 0,225 en el caso de coordinación 4.

13.4 Demostrar que el cociente mínimo entre los radios del catión y del anión es 0,414 en el caso de coordinación 6. *Sugerencia*: Utilizar la estructura cristalina del NaCl (Figura 13.2), y suponer que los aniones y cationes se tocan a lo largo de las aristas y las diagonales de las caras.

13.5 Demostrar que el cociente mínimo entre los radios del catión y del anión es 0,732 en el caso de coordinación 8.

13.6 Basándose en la carga y al radio de los iones, indique las estructuras cristalinas de los siguientes materiales: (a) CaO, (b) MnS, (c) KBr y (d) CsBr. Justifique sus respuestas.

13.7 ¿Cuál de los cationes de la Tabla 13.2 podría formar fluoruros con la estructura cristalina del cloruro de cesio? Justifique su respuesta.

13.8 Calcule los factores de empaquetamiento atómico para la estructura cristalina del cloruro de cesio en el cual $r_C/r_A = 0{,}732$.

13.9 La Tabla 13.2 proporciona los radios iónicos del K^+ y del O^{2-} los cuales son 0,138 y 0,140 nm, respectivamente. ¿Cuál será el número de coordinación

para cada ion de O^{2-}? Describa brevemente la estructura cristalina resultante para el K_2O. Explique por qué a esto se le denomina estructura de la antifluorita.

13.10 La estructura cristalina de la blenda puede generarse a partir del apilamiento de planos compactos de aniones. (a) ¿Qué secuencias del apilamiento producirán estructuras FCC y HC? ¿Por qué? (b) ¿Estarán los cationes en posiciones tetraédricas u octaédricas? ¿Por qué? (c) ¿Qué fracción de las posiciones estarán ocupadas?

13.11 La estructura cristalina del corindón, encontrada para el Al_2O_3, consiste en una estructura HC de iones O^{2-}; los iones Al^{3+} ocupan posiciones octaédricas. (a) ¿Qué fracción de las posiciones octaédricas existentes están ocupadas con iones Al^{3+}? (b) Dibuje dos planos compactos de iones O^{2-} en una secuencia AB e indique las posiciones octaédricas que estarán llenas con los iones Al^{3+}.

13.12 El óxido de berilio (BeO) puede formar una estructura cristalina que consiste en una distribución HC de iones O^{2-}. Si el radio iónico del Be^{2+} es 0,035 nm, entonces:

(a) ¿Qué tipo de intersticios ocuparán los iones de Be^{2+}?

(b) ¿Qué fracción de estos lugares intersticiales estarán ocupados por iones Be^{2+}?

13.13 El titanato de hierro, $FeTiO_3$, tiene la estructura de la ilmenita, la cual consiste en una distribución HC de iones O^{2-}.

(a) ¿Qué lugares intersticiales ocuparán los iones Fe^{2+}? ¿Por qué?

(b) ¿Qué lugares intersticiales ocuparán los iones Ti^{4+}? ¿Por qué?

(c) ¿Qué fracción de todos los lugares tetraédricos estarán ocupados?

(d) ¿Qué fracción de todos los lugares octaédricos estarán ocupados?

13.14 Calcular la densidad del NiO, sabiendo que tiene la estructura del cloruro sódico.

13.15 El óxido de hierro (FeO) tiene la estructura cristalina del cloruro sódico y una densidad de 5,70 g/cm^3. (a) Determinar la longitud de la arista de la celdilla unidad. (b) Compare este valor con la longitud dada en la Tabla 13.2 determinada a partir de los radios y suponiendo que los iones Fe^{2+} y O^{2-} justo se tocan a lo largo de las aristas.

13.16 Calcule la densidad teórica del diamante sabiendo que la distancia C–C y el ángulo entre enlaces son 0,154 nm y 109,5°, respectivamente. Compare este valor con la densidad medida.

13.17 Calcule la densidad teórica del ZnS sabiendo que la distancia Zn–S y el ángulo entre enlaces son 0,234 nm y 109,5°, respectivamente. Compare este valor con la densidad medida.

13.18 Una forma cristalina de sílice (SiO_2) tiene una celdilla unidad cúbica; a partir de los resultados de difracción de rayos X se sabe que la celdilla unidad tiene una arista de longitud 0,700 nm. Si la densidad medida es 2,32 g/cm^3, ¿cuántos iones Si^{4+} y O^{2-} hay por celdilla unidad?

13.19 (a) Usando los radios iónicos de la Tabla 13.2, calcular la densidad del CsCl. *Sugerencia:* Utilizar una modificación del resultado del problema 3.4. (b) La densidad medida es 3,99 g/cm^3. ¿Cómo puede explicar la ligera discrepancia entre los valores calculado y medido?

13.20 A partir de los resultados de la Tabla 13.2, calcular la densidad del CaF_2, el cual tiene la estructura de la fluorita.

13.21 Un hipotético material cerámico del tipo AX se sabe que tiene una densidad de 2,10 g/cm^3 y una celdilla unidad de simetría cúbica con una celdilla de arista igual a 0,57 nm. Los pesos atómicos de los elementos A y X son 28,5 y 30,0 g/mol, respectivamente. Según esta información, ¿cuál de las siguientes

estructuras cristalinas son posibles para este material: cloruro sódico, cloruro de cesio o blenda? Justifique su respuesta.

13.22 La celdilla unidad del Fe_3O_4 ($FeO{\cdot}Fe_2O_3$) tiene simetría cúbica con una celdilla unidad de arista igual a 0,839 nm. Si la densidad de este material es 5,24 g/cm^3, calcular su factor de empaquetamiento. Para este cálculo, utilizar los radios iónicos de la Tabla 13.2.

13.23 La celdilla unidad del Al_2O_3 tiene simetría hexagonal con parámetros de red a = 0,4759 nm y c = 1,2989 nm. Si la densidad de este material es 3,99 g/cm^3, calcular su factor de empaquetamiento atómico. Para este cálculo, utilizar los radios iónicos listados en la Tabla 13.2.

13.24 Calcular los factores de empaquetamiento atómico para la estructura cúbica del diamante (Fig. 13.15). Suponga que los átomos enlazados se tocan y que el ángulo entre los enlaces es de 109,5°, y que cada átomo interno en la celdilla unidad está situado a una distancia $a/4$ de las dos caras más próximas de la celdilla (a es la arista de la celdilla unidad).

13.25 Calcular el factor de empaquetamiento atómico para el cloruro de cesio utilizando los radios iónicos de la Tabla 13.2 y suponiendo que los iones se tocan a lo largo de las diagonales del cubo.

13.26 Para cada una de las siguientes estructuras cristalinas represente los planos indicados de la misma manera que en la Figuras 3.9 y 3.10, mostrando los aniones y los cationes: **(a)** el plano (100) para la estructura cristalina del cloruro de cesio, **(b)** el plano (200) de la estructura cristalina del cloruro de cesio, **(c)** el plano (111) de la estructura cristalina del diamante, y **(d)** el plano (110) de la estructura de la fluorita.

13.27 En términos de enlaces, explique por qué los silicatos tienen densidades relativamente pequeñas.

13.28 Determine el ángulo entre los enlaces covalentes en un tetraedro SiO_4^{4-} .

13.29 Cuando se calienta la arcilla de caolinita [$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$] a una temperatura suficientemente elevada, el agua resultante se elimina.

(a) En estas circunstancias, ¿cuál es la composición de los productos resultantes?

(b) ¿Cuáles son las temperaturas liquidus y solidus de este material?

13.30 ¿Esperaría que existieran defectos Frenkel de aniones en concentraciones elevadas en las cerámicas iónicas? ¿Por qué?

13.31 Con sus propias palabras defina el término "estequiométrico".

13.32 Supongamos que existe un hipotético material cerámico que está compuesto por iones A^{2+} y X^{2-}. Supongamos que una pequeña fracción de los iones X^{2-} pueden existir como X^-.

(a) En estas circunstancias, nombre un defecto que podría formarse para mantener la neutralidad de la carga.

(b) ¿Cuántos de estos iones X^- se requieren para cada defecto?

(c) ¿Cómo expresaría la fórmula química para este material no estequiométrico?

13.33 **(a)** Supongamos que añadimos CaO como impureza al Li_2O. Si el Ca^{2+} sustituye al Li^+, ¿qué clase de vacantes se crearán? ¿Cuántas de estas vacantes se crean por cada Ca^{2+} que se añade? **(b)** Suponga que el CaO se añade como impureza al $CaCl_2$. Si el O^{2-} sustituye al Cl^-, ¿qué clase de vacantes se crearán? ¿Cuántas de estas vacantes se crean por cada O^{2-} que se añade?

13.34 ¿Qué tipos de defectos puntuales son posibles en el MgO con Al_2O_3 como impureza? ¿Cuántos iones Al^{3+} deben añadirse para formar cada uno de estos defectos?

13.35 **(a)** ¿Qué concentración mínima de CaO es necesaria para estabilizar el ZrO_2? **(b)** En el caso del sistema ZrO_2-CaO (Figura 13.26) escribir las reacciones eutécticas, eutectoides y peritécticas para el enfriamiento.

13.36 A partir de la Figura 13.25, en la cual se muestra el diagrama de fases para el sistema $MgO–Al_2O_3$, puede notarse que la disolución sólida de la espinela existe en una amplia gama de composiciones, lo cual significa que no es estequiométrica para composiciones diferentes de 50% molar MgO–50% molar Al_2O_3.

(a) La máxima falta de estequiometría en el lado rico en Al_2O_3 del campo de la fase espinela existe a 1900 °C lo cual corresponde a aproximadamente 80 % molar (93% en peso) Al_2O_3. Determinar el tipo de vacantes que se producen y el porcentaje de vacantes que existen para esta composición.

(b) La máxima falta de estequiometría en el lado rico en MgO del campo de la fase espinela existe a alrededor de 2000°C, lo cual corresponde a aproximadamente 38 % molar (61 % en peso) Al_2O_3. Determine el tipo de vacante que se produce y el porcentaje de vacantes que existen para esta composición.

13.37 Explicar brevemente **(a)** por qué existe una dispersión significativa en la resistencia a la fractura para un determinado material cerámico, y **(b)** por qué la resistencia a la fractura aumenta con la disminución en el tamaño de la probeta.

13.38 La resistencia a la tracción de los materiales frágiles puede determinarse utilizando variaciones de la Ecuación 8.1. Calcular el radio crítico de la grieta para una probeta de vidrio que experimente fractura a tracción a una tensión aplicada de 70 MPa. Suponga que la longitud crítica de la grieta es de 10^{-2} mm y la resistencia teórica a la fractura es de $E/10$, donde E es el módulo de elasticidad.

13.39 La resistencia a la fractura del vidrio puede aumentarse eliminando por ataque químico una capa delgada superficial. Se cree que esto se debe a que se altera la geometría superficial de las fisuras (por ejemplo, la longitud de la grieta puede reducirse y puede aumentar el radio de la punta de la grieta). Determine el cociente entre los radios del extremo de la grieta en el vidrio original y después de atacado, para que la resistencia a la fractura aumente en un factor 4 si se elimina la mitad de la longitud de la grieta.

13.40 Se realiza un ensayo de flexión por tres puntos en probetas de espinela ($MgAl_2O_4$) que tienen una sección de altura d igual a 3,8 mm y anchura b igual a 8,9 mm; la distancia entre puntos de apoyo es 25 mm. **(a)** Calcule el módulo de rotura si la carga en el momento de la fractura es 347 N. **(b)** El punto de deflexión máxima Δy ocurre en el centro de la probeta y viene dado por

$$\Delta y = \frac{FL^3}{48EI}$$

donde E es el módulo de elasticidad e I es el momento de inercia de la sección recta. Calcular Δy para una carga de 311 N.

13.41 Una probeta circular de MgO es cargada en flexión por tres puntos. Calcule el radio mínimo posible de la probeta sin que la probeta se rompa cuando se aplica una carga de 5560 N, si se sabe que el módulo de rotura es 310 MPa y la separación entre los puntos de apoyo es 44,5 mm.

13.42 Se necesita seleccionar un material cerámico que va a ser sometido a flexión por tres puntos (Figura 13.29). La probeta debe tener una sección circular con un radio de 3,8 mm y no debe romperse ni debe experimentar una flecha mayor que 0,021 mm en su centro cuando se aplica una carga de 445 N. Si la distancia entre los puntos de apoyo es de 50,8 mm, ¿cuál de los materiales de la Tabla 13.4 es el mejor candidato? La magnitud de la flecha en el centro de la probeta puede calcularse mediante la ecuación del Problema 13.40.

13.43 Se realizó un ensayo de flexión por tres puntos en una probeta de óxido de aluminio con una sección circular de 5 mm de diámetro; la probeta se rompió

bajo una carga de 3000 N cuando la distancia entre los puntos de apoyo era de 40 mm. Se realizó otro ensayo en otra probeta de este mismo material, pero con una probeta de sección cuadrada de 15 mm de longitud. ¿A qué carga se romperá esta probeta si la separación entre puntos de apoyo se mantiene en 40 mm?

13.44 (a) Un ensayo de flexión por tres puntos es realizado en probetas cilíndricas de óxido de aluminio con un módulo de rotura de 300 MPa. Si el radio de la probeta es 5,0 mm y la separación entre los soportes es 15 mm, ¿se romperá la probeta si se somete a una carga de 7500 N? Justifique su respuesta. (b) ¿Está usted completamente seguro de su respuesta a la parte (a)? ¿Por qué?

13.45 Cite una razón por la que los materiales cerámicos son, en general, más duros pero más frágiles que los metales.

13.46 Utilizando la Tabla 13.4, calcule el módulo de elasticidad para el $MgAl_2O_4$ no poroso.

13.47 ¿A qué tanto por ciento en volumen de porosidad el módulo de elasticidad del MgO será igual a $17{,}9 \times 10^4$ MPa? Suponga que el valor de la Tabla 13.4 es para el MgO con una porosidad del 5 %.

13.48 Usando los datos de la Tabla 13.4, determine: (a) el módulo de rotura del MgO sin porosidad suponiendo un valor de 3,75 para n en la Ecuación 13.6; (b) la fracción de volumen de porosidad para la cual el módulo de rotura del MgO es 62 MPa.

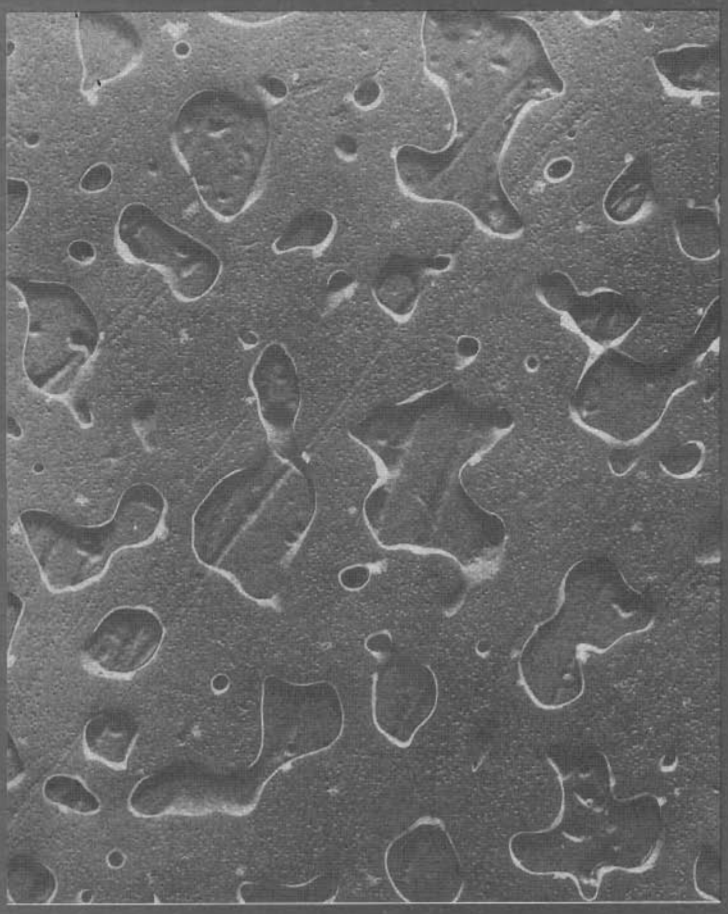
13.49 El módulo de rotura y la fracción de volumen de porosidad asociada para dos probetas del mismo material cerámico son:

70	0,10
60	0,15

(a) Calcular el módulo de rotura para una probeta sin porosidad del mismo material.
(b) Calcular el módulo de rotura para una fracción de volumen de porosidad de 0,2.

14

APLICACIONES Y CONFORMADO DE LAS CERÁMICAS



Fotomicrografía electrónica de barrido mostrando la microestructura de una cerámica vítrea (vitrocerámica) utilizada comercialmente para fabricar vajillas. La fase de borosilicato fue atacada, quedando una fase separada: la matriz de la fase vítrea. ×40 000. (Fotografía cortesía de D.G. Pickles, Corning Glass Works Research Laboratory, Corning, NY.)

14.1 INTRODUCCIÓN

El análisis precedente de las propiedades de los materiales ha puesto de manifiesto que existe una gran disparidad entre las características físicas de los metales y las cerámicas. Por consiguiente, estos materiales se utilizan en aplicaciones totalmente distintas y, en este sentido, se complementan unos a otros, y también con los polímeros. Muchos materiales cerámicos pueden clasificarse, según sus aplicaciones, en uno de los grupos siguientes: vidrios, productos estructurales de arcilla, porcelanas, refractarios, abrasivos, cementos y cerámicas avanzadas de reciente desarrollo. La Figura 14.1 muestra la taxonomía de estos varios tipos; cada uno de ellos será estudiado en este capítulo.

Un punto importante que merece atención especial es el método de elaboración de los materiales cerámicos. Muchas de las técnicas de conformación de los metales discutidas en el Capítulo 12 se basan en el moldeo y/o técnicas que involucran cierta deformación plástica del material. Puesto que los materiales cerámicos tienen normalmente un alto punto de fusión, el moldeo a partir de la fase líquida no es práctico. Además, en muchas ocasiones, la fragilidad de estos materiales hace inviable la deformación plástica. Algunas piezas cerámicas se forman a partir de polvos (o sea, conjuntos de partículas) que deben ser finalmente secados y cocidos. Las formas de los vidrios se consiguen a elevadas temperaturas a partir de una masa de fluido que aumenta su viscosidad al enfriarse. Para dar forma a los cementos, se hace con ellos una pasta fluida que se coloca en moldes; la pasta endurece y adquiere una forma permanente debido a reacciones químicas. Un esquema taxonómico de los varios tipos de técnicas para el conformado de los materiales cerámicos se presenta en la Figura 14.2. Cada técnica es estudiada junto con el grupo de cerámicas en que se utiliza con mayor frecuencia.

VIDRIOS

Los vidrios forman un grupo familiar de cerámicas; las aplicaciones típicas son recipientes, ventanas, lentes y fibra de vidrio. Tal como ha sido mencionado anteriormente, los vidrios son silicatos no cristalinos que contienen otros óxidos, principalmente CaO, Na_2O, K_2O, y Al_2O_3, los cuales influyen en las propiedades del vidrio. Un vidrio típico de cal y sosa está formado por aproximadamente 70% en peso de SiO_2, el resto es principalmente Na_2O (sosa) y CaO (cal). Las composiciones de varios materiales vítreos están indicadas en la Tabla 14.1. Posiblemente las dos principales propiedades de estos materiales son su transparencia óptica y la facilidad con que pueden fabricarse.

14.2 PROPIEDADES DE LOS VIDRIOS

Antes de empezar a estudiar las técnicas de conformado de los vidrios, se presentarán algunas de las propiedades de estos materiales que son sensibles a la temperatura. Los materiales vítreos, o sea no cristalinos, no solidifican de la misma manera que los materiales cristalinos. Al enfriar, el vidrio se hace cada vez más viscoso de forma continua a medida que la temperatu-

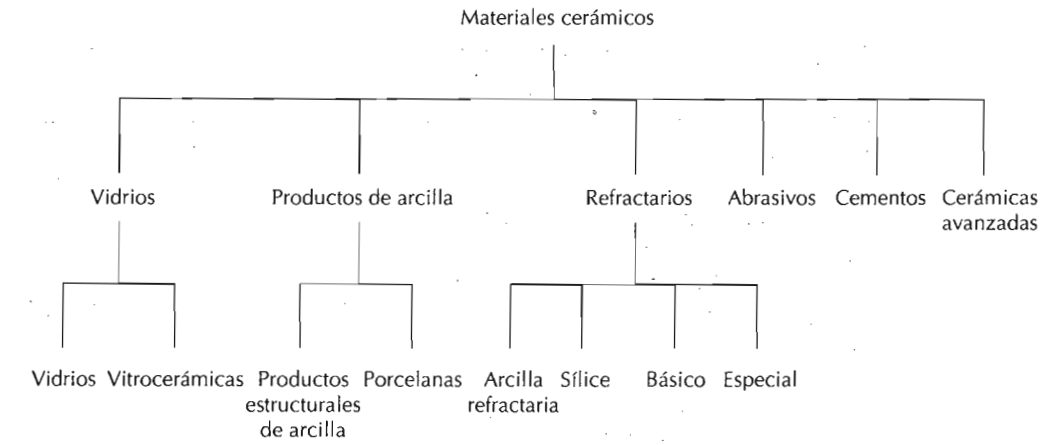


Figura 14.1 Clasificación de los materiales cerámicos en base a su aplicación.

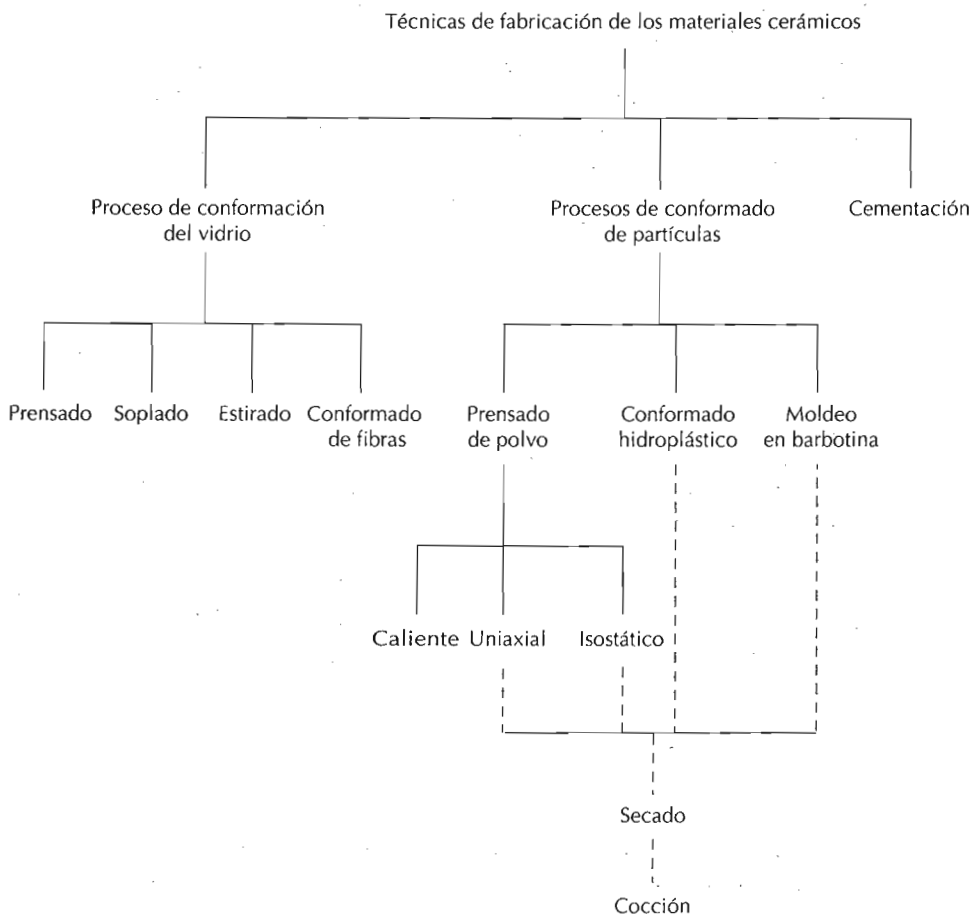


Figura 14.2 Clasificación esquemática de las técnicas de conformación de los materiales cerámicos que se analizan en este capítulo.

Tabla 14.1 Composiciones y características de algunos vidrios comerciales comunes

	Composición porcentual en peso						
Tipo de vidrio	SiO_2	Na_2O	CaO	Al_2O_3	B_2O_3	*Otros*	*Características y aplicaciones*
Sílice fundida	99,5						Alta temperatura de fusión, muy bajo coeficiente de dilatación (resistente al choque térmico)
Sílice (96%) (Vycor)	96				4		Resistente al choque térmico y al ataque químico: material de laboratorio
Borosilicato (Pyrex)	81	3,5		2,5	13		Resistente al choque térmico y al ataque químico: material para hornos
Recipientes (sosa-cal)	74	16	5	1		4MgO	Baja temperatura de fusión, conformación fácil, durabilidad
Fibra de vidrio	55		16	15	10	4MgO	Fácilmente estirada en forma de fibras materiales compuestos de resina-vidrio
Vidrio óptico "flint"	54	1				37PbO, 8 K_2O	Alta densidad y alto índice de refracción: lentes ópticas
Vitrocerámica	70			18		4,5TiO_2, 2,5Li_2O	Fácilmente fabricada; resistente; resiste el choque térmico: material para hornos

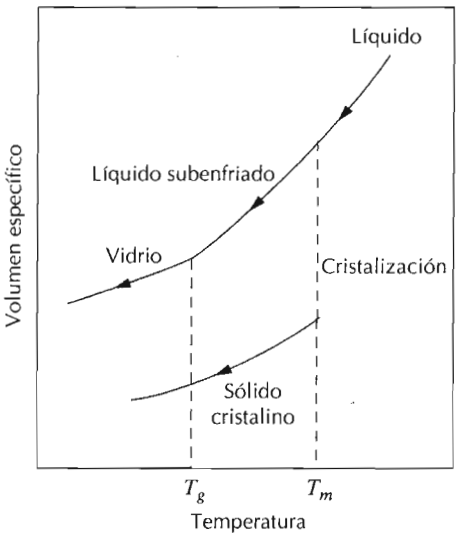


Figura 14.3 Comparación del comportamiento del volumen específico con la temperatura de materiales cristalinos y no cristalinos. Los materiales cristalinos solidifican a la temperatura de fusión T_m. La temperatura de transición vítrea, T_g, es una característica del estado no cristalino.

ra disminuye; no existe una temperatura definida a la cual el líquido se transforma en sólido, tal como ocurre en los materiales cristalinos. De hecho, una de las distinciones entre materiales cristalinos y no cristalinos, se basa en la dependencia del volumen específico (o volumen por unidad de peso, o sea, el recíproco de la densidad) con la temperatura, tal como se ilustra en la Figura 14.3. En el caso de los materiales cristalinos, existe una disminución discontinua en volumen a la temperatura de fusión, T_m. Sin embargo, para los materiales vítreos, el volumen disminuye continuamente con la reducción

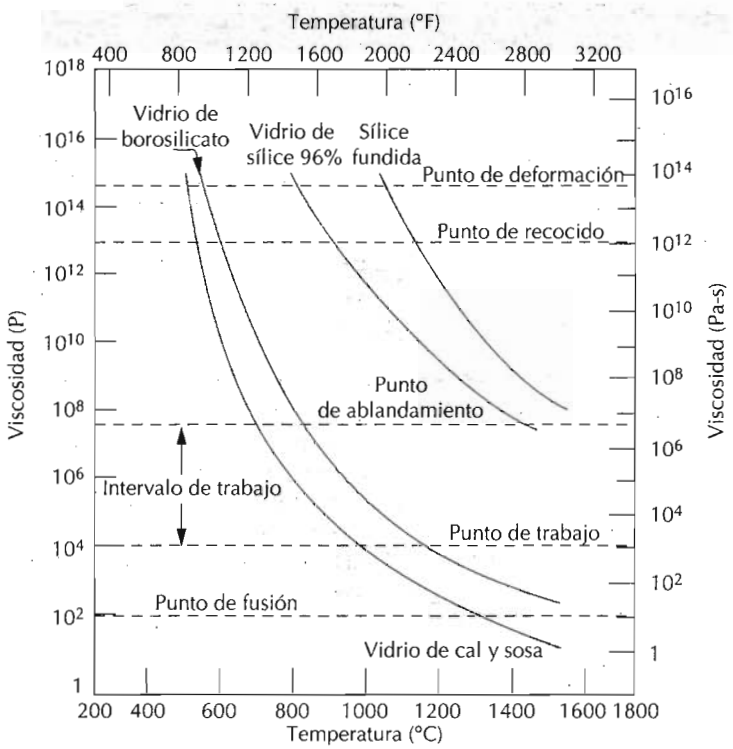


Figura 14.4 Logaritmo de la viscosidad frente a la temperatura para la sílice fundida y para varios vidrios de sílice. (E. B. Shand, *Engineering Glass*, Modern Materials, Vol 6, Academic Press, New York, 1968, p. 262.)

de temperatura; la temperatura a la cual se produce un ligero cambio en la pendiente, se denomina **temperatura de transición vítrea**, T_g. Por debajo de esta temperatura, se considera que el material es un vidrio; por encima, primero es un líquido subenfriado, y, finalmente, un líquido.

Las características viscosidad-temperatura del vidrio también son importantes en las operaciones de conformado de los vidrios. En la Figura 14.4 se representa el logaritmo de la viscosidad frente a la temperatura para la sílice fundida, y vidrios de alto contenido en sílice, vidrios de borosilicato y vidrios de cal y sosa. Sobre la escala de viscosidad, se indican varios puntos importantes en la fabricación y procesado de los vidrios:

1. El **punto de fusión** corresponde a la temperatura a la cual la viscosidad es 10 Pa-s (100 P); el vidrio es suficientemente fluido para ser considerado como líquido.
2. El **punto de trabajo** representa la temperatura a la cual la viscosidad es 10^3 Pa-s (10^4 P); el vidrio es fácilmente deformado a esta viscosidad.
3. El **punto de ablandamiento**, temperatura a la cual la viscosidad es 4×10^6 Pa-s (4×10^7 P), es la temperatura máxima a la cual una pieza de vidrio puede ser manipulada sin producir alteraciones dimensionales significativas.
4. El **punto de recocido** es la temperatura a la cual la viscosidad es 10^{12} Pa-s (10^{13} P); a esta temperatura, la difusión atómica es suficientemente rápida para que cualquier tensión residual pueda ser eliminada en aproximadamente 15 min.

5. El **punto de deformación** corresponde a la temperatura a la cual la viscosidad alcanza valores de 3×10^{13} Pa-s(3×10^{14} P); para temperaturas por debajo del punto de deformación, la fractura ocurre antes que la deformación plástica. La temperatura de transición vítrea estará por encima del punto de deformación.

La mayoría de las operaciones de conformado se realizan dentro del intervalo de trabajo entre las temperaturas de trabajo y de ablandamiento.

Obviamente, las temperaturas a las cuales ocurre cada uno de estos puntos depende de la composición del vidrio. Por ejemplo, los puntos de ablandamiento para los vidrios comunes de sosa y cal y los vidrios con 96 % de sílice de la Figura 14.4 son 700°C y 1550°C, respectivamente. O sea, las operaciones de conformado pueden realizarse a temperaturas significativamente inferiores para los vidrios de sosa y cal. La formabilidad de un vidrio se diseña en gran medida a partir de su composición.

14.3 CONFORMADO DEL VIDRIO

El vidrio se produce calentando las materias primas a temperaturas elevadas por encima de la temperatura de fusión. La mayoría de los vidrios comerciales son de la variedad sílice-sosa-cal. La sílice se aporta normalmente como arena de cuarzo común, mientras que el Na_2O y el CaO se añaden en forma de ceniza de sosa (Na_2CO_3) y piedra caliza ($CaCO_3$). Para muchas aplicaciones, especialmente cuando la transparencia óptica es importante, es esencial que el producto de vidrio sea homogéneo y sin poros. La homogeneidad puede alcanzarse por fusión completa y por mezclado de las materias primas. La porosidad se forma a partir de pequeñas burbujas que se producen; éstas deben absorberse en el material fundido o ser eliminadas, lo cual requiere el adecuado ajuste de la viscosidad del material fundido.

Existen cuatro métodos distintos para fabricar productos de vidrio: prensado, soplado, estirado y formación de fibras. El prensado se utiliza en la fabricación de piezas con paredes relativamente gruesas tales como placas y platos. La pieza de vidrio es formada por aplicación de presión en un molde de fundición recubierto de grafito y que tiene la forma deseada; el molde es normalmente calentado para asegurar una superficie lisa.

Aunque el soplado de vidrio se realiza a mano, especialmente en el caso de objetos de arte, el proceso ha sido completamente automatizado para la producción de jarros de vidrio, botellas y bombillas de luz. Los distintos pasos implicados en esta técnica se ilustran en la Figura 14.5. A partir de una masa de vidrio se forma una preforma temporal por prensado mecánico en un molde. Esta pieza se coloca en un molde final de soplado y es forzada a adquirir la forma del contorno del molde por la presión de aire inyectado.

El estirado se utiliza para conformar piezas largas, tales como láminas, barras, tubos y fibras, todos los cuales tienen una sección constante. Un proceso por el cual se pueden formar placas de vidrio se ilustra en la Figura 14.6; también pueden fabricarse por laminación en caliente. La planitud y el acabado superficial pueden mejorarse de forma significativa mediante flotación de la placa en un baño de estaño fundido a temperaturas elevadas; la pieza es enfriada lentamente y después es tratada térmicamente mediante un recocido.

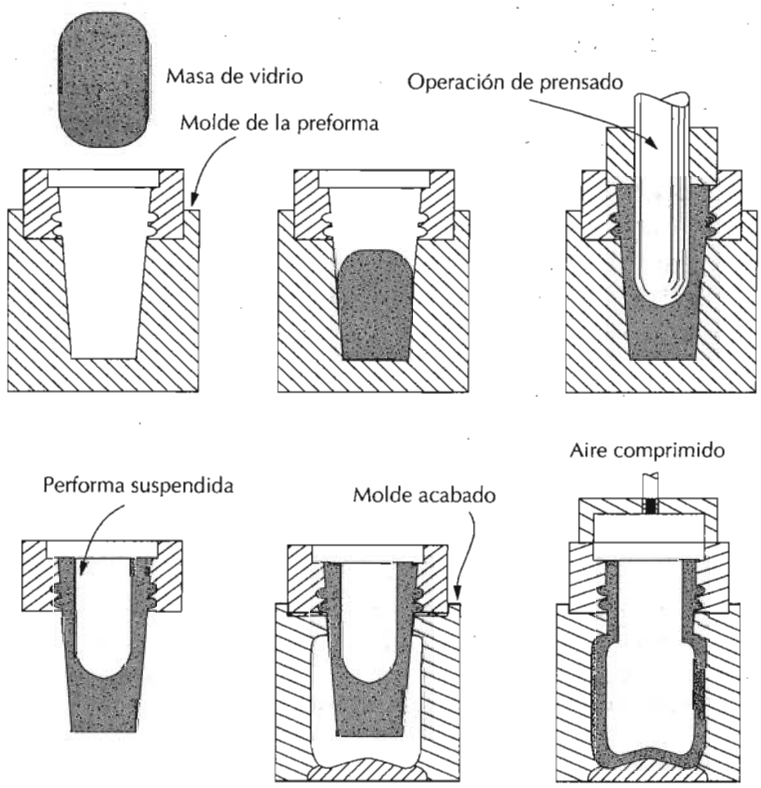


Figura 14.5 Técnica de prensado y soplado para producir una botella de vidrio. (Adaptado de C. J. Phillips, *Glass: The Miracle Maker.* Reproducido con permiso de Pitman Publishing Ltd., London.)

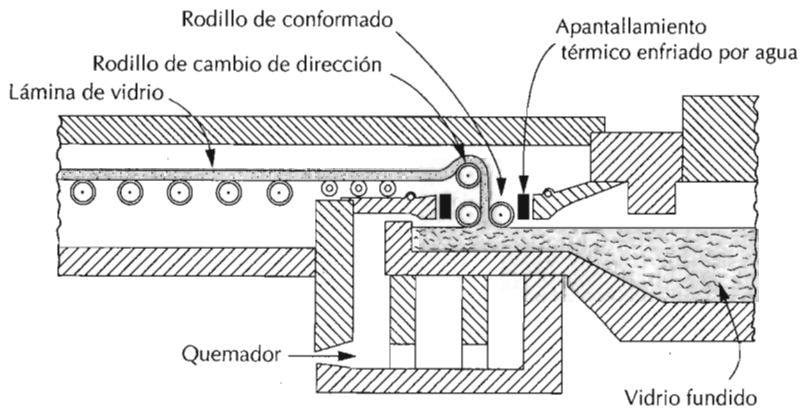


Figura 14.6 Un proceso para el estirado continuo de láminas de vidrio. (W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics.* Copyright © 1960 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.)

Las fibras de vidrio continuas se forman mediante una operación de estirado más sofisticada. El vidrio fundido está contenido en un cámara calentada con resistencias de platino. Las fibras se forman haciendo pasar el vidrio fundido a través de pequeños orificios en la base de la cámara. La viscosidad del vidrio, que es crítica, se controla mediante las temperaturas de la cámara y del orificio.

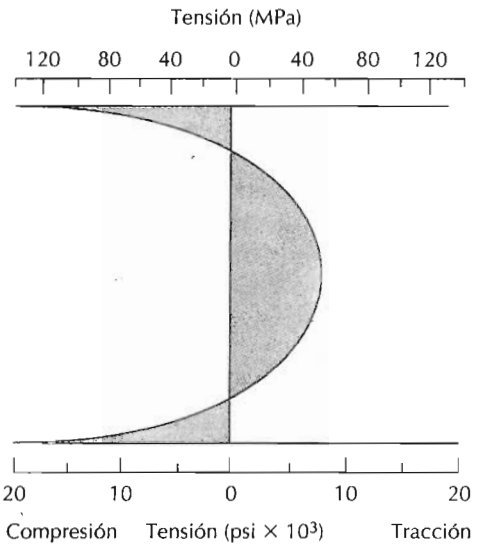


Figura 14.7 Distribución de tensiones residuales a temperatura ambiente sobre la sección de una placa de vidrio. (W. D. Kingery, H. K. Bowen, y D. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.)

14.4 VIDRIOS TRATADOS TÉRMICAMENTE

14.4.1 Recocido

Cuando un material cerámico es enfriado desde una temperatura elevada, pueden originarse tensiones internas, también denominadas tensiones térmicas, como resultado de la diferencia en la velocidad de enfriamiento y contracción térmica entre las regiones superficiales y las del interior. Estas tensiones térmicas son importantes en cerámicas frágiles, especialmente en vidrios, puesto que pueden debilitar el material y en casos extremos, producir la fractura, lo cual se denomina **choque térmico** (véase la Sección 20.5). Normalmente, se intenta evitar las tensiones térmicas, lo cual puede lograrse enfriando la pieza a una velocidad suficientemente lenta. Sin embargo, una vez que estas tensiones han sido introducidas, su eliminación o al menos su reducción es posible mediante un tratamiento térmico de recocido en el cual el objeto de vidrio es calentado hasta el punto de recocido, y entonces es lentamente enfriado hasta temperatura ambiente.

14.4.2 Temple del vidrio

La resistencia de una pieza de vidrio puede aumentarse introduciendo de forma intencionada tensiones residuales superficiales de compresión. Esto se consigue mediante un tratamiento térmico denominado **temple térmico del vidrio**. En esta técnica, la pieza de vidrio se calienta hasta una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea, aunque inferior a la temperatura de ablandamiento. Entonces se enfría hasta temperatura ambiente en un chorro de aire o, en algunos casos, en un baño de aceite. Las tensiones residuales se originan debido a las diferencias en las velocidades de enfriamiento de las regiones superficiales y de las regiones del interior. Inicialmente, la superficie se enfría más rápidamente y, una vez que alcanza una

temperatura inferior al punto de deformación, adquiere rigidez. En este momento, el interior, al enfriarse más lentamente, está a una temperatura superior (superior al punto de deformación) y, por tanto, todavía es plástica. Al continuar el enfriamiento, el interior intenta contraerse en un grado mayor que el que ahora le permite la superficie rígida exterior. Así, el interior tiende a tirar hacia dentro la parte exterior, o bien a imponer tensiones radiales hacia el interior. Como consecuencia, después de enfriarse a temperatura ambiente, una pieza soporta esfuerzos de compresión en la superficie, con esfuerzos de tracción en el interior. La distribución de tensiones a temperatura ambiente sobre una sección de una placa de vidrio se representa de forma esquemática en la Figura 14.7.

La rotura de los materiales cerámicos casi siempre se origina a partir de una grieta que se inicia en la superficie mediante una carga de tracción. Para causar la rotura de una pieza de vidrio templado, la magnitud de la tensión aplicada debe ser suficientemente grande para, en primer lugar, superar los esfuerzos residuales de compresión y además tensionar suficientemente la superficie para iniciar una grieta, la cual entonces puede propagarse. Para un vidrio no templado, la grieta se originará a una tensión inferior y, por consiguiente, la resistencia será menor.

El vidrio templado se utiliza en aquellas aplicaciones para las cuales se desea una alta resistencia, lo cual incluye a puertas grandes, parabrisas de automóvil y lentes.

14.5 CERÁMICAS VÍTREAS

La mayoría de los vidrios inorgánicos pueden transformarse desde un estado no cristalino a un estado cristalino por el propio tratamiento a temperatura elevada. Este proceso, denominado **desvitrificación**, es ordinariamente evitado ya que el vidrio desvitrificado, siendo policristalino, no es transparente. También pueden originarse tensiones como resultado de los cambios de volumen que acompañan a las transformaciones, resultando un producto relativamente débil.

Sin embargo, en algunos vidrios esta transformación de desvitrificación puede ser controlada hasta el punto de que puede producirse un material de grano muy pequeño el cual esté libre de estas tensiones residuales; esto se denomina a menudo una **vitrocerámica**. Un agente nucleante (frecuentemente dióxido de titanio) debe ser añadido para inducir el proceso de cristalización o desvitrificación. Las características deseables de las cerámicas vítreas incluyen un coeficiente de dilatación térmica pequeño, de manera que la pieza de cerámica vítrea no experimente choque térmico; además se pueden conseguir resistencias mecánicas y conductividades térmicas relativamente altas. Posiblemente uno de los atributos más atractivos de esta clase de materiales es la facilidad con que pueden ser fabricados; las técnicas tradicionales de conformación de vidrios pueden ser utilizadas convenientemente en la producción en masa de piezas prácticamente libres de poros.

Las cerámicas vítreas son elaboradas comercialmente con nombres comerciales tales como Pyroceram, Cer-Vit y Hercuvit. Las aplicaciones más comunes de estos materiales son en artículos de cocina para utilizar en hornos debido a su excelente resistencia al choque térmico y a su alta conductividad térmica. También sirven como aisladores y como sustratos para placas de circuitos integrados. En la Tabla 14.1 también se incluye la composición

de una cerámica vítrea típica, y la microestructura de un material comercial se muestra en la página 431.

PRODUCTOS DE ARCILLA

Uno de los materiales más ampliamente utilizados es la arcilla. Este ingrediente barato y que se encuentra de forma natural en gran abundancia, a menudo se utiliza tal como es extraído de la mina sin ningún aumento en el grado de calidad. Otra razón de su popularidad es la facilidad con que los productos de la arcilla pueden conformarse; cuando el agua y la arcilla se mezclan en las proporciones adecuadas, se forma un masa plástica a la cual puede dársele la forma deseada. La pieza conformada es secada para eliminar parte de la humedad. Después es cocida a temperaturas elevadas para aumentar su resistencia mecánica.

La mayoría de los productos basados en la arcilla se pueden clasificar en dos grandes clases: los **productos estructurales de arcilla** y las **porcelanas**. Los productos estructurales de la arcilla incluyen a los ladrillos de construcción, baldosas y tuberías de aguas residuales, aplicaciones en las cuales la integridad estructural es importante. Las porcelanas adquieren el color blanco después de la **cocción** a altas temperaturas. En este grupo se incluye la porcelana, productos de alfarería, vajillas, la porcelana fina, artículos sanitarios. Además de la arcilla, muchos de estos productos también contienen ingredientes no plásticos, los cuales influyen en los cambios que tienen lugar durante los procesos de secado y de cocción.

14.6 CARACTERÍSTICAS DE LA ARCILLA

Los minerales de arcilla desempeñan dos papeles fundamentales en las piezas cerámicas. En primer lugar, cuando se añade agua, se hacen muy plásticos, propiedad que se denomina hidroplasticidad. Esta propiedad es muy importante en las operaciones de conformado, como se expone más adelante. Además, la arcilla funde en un amplio intervalo de temperaturas; así, una cerámica densa y fuerte puede obtenerse durante el cocido sin fusión completa de manera que la forma deseada se conserve. Este intervalo de temperaturas de fusión depende obviamente de la composición de la arcilla.

Las arcillas son aluminosilicatos, formados por alúmina (Al_2O_3) y sílice (SiO_2), que contienen agua enlazada químicamente. Tienen una amplia gama de características físicas, composiciones químicas y estructuras; las impurezas comunes incluyen compuestos (normalmente, óxidos) de bario, calcio, sodio, potasio y hierro, y también algo de materia orgánica. Las estructuras cristalinas de los minerales de arcilla son relativamente complicadas; sin embargo, una característica común es una estructura en capas. Los minerales de arcilla que presentan mayor interés tienen la denominada estructura de la caolinita. La caolinita $[Al_2(Si_2O_5)(OH)_4]$ tiene la estructura cristalina mostrada en la Figura 13.14. Cuando se añade agua, las moléculas de agua encajan entre las capas y forman una película delgada alrededor de las partículas de arcilla. Las partículas son así libres de moverse unas respecto a otras, lo cual explica la plasticidad resultante de la mezcla arcilla-agua.

Además de arcilla, muchos de estos productos (en particular las porcelanas) también contienen ingredientes no plásticos; los minerales no arcillosos son sílex, o cuarzo finamente dividido, y un fundente tal como feldespato. El cuarzo se utiliza fundamentalmente como material de relleno ya que es económico, relativamente duro y químicamente no reactivo. Experimenta pocos cambios durante los tratamientos a temperaturas elevadas debido a que tiene un punto de fusión elevado; cuando funde, el cuarzo tiene la capacidad de formar vidrio.

Cuando un fundente se mezcla con arcilla, se forma un vidrio que tiene un punto de fusión relativamente bajo. Los feldespatos son algunos de los fundentes más comunes; éstos son un grupo de aluminosilicatos que contienen iones K^+, Na^+ y Ca^{2+}.

Tal como cabría esperar, los cambios que tienen lugar durante los procesos de secado y cocción, y también las características de la pieza final, están determinados por las proporciones de estos tres constituyentes: arcilla, cuarzo y fundente. Una porcelana típica puede contener aproximadamente 50% de arcilla, 25% de cuarzo y 25% de feldespato.

14.8 TÉCNICAS DE FABRICACIÓN

Las materias primas extraídas de la mina tienen que pasar normalmente por una operación de molienda para reducir el tamaño de partícula; después se realiza un tamizado u otro proceso para producir un polvo que tenga el tamaño de partícula deseado. En el caso de sistemas de varios componentes, los polvos deben ser mezclados perfectamente con agua y quizás con otros ingredientes para obtener unas características que sean compatibles con la técnica de conformado. La pieza conformada debe tener suficiente resistencia mecánica para permanecer intacta durante el proceso de transporte, secado y cocción. Se utilizan dos técnicas de conformado para conformar los productos de la arcilla: **conformación hidroplástica** y **moldeo en barbotina**.

14.8.1 Conformación hidroplástica

Tal como se mencionó anteriormente, cuando los minerales de arcilla se mezclan con agua, se hacen altamente plásticos y flexibles y pueden ser moldeados sin fisuración; sin embargo, tienen resistencias a la tracción muy bajas. La consistencia (relación agua-arcilla) de la masa hidroplástica debe producir una resistencia suficientemente alta para permitir que una pieza conformada mantenga su forma durante la manipulación y el secado.

La técnica más común de conformación hidroplástica es la extrusión, en la cual una masa espesa de cerámica es forzada a través del orificio de una matriz que tiene la geometría de la sección deseada; esto es similar a la extrusión de metales (Figura 12.2*c*). Ladrillos, tuberías, bloques cerámicos y azulejos se fabrican utilizando la conformación hidroplástica. Normalmente la masa plástica cerámica es forzada a través de la matriz por medio de un husillo en forma de espiral accionado por un motor, y a menudo el aire es eliminado en una cámara de vacío para aumentar la densidad. Las piezas extruidas que tienen columnas internas huecas (por ejemplo, ladrillos de construcción) son conformadas mediante insertos situados en la matriz.

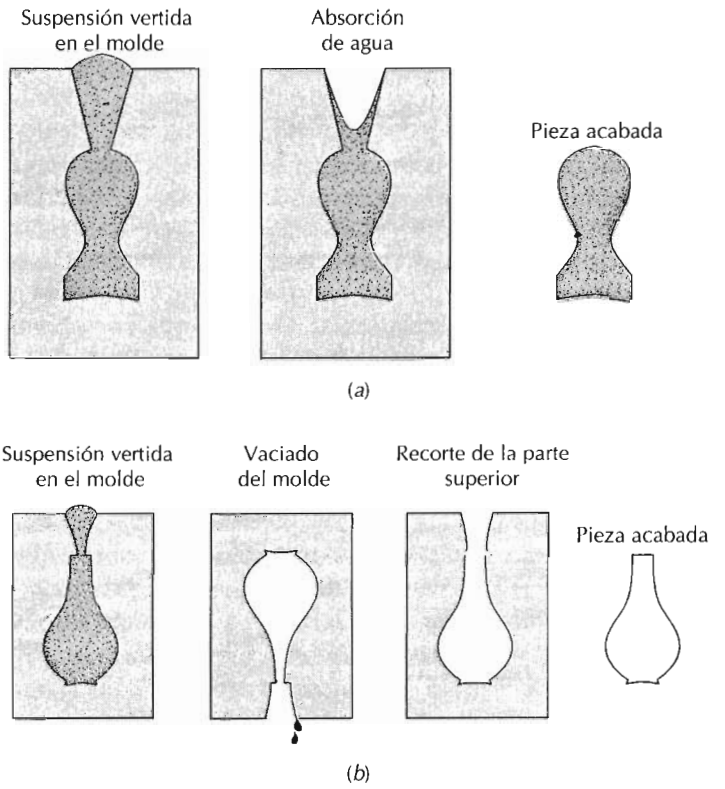


Figura 14.8 Los pasos en el moldeo en barbotina, macizo (*a*) y vaciado (*b*) utilizando un molde de yeso. (W. D. Kingery, H. K. Bowen, y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.)

14.8.2 Moldeo en barbotina

Otro proceso de conformación utilizado para las composiciones basadas en la arcilla es el moldeo en barbotina. La barbotina es una suspensión de arcilla y/o otros materiales no plásticos en agua. Cuando se vierte en un molde poroso (normalmente hecho de yeso), el agua de la suspensión es absorbida por el molde, dejando detrás una capa sólida en las paredes del molde cuyo espesor depende del tiempo. Este proceso puede continuar hasta que la cavidad completa se hace sólida, tal como se muestra en la Figura 14.8*a*, o bien, el proceso puede ser terminado cuando la capa de las paredes alcanza el espesor deseado, invirtiendo el molde y vertiendo el exceso de suspensión; este proceso se denomina moldeo en barbotina ("slip casting") (Figura 14.8*b*). A medida que la pieza se seca, se contrae y se despega de las paredes del molde; en este momento el molde puede ser desmontado y la pieza moldeada retirada.

La naturaleza de la suspensión es extremadamente importante; debe tener un peso específico alto y al mismo tiempo debe ser muy fluida y colable. Estas características dependen de la relación sólido a agua y de otros agentes que son añadidos. Es necesario que la velocidad de moldeo sea alta. Además, la pieza moldeada debe estar libre de burbujas y debe presentar poca contracción durante el secado y también alta resistencia a la tracción.

Las propiedades del molde también influyen en la calidad del moldeo. Normalmente como material para el molde se utiliza yeso, el cual es económico, relativamente fácil de elaborar en formas complicadas y reutilizable. Muchos moldes se componen de muchas piezas que deben montarse antes del moldeo. Algunas de las cerámicas de formas más complejas que pueden producirse por medio de moldeo en barbotina son la cerámica sanitaria, los objetos de arte y las piezas de laboratorio tales como tubos cerámicos.

14.9 SECADO Y COCIDO

Una pieza cerámica que ha sido conformada hidroplásticamente o por moldeo en barbotina retiene mucha porosidad y su resistencia es insuficiente para la mayoría de las aplicaciones prácticas. Además, puede contener aún algo de el líquido (por ejemplo, agua) añadido para ayudar la operación de conformado. Este líquido es eliminado en un proceso de secado; la densidad y la resistencia aumentan como resultado del tratamiento a alta temperatura o por el proceso de cocción. Un cuerpo que ha sido conformado y secado pero no cocido se denomina **cuerpo verde**. Las técnicas de secado y cocción son críticas, ya que durante estas operaciones se pueden introducir muchos defectos que convierten a la pieza en inútil (por ejemplo, distorsión, grietas). Estos defectos son causados por tensiones que se originan a partir de la contracción no uniforme.

14.9.1 Secado

A medida que un cuerpo cerámico de arcilla se seca, también experimenta contracción. En las primeras etapas de secado las partículas de arcilla están virtualmente rodeadas por una película muy fina de agua. A medida que el secado progresa y se elimina agua, la distancia entre partículas disminuye, lo cual se pone de manifiesto en forma de contracción (Figura 14.9). Durante el secado , el control de la velocidad de eliminación de agua es crítico. El secado en la parte interna de un cuerpo se realiza por difusión de moléculas de agua hasta la superficie, donde ocurre la evaporación. Si la velocidad de evaporación es mayor que la velocidad de difusión, la superficie se secará (y como consecuencia se encoje) más rápidamente que en el interior, con una alta probabilidad de formación de los defectos antes mencionados. La velocidad de evaporación superficial debe ser , como máximo, igual a la velocidad de difusión del agua; la velocidad de evaporación puede ser controlada mediante la temperatura, humedad y velocidad del flujo de aire.

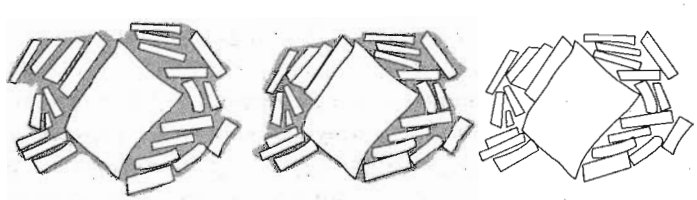


Figura 14.9 Varias etapas en la eliminación del agua entre las partículas de arcilla durante el proceso de secado. (*a*) Pieza húmeda. (*b*) Cuerpo parcialmente seco. (*c*) Cuerpo totalmente seco. (W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*. Copyright © 1960 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.)

Otros factores también influyen en la contracción. Uno de ellos es el espesor del cuerpo; la contracción no uniforme y la formación de defectos son más pronunciados en las piezas de gran espesor que en las delgadas. El contenido de agua del cuerpo conformado es también crítica: cuanto mayor es el contenido de agua, mayor contracción resulta. Por consiguiente, el contenido de agua debe mantenerse tan bajo como sea posible. El tamaño de las partículas de arcilla también influye en la contracción; ésta aumenta cuanto menor es el tamaño de partícula. Para minimizar la contracción, el tamaño de las partículas puede aumentarse, o bien se pueden adicionar materiales no plásticos con partículas relativamente grandes.

14.9.2 Cocción

Después del secado, un cuerpo es cocido usualmente a temperaturas entre 900 y 1400°C; la temperatura de cocción depende de la composición y de las propiedades deseadas de la pieza final. Durante esta operación de cocción, la densidad aumenta aún más (con disminución de la porosidad) y se mejora la resistencia mecánica.

Cuando los materiales de arcilla son calentados a temperaturas elevadas, ocurren varias reacciones complejas. Una de ellas es la **vitrificación**, la formación gradual de un vidrio líquido que fluye hacia los poros y en parte llena su volumen. El grado de vitrificación depende de la temperatura de cocción y del tiempo, así como de la composición del cuerpo. La temperatura a la cual se forma la fase líquida disminuye gracias a la adición de agentes fundentes tales como el feldespato. Esta fase fundida fluye alrededor de las partículas no fundidas y llena los poros gracias a las fuerzas de tensión superficial (o acción capilar); la contracción también acompaña este proceso. Al enfriar, esta fase fundida forma una matriz vítrea con lo cual resulta un cuerpo fuerte y denso. Así, la estructura final consiste en una fase vitrificada, partículas de cuarzo que no han reaccionado y algo de porosidad. La Figura 14.10 es una microfotografía de una porcelana cocida en la cual se pueden detectar estos elementos microestructurales.

Desde luego, el grado de vitrificación determina las propiedades de las piezas cerámicas a temperatura ambiente; la resistencia, durabilidad y densidad son mayores a medida que el grado de vitrificación aumenta. La temperatura de cocción determina hasta cierto punto la vitrificación; o sea, la vitrificación aumenta a medida que aumenta la temperatura de cocción. Los ladrillos de construcción normalmente se cuecen a 900°C y son relativamente porosos. Por otro lado, la cocción de la porcelana altamente vitrificada, la cual es casi ópticamente translúcida, se realiza a una temperatura mucho más alta. La vitrificación completa durante la cocción se debe evitar, puesto que el cuerpo se haría demasiado blando y colapsaría.

REFRACTARIOS

Otra clase importante de cerámicas que son utilizadas en grandes cantidades son las **cerámicas refractarias**. Las propiedades sobresalientes de estos materiales incluyen la capacidad de soportar altas temperaturas sin fundir o descomponerse y la capacidad de permanecer inertes sin reaccionar cuando son expuestos a medios agresivos. Además, la capacidad de producir aisla-

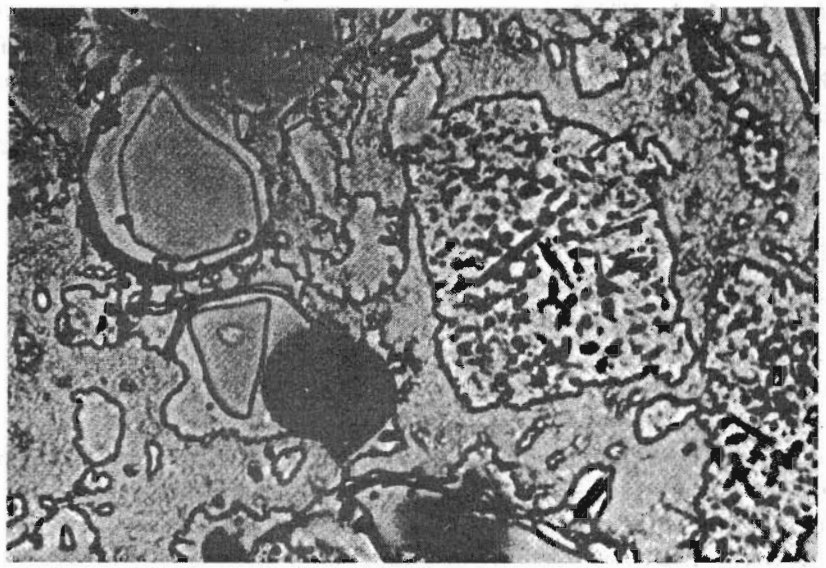


Figura 14.10 Fotomicrografía de una probeta de cerámica sinterizada (atacada 10 s, 0°C, 4% HF) mostrando los granos de cuarzo (partículas claras grandes), granos de feldespato parcialmente disuelto (pequeñas partículas indistintas), una matriz vítrea (la arcilla) y poros oscuros. 400 X. (W. D. Kingery, H. K. Bowen, y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.)

Tabla 14.2 Composición de cinco materiales cerámicos refractarios

Tipo de refractario	*Composición porcentual en peso*							*Porosidad aparente (%)*
	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Cr_2O_3	Fe_2O_3	CaO	TiO_2	
Arcilla refractaria	25-45	70-50	0-1		0-1	0-1	1-2	10-25
Arcilla refractaria de alto contenido en alúmina	90-50	10-45	0-1		0-1	0-1	1-4	18-25
Sílice	0,2	96,3	0,6			2,2		25
Periclasa	1,0	3,0	90,0	0,3	3,0	2,5		22
Mineral de periclasa y óxido de cromo	9,0	5,0	73,0	8,2	2,0	2,2		21

Fuente: De W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 John Wiley & Sons, NY. Reproducida con permiso de John Wiley & Sons, Inc.

miento térmico también es a menudo una consideración importante. Los materiales refractarios son comercializados de maneras diferentes, pero los ladrillos son los más comunes. Aplicaciones típicas incluyen revestimientos de hornos para el afino de metales, elaboración del vidrio, tratamiento térmico metalúrgico y generación de electricidad.

Desde luego, el comportamiento de una cerámica refractaria depende en gran medida de su composición. Sobre esta base, existen varias clasificaciones, a saber, refractarios de arcilla, ácidos (o de sílice), básicos y especiales. Las composiciones de varios refractarios comerciales están indicadas en la Tabla 14.2. Para muchos materiales comerciales, las materias primas son partículas grandes y partículas pequeñas, las cuales pueden tener composiciones distintas. Al cocer, las partículas pequeñas normalmente son las res-

ponsables de la formación de una fase de unión, lo cual aumenta la resistencia del ladrillo; esta fase puede ser predominantemente vítrea o cristalina. La temperatura de servicio es normalmente inferior a la temperatura a la cual la pieza ha sido cocida.

La porosidad es una variable microestructural que debe ser controlada para producir un ladrillo refractario. Al reducir la porosidad, la resistencia mecánica y la resistencia al ataque corrosivo de otros materiales aumentan. Al mismo tiempo, las características de aislamiento térmico y de resistencia al choque térmico disminuyen. Desde luego, la porosidad óptima depende de las condiciones de servicio.

14.10 REFRACTARIOS DE ARCILLA

Los ingredientes primarios de estas cerámicas son mezclas de arcillas refractarias de alta pureza, alúmina y sílice, con un 25 a un 45% de alúmina. De acuerdo con el diagrama de fases SiO_2-Al_2O_3, Figura 13.27, en este intervalo de composiciones la más alta temperatura que se puede alcanzar sin que se forme líquido es 1587°C. Por debajo de esta temperatura las fases presentes en equilibrio son mullita y sílice (cristobalita). Durante la vida en servicio del refractario puede permitirse una pequeña cantidad de fase líquida sin que esto afecte a la integridad mecánica. Por encima de 1587°C, la fracción de líquido presente dependerá de la composición del refractario. Aumentado el porcentaje de alúmina aumentará la temperatura máxima de servicio, permitiendo la existencia de una pequeña cantidad de líquido.

Los ladrillos refractarios de arcilla se utilizan principalmente en la construcción de hornos, para confinar atmósferas muy calientes y para aislar térmicamente miembros estructurales de temperaturas excesivas. En el caso de ladrillos refractarios de arcilla, la resistencia no es generalmente una consideración importante, debido a que a menudo no se requiere que soporten cargas. Normalmente se controla la exactitud dimensional y la estabilidad del producto.

14.11 REFRACTARIOS DE SÍLICE

El principal ingrediente de los refractarios de sílice, algunas veces denominados refractarios ácidos, es la sílice. Estos materiales, bien conocidos por su capacidad estructural a temperaturas elevadas, se utilizan ordinariamente en los techos arqueados de los hornos de producción de acero y vidrio; para estas aplicaciones, se alcanzan temperaturas tan altas como 1650°C. En estas condiciones, alguna pequeña porción del ladrillo estará en forma de líquido. La presencia de incluso pequeñas concentraciones de alúmina tiene un efecto adverso sobre las prestaciones de estos refractarios. Esto puede explicarse por el diagrama de fases sílice-alúmina, Figura 13.27. Puesto que la composición eutéctica (7,7 % en peso de Al_2O_3) es muy cercana al extremo de la sílice del diagrama de fases, aún muy pequeñas cantidades adicionales de Al_2O_3 disminuyen la temperatura liquidus de forma significativa, lo cual indica que cantidades importantes de líquido pueden estar presentes a temperaturas que superen los 1600°C. Por tanto, el contenido de alúmina debe mantenerse muy bajo, normalmente entre el 0,2 y el 1,0 %.

Estos materiales refractarios son también resistentes a las escorias ricas en sílice (denominadas escorias ácidas) y se utilizan como recipientes para contenerlas. Por otro lado, son fácilmente atacables por escorias con una alta proporción de CaO y/o MgO (escorias básicas), de manera que el contacto con estos óxidos debe ser evitado.

14.12 REFRACTARIOS BÁSICOS

Los refractarios ricos en periclasa, o sea magnesia calcinada (MgO), se denominan básicos; también pueden contener compuestos de calcio, cromo y hierro. La presencia de sílice es perjudicial para sus prestaciones a temperatura elevada. Los refractarios básicos son especialmente resistentes al ataque por escorias que contienen altas concentraciones de MgO y CaO y encuentran gran utilización en hornos altos de producción de acero.

14.13 REFRACTARIOS ESPECIALES

Existen otros materiales cerámicos que se utilizan en aplicaciones refractarias más bien especiales. Algunos de ellos son óxidos de relativamente alta pureza, muchos de los cuales pueden producirse con poca porosidad. En este grupo se encuentran la alúmina, sílice, magnesia, óxido de berilio (BeO), circona (ZrO_2) y mullita ($3Al_2O_3$-$2SiO_2$). Otros refractarios son compuestos de carburos, además de carbono y grafito. El carburo de silicio (SiC) ha sido utilizado para resistencias eléctricas de calefactores, como material de crisoles y en componentes internos de hornos. El carbono y el grafito son muy refractarios, pero encuentran limitadas aplicaciones debido a que son susceptibles a la oxidación a temperaturas superiores a 800°C. Tal como cabría esperar, estos refractarios especiales son relativamente caros.

OTRAS APLICACIONES Y MÉTODOS DE PROCESADO

14.14 ABRASIVOS

Las **cerámicas abrasivas** son utilizadas para desgastar, desbastar o cortar otros materiales, los cuales son necesariamente más blandos. Por consiguiente, el primer requisito de este grupo de materiales es su dureza o resistencia al desgaste; además, es necesario un alto grado de tenacidad para que las partículas de abrasivo no se fracturen fácilmente. Además, las furzas abrasivas de fricción pueden producir temperaturas elevadas, de manera que es deseable que tengan cierta refractividad.

Los diamantes, tanto naturales como sintéticos, se utilizan como abrasivos, aunque son relativamente caros. Las cerámicas abrasivas más comunes son el carburo de silicio, el carburo de tungsteno (WC), el óxido de aluminio (o corindón) y la arena de sílice.

Los abrasivos se utilizan de varias maneras: adheridas a muelas de desbaste, como abrasivos depositados en forma de revestimiento y también como granos sueltos. En el primer caso, las partículas del abrasivo están unidas a la muela por medio de una cerámica vítrea o una resina orgánica. La

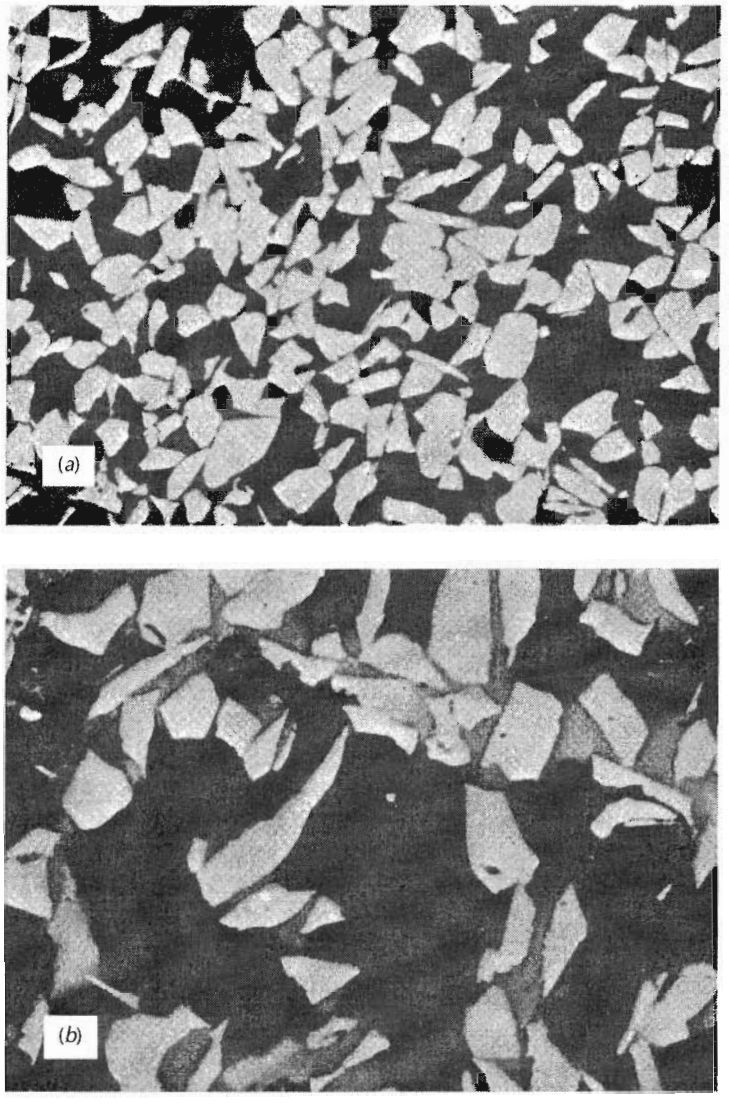


Figura 14.11 Fotomicrografías de dos abrasivos: (*a*) carburo de silicio (× 50) y (*b*) óxido de aluminio (×100). En ambas fotomicrografías las regiones claras son los granos de abrasivo (SiC o Al_2O_3); las áreas grises y oscuras son la fase ligante y la porosidad, respectivamente. (W. D. Kingery, H. K. Bowen, y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, p. 568. Copyright © 1976 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.)

superficie debe contener alguna porosidad; un flujo continuo de corriente de aire o de líquido refrigerante dentro de los poros que rodean los granos refractarios previene el calentamiento excesivo. La Figura 14.11 muestra las microestructuras de dos abrasivos, revelando los granos de abrasivo, la fase de unión y los poros.

Los recubrimientos de abrasivos son aquellos en los cuales el polvo abrasivo es depositado sobre algún tipo de papel o tejido; el papel de lija es quizá el ejemplo más familiar. La madera, los metales, las cerámicas y los plásticos son a menudo pulidos utilizando esta forma de abrasivo.

Los discos de desbaste, lapeado y pulido emplean granos de abrasivos que son suministrados en una suspensión de aceite o de agua. Diamantes, corindón, carburo de silicio y rojo inglés (un óxido de hierro) se utilizan en forma suelta en una amplia variedad de tamaños de partícula.

Ya se han presentado varias técnicas de conformación de cerámicas relativas a la fabricación del vidrio y de productos de arcilla. Otro método importante y muy utilizado que merece un tratamiento breve es el del prensado de polvo. Esta técnica, que en cerámica es el análogo de la pulvimetalurgia, se utiliza para fabricar composiciones que pueden o no contener arcilla, entre ellas cerámicas electrónicas y magnéticas así como ladrillos refractarios. Básicamente, una masa de polvo, normalmente con una pequeña cantidad de agua o de otro ligante, es compactada con la forma deseada mediante presión. El grado de compactación se maximiza y la fracción de espacio vacío se minimiza utilizando partículas grandes y pequeñas mezcladas en la proporciones adecuadas. No se produce deformación plástica de las partículas durante la compactación, tal como puede ocurrir en los polvos metálicos. Una función del ligante es lubricar las partículas de polvo cuando se mueven unas respecto a otra en el proceso de compactación.

Existen tres procedimientos fundamentales de prensado: uniaxial, isostático (o sea, hidrostático) y prensado en caliente. En el prensado uniaxial, el polvo es compactado en una matriz metálica mediante presión aplicada en una sola dirección. La pieza conformada toma la forma de la matriz y de las superficies a través de las cuales se aplica la presión. Este método está restringido a las formas que son relativamente sencillas; sin embargo, las velocidades de producción son altas y el proceso es barato. Los pasos involucrados en esta técnica se ilustran en la Figura 14.12.

En el prensado isostático, el polvo está contenido en un envoltorio de goma y se aplica la presión mediante un fluido, isostáticamente (o sea, tiene la misma magnitud en todas las direcciones). Se pueden fabricar formas más complicadas que con el prensado uniaxial; sin embargo, la técnica isostática es mucho más lenta y cara.

Tanto en el prensado uniaxial como en el isostático, es necesaria una operación de cocción después de la operación de prensado. Durante la coc-

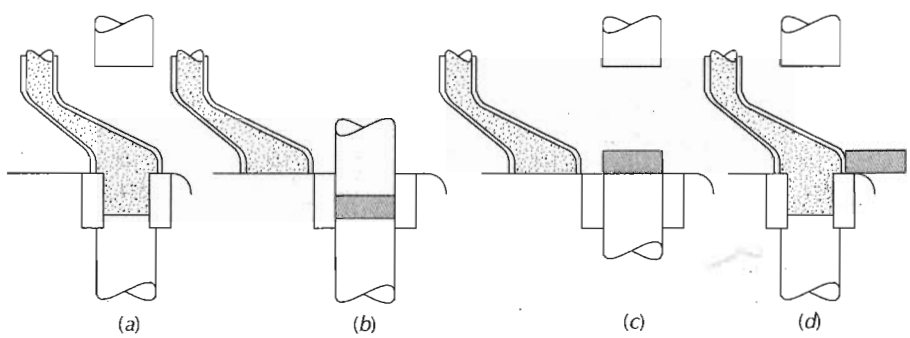


Figura 14.12 Representación esquemática de las etapas en el prensado uniaxial del polvo. (*a*) La cavidad del molde se llena con polvo. (*b*) El polvo es compactado por medio de presión aplicada en la parte superior del molde. (c) La pieza compactada es expulsada por la acción de un piston inferior. (*d*) El alimentador empuja la pieza compactada y se repite el proceso de llenado. (W. D. Kingery, H. K., Editor, *Ceramic Fabrication Processes*, MIT Press. Copyright © 1958 Massachussetts Institute of Technology.)

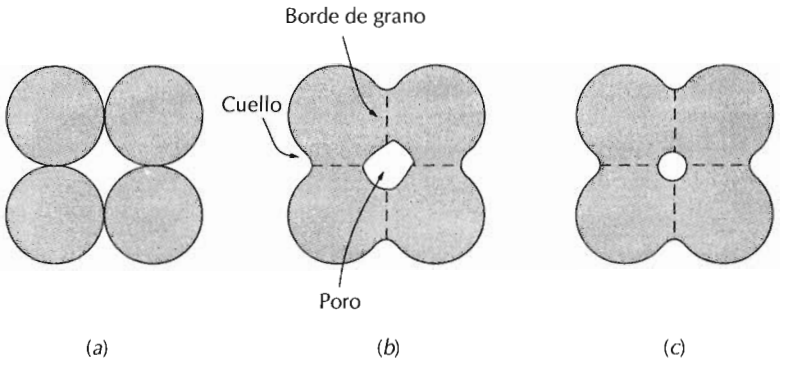


Figura 14.13 Cambios microestructurales que ocurren durante la cocción de un polvo compactado. (*a*) Partículas después del prensado. (*b*) Coalescencia de partículas y formación de poros a medida que empieza la sinterización. (*c*) A medida que la sinterización ocurre, los poros cambian de tamaño y de forma.

ción la pieza se encoje y experimenta una reducción de porosidad yun aumento en su integridad mecánica. Estos cambios ocurren por coalescencia de las partículas de polvo en una masa más densa en un proceso denominado **sinterización**. El mecanismo de sinterización se ilustra esquemáticamente en la Figura 14.13. Después del prensado, muchas de las partículas del polvo se tocan unas con otras (Figura 14.13*a*). Durante la etapa inicial de la sinterización, se forman cuellos a lo largo de las regiones de contacto entre las partículas adyacentes; además se forma un límite de grano dentro de cada cuello y cada intersticio entre partículas se convierte en un poro (Figura 14.13*b*). A medida que progresa la sinterización, los poros se hacen menores y más esféricos (Figura 14.13*c*). Micrografías obtenidas por microscopia electrónica de barrido de un material de alúmina sinterizada se muestran en la Figura 14.14. La fuerza motriz para la sinterización es la reducción del área total de las superficies de las partículas; las energías superficiales son mayores que las energías de los límites de grano. La sinterización se realiza por debajo de la temperatura de fusión, de manera que una fase líquida no esté normalmente presente. El transporte de masa necesario para afectar los cambios mostrados en la Figura 14.13 se realiza por difusión atómica desde las regiones de las partículas hacia las regiones del cuello.

En el prensado en caliente, el prensado del polvo y el tratamiento térmico se realizan simultáneamente:el agregado de polvo es compactado a una temperatura elevada. El procedimiento se utiliza en el caso de materiales que no forman una fase líquida excepto a temperaturas muy altas e impracticables; además, se utiliza cuando se quieren conseguir densidades muy altas sin que exista apreciable crecimiento de grano. Es un método caro de fabricación que tiene algunas limitaciones. Es caro en términos de tiempo, puesto que tanto el molde como la matriz deben ser calentados y enfriados en cada ciclo. Además, el molde es normalmente caro de fabricar y tiene una vida corta.

14.16 CEMENTOS

Se clasifican como **cementos** inorgánicos varios materiales cerámicos familiares: cemento, yeso y caliza, los cuales , en conjunto, se producen en cantidades muy elevadas. La característica de estos materiales es que cuando son

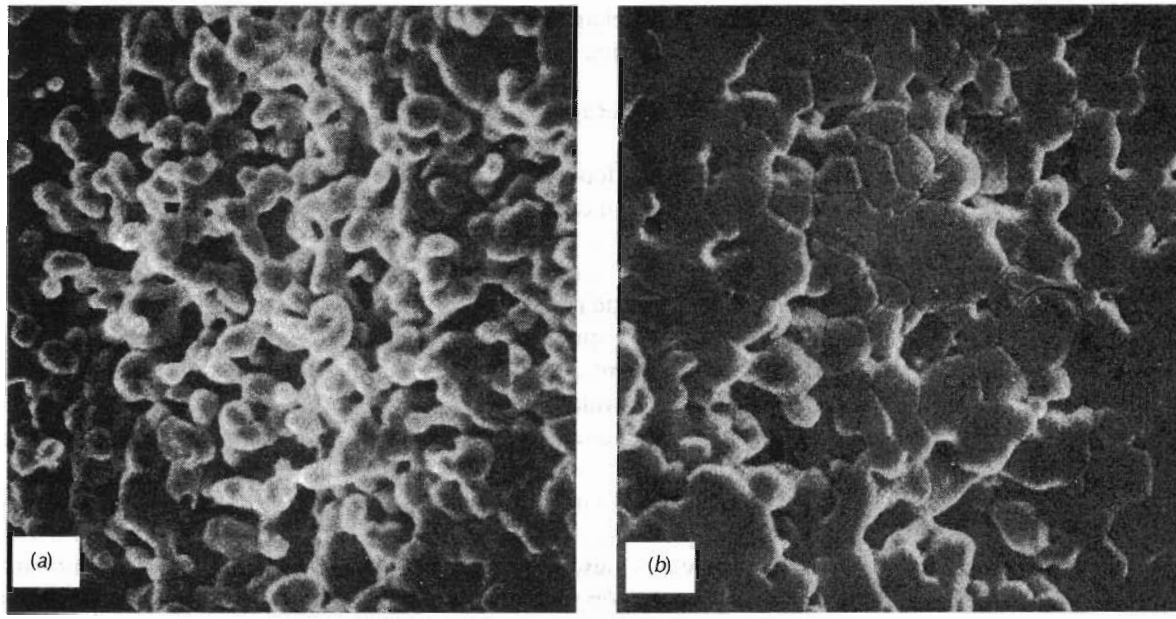


Figura 14.14 Micrografías por microscopía electrónica de barrido de un polvo de óxido de aluminio compactado y sinterizado a 1700 °C durante (*a*) 2 minutos y medio y (*b*) 6 minutos. Nótese que al aumentar el tiempo de sinterización disminuye la porosidad total y aumenta el tamaño del grano. ×5000. (W. D. Kingery, H. K. Bowen, y D. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, 2nd edition, p. 483. Copyright © 1976 John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.)

mezclados con agua forman una pasta que después fragua y se endurece. Este fenómeno es especialmente útil porque permite producir con extrema facilidad estructuras sólidas y rígidas que tengan casi todas las formas que se deseen. También, algunos de estos materiales actúan como fase ligante que enlazan químicamente agregados de partículas en una única estructura cohesionada. En estas circunstancias, el papel del cemento es similar al de la fase vítrea que se forma cuando los productos de arcilla y algunos ladrillos refractarios son cocidos. Una diferencia importante, sin embargo, es que el enlace en el cemento se forma a temperatura ambiente.

De este grupo de materiales, el cemento portland es el que se utiliza en mayores cantidades. Se produce moliendo y mezclando íntimamente minerales con contenidos en arcilla y caliza en las proporciones correctas y luego calentando la mezcla a alrededor de 1400°C en un horno giratorio; este proceso, algunas veces denominado **calcinación**, produce cambios físicos y químicos en las materias primas; el producto resultante, el clinker, es entonces triturado hasta que se forma un polvo muy fino al cual se le añade una pequeña cantidad de yeso ($CaSO_4$–$2H_2O$) para retrasar el proceso de fraguado. El producto es cemento portland. Las propiedades del cemento portland, incluidos el tiempo de fraguado y la resistencia final, dependen en gran medida de la composición.

En el cemento portland se encuentran diferentes constituyentes, los principales son el silicato tricálcico (3CaO–SiO2) y el silicato dicálcico (2CaO–SiO2). El fraguado y endurecimiento de este material se produce debido a reacciones relativamente complicadas que ocurren entre los varios constitu-

yentes del cemento y el agua añadida. Por ejemplo, una reacción de hidratación del silicato dicálcico es:

$$2CaO\text{–}SiO_2 + xH_2O = 2CaO\text{–}SiO_2\text{–}xH_2O \qquad (14.1)$$

donde x es variable y depende de la cantidad de agua disponible. Estos productos hidratados están en forma de geles complejos o sustancias cristalinas que forman el enlace cementoso. Las reacciones de hidratación empiezan justo cuando se añade el agua. Primero se ponen de manifiesto como fraguado (o sea, el aumento de rigidez de la pasta, que antes era plástica), que ocurre inmediatamente después de mezclar, normalmente en el espacio de unas horas. El endurecimiento de la masa tiene lugar como resultado de más hidratación, un proceso relativamente lento que puede continuar durante varios años. Debe señalarse que el proceso por el cual el cemento se endurece no es por secado, sino más bien por hidratación en cuyo proceso el agua participa verdaderamente en una reacción de enlace químico.

El cemento portland es un cemento hidráulico debido a que su dureza se desarrolla por reacciones químicas con el agua. Se utiliza fundamentalmente en argamasa y hormigón para enlazar, en una masa cohesionada, agregados de partículas inertes (arena y/o grava); estos se consideran materiales compuestos (véase la Sección 17.2). Otros cementos, tales como la caliza, son no hidráulicos; es decir, en la reacción de endurecimiento intervienen otros compuestos distintos al agua, por ejemplo, CO_2.

14.17 CERÁMICAS AVANZADAS

Aunque las cerámicas tradicionales estudiadas previamente representan la mayor parte de la producción de materiales cerámicos, se han desarrollado nuevos materiales cerámicos, denominados "cerámicas avanzadas", que han encontrado un lugar prominente en nuestra tecnología avanzada. En particular, las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas, así como la combinación de estas propiedades únicas de las cerámicas han sido explotadas en muchas aplicaciones; algunas de ellas se estudiarán en los Capítulos 19, 21 y 22. Además, las cerámicas avanzadas, son o pueden ser utilizadas en motores de combustión interna y en turbinas, como placas para blindajes, en el empaquetamiento electrónico, como herramientas de corte, así como en la conversión, almacenamiento y generación de energía. Algunas de estas aplicaciones se tratan a continuación.

14.17.1 Aplicaciones en motores de combustión

Las cerámicas avanzadas están ahora empezándose a utilizar en motores de combustión interna de automóviles. Las principales ventajas de estos nuevos materiales sobre los metales y aleaciones metálicas convencionales son: capacidad de resistir temperaturas más altas de operación del motor, aumentando así el rendimiento del combustible utilizado; excelentes resistencias al desgaste y a la corrosión; menores pérdidas por fricción; capacidad de operar sin sistema de refrigeración; menores densidades, que resultan en una disminución del peso del motor. Tales motores están todavía en la fase de desarrollo experimental; sin embargo, ya se han ensayado bloques de motor cerámicos, así como válvulas, camisas cilíndricas, pistones, cojinetes y otros

componentes. Además, la investigación también se lleva a cabo en turbinas de gas que emplean rotores cerámicos, estátores, regeneradores y cámaras de combustión.

Considerando sus características físicas y químicas tan deseables antes mencionadas, los materiales cerámicos avanzados llegarán, en el futuro, a utilizarse también en motores de reacción de aviones. De particular significado son las densidades relativamente bajas de estos materiales, los cuales se utilizarán en álabes de turbina que serán más ligeros que los fabricados con superaleaciones y que también conducirán a la fabricación de otros componentes más ligeros. Entre los materiales actualmente considerados para su utilización en motores de combustión cerámicos están el nitruro de silicio (Si_3N_4), el carburo de silicio (SiC) y la circona (ZrO_2).

La resistencia al desgaste y/o al deterioro a temperaturas elevadas de partes metálicas de los motores de combustión que se utilizan actualmente ha sido mejorada significativamente utilizando recubrimientos cerámicos. Por ejemplo, en las turbinas a reacción de aviones, algunos componentes fabricados con superaleaciones están protegidos por una capa delgada de circona que actúa como barrera térmica. El éxito de estos recubrimientos depende de si se establece una unión fuerte entre la cerámica y el sustrato metálico, unión que debe mantenerse durante los ciclos térmicos. En la Fotografía en Color nº 3 se muestran diversos componentes de un motor diesel en los cuales se han aplicado revestimientos para producir barreras térmicas.

La principal desventaja de utilizar cerámicas en los motores de combustión es su tendencia a la fractura frágil, debido a su relativa baja tenacidad de fractura. Actualmente se están desarrollando técnicas para incrementar las características de tenacidad de estos materiales. Una técnica particular interesante y prometedora de aumento de tenacidad emplea una transformación de fase para frenar la propagación de grietas y se denomina *aumento de tenacidad por transformación*. Partículas pequeñas de ZrO_2 son dispersadas dentro del material estructural en consideración (el cual puede ser la misma circona). Típicamente se utiliza CaO, MgO, Y_2O_3 y CeO como estabilizadores. La estabilización parcial permite la retención de la fase tetragonal metaestable a temperatura ambiente, en lugar de la fase monoclínica. En el campo de tensiones próximo a la punta de la grieta, las partículas metaestables tetragonales experimentan la transformación a la fase monoclínica estable. A esta transformación le acompaña un ligero aumento de volumen, y el resultado neto es que se establecen tensiones de compresión sobre la superficie de la grieta que tienden a mantener la grieta cerrada y, por consiguiente deteniendo su crecimiento. Este proceso se muestra esquemáticamente en la figura 14.15.

La tenacidad de fractura y la resistencia también pueden mejorarse por medio de la adición de una segunda fase cerámica, la cual usualmente está en forma de fibra o whisker; tales materiales se denominan *compuestos de matriz cerámica*. Las fibras o whiskers pueden inhibir la propagación de la grieta por deflexión de la punta de la grieta, o por estirado de las fibras/whiskers fuera de la matriz y/o por una redistribución de las tensiones en las regiones adyacentes a la punta de la grieta.

Por otro lado, son necesarias técnicas de procesado mejoradas para producir materiales que tengan microestructuras específicas y, por tanto, características mecánicas y de resistencia a la corrosión uniformes y fiables. Diversos puntos críticos relativos al procesado incluyen la caracterización

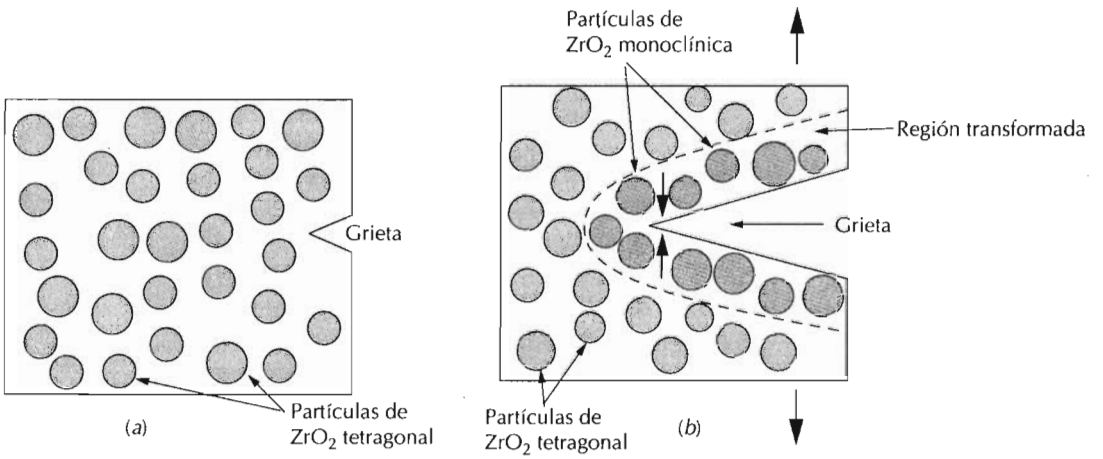


Figura 14.15 Esquema del aumento de tenacidad por transformación. (*a*) Una fisura antes de que se induzca la transformación de las partículas de ZrO_2. (*b*) Detención de la grieta debido a la transformación de fase inducida por la tensión.

del polvo de partida (o sea, pureza, tamaño de partícula y distribución de tamaños); síntesis y procesado del polvo; mejores técnicas de densificación y evaluación de propiedades (o sea, mecánicas, físicas y químicas). Además es importante desarrollar una metodología mediante la cual se pueda predecir la vida en servicio con mucho mayor fiabilidad para estos materiales.

14.17.2 Blindajes cerámicos

Algunas de las nuevas cerámicas avanzadas son utilizadas en sistemas de blindaje para proteger al personal militar y a los vehículos de los proyectiles balísticos. La principal consideración en estas aplicaciones es el peso del material protector necesario para obstruir el impacto del proyectil. Desde el punto de vista del peso, algunas cerámicas son altamente eficaces para blindajes.

La mayoría de los blindajes de cerámicas están formados por una o más placas cerámicas juntas que se combinan con una placa dúctil y más blanda de soporte. Cuando se produce el impacto, las placas deben ser suficientemente duras para fracturar el proyectil de alta velocidad, el cual, al impactar, también produce la fractura de la placa cerámica. Materiales cerámicos de blindaje son alúmina (Al_2O_3), carburo de boro (B_4C), carburo de silicio (SiC) y diboruro de titanio (TiB_2).

La estructura del blindaje debe absorber el resto de la energía cinética por deformación y, además, frenar la penetración del proyectil y los fragmentos dinámicos. Normalmente se utilizan aluminio y laminados de fibras sintéticas en una matriz plástica.

14.17.3 Empaquetamiento electrónico

La industria electrónica busca continuamente nuevos materiales para estas tecnologías que evolucionan rápidamente. De interés particular es el empa-

quetamiento de circuitos integrados (CI). Para algunos diseños de empaquetamiento, los CI se montan sobre un sustrato que debe ser eléctricamente neutro, tener apropiadas características dieléctricas (o sea, baja constante dieléctrica), así como disipar el calor generado por las corrientes eléctricas que pasan a través de los componentes electrónicos (o sea, ser conductores térmicos). A medida que los componentes electrónicos de los circuitos integrados son empaquetados más juntos, esta disipación de calor tiene una mayor consideración.

El óxido de aluminio ha sido el material estándar utilizado como sustrato; su principal limitación, sin embargo, es su relativa baja conductividad térmica. Como regla general, los materiales que son pobres conductores eléctricos son también pobres conductores térmicos y viceversa. Algunas excepciones (o sea aislantes eléctricos y conductores térmicos) son materiales cerámicos de alta pureza que tienen estructuras cristalinas sencillas; éstas incluyen al nitruro de boro (BN), carburo de silicio (SiC) y nitruro de aluminio (AlN). Actualmente, el sustrato alternativo más prometedor es el AlN, el cual tiene una conductividad térmica mejor en un factor de 10 que la de la alúmina. Además, la dilatación térmica del AlN es muy próxima a la de los chips de silicio de los CI, a los cuales sirve de sustrato.

Un estudio detallado relativo a los materiales utilizados en el empaquetamiento electrónico puede encontrarse en el Capítulo 23.

RESUMEN

En este capítulo se han estudiado los diversos tipos de materiales cerámicos y, para cada uno, los principales métodos de fabricación.

Puesto que los vidrios son conformados a temperaturas elevadas, el comportamiento temperatura-viscosidad es una consideración importante. Los puntos de fusión, trabajo, ablandamiento, recocido y deformación representan temperaturas que corresponden a determinados valores de la viscosidad. El conocimiento de estos puntos es importante en la fabricación y conformado de un vidrio con una determinada composición. Cuatro de las técnicas más comunes de conformación de vidrios, prensado, soplado, estirado y formación de fibras fueron discutidas brevemente. Después de la fabricación, los vidrios pueden ser recocidos y/o templados para mejorar las características mecánicas. Las vitrocerámicas son fabricadas inicialmente como un vidrio y luego cristalizadas o bien desvitrificadas.

La arcilla es el principal componente de las porcelanas y de los productos estructurales de arcilla. Se pueden añadir otros ingredientes, tales como feldespato y cuarzo, lo cual influyen en los cambios que ocurren durante la cocción. Dos técnicas de fabricación utilizadas frecuentemente son la conformación hidroplástica y el moldeo en barbotina. Después de conformado el cuerpo debe ser primero secado y después mantenido a elevada temperatura para reducir la porosidad y aumentar la resistencia. El encogimiento excesivo o demasiado rápido puede provocar agrietamiento y/o distorsión y por tanto una pieza sin valor. La densificación durante el cocido se realiza mediante vitrificación, es decir, la formación de una fase vítrea ligante.

Los materiales que son utilizados a temperaturas elevadas y a menudo en medios reactivos son las cerámicas refractarias; a veces, también se utiliza su

capacidad para aislar térmicamente. Sobre la base de la composición y aplicaciones, las principales cuatro subdivisiones son: arcillas refractarias, ácidos, básicos y especiales.

Las cerámicas abrasivas, al ser duras y tenaces, se utilizan para cortar, desbastar y pulir otros materiales más blandos. Algunos de los ejemplos más comunes de estos materiales son el diamante, carburo de silicio, carburo de tugnsteno, corindón y arena de sílice. Los abrasivos pueden ser empleados en forma de granos independientes, adheridos a una muela abrasiva o bien depositados sobre un papel o un tejido.

Algunas piezas de cerámica se forman por compactación del polvo; las posibles técnicas son las de prensado uniaxial, isostático y prensado en caliente.

Al mezclarse con agua, los cementos inorgánicos forman una pasta que es capaz de tomar la forma deseada. El fraguado o endurecimiento subsiguiente es un resultado de reacciones químicas en las cuales están involucradas las partículas de cemento a temperatura ambiente. En el caso de cementos hidráulicos, de los cuales el cemento portland es el más común, la reacción química es una hidratación.

Muchas de las modernas tecnologías utilizan y continuarán utilizando cerámicas avanzadas debido a sus únicas propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas y ópticas, así como a las combinaciones de estas propiedades. La caracterización, conformado y la fiabilidad son técnicas que deben desarrollarse para hacer estos materiales más competitivos.

TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES

Abrasivo (cerámica)
Calcinación
Cemento
Choque térmico
Conformado hidroplástico
Cocción
Cuerpo verde
Desvitrificación
Moldeo en barbotina
Punto de ablandamiento(vidrio)
Punto de deformación (vidrio)
Punto de recocido (vidrio)
Punto de fusión (vidrio)
Porcelanas
Producto estructural de arcilla
Punto de trabajo (vidrio)
Refractarios (cerámicas)
Sinterización
Temperatura de transición vítrea
Temple térmico
Vitrificación
Vitrocerámica

BIBLIOGRAFÍA

COES, L. Jr., *Abrasives*, Springer-Verlag, New York, 1971.

Engineered Materials Handbook, Vol. 4, *Ceramics and Glasses*, ASM Intenational, Materials Park, OH, 1991.

KINGERY, W. D., H. K. BOWEN, and D. R. UHLMANN, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1976. Chapters 1, 10, 11, and 16.

KINGERY, W. D. (Editor), *Ceramic Fabrication Processes*, Tecnology Press of Massachussetts Institute of Tecnology, and John Wiley & Sons, New York, 1958.

LEA, F. M., *The Chemistry of Cement and Concrete*, 3rd edition, Edward Arnold, London, 1970.

NORTON, F. H., *Elements of Ceramics*, 2nd edition, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA, 1974. Chapters 3–23.

REED, J. S., *Introduction to Principles of Ceramic Processing*, John Wiley & Sons, New York, 1992.

RICHERSON, D. W., *Modern Ceramic Engineering*, 2nd edition, Marcel Dekker, New York, 1992.

TOOLEY, F. V. (Editor), *Handbook of Glass Manufacture*, Ashlee Publishing Company, Inc., New York, 1985. In two volumes.

VAN VLACK, L. H., *Physical Ceramics for Engineers*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA, 1964. Chapters 8, 13, and 14.

CUESTIONES Y PROBLEMAS

14.1 Cite dos características positivas de los vidrios.

14.2 A una carga de vidrio se le añade sosa y cal en forma de ceniza de sosa (Na_2CO_3) y piedra caliza ($CaCO_3$). Al calentar estos ingredientes se descomponen y forman dióxido de carbono (CO_2), y los productos resultantes son sosa y caliza. Calcule el peso de ceniza de sosa y de piedra caliza que debe añadirse a 125 lb de cuarzo (SiO_2) para producir un vidrio cuya composición en peso sea 78 % SiO_2 , 17% N_2O y 5% CaO.

14.3 ¿Qué diferencia existe entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión?

14.4 En base a las características mecánicas asociadas con los comportamientos mostrados en la Figura 14.3, explique por qué el vidrio puede ser estirado en fibras mientras que esto no es posible en el óxido de aluminio.

14.5 Compare las temperaturas a las cuales los vidrios de sosa y cal, borosilicato, 96% sílice y sílice vítrea pueden ser recocidos.

14.6 Compare los puntos de ablandamiento de los vidrios de 96% sílice, de borosilicato y de sosa y cal.

14.7 La viscosidad η de un vidrio varía con la temperatura de acuerdo con la siguiente relación

$$\eta = A \exp\left(\frac{Q_{vis}}{RT}\right)$$

donde Q_{vis} es la energía de activación para el flujo viscoso, A es una constante independiente de la temperatura y R y T son, respectivamente, la constante de los gases y la temperatura absoluta. Al representar gráficamente ln η frente a $1/T$ se debe obtener una línea recta con una pendiente igual a Q_{vis}/R. Usando los datos de la Figura 14.4, **(a)** dibuje tal gráfica para el vidrio común (de sosa y cal), y **(b)** determine la energía de activación entre las temperaturas de 900°C y 1600°C.

14.8 En muchos materiales viscosos la viscosidad se define en términos de la expresión

$$\eta = \frac{\sigma}{d\epsilon/dt}$$

donde σ y $d\epsilon/dt$ son, respectivamente, el esfuerzo de tracción y la velocidad de deformación. Una probeta cilíndrica de un vidrio de borosilicato de 4 mm de diámetro y de 125 mm de longitud es sometido a una fuerza de tracción de 2 N a lo largo de su eje. Si su deformación tiene que ser menor que 2,5 mm después de una semana, determine, usando la Figura 14.4, la temperatura máxima a la cual puede calentarse la probeta.

14.9 (a) ¿Por qué se producen tensiones residuales térmicas en un vidrio cuando es enfriado? (b) ¿Se producen tensiones térmicas cuando el material es calentado? Justifique su respuesta. (c) ¿Qué influencia tiene el espesor del vidrio en cuanto a la magnitud de la tensiones térmicas? ¿Por qué?

14.10 ¿Por qué los vidrios de borosilicato y de sílice vítrea son resistentes al choque térmico?

14.11 Con sus propias palabras describa qué acontece a medida que una pieza de vidrio es templada térmicamente.

14.12 Las piezas de vidrio también pueden hacerse más resistentes mediante temple químico. Con este procedimiento, la superficie del vidrio se deja en un estado de compresión debido al intercambio de cationes cerca de la superficie con otros cationes que tienen un diámetro mayor. Sugiera un tipo de catión que podría reemplazar al Na^+, el cual induzca temple químico en el vidrio común.

14.13 (a) ¿Qué es la desvitrificación? (b) Cite dos propiedades que pueden aumentar por desvitrificación y dos que pueden disminuir.

14.14 Explique brevemente por qué las vitrocerámicas no son transparentes. Puede necesitar consultar el Capítulo 22.

14.15 Cite dos características deseables de los minerales de arcilla con respecto a los procesos de fabricación.

14.16 Desde un punto de vista molecular, explique brevemente el mecanismo por el cual los minerales de la arcilla se convierten en hidroplásticos cuando se añade agua.

14.17 ¿Por qué las piezas cerámicas gruesas tienen más tendencia a agrietarse que las piezas delgadas cuando son secadas?

14.18 Explique por qué la arcilla pierde su hidroplasticidad después de ser cocida a temperatura elevada.

14.19 (a) ¿Cuáles son los tres principales componentes de las porcelanas? (b) ¿Qué papel desempeña cada componente en los procesos de conformación y cocción?

14.20 (a) ¿Por qué es importante controlar la velocidad del secado de una pieza cerámica que ha sido conformada hidroplásticamente mediante moldeo en barbotina? (b) Cite tres factores que influyen en la velocidad de secado, y explique cómo afecta cada uno a la velocidad.

14.21 Cite una razón de por qué la contracción en el secado es mayor en el caso del moldeo en barbotina o de los productos hidroplásticos que tienen tamaños de partícula de arcilla menores.

14.22 (a) Nombre tres factores que influyan en el grado de vitrificación en los productos cerámicos basados en la arcilla. (b) Explique cómo la densidad, la distorsión por cocción, la resistencia mecánica, la resistencia a la corrosión y la conductividad térmica son afectadas por el grado de vitrificación.

14.23 Para materiales cerámicos refractarios, cite tres características que mejoren y dos que empeoren al aumentar la porosidad.

14.24 Determinar la máxima temperatura a la cual los dos siguientes materiales refractarios de magnesia-alúmina pueden ser calentados sin que se produzca fase líquida. (a) Un material de magnesia unido por espinela de composición 88,5% MgO-11,5% Al_2O_3. (b) Una espinela de composición 25% MgO-75% Al_2O_3. Consultar la Figura 13.25.

14.25 Considerando el diagrama de fases SiO_2-Al_2O_3, Figura 13.27, para cada par de composiciones indicadas a continuación, ¿cuál cree que sería el mejor refractario? Justifique su respuesta (las composiciones están dadas en tanto por ciento en peso):

(a) 99,8 % SiO_2-0,2% Al_2O_3 y 99,0% SiO_2-1,0% Al_2O_3

(b) 70% Al_2O_3-30% SiO_2 y 74% Al_2O_3-26% SiO_2

(c) 90% Al_2O_3-10% SiO_2 y 95% Al_2O_3-5% SiO_2

14.26 Calcule las fracciones de masa de líquido en los siguientes materiales refractarios de base arcilla a 1600°C:

(a) 25% Al_2O_3-75% SiO_2

(b) 45% Al_2O_3-55% SiO_2

14.27 (a) En el caso del sistema SiO_2-Al_2O_3, ¿cuál es la mayor temperatura a la cual no se forma fase líquida? ¿Para qué composición o gama de composiciones se alcanzará esta temperatura? (b) En el caso del sistema MgO-Al_2O_3, ¿cuál es la mayor temperatura a la cual no se forma fase líquida? ¿Para qué composición o gama de composiciones se alcanzará esta temperatura?

14.28 En el caso de un refractario 99,8% Al_2O_3-0,2% SiO_2, ¿a qué temperatura existirá la misma fracción de fase líquida que en el material 99,0% SiO_2-1,0% Al_2O_3 a 1600°C?

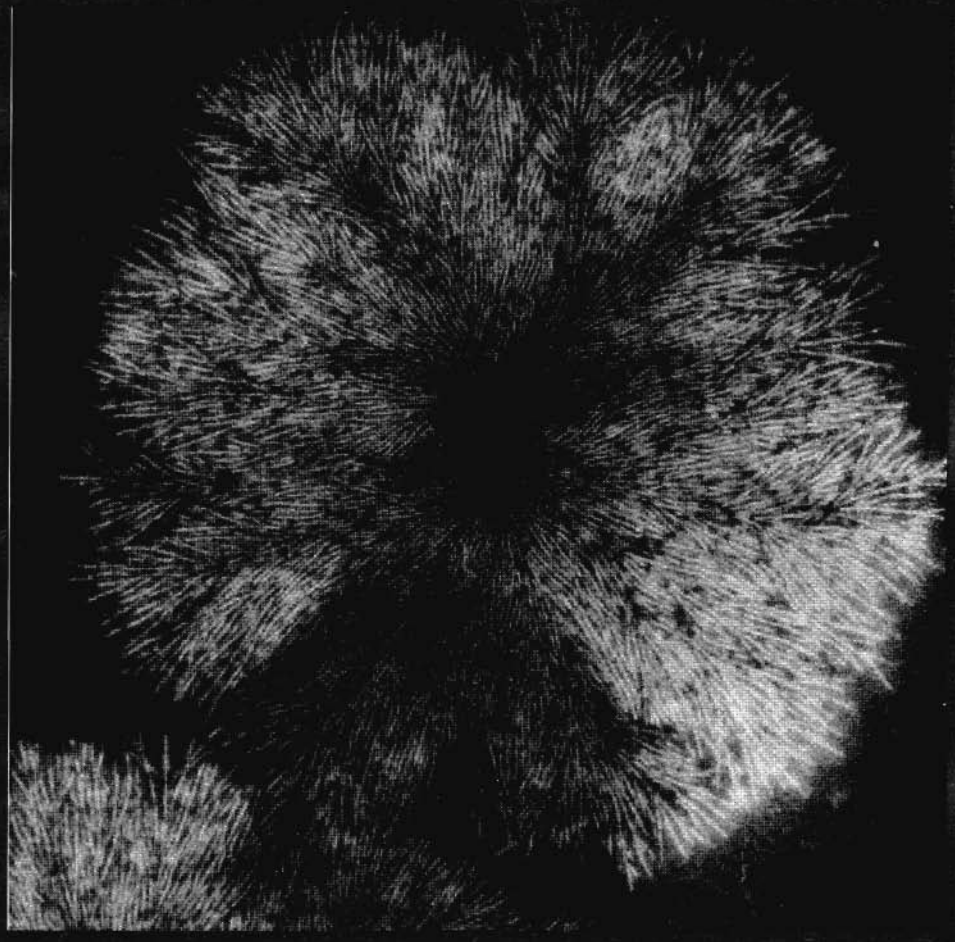
14.29 Algunos materiales cerámicos son elaborados por prensado isostático. Cite algunas de las limitaciones y dificultades asociadas con esta técnica.

14.30 Compare la manera como los agregados de partículas se unen durante la cocción en las mezclas cerámicas de base arcilla y en los cementos durante el fraguado.

14.31 Explique por qué es importante moler el cemento en polvo fino.

15

ESTRUCTURAS DE LOS POLÍMEROS



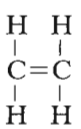
15.1 INTRODUCCIÓN

A lo largo de cientos de años se han utilizado polímeros naturales procedentes de plantas y animales. Estos materiales incluyen madera, caucho, lana, cuero y seda. Otros polímeros naturales tales como las proteínas, los enzimas, los almidones y la celulosa tienen importancia en los procesos bioquímicos y fisiológicos de plantas y animales. Desde principios del siglo XX, la moderna investigación científica ha determinado la estructura molecular de este grupo de materiales y ha desarrollado numerosos polímeros, sintetizados a partir de pequeñas moléculas orgánicas. Muchos plásticos, cauchos y materiales fibrosos son polímeros sintéticos. Desde el fin de la Segunda Guerra Mundial, el campo de los materiales se ha visto revolucionado por la llegada de polímeros sintéticos. Las síntesis suelen ser baratas y las propiedades conseguidas comparables, y a veces superiores, a las de los análogos naturales. En algunas aplicaciones, los metales y la madera se sustituyen por polímeros, que tienen propiedades idóneas y se pueden fabricar a bajo coste.

Las propiedades de los polímeros, como en el caso de los metales y de las cerámicas, están relacionadas con la estructura elemental del material. En este capítulo se estudian las estructuras molecular y cristalina de los polímeros; el Capítulo 16 trata la relación entre estructura y algunas propiedades físicas y químicas, así como los procedimientos de conformación y las aplicaciones típicas.

15.2 MOLÉCULAS DE HIDROCARBUROS

Como la mayoría de los polímeros son orgánicos, a continuación se revisan algunos conceptos fundamentales relacionados con la estructura de sus moléculas. Muchos materiales orgánicos son *hidrocarburos*: compuestos de carbono e hidrógeno con enlace interatómico covalente. Cada átomo de carbono tiene cuatro electrones que pueden participar en un enlace covalente, mientras que cada átomo de hidrógeno sólo tiene un electrón "enlazante". Se forma un enlace covalente cuando cada uno de los átomos que participan en el enlace contribuye con un electrón, como se ha representado en la Figura 2.10 para la molécula de metano (CH_4). Un enlace entre dos átomos de carbono puede implicar la compartición de dos pares de electrones y se denomina *doble enlace*. Por ejemplo, en el etileno (C_2H_4) los dos átomos de carbono están enlazados entre sí por un doble enlace y cada uno de ellos a dos átomos de hidrógeno con enlaces sencillos; como se representa en la fórmula estructural



donde — y = representan enlaces sencillos y doble, respectivamente. A veces existe, como en el acetileno (C_2H_2), el triple enlace

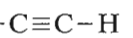
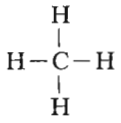
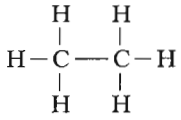
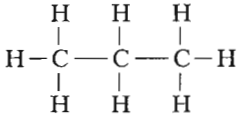


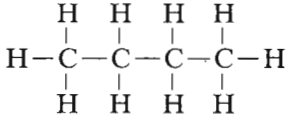
Tabla 15.1 Composición y estructura molecular de algunos compuestos parafínicos: C_nH_{2n+2}

Nombre	*Composición*	*Estructura*
Metano	CH_4	
Etano	C_2H_6	
Propano	C_3H_8	
Butano	C_4H_{10}	.
Pentano	C_5H_{12}	.
Hexano	C_6H_{14}	.

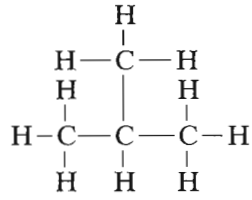
Las moléculas que tienen dobles y triples enlaces covalentes se denominan **insaturadas**. Esto significa que cada átomo no está unido al número máximo (cuatro) de otros átomos especificados por su valencia. Un doble enlace de una molécula insaturada se puede interpretar como dos enlaces sencillos. El cambio de posición de uno de estos enlaces sencillos alrededor del átomo de carbono permite la adición de otro átomo o grupo de átomos a la molécula original. En un hidrocarburo **saturado**, todos los enlaces son sencillos (y saturados) y no se pueden añadir otros nuevos átomos sin previa eliminación de los ya enlazados.

Algunos de los hidrocarburos más sencillos pertenecen a la familia de la parafina; las moléculas en forma de cadena de parafina incluyen metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) y butano (C_4H_{10}). La Tabla 15.1 indica la composición y la estructura molecular de moléculas de parafina. Los enlaces covalentes entre átomos de una molécula son fuertes, pero los enlaces de hidrógeno y de van der Waals entre moléculas son débiles; por este motivo estos hidrocarburos tienen puntos de fusión y de ebullición relativamente bajos. Sin embargo, las temperaturas de fusión y de ebullición aumentan al incrementarse el peso molecular.

El fenómeno que permite que existan hidrocarburos con la misma composición química y distinta disposición atómica recibe el nombre de **isomería**. Por ejemplo, existen dos isómeros para el butano. El butano normal tiene la estructura



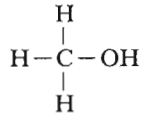
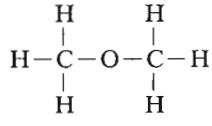
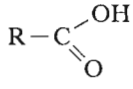
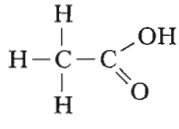
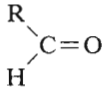
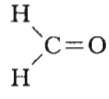
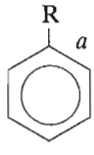
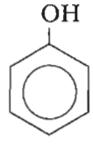
mientras que una molécula de isobutano se representa como sigue:

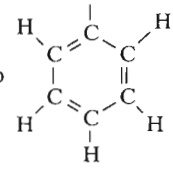


Algunas propiedades físicas de los hidrocarburos dependen del estado isomérico; por ejemplo, las temperaturas de ebullición del butano normal y del isobutano son –0,5 y –12,3°C, respectivamente.

La estructura orgánica de los polímeros está formada por estos o por otros muchos hidrocarburos. Los grupos más comunes de hidrocarburos se indican en la Tabla 15.2, donde R y R' representan radicales orgánicos: grupos de átomos que permanecen como una simple unidad y mantienen su identidad durante las reacciones químicas. Las funciones metil, etil y bencil (CH_3, C_2H_5 y C_6H_5) son ejemplos de radicales orgánicos.

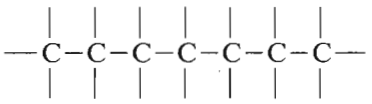
Tabla 15.2 Algunos grupos corrientes de compuestos orgánicos

Familia	*Unidad característica*	*Compuesto representativo*	
Alcoholes	R–OH		Alcohol metílico
Éteres	R–O–R´		Éter dimetílico
Ácidos			Ácido acético
Aldehídos			Formaldehído
Hidrocarburos aromáticos			Fenol

[a] La estructura simplificada significa el anillo bencénico 

15.3 MOLÉCULAS POLIMÉRICAS

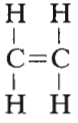
Las moléculas de los polímeros son gigantescas comparadas con las moléculas de los hidrocarburos hasta ahora discutidas. A causa de su tamaño se denominan **macromoléculas**. Dentro de cada molécula, los átomos están unidos mediante enlaces interatómicos covalentes. En la mayoría de los polímeros, estas moléculas forman cadenas largas y flexibles, cuyo esqueleto es una hilera de átomos de carbono. A menudo cada átomo de carbono adyacente (uno a cada lado) se representa esquemáticamente en dos dimensiones como sigue:



Estas largas cadenas están compuestas de entidades estructurales denominadas **unidades monoméricas** o unidades de monómero que se repiten sucesivamente a lo largo de la cadena. La partícula "mero" procede de la palabra griega *meros*, que significa parte. El término **polímero** se acuñó para designar muchas unidades monoméricas. El término "unidad monomérica" se refiere la unidad que se repite en una cadena de un polímero, mientras "monómero" se usa en el contexto de una molécula que consiste en una sola unidad monomérica.

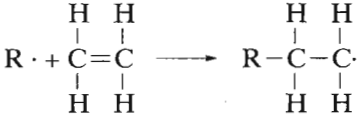
15.4 QUÍMICA DE LAS MOLÉCULAS POLIMÉRICAS

El hidrocarburo etileno (C_2H_4) es un gas a temperatura y presión ambientales y tiene la siguiente estructura molecular:



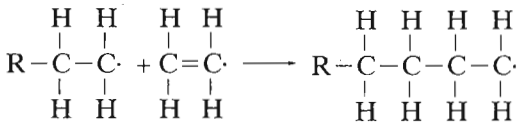
DEPTO. DE CIENCIAS EXACTAS
BIBLIOTECA MINAS

El gas etileno, en presencia de un catalizador y en las condiciones apropiadas de temperatura y presión, se transforma en polietileno (PE), que es un material polimérico sólido. Este proceso se inicia al generarse una unidad monomérica reactiva por reacción entre una substancia catalítica (R·) o un iniciador y el monómero etileno, del siguiente modo:



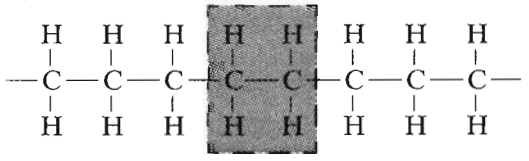
(15.1)

Adiciones sucesivas de unidades monoméricas de polietileno a este centro activo iniciador forma la cadena polimérica. El centro activo, o electrón desapareado (designado por ·), se transfiere sucesivamente a la unidad monomérica del final de la cadena. Esquemáticamente se representa así:



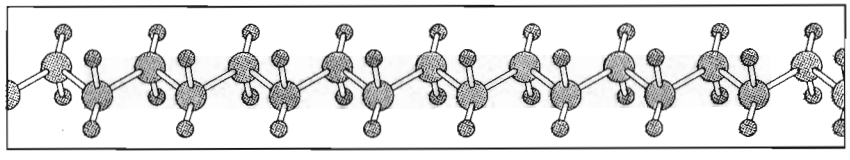
(15.2)

Después de la adición de muchas unidades monoméricas de etileno resulta una molécula de polietileno, parte de la cual se muestra en la Figura 15.1*a*. Esta representación no es del todo correcta, ya que los enlaces sencillos entre átomos de carbono no son de 180° sino de 109°. Un modelo tridimensional más real es el de átomos en posiciones zigzagueantes (Figura 15.1*b*) con una longitud de enlace C — C de 0,154 nm. En esta discusión la representación de la molécula polimérica se simplifica empleando un modelo de cadena lineal.



Unidad monomérica

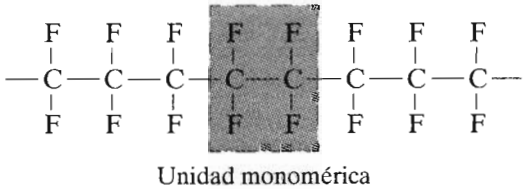
(*a*)



C H

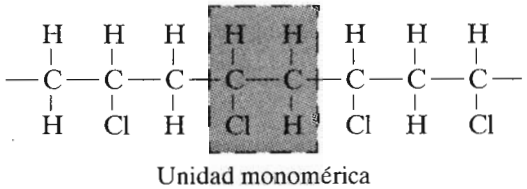
(*b*)

Figura 15.1 Polietileno: (*a*) representación esquemática de las estructuras de la unidad monomérica y de la cadena y (*b*) perspectiva de la cadena indicando la estructura de la espina dorsal en zigzag.



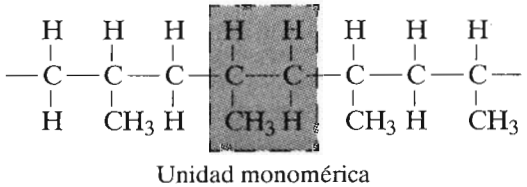
(*a*)

Unidad monomérica



(*b*)

Unidad monomérica



(*c*)

Unidad monomérica

Figura 15.2 Estructuras de la unidad monomérica y de la cadena para: (*a*) politetrafluoroetileno, (*b*) cloruro de polivinilo y (*c*) polipropileno.

Si en el polietileno se reemplazan todos los átomos de hidrógeno por átomos de flúor, se obtiene el politetrafluoroetileno (PTFE). Su unidad monomérica y la estructura de su cadena se muestran en la Figura 15.2*a*. El politetrafluoroetileno (cuyo nombre comercial es Teflón) pertenece a la familia de los polímeros denominados fluocarburos.

Otro polímero común, el *cloruro de polivinilo* (PVC) tiene una estructura que resulta ser una ligera variante de la del polietileno, pues uno de cada cuatro hidrógenos es reemplazado por un átomo de cloro. Por otro lado, la sustitución de los átomos de cloro del PVC por el grupo CH_3

$$\begin{array}{c} H-C-H \\ | \\ H \end{array}$$

genera el polipropileno (PP). Las estructuras de las cadenas del cloruro de polivinilo y del polipropileno están representadas en la Figura 15.2. En la Tabla 15.3 se dan las estructuras de la unidad monomérica de algunos de los polímeros más comunes. Algunos de estos polímeros, como el nilón (o nailon), el poliéster y el policarbonato son relativamente complejos.

Un polímero se denomina **homopolímero** si todas las unidades monoméricas de la cadena son del mismo tipo. No existen restricciones en la síntesis de polímeros que impidan la formación de otros compuestos que no sean homopolímeros y, de hecho, se pueden diseñar cadenas de dos o más unidades monoméricas, denominadas **copolímeros** (veáse la Sección 15.9).

Las unidades monoméricas, como la indicada para el etileno y otros que se discuten más adelante, tienen dos enlaces activos, que les permiten unirse covalentemente a otras unidades monoméricas. Estas unidades monoméricas se denominan **bifuncionales** y pueden enlazarse con otras dos unidades para formar estructuras moleculares bidimensionales en forma de cadenas. Sin embargo, otras unidades monoméricas, como el fenol-formaldehído (Tabla 15.3) son **trifuncionales** y tienen tres enlaces activos capaces de formar estructuras moleculares tridimensionales, como se discute al final de este capítulo.

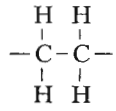
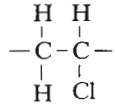
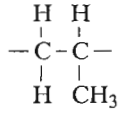
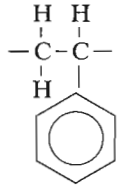
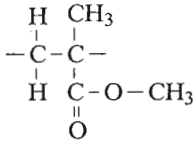
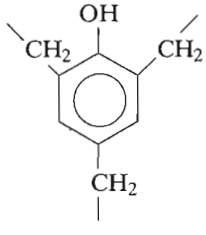
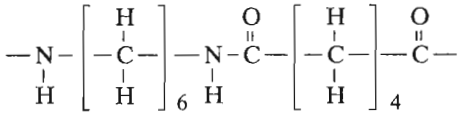
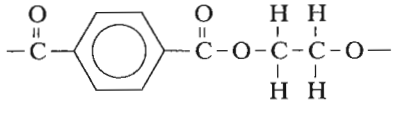
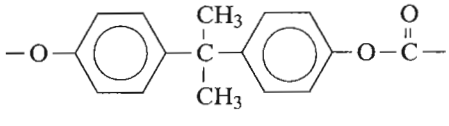
15.5 PESO MOLECULAR

Los polímeros de cadena larga tienen pesos moleculares extremadamente grandes. Durante la polimerización, cuando se sintetizan estas macromoléculas a partir de moléculas más pequeñas, no todas las cadenas de polímero crecen la misma longitud: resulta una distribución de longitudes de cadena o pesos moleculares. Generalmente se especifica un peso molecular medio, el cual se determina midiendo varias propiedades físicas, como la viscosidad y la presión osmótica.

Existen varias maneras de definir el peso molecular medio. El peso molecular medio numérico, $\overline{M}_n$, se obtiene distribuyendo las cadenas en una serie de intervalos de tamaño y luego determinando la fracción del número total de cadenas correspondiente a cada intervalo de tamaño (Figura 15.3*a*). Este peso molecular medio numérico se expresa como

$$\overline{M}_n = \Sigma x_i M_i \qquad (15.3a)$$

Tabla 15.3 Estructuras de las unidades monoméricas de los 10 materiales poliméricos más utilizados

Polímero	*Unidad monomérica*
Polietileno (PE)	
Cloruro de polivinilo (PVC)	
Politetrafluoroetileno (PTFE)	
Polipropileno (PP)	
Poliestireno (PS)	
Poli(metacrilato de metilo) (PMMA)	
Fenol-formaldehído (Baquelita)	
Polihexametilenadipamida (nilón 66)	
Tereftalato de polietileno (PET, un poliéster)	
Policarbonato	

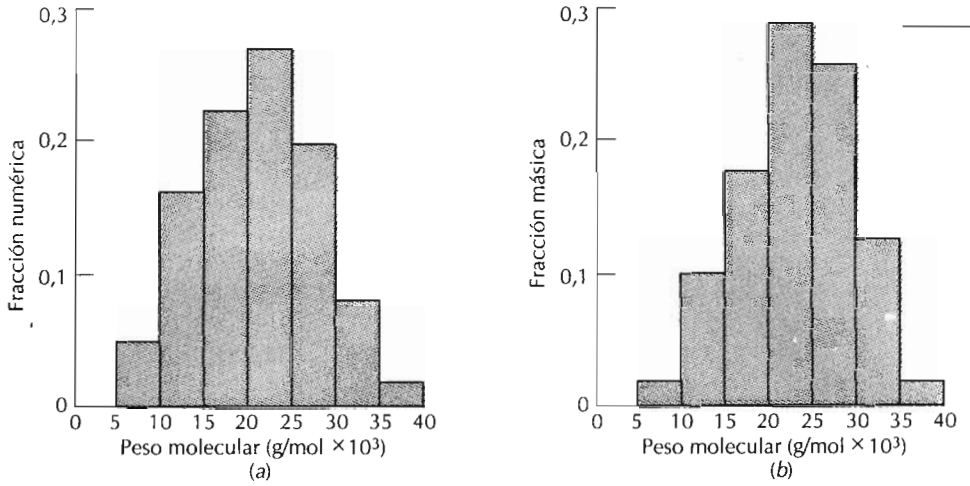


Figura 15.3 Hipotéticas distribuciones de tamaños de las moléculas poliméricas basadas en las fracciones (*a*) numéricas y (*b*) másicas de las moléculas.

donde M_i representa el peso molecular medio (intermedio) del intervalo de tamaño i, y x_i es la fracción del número total de cadenas dentro del correspondiente intervalo de tamaño.

El peso molecular medio másico, $\overline{M}_w$, se basa en el peso de la fracción de moléculas incluidas dentro de varios intervalos de tamaños (Fig. 15.3*b*). Se calcula según

$$\overline{M}_w = \Sigma w_i M_i \tag{15.3b}$$

donde ahora M_i denota el peso molecular dentro del intervalo de tamaño i, mientras w_i significa el peso de la fracción de moléculas situadas dentro del correspondiente intervalo de tamaños. En el problema resuelto 15.1 se realizan los cálculos para obtener el promedio numérico y el promedio másico del peso molecular y en la Figura 15.4 se muestra una distribución de peso molecular típica junto con los promedios del peso molecular.

Una forma alternativa para expresar el tamaño medio de cadena de un polímero es el **grado de polimerización** n, que representa el número medio de unidades monoméricas en una cadena. Existen tanto el grado de polimerización medio numérico (n_n) como el grado de polimerización medio másico (n_w):

$$n_n = \frac{\overline{M}_n}{\overline{m}} \tag{15.4a}$$

$$n_w = \frac{\overline{M}_w}{\overline{m}} \tag{15.4b}$$

donde $\overline{M}_n$ y M_w son el peso molecular medio numérico y medio másico antes definidos y $\overline{m}$ es el peso molecular de la unidad monomérica. En un copolímero con dos o más unidades monoméricasdiferentes, $\overline{m}$ se calcula

$$\overline{m} = \Sigma f_j m_j \tag{15.5}$$

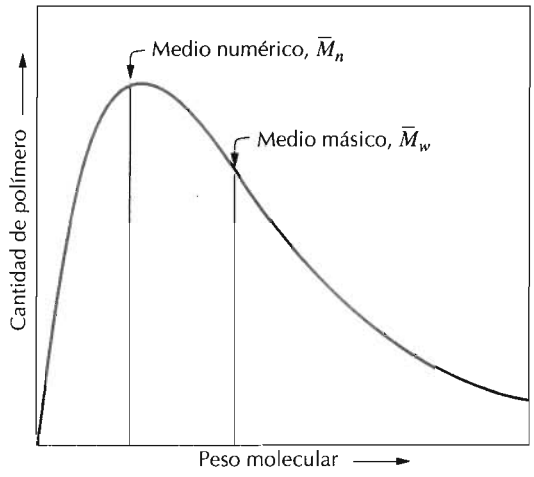


Figura 15.4 Distribución de pesos moleculares de un polímero típico.

En esta expresión, f_j y m_j son la fracción de cadenas y el peso molecular de la unidad monomérica j.

PROBLEMA RESUELTO 15.1

Supóngase que la distribución de pesos moleculares mostrada en la Figura 15.3 pertenece al cloruro de polivinilo. Para este material calcular: **(a)** el peso molecular medio numérico; **(b)** el grado de polimerización medio numérico y **(c)** el másico.

SOLUCIÓN

(a) Los datos necesarios para este cálculo, como los de la Figura 15.3, están en la Tabla 15.4*a*. Aplicando la Ecuación 15.3a y sumando todos los productos $x_i M_i$ (la columna de la derecha) se obtiene el peso molecular medio numérico que resulta ser 21 150 g/mol.

Tabla 15.4a Datos utilizados para calcular el peso molecular medio numérico del Problema Resuelto 15.1

Intervalo de peso molecular (g/mol)	M_i *medio* (g/mol)	x_i	$x_i M_i$
5000-10 000	7500	0,05	375
10 000-15 000	12 500	0,16	2000
15 000-20 000	17 500	0,22	3850
20 000-25 000	22 500	0,27	6075
25 000-30 000	27 500	0,20	5500
30 000-35 000	32 500	0,08	2600
35 000-40 000	37 500	0,02	750
			$\bar{M}_n = 21\,150$

Tabla 15.4b Datos utilizados para calcular el peso molecular medio másico del Problema Resuelto 15.1.

Intervalo de peso molecular (g/mol)	M_i *medio*	w_i	$w_i M_i$
5 000-10 000	7 500	0,02	150
10 000-15 000	12 500	0,10	1250
15 000-20 000	17 500	0,18	3150
20 000-25 000	22 500	0,29	6525
25 000-30 000	27 500	0,26	7150
30 000-35 000	32 500	0,13	4225
35 000-40 000	37 500	0,02	750
			$\overline{M}_w = 21\,150$

(b) Para poder aplicar la Ecuación 15.4a, a fin de determinar el grado de polimerización, conviene calcular previamente el peso molecular de la unidad monomérica. La unidad monomérica del PVC consiste en dos átomos de carbono, tres átomos de hidrógeno y un átomo de cloro (Tabla 15.3). Los pesos atómicos del C, H y Cl son 12,01, 1,01 y 35,45 g/mol, respectivamente. Para el PVC,

$$\overline{m} = 2(12{,}01\ \text{g/mol}) + 3(1{,}01\ \text{g/mol}) + 35{,}45\ \text{g/mol}$$
$$= 62{,}50\ \text{g/mol}$$

y

$$n_n = \frac{\overline{M}_n}{\overline{m}} = \frac{21\,150\ \text{g/mol}}{62{,}50\ \text{g/mol}} = 338$$

(c) La Tabla 15.4b muestra los datos del peso molecular medio másico tomado de la Figura 15.3*b*. Los productos $w_i M_i$ para varios intervalos de tamaño están tabulados en la columna de la derecha. $\overline{M}_w$ es la suma de estos productos (Ecuación 15.3*b*) y resulta ser 23 200 g/mol.

La magnitud del peso molecular afecta a varias características del polímero. La temperatura de fusión o la temperatura de ablandamiento es una de estas características. Para polímeros con $\overline{M}$ superior a 100000 g/mol, la temperatura de fusión aumenta al incrementarse el peso molecular. Los polímeros de cadena muy corta, con pesos moleculares del orden de 100 g/mol, son líquidos o gases a temperatura ambiente. Los de pesos moleculares de aproximadamente 1000 g/mol son sólidos cerosos (cera de parafina) o resinas blandas. Los polímeros más interesantes como materiales son los de pesos moleculares comprendidos entre 10000 y varios millones g/mol; a veces se denominan *altos polímeros*. La temperatura de fusión se incrementa al aumentar las fuerzas intermoleculares. En general, al prolongarse la longitud de la cadena se incrementa el grado de enlace entre las moléculas. Los enlaces intermoleculares generalmente son del tipo van der Waals y/o de hidrógeno.

15.6 FORMA MOLECULAR

No existe razón para suponer que las cadenas de las moléculas de los polímeros son estrictamente rectas, independientemente de la disposición en zigzag del esqueleto atómico (Figura 15.1*b*). Las cadenas con enlaces sencillos son capaces de rotar y curvarse en tres dimensiones. Al considerar la cadena de átomos de la Figura 15.5*a* se aprecia que el tercer átomo puede encontrarse en cualquier punto del círculo discontinuo (ver figura) y su enlace forma un ángulo de apoximadamente 109° con el enlace de los otros dos átomos. La colocación de sucesivos átomos en la cadena origina segmentos de cadenas rectas, como indica la Figura 15.5*b*. Por otro lado, las cadenas también pueden curvarse y retorcerse cuando los átomos situados en otras posiciones de la cadena rotan, como se indica en la Figura 15.5*c*[1]. De este modo, una simple cadena molecular compuesta de muchos átomos puede adquirir una forma parecida a la representada esquemáticamente en la Figura 15.6, con multitud de dobleces, torceduras y pliegues[2]. En esta figura también se indica la distancia entre los extremos de la cadena del polímero, *r*; esta distancia es mucho menor que la longitud total de la cadena.

Algunos polímeros consisten en un gran número de largas cadenas de moléculas que pueden doblarse, enrollarse y plegarse de modo parecido al esquematizado en la Figura 15.6. Este comportamiento hace que las cadenas vecinas se entremezclen y se enreden extensamente. Muchas características importantes de los polímeros se deben a esta maraña molecular, como, por ejemplo, la gran elasticidad del caucho.

Alguna de las características mecánicas y térmicas de los polímeros son función de la capacidad de los segmentos de cadenas para rotar en respuesta al esfuerzo aplicado o a las vibraciones térmicas. La flexibilidad rotacional depende de la estructura y de la química de la unidad monomérica. Por ejemplo, la rotación está dificultada en una región de un segmento de cadena con doble enlace (C=C). La substitución de átomos por grupos atómicos también restringe el movimiento rotacional de las cadenas . Por ejemplo, las moléculas de poliestireno, que tienen anillos bencénicos (Tabla 15.3) son más resistentes al movimiento rotacional que las cadenas de polietileno.

15.7 ESTRUCTURA MOLECULAR

Las características físicas de un polímero no sólo dependen del peso molecular y de la forma, sino que también dependen de las diferencias en la estructura de las cadenas moleculares. Las técnicas modernas de síntesis de polímeros permiten un gran control sobre varias posibilidades estructurales. En esta sección se discuten varias estructuras moleculares, entre ellas las lineales, ramificadas, entrecruzadas y reticuladas, y también varias configuraciones isoméricas.

---

[1] La rotación de los átomos de carbono de la cadena dentro del cono se puede impedir, en algunos polímeros, sustituyendo algunos elementos por grupos voluminosos en las cadenas vecinas.

[2] El término *conformación* a menudo se refiere a las características físicas de una molécula, o forma molecular, que se puede modificar por rotación de los átomos de la cadena alrededor de un enlace simple.

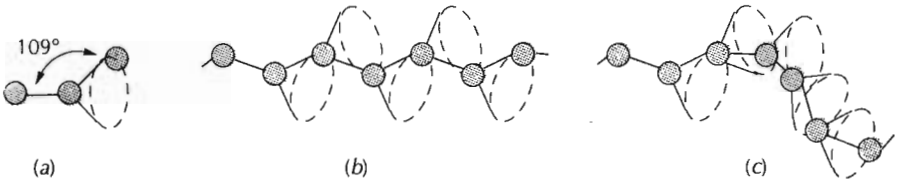
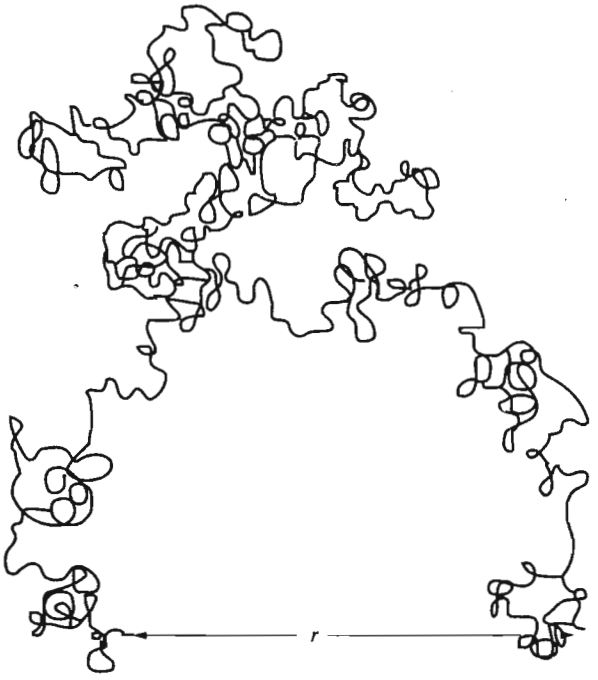


Figura 15.5 Representaciones esquemáticas de cómo la posición de los átomos de carbono (círculos llenos) en el esqueleto atómico influye en la forma de las cadenas de polímeros. En (*a*), el átomo que está más a la derecha puede hallarse en cualquier punto del círculo discontinuo y formar siempre un ángulo de aproximadamente 109° con el enlace de los otros dos átomos. Se generan segmentos de cadena rectos y torcidos cuando los átomos del esqueleto se sitúan como en (*b*) y (*c*), respectivamente. (Adaptada de Donald R. Askeland, *The Science and Engineering of Materials*, 2nd edition [Boston: PWS-KENT Publishing Company, 1989], p. 517. Copyrigth © Wadswordth, Inc. Reproducida con permiso de PWS-KENT Publishing Company, una división de Wadsworth, Inc.)



DEPTO. DE BIBLIOTECA MINA

Figura 15.6 Representación esquemática de una cadena molecular de un polímero simple que tiene numerosos pliegues producidos por las rotaciones de los enlaces. (De L. R. G. Trebar, *The Physics of Rubber Elasticity*, 2ª edición, Oxford University Press, Oxford, 1958, p. 47.)

15.7.1 Polímeros lineales

En un **polímero lineal** las unidades monoméricas se unen unas a otras formando cadenas sencillas. Estas largas cadenas son flexibles y se comportan como una masa de fideos, esquematizada en la Figura 15.7*a*, donde cada círculo representa una unidad monomérica. Las cadenas de los polímeros lineales pueden unirse entre sí por fuerzas de van der Waals. Polietileno, cloruro de polivinilo, poliestireno, poli(metacrilato de metilo), nilón y fluorocarbonos son algunos polímeros de estructura lineal.

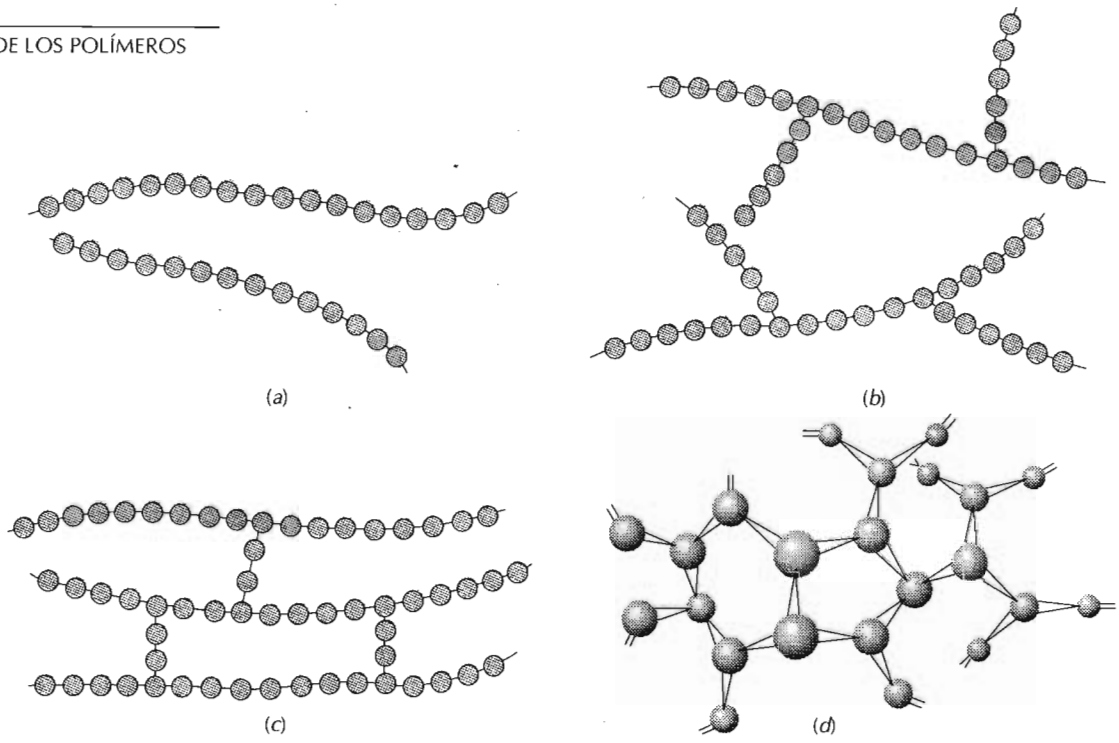


Figura 15.7 Representación esquemática de estructuras moleculares: (*a*) lineal, (*b*) ramificada, (*c*) entrecruzada y (*d*) reticulada (tridimensional). Los círculos representan unidades monoméricas.

15.7.2 Polímeros ramificados

Se sintetizan polímeros cuya cadena principal está conectada lateralmente con otras cadenas secundarias, como está esquematizado en la Figura 15.7*b*. Son los llamados **polímeros ramificados**. Las ramas, que forman parte de la cadena molecular principal, son el resultado de las reacciones locales que ocurren durante la síntesis del polímero. La eficacia del empaquetamiento de la cadena se reduce con las ramificaciones y, por tanto, también disminuye la densidad del polímero.

15.7.3 Polímeros entrecruzados

En los **polímeros entrecruzados**, cadenas lineales adyacentes se unen transversalmente en varias posiciones mediante enlaces covalentes, como está representado en la Figura 15.7*c*. El entrecruzamiento se realiza durante la síntesis o por reacciones químicas irreversibles que normalmente ocurren a elevada temperatura. A menudo el entrecruzacmiento va acompañado por la adición mediante enlace covalente de átomos o moléculas a las cadenas. Muchos de los materiales elásticos de caucho están entrecruzados. En la Sección 16.14 se describe el proceso que experimenta el caucho, proceso denominado vulcanización.

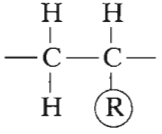
15.7.4 Polímeros reticulados

Las unidades monoméricas trifuncionales, que tienen tres enlaces covalentes activos, forman redes tridimensionales (Figura 15.7*d*) en lugar de las cadenas lineales generadas por las unidades monoméricas bifuncionales. Los polímeros compuestos por unidades trifuncionales se denominan **polímeros reticulados**. Un polímero entrecruzado, prácticamente, se puede clasificar como polímero reticulado. Estos materiales tienen propiedades mecánicas y térmicas específicas. Los polímeros epoxy y los fenol-formaldehído pertenecen a este grupo.

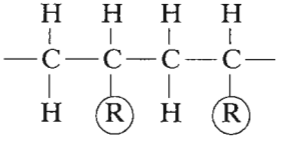
Conviene recordar que algunos polímeros no pertenecen a un solo grupo. Por ejemplo, un polímero predominantemente lineal puede tener algún número limitado de ramas y de entrecruzamiento o de reticulación bidimensional.

15.8 CONFIGURACIONES MOLECULARES

En los polímeros que tienen más de un átomo o grupo de átomos enlazados a la cadena principal, la regularidad y simetría de la disposición de este grupo repercute significativamente en las propiedades. Al considerar la unidad monomérica

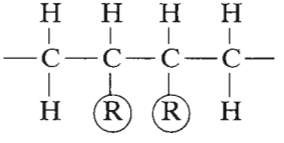


donde R representa un átomo o grupo de átomos diferente del hidrógeno (p.ej., Cl, CH_3), una posible disposición es la colocación de R en carbonos alternos:



(15.6a)

Esta configuración[1] se designa como cabeza-cola. La otra configuración posible, cabeza-cabeza, aparece cuando los grupos R se enlazan con átomos de carbono contiguos:



(15.6b)

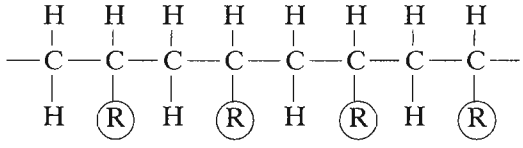
[1] El término *configuración* se refiere a la disposición de las unidades a lo largo del eje de la cadena, o a las posiciones de los átomos que sólo se alteran por escisión y posterior formación de enlaces primarios.

En la mayoría de los polímeros predomina la configuración cabeza-cola, pues en la configuración cabeza-cabeza aparece repulsión polar entre grupos R.

Las moléculas de polímeros que tienen la misma composición y varias configuraciones atómicas constituyen el fenómeno denominado isomería (Sección 15.2). Dos subclases isoméricas, la estereoisomería y la isomería geométrica, son los temas a discutir en las siguientes secciones.

15.8.1 Estereoisomería

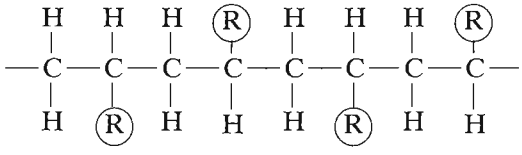
La **estereoisometía** indica la situación de los átomos enlazados en el mismo orden (cabeza-cola) pero con diferente disposición espacial. En un estereoisómero, todos los grupos R están situados en el mismo lado de la cadena:



(15.7)

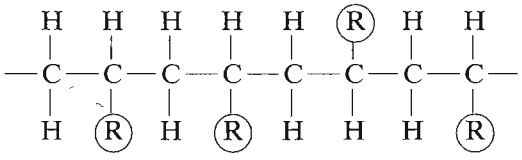
Es una **configuración isotáctica**.

En la **configuración sindiotáctica**, los grupos R alternan las posiciones de la cadena:



(15.8)

Si las posiciones son completamente aleatorias,



(15.9)

la configuración se denomina **atáctica**.

La conversión de un estereoisómero en otro (p.ej. isostático a sindiotáctico) no es posible por la simple rotación del enlace de cadena simple. Estos enlaces primero se deshacen y, después de una rotación apropiada, se vuelven a constituir.

En realidad, los polímeros específicos no presentan una sola configuración, pero la forma predominante depende del método de síntesis.

15.8.2 Isomería geométrica

En las unidades monoméricas que tienen dobles enlaces entre átomos de carbono son posibles otras importantes configuraciones de la cadena: los isómeros geométricos. Los átomos o radicales unidos a los carbonos que intervienen en el doble enlace pueden situarse al mismo lado o a lados opuestos de la cadena. Al considerar la unidad monomérica del isopreno con la estructura

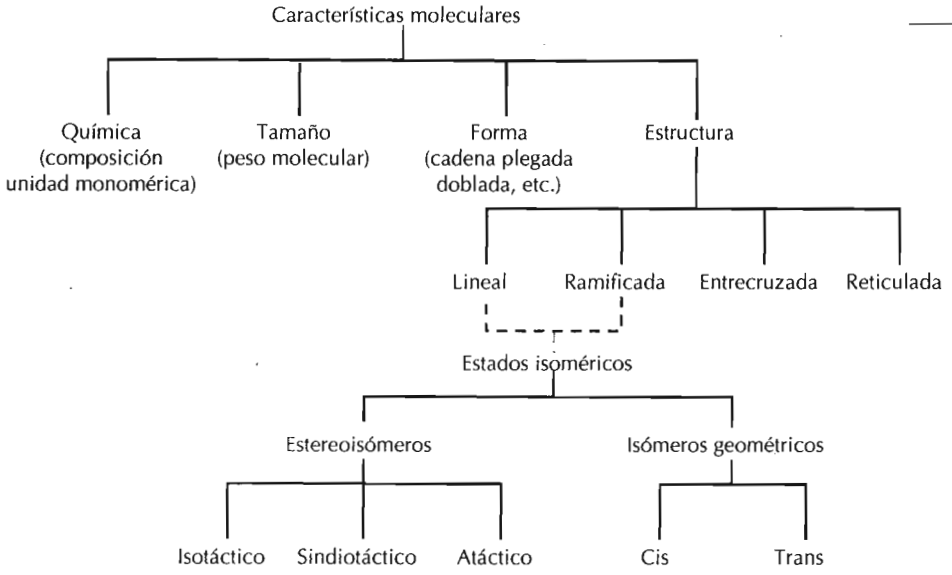
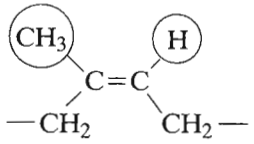
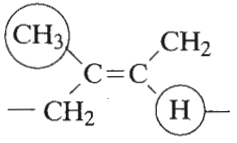


Figura 15.8 Esquema de la clasificación de las características de las moléculas poliméricas.



se aprecia que el grupo CH_3 y el átomo H se sitúan al mismo lado de la cadena. Esta estructura se denomina **cis** y el isómero resultante es el *cis*-isopreno o caucho natural. La alternativa,



con CH_3 y H en lados opuestos de la cadena, es la estructura **trans**. El *trans*-isopreno, a veces denominado gutapercha, tiene propiedades muy diferenciadas del caucho natural como consecuencia de la alteración de la configuración. La conversión de trans a cis, o viceversa, no es posible, ya que el doble enlace es excesivamente rígido y no permite la rotación de la cadena.

Resumiendo lo dicho en las secciones precedentes, las moléculas poliméricas se caracterizan por el tamaño, la forma y la estructura. El tamaño molecular se especifica por el peso molecular (o grado de polimerización). La forma molecular se relaciona con el grado de torsión, doblado y plegado de la cadena. La estructura molecular depende del modo de unión de las unidades estructurales entre sí. Son posibles, por un lado, las estructuras lineal, ramificada, entrecruzada y reticulada y, por otro, varias configuraciones isoméricas: isotáctica, sindiotáctica, atáctica, cis y trans. Estas características moleculares se presentan en el cuadro sinóptico de la Figura 15.8. Se observa

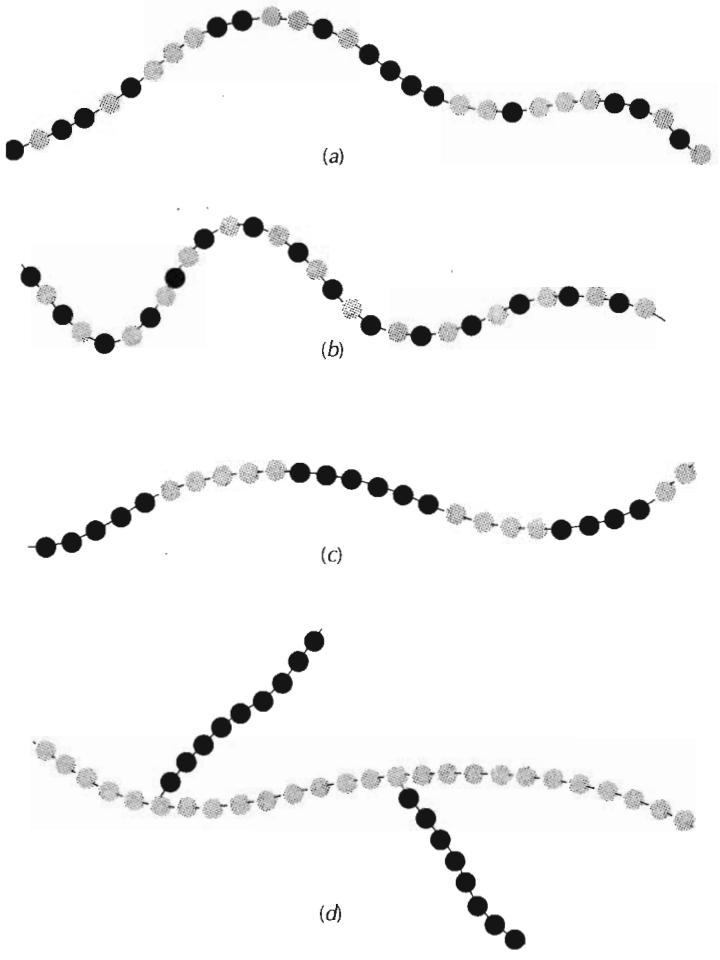


Figura 15.9 Representaciones esquemáticas de copolímeros: (*a*) al azar, (*b*) alternados, (*c*) en bloque y (*d*) de injerto. Las dos unidades monoméricas diferentes se designan por círculos negros y coloreados.

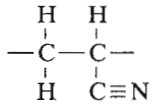
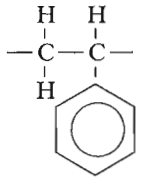
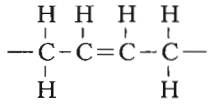
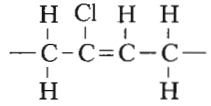
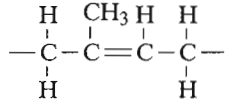
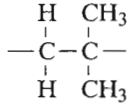
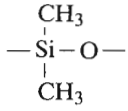
que algunos elementos estructurales no son excluyentes y por este motivo se necesita especificar la estructura molecular en función de más de un elemento. Por ejemplo, un polímero lineal también puede ser isotáctico.

15.9 COPOLÍMEROS

Los químicos y científicos dedicados a los polímeros investigan continuamente nuevos materiales que sean de síntesis fácil y de fabricación económica y que aporten propiedades adecuadas o mejores combinaciones de propiedades que las ofrecidas por los homopolímeros discutidos. Un grupo de estos materiales es el de los copolímeros.

Considérese un copolímero compuesto por dos unidades monoméricas, representadas por ● y por ◍ en la Figura 15.9. Dependiendo del proceso de polimerización y de las fracciones de las unidades monoméricas, es posible obtener diferentes tipos de secuencias en las cadenas de polímeros. Si las dos unidades monoméricas están distribuidas aleatoriamente a lo largo de la cadena, como representa la Figura 15.9*a*, se denominan **copolímeros al azar**.

Tabla 15.5 Unidades monoméricas utilizadas como copolímeros del caucho

Nombre de la unidad monomérica	*Estructura de la unidad monomérica*
Acrilonitrilo	
Estireno	
Butadieno	
Cloropreno	
cis-Isopreno	
Isobutileno	
Dimetilsiloxano	

En los **copolímeros alternados**, como indica su nombre, las dos unidades monoméricas se van alternando en las posiciones de la cadena, como muestra la Figura 15.9*b*. En los **copolímeros en bloque** las unidades monoméricas idénticas se unen en un grupo a lo largo de la cadena (Figura 15.9*c*). Finalmente, en los **copolímeros de injerto**, la cadena principal está formada por un solo tipo de unidad monomérica y todas las cadenas laterales están constituidas por el otro tipo de unidad monomérica (Figura 15.9*d*).

En las síntesis de cauchos, discutidas en la Sección 16.14, se suelen utilizar copolímeros. Las unidades monoméricas empleadas en alguno de estos cauchos se indican en la Tabla 15.5. El caucho de butadieno-estireno (SBR) es un copolímero al azar usado para fabricar neumáticos para coches. El caucho al nitrilo (NBR) es otro copolímero al azar, compuesto de acrilonitrilo y butadieno; es altamente elástico y resistente al hinchamiento frente a los disolventes orgánicos: se usa para fabricar mangueras para conducir gasolina.

15.10 CRISTALINIDAD DE LOS POLÍMEROS

El estado cristalino puede existir en los materiales poliméricos. Mientras la cristalinidad en los metales y en las cerámicas implica disposición de átomos y iones, en los polímeros implica la ordenación de moléculas y, por tanto, la complejidad es mayor. La **cristalinidad polimérica** puede considerarse como el empaquetamiento de cadenas moleculares para producir una disposición atómica ordenada. La estructura cristalina se especifica en términos de celdillas unidad, que ordinariamente son complejas. La Figura 15.10 muestra la celdilla unidad del polietileno y su relación con la estructura de la cadena molecular. Esta celdilla unidad tiene geometría ortorrómbica (Tabla 3.2). Desde luego, las cadenas moleculares también se extienden más allá de la celdilla unidad, como se aprecia en la figura.

Las substancias moleculares constituidas por pequeñas moléculas (p.ej., agua y metano) generalmente son totalmente cristalinas (en estado sólido) o totalmente amorfas (en estado líquido). Las moléculas poliméricas, como consecuencia de su tamaño y de su complejidad, suelen ser parcialmente cristalinas (o semicristalinas) con regiones cristalinas dispersas dentro de un material amorfo. En la región amorfa aparecen cadenas desordenadas o desalineadas, condición muy común debido a las torsiones, pliegues y dobleces de las cadenas que impiden la ordenación de cada segmento de cada cadena. Otros efectos estructurales repercuten en la extensión de la cristalinidad, como se discute seguidamente.

El grado de cristalinidad de los materiales polímericos puede variar desde completamente amorfo a casi enteramente cristalino (hasta $\sim 95\%$). Las muestras metálicas casi siempre son totalmente cristalinas, mientras que las cerámicas son o totalmente cristalinas o totalmente amorfas. Los polímeros semicristalinos tienen analogía con las aleaciones metálicas bifásicas, discutidas anteriormente.

La densidad de un polímero cristalino es mayor que la de un polímero amorfo del mismo material y peso molecular, ya que las cadenas de la estructura cristalina están más empaquetadas. El grado de cristalinidad másico se determina a partir de medidas de densidad según

$$\%\ \text{cristalinidad} = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \times 100 \tag{15.10}$$

donde ρ_s es la densidad de la muestra para la cual se pretende determinar el porcentaje de cristalinidad; ρ_a la densidad del polímero totalmente amorfo; ρ_c la densidad del polímero totalmente cristalino. Los valores de ρ_a y ρ_c se deben obtener por otros medios experimentales.

El grado de cristalinidad de un polímero depende de la velocidad de enfriamiento durante la solidificación y de la configuración de la cadena. Durante la cristalización, al enfriar hasta la temperatura de fusión, las cadenas enmarañadas y situadas al azar en el líquido viscoso asumen una configuración ordenada. Para que esto ocurra, las cadenas necesitan suficiente tiempo para moverse y alinearse.

La capacidad de un polímero para cristalizar está influida por la química molecular y por la configuración de la cadena. La cristalización no está favorecida en los polímeros constituidos por unidades monoméricas químicamente complejas (p.ej. poliisopreno). La cristalización tampoco se evita

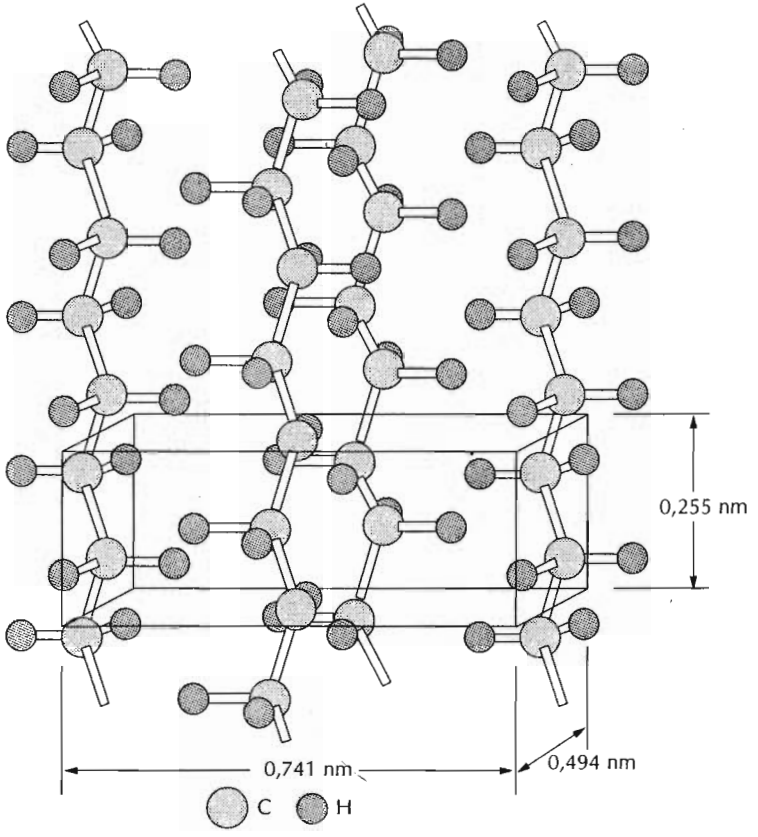


Figura 15.10 Disposición de cadenas moleculares en una celdilla unidad de polietileno. (Adaptado de C. W . Bunn, *Chemical Crystallography,* Oxford University Press, Oxford, 1945, p. 233.)

fácilmente en polímeros químicamente sencillos, como polietileno y politetrafluoroetileno, incluso a velocidades de enfriamiento muy rápidas.

La cristalización es muy fácil en los polímeros lineales, puesto que no existen restricciones al alineamiento de las cadenas. Las ramas interfieren la cristalización, de modo que los polímeros ramificados nunca son totalmente cristalinos; de hecho, una ramificación excesiva pueden prevenir toda cristalización. Los polímeros reticulados son casi totalmente amorfos, mientras que los entrecruzados tienen varios grados de cristalinidad. En cuanto a los estereoisómeros, los polímeros atácticos son difíciles de cristalizar, mientras que los polímeros isotácticos y sindiotácticos cristalizan más fácilmente debido a que la regularidad de las posiciones de los grupos laterales contribuye al proceso de ordenación de las cadenas contiguas. Cuanto mayor es el tamaño de los grupos substituyentes, menor es la tendencia a la cristalización.

Por regla general, los copolímeros con unidades monoméricas más irregulares y libremente dispuestas tienen mayor tendencia al estado amorfo. Los copolímeros alternos y en bloque siempre presentan cristalización. Los copolímeros libres y con injertos normalmente son amorfos.

El grado de cristalinidad del material polimérico repercute en sus propiedades físicas. Los polímeros cristalinos son más resistentes a la disolución y al ablandamiento térmico. Algunas de estas propiedades se discuten en los siguientes capítulos.

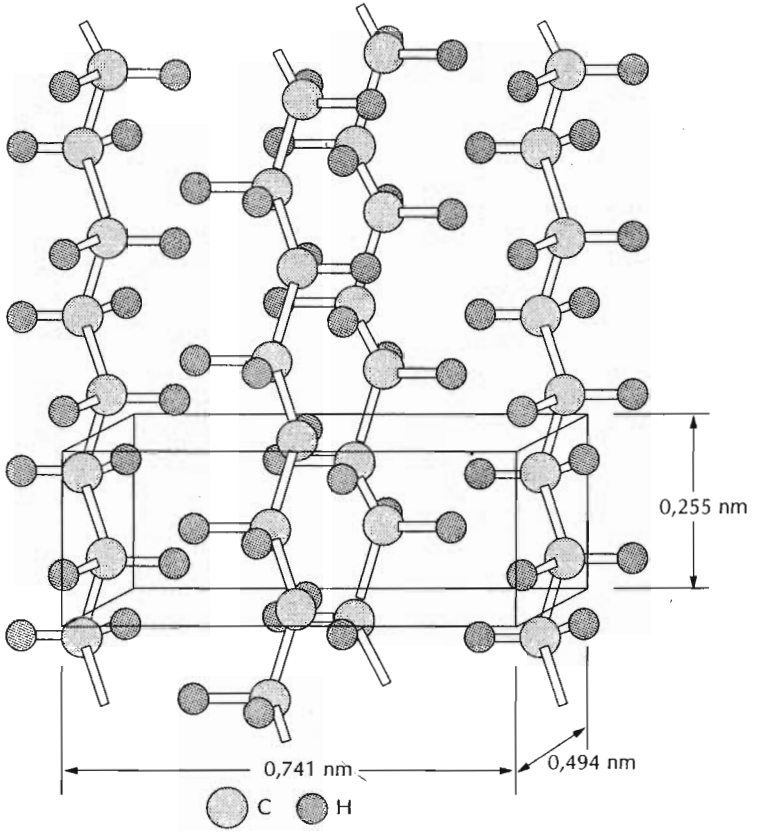


Figura 15.10 Disposición de cadenas moleculares en una celdilla unidad de polietileno. (Adaptado de C. W . Bunn, *Chemical Crystallography,* Oxford University Press, Oxford, 1945, p. 233.)

fácilmente en polímeros químicamente sencillos, como polietileno y politetrafluoroetileno, incluso a velocidades de enfriamiento muy rápidas.

La cristalización es muy fácil en los polímeros lineales, puesto que no existen restricciones al alineamiento de las cadenas. Las ramas interfieren la cristalización, de modo que los polímeros ramificados nunca son totalmente cristalinos; de hecho, una ramificación excesiva pueden prevenir toda cristalización. Los polímeros reticulados son casi totalmente amorfos, mientras que los entrecruzados tienen varios grados de cristalinidad. En cuanto a los estereoisómeros, los polímeros atácticos son difíciles de cristalizar, mientras que los polímeros isotácticos y sindiotácticos cristalizan más fácilmente debido a que la regularidad de las posiciones de los grupos laterales contribuye al proceso de ordenación de las cadenas contiguas. Cuanto mayor es el tamaño de los grupos substituyentes, menor es la tendencia a la cristalización.

Por regla general, los copolímeros con unidades monoméricas más irregulares y libremente dispuestas tienen mayor tendencia al estado amorfo. Los copolímeros alternos y en bloque siempre presentan cristalización. Los copolímeros libres y con injertos normalmente son amorfos.

El grado de cristalinidad del material polimérico repercute en sus propiedades físicas. Los polímeros cristalinos son más resistentes a la disolución y al ablandamiento térmico. Algunas de estas propiedades se discuten en los siguientes capítulos.

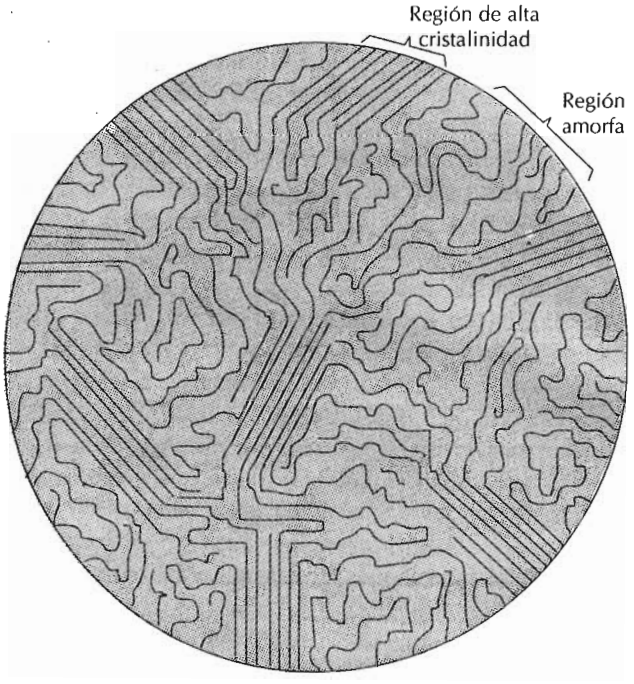


Figura 15.11 Modelo de micela con flecos de un polímero semicristalino, mostrando las regiones cristalina y amorfa. (De H. W. Hayden, W. G. Moffatt y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol III, *Mechanical Behavior*. Copyright 1965 John Wiley & Sons, Nueva York. Reproducido con autorización de John Wiley & Sons, Inc.)

15.11 CRISTALES POLIMÉRICOS

A continuación se expondrán brevemente algunos modelos propuestos para describir la disposición espacial de las cadenas moleculares en los cristales poliméricos. Uno de los primeros modelos, aceptado durante muchos años, fue el de la *micela con flecos* (Figura 15.11). Se sugirió que un polímero semicristalino consta de regiones cristalinas pequeñas (**cristalitas** o micelas) con cadenas de polímeros alineadas, embebidas en una matriz amorfa compuesta de moléculas orientadas al azar. De este modo una cadena molecular simple debe pasar a través de cristalitas y de regiones amorfas.

Más recientemente, las investigaciones se han centrado en el crecimiento de los monocristales poliméricos a partir de disoluciones diluidas. Estos cristales se forman regularmente como placas delgadas (o laminillas) de aproximadamente 10 ó 20 nm de espesor y del orden de 10 μm de longitud. Frecuentemente estas laminillas forman una estructura de multicapa, como muestra la micrografía electrónica de un monocristal de polietileno, Figura 15.12. Se teoriza que cada laminilla está formada por cadenas que se pliegan una y otra vez sobre sí mismas; los dobleces de las cadenas se encuentran en las caras de la laminilla. Este modelo, denominado **modelo de cadena plegada** se ilustra en la Figura 15.13. Cada laminilla contendrá varias moléculas, pero la longitud media de las cadenas será muy superior al espesor de la laminilla. En la Fotografía en Color nº 5 se muestra una imagen de una cadena plegada real del polietileno; la imagen se obtuvo con un microscopio electrónico de barrido.

La mayoría de los polímeros en bruto que cristalizan a partir de un líquido forman **esferulitas**. Como su nombre indica, cada esferulita crece en for-

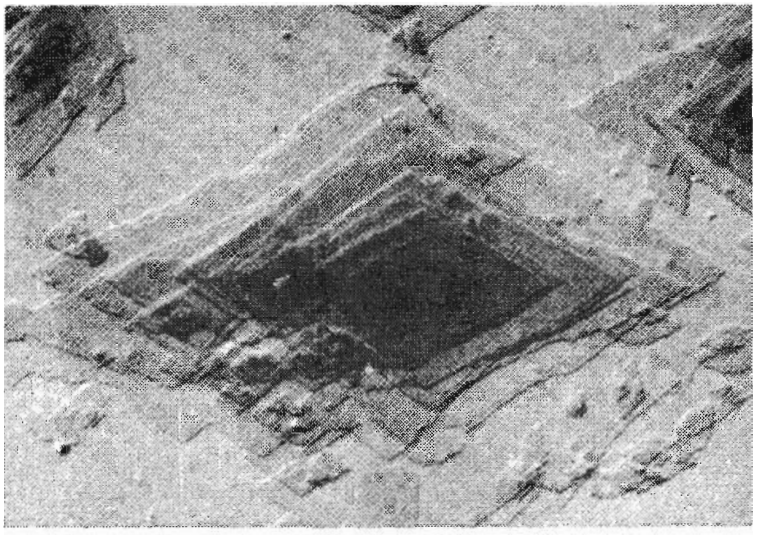


Figura 15.12 Micrografía electrónica de un monocristal de polietileno. x20 000. (De A. Keller, R.H. Doremus, B. W. Roberts y D. Turubull, Editors. *Growth and Perfection of Crystals.* General Electric Company y John Wiley & Sons, Inc. 1958, p.498.)

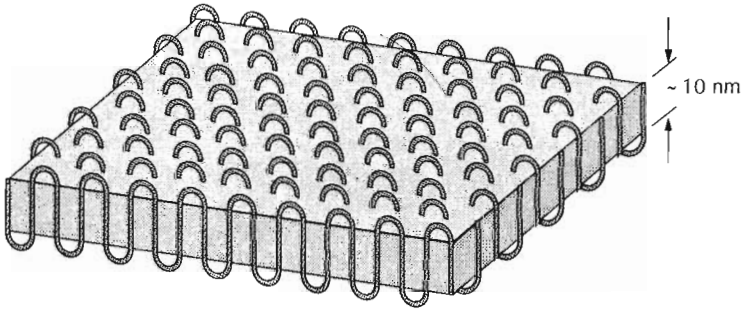


Figura 15.13 Estructura de cadenas plegadas para una cristalita polimérica laminar.

ma de esfera. En la página 461 se muestran esferulitas de caucho natural observadas mediante un microscopio electrónico de transmisión. Las esferulitas consisten en un agregado de cristalitas de cadena plegada de aproximadamente 10 nm de espesor que parten del centro. La estructura detallada de la esferulita se esquematiza en la Figura 15.14, donde se aprecia que los cristales laminares están separados por material amorfo. Las moléculas de unión conectan las laminillas contiguas a través de regiones amorfas.

A medida que la cristalización de las esferulitas se completa, los extremos de las esferas adyacentes se tocan formando límites más o menos planos, como indica la Figura 15.15, que corresponde a una micrografía del polietileno utilizando luz polarizada. Dentro de cada esferulita aparece una característica cruz de malta.

Las esferulitas de los polímeros equivalen a los granos de los metales policristalinos y de las cerámicas. Sin embargo, cada esferulita está formada por diferentes cristales laminares y por algún material amorfo. Polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, politetrafluoroetileno y nilón tienen estructura esferulítica al cristalizar a partir de un líquido.

UNIVERSIDAD [illegible] DE COLOMBIA
DEPTO. DE BIBLIOTECAS
BIBLIOTECA MINAS

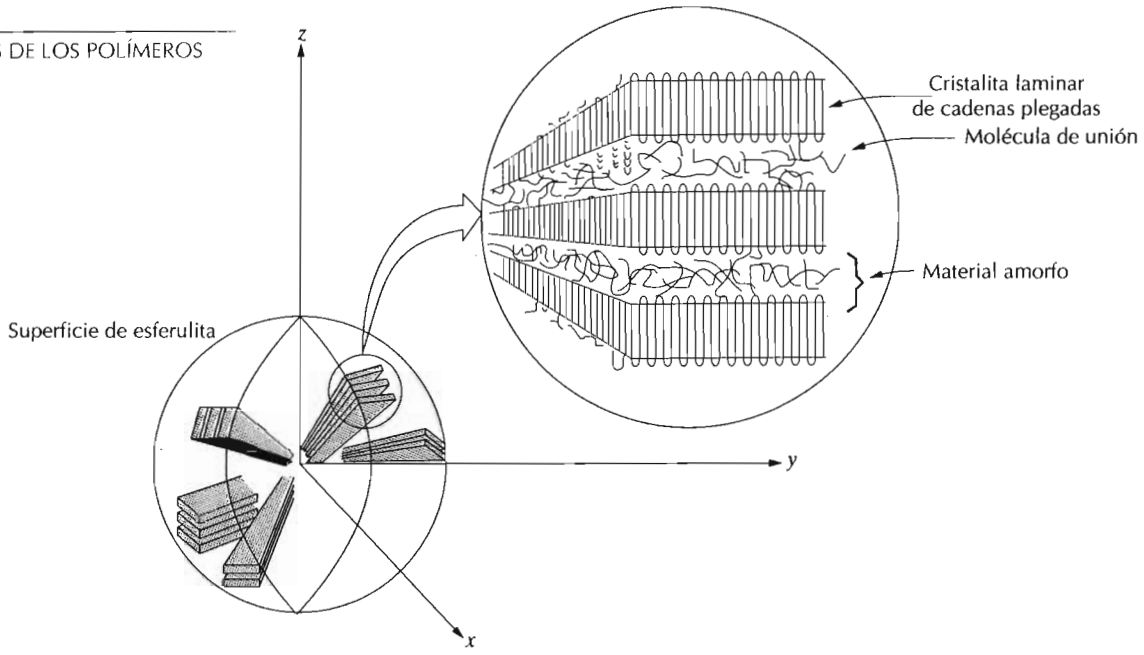


Figura 15.14 Representación esquemática del detalle de la estructura de una esferulita. (De R. H. Boyd y J. Coburn.)

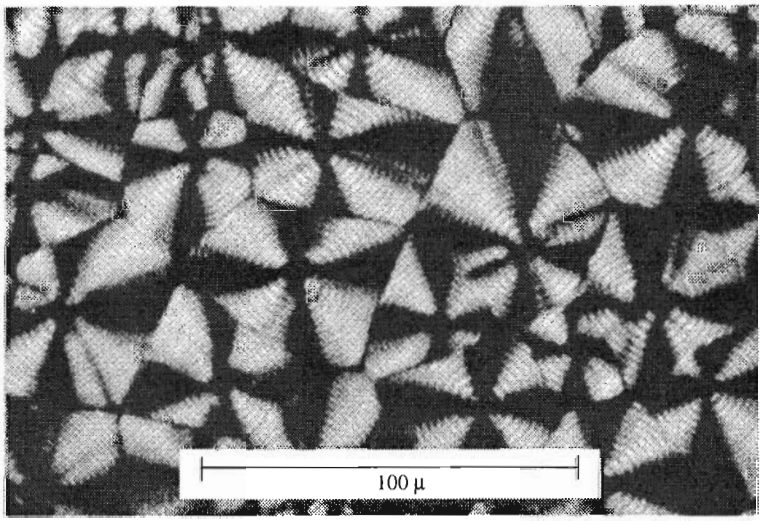


Figura 15.15 Fotomicrografía de transmisión (con luz polarizada) mostrando la estructura esferulítica del polietileno. Entre dos esferulitas adyacentes se forman límites de grano lineales y dentro de cada esferulita aparece una cruz de malta. x 525. (Cortesía de F. P. Price, General Electric Company.)

RESUMEN

La mayoría de los materiales poliméricos están compuestos de cadenas muy largas de átomos de carbono enlazados a varios átomos o radicales. Las unidades monoméricas son entidades muy pequeñas que se repiten y dan lugar a estas macromoléculas. En este capítulo se han presentado las estructuras

monoméricas de algunos polímeros químicamente sencillos: polietileno, politetrafluoroetileno, cloruro de polivinilo y polipropileno.

El peso molecular de los altos polímeros pueden superar el millón. No todas las moléculas son del mismo tamaño, y, por tanto, existe una distribución de pesos moleculares. Corrientemente el peso molecular se expresa en términos de los valores medios de las fracciones numéricas y másicas. La longitud de la cadena también se indica mediante el grado de polimerización: el número medio de unidades monoméricas.

Se han tratado varias características moleculares que repercuten en las propiedades de los polímeros. El enmarañamiento molecular se produce cuando las cadenas se tuercen, doblan o pliegan. Desde el punto de vista de la estructura molecular, existen las estructuras lineal, ramificada, entrecruzada y reticulada, además de los estereoisómeros isotáctico, sindiotáctico y atáctico y de los isómeros geométricos cis y trans. Los tipos de copolímeros son al azar, alternos, en bloque y de injerto.

La cristalinidad aparece cuando el empaquetamiento de cadenas moleculares genera una disposición atómica ordenada. Además de la condición amorfa, los polímeros presentan cristalinidad total o parcial. En este último caso, las regiones cristalinas están distribuidas dentro de regiones amorfas. La cristalinidad es más propia de los polímeros químicamente sencillos y que tienen cadenas simétricas y regulares.

En disoluciones diluidas, los cristales de los monopolímeros pueden crecer como delgadas láminas que tienen estructuras de cadenas plegadas. Muchos polímeros semicristalinos forman esferulitas. Cada esferulita consta de una colección de laminillas cristalinas que parten del centro.

TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES

Cis (estructura)
Configuración atáctica
Configuración isotáctica
Configuración sindiotáctica
Copolímero
Copolímeros alternos
Copolímeros de bloque
Copolímeros al azar
Copolímeros de injerto
Cristalinidad polimérica
Cristalita
Esferulita
Estereoisometría
Estructura molecular
Grado de polimerización
Homopolímero
Insaturado
Isomería
Macromolécula
Modelo de cadenas plegadas
Monómero
Polímero, Polímero entrecruzado
Polímero lineal
Polímero ramificado
Polímero reticulado
Peso molecular
Química molecular
Saturado
Trans (estructura)
Unidad monomérica bifuncional
Unidad monomérica trifuncional

BIBLIOGRAFÍA

BAER, E., "Advanced Polymers", *Scientific American*, Vol. 255, No. 4, October 1986, pp. 178–190.

BOVEY, F. A. y WINSLOW (Editors), *Macromolecules: An Introduction to Polymer Science*, Academic Press, New York, 1979.

COWIE, J. M. G., *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 2nd edition, Chapman and Hall (USA), New York, 1991.

Engineered Materials Handbook, Vol. 2, *Engineering Plastics*, ASM International, Materials Park, OH, 1988.

MEARES, P., *Polymers: Structure and Bulk Properties*, D. Van Nostrand Company, Ltd., London, 1965.

RODRIGUEZ, F., *Principles of Polymer System*, 3rd edition, Hemisphere Publishing Company (Taylor & Francis), New York, 1989.

SCHULTZ, J., *Polymer Materials Science*, Prentice–Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1974.

YOUNG, R. J. y P. LOVELL, *Introduction to Polymers*, 2nd edition, Chapman and Hall, London, 1991.

WILLIAMS, D. J., *Polymer Science and Engineering*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1971.

PROBLEMAS Y CUESTIONES

15.1 Diferencie polimorfismo de isomorfismo.

15.2 Esquematice las unidades monoméricas de los siguientes polímeros: **(a)** cloruro de polivinilo, **(b)** metacrilato de polivinilo, **(c)** nilón 66 y **(d)** policarbonato.

15.3 Calcule el peso molecular de las unidades monoméricas de los siguientes polímeros: **(a)** cloruro de polivinilo, **(b)** policlorotrifluoroetileno y **(c)** alcohol polivinílico.

15.4 El peso molecular medio numérico del poliestireno es 500 000 g/mol. Calcule el del grado de polimerización medio numérico.

15.5 **(a)** Calcule el peso molecular de la unidad monomérica del polipropileno. **(b)** Calcule el peso molecular medio másico de un polipropileno cuyo grado de polimerización medio másico es 15 000.

15.6 Se han tabulado los pesos moleculares de un politetrafluoroetileno. Calcule **(a)** el peso molecular medio numérico, **(b)** el peso molecular medio másico, **(c)** el grado de polimerización medio numérico y **(d)** el grado de polimerización medio másico.

Intervalo de peso molecular (g/mol)	x_i	w_i
10 000–20 000	0,03	0,01
20 000–30 000	0,09	0,04
30 000–40 000	0,15	0,11
40 000–50 000	0,25	0,23
50 000–60 000	0,22	0,24
60 000–70 000	0,14	0,18
70 000–80 000	0,08	0,12
80 000–90 000	0,04	0,07

15.7 Se han tabulado los pesos moleculares de algunos polímeros. Calcule **(a)** el peso molecular medio numérico y **(b)** el peso molecular medio másico. **(c)** Si se sabe que el grado de polimerización medio numérico de este material es 211, ¿a qué polímero de la Tabla 15.3 corresponde? ¿Por qué? **(d)** ¿Cuál es el grado de polimerización medio másico de este material?

Intervalo de peso molecular (g/mol)	x_i	w_i
8000–20 000	0,05	0,02
20 000–32 000	0,15	0,08
32 000–44 000	0,21	0,17
44 000–56 000	0,28	0,29
56 000–68 000	0,18	0,23
68 000–80 000	0,10	0,16
80 000–92 000	0,03	0,05

15.8 ¿Es posible disponer de un homopolímero con los siguientes datos de peso molecular y un grado de polimerización medio numérico de 1120? ¿Por qué sí o por qué no?

15.9 El polietileno de alta densidad se puede clorar induciendo la substitución aleatoria de átomos de hidrógeno por átomos de cloro. (a) Determine la concentración de Cl (en % en peso) que se debe añadir para que la substitución alcance el 8% de los átomos de hidrógeno originales. (b) ¿En qué difiere la cloración del polietileno de la del cloruro de polivinilo?

15.10 Explique la diferencia entre *configuración* y *conformación* de cadenas poliméricas.

15.11 La longitud total L de una molécula polimérica lineal depende de la longitud del enlace d entre átomos de la cadena, del número total de enlaces en la molécula N y del ángulo θ entre átomos de la cadena. Es decir:

$$L = Nd \operatorname{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{15.11}$$

Además, la distancia media cabeza-cola r (Figura 15.6) de una serie de moléculas poliméricas es igual a

$$r = d\sqrt{N} \tag{15.12}$$

Un polietileno lineal tiene un peso molecular medio numérico de 300 000 g/mol; calcule los valores medios de L y r para este material.

15.12 Usando las definiciones de longitud total de la cadena molecular L (Ecuación 15.11) y de distancia media cabeza-cola r (ecuación 15.12) determinar, para el politetrafluoroetileno: (a) el peso molecular medio numérico para $L = 2000$ nm y (b) el peso molecular medio numérico para $r = 15$ nm.

15.13 Esquematice las porciones de una molécula lineal de polipropileno: (a) sindiotáctico, (b) atáctico y (c) isotáctico.

15.14 Esquematice las estructuras de la unidad monomérica cis y trans para: (a) el butadieno y (b) el cloropreno.

15.15 Esquematice la estructura de la unidad monomérica de cada uno de los siguientes copolímeros alternados: (a) poli(etileno-propileno), (b) poli (butadieno-estireno) y (c) poli (isobutileno-isopreno).

15.16 El peso molecular medio numérico del copolímero alternado poli (acrilonitrilo-butadieno) es 1 000 000 g/mol. Determine el número medio de unidades monoméricas de acrilonitrilo y de butadieno por molécula.

15.17 Calcule el peso molecular medio numérico de un copolímero al azar de poli(isobutileno-isopreno) cuya fracción de unidades monoméricas del isobutileno es 0,25. Suponga que esta concentración corresponde a un grado de polimerización medio numérico de 1500.

15.18 Se sabe que un copolímero alternado tiene un peso molecular medio numérico de 100000 g/mol y un grado de polimerización medio numérico de 2210. Si una unidad monomérica es el etileno, ¿cuál es la otra unidad monomérica: estireno, propileno, tetrafluoretileno o cloruro de vinilo? ¿Por qué?

15.19 (a) Determine la relación entre unidades monoméricas de butadieno y de acrilonitrilo en un copolímero que tiene un peso molecular medio másico de 250 000 g/mol y un grado de polimerización medio másico de 4640. (b) De las siguientes posibilidades: al azar, alternado, en bloque o de injerto, ¿de qué tipo o tipos será este copolímero? ¿Por qué?

15.20 Copolímeros entrecruzados consistentes en 35% en peso de etileno y 65% en peso de propileno pueden tener propiedades similares a las del caucho natural. En un copolímero de esta composición, determine las fracciones de ambos tipos de unidades monoméricas.

15.21 Un copolímero al azar de poli(estireno-butadieno) tiene un peso molecular medio másico de 350 000 g/mol y un grado de polimerización medio másico de 5000. Calcule las fracciones de unidades monoméricas de estireno y de butadieno en este copolímero.

15.22 (a) Compare el estado cristalino de los metales con el de los polímeros. (b) Compare el estado no cristalino y aplíquelo a polímeros y vidrios cerámicos.

15.23 Explique brevemente por qué la tendencia de un polímero a cristalizar decrece al incrementarse el peso molecular.

15.24 Indique cuál de los dos polímeros de los pares que se dan a continuación es más cristalino y explique por qué:

(a) Cloruro de polivinilo lineal e isostático; polipropileno lineal y atáctico.
(b) Polipropileno lineal y sindiotáctico; *cis*-isopreno entrecruzado.
(c) Fenol-formaldehído reticulado; poliestireno lineal e isotáctico.
(d) Politetrafluoroetileno ligeramente ramificado; polietileno lineal.

15.25 Calcule la densidad del polietileno totalmente cristalino. En la Figura 15.10 se muestra la celdilla unidad ortorrómbica del polietileno; cada celdilla unidad contiene el equivalente a dos unidades monoméricas del etileno.

15.26 La densidad del nilón 66 totalmente cristalino a temperatura ambiente es de 1,213 g/cm^3. Además, a temperatura ambiente la celdilla unidad de este material es triclínica con los siguientes parámetros de red:

$a = 0{,}497$ nm $\quad \alpha = 48{,}4°$
$b = 0{,}547$ nm $\quad \beta = 76{,}6°$
$c = 1{,}729$ nm $\quad \gamma = 62{,}5°$

Si el volumen de una celdilla unidad triclínica V_{tri} es función de los parámetros de red

$$V_{tri} = abc\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\ \cos\beta\ \cos\gamma}$$

determine el número de unidades monoméricas asociado a cada celdilla unidad.

15.27 La densidad y el porcentaje de cristalinidad asociado a dos materiales de polietileno son los siguientes:

ρ(g/cm^3)	*Cristalinidad* (%)
0,965	76,8
0,925	46,4

(a) Calcule las densidades del polietileno totalmente cristalino y totalmente amorfo.

(b) Determine el porcentaje de cristalinidad de una muestra que tiene una densidad de 0,950 g/cm^3.

15.28 La densidad y el porcentaje de cristalinidad de dos materiales de polipropileno son los siguientes:

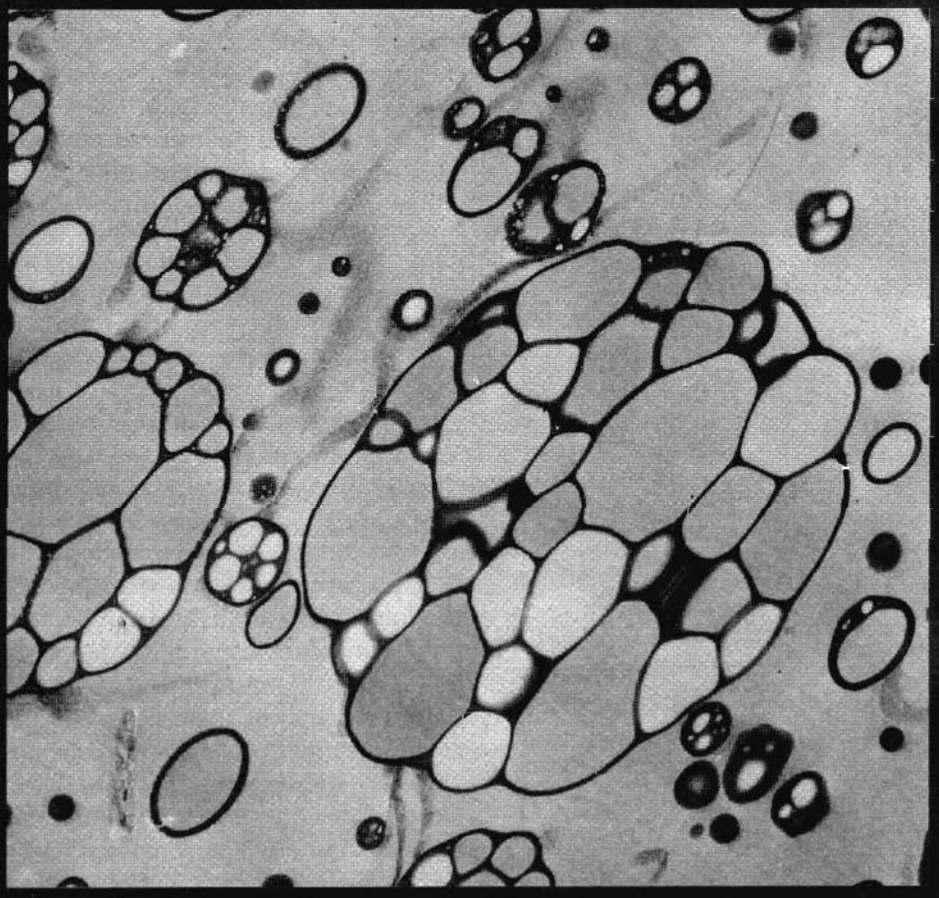
$\rho(g/cm^3)$	*Cristalinidad* (%)
0,904	62,8
0,895	54,4

(a) Calcule la densidad del polipropileno totalmente cristalino y totalmente amorfo.

(b) Determine la densidad de una muestra que contiene 74,6% de cristalinidad.

16

CARACTERÍSTICAS, APLICACIONES Y CONFORMACIÓN DE LOS POLÍMEROS



16.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se tratarán las características más importantes de los materiales poliméricos y varias técnicas de conformación.

CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS Y TERMOMECÁNICAS

16.2 COMPORTAMIENTO ESFUERZO-DEFORMACIÓN

Las propiedades mecánicas de los polímeros se especifican con los mismos parámetros utilizados para los metales: módulo elástico y resistencias a la tracción, al impacto y a la fatiga. El ensayo esfuerzo-deformación se emplea para caracterizar parámetros mecánicos de muchos materiales poliméricos. La mayoría de las características mecánicas de los polímeros son muy sensibles a la velocidad de deformación, a la temperatura y a la naturaleza química del medio (presencia de agua, oxígeno, disolventes orgánicos, etc.). En los materiales de alta elasticidad, como las gomas, conviene modificar las técnicas de ensayo o la forma de las probetas utilizadas para los metales (Capítulo 6).

Los materiales poliméricos presentan tres tipos distintos de comportamiento esfuerzo-deformación (Figura 16.1). La curva *A* corresponde al comportamiento esfuerzo-deformación de un polímero frágil, ya que se rompe cuando se deforma elásticamente. El comportamiento del material representado por la curva *B* es parecido al de los metales: después de la deformación elástica inicial el material fluye y luego se deforma plásticamente. Finalmente, el comportamiento descrito por la curva *C* es totalmente elástico. La elasticidad de la goma (grandes deformaciones recuperables producidas por pequeños esfuerzos) es propia de los polímeros denominados **elastómeros**.

El módulo de elasticidad, la resistencia a la tracción y la ductilidad (en porcentaje de alargamiento) de los polímeros se determinan como en los metales (Sección 6.6). En la Tabla 16.1 se dan los valores de estas propieda-

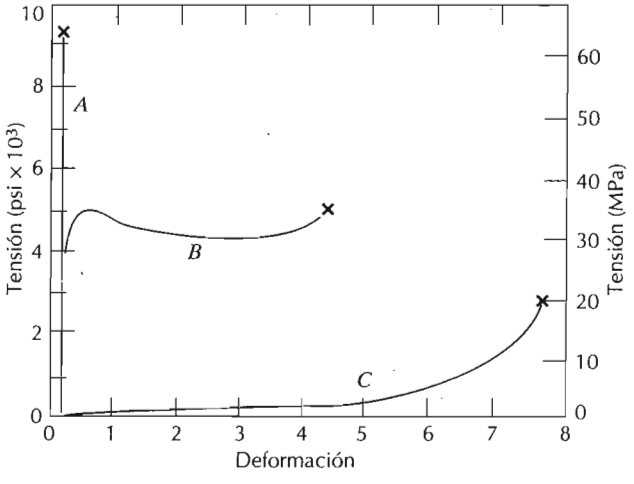


Figura 16.1 Comportamiento esfuerzo-deformación de los polímeros: frágil (curva *A*), plástico (curva *B*) y con elevada elasticidad (elastómero) (curva *C*).

Tabla 16.1 Características mecánicas a temperatura ambiente de los polímeros más comunes.

Material	*Densidad*	*Módulo elástico [psi × 10^5 (MPa × 10^2)]*		*Resistencia a la tracción [psi × 10^3 (MPa)]*		*Alargamiento a la rotura (%)*	*Resistencia al impacto[a] ($ft\text{-}lb_f/in.$)*
Polietileno (baja densidad)	0,917-0,932	0,25-0,41	(1,7-2,8)	1,2-4,6	(8,3-31,7)	100-650	No se rompe
Polietileno (alta densidad)	0,952-0,965	1,55-1,58	(10,6-10,9)	3,2-4,5	(22-31)	10-1200	0,4-4,0
Cloruro de polivinilo	1,30-1,58	3,5-6,0	(24-41)	5,9-7,5	(41-52)	40-80	0,4-22
Politetrafluoretileno	2,14-2,20	0,58-0,80	(4,0-5,5)	2,0-5,0	(14-34)	200-400	3
Polipropileno	0,90-0,91	1,6-2,3	(11-16)	4,5-6,0	(31-41)	100-600	0,4-1,2
Poliestireno	1,04-1,05	3,3-4,8	(23-33)	5,2-7,5	(36-52)	1,2-2,5	0,35-0,45
Poli(metacrilato de metilo)	1,17-1,20	3,3-4,7	(22-32)	7,0-11,0	(48-76)	2-10	0,3-0,6
Fenol-formaldehído	1,24-1,32	4,0-7,0	(28-48)	5,0-9,0	(34-62)	1,5-2,0	0,24-4,0
Nilón 66	1,13-1,15	2,3-5,5	(16-38)	11,0-13,7	(76-94)	15-300	0,55-2,1
Poliéster (PET)	1,29-1,40	4,0-6,0	(28-41)	7,0-10,5	(48-72)	30-300	0,25-0,70
Policarbonato	1,20	3,5	(24,0)	9,5	(60)	110	16

[a] Espesor de la probeta: 3,2 mm = 1/8 pulgada.

Fuente: *Modern Plastics Encyclopedia* 1988. Copyright 1987, McGraw-Hill Inc. Reproducida con autorización.

des mecánicas correspondientes a varios materiales poliméricos. Los polímeros son, en muchos aspectos, mecánicamente distintos de los metales. Por ejemplo, el módulo elástico de los polímeros de alta elasticidad es del orden de 7 MPa y el de los de baja elasticidad de 4×10^3 MPa, mientras que en los metales los valores del módulo elástico son mayores y el intervalo de variación es menor: va de 48×10^3 a 410×10^3 MPa. La resistencia máxima a la tracción de los polímeros es del orden de 100 MPa, mientras que la de algunas aleaciones metálicas es 4100 MPa. La elongación plástica de los metales raramente es superior al 100%, mientras que algunos polímeros de alta elasticidad pueden experimentar elongaciones del 1000%.

Las características mecánicas de los polímeros son mucho más sensibles a las variaciones de temperatura, en condiciones ambientales, que las de los metales. Al observar el comportamiento esfuerzo-deformación del poli(metacrilato de metilo) (Plexiglás) a temperaturas comprendidas entre 4 y 60 °C se aprecia (Figura 16.2) que el incremento de temperatura produce (1) disminución del módulo elástico, (2) disminución de la resistencia a la tracción y (3) aumento de la ductilidad: el polímero es totalmente frágil a 4°C mientras que a 50 y 60°C experimenta una considerable deformación plástica.

La influencia de la velocidad de deformación puede también ser importante en el comportamiento mecánico. Generalmente la disminución de la velocidad de deformación tiene el mismo efecto que el aumento de la temperatura en el comportamiento esfuerzo-deformación, es decir, el material se comporta como más blando y más dúctil.

El conocimiento de los mecanismos de la deformación contribuye a controlar las características mecánicas de estos materiales. En este sentido existen dos modelos de deformación diferentes. Uno de ellos implica la deformación plástica que ocurre en los polímeros semicristalinos, que es el tema de la siguiente sección. La característica más importante de estos ma-

DE COLOMBIA
DEPTO. ...OTECAS
...MINAS

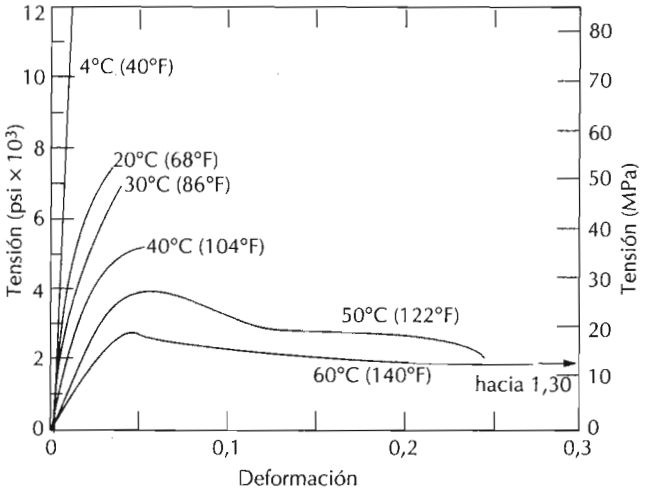


Figura 16.2 Influencia de la temperatura en las características esfuerzo-deformación del poli(metacrilato de metilo). (De T. S. Carswell y H. K. Nason, "Effect of Environmental Conditions on the Mechanical Properties of Organic Plastic", *Synposium on Plastics*, American Society for Testing Materials, Filadelfia, 1944. Copyright, ASTM, 1916 Race Street, Filadelfia, PA 19103. Autorizada la reproducción.)

teriales suele ser la resistencia. Por otro lado, los elastómeros se utilizan por sus excepcionales propiedades de elasticidad. El mecanismo de deformación de estos materiales se trata en la Sección 16.7

16.3 DEFORMACIÓN DE POLÍMEROS SEMICRISTALINOS

16.3.1 Mecanismo

Muchos polímeros en bruto tienen la estructura de esferulitas descrita en la Sección 15.11. Cada esferulita consta de numerosas laminillas formadas por cadenas plegadas que irrumpen a partir del centro. Las laminillas están separadas por material amorfo (Figura 15.14) y están interconectadas mediante cadenas de unión que cruzan las regiones amorfas.

El mecanismo de la deformación plástica se describe mejor en función de las interacciones de las laminillas con las regiones amorfas intermedias como respuesta al esfuerzo aplicado. Este proceso ocurre en varias etapas, que se esquematizan en la Figura 16.3. En la Figura 16.3*a* se muestran dos laminillas de moléculas plegadas y el material amorfo interlaminar antes de la deformación. En la etapa inicial de la deformación (Figura 16.3*b*) las laminillas deslizan una respecto de la otra y la región amorfa se extiende. Al continuar la deformación, en la segunda etapa, las laminillas se alinean en la dirección del esfuerzo (Figura 16.3*c*). En la siguiente etapa, las laminillas se separan en segmentos de bloques cristalinos que permanecen unidos por las cadenas de unión (Figura 16.3*d*). En la etapa final (Figura 16.3*e*), los bloques y las cadenas de unión se orientan según la dirección del efuerzo aplicado. Así, un esfuerzo de deformación apreciable genera en los polímeros semicristalinos una estructura altamente orientada. Naturalmente, la forma de las esferulitas también experimenta cambios.

Las características mecánicas de los polímeros semicristalinos pueden modificarse. Así, cualquier restricción al proceso esquematizado en la Figura 16.3 resulta en un incremento de la resistencia. Por ejemplo, al aumentar

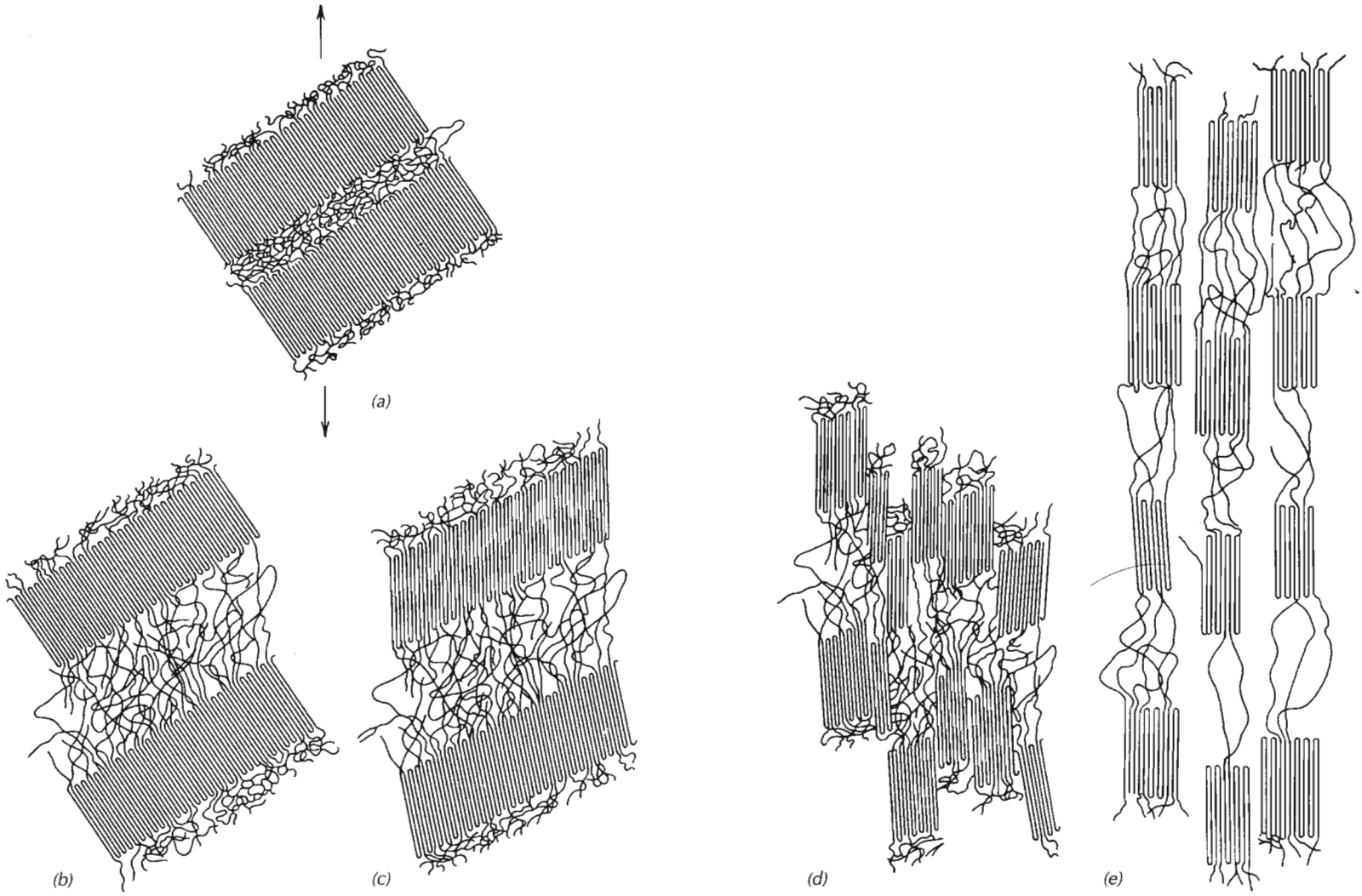


Figura 16.3 Etapas en la deformación de un polímero cristalino. *(a)* Dos laminillas de cadenas plegadas contiguas y el material amorfo interlaminar antes de la deformación. *(b)* Alargamiento de las cadenas del material amorfo durante la primera etapa de la deformación. *(c)* Inclinación de las laminillas en la dirección del esfuerzo durante la segunda etapa. *(d)* Separación en segmentos de bloques cristalinos durante la tercera etapa. *(e)* Alineación de los bloques y de las cadenas de unión en la dirección del esfuerzo en la etapa final de deformación. (De Jerold M. Schultz, *Polymer Materials Science*, Copyright 1974 pp-500-501. Reproducida con permiso de Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.J.)

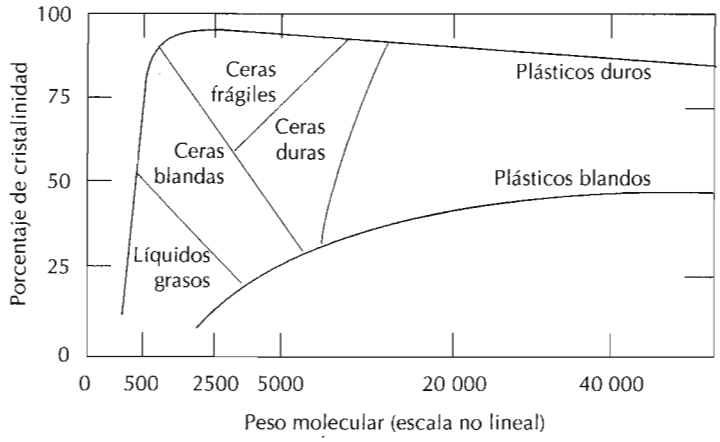


Figura 16.4 Influencia del grado de cristalinidad y del peso molecular en las características físicas del polietileno. (De R. B. Richards, "Polyethylene-Structure, Crystallinity and Properties", *J. Appl. Chem* 1, 370, 1951.)

el grado de entrecruzamiento de las cadenas, el movimiento relativo de éstas se inhibe y, por consiguiente, aumenta la resistencia y la fragilidad del polímero. El entrecruzamiento puede favorecerse por irradiación. Cuando una muestra de un polímero se expone a ciertos tipos de radiaciones, algunos enlaces de las cadenas laterales se rompen generando sitios que favorecen el entrecruzamiento.

A pesar de que los enlaces intermoleculares secundarios (p.ej., los de van der Waals) son mucho más débiles que los covalentes primarios, aquéllos suelen ser más efectivos para inhibir la movilidad relativa de las cadenas. En efecto, las propiedades mecánicas de los polímeros dependen en gran medida de la magnitud de estas fuerzas intermoleculares débiles. El grado de cristalinidad de un determinado polímero influye decisivamente en sus propiedades mecánicas, ya que el grado de cristalinidad influye en la cantidad de enlaces secundarios intermoleculares presentes. En las regiones cristalinas, donde las cadenas moleculares están empaquetadas y dispuestas ordenada y paralelamente, suele haber enlaces secundarios entre segmentos de cadenas adyacentes. Estos enlaces secundarios son mucho menos numerosos en las regiones amorfas, donde las cadenas están desalineadas. Así, el aumento de la cristalinidad de un determinado polímero mejora generalmente las propiedades mecánicas. La influencia de la estructura de la cadena (ramificación, estereoisomería, etc.) en el grado de cristalinidad se discutió en el Capítulo 15.

El peso molecular es otra característica de las cadenas moleculares que influye en el comportamiento mecánico. En los polímeros de bajo peso molecular, la resistencia mecánica aumenta al aumentar el peso molecular. En la Figura 16.4 se representa el comportamiento del polietileno en función del porcentaje de cristalinidad y del peso molecular.

Una técnica industrial muy importante para modificar la resistencia mecánica de los polímeros es la predeformación, que origina estructuras orientadas como la que se muestra en la Figura 16.3*e*. Este proceso es análogo al de endurecimiento por deformación de los metales. La predeformación por trefilado se utiliza para aumentar la resistencia de materiales fibrosos.

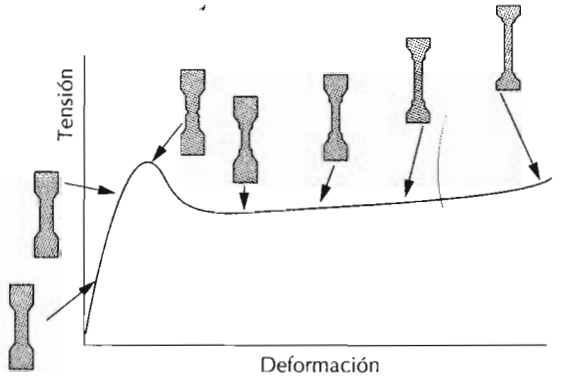


Figura 16.5 Curva esfuerzo de tracción-deformación para un polímero semicristalino. Se incluyen los perfiles de las probetas en varias etapas del proceso de deformación. (De Jerold M. Schulz, *Polymer Materials Science,* Copyright 1974 p. 488. Reproducido con permiso de Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, NJ).

16.3.2 Deformación macroscópica

Algunos aspectos de la deformación macroscópica de los polímeros semicristalinos son importantes. En la Figura 16.5 se ha dibujado la gráfica esfuerzo-deformación de un material semicristalino, inicialmente no orientado, y el perfil de una probeta en varias etapas del proceso de deformación. Los límites elásticos superior e inferior son evidentes en la curva, la cual continúa casi paralela al eje de abscisas. Cuando se alcanza el límite elástico superior, en la sección central de la probeta aparece una pequeña estricción, dentro de la cual las cadenas se orientan. Esto hace que la resistencia aumente localmente y, por consiguiente, en ese punto hay ahora una oposición a que la deformación continúe. Por tanto, la elongación de la probeta prosigue por propagación de la estricción a lo largo de la zona central. El fenómeno de orientación de las cadenas acompaña a la propagación de la estricción. Este comportamiento frente a la tracción es comparable al de los metales dúctiles (Sección 6.6), los cuales forman una estricción y toda posterior deformación queda limitada dentro de la región de esa estricción.

16.4 FUSIÓN Y FENÓMENO DE TRANSICIÓN VÍTREA

Puesto que las propiedades mecánicas de los polímeros dependen de los cambios de temperatura, a continuación se dedican varias secciones a tratar las características térmicas y termomecánicas de estos materiales. En esta sección se verá la fusión y el fenómeno de la transición vítrea.

La temperatura de fusión y/o la de transición vítrea de un polímero se determina como en el caso de los materiales cerámicos a partir de la gráfica del volumen específico frente a la temperatura. La Figura 16.6 es una gráfica de este tipo, en la cual las curvas A y C se refieren, respectivamente, a polímeros amorfos y cristalinos, y tienen la misma forma que las correspondientes a las cerámicas (Figura 14.3). En los materiales cristalinos aparece un cambio de volumen específico a la temperatura de fusión T_m. Los materiales completamente amorfos presentan variación continua de volumen específico al fundir pero, al enfriarse, la pendiente de la curva experimenta una ligera disminución cuando alcanzan la **temperatura de transición vítrea** T_g. Por debajo de T_g el material se considera un sólido amorfo; por encima de T_g es un sólido elástico y luego un líquido viscoso.

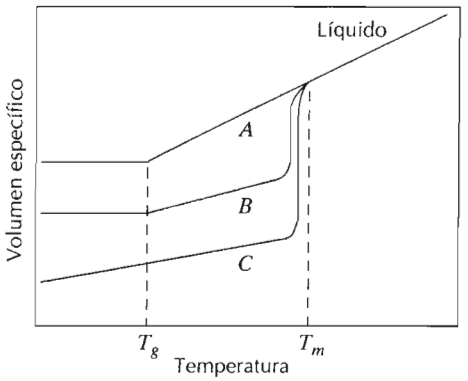


Figura 16.6 Volumen específico frente a la temperatura (enfriando el polímero fundido en estado líquido) para un polímero totalmente amorfo (curva *A*), un polímero semicristalino (curva *B*) y un polímero cristalino (curva *C*).

Los polímeros semicristalinos (curva *B*) tienen un comportamiento intermedio, y presentan tanto temperatura de fusión como de transición vítrea; T_m y T_g son propiedades características de las fases cristalina y amorfa. Por regla general, T_g es del orden de 2/3 T_m en unidades de temperatura absoluta.

16.4.1 Factores que influyen en las temperaturas de fusión y de transición vítrea

La fusión de un polímero cristalino representa la transformación de un material sólido, con una estructura ordenada de cadenas moleculares alineadas, en un líquido viscoso con una estructura al azar. A bajas temperaturas las vibraciones de los átomos tienen pequeñas amplitudes y son relativamente independientes. De este modo se genera gran número de enlaces secundarios o no covalentes entre cadenas adyacentes. Al aumentar la temperatura, las vibraciones incrementan su magnitud y se coordinan hasta tal punto que se producen movimientos de traslación de cadenas que, a elevada temperatura, implica a muchos átomos de la cadena. A la temperatura de fusión el movimiento de las cadenas tiene tanta energía que es capaz de romper gran número de enlaces secundarios y generar una estructura molecular altamente desordenada. El valor de la temperatura de fusión de un polímero cristalino o semicristalino depende de los elementos estructurales que modifican la capacidad de las cadenas para formar enlaces de van der Waals y/o de hidrógeno (grado de ramificación, peso molecular, etc.). Por ejemplo, la ramificación de las cadenas disminuye la eficiencia de empaquetamiento y la capacidad de las cadenas para alinearse y enlazarse. Por consiguiente, la temperatura de fusión disminuye al aumentar el grado de ramificación de las cadenas. Por el contrario, la temperatura de fusión aumenta al aumentar el peso molecular o la longitud de las cadenas. Los extremos de las cadenas se mueven libremente como respuesta a los movimientos vibratorios. Al aumentar la longitud de las cadenas, el número de extremos disminuye. De este modo se necesita más energía a fin de generar el movimiento vibratorio suficiente para que se produzca la fusión. Este incremento de energía se aporta elevando la temperatura de fusión. En la Tabla 16.2 se dan las temperaturas de fusión de algunos polímeros.

Tabla 16.2 Temperaturas de fusión y de transición vítrea de algunos de los materiales poliméricos más comunes.

Material	*Temperatura de transición vítrea [°C(°F)]*	*Temperatura de fusión [°C(°F)]*
Polietileno (baja densidad)	–110 (–166)	115 (239)
Polietileno (alta densidad)	–90 (–130)	137 (279)
Cloruro de polivinilo	105 (221)	212 (414)
Politetrafluoretileno	–90 (–130)	327 (621)
Polipropileno	–20 (–4)	175 (347)
Poliestireno	100 (212)	
Nilón 66	57 (135)	265 (509)
Poliéster (PET)	73 (163)	265 (509)
Policarbonato	150 (302)	

La temperatura de transición vítrea de los polímeros amorfos corresponde (cuando se calientan) a la transformación de un sólido rígido en un sólido que tiene las características de la goma. La temperatura de transición vítrea también depende de la estructura de los componentes, la cual influye en la capacidad de las cadenas moleculares para vibrar y rotar a medida que la temperatura aumenta. Probablemente la flexibilidad de las cadenas ejerce la mayor influencia. Cuanto más rígida (o menos flexible) sea una cadena, la probabilidad de que experimente un movimiento de rotación cuando la temperatura aumenta es menor y, por tanto, el valor de T_g es mayor. La flexibilidad de las cadenas disminuye cuando se les introducen átomos voluminosos o grandes grupos atómicos que restringen la rotación molecular. Además, el entrecruzamiento o reticulación entre cadenas también disminuye la movilidad molecular y aumenta la T_g. En la Tabla 16.2 se dan las temperaturas de transición vítrea de varios polímeros.

La Figura 16.7 muestra la dependencia de T_g y T_m con el peso molecular. Ambas temperaturas aumentan al aumentar el peso molecular, pero a pesos

...AL DE COLOMBIA
...BLIOTECA MINAS

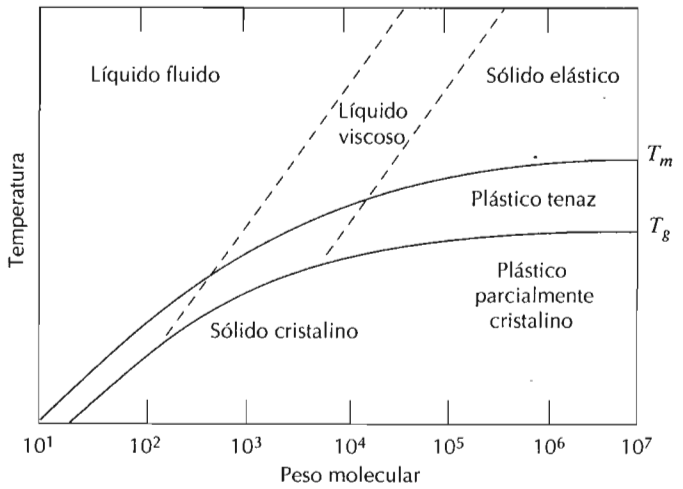


Figura 16.7 Temperatura de fusión y temperatura de transición vítrea en función del peso molecular. (De F. W. Billmayer, Jr., *Textbook of Polymer Science*. 3ª edición. Copyright 1984 por John Wiley & Sons, Nueva York. Autorizada la reproducción por John Wiley & Sons, Inc.)

moleculares elevados son independientes del peso molecular. La Figura 16.7 también destaca la influencia de la temperatura y del peso molecular en la naturaleza del polímero. A temperaturas relativamente elevadas los materiales de bajo peso molecular están en estado de líquido fluido; mientras que para los de pesos moleculares intermedios y altos prevalecen los estados líquidos viscoso y sólido elástico, respectivamente. Los polímeros cristalinos aparecen a baja temperatura y a pesos moleculares bajos: al aumentar el peso molecular aumenta el carácter amorfo.

16.5 POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS Y TERMOESTABLES

Una forma de clasificar los polímeros es según su respuesta mecánica frente a temperaturas elevadas. En esta clasificación existen dos subdivisiones: los **polímeros termoplásticos** y los **polímeros termoestables**. Los termoplásticos se ablandan al calentarse (a veces funden) y se endurecen al enfriarse (estos procesos son totalmente reversibles y pueden repetirse). Estos materiales normalmente se fabrican con aplicación simultánea de calor y de presión. A nivel molecular, a medida que la temperatura aumenta, la fuerza de los enlaces secundarios se debilita (porque la movilidad molecular aumenta) y esto facilita el movimiento relativo de las cadenas adyacentes al aplicar un esfuerzo. La degradación irreversible se produce cuando la temperatura de un termoplástico fundido se eleva hasta el punto que las vibraciones moleculares son tan violentas que pueden romper los enlaces covalentes. Los termoplásticos son relativamente blandos y dúctiles. La mayoría de los polímeros lineales y los que tienen estructuras ramificadas con cadenas flexibles son termoplásticos.

Los polímeros termoestables se endurecen al calentarse y no se ablandan al continuar calentando. Al iniciar el tratamiento térmico se origina entrecruzamiento covalente entre cadenas moleculares contiguas. Estos enlaces dificultan los movimientos de vibración y de rotación de las cadenas a elevadas temperaturas. Generalmente el entrecruzamiento es extenso: del 10 al 50% de las unidades monoméricas de las cadenas están entrecruzadas. Sólo el calentamiento a temperaturas excesivamente altas causa rotura de estos enlaces entrecruzados y degradación del polímero. Los polímeros termoestables generalmente son más duros, más resistentes y más frágiles que los termoplásticos y tienen mejor estabilidad dimensional. La mayoría de los polímeros entrecruzados y reticulados, como el caucho vulcanizado, los epoxi y las resinas fenólicas y de poliéster, son termoestables.

16.6 VISCOELASTICIDAD

Un polímero amorfo se comporta como un vidrio a baja temperatura, como un sólido gomoelástico a temperaturas intermedias (por encima de la temperatura de transición vítrea) y como un líquido viscoso a temperaturas elevadas. Frente a deformaciones relativamente pequeñas, el comportamiento mecánico a bajas temperaturas es elástico y cumple la ley de Hooke: $\sigma = E\epsilon$. A temperaturas muy elevadas prevalece el comportamiento viscoso o líquido elástico. A temperaturas intermedias aparece un sólido, como de goma, que presenta características mecánicas intermedias entre estos dos extremos: esta condición se denomina **viscoelasticidad**.

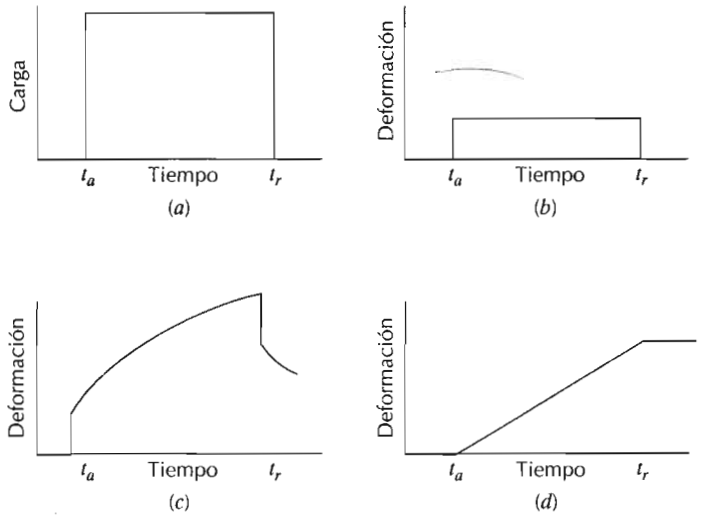


Figura 16.8 *(a)* Carga frente al tiempo, donde la carga se aplica instantáneamente en el instante t_a y se elimina en el instante t_r. Comportamiento del ciclo carga-tiempo *(a)*, respuesta deformación-tiempo totalmente elástica *(b)*, viscoelástica *(c)* y viscosa *(d)*.

La deformación elástica es instantánea; esto significa que la deformación total ocurre en el mismo instante que se aplica el esfuerzo (la deformación es independiente del tiempo). Además, al dejar de aplicar el esfuerzo la deformación se recupera totalmente: la probeta adquiere las dimensiones originales. Este comportamiento se representa en la Figura 16.8*b* como la deformación frente al tiempo correspondiente a la curva carga instantánea-tiempo, mostrada en la Figura 16.8*a*.

Por el contrario, para el comportamiento totalmente viscoso, la deformación no es instantánea. Es decir, la deformación, como respuesta a un esfuerzo aplicado, depende del tiempo. Además, esta deformación no es totalmente reversible o completamente recuperable después de eliminar el esfuerzo. Este fenómeno se ilustra en la Figura 16.8*d*.

En un comportamiento viscoelástico intermedio, la aplicación de un esfuerzo (Figura 16.8*a*) origina una deformación instantánea seguida de una deformación viscosa dependiente del tiempo, una forma de anelasticidad (Sección 6.4). Este comportamiento se muestra en la Figura 16.8*c*.

Un ejemplo de comportamiento viscoelástico es el polímero de silicona, conocido como "masilla tonta" (*silly putty*). Cuando a esta masilla se le da forma de bola y se la deja caer sobre una superficie horizontal, la bola rebota elásticamente (la velocidad de deformación durante el bote es muy rápida). Por otro lado, si la masilla se estira gradualmente con fuerza creciente, el material se alarga o fluye como un líquido muy viscoso. Para este y otros materiales viscoelásticos, la velocidad de deformación determina si la deformación es elástica o viscosa.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
Sede Medellín
DEPARTAMENTO DE BIBLIOTECAS
Biblioteca Facultad de Minas

16.6.1 Módulo de relajación viscoelástico

El comportamiento viscoelástico de los materiales poliméricos depende del tiempo y de la temperatura. Para medir y cuantificar este comportamiento se utilizan varias técnicas experimentales. Las medidas del *esfuerzo de relajación* representa una posibilidad. Este ensayo consiste en deformar rápida y levemente una probeta hasta un nivel predeterminado. El esfuerzo nece-

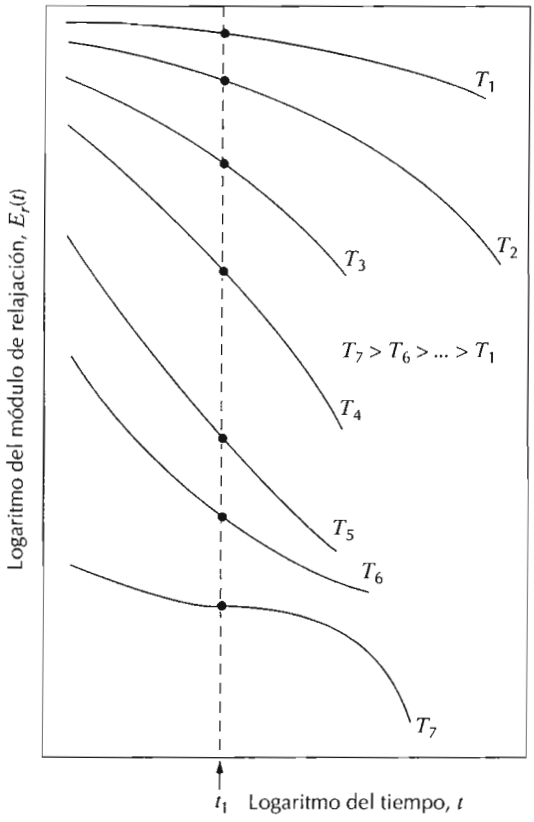


Figura 16.9 Representación gráfica del logaritmo del módulo de relajación frente al logaritmo del tiempo para un polímero viscoelástico. Las gráficas isotérmicas se han generado a temperaturas comprendidas entre T_1 y T_7. El módulo de relajación depende de la temperatura y se ha representado como log $E_r(t_1)$ frente a la temperatura.

sario para mantener esta deformación a temperatura constante se mide en función del tiempo. El esfuerzo decrece con el tiempo debido al fenómeno de la relajación molecular que ocurre dentro del polímero. Se puede definir un **módulo de relajación** *Er(t)*, un módulo elástico dependiente del tiempo para los polímeros viscoelásticos:

$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0} \tag{16.1}$$

donde $\sigma(t)$ es el esfuerzo medido que depende del tiempo y ϵ_0 es el nivel de deformación, que permanece constante.

Para caracterizar completamente el comportamiento viscoelástico de un polímero se deben determinar los esfuerzos de relajación en un intervalo de temperaturas, puesto que la magnitud del módulo de relajación depende de la temperatura. La Figura 16.9 es la gráfica del logaritmo del módulo de relajación frente al logaritmo del tiempo para un polímero que presenta comportamiento viscoelástico; también se han incluido varias curvas generadas a varias temperaturas. De esta figura cabe destacar (1) la disminución de $E_r(t)$ con el tiempo (correspondiente a la disminución del esfuerzo, Ecuación 16.1) y (2) el desplazamiento de las gráficas a valores inferiores de $E_r(t)$ al aumentar la temperatura.

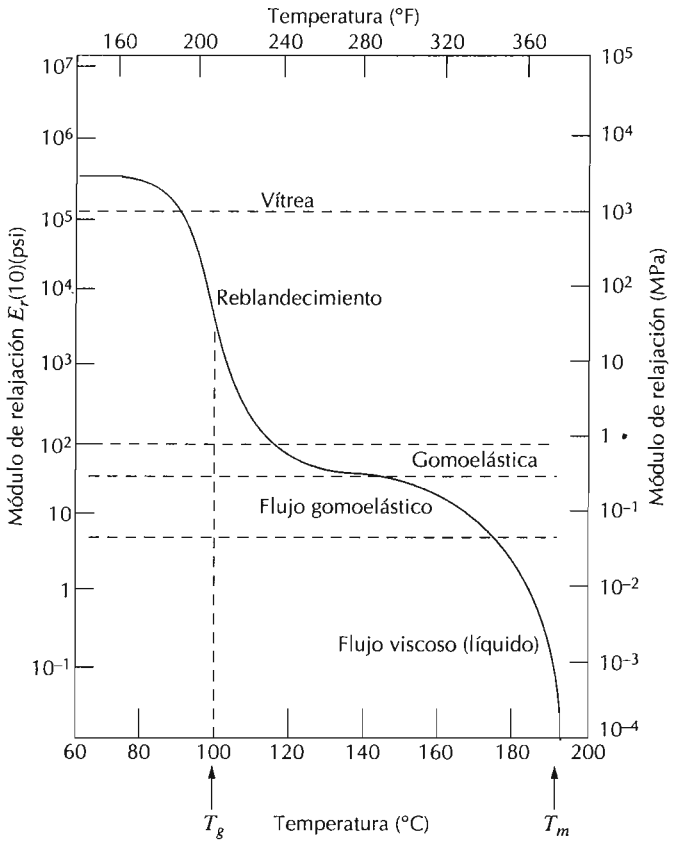


Figura 16.10 Logaritmo del módulo de relajación frente a la temperatura para poliestireno amorfo, mostrando cinco diferentes regiones de comportamiento viscoelástico. (De A. V. Tobolsky, *Properties and Structures of Polymers*. Copyright 1960 de John Wiley & Sons, Nueva York. Reproducido con autorización de John Wiley & Sons, Inc.).

Para representar la influencia de la temperatura, se toman datos puntuales correspondientes a un determinado tiempo de la gráfica del log $E_r(t)$ frente al log t (por ejemplo t_1 en la Figura 16.9) y luego se hace la gráfica del logaritmo de $E_r(t_1)$ frente a la temperatura. La Figura 16.10 es una gráfica de este tipo correspondiente a un polímero amorfo (atáctico). En este caso el valor de t_1 se tomó arbitrariamente 10 s después de aplicar la carga. En la gráfica de esta figura se distinguen varias regiones. A baja temperatura, en la región vítrea, el material es rígido y frágil y el valor de $E_r(10)$ es el del módulo elástico, que inicialmente es independiente de la temperatura. En este intervalo de temperaturas, el comportamiento deformación-tiempo es como se ha representado en la Figura 16.8*b*. A nivel molecular, las largas cadenas moleculares están en una posición "congelada" a estas temperaturas.

Al aumentar la temperatura, $E_r(10)$ cae bruscamente un factor de 10^3 en un intervalo de temperatura de 20°C. A veces se denomina la región de reblandecimiento o la región de transición vítrea y T_g se encuentra cerca del límite superior de temperatura de esta región. Para el poliestireno (Figura 16.10), T_g = 100°C. Dentro de esta región de temperatura, una probeta polimérica tiene un comportamiento correoso: la deformación depende del tiempo y no se recupera totalmente al dejar de aplicar el esfuerzo, características descritas en la Figura 16.8*c*. A temperaturas superiores, las vibraciones atómicas empiezan a mover las cadenas moleculares de modo coordinado.

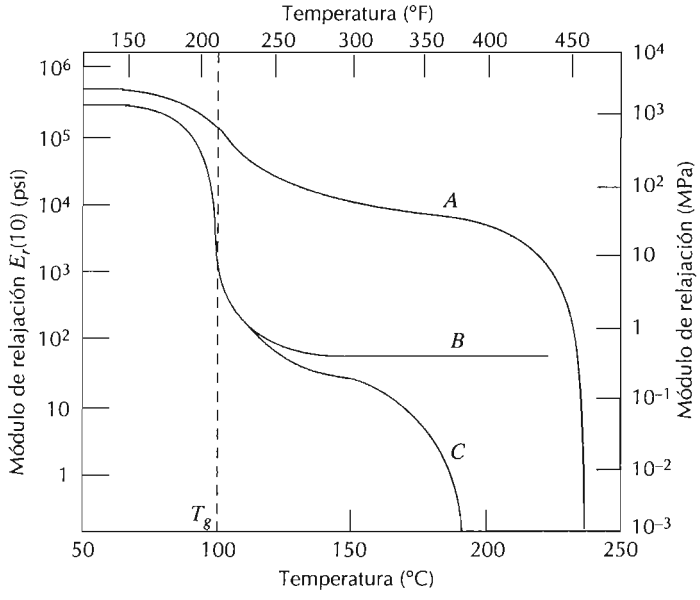


Figura 16.11 Logaritmo del módulo de relajación frente a la temperatura para el poliestireno isotáctico cristalino (curva *A*), atáctico ligeramente entrecruzado (curva *B*) y amorfo (curva *C*). (De A. V. Tobolsky, *Properties and Structures of Polymers*. Copyright © 1960 John Wiley & Sons, New York. Reproducida con autorización.)

Dentro de la región de temperaturas de la zona gomoelástica (Figura 16.10) el material se deforma como el caucho: están presentes los componentes elástico y viscoso y la deformación se facilita porque el módulo de relajación es relativamente bajo.

Al final, las dos regiones de elevada temperatura son la del flujo gomoelástico y la del flujo viscoso. Calentando a estas temperaturas, el material experimenta una transformación gradual desde el estado sólido elástico blando al líquido viscoso. Dentro de la región del flujo viscoso, el módulo disminuye drásticamente al aumentar la temperatura y, de nuevo, el comportamiento deformación-tiempo es el que se representa en la Figura 16.8*d*. Desde el punto de vista molecular, la movilidad de las cadenas se intensifica y los segmentos de cadenas experimentan movimientos de vibración y de rotación completamente independientes unos de otros. A estas temperaturas, toda deformación es viscosa.

Normalmente el comportamiento de deformación de un polímero viscoso se especifica en función de la viscosidad, una medida de la resistencia del material a fluir cuando se aplican fuerzas cizallantes. La viscosidad de los vidrios inorgánicos se discute en la Sección 13.9.

La velocidad de aplicación del esfuerzo también influye en las características viscoelásticas. El incremento de la velocidad de aplicación del esfuerzo ejerce el mismo efecto que la disminución de la temperatura.

En la Figura 16.11 se ha representado el comportamiento $\log E_r(10)$ frente a la temperatura correspondiente a varias configuraciones moleculares del poliestireno. La gráfica para el material amorfo (curva *C*) es la misma que en la Figura 16.10. Para el poliestireno atáctico con pocos enlaces entrecruzados (curva *B*), la región elástica forma una línea horizontal que se extiende a lo largo de la temperatura de descomposición del polímero. Aumentando el entrecruzamiento, el valor de $E_r(10)$ también aumenta. Los

cauchos o materiales elastoméricos tienen este tipo de comportamiento y se suelen utilizar a temperaturas comprendidas dentro del tramo horizontal.

La Figura 16.11 también muestra la dependencia de la temperatura de un poliestireno isotáctico casi totalmente cristalino (curva *A*). La disminución de $E_r(10)$ en T_g es mucho menos pronunciada que para los otros materiales de poliestireno y el módulo de relajación se mantiene en valores relativamente elevados al aumentar la temperatura hasta aproximarse a la temperatura de fusión. De la Figura 16.11 se deduce que la temperatura de fusión del poliestireno isotáctico es de unos 240°C.

16.6.2 Fluencia viscoelástica

Muchos materiales poliméricos experimentan una deformación que depende del tiempo al aplicarles un esfuerzo constante. Esta deformación se denomina *fluencia viscoelástica.* Este tipo de deformación puede ser significativa a temperatura ambiente y con esfuerzos inferiores al límite elástico del material. Por ejemplo, los neumáticos de un automóvil pueden formar partes planas debido al contacto con el suelo cuando el automovil está aparcado durante mucho tiempo. El ensayo de fluencia de los polímeros se realiza de la misma manera que para los metales (Capítulo 8). Normalmente se aplica instantáneamente un esfuerzo de tracción y se mantiene constante mientras se determina la deformación en función del tiempo. Además, el ensayo se realiza en condiciones isotérmicas. Los resultados de fluencia se representan como el *módulo de fluencia* $E_c(t)$, que depende del tiempo y se define:

$$E_c(t) = \frac{\sigma_0}{\epsilon(t)} \tag{16.2}$$

donde σ_0 es el esfuerzo constante aplicado y $\epsilon(t)$ es la deformación que depende del tiempo. El módulo de fluencia también es sensible a la temperatura y disminuye al aumentar la temperatura.

Respecto a la influencia de la estructura molecular en las características de la fluencia, por regla general la susceptibilidad a la fluencia disminuye [es decir, $E_c(t)$ aumenta] al aumentar el grado de cristalinidad.

16.7 DEFORMACIÓN DE ELASTÓMEROS

Una de las propiedades más fascinantes de los materiales elastoméricos es la elasticidad. Es decir, tienen la posibilidad de experimentar grandes deformaciones y de recuperar elásticamente su forma primitiva. Probablemente este comportamiento se observó por primera vez en los cauchos naturales; sin embargo, en los últimos años se sintetizaron gran número de elastómeros con gran variedad de propiedades. La curva *C* de la Figura 16.1 reproduce el típico comportamiento esfuerzo-deformación de los elastómeros. El módulo de elasticidad de estos materiales es muy pequeño y varía con la deformación, ya que la gráfica esfuerzo-deformación no es lineal.

En ausencia de esfuerzos, los elastómeros son amorfos y están compuestos de cadenas moleculares muy torsionadas, dobladas y plegadas. La deformación elástica causada por la aplicación de un esfuerzo de tracción origina enderezamiento, desplegado y alargamiento de las cadenas en la dirección

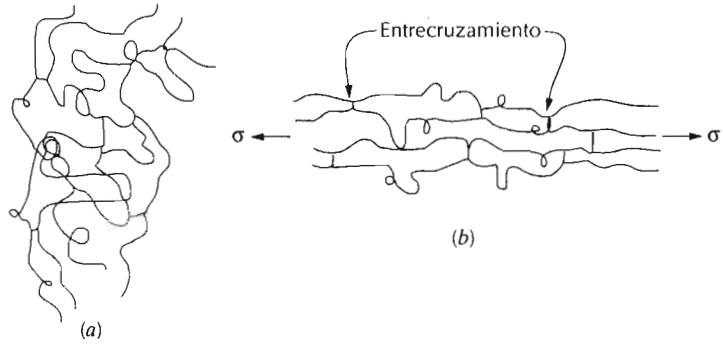


Figura 16.12 Representación esquemática de una cadena molecular de un polímero entrecruzado: *(a)* en ausencia de esfuerzo y *(b)* durante la deformación elástica como respuesta a un esfuerzo aplicado. (Adaptado de Z. D. Jastrzabski, *The Nature and Properties of Engineering Materials*, 3ª edición. Copyright 1987 de John Wiley & Sons, Nueva York. Reproducción con autorización de John Wiley & Sons, Inc.)

del esfuerzo de tracción, como se representa en la Figura 16.12. Tras eliminar el esfuerzo, las cadenas recuperan la configuración original y las piezas macroscópicas vuelven a tener la forma primitiva.

La fuerza impulsora de la deformación elástica es un parámetro termodinámico llamado *entropía*, que mide el grado de desorden del sistema. La entropía aumenta al aumentar el desorden. Al aplicar un esfuerzo a un elastómero las cadenas se alargan y alinean: el sistema se ordena. A partir de este estado, la entropía aumenta al volver las cadenas a su original enmarañamiento. Este efecto entrópico origina dos fenómenos. En primer lugar, al aplicar un esfuerzo al elastómero, éste aumenta su temperatura; en segundo lugar, el módulo de elasticidad aumenta al incrementar la temperatura, comportamiento contrario al de otros materiales (véase Figura 6.7).

Un polímero se clasifica como elastómero si cumple los siguientes criterios: (1) Debe cristalizar con dificultad, pues los elastómeros son amorfos. (2) Las rotaciones de los enlaces de las cadenas deben ser relativamente libres para facilitar la respuesta de las cadenas enrolladas al aplicar un esfuerzo. (3) Para que los elastómeros experimenten una gran deformación elástica, el inicio de la deformación plástica debe retrasarse. La restricción de la movilidad que origina el entrecruzamiento de las cadenas contribuye a este objetivo. El entrecruzamiento actúa impidiendo el deslizamiento mutuo de las cadenas unidas. La Figura 16.12 ilustra el significado del entrecruzamiento en los procesos de deformación. En la mayoría de los elastómeros el entrecruzamiento se realiza por el proceso denominado vulcanización, proceso que se verá en la Sección 16.14. (4) Finalmente, los elastómeros deben estar por encima de la temperatura de transición vítrea. La menor temperatura a la cual persiste el comportamiento elastomérico es T_g (Figura 16.10), que para muchos elastómeros está comprendida entre –50 y –90°C. Por debajo de la temperatura de transición vítrea, un elastómero se fragiliza y el comportamiento esfuerzo-deformación es parecido al representado por la gráfica *A* de la Figura 16.1.

16.8 FRACTURA DE POLÍMEROS

La resistencia a la rotura de los materiales poliméricos es relativamente menor que la de los metales y cerámicas. Por regla general, los polímeros termoestables presentan fractura frágil. La formación de grietas en la región

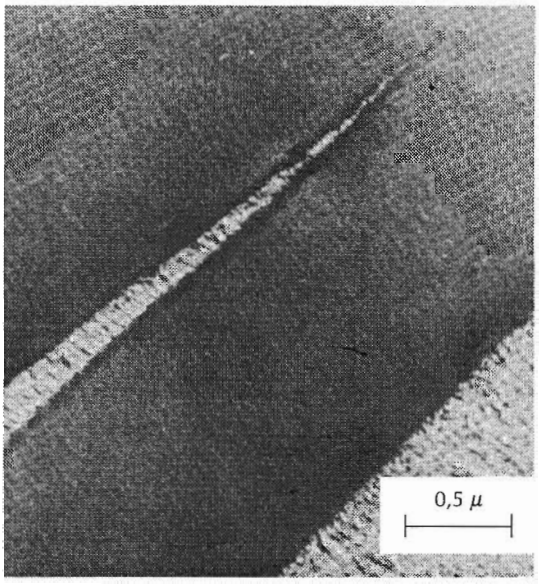


Figura 16.13 Fotomicrografía de una microfisura en óxido de polifenileno. (De R. P. Kambour y R. E. Robertson, "The Mechanical Properties of Plastics", en *Polymer Science, a Materials Science Handbook*, A. D. Jenkins, editor. Autorizada la reproducción por Elsevier Science Publishers.)

donde se localizan las tensiones (p.ej., estrías, fisuras y cortes) está asociada con el proceso de rotura. Durante la rotura se deshacen los enlaces covalentes de las estructuras entrecruzadas y reticuladas.

Los polímeros termoplásticos presentan fractura dúctil y frágil, y muchos experimentan la transición dúctil-frágil. La baja temperatura, la alta velocidad de deformación, la presencia de entallas agudas, el incremento del espesor de las muestras y las modificaciones de la estructura polimérica (química, molecular y/o microestructural) son factores que favorecen la fractura frágil. Los termoplásticos vítreos son frágiles a baja temperatura, pero se convierten en dúctiles al aumentar la temperatura y aproximarse a la temperatura de transición vítrea y presentan comportamiento plástico antes de romperse. La Figura 16.2 muestra el comportamiento esfuerzo-deformación del poli(metacrilato de metilo). El PMMA es completamente frágil a 4°C, mientras que a los 60°C es extremadamente dúctil.

Un fenómeno asociado a la fractura de algunos polímeros termoplásticos vítreos es la *microfisuración*. Las microfisuras constituyen una región tensionada asociada a fisuras, grietas, partículas de impurezas y heterogeneidades moleculares. Normalmente esta región se propaga perpendicularmente al eje del esfuerzo de tracción. Asociadas a las microfisuras existen regiones de deformación permanente localizada, que conducen a la formación de fibrillas (regiones con cadenas moleculares orientadas) y pequeños poros dispersos (microporos) e interconectados. El espesor de una microfisura suele ser de unos 5 μm o menos. En la Figura 16.13 se reproduce una fotomicrografía de una microfisura.

Las microfisuras, a diferencia de las grietas, son capaces de soportar cargas transversales a la dirección de su propagación. Las cargas soportadas serán menores que las de un material sin microfisuras o sin grietas. Si se aplica un esfuerzo de tracción suficiente, a lo largo de las microfisuras se forman grietas por rotura de la estructura fibrilar y ensanchamiento de los huecos. A continuación la grieta se extiende por su extremo.

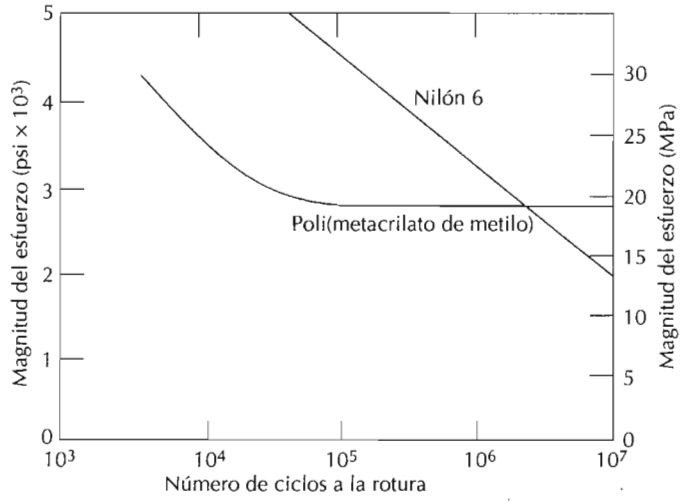


Figura 16.14 Curvas de fatiga (magnitud del esfuerzo frente al número de ciclos a la rotura) para el nilón 6 y el poli(metacrilato de metilo). El PMMA muestra un límite de fatiga, mientras que el nilón no. (De M. N. Riddell, G. P. Koo y J. J. O'Toole, "Fatigue Mechanisms of Thermoplastics", *Polymer Eng. Sci*, 6, 363, 1966).

Los principios de la mecánica de la rotura desarrollados en la Sección 8.5 se aplican a los polímeros frágiles y semifrágiles. La susceptibilidad de estos materiales a la rotura se puede expresar en términos de la tenacidad de rotura. La magnitud de K_{Ic} depende de las características del polímero (p.ej., peso molecular, porcentaje de cristalinidad, etc.), de la temperatura, de la velocidad de deformación y del ambiente. La Tabla 8.1 incluye valores representativos de K_{Ic} de varios polímeros.

16.9 OTRAS CARACTERÍSTICAS

16.9.1 Resistencia al impacto

En algunas aplicaciones de los materiales poliméricos es de gran interés conocer el grado de resistencia al impacto de probetas entalladas. Estos valores se obtienen mediante ensayos Izod o Charpy. Como los metales, los polímeros presentan rotura dúctil o frágil cuando se somenten al impacto de una carga, dependiendo de la temperatura, del tamaño de la probeta, de la velocidad de deformación y del modo de aplicar la carga, como se discutió en la sección anterior. Tanto los polímeros cristalinos y como los amorfos son frágiles a baja temperatura y tienen relativamente poca resistencia al impacto. Sin embargo, estos materiales experimentan transición dúctil-frágil en un estrecho intervalo de temperaturas, similar al que se muestra para el acero en la Figura 8.14. Desde luego, la resistencia al impacto decrece gradualmente a altas temperaturas, cuando el polímero empieza a reblandecerse. Ordinariamente, las dos características relacionadas con el impacto más solicitadas son elevada resistencia al impacto a temperatura ambiente y una temperatura de transición frágil-dúctil a temperatura inferior a la ambiental.

16.9.2 Fatiga

Los polímeros pueden experimentar fallos por fatiga en condiciones de esfuerzos cíclicos. Del mismo modo que en los metales, la fatiga ocurre a es-

fuerzos relativamente pequeños comparados con el límite elástico. Los ensayos de fatiga de los polímeros no duran tanto como en los metales; sin embargo, la representación gráfica de los resultados obtenidos con ambos materiales tiene forma parecida. La Figura 16.14 muestra los resultados de los ensayos de fatiga del nilón y del poli(metacrilato de metilo): esfuerzo frente al número de ciclos a la rotura (en escala logarítmica). Algunos polímeros presentan límite de fatiga (un nivel de esfuerzo por debajo del cual el esfuerzo para que se produzca el fallo se hace independiente del número de ciclos). Otros polímeros no parece que tengan tal límite. Como era de esperar, la resistencia a la fatiga y el límite de fatiga de los polímeros es mucho menor que el de los metales.

16.9.3 Resistencia a la torsión y dureza

Otras propiedades mecánicas que a veces condicionan las aplicaciones de los polímeros son la resistencia a la torsión y la dureza. La resistencia a la torsión de algunos plásticos es de gran importancia, sobre todo la de las láminas o películas utilizadas para embalaje. La *resistencia a la torsión* es la energía requerida para torcer una probeta de una geometría normalizada. La magnitud de la resistencia a la torsión está relacionada con la resistencia a la tracción.

Como en los metales, la dureza de un polímero representa la resistencia del material al rayado y a la penetración. La mayoría de los ensayos de dureza se realizan mediante técnicas de penetración similares a las descritas para los metales en la Sección 6.10.

APLICACIONES Y CONFORMACIÓN DE LOS POLÍMEROS

Las grandes macromoléculas de los polímeros utilizados industrialmente se sintetizan a partir de substancias que tienen moléculas mucho más pequeñas en un proceso denominado polimerización. Además, las propiedades de los polímeros se modifican y se mejoran por inclusión de aditivos. Finalmente, se fabrica la pieza de la forma necesaria mediante las técnicas de conformación: moldeo y hechurado. Esta sección trata de los procesos de polimerización y de los diferentes tipos de aditivos. Los procedimientos específicos de conformación se verán al tratar cada tipo de polímero.

16.10 POLIMERIZACIÓN

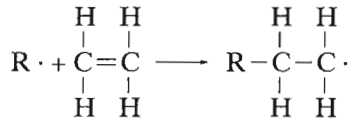
La síntesis de polímeros de elevados pesos moleculares se denomina *polimerización*: los monómeros se unen entre sí para generar las gigantescas moléculas que constituyen el material. La mayor parte de las materias primas necesarias para sintetizar polímeros derivan de productos del carbón y del petróleo, que suelen estar constituidos por moléculas de pequeño peso molecular. La polimerización transcurre mediante reacciones de adición o de condensación, cuyos mecanismos se discuten a continuación.

16.10.1 Polimerización por adición

La **polimerización por adición** (también denominada polimerización por reacción en cadena) es un proceso en el cual reaccionan monómeros bifuncio-

nales que se van uniendo uno a uno, a modo de cadena, para formar una macromolécula lineal. La composición de la molécula resultante es un múltiplo exacto del monómero reactivo original.

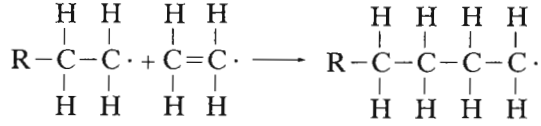
En la polimerización por adición se distinguen tres etapas: iniciación, propagación y terminación. Durante la etapa de la iniciación se forma, por reacción de un catalizador con una unidad monomérica, un centro activo capaz de propagarse. Este proceso se demostró para el polietileno (Ecuación 15.1) que es la repetición de la siguiente reacción:



(16.3)

donde R· representa un iniciador activo y · es un electrón desapareado.

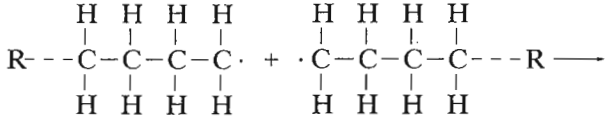
La propagación representa el crecimiento lineal de la molécula al unirse entre sí las unidades monoméricas para producir la cadena molecular de polietileno:

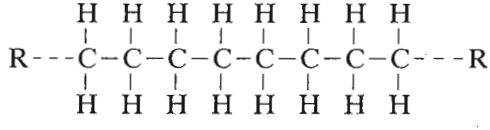


(16.4)

El crecimiento de la cadena es relativamente rápido. El tiempo necesario para el crecimiento de una molécula de, por ejemplo, 1000 unidades monoméricas es del orden de 10^{-2} a 10^{-3}s.

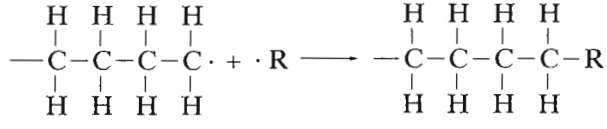
La propagación puede terminar por varios caminos. En primer lugar, los extremos activos de dos cadenas que se propagan pueden reaccionar formando una molécula no reactiva:





(16.5)

De este modo termina el crecimiento de las dos cadenas. En segundo lugar, el extremo activo de una cadena puede reaccionar con un iniciador u otra especie química que tiene un enlace activo simple:



(16.6)

y como resultado cesa el crecimiento de la cadena.

Las velocidades relativas de iniciación, propagación y terminación determinan el peso molecular, por lo que normalmente se controlan para obtener

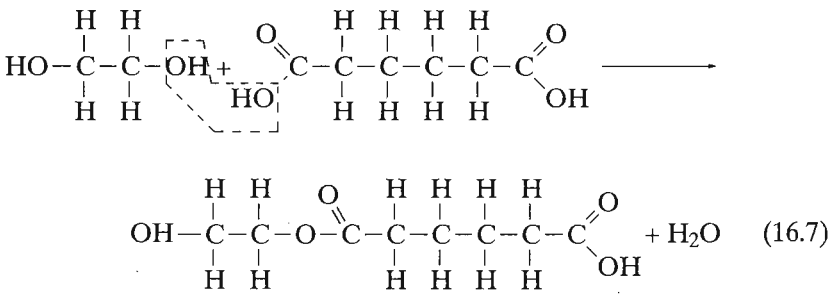
un polímero con un grado de polimerización predeterminado. Como la polimerización termina al azar, se genera una gran variedad de longitudes de cadena, que origina una distribución de pesos moleculares.

La polimerización por adición se aplica para la síntesis de polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliestireno y de muchos copolímeros.

16.10.2 Polimerización por condensación

La **polimerización por condensación** (o reacción por etapas) es la formación de polímeros por mediación de reacciones químicas intermoleculares que normalmente implican más de una especie monomérica y generalmente se origina un subproducto de bajo peso molecular, como el agua, que se elimina. Las substancias reactivas tienen fórmulas químicas diferentes de la unidad que se repite, y la reacción intermolecular ocurre cada vez que se forma una unidad repetitiva. Por ejemplo, al considerar la formación de un poliéster a partir de la reacción entre el etilenglicol y el ácido adípico, la reacción intermolecular es la siguiente:

Etilenglicol Ácido adípico



(16.7)

Este proceso por etapas se repite sucesivamente y se produce, en este caso, una molécula lineal. La química de la reacción específica no es importante, sino el mecanismo de la polimerización por adición.

Los tiempos de reacción para la polimerización por condensación son generalmente mayores que los de la polimerización por adición. Para generar materiales con elevados pesos moleculares se necesitan tiempos de reacción suficientemente largos para completar la conversión de los monómeros reactivos. También se producen varias longitudes de cadena y se genera una distribución de pesos moleculares.

Las reacciones de condensación forman a menudo monómeros trifuncionales capaces de generar polímeros entrecruzados y reticulados. El poliéster y el fenolformaldehído termoestables, el nilón y los policarbonatos se producen por polimerización por condensación. Algunos polímeros, como el nilón, se pueden obtener mediante otras técnicas de polimerización.

16.11 ADITIVOS DE LOS POLÍMEROS

La mayoría de las propiedades de los polímeros discutidos anteriormente son intrínsecas, es decir, son características esenciales del polímero específico. Algunas de estas propiedades se relacionan y se controlan con la estructura molecular. Sin embargo, muchas veces es necesario modificar las

propiedades mecánicas, químicas y físicas en un grado mucho mayor que el permitido por la simple alteración de la estructura molecular fundamental. Por ello, substancias alógenas, denominadas *aditivos,* se introducen intencionadamente para modificar muchas de estas propiedades y para aumentar la utilidad del polímero. Son aditivos típicos los rellenos, los plastificantes, los estabilizantes, los colorantes y los ignífugos.

16.11.1 Rellenos

Los materiales de **relleno** se adicionan a los polímeros para incrementar las resistencias a la tracción, a la compresión y a la abrasión, la tenacidad, la estabilidad dimensional y térmica y otras propiedades. Como relleno se utiliza serrín, sílice, arena, vidrio, arcilla, talco, caliza e incluso polímeros sintéticos, todos ellos finamente pulverizados. Los tamaños de las partículas van de 10 nm a dimensiones macroscópicas. El coste del producto final disminuye porque estos materiales baratos substituyen una parte del volumen de los polímeros más caros.

16.11.2 Plastificantes

La flexibilidad, la ductilidad y la tenacidad de los polímeros pueden mejorarse con la ayuda de los aditivos denominados **plastificantes**. Su presencia también reduce la dureza y la fragilidad. Los plastificantes suelen tener baja presión de vapor y bajo peso molecular. Las diminutas moléculas de los plastificantes ocupan posiciones entre las grandes cadenas poliméricas, incrementando la distancia entre cadenas y reduciendo los enlaces secundarios intermoleculares. Generalmente se utilizan plastificantes en la elaboración de polímeros frágiles a temperatura ambiente, tales como cloruro de polivinilo y algún copolímero del acetato. Los plastificantes disminuyen la temperatura de transición vítrea y de este modo los polímeros se pueden utilizar a temperatura ambiente en aplicaciones que requieren algún grado de flexibilidad y de ductilidad. Estas aplicaciones incluyen láminas delgadas o películas, tubos, impermeables y cortinas.

16.11.3 Estabilizantes

Algunos materiales poliméricos, en condiciones ambientales normales, se deterioran rápidamente, generalmente en términos de integridad mecánica. Este deterioro suele ser el resultado de la exposición a la luz, en particular a la radiación ultravioleta, y también a la oxidación (Sección 18.12). La radiación ultravioleta interacciona con los enlaces covalentes y puede romper algunos de ellos a lo largo de la cadena molecular; esto puede generar también un entrecruzamiento de cadenas. El deterioro por oxidación es consecuencia de la interacción química entre átomos de oxígeno y moléculas poliméricas. Los aditivos que contrarrestan este proceso de deterioro se denominan **estabilizantes**.

16.11.4 Colorantes

Los **colorantes** dan un color específico al polímero. Se pueden adicionar como tintes o pigmentos. Los tintes actúan como disolventes y se incorporan a la estructura molecular del polímero. Los pigmentos son como material de

relleno que no se disuelven, sino que permanecen como fases separadas; generalmente son partículas de pequeño tamaño, transparentes y con índice de refracción próximo al polímero base. Otros aditivos dan opacidad y color al polímero.

16.11.5 Ignífugos

La inflamabilidad de los polímeros es una característica del máximo interés, sobre todo en la fabricación de textiles y de juguetes para niños. La mayoría de los polímeros, en estado puro son inflamables, a excepción de los que contienen elevada proporción de cloruros y/o fluoruros, tales como los cloruros de polivinilo y politetrafluoretileno. La resistencia a la inflamabilidad de los polímeros combustibles aumenta adicionando aditivos denominados **ignífugos** (o retardadores de llama). Estos aditivos funcionan interfiriendo el proceso de combustión mediante una fase gaseosa o iniciando una reacción química que enfría la región de combustión y cesa el fuego.

16.12 TIPOS DE POLÍMEROS

Existen muchos tipos diferentes de materiales poliméricos que nos son familiares y que tienen gran número de aplicaciones, entre las que se incluyen plásticos, elastómeros (o cauchos), fibras, recubrimientos, adhesivos, espumas y películas. Dependiendo de sus propiedades, un polímero puede utilizarse en dos o más de estas aplicaciones. Por ejemplo, un plástico, si se entrecruza y se utiliza por debajo de su temperatura de transición vítrea, puede comportarse satisfactoriamente como un elastómero. Un material fibroso se puede utilizar como plástico si no está trefilado. En esta parte del capítulo se discuten brevemente cada uno de estos tipos de polímeros. Además, se indican los procedimientos de conformación más comunes para cada uno de ellos.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
DEPTO. DE MINAS
BIBLIOTECA

16.13 PLÁSTICOS

16.13.1 Características y aplicaciones

En la categoría de plásticos se incluye, posiblemente, el mayor número de materiales poliméricos diferentes. Se clasifican como **plásticos** el polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliestireno, fluorocarbonos, epoxis, fenólicos y poliésteres. Los plásticos tienen una amplia variedad de combinaciones de propiedades. Algunos son muy duros y frágiles; otros son flexibles y presentan tanto elasticidad como plasticidad al estar sometidos a un esfuerzo, y, a veces, experimentan gran deformación antes de la rotura.

Los polímeros clasificados como plásticos pueden tener cualquier grado de cristalinidad y todas las estructuras y configuraciones moleculares (lineal, ramificada, isotáctica, etc.). También normalmente suelen subdividirse en termoplásticos y termoestables. En la Tabla 16.3 se dan los nombres registrados, las características y las aplicaciones típicas de varios plásticos.

Varios plásticos tienen propiedades especiales. En las aplicaciones donde la transparencia óptica es crítica, el poliestireno y el poli(metacrilato de metilo) son especialmente útiles; sin embargo, es imprescindible que el material sea altamente amorfo. Los fluorocarbonos tienen bajo coeficiente de

Tabla 16.3 Marcas registradas, características y típicas aplicaciones de algunos materiales plásticos.

Tipo de material	*Marcas registradas*	*Características de las principales aplicaciones*	*Aplicaciones típicas*
		Termoplásticos	
Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)	Marbon, Cycolac, Lustran, Abson	Gran resistencia y tenacidad; resistente a la distorsión térmica; buenas propiedades eléctricas; inflamble y soluble en disolventes orgánicos	Recubrimiento de interiores de frigoríficos; cortacéspedes y equipos de jardinería, juguetes y dispositivos de seguridad de carreteras
Acrílicos [poli(metacrilato de metilo)]	Lucite, Plexiglas	Extraordinaria transmisión de la luz y resistencia a la degradación ambiental; propiedades mecánicas regulares	Lentes, ventanas de avión, material para dibujar, letreros exteriores
Fluorocarbonos (PTFE o TFE)	Teflon TFE, Halon TFE	Químicamente inertes en la mayoría de los ambientes; excelentes propiedades eléctricas; bajo coeficiente de fricción; se pueden utilizar hasta los 260°C; nula o despreciable fluencia a temperatura ambiente	Aislamientos anticorrosivos, tuberías y válvulas químicamente resistentes, cojinetes, recubrimientos antiadherentes, componentes eléctricos expuestos a altas temperaturas
Nilones	Zytel, Plaskon	Buenas resistencias mecánica y a la abrasión y tenacidad; bajo coeficiente de fricción; absorbentes del agua y de otros líquidos	Cojinetes, engranajes, levas, palancas y recubrimientos de alambres y cables.
Policarbonatos	Merlon, Lexan	Dimensionalmente estables; baja absorción del agua; transparencia; gran resistencia al impacto y ductilidad; extraordinaria resistencia química	Cascos de seguridad, lentes, globos para alumbrado, bases para películas fotográficas
Polietileno	Alathon, Petrothene, Hi-fax	Químicamente resistentes y eléctricamente aislantes; blandos y bajo coeficiente de fricción; baja resistencia mecánica y poca resistencia a la degradación ambiental	Botellas flexibles, juguetes, vasos, carcasas de pilas, cubiteras, láminas para embalaje
Polipropileno	Pro-fax, Tenite, Moplen	Resistencia a la distorsión térmica; excelentes propiedades eléctricas y resistencia a la fatiga; químicamente inerte ; relativamente barato; poca resistencia a la radiación ultravioleta	Botellas esterilizables, láminas para embalaje, televisores, maletas
Poliestireno	Styron, Lustrex, Rexolite	Excelentes propiedades eléctricas y claridad óptica; buena estabilidad térmica y dimensional; relativamente económico	Tejados, electrodomésticos, carcasas de pilas, juguetes, paneles de alumbrado doméstico
Vinilos	PVC, Pliovic, Saran, Tygon	Materiales para aplicaciones generales y económicas; ordinariamente rígidos pero con plastificantes se vuelve flexible; a menudo copolimerizado; susceptible a la distorsión térmica	Recubrimientos de suelos, tuberías, recubrimientos aislantes de hilos eléctricos, mangas de riego, discos fonográficos
Poliéster (PET)	Mylar, Celanar, Dacron	Una de las películas plásticas más blandas; excelentes resistencias a la fatiga, a la torsión, a la humedad, a los ácidos, a los aceites y a los disolventes	Cintas magnetofónicas, paños, encordelado de neumáticos
		Polímeros termoestables	
Epoxis	Epon, Epi-rez, Araldite	Excelente combinación de propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión; dimensionalmente estables; buena adherencia; relativamente baratos; buenas propiedades eléctricas	Enchufes, adhesivos, recubrimientos protectores, láminas reforzadas con fibra de vidrio

Tabla 16.3 *(Continuación)*

Tipo de material	*Marcas registradas*	*Características de las principales aplicaciones*	*Aplicaciones típicas*
		Polímeros termoestables	
Fenólicos	Bakelite, Durez, Resinox	Excelente estabilidad térmica hasta los 150°C; susceptible de formar materiales compuestos con muchas resinas, material de relleno, etc.; barato.	Carcasas de motores, teléfonos, distribuidores de automóvil (DELCO), accesorios eléctricos
Poliésteres	Selectron, Laminac, Paraplex	Excelentes propiedades eléctricas y barato; se puede utilizar a temperaturas ambiente o elevada; se suele reforzar con fibras	Cascos, barcos pequeños, paneles de automóvil, sillas, ventiladores
Siliconas	DC resins	Excelentes propiedades eléctricas; químicamente inerte, pero atacable por el vapor; extaordinaria resistencia al calor; relativamente económico	Láminas y cintas aislantes a elevadas temperaturas

Fuente: Adaptado de C. A. Harper (editor), *Handbook of Plastics and Elastomers*. Copyright 1975 por McGraw-Hill Inc. Autorizada la reproducción.

fricción y son extremadamente resistentes a los ataques químicos, incluso a elevadas temperaturas. Se utilizan como recubrimiento en utensilios de cocina, en cojinetes y casquillos y en componentes electrónicos para elevadas temperaturas.

16.13.2 Técnicas de conformación

En la conformación de materiales poliméricos se emplea una gran variedad de técnicas. El procedimiento utilizado para conformar un polímero específico depende de varios factores: (1) si el material es termoplástico o termoestable; (2) si es termoplástico, de la temperatura de ablandamiento; (3) la estabilidad atmosférica del material a conformar y (4) la geometría y el tamaño del producto acabado. Hay numerosas similitudes entre estas técnicas y las utilizadas para la conformación de metales y cerámicas.

La fabricación de materiales poliméricos normalmente se lleva a cabo a elevada temperatura y con aplicación de presión. Los termoplásticos se conforman a temperaturas superiores a la de transición vítrea, y la presión aplicada se debe mantener a medida que la pieza se enfría por debajo de T_g para que conserve la forma mientras permanece blanda y en estado plástico. Un significativo beneficio económico que se obtiene al utilizar termoplásticos es que éstos son reciclables: las piezas termoplásticas inservibles se vuelven a fundir y conformar.

La conformación de los polímeros termoestables generalmente se realiza en dos etapas. En la primera se prepara un polímero lineal (a veces denominado prepolímero) en fase líquida, de bajo peso molecular, y se introduce en un molde de forma determinada. En la segunda etapa este material se endurece. Esta etapa, denominada "curado", puede ocurrir durante el calentamiento y/o por la adición de un catalizador, y frecuentemente bajo presión. Durante el curado ocurren, a nivel molecular, transformaciones químicas y estructurales: se forman estructuras entrecruzadas o reticuladas. Después del curado, el polímero termoestable se saca del molde aún caliente, ya que estos polímeros son dimensionalmente estables. Los termoestables no son

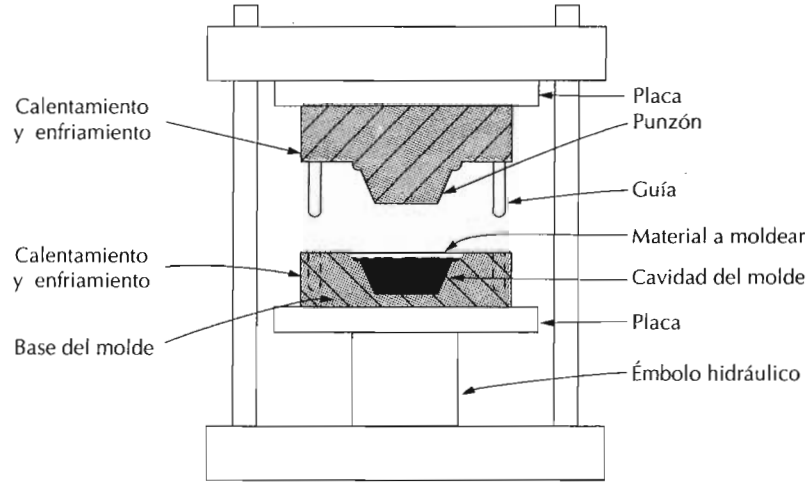


Figura 16.15 Esquema de un aparato de moldeo por compresión. (De F. W. Billmayer.)

reciclables, ya que no funden. Son más inertes químicamente que los termoplásticos y se utilizan a temperaturas de trabajo más elevadas que los termoplásticos.

El **moldeo** es el procedimiento más común para conformar los polímeros plásticos. Las técnicas de moldeo son: por compresión, por transferencia, por soplado, por inyección y por extrusión. En cada una de estas técnicas, el plástico finamente granulado se fuerza, mediante temperatura y presión, a fluir dentro del molde, a llenarlo y a adoptar su forma.

Moldeo por compresión y por transferencia. En el moldeo por compresión, una cantidad adecuada de mezcla de polímeros y aditivos se coloca entre las piezas superior e inferior del molde, como indica la Figura 16.15. Ambas piezas del molde se calientan pero sólo una se desplaza. El molde se cierra y el calor y la presión aplicados hacen que el material plástico se convierta en viscoso y adquiera la forma del molde. Antes del moldeo, la materia prima se puede mezclar y prensar en frío en forma de un disco denominado preforma. El precalentamiento de la preforma reduce el tiempo y la presión del moldeo, alarga la vida de los moldes y produce acabados más uniformes en las piezas. Esta técnica de moldeo se utiliza para conformar polímeros tanto termoplásticos como termoestables; sin embargo, el moldeo de termoplásticos necesita más tiempo y es más caro.

Una variación del moldeo por compresión es el moldeo por transferencia. Los componentes sólidos se funden en una cámara de transferencia calentada. Después el polímero fundido se inyecta dentro del molde y, al aplicar presión, éste se distribuye uniformemente sobre toda la superficie. Este procedimiento se utiliza para conformar polímeros termoestables y para obtener piezas de geometría compleja.

Moldeo por inyección. El moldeo por inyección de los polímeros, análogo al moldeo en coquilla de los metales, es una técnica muy utilizada para conformar material termoplástico. La Figura 16.16 muestra una sección esquemática del aparato. Una cantidad adecuada de material granulado pasa desde la tolva de alimentación al cilindro por el movimiento del émbolo. Esta car-

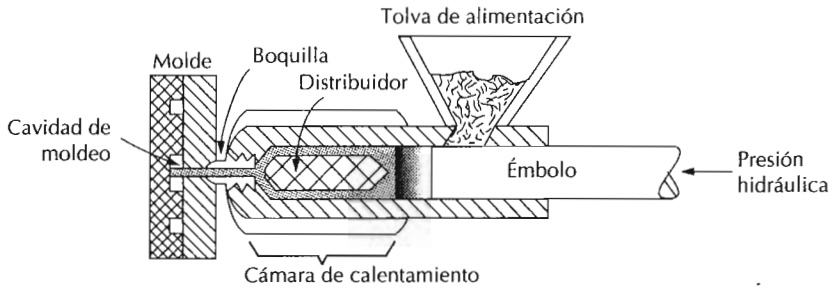


Figura 16.16 Esquema de un aparato de moldeo por inyección.

ga se arrastra hacia el interior de una cámara de calentamiento en la cual el material termoplástico funde dando un líquido viscoso. A continuación el plástico fundido se impulsa mediante el movimiento del émbolo a través de la boquilla para que entre en la cavidad del molde; se mantiene la presión hasta que la masa ha solidificado. Finalmente se abre el molde, se retira la pieza, se cierra el molde y se vuelve a repetir el ciclo completo. Probablemente la característica más sobresaliente de esta técnica es la velocidad de producción. Para los termoplásticos, la solidificación de la masa inyectada es casi inmediata y por consiguiente los periodos de este proceso son cortos (ordinariamente del orden de 10 a 30 s). Los polímeros termoestables también se pueden moldear por inyección; el curado se realiza mientras se mantiene el material bajo presión en el molde caliente y por este motivo la duración de los ciclos es mayor que en el caso de los termoplásticos.

Extrusión. El proceso de extrusión es simplemente el moldeo por inyección de un termoplástico viscoso mediante una matriz abierta, similar a la extrusión de los metales (Figura 12.2*c*). El tornillo mecánico impulsa a través de la cámara el material granulado que es sucesivamente compactado, fundido y transformado en una carga continua de fluido viscoso. La extrusión tiene lugar al forzar la masa fundida a través del orificio de la matriz. La solidificación del material extruido ocurre por enfriamiento mediante chorro de aire o agua justo antes de colocarlo encima del transportador. Esta técnica es especialmente indicada para conformar perfiles con sección transversal constante, como por ejemplo varillas, tubos, barras, láminas y filamentos.

Moldeo por soplado. El moldeo por soplado para la conformación de recipientes plásticos es similar al de botellas de vidrio, representado en la Figura 14.5. Primero se extruye una preforma, que es un trozo del polímero en forma de tubo. Mientras aún está en estado semifundido, la preforma se coloca dentro de las dos piezas del molde que tiene la forma deseada. Se cierra el molde y se inyecta aire o vapor a presión dentro de la preforma para que las paredes de ésta adquieran la forma del contorno del molde. La temperatura y la viscosidad de la preforma se deben controlar cuidadosamente.

Colada. Los materiales poliméricos, al igual que los metales y las cerámicas, pueden conformarse por colada. Esto sucede cuando un material plástico fundido se coloca dentro de un molde y se deja solidificar. Tanto los materiales termoplásticos como los termoestables se pueden colar; sin embargo, el endurecimiento de los termoestables es el resultado del proceso de curado o de polimerización, que se realiza a temperaturas elevadas.

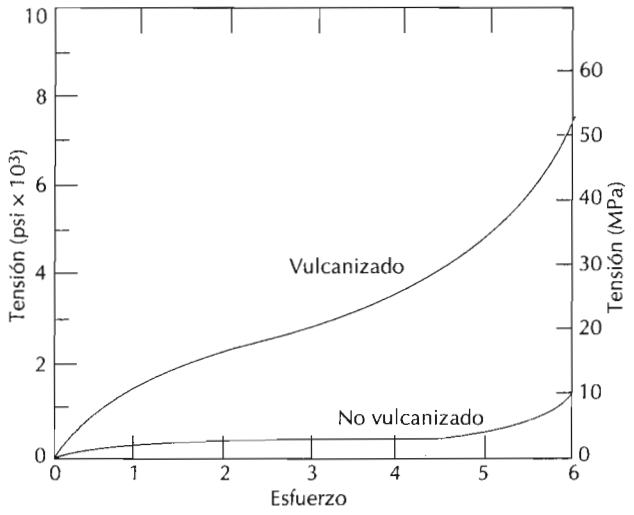


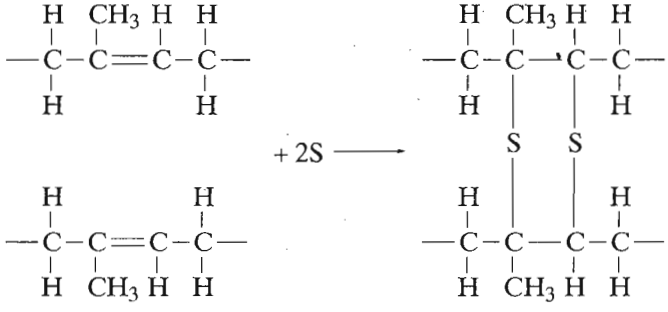
Figura 16.17 Curvas esfuerzo-deformación hasta un 600% de elongación para caucho natural vulcanizado y no vulcanizado.

16.14 ELASTÓMEROS

Las características y los mecanismos de deformación de los elastómeros ya se trataron en la Sección 16.7. Ahora nos centraremos en los tipos de elastómeros y en los procesos de conformación.

16.14.1 Vulcanización

Un requisito característico del comportamiento elastomérico es que la estructura molecular sea ligeramente entrecruzada. El proceso de entrecruzamiento en los elastómeros se denomina **vulcanización**, que se consigue mediante una reacción química no reversible que generalmente se lleva a cabo a elevada temperatura. En la mayoría de las reacciones de vulcanización, se añaden compuestos de azufre al elastómero en caliente. Los átomos de azufre unen cadenas vecinas formando enlaces entrecruzados. El entrecruzamiento mediante puentes de azufre tiene lugar en el poliisopreno de acuerdo con la siguiente reacción:



(16.8)

El caucho sin vulcanizar es blando y pegajoso y tiene poca resistencia a la abrasión. Mediante la vulcanización aumentan el módulo de elasticidad, la resistencia a la tracción y la resistencia a la degradación por oxidación. La magnitud del módulo de elasticidad es directamente proporcional a la den-

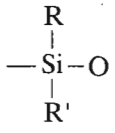
sidad de enlaces entrecruzados. Las gráficas esfuerzo-deformación para el caucho natural vulcanizado y sin vulcanizar se muestran en la Figura 16.17. Para producir un caucho capaz de experimentar grandes deformaciones sin que se rompan los enlaces primarios de la cadena, debe haber relativamente pocos enlaces entrecruzados y estar muy separados. Los cauchos útiles resultan de mezclar 1 a 5 partes (en peso) de azufre y 100 partes de caucho. Aumentando el contenido en azufre se endurece el caucho y se reduce su elasticidad. Como el material elastomérico tiene enlaces entrecruzados, es un material termoestable por naturaleza.

16.14.2 Tipos de elastómeros

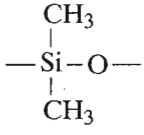
En la Tabla 16.4 se dan las propiedades y aplicaciones de los elastómeros más comunes. Estas propiedades típicas dependen del grado de vulcanización y del reforzamiento utilizado. El caucho natural se utiliza en gran escala porque tiene una buena combinación de propiedades. Sin embargo, el elastómero sintético más importamte es el SBR, utilizado en neumáticos de coches, reforzado con negro de humo. El NBR es otro elastómero sintético común, que tiene alta resistencia a la degradación y al hinchamiento.

Para la mayoría de las aplicaciones (p.ej. neumáticos de automóvil) las propiedades mecánicas incluso del caucho vulcanizado, no son satisfactorias en términos de la resistencia a la tracción, abrasión, resistencia a la torsión y dureza. Estas propiedades se pueden modificar mediante aditivos tales como el negro de humo (Sección 17.2). Además, las técnicas actualmente utilizadas para la conformación de componentes de caucho son esencialmente las mismas que las discutidas anteriormente para los plásticos: moldeo por compresión, extrusión y otras.

Finalmente, se mencionan las siliconas como elastómeros. En este material, la cadena de átomos de carbono se ha sustituido por una cadena de átomos alternados de silicio y de oxígeno:



donde R y R' representan átomos tales como el hidrógeno o grupos de átomos tales como CH_3. Por ejemplo, el polidimetilsiloxano tiene la siguiente unidad monomérica:



Como todos los elastómeros, estos materiales tienen enlaces entrecruzados.

Los elastómeros de silicona poseen un alto grado de flexibilidad a baja temperatura (hasta –90°C) y son estables a temperaturas de 250°C. Además, son resistentes a la degradación ambiental y a los aceites lubricantes. Otra característica atractiva de los elastómeros de silicona es que vulcanizan a temperatura ambiente (caucho RTV).

Tabla 16.4 Características y aplicaciones típicas de cinco elastómeros.

Tipo de material	*Marcas registradas*	*Elongación (%)*	*Intervalo útil de temperaturas [°C (°F)]*	*Características de las principales aplicaciones*	*Aplicaciones típicas*
Poliisopreno natural	Natural Rubber (NR)	500-700	–55 hasta 120 (–65 hasta 250)	Excelentes propiedades físicas; buena resistencia al corte, a la excavación y a la abrasión; baja resistencia al calor, al ozono y al aceite; buenas propiedades eléctricas	Neumáticos para coches y tubos; tacones y suelas de zapatos; juntas
Estireno-butadieno (copolímero)	GRS, Buna S (SBR)	450-500	–60 hasta 120 (–75 hasta 250)	Buenas propiedades físicas; excelente resistencia a la abrasión; poco resistente a la degradación ambiental, al aceite o al ozono; buenas propiedades eléctricas pero no excepcionales	Como el caucho natural
Acrilonitrilo-butadieno (copolímero)	Buna A, Nitrile (NBR)	400-600	–50 hasta 150 (–60 hasta 300)	Excelente resistencia a los aceites minerales, vegetales y animales; malas propiedades a baja temperatura; propiedades eléctricas no excepcionales	Mangueras para aceite, gasolina y reactivos químicos líquidos; juntas herméticas y aros tóricos; tacones y suelas; juntas
Cloropreno	Neoprene (CR)	100-800	–50 hasta 105 (–60 hasta 225)	Excelente resistencia al ozono, al calor y a la degradación ambiental; buena resistencia al aceite; excelente resistencia a la llama; en aplicaciones eléctricas es preferible el caucho natural	Alambres y cables; recubrimientos internos de tanques para productos químicos; correas, mangueras, juntas y juntas herméticas
Polisiloxano	Silicone (SIL)	600	–90 hasta 250 (–130 hasta 480)	Excelente resistencia a temperaturas altas y bajas; poca resistencia mecánica; excelentes propiedades eléctricas	Aislantes para alta y baja temperatura; juntas herméticas, diafragmas; tubos para usos alimentarios y médicos

Fuente: Adaptado de C. A. Harper (editor), *Handbook of Plastics and Elastomers.* Copyright 1975 McGraw-Hill Inc. Reproducida con autorización.

16.15 FIBRAS

16.15.1 Características y aplicaciones

Los **polímeros fibrosos** son capaces de experimentar trefilado dando largos hilos con una relación longitud-diámetro de 100:1. La mayoría de los polímeros fibrosos se utilizan en la industria textil para tricotar géneros de punto o tejer telas. El polímero fibroso debe reunir una serie de propiedades físicas y químicas para utilizarlo en la industria textil. En servicio, las fibras están sujetas a gran número de deformaciones mecánicas: tracción torsión, cizalla-

dura y abrasión. Por consiguiente, deben tener elevada resistencia a la tracción (a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas), un alto módulo de elasticidad y resistencia a la abrasión. Estas propiedades están regidas por la composición química de la cadena del polímero y por el proceso de trefilado.

El peso molecular de los materiales fibrosos debe ser relativamente elevado. Además, teniendo en cuenta que la resistencia a la tracción aumenta con el grado de cristalinidad, la estructura y la configuración de las cadenas deben permitir la producción de polímeros altamente cristalinos; esto significa que se necesitan cadenas lineales y no ramificadas, simétricas y con unidades monoméricas repitiéndose regularmente.

La facilidad del lavado y el mantenimiento de los géneros dependen fundamentalmente de las propiedades térmicas de los polímeros fibrosos, principalmente de las temperaturas de fusión y de transición vítrea. Además, las fibras deben presentar estabilidad química frente a la mayoría de los ambientes, incluyendo ácidos, bases, lejías, disolventes de lavado en seco y luz solar. Deben ser relativamente no inflamables y secarse fácilmente.

16.15.2 Técnicas de conformación

El **hilado** es el proceso de conversión del material polimérico en bruto en fibras. La mayoría de las fibras proceden del hilado a partir de una masa fundida. El material a hilar primero se calienta hasta que forma un líquido relativamente viscoso. A continuación se bombea a través de una placa llamada hilera, que contiene gran número de pequeños orificios. El material fundido que pasa a través de los orificios forma fibras simples y solidifican casi inmediatamente en contacto con el aire.

La cristalinidad de una fibra hilada depende de la velocidad de enfriamiento durante el hilado. La resistencia mecánica de las fibras mejora mediante el tratamiento de acabado denominado **trefilado**. El trefilado es simplemente el alargamiento mecánico de la fibra en la dirección del eje. Durante este proceso las cadenas moleculares se orientan en la dirección del trefilado (Sección 16.3), de modo que se mejoran la resistencia a la tracción, el módulo de elassticidad y la tenacidad. Aunque la resistencia mecánica de una fibra trefilada aumenta en la dirección axial, también es verdad que esta resistencia disminuye en la dirección transversal o radial. Sin embargo, esta diferencia de resistencias no es crítica, ya que las fibras normalmente están tensionadas a lo largo del eje. La sección transversal de las fibras trefiladas es casi circular y las propiedades son uniformes a través de la sección.

16.16 OTRAS APLICACIONES

16.16.1 Recubrimientos

Los recubrimientos se aplican a la superficie de los materiales para que desempeñen una o más de las siguientes funciones: (1) proteger el material del ambiente que produce reacciones de corrosión o de degradación; (2) mejorar la apariencia y (3) proporcionar aislamiento eléctrico. Muchos de los componentes de los materiales de recubrimiento son polímeros, la mayoría de origen orgánico. Estos recubrimientos orgánicos se clasifican como pinturas, barnices, esmaltes, lacas y goma-laca.

16.16.2 Adhesivos

Un **adhesivo** es una substancia utilizada para unir las superficies de dos materiales sólidos y producir una unión con una elevada resistencia a la cizalladura. Las fuerzas enlazantes entre el adhesivo y las superficies adheridas son de naturaleza electrolítica, similares a las fuerzas de los enlaces secundarios entre las cadenas moleculares de los polímeros termoplásticos. Incluso si la resistencia del adhesivo es mucho menor que la de los materiales adheridos, se puede producir uniones de gran resistencia si la capa del adhesivo es delgada y continua. Al generarse una buena unión puede romperse antes el material adherido que el adhesivo.

Sirven como adhesivos los materiales poliméricos clasificados como termoplásticos, las resinas termoestables, los compuestos elastoméricos y los adhesivos naturales (cola animal, caseína, almidón y colofonia). Los polímeros adhesivos se utilizan para unir gran variedad de combinaciones de materiales: metal-metal, metal-plástico, metal-cerámica, etc. El primer inconveniente es la temperatura de trabajo. Los polímeros orgánicos mantienen su integridad mecánica sólo a temperaturas relativamente bajas y su resistencia decrece rápidamente al aumentar la temperatura.

16.16.3 Películas

Desde hace relativamente poco tiempo, los materiales poliméricos han encontrado gran variedad de aplicaciones en forma de *películas* delgadas. Se fabrican películas con espesores entre 0,025 y 0,125 nm y se utilizan como bolsas para empaquetar productos alimentarios y otras mercancías, como productos textiles y un sinnúmero de otras aplicaciones. La baja densidad, el alto grado de flexibilidad, las elevadas resistencias a la tracción y a la torsión, la resistencia al ataque por la humedad y por otros reactivos químicos y la baja permeabilidad a algunos gases, especialmente al vapor de agua, son las características más importantes del material producido y utilizado como películas. Algunos de los polímeros que reúnen estas condiciones y se conforman como películas son el polietileno, celofán y acetato de celulosa.

Existen varios procesos de conformación. Muchas películas se conforman extrusionando el material polimérico a través de una matriz que tiene una delgada hendidura. A continuación suele laminarse para reducir el espesor y aumentar la resistencia. Un proceso alternativo es extruir un tubo continuo a través de una matriz anular; luego, manteniendo un preciso control de la presión gaseosa dentro del tubo, el espesor de las paredes puede reducirse continuamente para producir un cilindro con paredes muy delgadas, que se puede cortar longitudinalmente y aplanar. Algunas de las películas más modernas se han producido por coextrusión; esto es, se extrusionan simultáneamente varios tipos de polímeros para obtener multicapas.

16.16.4 Espumas

Los materiales plásticos muy porosos se producen en un proceso denominado espumación. Los materiales termoplásticos y termoestables se pueden expandir introduciendo en el baño un agente que se descompone a elevada temperatura generando gas. Las burbujas de gas se almacenan en la masa fluida y permanecen como poros al enfriar; la masa fluida se convierte en una estructura esponjosa. El mismo efecto se produce al hacer burbujear un

gas inerte en el material mientras está fundido. Los polímeros más corrientemente expandidos son: polimetano, caucho, poliestireno y cloruro de polivinilo. Las espumas se utilizan como cojines en automóviles y muebles, en el embalaje y en el aislamiento térmico.

RESUMEN

Desde el punto de vista del comportamiento esfuerzo-deformación los polímeros se clasifican en tres categorías: frágil, plástico y muy elástico. Estos materiales no son tan resistentes y tan duros como los metales y sus propiedades mecánicas son sensibles a los cambios de temperatura.

Se ha descrito el mecanismo de la deformación plástica de los polímeros semicristalinos con estructura esferulítica. Se cree que la deformación por tracción ocurre en varias etapas a medida que tanto las cadenas de unión amorfas como los segmentos de bloques cristalinos (que son los segmentos en que se separan las laminillas de cadenas plegadas) se orientan en la dirección del esfuerzo. La resistencia de estos materiales puede aumentarse generando enlaces cruzados inducidos por radiación y también incrementando la cristalinidad y el peso molecular medio.

Las temperaturas de fusión y de transición vítrea son importantes parámetros relativos al intervalo de temperaturas de utilización y de conformación de un determinado polímero. Las magnitudes de T_m y de T_g dependen de la capacidad de las moléculas para resistir los movimientos de las cadenas que se producen cuando las vibraciones atómicas se coordinan al incrementarse la temperatura. Los mismos factores moleculares que afectan a la resistencia mecánica y a la dureza influyen en las temperaturas de fusión y de transición vítrea.

En cuanto al comportamiento mecánico a elevada temperatura, los polímeros se clasifican como termoplásticos o termoestables. Los primeros se ablandan al calentar y se endurecen al enfriar: el ciclo es reversible y repetible. Por el contrario, los termoestables, una vez endurecidos, no se ablandan al calentarlos otra vez.

Algunos materiales poliméricos muestran comportamiento mecánico viscoelástico, intermedio entre el totalmente elástico y el totalmente viscoso. Se caracteriza por el módulo de relajación, un módulo de elasticidad que depende del tiempo. La magnitud del módulo de relajación es función de la temperatura; esta dependencia de la temperatura es crítica para el intervalo de temperatura de utilización de los elastómeros.

Los materiales elastoméricos, que son amorfos y ligeramente entrecruzados, experimentan grandes deformaciones elásticas. Las deformaciones corresponden al desenrollamiento y desplegamiento de las cadenas en respuesta a un esfuerzo aplicado. El entrecruzamiento se origina normalmente durante la vulcanización. La mayoría de los elastómeros son copolímeros, mientras los elastómeros de silicona son realmente materiales inorgánicos.

La resistencia a la rotura de los materiales poliméricos es baja comparada con las de los metales y de las cerámicas. Son posibles las fracturas dúctiles y frágiles y algunos materiales termoplásticos experimentan una transición dúctil-frágil con una disminución de la temperatura, con un incre-

DEPTO. DE BIBLIOTECAS
BIBLIOTECA MINAS

mento de la velocidad de deformación y/o con una alteración del espesor o de la geometría de la muestra. En algunos termoplásticos vítreos, el proceso de formación de grietas puede estar precedido de la microfisuración.

La síntesis de polímeros de grandes pesos moleculares se consigue por polimerización, que es de dos tipos: adición y condensación. Las diferentes propiedades de los polímeros se pueden modificar utilizando aditivos; es decir, reforzantes, plastificantes, estabilizantes, colorantes e ignífugos.

Los materiales plásticos son, quizá, los polímeros más utilizados. Generalmente la conformación se consigue por deformación plástica a elevada temperatura, utilizando al menos una de las diferentes técnicas de moldeo. También se pueden conformar por colada.

Muchos materiales poliméricos se pueden hilar en fibras, que son utilizadas principalmente en la industria textil. Las características mecánicas, térmicas y químicas de estos materiales son muy importantes. Algunas fibras se hilan a partir de una masa viscosa fundida, a continuación se alargan plásticamente mediante el trefilado, que aumenta la resistencia mecánica.

Otras aplicaciones de los polímeros son recubrimientos, adhesivos, películas y espumas.

TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES

Adhesivo
Colorante
Elastómero
Espuma
Estabilizante
Fibra
Hilado
Ignífugo
Módulo de relajación
Moldeo
Plástico
Plastificante
Polimerización por adición
Polimerización por condensación
Polímero termoestable
Polímero termoplástico
Relleno
Temperatura de transición vítrea
Trefilado
Viscoelasticidad
Vulcanización

BIBLIOGRAFÍA

BILLMEYER, F. W., JR., *Textbook of Polymer Science*, 3rd edition, Wiley-Interscience, New York, 1984.

Engineered Materials Handbook, Vol. 2, *Engineering Plastics*, ASM International, Metals Park, OH, 1988.

HARPER, C. A. (Editor), *Handbook of Plastics, Elastomers and Composites*, 2nd editon, McGraw-Hill Book Company, New York, 1992.

MCCLINTOCK, F. A. y A. S. ARGON, *Mechanical Behavior of Materials*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA, 1966.

MEARES, P., *Polymers: Structure and Bulk Properties,* D. Van Nostrand Company, Ltd., London, 1965.

MONCRIEFF, R. W., *Man-Made Fibres,* Newnes-Butterworths, London, 1975.

MOORE, G. R. y D. E. KLINE, *Properties and Processing of Polymers for Engineers*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1984.

NIELSEN, L. E., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1974.

ROSEN, S. L., *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1993.

TOBOLSKY, A. V., *Properties and Structures of Polymers*, John Wiley & Sons, New York, 1960. Tratamiento avanzado.

WILLIAMS, D. J., *Polymer Science and Engineering*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1971.

PROBLEMAS Y CUESTIONES

16.1 A partir de los datos esfuerzo-deformación del poli(metacrilato de metilo) que se dan en la Figura 16.2, determine el módulo de elasticidad y la resistencia a la tracción a temperatura ambiente (20°C) y compare este valor con el de la Tabla 16.1.

16.2 Explique el mecanismo de la deformación **(a)** plástica de los polímeros semicristalinos y **(b)** elástica de los elastómeros.

16.3 Explique brevemente de qué modo influyen en la resistencia mecánica de un polímero semicristalino los siguientes parámetros: **(a)** peso molecular; **(b)** grado de cristalinidad y **(c)** extensión del entrecruzamiento.

16.4 Las temperaturas de ebullición del butano y del isobutano son –0,5 y –12,3°C, respectivamente. Explique brevemente este comportamiento en función de sus estructuras moleculares, presentadas en la Sección 15.2.

16.5 Decida cuál de los siguientes pares de polímeros tiene mayor resistencia mecánica y diga por qué:

(a) Polietileno altamente entrecruzado; formaldehído reticulado.

(b) Cloruro de polivinilo altamente entrecruzado; cloruro de polivinilo ramificado.

(c) PTFE 95% cristalino, lineal y con un peso molecular medio numérico de 650 000 g/mol; PTFE 80% cristalino, lineal y con un peso molecular medio numérico de 500 000 g/mol.

(d) Polipropileno atáctico con un peso molecular medio másico de 750 000 g/mol; polipropileno isotáctico con un peso molecular medio másico de 750 000 g/mol.

(e) Copolímero butadieno-estireno alternado; copolímero butadieno-estireno injertado.

...AL DE COLOMBIA
DEPTO. DE BIBLIOTECAS

16.6 Diga si cabe esperar que la resistencia a la tracción del policlorotrifluoretileno sea mayor, igual o menor que la de una muestra de politetrafluoretileno con el mismo peso molecular y con el mismo grado de cristalinidad. ¿Por qué?

16.7 Haga un digrama esfuerzo-deformación y trace esquemáticamente las curvas correspondientes a los siguientes pares de polímeros. (Haga un diagrama para cada par de polímeros.)

(a) Poliisopreno con un peso molecular medio numérico de 100 000 g/mol y 10% de enlaces cruzados; poliisopreno con un peso molecular medio numérico de 100 000 g/mol y un 20% de enlaces cruzados.

(b) Polipropileno sindiotáctico con un peso molecular medio másico de 100 000 g/mol; polipropileno atáctico con un peso molecular medio másico de 75 000 g/mol.

(c) Polietileno ramificado con un peso molecular medio numérico de 90 000 g/mol; polietileno altamente entrecruzado con un peso molecular medio numérico de 90 000 g/mol.

16.8 Al citar la ductibilidad de los polímeros semicristalinos en porcentaje de elongación, no es necesario especificar la longitud de la muestra, como en el caso de los metales. ¿Por qué?

16.9 (a) Describa, desde el punto de vista molecular, el fenómeno de fusión de los polímeros cristalinos.

(b) Explique brevemente por qué, para pesos moleculares relativamente bajos, la temperatura de fusión de un polímero aumenta al incrementarse el peso molecular.

(c) Describa, desde el punto de vista molecular, el fenómeno de la temperatura de transición vítrea de los polímeros amorfos.

16.10 (a) Compare las temperaturas de transición vítrea del polietileno (baja densidad), polipropileno y poliestireno (Tabla 16.2). (b) Explique estos valores relativos en función de la estructura y de la química moleculares.

16.11 Haga un diagrama volumen específico frente a la temperatura y trace esquemáticamente las curvas correspondientes a los siguientes pares de polímeros. (Haga un diagrama para cada par de polímeros).

(a) Polietileno lineal con un peso molecular medio másico de 75 000 g/mol; polietileno ramificado con un peso molecular medio másico de 50 000 g/mol.

(b) Cloruro de polivinilo esferulítico con 50% de cristalinidad y grado de polimerización 5000; polipropileno esferulítico con 50% de cristalinidad y grado de polimerización 10 000.

(c) Poliestireno totalmente amorfo con un grado de polimerización de 7000; polipropileno totalmente amorfo con un grado de polimerización de 7000.

16.12 Decida cuál de los siguientes pares de polímeros tiene mayor temperatura de fusión y diga por qué.

(a) Polietileno ramificado con un peso atómico medio numérico de 850 000 g/mol; polietileno lineal con un peso atómico medio numérico de 850 000 g/mol.

(b) Politetrafluoretileno con una densidad de 2,14 g/cm^3 y un peso molecular medio másico de 600 000 g/mol; PTFE con una densidad de 2,20 g/cm^3 y un peso molecular medio másico de 600 000 g/mol.

(c) Cloruro de polivinilo lineal y sindiotáctico con un peso molecular medio numérico de 500 000 g/mol; polietileno lineal con un peso molecular medio numérico de 225 000 g/mol.

(d) Polipropileno lineal y sindiotáctico con un peso molecular medio másico de 750 000 g/mol; polipropileno lineal y atáctico con un peso molecular medio másico de 500 000 g/mol.

16.13 Represente esquemáticamente la dependencia del módulo de elasticidad de un polímero amorfo con la temperatura de transición vítrea. Suponga que el peso molecular se mantiene constante.

16.14 Escoja, de entre los siguientes polímeros, los más adecuados para fabricar vasos para contener café caliente: polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliéster PET y policarbonato. ¿Por qué?

16.15 De los polímeros citados en la Tabla 16.2, ¿cuáles son los más apropiados para utilizarse como cubitera? ¿Por qué?

16.16 Compare los polímeros termoplásticos y termoestables (a) en función de las características mecánicas cuando se someten a calentamiento (b) en función de las posibles estructuras moleculares.

16.17 Algunos polímeros pueden comportarse como termoplásticos o termoestables. Explíquelo.

16.18 (a) ¿Es posible triturar y reutilizar el fenol-formaldehído? ¿Por qué sí o por qué no? (b) ¿Es posible triturar y reutilizar el polipropileno? ¿Por qué sí o por qué no?

16.19 Describa brevemente el fenómeno de la viscoelasticidad.

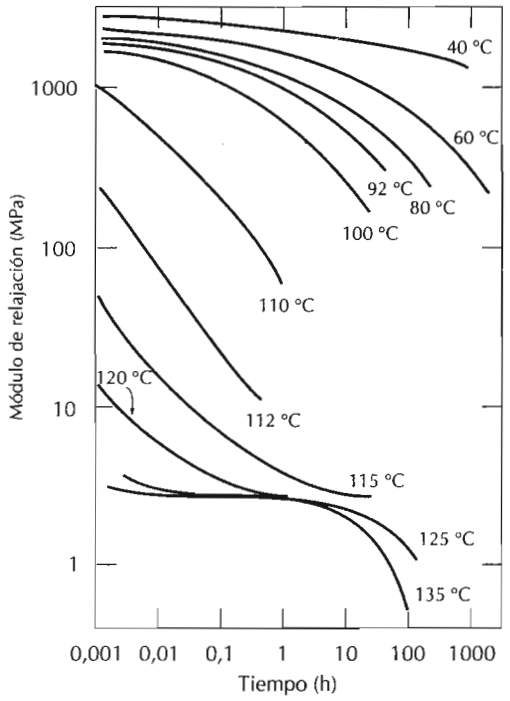


Figura 16.18 Logaritmo del módulo de relajación frente al logaritmo del tiempo para el poli(metacrilato de metilo) entre 40 y 135 °C. (De J. R. McLoughlin y A. V. Tobolsky, *J. Colloid Sci*, **7**, 555, 1952. Reproducida con autorización.)

16.20 Cuando algunos polímeros viscoelásticos se someten al ensayo del esfuerzo de relajación, el esfuerzo aplicado disminuye con el tiempo según:

$$\sigma(t) = \sigma(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{16.9}$$

donde $\sigma(t)$ y $\sigma(0)$ representan el esfuerzo que depende del tiempo y el esfuerzo inicial (tiempo = 0), respectivamente, y t y τ denotan el tiempo transcurrido y el tiempo de relajación. τ es una constante característica del material, independiente del tiempo. Una muestra de algún polímero viscoelástico cuyo esfuerzo de relajación cumple la Ecuación 16.9 se tensionó súbitamente hasta una deformación de 0,6; se midió en función del tiempo el esfuerzo necesario para mantener constante la deformación. Determine E_r (10) para este material si el nivel de esfuerzo inicial era de 2,76 MPa y disminuyó a 1,72 MP después de 60 s.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
DEPTO. DE BIBLIOTECAS
BIBLIOTECA MINAS

16.21 En la Figura 16.18 se ha representado para el PMMA el logaritmo de $E_r(t)$ frente al tiempo a varias temperaturas. Represente gráficamente el log $E_r(10)$ frente a la temperatura y deduzca T_g.

16.22 En un mismo diagrama represente esquemáticamente las gráficas $E_r(10)$ -temperatura para dos materiales elastoméricos: uno con un grado de entrecruzamiento mucho mayor que el otro.

16.23 Basándose en las curvas de la Figura 16.8, represente las gráficas deformación-tiempo para los siguientes tipos de poliestireno a la temperatura indicada:

(a) Cristalino a 70°C
(b) Amorfo a 180°C
(c) Entrecruzado a 180°C
(d) Amorfo a 100°C

16.24 **(a)** Compare los procedimientos para llevar a cabo los ensayos de esfuerzo de relajación y de fluencia viscoelástica. **(b)** Cite el parámetro más interesante y su determinación en cada uno de estos ensayos.

16.25 Haga dos diagramas del logaritmo del módulo de relajación frente a la temperatura para un polímero amorfo (curva *C* de la Figura 16.11).

(a) En uno de estos diagramas muestre cómo varía el comportamiento al aumentar el peso molecular.

(b) En el otro diagrama indique cómo varía el comportamiento al incrementar el entrecruzamiento.

16.26 Cite cinco factores que favorecen la rotura frágil de los polímeros termoplásticos.

16.27 **(a)** Compare los límites de fatiga del PMMA (Figura 16.14) y del acero aleado cuyos datos de fatiga se dan en el Problema 8.32. **(b)** Compare las resistencias a la fatiga a 10^6 ciclos del nilón 6 (Figura 16.14) y del aluminio 2014-T6 (Figura 8.38).

16.28 Cite las principales diferencias entre las técnicas de polimerización por adición y por condensación.

16.29 Razone si el peso molecular de un polímero sintetizado mediante polimerización por adición es relativamente alto, medio o bajo en las siguientes condiciones:

(a) Iniciación rápida, propagación lenta y terminación rápida.

(b) Iniciación lenta, propagación rápida y terminación lenta.

(c) Iniciación rápida, propagación rápida y terminación lenta.

(d) Iniciación lenta, propagación lenta y terminación rápida.

16.30 **(a)** ¿Qué cantidad de etilenglicol se debe añadir a 20,0 kg de ácido adípico para generar una cadena lineal de poliéster según la Ecuación 16.7? **(b)** ¿Cuál es la masa del poliéster resultante?

16.31 El nilón 66 se puede producir mediante la polimerización por condensación en la que la hexametileno diamida[NH_2-$(CH_2)_6$-NH_2] y el ácido adípico reaccionan entre sí y forman agua como subproducto. Escriba esta reacción de la misma manera que la Ecuación 16.7.

16.32 Se quiere producir nilón 66 por polimerización mediante condensación de la hexametileno diamida y ácido adípico, como se describe en el Problema 16.31. ¿Qué cantidades de reactivos se necesitan para producir 20 kg de nilón 66 completamente lineal?

16.33 **(a)** ¿Por qué debe ser relativamente baja la presión de vapor de un plastificante? **(b)** La adición de un plastificante a un polímero, ¿cómo afecta a la cristalinidad? ¿Por qué? **(c)** ¿Es posible plastificar un polímero entrecruzado? ¿Por qué sí o por qué no? **(d)** La adición de un plastificante a un polímero, ¿cómo afecta a la resistencia a la tracción? ¿Por qué?

16.34 ¿Cuál es la diferencia entre un tinte y un pigmento?

16.35 Cite cuatro factores que determinan la técnica utilizada para la conformación de un material polimérico.

16.36 Explique por qué el moldeo de un termoplástico es más lento que el moldeo de un termoestable.

16.37 ¿Cuáles son las diferencias entre las técnicas del moldeo por compresión, moldeo por inyección y moldeo por transferencia para conformar materiales plásticos?

16.38 Diez kilogramos de policloropreno se vulcanizan con 0,72 kg de azufre. ¿Qué fracción de los posibles sitios de entrecruzamiento se enlazan al azufre, suponiendo que en cada enlace sólo participa un átomo de azufre?

16.39 Calcule el porcentaje en peso de azufre que debe añadirse para entrecruzar completamente en un copolímero alternado estireno-butadieno.

16.40 La vulcanización del poliisopreno se realiza con átomos de azufre según la Ecuación 16.8. Si el 19% en peso del azufre se combina con el isopreno ¿cuántos entrecruzamientos habrá por unidad monomérica?

16.41 **(a)** Para la vulcanización del poliisopreno, ¿cuánto azufre se debe combinar (% en peso) para asegurar que el 10% de los sitios posibles se entrecrucen? **(b)** ¿Es posible que existan más átomos de azufre combinado que sitios de entrecruzamiento para el poliisopreno? Explíquelo.

16.42 Cuando se necesita que una pieza de caucho en su forma final esté vulcanizada, ¿se realiza la vulcanización antes o después de la operación de conformado? ¿Por qué?

16.43 Cite las dos características moleculares esenciales de los elastómeros.

16.44 De los siguientes polímeros, ¿cuáles son elastómeros y cuáles son termoestables a temperatura ambiente? Justifíquelo.

(a) Polietileno lineal y policristalino.

(b) Fenol-formaldehído con estructura molecular reticulada.

(c) Poliisopreno altamente entrecruzado con una temperatura de transición vítrea de 50°C.

(d) Poliisopreno ligeramente entrecruzado con una temperatura de transición vítrea de –60°C.

(e) Cloruro de polivinilo lineal y parcialmente amorfo.

16.45 En términos de la estructura molecular, explique por qué el fenol-formaldehído (Baquelita) no es un elastómero.

16.46 Demuestre, de modo similar a la Ecuación 16.8, la vulcanización de un caucho de butadieno.

16.47 Durante los meses de invierno, la temperatura en algunas zonas de Alaska puede llegar a –55°C. ¿Qué elastómero es más adecuado utilizar como neumático de coches en estas condiciones: isopreno natural, estireno-butadieno, acrilonitrilo-butadieno, cloropreno y polisiloxano? ¿Por qué?

16.48 Explique brevemente la diferencia, a nivel de química molecular, entre los polímeros de silicona y otros materiales poliméricos.

16.49 Se pueden obtener polímeros de silicona que permanecen en estado líquido a temperatura ambiente. Cite las diferencias existentes entre la estructura molecular de este tipo de polímero y la de los elastómeros de silicona.

16.50 ¿Por qué muchos materiales fibrosos se hilan en estado fundido y luego se trefilan como termoplásticos? Cite dos motivos.

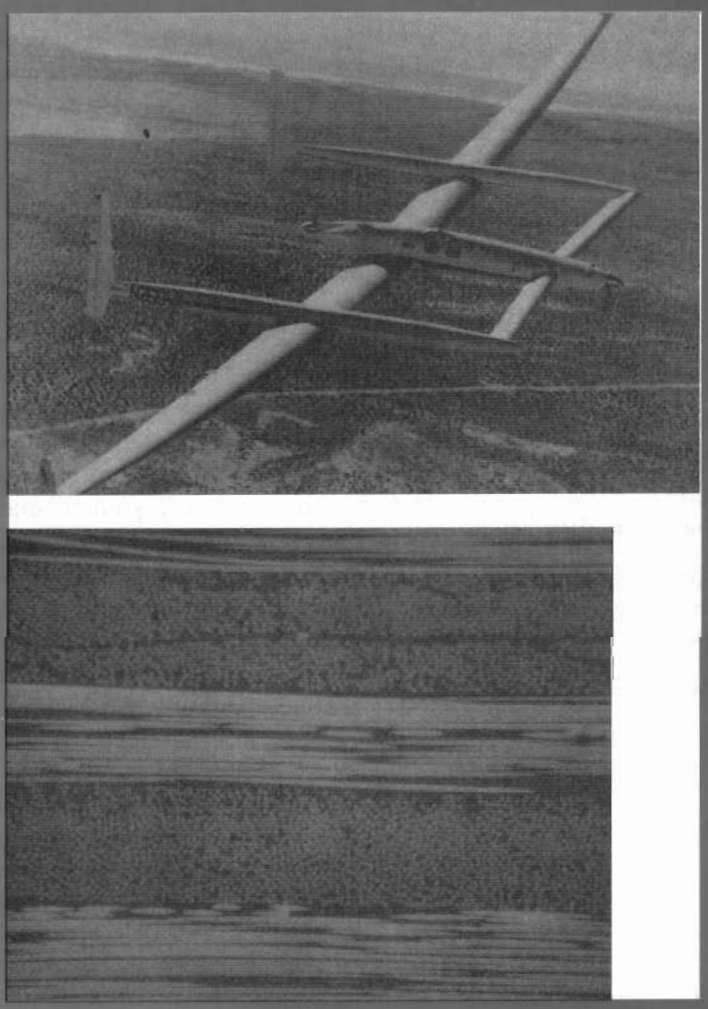
16.51 Cite dos características importantes de los polímeros que se utilizan para fabricar fibras.

16.52 Cite cinco características importantes de los polímeros que se utilizan para fabricar películas delgadas.

16.53 ¿Cuál de las dos siguientes películas delgadas de polietileno tiene mejores características mecánicas: (1) conformada por soplado o (2) conformada por extrusión y luego laminación? ¿Por qué?

17

MATERIALES COMPUESTOS



Arriba: El avión Voyager, que realizó un vuelo sin parar ni repostar de 25 000 millas alrededor del mundo. La estructura del Voyager está fabricada con componentes de alta resistencia y baja densidad, a base de una serie de capas cruzadas consistentes en fibras de grafito embebidas en una matriz epoxi. (Fotografía cortesía de Hercules Inc.) Abajo: Fotomicrografía mostrando una sección de estas capas cruzadas. En las partes superior, central e inferior se aprecian las fibras alineadas paralelamente al plano del papel. En las otras dos capas, las fibras aparecen perpendiculares al plano de la página y se distingue claramente su sección circular. x100. (Fotografía cortesía de S. Y. Gweon y W. D. Bascon.)

17.1 INTRODUCCIÓN

La mayoría de las tecnologías modernas requiere materiales con una combinación inusual de propiedades, imposible de conseguir con los metales, las cerámicas y los polímeros convencionales. Esta necesidad es muy evidente en aplicaciones espaciales, subacuáticas y en los transportes. Por ejemplo, los ingenieros aeronáuticos solicitan, cada vez más, materiales de baja densidad que sean resistentes y rígidos, y también resistentes al impacto, a la abrasión y a la corrosión. Esta es una combinación de características bastante extraordinaria. Frecuentemente, los materiales más resistentes son relativamente densos; además, un incremento de la resistencia y de la rigidez se traduce generalmente en una disminución de la resistencia al impacto.

Las combinaciones de propiedades de los materiales y la gama de sus valores se han ampliado, y se siguen ampliando, mediante el desarrollo de materiales compuestos (*composites*). En términos generales, se considera que un material compuesto es un material multifase que conserva una proporción significativa de las propiedades de las fases constituyentes de manera que presente la mejor combinación posible. De acuerdo con este **principio de acción combinada**, las mejores propiedades se obtienen por la combinación razonada de dos o más materiales diferentes. Muchos materiales compuestos tienen propiedades excepcionales.

En este texto ya se han visto algunos tipos de materiales compuestos; entre ellos las aleaciones metálicas, las cerámicas y los polímeros multifásicos. Por ejemplo, los aceros perlíticos (Sección 9.14) tienen una microestructura que consiste en capas alternas de ferrita α y cementita (Figura 9.23). La fase ferrítica es blanda y dúctil, mientras que la cementita es dura y muy frágil. Las características mecánicas combinadas de la perlita (ductilidad y resistencia razonablemente altas) son superiores a las de cada una de las fases constituyentes. Existen materiales compuestos naturales, como por ejemplo la madera, que consiste en fibras de celulosa flexibles embebidas en un material rígido llamado lignina. El hueso es un material compuesto formado por colágeno, una proteína resistente pero blanda, y por apatito, un mineral frágil.

En el presente contexto, un material compuesto es un material multifase obtenido artificialmente, en oposición a los que se encuentran en la naturaleza. Además, las fases constituyentes deben ser químicamente distintas y separadas por una intercara. Por este motivo, la mayoría de las aleaciones metálicas y muchas cerámicas no encajan en esta definición, ya que sus múltiples fases se forman como consecuencia de fenómenos naturales.

Científicos e ingenieros a la hora de diseñar materiales compuestos han combinado ciertos metales, cerámicas y polímeros para producir una nueva generación de materiales extraordinarios. La mayoría de los materiales compuestos se han creado para mejorar la combinación de propiedades mecánicas tales como rigidez, tenacidad y resistencia a la tracción a temperatura ambiente y a elevadas temperaturas.

La mayor parte de los materiales compuestos están formados por dos fases; una, llamada **matriz**, es continua y rodea a la otra fase, denominada **fase dispersa**. Las propiedades de los compuestos son función de las propiedades de las fases constituyentes, de sus proporciones relativas y de la geometría de las fases dispersas. "Geometría de la fase dispersa" significa, en este con-

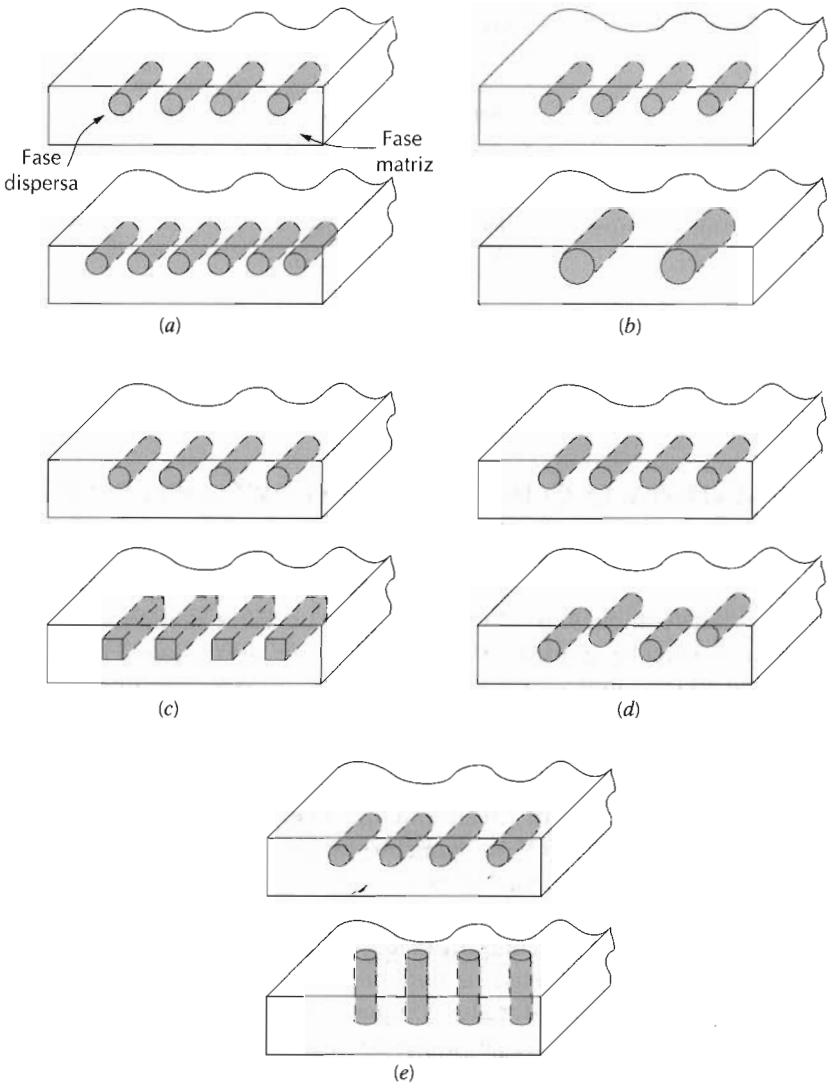


Figura 17.1 Representaciones esquemáticas de varias características geométricas y espaciales de partículas de fase dispersa que repercuten en las propiedades de los materiales compuestos: (*a*) concentración, (*b*) tamaño, (*c*) forma, (*d*) distribución y (*e*) orientación. (De Richard A. Flinn y Paul K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications*, 3ª edición. Copyright 1986 por Houghton Mifflin Company. Reproducida con autorización.)

texto, la forma, el tamaño, la distribución y la orientación de las partículas; estas características están representadas en la Figura 17.1.

La Figura 17.2 muestra un esquema simple para clasificar los materiales compuestos que, en esencia, consta de tres divisiones: compuestos reforzados con partículas, compuestos reforzados con fibras y compuestos estructurales; además, existen dos subdivisones para cada una. Las partículas de la fase dispersa de los materiales compuestos reforzados con partículas son equiaxiales (es decir, las dimensiones de las partículas son aproximadamente iguales en todas las direcciones); la fase dispersa de los materiales compuestos reforzados con fibras tiene la geometría de una fibra (es decir, una relación longitud-diámetro muy alta). Los materiales compuestos estructurales son materiales compuestos combinados con materiales homogéneos. El resto de los temas de este capítulo se tratará según el esquema de clasificación.

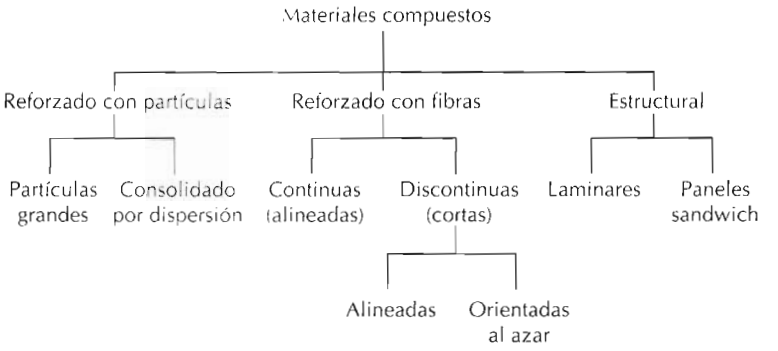


Figura 17.2 Clasificación de los materiales compuestos tratados en este capítulo.

MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON PARTÍCULAS

Los materiales compuestos reforzados con partículas se subdividen en **reforzados con partículas grandes** y **consolidados por dispersión** (Figura 17.2). Esta distinción se fundamenta en el mecanismo de consolidación o de reforzamiento. El término "grande" se utiliza para indicar que las interacciones matriz-partícula no se pueden describir a nivel atómico o molecular, sino mediante la mecánica continua. En la mayoría de los materiales compuestos la fase dispersa es más dura y resistente que la matriz y las partículas de refuerzo tienden a restringir el movimiento de la matriz en las proximidades de cada partícula. En esencia, la matriz transfiere parte del esfuerzo aplicado a las partículas, las cuales soportan una parte de la carga. El grado de reforzamiento o de mejora del comportamiento mecánico depende de la fuerza de cohesión en la intercara matriz-partícula.

Las partículas de los materiales compuestos consolidados por dispersión normalmente son mucho más pequeñas: los diámetros tienen de 10 a 100 nm. Las interacciones matriz-partícula que conducen a la consolidación ocurren a nivel atómico o molecular. El mecanismo de la consolidación es similar al del endurecimiento por precipitación discutido en la Sección 11.8. Mientras la matriz soporta la mayor parte de la carga aplicada, las pequeñas partículas dispersas dificultan o impiden el desplazamiento de dislocaciones. De este modo se restringe la deformación plástica de tal manera que aumenta el límite elástico, la resistencia a la tracción y la dureza.

17.2 MATERIALES COMPUESTOS CON PARTÍCULAS GRANDES

Algunos materiales poliméricos a los que se ha añadido un relleno (Sección 16.11) son realmente materiales compuestos con partículas grandes. En este caso, el material de relleno modifica o mejora las propiedades del material base y/o sustituye una parte del volumen del material polimérico por un material más barato, el relleno.

Un material compuesto con partículas grandes es el hormigón, formado por cemento (matriz) y arena o grava (partículas). El hormigón es el tema de la siguiente discusión.

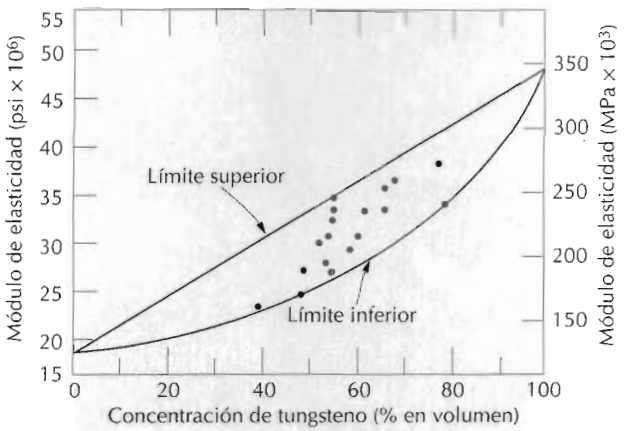


Figura 17.3 Módulo de elasticidad en función del porcentaje de volumen de tungsteno en un material compuesto constituido por partículas dispersas de tungsteno en una matriz de cobre. Límites superior e inferior según las Ecuaciones 17.1 y 17.2. Las datos experimentales se han introducido en forma de puntos. (De R. H. Krock, *ASTM Proceedings*, Vol. 63, 1963. Copyright ASTM, 1916 Race Street, Filadelfia, PA 19103. Reproducida con permiso.)

Las partículas pueden tener una gran variedad de geometrías pero suelen presentar aproximadamente la misma dimensión en todas las direcciones (equiaxiales). El reforzamiento es tanto más efectivo cuanto más pequeñas sean las partículas y cuanto mejor distribuidas estén en la matriz. Además, la fracción de volumen de las dos fases influye en el comportamiento; las propiedades mecánicas aumentan al incrementarse el contenido de partículas. Se formulan dos expresiones matemáticas para relacionar el módulo elástico con la fracción de volumen de las fases constituyentes de un material compuesto de dos fases. Las ecuaciones de la **regla de las mezclas** predice que el valor del módulo elástico estará comprendido entre un máximo

$$E_c = E_m V_m + E_p V_p \tag{17.1}$$

y un mínimo

$$E_c = \frac{E_m E_p}{V_m E_p + V_p E_m} \tag{17.2}$$

En estas expresiones, E y V representan el módulo elástico y la fracción de volumen, respectivamente, mientras los subíndices c, m y p significan material compuesto, matriz y fase-partícula. En la Figura 17.3 se representan los valores superior e inferior de E_c frente a V_p para un material compuesto formado por partículas de tungsteno dispersas en una matriz de cobre; los valores experimentales están comprendidos entre las dos curvas. En la Sección 17.5 se deducen ecuaciones parecidas a las 17.1 y 17.2 para compuestos reforzados con fibra.

Todos los materiales (metales, polímeros y cerámicas) se utilizan para fabricar materiales compuestos con partículas grandes. Un ejemplo lo constituyen los compuestos metal-cerámica: los **cermets**. El cermet más común es el carburo cementado, que está constituido por partículas extremadamente duras de carburos refractarios cerámicos, como el carburo de tungsteno (WC) o de titanio (TiC), embebidos en una matriz metálica de cobalto o níquel. Estos compuestos encuentran gran aplicación como herramientas de

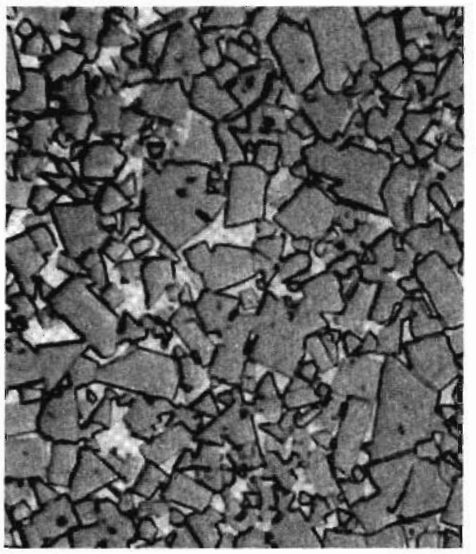


Figura 17.4 Fotomicrografía de un carburo cementado WC-Co. Las áreas blancas corresponden a la matriz de cobalto; las regiones oscuras son las partículas de carburo de tungsteno. x100. (Cortesía de Carboloy Systems Department, General Electric Company.)

corte para aceros endurecidos. Las duras partículas de carburo aportan el efecto cortante a la superficie, pero, al ser extremadamente frágiles, ellas solas no soportarían los extraordinarios esfuerzos de corte. La tenacidad se mejora incluyendo estas partículas en una matriz metálica dúctil, que las aísla y previene la propagación de grietas entre partículas. La matriz y las partículas tienen carácter refractario para resistir las altas temperaturas generadas en la acción del corte de materiales extremadamente duros. Ningún material simple es capaz de reunir la combinación de propiedades de los cermets. La fracción de la fase formada por las partículas puede representar más del 90% en volumen, de este modo se maximiza la acción abrasiva del compuesto. En la Figura 17.4 se reproduce una fotomicrografía de un carburo cementado WC-Co.

Los elastómeros y los plásticos se refuerzan frecuentemente con materiales en forma de partículas. Los usos de los cauchos modernos se verían seriamente restringidos si no estuvieran reforzados con partículas de materiales tales como el negro de humo. El negro de humo consiste en partículas muy pequeñas y esencialmente esféricas de carbono producidas por la combustión incompleta (defecto de aire) de gas natural u otros derivados del petróleo. La adición de este material extremadamente barato al caucho vulcanizado aumenta la tenacidad y las resistencias a la tracción, a la torsión y al desgaste. Los neumáticos para coches contienen del 15 al 30% en volumen de negro de humo. El efecto reforzante del negro de humo se alcanza utilizando partículas de tamaño relativamente pequeño, con diámetros comprendidos entre 20 y 50 nm, y deben estar uniformemente distribuidas en el caucho y formar una unión fuerte con la matriz. Como partículas de refuerzo se utilizan otros materiales (p.ej., sílice) que son menos efectivos porque no se genera la especial interacción partícula-matriz comentada antes. En la Figura 17.5 se muestra una micrografía electrónica de un caucho reforzado con negro de humo.

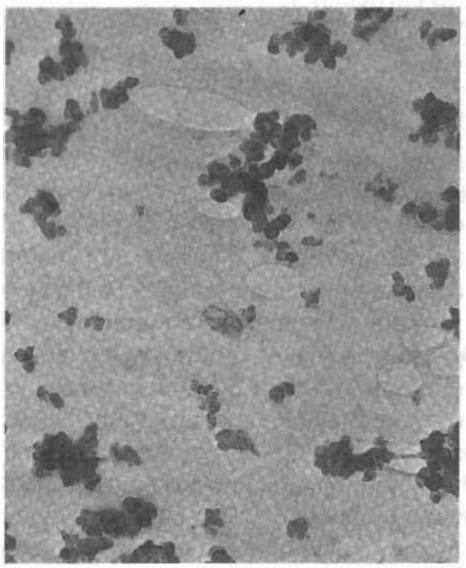


Figura 17.5 Micrografía electrónica mostrando partículas de negro de humo esféricas que actúan reforzando el caucho sintético de un neumático. Las áreas que parecen manchas de agua corresponden a pequeñas burbujas de aire dentro del caucho. x 80 000. (Cortesía de Goodyear Tire & Rubber Company.)

17.2.1 Hormigón

El **hormigón** es un material compuesto con partículas grandes: las fases matriz y dispersa son cerámicas. Debido a que los términos "hormigón" y "cemento" se suelen utilizar indistintamente conviene comentar la diferencia existente entre ambos. En sentido amplio, el término hormigón se refiere a un material compuesto formado por un agregado de partículas unidas entre sí mediante cemento. Los dos tipos de hormigón más utilizados son los constituidos por partículas de grava y arena unidas mediante cementos portland o asfáltico. El hormigón asfáltico se suele utilizar para pavimentos, mientras que el hormigón portland se emplea extensamente como material para la construcción de edificios. A continuación se trata este último.

Hormigón de cemento portland. El cemento portland, un agregado fino (arena), un agregado grueso (grava) y agua son los ingredientes del hormigón de cemento portland. La fabricación y el mecanismo de fraguado del cemento portland se discuten brevemente en la Sección 14.16. Las partículas agregadas actúan como material de relleno para disminuir el precio total del hormigón, ya que son baratas, mientras el cemento es relativamente caro. Los ingredientes se deben añadir en las proporciones correctas para conseguir la óptima resistencia y facilidad de trabajo de un hormigón. El empaquetamiento denso del agregado y el buen contacto de las intercaras se logra con partículas de dos diferentes tamaños; las partículas finas de arena deben acupar los espacios vacíos entre partículas de grava. Estos agregados de partículas suelen ocupar entre el 60 y el 80% del volumen total. La pasta cemento-agua debe cubrir todas las partículas de arena y de grava después de la mezcla. La unión completa entre el cemento y las partículas de agregado depende de la adición de la cantidad correcta de agua. La deficiencia de agua se traduce en una unión incompleta y el exceso favorece la porosidad; en ambos casos la resistencia final es menor que la óptima.

El carácter de las partículas agregadas es de capital importancia. Por un lado, la distribución de tamaños del agregado influye en la cantidad necesaria de pasta cemento-agua: y, por otro, las superficies del agregado deben estar limpias de arcilla y limo, que dificultan la formación de una buena unión en la superficie de las partículas.

El hormigón de cemento portland es el material más utilizado en la construcción, principalmente porque se puede introducir en el encofrado y endurecer a temperatura ambiente, e incluso sumergido en agua. Sin embargo, como material estructural presenta algunos inconvenientes y limitaciones. Como la mayoría de los materiales cerámicos, el hormigón de cemento portland es relativamente poco resistente y extremadamente frágil; su resistencia a la tracción es 10 a 15 veces menor que su resistencia a la compresión. Por otro lado, las grandes estructuras de hormigón pueden experimentar considerables dilataciones y contracciones térmicas con las fluctuaciones de temperatura. Además, el agua penetra a través de los poros externos y puede provocar grietas durante el tiempo frío como consecuencia de los ciclos congelación-descongelación. La mayoría de estos inconvenientes se eliminan mediante reforzamiento (armadura) o mediante la incorporación de aditivos.

Hormigón armado. La resistencia del hormigón de cemento portland aumenta mediante el reforzado: introducción de tubos, barras, alambres o malla de acero en el cemento fresco antes de fraguar. La armadura capacita a las estructuras consolidadas para soportar mayores esfuerzos a la tracción, a la compresión y a la cizalladura. Aun cuando se desarrollan grietas en el hormigón, la armadura mantiene un considerable reforzamiento.

El material de refuerzo más utilizado es el acero, ya que su coeficiente de dilatación térmica es parecido al del hormigón. Además, dentro del cemento, el acero es resistente a la corrosión y adquiere una unión cohesiva relativamente fuerte con el hormigón fraguado. La adherencia mejora considerablemente utilizando acero con superficies arrugadas, lo que permite un mayor grado de acoplamiento mecánico.

El hormigón de cemento portland también se puede reforzar mezclando el hormigón fresco con fibras de materiales de alto módulo elástico tales como vidrio, acero, nilón y polietileno. Al utilizar este tipo de refuerzos se debe prestar especial atención a lo que se mezcla, ya que algunos materiales fibrosos se deterioran rápidamente en un ambiente de cemento.

Incluso se aplica reforzamiento mediante técnicas que introducen esfuerzos de compresión residual para aumentar la resistencia del hormigón: así se genera el **hormigón pretensado**. Este procedimiento utiliza una característica de las cerámicas frágiles: normalmente son más resistentes a la compresión que a la tracción. De este modo para romper un miembro de hormigón pretensado se debe aplicar una fuerza a la tracción superior a la magnitud de la fuerza compresiva residual.

En la fabricación de hormigón pretensado se utilizan alambres de acero colocados dentro del molde y sometidos a un elevado esfuerzo de tracción, que permanece constante. Después del fraguado y del endurecimiento del hormigón, se elimina el esfuerzo aplicado. Así, los alambres se contraen y someten la estructura a un estado de compresión porque el esfuerzo se transmite al hormigón mediante las uniones alambre-hormigón recién formadas.

Otro procedimiento de reforzamiento aplica esfuerzos después de fraguar y endurecer el hormigón: es el llamado *postensado*. En el interior y a

través de la cavidad donde más tarde se colocará el hormigón se instalan láminas metálicas o tubos de caucho. Después de que el hormigón ha endurecido, se colocan varillas de acero a través de los tubos y se aplican esfuerzos mediante gatos hidráulicos colocados en la pared de la estructura. De nuevo, un esfuerzo de compresión se impone a la pieza de hormigón, esta vez mediante gatos hidráulicos. Finalmente, los espacios vacíos de los tubos de caucho se llenan con hidróxido cálcico para proteger las varillas de la corrosión.

El hormigón pretensado de alta calidad tiene baja velocidad de agrietamiento y de fluencia. El hormigón pretensado generalmente se utiliza para construir carreteras y puentes.

17.3 MATERIALES COMPUESTOS CONSOLIDADOS POR DISPERSIÓN

La resistencia y la dureza de los metales y de las aleaciones metálicas pueden aumentarse mediante la dispersión uniforme de finas partículas de material muy duro e inerte en cantidades correspondientes a varios porcentajes en volumen. La fase dispersa puede ser metálica o no metálica; generalmente se utilizan óxidos. Otra vez, el mecanismo del aumento de resistencia transcurre mediante las interacciones entre las partículas y las dislocaciones que circulan por la matriz, mecanismo análogo al de endurecimiento por precipitación. El aumento de resistencia por dispersión no es tan pronunciado como el endurecimiento por precipitación; sin embargo, el incremento de resistencia se mantiene a elevada temperatura durante prolongados períodos de tiempo, porque las partículas dispersas se han escogido por su falta de reactividad con la fase matriz. En las aleaciones endurecidas por precipitación, el incremento de resistencia desaparece por tratamiento térmico como consecuencia del crecimiento del precipitado o de la disolución de la fase precipitada.

La resistencia a elevadas temperaturas de las aleaciones de níquel aumenta significativamente por adición de un 3% en volumen de toria (ThO_2) como partículas finamente dispersadas; este material se conoce como níquel con toria dispersa (o TD). Análogo efecto se produce en el sistema aluminio-óxido de aluminio. En la matriz metálica de aluminio se dispersan escamas extremadamente pequeñas (0,1 a 0,2 μm de espesor) de aluminio recubiertas de una muy delgada y adherente película de alúmina; este material se denomina polvo de aluminio sinterizado (SAP).

MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON FIBRAS

Tecnológicamente, los materiales compuestos con fases dispersas en forma de fibras son los más importantes. A menudo se diseñan **materiales compuestos reforzados con fibras** con la finalidad de conseguir elevada resistencia y rigidez a baja densidad. Estas características se expresan mediante los parámetros **resistencia específica** y **módulo específico,** que corresponden, respectivamente, a las relaciones entre la resistencia a la tracción y el peso específico y entre el módulo de elasticidad y el peso específico. Utilizando materiales de baja densidad, tanto para la matriz como para las fibras, se fabrican compuestos reforzados con fibras que tienen resistencias y módulos específicos excepcionalmente elevados.

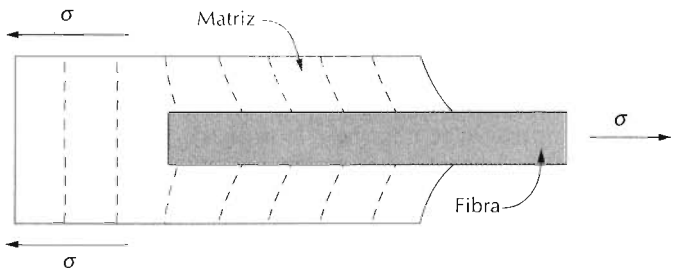


Figura 17.6 Patrón de deformación en una matriz que rodea a una fibra sometida a un esfuerzo de tracción.

Los materiales compuestos reforzados con fibras se subclasifican por la longitud de la fibra (Figura 17.2). En el caso de fibras cortas, éstas suelen ser demasiado cortas para conseguir un apreciable aumento de resistencia.

17.4 INFLUENCIA DE LA LONGITUD DE LA FIBRA

Las características mecánicas de los compuestos reforzados con fibras dependen no sólo de las propiedades de la fibra, sino también del grado en que una carga aplicada se transmite a la fibra por medio de la fase matriz. En este proceso de transmisión de carga es muy importante la magnitud de la unión en la intercara de las fases matriz y fibra. Al aplicar un esfuerzo de tracción, la unión fibra-matriz cesa en los extremos de la fibra y en la matriz se genera un patrón de deformación como el que se muestra en la Figura 17.6; en otras palabras, en los extremos de la fibra no hay transmisión de carga desde la matriz.

Existe una longitud de fibra crítica para aumentar la resistencia y la rigidez del material compuesto. Esta longitud crítica l_c depende del diámetro d de la fibra, de la resistencia a la tracción σ_f y de la resistencia de la unión matriz-fibra (o resistencia a la cizalladura de la matriz) τ_c, de acuerdo con

$$l_c = \frac{\sigma_f d}{\tau_c} \tag{17.3}$$

La longitud crítica de algunas combinaciones de matriz-fibra de vidrio y de carbono es del orden de 1 mm, equivalente a unas de 20 a 150 veces el diámetro de la fibra.

Cuando se aplica un esfuerzo de σ_f a una fibra que tiene una longitud igual al de la crítica, los resultados del perfil del esfuerzo-posición se muestran en la Figura 17.7*a*; esto es, la carga máxima sólo se consigue en el centro del eje de la fibra. Si la longitud l de la fibra se incrementa, el reforzamiento de la fibra se hace más efectivo, como indica la Figura 17.7*b*, donde la posición esfuerzo-posición axial para $l > l_c$ cuando el esfuerzo aplicado es igual a la resistencia de la fibra. La Figura 17.7*c* muestra el perfil esfuerzo-posición para $l < l_c$.

Las fibras con $l >> l_c$ (normalmente $l > 15\ l_c$) se denominan *continuas*; y las fibras de menor longitud se denominan *discontinuas* o *fibras cortas*. En las fibras discontinuas de longitud significativamente menor que l_c, la matriz se deforma alrededor de la fibra de modo que apenas existe tranferencia del

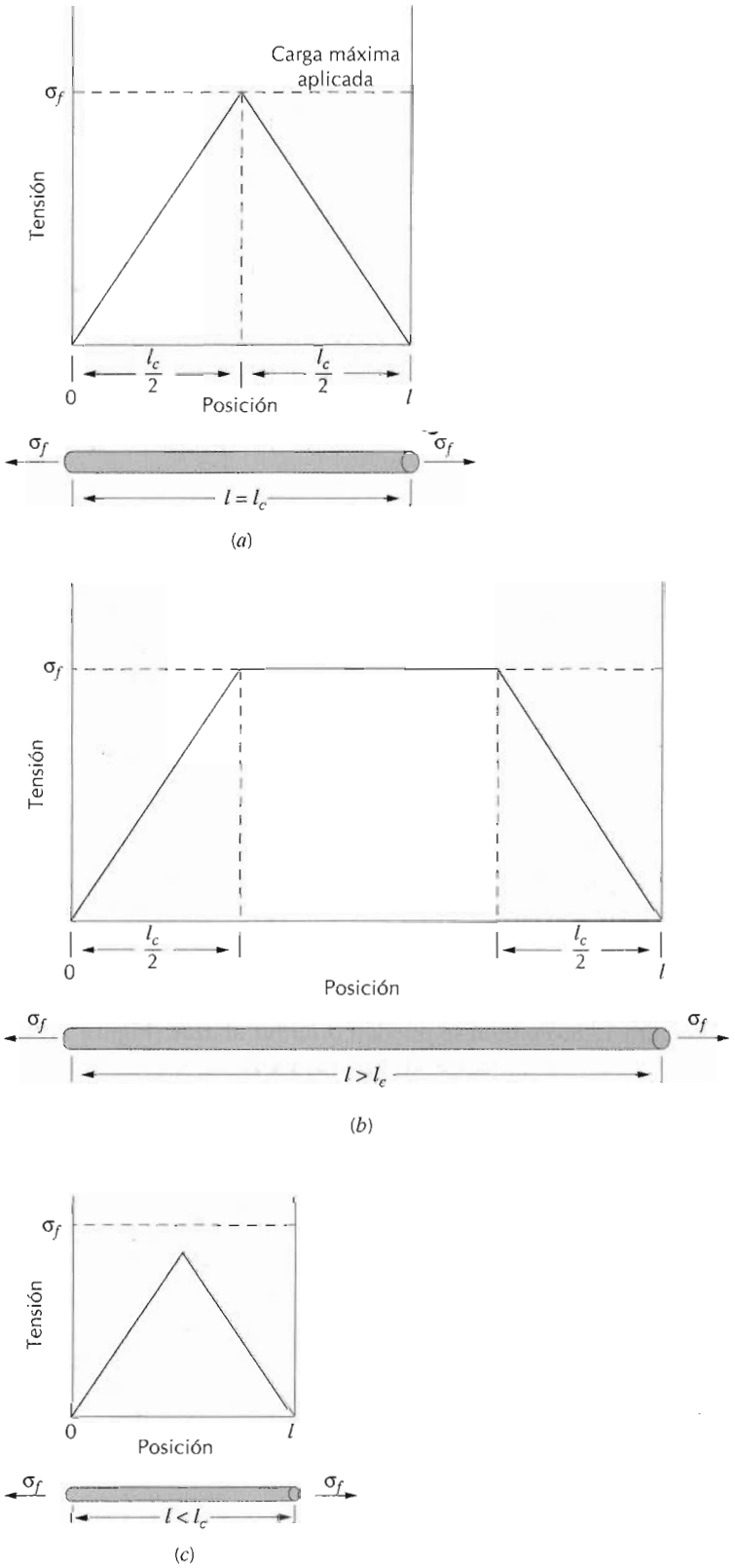


Figura 17.7 Perfiles esfuerzo-posición cuando la longitud de la fibra l es *(a)* igual a la longitud crítica l_c, *(b)* mayor que la longitud crítica y (*c*) menor que la longitud crítica en un compuesto reforzado con fibra y sometido a un esfuerzo de tracción igual a la resistencia a la tracción σ_f de la fibra.

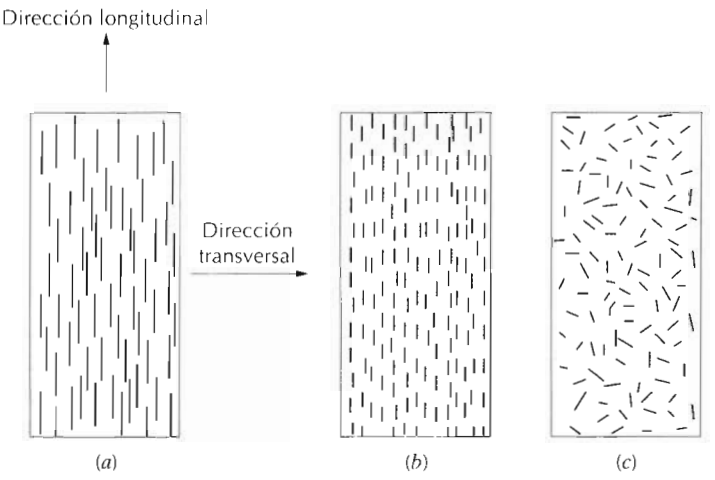


Figura 17.8 Representaciones esquemáticas de compuestos reforzados con fibras (*a*) continuas y alineadas, (*b*) discontinuas y alineadas y (*c*) discontinuas y orientadas al azar.

esfuerzo y el efecto del reforzamiento de la fibra es insignificante. Esencialmente, estos materiales compuestos son similares a los reforzados con partículas vistos anteriormente. Para que el efecto reforzante de las fibras sobre los materiales compuestos sea significativo, las fibras deben ser continuas.

17.5 INFLUENCIA DE LA ORIENTACIÓN Y DE LA CONCENTRACIÓN DE LA FIBRA

La disposición u orientación relativa de las fibras y su concentración y distribución influyen radicalmente en la resistencia y en otras propiedades de los materiales compuestos reforzados con fibras. Con respecto a la orientación existen dos situaciones extremas: (1) alineación paralela de los ejes longitudinales de las fibras y (2) alineación al azar. Las fibras continuas normalmente se alinean (Figura 17.8*a*), mientras que las fibras discontinuas se pueden alinear (Figura 17.8*b*) o bien se pueden orientar al azar (Figura 17.8*c*) o alinearse parcialmente. Las mejores propiedades de los materiales compuestos se consiguen con la distribución uniforme de la fibra.

17.5.1 Materiales compuestos con fibras continuas y alineadas

Carga longitudinal. Las propiedades de un compuesto con fibras alineadas tienen carácter altamente anisotrópico, esto es, depende de la dirección en que se miden. Conviene considerar la deformación de este tipo de compuestos originada por un esfuerzo aplicado a lo largo de la dirección de alineamiento, la **dirección longitudinal** (Figura 17.8*a*), y suponer que la unión matriz-fibra es muy fuerte, de modo que la deformación de la matriz y de la fibra es la misma (situación de *isodeformación*). En estas condiciones, la carga total soportada por el compuesto F_c es igual a las cargas soportadas por la fase matriz F_m y por la fase fibra F_f:

$$F_c = F_m + F_f \tag{17.4}$$

Teniendo en cuenta la definición de esfuerzo, $F = \sigma A$, es posible obtener las expresiones de F_c, F_m y F_f en función de sus respectivos esfuerzos (σ_c, σ_m y

σ_f) y de sus respectivas áreas (A_c, A_m y A_f). Aplicando estas expresiones en la Ecuación 17.4 resulta:

$$\sigma_c A_c = \sigma_m A_m + \sigma_f A_f \tag{17.5}$$

Dividiendo todos los términos por el área de la sección del compuesto, A_c:

$$\sigma_c = \sigma_m \frac{A_m}{A_c} + \sigma_f \frac{A_f}{A_c} \tag{17.6}$$

donde A_m/A_c y A_f/A_c son las fracciones de área de la matriz y de la fibra, respectivamente. Si las longitudes del compuesto, de la matriz y de las fibras son iguales, A_m/A_c es equivalente a la fracción de volumen de la matriz, V_m, y A_f/A_c es equivalente a la fracción de volumen de las fibras, V_f. La Ecuación 17.6 se convierte en:

$$\sigma_c = \sigma_m V_m + \sigma_f V_f \tag{17.7}$$

En un estado de isodeformación se cumple

$$\epsilon_c = \epsilon_m = \epsilon_f \tag{17.8}$$

y si cada término de la ecuación 17.7 se divide por su respectiva deformación:

$$\frac{\sigma_c}{\epsilon_c} = \frac{\sigma_m}{\epsilon_m} V_m + \frac{\sigma_f}{\epsilon_f} V_f \tag{17.9}$$

Además, si las deformaciones del compuesto, de la matriz y de la fibra son todas elásticas, se cumple $\sigma_c/\epsilon_c = E_c$, $\sigma_m/\epsilon_m = E_m$, y σ_f/ϵ_f, siendo las E los módulos de elasticidad de las respectivas fases. Sustituyendo en la Ecuación 17.9, resulta

$$E_c = E_m V_m + E_f V_f \tag{17.10a}$$

o

$$E_c = E_m(1 - V_f) + E_f V_f \tag{17.10b}$$

ya que el compuesto sólo consta de matriz y de fibras; esto es, $V_m + V_f = 1$.

Así, el módulo de elasticidad de un material compuesto reforzado con fibras continuas y alineadas en la *dirección de alineamiento* es igual a las fracciones de volumen multiplicadas por los módulos de elasticidad de ambas fases. Algunas otras propiedades, como la resistencia a la tracción, también dependen de las fracciones de volumen. La Ecuación 17.10a para los compuestos reforzados con fibras es análoga a la Ecuación 17.1, el límite superior para compuestos reforzados con partículas.

También se puede demostrar, para cargas longitudinales, que la relación de la carga soportada por las fibras y la soportada por la matriz es

$$\frac{F_f}{F_m} = \frac{E_f V_f}{E_m V_m} \tag{17.11}$$

Esta demostración se propone como problema de final de capítulo.

UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
BIBLIOTECA CENTRAL

PROBLEMA RESUELTO 17.1

Un compuesto reforzado con fibra de vidrio continua y alineada consiste en un 40% en volumen de fibra de vidrio con un módulo elástico de 69×10^3 MPa y un 60% en volumen de resina de poliéster endurecida y con módulo de $3{,}4 \times 10^3$ MPa.

(a) Calcule el módulo de elasticidad de este compuesto en la dirección longitudinal.
(b) Si el área de la sección transversal es 258 mm^2 y el esfuerzo aplicado en dirección longitudinal es 48,3 MPa, calcule las magnitudes de las cargas soportadas por las fibras y por la matriz.
(c) Determine la deformación experimentada por cada fase al aplicar la carga indicada en **(b)**.
(d) Suponiendo que las resistencias a la tracción del vidrio y del poliéster son $3{,}5 \times 10^3$ y 69 MPa, respectivamente, determine la resistencia a la tracción longitudinal de la fibra del compuesto.

SOLUCIÓN

(a) El módulo de elasticidad del compuesto se calcula utilizando la Ecuación 17.10a:

$$E_c = (3{,}4 \times 10^3 \text{ MPa})(0{,}6) + (69 \times 10^3 \text{ MPa})(0{,}4) = 3 \times 10^4 \text{ MPa}$$

(b) La relación entre la carga de la fibra y la carga de la matriz se obtiene utilizando la Ecuación 17.11

$$\frac{F_f}{F_m} = \frac{(69 \times 10^3 \text{ MPa})(0{,}4)}{(3{,}4 \times 10^3 \text{ MPa})(0{,}6)} \cong 13{,}3$$

o $F_f = 13{,}3\, F_m$

La fuerza total soportada por el compuesto F_c se calcula a partir del esfuerzo aplicado σ y el área de la sección total A_c del compuesto.

$$F_c = A_c\, \sigma = (258 \text{ mm}^2)(48{,}3 \text{ MPa}) = 12\,400 \text{ N}$$

La carga total es la suma de las cargas soportadas por la matriz y por las fibras.

$$F_c = F_f + F_m = 12\,400 \text{ N}$$

Sustituyendo F_f por el valor obtendio más arriba,

$$13{,}3F_m + F_m = 14\,400 \text{ N}$$

o

$$F_m = 870 \text{ N}$$

mientras que

$$F_f = F_c - F_m = 12\,400 \text{ N} - 870 \text{ N} = 11\,530 \text{ N}$$

Es decir, la fibra soporta la mayor parte de la carga aplicada.

(c) En primer lugar se calculan los esfuerzos aplicados a la fibra y a la matriz. En segundo lugar se determinan las deformaciones utilizando los módulos elásticos de **(a)**.

Para calcular los esfuerzos por unidad de superficie, se deben obtener previamente las áreas.

$$A_m = V_m A_c = (0{,}6)(258\ \text{mm}^2) = 155\ \text{mm}^2$$

y

$$A_f = V_f A_c = (0{,}4)(258\ \text{mm}^2) = 103\ \text{mm}^2$$

Así,

$$\sigma_m = \frac{F_m}{A_m} = \frac{870\ \text{N}}{155\ \text{mm}^2} = 5{,}6\ \text{MPa}$$

$$\sigma_f = \frac{F_f}{A_f} = \frac{11\,500\ \text{N}}{103\ \text{mm}^2} = 112{,}3\ \text{MPa}$$

Finalmente se calculan las deformaciones

$$\epsilon_m = \frac{\sigma_m}{E_m} = \frac{5{,}6\ \text{MPa}}{3{,}4 \times 10^3\ \text{MPa}} = 1{,}63 \times 10^{-3}$$

$$\epsilon_f = \frac{\sigma_f}{E_f} = \frac{112{,}3\ \text{MPa}}{69 \times 10^3\text{MPa}} = 1{,}63 \times 10^{-3}$$

Es decir, las deformaciones en la matriz y en la fibra son idénticas, lo que está de acuerdo con la Ecuación 17.8 previamente desarrollada.

(d) Para la resistencia a la tracción (TS) escribimos:

$$(TS)_c = (TS)_m V_m + (TS)_f V_f \tag{17.12}$$

Para el compuesto en la dirección longitudinal:

$$(TS)_c = (69\ \text{MPa})(0{,}60) + (3{,}5 \times 10^3\ \text{MPa})(0{,}40) = 1\,420\ \text{MPa}$$

Carga transversal. Un material compuesto con fibras continuas y orientadas se puede cargar en la **dirección transversal**; esto es, la carga se aplica perpendicularmente a la dirección de la fibra alineada, como indica la Figura 17.8*a*. En esta condición, el compuesto y ambas fases están expuestos al mismo esfuerzo σ:

$$\sigma_c = \sigma_m = \sigma_f = \sigma \tag{17.13}$$

Se denomina estado *isotensionado*. La deformación del material compuesto ϵ_c es

$$\epsilon_c = \epsilon_m V_m + \epsilon_f V_f \tag{17.14}$$

pero ya que $\epsilon = \epsilon/E$

$$\frac{\sigma}{E_c} = \frac{\sigma}{E_m} V_m + \frac{\sigma}{E_f} V_f \tag{17.15}$$

Dividiendo ambos miembros por el esfuerzo σ

$$\frac{1}{E_c} = \frac{V_m}{E_m} + \frac{V_f}{E_f} \tag{17.16}$$

que se reduce a

$$E_c = \frac{E_m E_f}{V_m E_f + V_f E_m} = \frac{E_m E_f}{(1 - V_f) E_f + V_f E_m} \tag{17.17}$$

La Ecuación 17.17 es análoga a la del límite inferior de compuestos con partículas: Ecuación 17.2.

PROBLEMA RESUELTO 17.2

Calcule el módulo elástico del material compuesto descrito en el Problema Resuelto 17.1, suponiendo que el esfuerzo se aplica perpendicularmente a la dirección de alineación de la fibra.

SOLUCIÓN

De acuerdo con la Ecuación 17.17,

$$E_c = \frac{(3{,}4 \times 10^3 \text{ MPa})(69 \times 10^3 \text{ MPa})}{(0{,}6)(69 \times 10^3 \text{ MPa}) + (0{,}4)(3{,}4 \times 10^3 \text{ MPa})} = 5{,}6 \times 10^3 \text{ MPa}$$

Este valor de E_c es ligeramente superior al de la matriz, pero sólo aproximadamente una quinta parte del módulo elástico a lo largo de la dirección de la fibra (Problema Resuelto 17.1*a*), lo que indica el grado de anisotropía de compuestos con fibras continuas y orientadas.

17.5.2 Materiales compuestos con fibras discontinuas y alineadas

Aunque la eficacia del reforzamiento con fibras discontinuas es inferior a la originada por fibras continuas, los materiales compuestos reforzados con fibras discontinuas y alineadas (Figura 17.8*b*) tienen una importancia cada vez mayor. Las fibras de vidrio cortadas se utilizan mucho; al igual que las fibras discontinuas de carbono y de aramida. Estos compuestos con fibras cortas alcanzan módulos de elasticidad y resistencia a la tracción de aproximadamente el 90% y el 50%, respectivamente, de los materiales compuestos con fibras continuas.

En los compuestos con fibras discontinuas, alineadas, uniformemente distribuidas y con $l > l_c$ la resistencia a la tracción $(TS)_c$ longitudinal cumple la siguiente relación:

$$(TS)_c = (TS)_f V_f \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) + (TS)'_m (1 - V_f) \tag{17.18}$$

donde $(TS)_f$ y $(TS)'_m$ representan, respectivamente, la resistencia a la fractura de la fibra y la tensión en la matriz cuando el material compuesto se rompe.

Tabla 17.1 Propiedades del policarbonato sin refuerzo y reforzado con fibra de vidrio orientada al azar.

Propiedades	*No reforzado*	*Reforzado con fibra (% volumen)*		
		20	*30*	*40*
Gravedad específica	1,19-1,22	1,35	1,43	1,52
Resistencia a la tracción	8,5-9,0	16	19	23
[psi × 10^3 (MPa)]	(59-62)	(110)	(131)	(159)
Módulo de elasticidad	325-340	860	1250	1680
[psi × 10^3 (MPa)]	(2240-2345)	(5930)	(8620)	(11 590)
Elongación (%)	90-115	4-6	3-5	3-5
Resistencia al impacto, Izod con entalla (lib/pulg.)	12-16	2,0	2,0	2,5

Fuente: Adaptado de Materials Engineering's *Materials Selector*. Copyriht Penton/IPC.

Si la longitud de la fibra es menor que la crítica ($l < l_c$) el valor de la resistencia longitudinal es:

$$(TS)_c = \frac{l\tau_c}{d} V_f + (TS)'_m (1 - V_f) \tag{17.19}$$

donde d es el diámetro de la fibra.

17.5.3 Materiales compuestos con fibras discontinuas y orientadas al azar

Normalmente, cuando los materiales compuestos tienen fibras orientadas al azar, éstas suelen ser discontinuas y cortas; un reforzamiento de este tipo está representado en la Figura 17.8*c*. En estas circunstancias, el módulo elástico se expresa mediante una "regla de las mezclas" parecida a la Ecuación 17.10*a*:

$$E_c = KE_fV_f + E_mV_m \tag{17.20}$$

En esta expresión K es el parámetro de eficiencia de la fibra, que depende de V_f y de la relación E_f/E_m. Desde luego, esta magnitud es inferior a la unidad y ordinariamente del orden de 0,1 a 0,6. El módulo elástico de los materiales reforzados, tanto si las fibras están alineadas como si están orientadas al azar, aumenta al incrementarse la fracción de volumen de la fibra. En la Tabla 17.1 se indican algunas propiedades mecánicas de los policarbonatos no reforzado y reforzado con fibras de vidrio discontinuas y orientadas al azar. Esta tabla da una idea de las magnitudes que se pueden obtener mediante reforzamiento.

Resumiendo: los compuestos con fibras alineadas son anisotrópicos y la máxima resistencia (reforzamiento) se consigue a lo largo de la dirección de alineación (longitudinal). En la dirección transversal, el reforzamiento mediante fibras prácticamente no existe: la rotura suele ocurrir a esfuerzos de tracción relativamente bajos. Los esfuerzos aplicados en otras direcciones encuentran resistencias comprendidas entre estos extremos. En la Tabla 17.2 se indican las eficiencias del reforzamiento con fibras en varias situaciones; la eficiencia se toma arbitrariamente como la unidad en la dirección paralela a la alineación y cero en la dirección perpendicular.

Tabla 17.2 Eficiencia del reforzamiento de compuestos reforzados con fibra orientada en varias direcciones y esfuerzos aplicados en varias direcciones.

Orientación de la fibra	*Dirección del esfuerzo*	*Eficiencia del reforzamiento*
Todas las fibras paralelas	Paralela a las fibras	1
	Perpendicular a las fibras	0
Fibras orientadas al azar y uniformemente distribuidas en un plano específico	Cualquier dirección en el plano de las fibras	3/8
Fibras orientadas al azar y uniformemente distribuidas en el espacio de tres dimensiones	Cualquier dirección	1/5

Fuente: H. Krenchel, *Fibre Reinforcement*, Copenague: Akademisk Forlag, 1964 [33].

Si una lámina debe estar sometida a esfuerzos multidireccionales, normalmente se utilizan varias capas yuxtapuestas con fibras alineadas en diferentes direcciones. Son los denominados *materiales compuestos laminares*, discutidos en la Sección 17.13.

En las aplicaciones en las que las fibras están sometidas a esfuerzos totalmente multidireccionales normalmente se utilizan fibras discontinuas orientadas al azar en la matriz. La Tabla 17.2 muestra que la eficiencia del reforzamiento de estos compuestos es sólo la quinta parte de la eficacia correspondiente a los compuestos cuyas fibras están alineadas en la dirección longitudinal; sin embargo, las propiedades mecánicas son isotrópicas.

Las consideraciones sobre la orientación y la longitud de las fibras de un compuesto particular dependen del nivel y de la naturaleza del esfuerzo aplicado y del coste de fabricación. Las velocidades de producción de compuestos con fibras cortas (alineadas y orientadas al azar) son rápidas y se pueden conformar piezas de formas intrincadas que no son posibles con refuerzos de fibras continuas. Además, los costes de fabricación son mucho más bajos que en el caso de compuestos reforzados con fibras continuas y alineadas; las técnicas de conformación para materiales compuestos de fibras cortas son el moldeo por compresión, por inyección y por extrusión; estas técnicas se han descrito para polímeros sin reforzamiento en la Sección 16.13.

17.6 FASE FIBROSA

Una importante característica de muchos materiales, especialmente los frágiles, es que las fibras con diámetros pequeños son mucho más resistentes que el material macizo. Como se dijo en la Sección 13.7, la probabilidad de la presencia de una imperfección superficial crítica que conduzca a la rotura disminuye cuando aumenta el volumen específico. Este fenómeno se utiliza con ventaja en los compuestos reforzados con fibras. El material utilizado como fibra de refuerzo debe tener alta resistencia a la tracción.

En función de sus diámetros y características, las fibras se agrupan en tres categorías diferentes: *whiskers*, *fibras* y *alambres*. Los **whiskers** son monocristales muy delgados que tienen una relación longitud-diámetro muy gran-

Tabla 17.3 Características de materiales reforzados con fibras

Material	*Peso específico*	*Resistencia a la tracción* ($psi \times 10^3$) ($MPA \times 10^3$)	*Resistencia específica* ($psi \times 10^6$)	*Módulo elástico* $psi \times 10^6$ ($MPA \times 10^3$)	*Módulo específico* ($psi \times 10^6$)
Whiskers					
Grafito	2,2	3 (20)	1,36	100 (690)	45,5
Carburo de silicio	3,2	3 (20)	0,94	70 (480)	22
Nitruro de silicio	3,2	2 (14)	0,63	55 (380)	17,2
Óxido de aluminio	3,9	2-4 (14-28)	0,5-1,0	60-80 (415-550)	15,4-20,5
Fibras					
Aramida (Kevlar 49)	1,4	0,5 (3,5)	0,36	19 (124)	13,5
Vidrio E	2,5	0,5 (3,5)	0,20	10,5 (72)	4,2
Carbono[a]	1,8	0,25-0,80 (1,5-5,5)	0,18-0,57	22-73 (150-500)	15,7-52,1
Óxido de aluminio	3,2	0,3 (2,1)	0,09	25 (170)	7,8
Carburo de silicio	3,0	0,50 (3,9)	0,17	62 (425)	20,7
Alambres metálicos					
Acero alto en carbono	7,8	0,6 (4,1)	0,08	30 (210)	3,9
Molibdeno	10,2	0,2 (1,4)	0,02	52 (360)	5,1
Tungsteno	19,3	0,62 (4,3)	0,03	58 (400)	3,0

[a] Para designar estas fibras se utiliza el término "carbono" en vez de "grafito", ya que están compuestas de regiones de grafito cristalino y también de material no cristalino y de áreas con cristales defectuosos.

de. Como consecuencia de su pequeño diámetro, tienen alto grado de perfección cristalina y están prácticamente libres de defectos, y por ello tienen resistencias excepcionalmente elevadas; son los materiales de mayor resistencia. A pesar de sus elevados valores de resistencia, se utilizan poco como reforzantes porque son muy caros. Además, la incorporación de whiskers a la matriz resulta difícil y a menudo impracticable. Los whiskers pueden ser de grafito, carburo de silicio, nitruro de silicio y óxido de aluminio. En la tabla 17.3 se dan algunas características mecánicas de estos materiales.

Los materiales clasificados como **fibras** son policristalinos o amorfos y tienen diámetros pequeños; los materiales fibrosos son generalmente polímeros o cerámicas (p.ej., aramida, vidrio, carbono, boro, óxido de aluminio y carburo de silicio). La Tabla 17.3 también indica algunos datos de varios materiales utilizados como fibras.

Los alambres tienen diámetros relativamente grandes; los materiales típicos son el acero, el molibdeno y el tungsteno. Los alambres se utilizan como refuerzos radicales de acero en los neumáticos de automóvil, filamentos internos de los recubrimientos de cohetes espaciales y paredes de mangueras de alta presión.

17.7 FASE MATRIZ

La **fase matriz** de un material compuesto con fibras ejerce varias funciones. En primer lugar, une las fibras y actúa como un medio que distribuye y transmite a las fibras los esfuerzos externos aplicados; sólo una pequeña fracción del esfuerzo aplicado es resistido por la matriz. Además, la matriz

debe ser dúctil y, por otra parte, el módulo elástico de la fibra debe ser mucho mayor que el de la matriz. En segundo lugar, la matriz protege las fibras del deterioro superficial que puede resultar de la abrasión mecánica o de reacciones químicas con el medio ambiente. Estas interacciones introducen defectos superficiales capaces de originar grietas, que podrían producir fallos con esfuerzos de tracción relativamente bajos. Finalmente, la matriz separa las fibras y, en virtud de su relativa blandura y plasticidad, impide la propagación de grietas de una fibra a otra, que originaría fallos catastróficos; en otras palabras, la matriz actúa como una barrera que evita la propagación de grietas. Aunque algunas fibras individuales se rompan, la rotura total del material compuesto no ocurrirá hasta que se hayan roto gran número de fibras adyacentes, que forman un agregado de tamaño crítico.

Es esencial que la adherencia de la unión entre fibra y matriz sea elevada para minimizar el arrancado de fibras. En efecto, la resistencia de la unión tiene gran importancia en el momento de seleccionar la combinación matriz-fibra. La resistencia a la tracción final del compuesto depende, en gran parte, de la magnitud de esta unión; una unión adecuada es esencial para optimizar la transmisión de esfuerzos desde la plástica matriz a las fuertes fibras.

Generalmente sólo se utilizan polímeros y metales como matriz, porque son materiales dúctiles. El aluminio y el cobre son los metales más utilizados para ser reforzados con fibras. Sin embargo, los polímeros se utilizan como material matriz en la mayoría de las aplicaciones de los materiales compuestos debido a sus propiedades y a la facilidad de fabricación. Casi todos los polímeros termoplásticos y termoestables se utilizan como matriz.

17.8 MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON FIBRA DE VIDRIO

La fibra de vidrio es un material compuesto consistente en fibras continuas o discontinuas de vidrio embebidas en una matriz plástica; este compuesto se produce en gran cantidad. La composición del vidrio que generalmente se trefila en fibra (a veces denominado Vidrio E) se da en la Tabla 14.1. El vidrio se utiliza como material de refuerzo debido a las siguientes razones:

1. Es fácilmente hilable en fibras de alta resistencia.
2. Es fácilmente disponible y se puede aplicar económicamente para producir plástico reforzado con vidrio utilizando una gran variedad de técnicas de fabricación de materiales de compuestos.
3. Como fibra es relativamente fuerte y, cuando está embebido en una matriz plástica produce un compuesto con muy alta resistencia específica.
4. Cuando está unido a varios plásticos se obtienen materiales compuestos químicamente inertes muy útiles en una gran variedad de ambientes corrosivos.

Las características superficiales de la fibra de vidrio son de extrema importancia porque los defectos superficiales afectan a las propiedades de tracción, como se ha discutido en la Sección 13.7. Los defectos superficiales se generan por fricción o por abrasión de la superficie con otros materiales duros. Además, las superficies de vidrio expuestas a la atmósfera convencional, incluso durante períodos cortos de tiempo, tienen generalmente una capa superficial debilitada que interfiere en la unión con la matriz. Las fibras

recién solidificadas se suelen recubrir durante el hilado con un material que protege la superficie del deterioro y facilita la unión entre la fibra y la matriz.

Gran número de diferentes materiales plásticos se utilizan como matriz de la fibra de vidrio, pero el más común es el poliéster. Recientemente ha aparecido un compuesto formado por una matriz de nilón reforzada con fibra de vidrio; este material es extremadamente fuerte y altamente resistente al impacto.

Este grupo de materiales tiene algunas limitaciones. A pesar de tener elevada resistencia, no son muy rígidos y por este motivo no se aplican como miembros estructurales de, por ejemplo, aviones y puentes. La mayor parte de los materiales de fibra de vidrio tienen temperaturas de servicio inferiores a 200°C; a temperaturas superiores la mayoría de los polímeros empiezan a fluir y a deteriorarse. La temperatura de servicio puede llegar hasta los 300°C al utilizar fibras de sílice fundida de alta pureza y matriz de resinas de poliamida.

Las principales aplicaciones de la fibra de vidrio son: carrocerías de automóvil y de navíos, tuberías de plástico, recipientes para almacén y suelos industriales. La industria del transporte utiliza cada vez más los plásticos reforzados con fibra de vidrio con la finalidad de disminuir el peso del vehículo y de ahorrar combustible. La industria del automóvil aparece como la destinataria de nuevas aplicaciones de la fibra de vidrio.

17.9 OTROS MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ PLÁSTICA REFORZADA CON FIBRA

Los plásticos impregnados con otros materiales fibrosos (el carbono es el más común) también forman materiales compuestos. La Tabla 17.3 indica que el carbono en forma de fibra tiene un módulo específico mucho mayor que el vidrio. El carbono tiene también mayor resistencia a elevada temperatura y a ambientes corrosivos, pero es más caro y sólo se utiliza como fibra corta. La industria aeronáutica utiliza compuestos reforzados con carbono para fabricar los componentes estructurales de sus nuevos aviones con el fin de disminuir el peso. Los aviones construidos con fibras de carbono se espera que sean de un 20 a un 30% más ligeros que los construidos con láminas metálicas.

Varios plásticos impregnados con fibras de boro también se utilizan como materiales compuestos. Por ejemplo, las palas del rotor de algunos helicópteros se fabrican utilizando resina epoxi con fibras de boro.

Se ha empezado a seleccionar una nueva generación de fibras de aramida polimérica de alta resistencia para formar materiales compuestos utilizados como componentes estructurales de baja densidad. Las principales aplicaciones de estos compuestos radican en la producción de naves espaciales, aviones, barcos y equipos deportivos. La investigación se dirige hacia la posibilidad de utilizar carburo de silicio (SiC) y nitruro de silicio (Si_3N_4) para endurecer matrices plásticas.

Entre estos materiales técnicamente avanzados también se incluyen los compuestos carbono-carbono, formados por fibras de carbono embebidas en una matriz de resina carbonizada; este material se diseña principalmente para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura.

17.10 MATERIALES COMPUESTOS MATRIZ METÁLICA-FIBRA

La mayoría de los metales son dúctiles y se utilizan como matriz en los compuestos reforzados con fibras; sin embargo, en la práctica su aplicación suele ser limitada. Recientemente han aparecido en el ámbito industrial compuestos con matriz de aluminio, de cobre y de titanio reforzados con fibras de carbono, de carburo de silicio y de boro, y también con fibras metálicas. Las concentraciones de fibra suelen ser del orden del 20 al 50% en volumen. Probablemente el metal reforzado con fibras más utilizado sea el compuesto aluminio-boro. Las fibras continuas de boro se preparan depositando una capa delgada de boro sobre un hilo delgado de tungsteno (10 μm de diámetro). Esta fibra se recubre con una delgada capa de carburo de silicio para impedir indeseables reacciones entre el boro y el aluminio.

Los compuestos de matriz metálica se utilizan a temperaturas de servicio mayores que las de los de matriz polimérica. Además, la resistencia específica y el módulo específico adquieren elevados valores debido a la densidad relativamente baja de la matriz metálica. Esta combinación de propiedades convierte a estos materiales en idóneos para aplicaciones espaciales y en nuevos motores.

La fluencia a elevada temperatura y las propiedades de rotura de algunas superaleaciones (aleaciones base Ni y Co) mejoran reforzándolas con fibras de metales refractarios tales como el tungsteno. De este modo se mantiene la excelente resistencia a la oxidación a elevada temperatura y también la resistencia al impacto. Este material se incorpora en la fabricación de turbinas para turborreactores.

17.11 MATERIALES COMPUESTOS HÍBRIDOS

Un material compuesto reforzado con fibras relativamente nuevo es el denominado **híbrido**, que se obtiene utilizando dos o más clases diferentes de fibras en una única matriz; los híbridos tienen una mejor combinación de propiedades que los compuestos que sólo contienen un tipo de fibra. Se utilizan una gran variedad de materiales, tanto para las fibras como para la matriz, pero la combinación más extendidas son las fibras de carbono y de vidrio embebidas en una matriz polimérica. Las fibras de carbono son fuertes y relativamente rígidas y originan reforzamiento con baja densidad; sin embargo son caras. Las fibras de vidrio son baratas pero no tienen la rigidez de las fibras de carbono. El compuesto híbrido vidrio-carbono es más fuerte, más tenaz, más resistente al impacto y más barato de fabricar que los plásticos comparables reforzados con carbono o solamente con vidrio.

Existen varios procedimientos para mezclar dos tipos diferentes de fibras, los cuales afectan en última instancia a las propiedades generales del compuesto. Por ejemplo, todas las fibras se pueden alinear y mezclar íntimamente o se pueden laminar en capas alternadas de los dos tipos de fibras. En prácticamente todos los híbridos las propiedades son anisotrópicas.

Si se aplica un esfuerzo de tracción a un compuesto híbrido, la rotura no es catastrófica (no suele ocurrir súbitamente). Las fibras de carbono son las primeras que se rompen y, a partir de ese instante, el esfuerzo se transfiere a las fibras de vidrio. Una vez rotas, las fibras de vidrio la fase matriz debe soportar el esfuerzo aplicado. El compuesto se rompe al fallar la fase matriz.

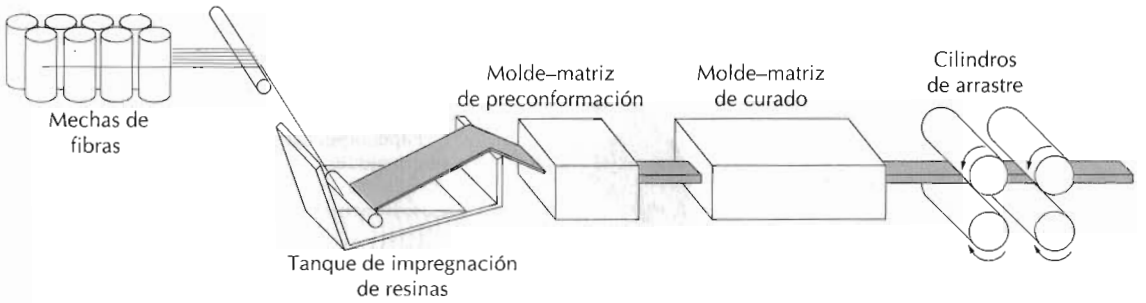


Figura 17.9 Diagrama esquemático del proceso de pultrusión.

Las principales aplicaciones de los compuestos híbridos son: componentes estructurales de baja densidad para transporte aéreo, marítimo y terrestre, artículos deportivos y componentes ortopédicos de baja densidad.

17.12 CONFORMACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON FIBRAS

Para fabricar plásticos reforzados con fibras que satisfagan las especificaciones de diseño, las fibras deben estar uniformemente distribuidas en la matriz y, en muchos casos, deben estar orientadas en la misma dirección. En esta sección se discuten las nuevas técnicas desarrolladas para conformar estos materiales: pultrusión, bobinado de filamentos y procesos de producción con preimpregnados.

17.12.1 Pultrusión

La *pultrusión* es una técnica desarrollada para fabricar componentes de forma alargada y sección constante (p.ej., barras, tubos, vigas, etc.). En esta técnica, ilustrada esquemáticamente en la Figura 17.9, *mechas*[1] de fibras continuas se impregnan primero con una resina termoestable y luego se las hace pasar (por tracción) a través de un molde-matriz de acero que las conforma en una preforma y establece la relación resina/fibra. A continuación, el material pasa a través de un molde-matriz de curado que está mecanizado de forma precisa para que imparta la forma final deseada. Este molde-matriz también se calienta para iniciar el curado de la resina. Un mecanismo de tracción arrastra el material a través de los moldes y también determina la velocidad de producción. Los tubos y los perfiles huecos se conforman aplicando un mandril en el centro del perfil. Las fibras de vidrio, de carbono y de aramida, en proporciones comprendidas entre un 40 y un 70% en volumen, son los principales reforzamientos. El material de la matriz del compuesto suele ser poliéster, ésteres vinílicos o resinas epoxi.

La pultrusión es un proceso continuo susceptible de automatizarse; las velocidades de producción son relativamente elevadas y el coste efectivo muy bajo. Se consiguen perfiles de longitud ilimitada con una gran variedad de formas.

[1] Una mecha es un conjunto de fibras continuas, separadas y no retorcidas que se arrastran juntas en forma de hebras paralelas.

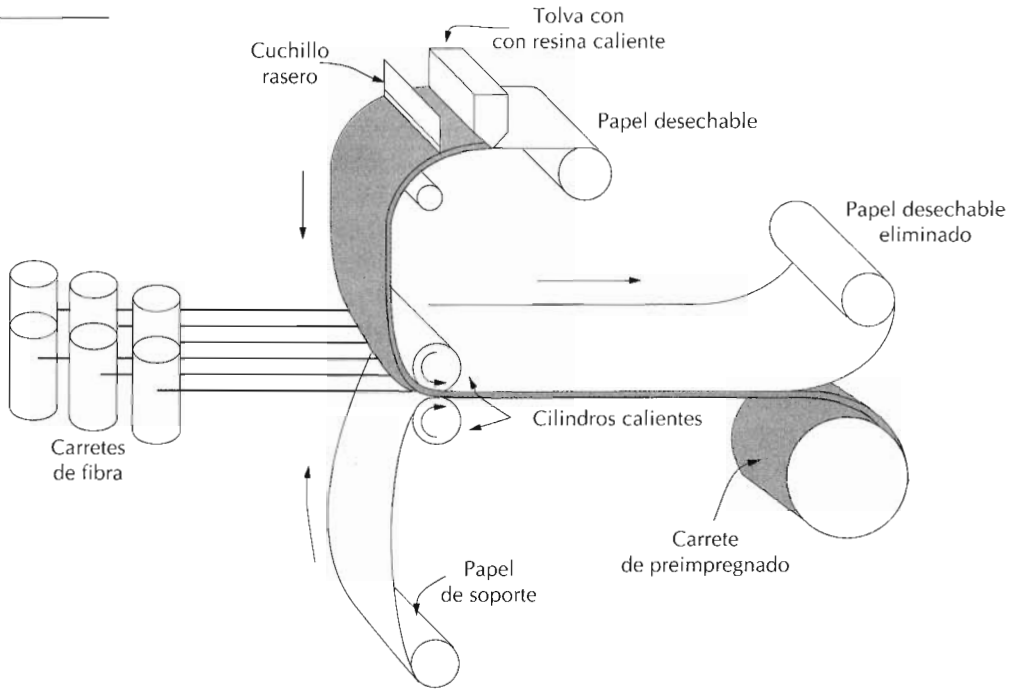


Figura 17.10 Diagrama esquemático del proceso de producción de cinta de preimpregnado utilizando polímeros termoestables.

17.12.2 Procesos de producción con preimpregnados

El término **preimpregnado** se utiliza en la industria de los materiales compuestos para referirse a fibras continuas impregnadas previamente con una resina polimérica parcialmente curada. Este material se entrega a los usuarios en forma de cinta, los cuales moldean y curan totalmente el producto sin necesidad de añadir ninguna resina. Probablemente es el material compuesto más extensamente utilizado para aplicaciones estructurales.

El proceso de preimpregnación, representado esquemáticamente en la Figura 17.10 para polímeros termoestables, comienza con la alineación paralela de una serie de fibras continuas devanadas en carretes. Estas fibras se colocan entre dos hojas de papel, una desechable y otra de soporte, y se prensan mediante cilindros calientes en un proceso denominado "calandrado". La desechable se cubre con una delgada película de disolución de resina caliente de relativamente baja viscosidad para facilitar la impregnación de las fibras. Un "cuchillo rasero" de hoja metálica extiende la resina formando una película de espesor uniforme. El producto preimpregnado final –una delgada cinta que consiste en fibras continuas y alineadas embebidas en una resina parcialmente curada– se prepara para el empaquetamiento por bobinado en un núcleo de cartón. Como indica la Figura 17.10, la hoja de papel desechable se elimina al bobinar la cinta preimpregnada. Los espesores de estas cintas suelen estar comprendidos entre 0,08 y 0,25 nm y el ancho entre 25 y 1525 mm, mientras que el porcentaje en volumen de la resina representa entre 35 y 45%.

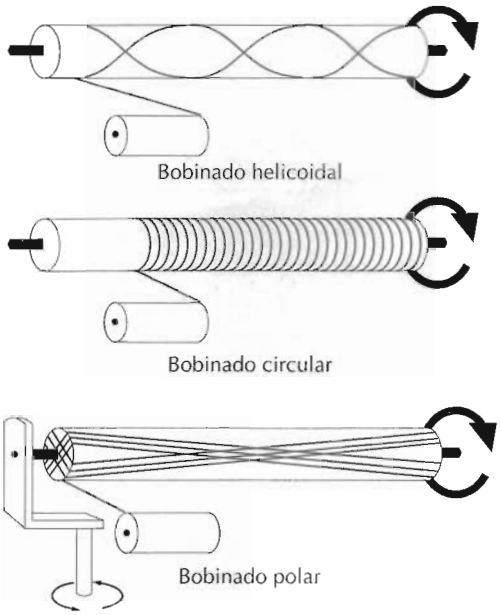


Figura 17.11 Representación esquemática de las técnicas de bobinado de filamentos helicoidal, circular y polar. (De N. L. Hancox, editor, *Fibre Composite Hybrid Materials*.)

A temperatura ambiente la matriz termoestable experimenta reacciones de curado. Por este motivo se debe minimizar el tiempo de trabajo a temperatura ambiente. Tratados con cuidado, los preimpregnados de polímeros termoestables tienen una vida de unos seis meses.

Para la matriz se utilizan resinas termoestables y termoendurecibles y el material de refuerzo son fibras de carbono, vidrio o de aramida.

La fabricación propiamente dicha comienza con la aplicación de la cinta de preimpregnado sobre las superficies que actúan como molde. El número de capas que se aplica (después de quitar el papel de soporte) es el necesario para obtener el espesor deseado. La orientación de las fibras en las capas puede ser unidireccional pero generalmente la orientación de las capas se alterna para conseguir capas perpendiculares o multidireccionales. El curado final se logra aplicando simultáneamente calor y presión.

El proceso de aplicación de capas de preimpregnados se realiza manual o automáticamente. En el primer caso, el operario corta cintas de longitudes adecuadas y las coloca en la superficie de la matriz en la orientación deseada. En el segundo caso, las cintas se cortan con máquinas que luego las trasladan y colocan automáticamente en la matriz. La automatización es esencial para que las aplicaciones de muchos materiales compuestos sean rentables.

17.12.3 Bobinado de filamentos

El *bobinado de filamentos* es un proceso por el cual las fibras continuas de reforzamiento se colocan cuidadosamente según un modelo predeterminado, usualmente en forma de cilindro hueco. Las fibras, sean de filamentos individuales o mechas, se hacen circular por un baño de resina líquida y después se bobinan de modo continuo sobre un mandril mediante un equipo automático (Figura 17.11). Después de aplicar el número apropiado de ca-

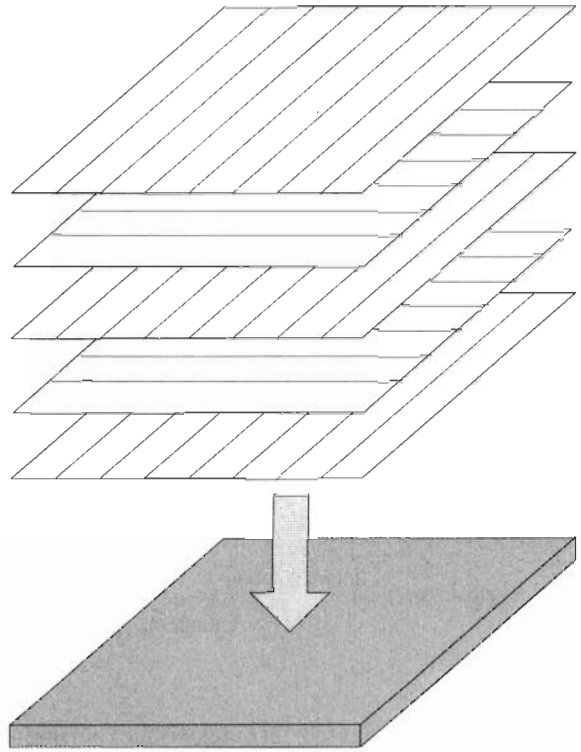


Figura 17.12 Apilamiento de capas reforzadas en sucesivas orientaciones para construir un material compuesto laminar.

pas, se lleva a cabo el curado en un horno, o incluso a temperatura ambiente, y luego se saca el mandril. Como procedimiento alternativo, pueden bobinarse filamentos mediante cintas delgadas y estrechas de preimpregnados (es decir, mechas impregnadas) de menos de 10 mm de anchura.

Son posibles varios modelos de bobinado (p.e., circular, helicoidal y polar) para conseguir las propiedades mecánicas previstas. Piezas de filamentos bobinados tienen una relación resistencia-peso muy elevada. Con esta técnica también se consigue un alto grado de control sobre la uniformidad del bobinado y la orientación. Cuando se automatiza el proceso resulta muy económico. Las aplicaciones de las estructuras de filamentos bobinados incluyen: carcasas de motores de cohetes, tuberías y tanques para almacenaje y recipientes para elevadas presiones.

Estas técnicas de fabricación se empiezan a utilizar ahora para producir gran variedad de formas estructurales y no solamente limitadas a superficies de revolución (p.ej. vigas I). Esta tecnología avanza muy rápidamente debido al bajo coste.

MATERIALES COMPUESTOS ESTRUCTURALES

Un **material compuesto estructural** está formado tanto por materiales compuestos como por materiales homogéneos y sus propiedades no sólo dependen de los materiales constituyentes sino de la geometría del diseño de los

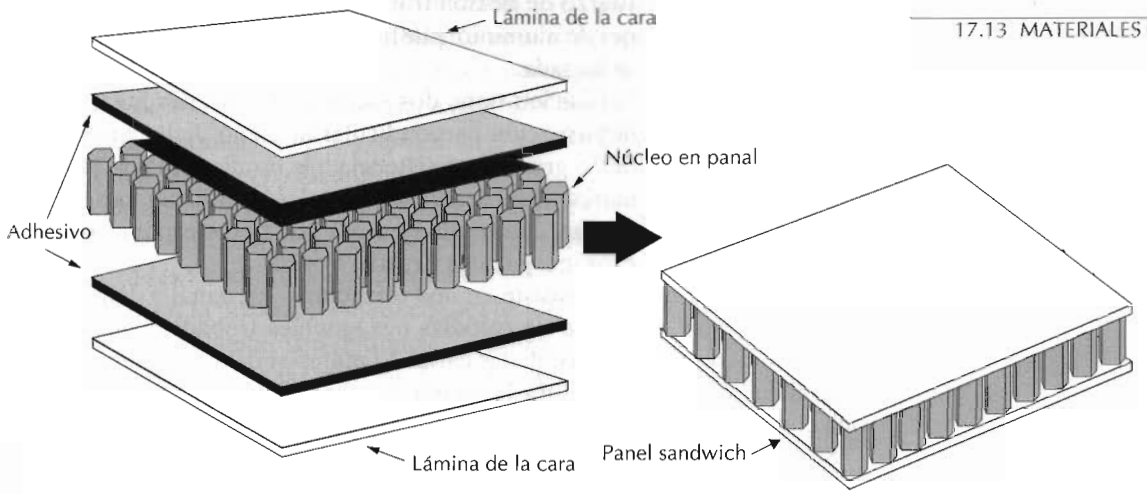


Figura 17.13 Diagrama esquemático de la fabricación de un panel sandwich con un núcleo en panal. (Reproducido con permiso de *Engineered Material Handbook*, Vol. 1, *Composites*, ASM International, Materials Park, OH, 1987).

elementos estructurales. Los compuestos laminares y los paneles sandwich son dos de los compuestos estructurales más comunes; a continuación se ofrece una visión relativamente superficial de estos materiales.

17.13 MATERIALES COMPUESTOS LAMINARES

Un **material compuesto laminar** consta de láminas o paneles que tienen una dirección preferente con elevada resistencia, tal como ocurre en la madera y en los plásticos reforzados con fibras continuas y alineadas. Las capas se apilan y luego se pegan entre sí, de modo que la orientación de la dirección de elevada resistencia varía en cada una de las sucesivas capas (Figura 17.12). Por ejemplo, en la madera contrachapada, las direcciones de elevada resistencia de las sucesivas capas forman ángulos rectos entre sí. Las láminas también se pueden construir utilizando materiales plásticos para la matriz y algodón, papel o fibra de vidrio tejida como material de refuerzo. Así, un material compuesto laminar es relativamente resistente en varias direcciones del plano bidimensional; sin embargo, la resistencia en una dirección determinada es, desde luego, menor que la que resultaría del alineamiento de todas las fibras en esa dirección. Un ejemplo de una estructura laminar relativamente compleja es la de los esquís modernos.

17.14 PANELES SANDWICH

Los **paneles sandwich** se consideran un tipo de materiales compuestos estructurales y consisten en dos láminas externas fuertes, o caras, separadas por una capa de material menos denso, o núcleo, que tiene baja rigidez y baja resistencia. Las caras resisten la mayor parte de las cargas en el plano, y

también cualquier esfuerzo de flexión transversal. Los materiales de las caras suelen ser aleaciones de aluminio, plásticos reforzados con fibras, titanio, acero y madera contrachapada.

Estructuralmente, el núcleo tiene dos fuciones. En primer lugar separa las caras y resiste la deformación perpendicular al plano de la cara. En segundo lugar, aporta cierto grado de resistencia a la cizalladura a lo largo de los planos perpendiculares a las caras. Como núcleo se utilizan varios tipos de materiales y estructuras, como por ejemplo polímeros espumosos, cauchos sintéticos, cementos inorgánicos y madera balsa.

Otro popular núcleo consiste en una estructura "en panal": delgadas láminas dispuestas en forma de celdillas hexagonales trabadas con sus ejes perpendiculares a los planos de las caras. El material del panal puede ser similar al de las caras. La Figura 17.13 muestra una sección de un panel sandwich con un núcleo en panal.

Se construyen paneles sandwich para gran cantidad de aplicaciones: techos, suelos y paredes de edificios, y, en aviación, para revestimientos de alas, fuselajes y planos estabilizadores de cola de aviones.

RESUMEN

Los materiales compuestos son materiales multifase producidos artificialmente para que tengan la combinación deseada de las mejores propiedades de las fases constituyentes. Generalmente una fase es continua (la matriz) y rodea completamente a la otra (la fase dispersa). En esta discusión los compuestos se clasificaron en: reforzados con partículas, reforzados con fibras y estructurales.

Los compuestos clasificados como reforzados con partículas incluye los consolidados por dispersión y los reforzados con partículas grandes. En los materiales compuestos consolidados por dispersión, el aumento de la resistencia se consigue mediante partículas muy pequeñas de fase dispersa, que inhiben el movimiento de las dislocaciones; esto es, el mecanismo del aumento de resistencia implica interacciones que se pueden tratar a nivel atómico. El tamaño de las partículas suele ser mayor en los compuestos con partículas grandes, cuyas características mecánicas mejoran por la acción reforzante.

El hormigón, un tipo de compuesto con partículas grandes, consta de un agregado de partículas unidas entre sí con cemento. En el caso del hormigón de cemento portland, el agregado consiste en arena y grava; la unión del cemento se desarrolla como consecuencia de las reacciones químicas entre el cemento portland y el agua. La resistencia mecánica del hormigón aumenta por el método del reforzamiento (p.ej., embebiendo en el hormigón fresco tubos y alambres de acero, etc.). El reforzamiento también se consigue por la imposición de esfuerzos compresivos adicionales utilizando técnicas de pretensado y postensado.

De los varios tipos de materiales compuestos, el potencial de la eficiencia del reforzamiento es mayor en los compuestos reforzados con fibras. En estos compuestos, la carga aplicada se transmite a las fibras y se distribuye entre ellas a través de la fase matriz, que puede ser moderadamente dúctil. Un significativo reforzamiento es sólo posible si la unión matriz-fibra es fuerte.

En función del diámetro, las fibras reforzantes se clasifican como whiskers, fibras y alambres. Como el reforzamiento se interrumpe en los extremos de las fibras, la eficiencia del reforzamiento depende de la longitud de la fibra. Para cada combinación fibra-matriz, existe una longitud crítica; la longitud de las fibras continuas excede grandemente este valor crítico, mientras que las fibras más cortas son discontinuas.

La disposición de las fibras también es relativamente importante para las características del compuesto. Las propiedades mecánicas de compuestos de fibras alineadas y continuas son altamente anisotrópicas. El reforzamiento y la resistencia en la dirección de alineamiento son máximos, mientras que en dirección perpendicular son mínimos. También se han desarrollado las expresiones de la regla de las mezclas de los compuestos en orientaciones longitudinal y transversal.

En los materiales compuestos con fibras cortas y discontinuas las fibras pueden estar alineadas o bien orientadas al azar. Los compuestos con fibras cortas y alineadas en la dirección longitudinal presentan resistencia y rigidez significativas. A pesar de algunas limitaciones en la eficiencia del reforzamiento, las propiedades de los compuestos con fibras cortas y orientadas al azar son isotrópicas.

El objetivo de muchos compuestos reforzados con fibras es la elevada resistencia específica y/o módulo específico. Por lo tanto, los materiales de la matriz son generalmente polímeros o metales con densidades relativamente bajas. El compuesto más común es el de fibra de vidrio embebida en poliéster (matriz polimérica). También es frecuente el uso de las fibras de carbono. La mejor combinación de propiedades se consigue con los compuestos híbridos, que son los que contienen al menos dos tipos diferentes de fibras.

Se han desarrollado técnicas de conformación de materiales compuestos con el fin de conseguir una distribución uniforme de la fibra y un alto grado de alineación. Con la pultrusión se fabrican perfiles de gran longitud y sección constante mediante mechas impregnadas de resina obligadas a pasar a través de un molde. Muchos elementos estructurales se fabrican con la técnica de aplicación (manual o automática) de capas de preimpregnados. Las cintas de preimpregnados se aplican sobre la superficie de una matriz de utillaje, donde terminan de curar por aplicación simultánea de presión y calor. Algunas estructuras huecas se pueden fabricar utilizando el procedimiento automático del bobinado de filamentos. En esta técnica, filamentos individuales o mechas impregnadas en resinas, y también cintas de preimpregnados, se bobinan sobre un mandril y luego se realiza la operación de curado de la resina.

Se vieron dos tipos generales de materiales compuestos estructurales: compuestos laminares y paneles sandwich. Las propiedades de los compuestos laminares son isotrópicas en las dos direcciones del plano. Esto se consigue mediante varias capas de materiales compuestos altamente anisotrópicos que se unen entre sí mediante un adhesivo. Las capas se disponen de forma que la dirección de alta resistencia varíe en cada una de ellas. Los paneles sandwich consisten en dos caras laminares fuertes y rígidas separadas por un material o estructura que forman el núcleo. Estas estructuras combinan, hasta cierto punto, las elevadas resistencia y rigidez con la baja densidad.

TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES

Cermet
Dirección longitudinal
Dirección transversal
Fase fibra
Fase matriz
Fibra
Hormigón
Hormigón armado
Hormigón pretensado
Material compuesto consolidado por dispersión
Material compuesto estructural
Material compuesto híbrido
Material compuesto laminar
Material compuesto reforzado con fibras
Material compuesto reforzado con partículas
Módulo específico
Panel sandwich
Preimpregnado
Principio de acción combinada
Regla de las mezclas
Resistencia específica
Semicurado
Whiskers

BIBLIOGRAFÍA

ASHBEE, K. H. G., *Fundamental Principles of Fiber Reinforced Composites*, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, PA, 1989.

BROUTMAN, L. J. and R. H. KROCK, *Modern Composite Materials*, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, MA, 1967.

CHOU, T. W., R. L. MCCULLOUGH, and R. B. PIPES, "Composites," *Scientific American*, Vol. 255, No. 4, October 1986, pp. 192-203.

Engineered Materials Handbook, Vol. 1, *Composites*, ASM International, Metals Park, OH, 1987.

FOLKES, M. J., *Short Fibre Reinforced Thermoplastics*, John Wiley & Sons, New York, 1982.

HULL, D., *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge University Press. Oxford, 1986.

KELLY, A. and N. H. MACMILLAN, *Strong Solids*, 3rd edition, Clarendon Press. Oxford, 1986.

PIGGOTT, M. R., *Load-Bearing Fibre Composites*, Pergamon Press, Oxford, 1980.

RICHARDSON, M. O. W. (Editor), *Polymer Engineerig Composites*, Applied Science Publishers, Ltd., London, 1977.

STRONG, A. B., *Fundamentals of Composites Manufacturing, Materials, Methods. and Applications*, Society of Manufacturing Engineers, Dearborn, MI, 1989.

VINSON, J. R. and T. W. CHOU, *Composite Materials and Their Use in Structures*. Applied Science Publishers, Ltd., London, 1975.

WEETON, J. W. (Editor), *Engineers' Guide to Composite Materials*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1986.

PROBLEMAS Y CUESTIONES

17.1 Cite la diferencia general entre el mecanismo de aumento de resistencia mediante partículas grandes y mediante dispersión en los materiales compuestos reforzados con partículas.

17.2 Cite una analogía y dos diferencias entre endurecimiento por dispersión y consolidación por dispersión.

17.3 Las propiedades mecánicas del cobalto mejoran agregándole partículas diminutas de carburo de tungsteno (WC). Sabiendo que los módulos de elasticidad de estos materiales son $2{,}0 \times 10^5$ MPa y $7{,}0 \times 10^5$ MPa, respectivamente,

represente el módulo de elasticidad frente al porcentaje de volumen del WC en Co desde 0 a 100%, utilizando las expresiones de los límites superior e inferior.

17.4 Determine los valores máximo y mínimo de la conductividad térmica de un cermet que contiene un 90% en volumen de partículas de carburo de titanio (TiC) en una matriz de níquel. Suponga que las conductividades térmicas del TiC y del Ni son 27 W/m-K y 67 W/m-K, respectivamente.

17.5 Un material compuesto con partículas grandes se ha preparado agregando partículas de tungsteno en una matriz de cobre. Si las fracciones de volumen del tungsteno y del cobre son 0,60 y 0,40, respectivamente, calcule el límite superior de la rigidez específica de este compuesto con los datos siguientes:

	Peso específico	*Módulo de elasticidad (MPa)*
Cobre	8,9	$11,0 \times 10^4$
Tugsteno	19,3	$10,7 \times 10^4$

17.6 **(a)** ¿Cuál es la diferencia entre fase matriz y la fase dispersa en un material compuesto? **(b)** Compare las características mecánicas de la matriz y de la fase dispersa de los compuestos con fibras.

17.7 **(a)** ¿Cuál es la diferencia entre cemento y hormigón? **(b)** Cite tres importantes limitaciones que restringen el uso del hormigón como material estructural. **(c)** Explique tres técnicas utilizadas para aumentar la resistencia del hormigón mediante reforzamiento.

17.8 En un compuesto reforzado con fibra, **(a)** enumere tres funciones de la fase matriz, **(b)** compare las características mecánicas deseadas de la matriz y de la fase fibrosa y **(c)** cite dos razones que justifiquen que la unión entre la matriz y la fase dispersa deba ser fuerte.

17.9 En alguna combinación matriz epoxi-fibra de vidrio, la relación crítica longitud-diámetro de fibras vale 40. Utilizando los datos de la Tabla 17.3 determine la resistencia de la unión matriz-fibra.

17.10 **(a)** En un compuesto reforzado con fibra, la eficiencia del reforzamiento η depende de la longitud de la fibra l según

$$\eta = \frac{l - 2x}{l}$$

donde x representa la longitud de la fibra cuyo extremo no contribuye a la transferencia de la carga. Represente gráficamente η frente a $l = 50$ mm, suponiendo que $x = 1,25$ mm. **(b)** ¿Qué longitud de reforzamiento se necesita para conseguir una eficiencia de reforzamiento de 0,9?

17.11 Se proyecta fabricar un compuesto epoxi reforzado con fibras continuas y alineadas. El compuesto debe tener un máximo de 40% en volumen de fibras y los valores mínimos del módulo de elasticidad y de la resistencia a la tracción longitudinales deben ser $5,5 \times 10^4$ y $1,2 \times 10^3$ MPa, respectivamente. ¿Qué material en mejor candidato: fibras de vidrio, de carbono o de aramida? ¿Por qué? Suponga que la matriz epoxi tiene un módulo de elasticidad de $3,1 \times 10^3$ MPa y una resistencia a la tracción de 69 MPa. Los datos de la fibra están en la Tabla 17.3; para el carbono suponga un valor medio entre los extremos.

17.12 Un compuesto reforzado con fibra continua y alineada consta de un 55% en volumen de matriz de policarbonato y 45% de fibra de aramida; las características mecánicas de estos dos materiales son las siguientes:

	Módulo de elasticidad [psi (MPa)]	*Resistencia a la tracción [psi (MPa)]*
Fibra de aramida	19×10^6 ($1{,}3 \times 10^5$)	500 000 (3500)
Policarbonato	$3{,}5 \times 10^5$ ($2{,}4 \times 10^3$)	8000 (55)

Calcule, para este compuesto, **(a)** la resistencia a la tracción longitudinal y **(b)** el módulo de elasticidad longitudinal.

17.13 Se proyecta fabricar un compuesto epóxido reforzado con fibra de carbono continua y orientada cuyo módulo de elasticidad mínimo sea $6{,}9 \times 10^4$ MPa en la dirección de alineación de la fibra. El máximo peso específico permitido es 1,40. Con los datos indicados en la tabla, ¿es posible este material compuesto? ¿Por qué sí o por qué no? Suponga que el peso específico del compuesto se determina utilizando una relación similar a la Ecuación 17.10a.

	Peso específico	*Módulo de elasticidad [psi (MPa)]*
Carbono	1,80	37×10^6 ($2{,}6 \times 10^5$)
Epoxi	1,25	$3{,}5 \times 10^5$ ($2{,}4 \times 10^3$)

17.14 Se proyecta fabricar poliéster reforzado con fibra de vidrio continua y alineada con una resistencia a la tracción mínima de 1250 MPa en la dirección longitudinal. El peso máximo específico posible es 1,80. Utilizando los datos adjuntos determine si es posible este compuesto y justifique su respuesta.

	Peso específico	*Resistencia a la tracción [psi (MPa)]*
Vidrio	2,50	5×10^5 ($3{,}5 \times 10^3$)
Poliéster	1,35	$7{,}25 \times 10^3$ (50)

17.15 ¿Es posible fabricar un compuesto con matriz epoxi y fibra de aramida continua y orientada con módulos elásticos longitudinal y transversal de $3{,}5 \times 10^4$ MPa y 5170 MPa, respectivamente? ¿Por qué sí o por qué no? Suponga que el módulo de elasticidad de la matriz epoxi es de $3{,}4 \times 10^3$ MPa.

17.16 **(a)** Calcule y compare la resistencia específica del policarbonato reforzado con 40% en volumen de fibra de vidrio (Tabla 12.1) y los siguientes materiales: un acero HSCA A656 grado 1 (Tabla 17.1b), un latón de cartuchería C26000 recocido (Tabla 12.6), una aleación de aluminio 5052 recocida (Tabla 12.7) y una aleación de magnesio HM31A envejecida artificialmente (Tabla 12.8). **(b)** Compare el módulo específico del mismo policarbonato reforzado con los módulos del aluminio, del latón, del magnesio, del acero y del molibdeno. Utilice los datos de las Tablas C.1 y C.2 del apéndice C.

17.17 Los módulos de elasticidad en las direcciones longitudinal y transversal de un compuesto reforzado con fibras continuas y orientadas son $3{,}31 \times 10^4$ y $3{,}66 \times 10^3$ MPa, respectivamente. Si la fracción de volumen de la fibra es 0,30, determine los módulos de elasticidad de las fases matriz y fibra.

17.18 **(a)** Compruebe que la Ecuación 17.11, la expresión de la relación carga de la fibra-carga de la matriz (F_f/F_m), es válida. **(b)** ¿Cuál es la relación F_f/F_c en términos de E_f, E_m y V_f?

17.19 En un compuesto de nilón 66 reforzado con fibras continuas y alineadas de carbono, la fibra soporta el 97% de la carga aplicada en la dirección longitudinal. **(a)** Utilizando los datos suministrados, determine la fracción de fibra que se necesita. **(b)** ¿Cuál será la resistencia a la tracción de este compuesto?

	Módulo de elasticidad [psi (MPa)]	*Resistencia a la tracción [psi (MPa)]*
Carbono	37×10^6 ($2{,}6 \times 10^5$)	$2{,}5 \times 10^5$ ($1{,}7 \times 10^3$)
Nilón 66	4×10^5 ($2{,}8 \times 10^3$)	$1{,}1 \times 10^4$ (76)

17.20 Suponga que el compuesto descrito en el Problema 17.12 tiene un área de 480 mm^2 y está sometido a una carga longitudinal de 53 400 N. **(a)** Calcule la relación de carga fibra-matriz. **(b)** Calcule las cargas soportadas por las fases fibra y matriz. **(c)** Calcule la magnitud del esfuerzo en cada fase. **(d)** ¿Cuál es la deformación experimentada por el compuesto?

17.21 Un compuesto reforzado con fibra continua y alineada tiene una sección transversal de 970 mm^2 y está sometido a una carga de tracción externa. Si las presiones soportadas por la fibra y por la matriz son 215 MPa y 5,38 MPa, respectivamente, la fuerza soportada por la fase fibra es 76 800 N y la deformación longitudinal total del compuesto es $1{,}56 \times 10^{-3}$, determine **(a)** la fuerza soportada por la matriz; **(b)** el módulo de elasticidad del material compuesto en la dirección longitudinal y **(c)** los módulos de elasticidad de las fases fibra y matriz.

17.22 Calcule la resistencia longitudinal de un compuesto con matriz epoxi y fibra de carbono alineada con una fracción de volumen de fibra de 0,20, suponiendo: (1) un diámetro medio de fibra de 6×10^{-3} mm; (2) una longitud media de fibra de 8,0 mm; (3) una resistencia a la rotura de la fibra de $4{,}5 \times 10^3$ MPa; (4) una resistencia de la unión matriz-fibra de 75 MPa; (5) el esfuerzo de la matriz a la rotura del compuesto es 6,0 MPa y (6) una resistencia a la tracción de la matriz de 60 MPa.

17.23 Se proyecta construir un compuesto, con matriz epoxi y fibra de carbono alineada, que tenga una resistencia a la tracción longitudinal de 690 MPa. Calcule la fracción de volumen de fibra necesaria si (1) el diámetro medio y la longitud media de las fibras son 0,01 mm y 0,5 mm, respectivamente; (2) la resistencia a la rotura de la fibra es 4×10^3 MPa; (3) la resistencia de la unión matriz-fibra es 50 MPa y (4) el esfuerzo de la matriz a la rotura del compuesto es 70 MPa.

17.24 Calcule la resistencia a la tracción longitudinal de un compuesto de matriz epoxi y fibra de vidrio alineada, cuyo diámetro y longitud medios son 0,015 mm y 2,0 mm, respectivamente, y la fracción del volumen de la fibra es 0,25. Suponga que (1) la resistencia de la unión matriz-fibra es 100 MPa, (2) la resistencia a la rotura de la fibra es $3{,}5 \times 10^3$ MPa y (3) el esfuerzo de la matriz a la rotura del compuesto es 5,5 MPa.

17.25 Se necesita fabricar un compuesto de matriz epoxi y fibra de vidrio discontinua y alineada que tenga una resistencia a la tracción longitudinal de 1200 MPa y una fracción de volumen de fibra de 0,35. Calcule la resistencia a la rotura de la fibra suponiendo que el diámetro medio y la longitud media son 0,015 mm y 5,0 mm, respectivamente. La resistencia de la unión matriz-fibra es 80 MPa y el esfuerzo de la matriz a la rotura del compuesto es 6,55 MPa.

17.26 **(a)** A partir de los datos del módulo de elasticidad del policarbonato reforzado con fibra de vidrio de la Tabla 17.1, determine el valor de la eficiencia de la fibra en el caso de 20, 30 y 40% de volumen de fibra. **(b)** Calcule el módulo de elasticidad para un 50% en volumen de fibra de vidrio.

17.27 Cite una característica deseable y otra no deseable de los compuestos reforzados con fibras (1) discontinuas y orientadas y (2) discontinuas y orientadas al azar.

17.28 (a) Cite cuatro razones que justifiquen el amplio uso de la fibra de vidrio como material de refuerzo. (b) ¿Por qué influye el estado superficial de la fibra de vidrio? (c) ¿Qué precauciones se toman para proteger la fibra de vidrio?

17.29 Cite la diferencia entre carbono y grafito.

17.30 (a) Cite varias razones que justifiquen el gran número de aplicaciones de los compuestos reforzados con fibra de vidrio. (b) Cite varias limitaciones de estos compuestos.

17.31 (a) ¿Qué es un compuesto híbrido? (b) Cite dos inconvenientes de los compuestos híbridos respecto a los de fibra normal.

17.32 (a) Escriba una expresión para el módulo elástico de un compuesto híbrido con todas las fibras orientadas en la misma dirección. (b) Calcule, mediante esta expresión, el módulo de elasticidad longitudinal de un compuesto híbrido formado por fibras aramida y de vidrio en fracciones de volumen de 0,25 y 0,35, respectivamente, en una matriz de resina de poliéster ($E_m = 4 \times 10^3$ MPa).

17.33 Escriba una expresión general análoga a la Ecuación 17.17 para el módulo de elasticidad transversal de un compuesto híbrido alineado consistente en dos tipos de fibras continuas.

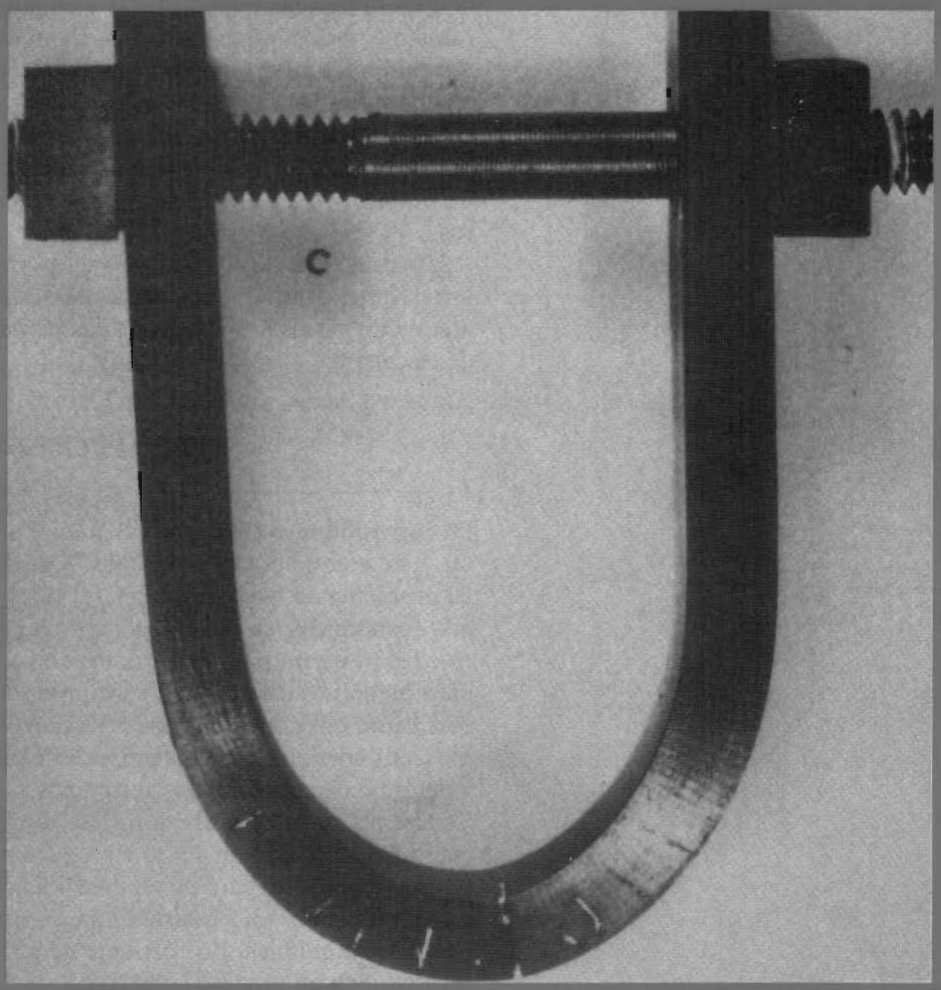
17.34 Describa brevemente los procesos de fabricación denominados pultrusión, bobinado de filamentos y procesos de producción con preimpregnados; cite ventajas e inconvenientes de cada uno.

17.35 Describa brevemente los compuestos laminares. ¿Cuál es la principal razón para fabricar estos materiales?

17.36 (a) Describa brevemente los paneles sandwich. (b) ¿Cuál es la principal razón para fabricar estos compuestos estructurales? (c) ¿Cuál es la función de las caras y del núcleo?

18

CORROSIÓN Y DEGRADACIÓN DE MATERIALES



Fotografía mostrando una barra de acero doblada en forma de "herradura de caballo" mediante un conjunto de tornillos y tuercas. Mientras permaneció sumergida en agua de mar aparecieron grietas debido a la corrosión bajo tensiones en la zona donde el esfuerzo de tracción fue mayor. (Fotografía cortesía de F. L. LaQue. De F. L. LaQue, *Marine Corrosion, Causes and Prevention*. Copyright 1975 de John Wiley & Sons, Inc. Reproducida con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

18.1 INTRODUCCIÓN

En un grado u otro, la mayoría de los materiales experimenta algún tipo de interacción con gran número de diversos ambientes. A menudo, estas interacciones empeoran la utilidad de un material como consecuencia del deterioro de sus propiedades mecánicas (p.ej., ductilidad y resistencia), de otras propiedades físicas o de su apariencia. Ocasionalmente, el comportamiento de degradación de los materiales para algunas aplicaciones se ignora y las consecuencias son adversas.

Los mecanismos de deterioro son diferentes para los tres tipos de materiales. En los metales hay pérdida de material por disolución (**corrosión**) o por formación de una capa o película no metálica (*oxidación*). Los materiales cerámicos son relativamente resistentes al deterioro, que generalmente ocurre a elevadas temperaturas y en ambientes extremos; el proceso generalmente se denomina corrosión. El mecanismo y las consecuencias de la interacción polímeros-ambiente son diferentes de los metales y cerámicas y el término más frecuente usado es el de **degradación**. Los polímeros, en contacto con un disolvente líquido, pueden disolverse o pueden absorberlo e hincharse. También las radiaciones electromagnéticas (principalmente la ultravioleta) y el calor pueden alterar la estructura molecular de los polímeros.

En este capítulo se tratará el deterioro de cada uno de estos tipos de materiales, prestando especial atención al mecanismo, a la resistencia frente al ataque de varios ambientes y a las precauciones para prevenir o reducir la degradación.

CORROSIÓN DE METALES

La corrosión se define como el ataque destructivo e involuntario de un metal. Este ataque es electroquímico y generalmente empieza en la superficie. El problema de la corrosión metálica es de grandes dimensiones; en términos económicos, se estima que aproximadamente el 5% del producto interior bruto de un país industrializado se gasta para prevenir la corrosión y para mantener o reemplazar los productos afectados por las reacciones de corrosión. Las consecuencias de la corrosión son de todos conocidas. Ejemplos muy corrientes son las capas de herrumbre de la carrocería, del radiador y del tubo de escape de los automóviles.

Los procesos de corrosión se utilizan, ocasionalmente, con ventaja. Por ejemplo, en la Sección 4.9 se vieron los procedimientos de ataque de las superficies metálicas para poner en evidencia los límites de grano o los diferentes componentes microestructurales aprovechando que éstos tienen distinta reactividad química. La corriente generada en las pilas secas también es el resultado de un proceso corrosivo.

18.2 CONSIDERACIONES ELECTROQUÍMICAS

En los materiales metálicos, el proceso de corrosión es normalmente electroquímico; es decir, una reacción química en la cual hay una transferencia de electrones de una especie a otra. Una característica de los átomos metálicos es la pérdida o ganancia de electrones en una reacción denominada

oxidación. Por ejemplo, un metal M, que tiene una valencia n (o n electrones de valencia) puede experimentar corrosión según la siguiente reacción

$$M \longrightarrow M^{n+} + ne^- \tag{18.1}$$

donde M se convierte en un ion con $n+$ cargas positivas al perder sus n electrones de valencia. Se utiliza e^- para simbolizar un electrón. Otros ejemplos de oxidación metálica son

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^- \tag{18.2a}$$

$$Al \longrightarrow Al^{3+} + 3e^- \tag{18.2b}$$

La zona donde tiene lugar la oxidación se denomina **ánodo** y la oxidación a veces se llama reacción anódica.

Los electrones generados en cada átomo metálico que se oxida se transfieren a otra especie química en un proceso que se denomina reacción de **reducción**. Por ejemplo, algunos metales experimentan corrosión en disolución ácida que contiene elevada concentración de iones hidrógeno (H^+). El ion H^+ se reduce como sigue:

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 \tag{18.3}$$

y se desprende hidrógeno gas (H_2).

Según la naturaleza de la disolución a la que está expuesto el metal, pueden ocurrir otras reacciones de reducción. Una disolución ácida que contiene oxígeno disuelto se puede reducir de este modo:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O \tag{18.4}$$

Una disolución acuosa neutra o básica con oxígeno disuelto,

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4(OH^-) \tag{18.5}$$

Los iones metálicos presentes en la disolución también se pueden reducir. Por ejemplo, los iones con más de un estado de valencia (iones multivalentes) la reducción puede ocurrir de la siguiente manera

$$M^{n+} + e^- \longrightarrow M^{(n-1)+} \tag{18.6}$$

donde el ion metálico disminuye su estado de valencia al aceptar un electrón. El ion metálico también puede reducirse a metal (estado neutro) según la siguiente reacción:

$$M^{n+} + ne^- \longrightarrow M \tag{18.7}$$

La zona donde tiene lugar la reducción se denomina **cátodo**. Es posible que ocurran dos o más reacciones de reducción simultáneamente.

La reacción electroquímica total consiste en la suma de las reacciones de oxidación y de reducción (deben existir al menos una reacción de oxidación y una reacción de reducción); a menudo la oxidación y la reducción se denominan *semirreacciones*. No puede resultar acumulación de carga de electro-

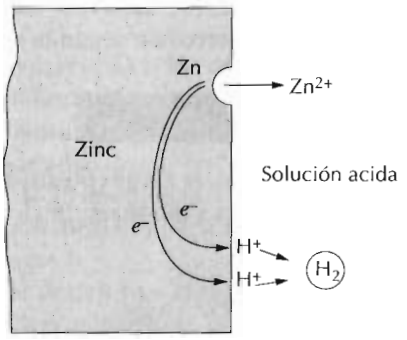


Figura 18.1 Reacciones electroquímicas de la corrosión del zinc en disolución ácida. (De M. A.Fontana, *Corrosion Engineering*, 3ª ed. Copyright 1986 de McGraw-Hill Book Company. Reproducida con autorización.)

nes y iones; es decir, la velocidad total de oxidación debe ser igual a la velocidad total de reducción o, dicho de otro modo, los electrones generados en la oxidación se deben consumir en la reducción.

A continuación se considerará, a modo de ejemplo, el metal zinc sumergido en una disolución ácida que contiene iones H^+. En algunas zonas de la superficie metálica, el zinc experimenta oxidación o corrosión, como ilustra la Figura 18.1, de acuerdo con la siguiente reacción:

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^- \tag{18.8}$$

Como el zinc es un metal y, por lo tanto, un buen conductor eléctrico, estos electrones se transfieren a una zona próxima donde los iones H^+ se reducen:

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2\,(\text{gas}) \tag{18.9}$$

Si no ocurren otras reacciones de oxidación o de reducción, la reacción electroquímica total es la suma de las reacciones 18.8 y 18.9

$$\begin{aligned} Zn &\longrightarrow Zn^{2+} + 2e^- \\ 2H^+ + 2e^- &\longrightarrow H_2\,(\text{gas}) \\ \hline Zn + 2H^+ &\longrightarrow Zn^{2+} + H_2\,(\text{gas}) \end{aligned} \tag{18.10}$$

Otro ejemplo es la oxidación del hierro en agua que contiene oxígeno disuelto. El proceso transcurre en dos etapas. En la primera, el Fe se oxida a Fe^{2+} como $Fe(OH)_2$,

$$Fe + 1/2O_2 + H_2O \longrightarrow Fe^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2 \tag{18.11}$$

En la segunda etapa el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} como $Fe(OH)_3$,

$$2Fe(OH)_2 + 1/2O_2 + H_2O \longrightarrow 2Fe(OH)_3 \tag{18.12}$$

El compuesto $Fe(OH)_3$ es el tan popular óxido.

Como consecuencia de la oxidación, los iones metálicos pueden incorporarse a la disolución (reacción 18.8) o pueden formar compuestos insolubles con elementos no metálicos, según la reacción 18.12.

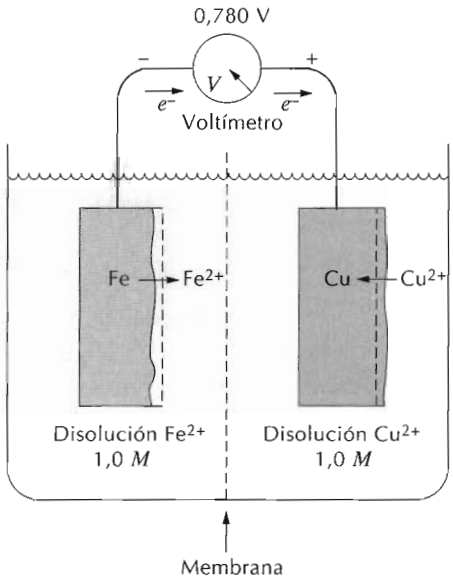


Figura 18.2 Pila electroquímica formada por electrodos de hierro y de cobre sumergidos en una disolución 1 *M* de sus iones. El hierro se corroe mientras el cobre se electrodeposita.

18.2.1 Potenciales de electrodo

No todos los materiales metálicos se oxidan, ionizándose, con la misma facilidad. Considérese la pila electroquímica mostrada en la Figura 18.2. La mitad de la pila es un trozo de hierro puro sumergido en una disolución que contiene iones Fe^{2+} con una concentración[1] 1 *M*. La otra mitad de la pila consiste en un electrodo de cobre puro en una disolución 1 *M* de iones Cu^{2+}. Las semipilas están separadas por una membrana que impide la mezcla de las dos disoluciones. Si los electrodos de hierro y de cobre están conectados eléctricamente, el cobre se reduce a expensas de la oxidación del hierro, según la siguiente reacción:

$$Cu^{2+} + Fe \longrightarrow Cu + Fe^{2+} \qquad (18.13)$$

Los iones Cu^{2+} se depositan (electrodeposición) como cobre metálico sobre el electrodo de cobre, mientras que el hierro se disuelve (corroe) en la otra semipila y se incorpora a la disolución como iones Fe^{2+}. Las reacciones de las dos semipilas están representadas por las reacciones siguientes:

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^- \qquad (18.14a)$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu \qquad (18.14b)$$

Los electrones generados en la oxidación del hierro pasan a través del circuito externo y fluyen al electrodo de cobre para reducir el Cu^{2+}. Además, existe un movimiento iónico a través de la membrana. Este dispositivo se de-

[1] La concentración de las disoluciones líquidas se suele expresar en términos de **molaridad**, *M*, el número de moles de soluto por millón de milímetros cúbicos (10^6 mm^3, o 1000 cm^3) de disolución.

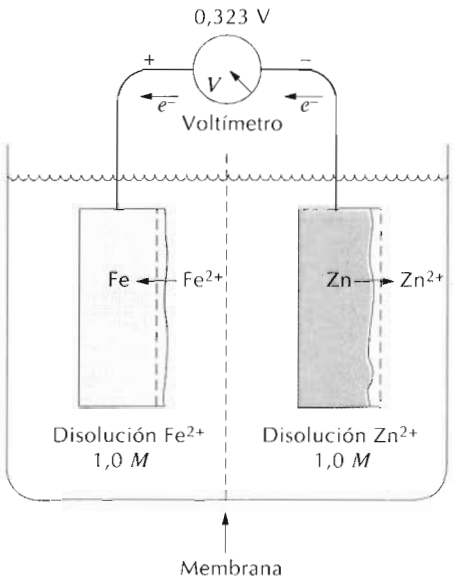


Figura 18.3 Pila electroquímica formada por electrodos de hierro y zinc sumergidos en una disolución 1 *M* de sus iones. El zinc se corroe y el hierro se electrodeposita.

nomina un *par galvánico*: dos metales conectados eléctricamente y sumergidos en un líquido **electrolítico**, mientras uno se convierte en ánodo y se oxida, el otro actúa como cátodo.

Entre las dos semipilas existe un potencial eléctrico o voltaje, cuya magnitud se determina conectando un voltímetro en el circuito externo. La pila galvánica cobre-hierro genera un potencial de 0,780 V a 25°C de temperatura.

Considérese ahora la misma semipila de hierro conectada a un electrodo de zinc sumergido en una disolución 1 *M* de iones Zn^{2+} (Figura 18.3). En este caso el zinc actúa de ánodo y se corroe, mientras que el Fe se convierte en el cátodo. La reacción electroquímica es la siguiente:

$$Fe^{2+} + Zn \longrightarrow Fe + Zn^{2+} \qquad (18.15)$$

El potencial asociado a esta pila es de 0,323V.

Los diferentes pares de electrodos tienen distinto voltaje. Se puede interpretar que la magnitud de este voltaje representa la fuerza motriz de la reacción electroquímica de oxidación-reducción. Por este motivo los metales se pueden clasificar en función de su tendencia a experimentar oxidación cuando forman pares galvánicos con otros metales. Una semipila como la descrita (es decir, un electrodo de un metal puro sumergido en una disolución 1 *M* de sus iones a 25°C) se denomina **semipila estándar**.

18.2.2 Serie fem estándar

Los voltajes medidos en las pilas sólo representan diferencias de potencial eléctrico y es conveniente establecer un punto de referencia o pila de referencia, que pueda servir para comparar otras semipilas. Esta pila de referencia, escogida arbitrariamente, es el electrodo estándar de hidrógeno (Figura 18.4). Consiste en un electrodo inerte de platino sumergido en una disolución 1 *M* de iones H^+, saturada con burbujas de gas hidrógeno que atravie-

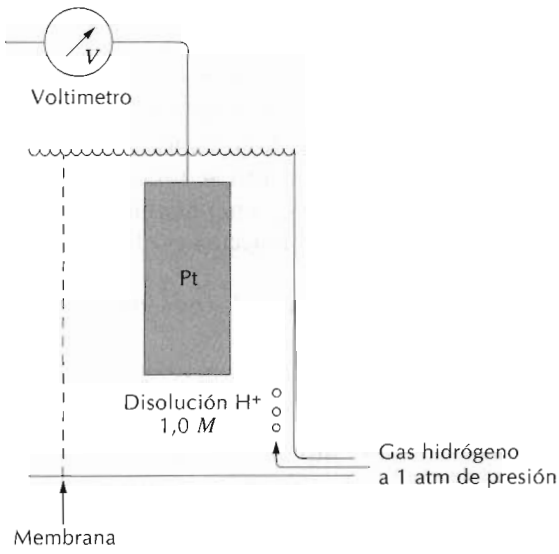


Figura 18.4 Semipila estándar de hidrógeno utilizada como referencia.

Tabla 18.1 La serie fem estándar

	Reacciones del electrodo	*Potencial de electrodo estándar* $V°$ (V)
	$Au^{3+} + 3e^- \longrightarrow Au$	+1,420
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1,229
	$Pt^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pt$	~+1,2
	$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$	+0,800
	$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$	+0,771
Inactividad creciente (catódicos)	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4(OH^-)$	+0,401
	$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$	+0,340
	$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$	0
	$Pb^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pb$	–0,126
	$Sn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sn$	–0,136
	$Ni^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ni$	–0,250
	$Co^{2+} + 2e^- \longrightarrow Co$	–0,277
	$Cd^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cd$	–0,403
	$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe$	–0,440
	$Cr^{3+} + 3e^- \longrightarrow Cr$	–0,744
	$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$	–0,763
Actividad creciente (anódicos)	$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$	–1,662
	$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$	–2,363
	$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$	–2,714
	$K^+ + e^- \longrightarrow K$	–2,294

san la disolución a una presión de 1 atm a 25°C. El platino no interviene directamente en la reacción; sólo actúa como una superficie sobre la cual los átomos de hidrógeno pueden ser oxidados o los iones hidrógeno pueder ser reducidos. La **serie de fuerzas electromotrices (fem)** (Tabla 18.1) se obtiene acoplando semipilas estándar de varios metales al electrodo estándar de hi-

drógeno y clasificándolas de acuerdo con el voltaje medido. La Tabla 18.1 representa las tendencias a la corrosión de varios metales; los de arriba (p. ej., oro y platino) son nobles o químicamente inertes. A medida que se desciende hacia la parte baja de la tabla, la actividad aumenta y son más susceptibles de oxidarse. El sodio y el potasio tienen alta reactividad.

Los voltajes indicados en la Tabla 18.1 se refieren a las semirreacciones de *reducción,* con los electrones en el primer miembro de la ecuación química. Para la oxidación, el sentido de la reacción es el inverso y el signo del voltaje cambiado.

Considérese las reacciones generalizadas que implican la oxidación de un metal M_1 y la reducción de un metal M_2

$$M_1 \longrightarrow M_1^{n+} + ne^- \quad -V_1^0 \tag{18.16a}$$

$$M_2^{n+} + ne^- \longrightarrow M_2 \quad +V_2^0 \tag{18.16b}$$

donde los V^0 son los potenciales estándar tomados de la serie de fem estándar. Como el metal M_1 se oxida, el signo de V_1^0 es opuesto al que aparece en la Tabla 18.1. Sumando la Ecuaciones 18.16a y 18.16b se obtiene

$$M_1 + M_2^{n+} \longrightarrow M_1^{n+} + M_2 \tag{18.17}$$

y el potencial total de la pila ΔV^0 es:

$$\Delta V^0 = V_2^0 - V_1^0 \tag{18.18}$$

Para que esta reacción transcurra espontáneamente, ΔV^0 debe ser positivo. Si es negativo, la reacción espontánea es la inversa de la Ecuación 18.17. Cuando se acoplan semipilas estándar, los metales situados en la parte inferior de la Tabla 18.1 experimentan oxidación (corrosión) mientras que los situados arriba, se reducen.

18.2.3 Influencia de la concentración y de la temperatura en el potencial de la pila

La serie fem se refiere a pilas electroquímicas muy idealizadas (p. ej. metales puros en disoluciones 1 *M* de sus iones a 25°C). Alterando la temperatura o la concentración de la disolución o utilizando electrodos aleados en lugar de metales puros, el potencial de la pila cambia y, en algunos casos, el sentido de la reacción espontánea se invierte.

Al considerar la reacción electroquímica descrita por la Ecuación 18.17, si los electrodos M_1 y M_2 son metales puros, el potencial de la pila depende de la temperatura absoluta T y de la concentración iónica molar $[M_1^{n+}]$ y $[M_2^{n+}]$ de acuerdo con la ecuación de Nernst:

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]} \tag{18.19}$$

donde R es la constante de los gases, n es el número de electrones que participa en las reacciones de cada semipila y $\mathcal{F}$ es la constante de Faraday, 96 500 C/mol: la magnitud de la carga por mol de electrones ($6{,}023 \times 10^{23}$).

A 25°C, cerca de la temperatura ambiente, la diferencia de potencial en voltios es:

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{(0{,}0592)}{n} \log \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]} \qquad (18.20)$$

Otra vez, para que la reacción sea espontánea, ΔV debe ser positivo. Cuando las concentraciones de ambos tipos de iones son 1 M (esto es, $([M_1^{n+}] = [M_2^{n+}] = 1)$, la Ecuación 18.19 se simplifica y adquiere la forma de la 18.18.

PROBLEMA RESUELTO 18.1

La mitad de una pila electroquímica consiste en un electrodo de níquel puro en una disolución de iones Ni^{2+}; la otra mitad es un electrodo de cadmio sumergido en una disolución de Cd^{2+}.

(**a**) Si la pila es estándar, escriba la reacción total espontánea y calcule el voltaje generado.

(**b**) Calcule el potencial de la pila a 25°C si las concentraciones de Cd^{2+} y Ni^{2+} son 0,5 y 10^{-3} M, respectivamente. ¿Es el sentido de la reacción espontánea el mismo que el de la pila estándar?

SOLUCIÓN

(**a**) El electrodo de cadmio se oxida y el de níquel se reduce porque el cadmio está situado más abajo que el níquel en la serie fem. Por lo tanto, las reacciones espontáneas son:

$$Cd \longrightarrow Cd^{2+} + 2e^-$$
$$Ni^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ni$$
$$Ni^{2+} + Cd \longrightarrow Ni + Cd^{2+} \qquad (18.21)$$

En la Tabla 18.1 se aprecia que los potenciales de las semipilas de cadmio y de níquel son –0,403 y –0,250 V, respectivamente. Por lo tanto, a partir de la Ecuación 18.18 se obtiene:

$$\Delta V = V_{Ni}^0 - V_{Cd}^0 = -0{,}250\ V - (-0{,}403\ V) = +0{,}153\ V$$

(**b**) Se debe utilizar la Ecuación 18.20, ya que las concentraciones de las disoluciones de las semipilas no son 1 M. En este punto hay que predecir razonadamente cuál de las especies metálicas se oxidará (o se reducirá). Esta elección se confirmará o se rechazará según el signo de ΔV que se obtenga al final del cálculo. Aquí se supone que el níquel se oxida y que el cadmio se reduce de acuerdo con:

$$Cd^{2+} + Ni \longrightarrow Cd + Ni^{2+} \qquad (18.22)$$

Así,

$$\Delta V = (V_{Cd}^0 - V_{Ni}^0) - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[Ni^{2+}]}{[Cd^{2+}]}$$
$$= -0{,}403\ V - (-0{,}250\ V) - \frac{0{,}0592}{2} \log\left(\frac{10^{-3}}{0{,}50}\right)$$
$$= -0{,}073\ V$$

Como ΔV es negativo, el sentido de la reacción espontánea es opuesto al de la Ecuación 18.22 o el mismo que el de la pila estándar (Ecuación 18.21).

Tabla 18.2 La serie galvánica

	Platino
	Oro
	Grafito
	Titanio
	Plata
	Acero inoxidable 316 (pasivo)
	Acero inoxidable 304 (pasivo)
	Inconel (80Ni-13Cr-7Fe) (pasivo)
	Níquel (pasivo)
Inactividad creciente (catódicos)	Monel (70Ni-30Cu)
	Aleaciones cobre-níquel
	Bronce (Cu-Sn)
	Cobre
	Latón (Cu-Zn)
	Inconel (activo)
	Níquel (activo)
	Estaño
	Plomo
Actividad creciente (anódicos)	Acero inoxidable 316 (activo)
	Acero inoxidable 304 (activo)
	Fundición
	Hierro y acero
	Aleaciones de aluminio
	Cadmio
	Aluminio comercialmente puro
	Zinc
	Magnesio y aleaciones de magnesio

Fuente: M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3ª ed. Copyright 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproducida con autorización.

18.2.4 Serie galvánica

Aunque la Tabla 18.1 se generalizó en condiciones muy ideales y tiene una utilidad limitada, indica, a pesar de todo, las reactividades relativas de los metales. Una clasificación más realista y práctica la suministra la **serie galvánica**, Tabla 18.2. Esta serie representa las reactividades relativas de varios metales y aleaciones comerciales en agua de mar. Las aleaciones de la parte superior son catódicas y no reactivas, mientras que las de la parte inferior son anódicas. No se indica el voltaje. La comparación de la serie fem estándar y la galvánica revela un alto grado de correspondencia entre las posiciones relativas de los metales base puros.

La mayoría de los metales y aleaciones están sujetos a un mayor o menor grado de oxidación o corrosión en una gran variedad de ambientes. Son más estables en estado iónico que en estado metálico. En términos termodinámicos, existe una disminución de la energía libre al pasar del estado metálico al estado oxidado. Por este motivo, la mayoría de los metales se encuentran en la naturaleza formando compuestos: óxidos, hidróxidos, carbonatos, silicatos, sulfuros y sulfatos. Los metales nobles oro y platino son dos notables excepciones. Resisten la mayoría de los ambientes y por este motivo existen en la naturaleza en estado metálico.

18.3 VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Los potenciales de semipila dados en la Tabla 18.1 son parámetros termodinámicos que se refieren a sistemas en equilibrio. En la discusión de las Figuras 18.2 y 18.3 se supuso que no había flujo de corriente eléctrica a través del circuito externo. Realmente, los sistemas que experimentan corrosión no están en equilibrio: hay un flujo de electrones del ánodo al cátodo (que correspondería al cortocircuito, o conexión, de las pilas electroquímicas de las Figuras 18.2 y 18.3); esto significa que los parámetros potencial de semipila (Tabla 18.1) no se pueden aplicar.

Además, los potenciales de semipila representan la cuantía de una fuerza impulsora, o de la tendencia a que ocurra una determinada reacción de semipila. Sin embargo, cabe destacar que aunque estos potenciales indican el sentido de una reacción espontánea, no aportan información acerca de la velocidad de corrosión. Es decir, aunque un potencial ΔV calculado para una reacción específica de corrosión utilizando la Ecuación 18.20 sea un número relativamente grande, la reacción puede transcurrir a una velocidad insignificante. Desde el punto de vista técnico es interesante predecir la velocidad de corrosión del sistema, y para ello se requiere la utilización de los parámetros que se discuten a continuación.

La velocidad de corrosión, o la velocidad de eliminación de material como consecuencia de la acción química, constituye un importante parámetro de la corrosión. Se puede expresar como la **velocidad de penetración de la corrosión (VPC)** o la pérdida de espesor del material por unidad de tiempo. La fórmula para este cálculo es:

$$\text{VPC} = \frac{KW}{\rho A t} \tag{18.23}$$

donde W es la masa perdida después del tiempo de exposición t; ρ y A representan la densidad y el área de la muestra, respectivamente, y K es una constante cuya magnitud depende del sistema de unidades utilizado. La VPC se expresa en milímetros por año (mm/a) o milésimas de pulgada por año (mpa). En el primer caso, $K = 87{,}6$, y W, ρ, A, y t se expresan en miligramos, gramos por centímetro cúbico, centímetros cuadrados y horas. En el segundo caso, $K = 534$ y las unidades de los otros parámetros son los mismos que para milímetros por año, excepto A que se expresa en pulgadas cuadradas. Para la mayoría de las aplicaciones se acepta una velocidad de penetración de la corrosión inferior a 0,50 mm/a (20 mpa).

Puesto que existe una corriente eléctrica asociada con las reacciones de corrosión electroquímicas, se puede expresar la velocidad de corrosión en función de esta corriente o, más específicamente, de la densidad de corriente; es decir, de la corriente por unidad de superficie de material corroído. La densidad de corriente se designa con la letra i. La velocidad r en mol/m^2-s se determina utilizando la expresión

$$r = \frac{i}{n\mathfrak{F}} \tag{18.24}$$

donde n es el número de electrones asociados con la ionización de cada átomo metálico y $\mathfrak{F}$ es 96 500 C/mol.

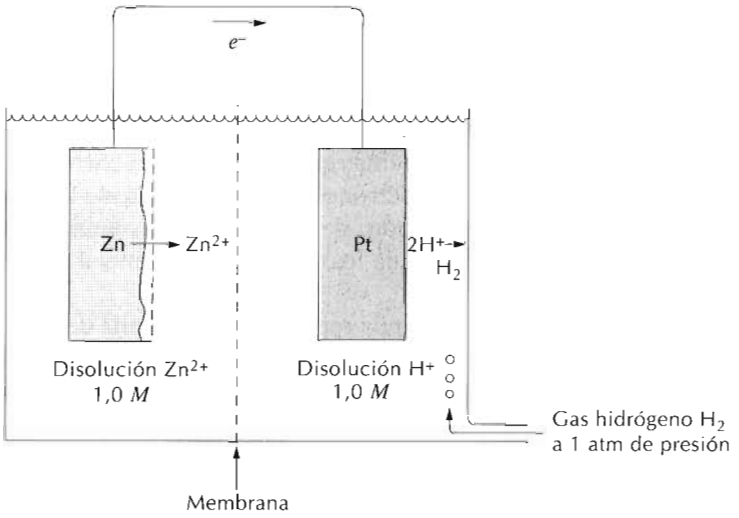


Figura 18.5 Pila electroquímica formada por electrodos de zinc e hidrógeno estándares que han sido cortocircuitados (conectados).

18.4 PREDICCIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

18.4.1 Polarización

La Figura 18.5 muestra una pila electroquímica estándar Zn/H_2 en cortocircuito de modo que la oxidación del zinc y la reducción del hidrógeno tienen lugar en sus respectivas superficies de electrodo. Los potenciales de los dos electrodos no tienen el mismo valor que el anotado en la Tabla 18.1 porque aquí el sistema no está en equilibrio. La variación del valor de cada potencial de electrodo se denomina **polarización** y la magnitud de esta variación es el *sobre oltaje*, normalmente representado por el símbolo η. El sobrevoltaje se expresa en términos de más o menos voltios (o milivoltios) respecto al potencial de equilibrio. Por ejemplo, supóngase que el electrodo de zinc en la Figura 18.5 tiene un potencial de –0,621V después de conectarlo al electrodo de platino. El potencial de equilibrio es –0,763 V (Tabla 18.1) y, por lo tanto,

$$\eta = -0{,}621\ \text{V} - (-0{,}763\ \text{V}) = +0{,}142\ \text{V}$$

Hay dos tipos de polarización –activación y de concentración– cuyos mecanismos, veremos a continuación porque controlan la velocidad de las reacciones electroquímicas.

Polarización de activación. Todas las reacciones electroquímicas consisten en una serie de etapas que transcurren sucesivamente en la intercara electrodo metálico-disolución electrolítica. La **polarización de activación** se refiere a aquella condición en la que la velocidad de la reacción está controlada por la etapa de la serie que transcurre a la velocidad más baja. El término "activación" se aplica a este tipo de polarización porque esta etapa más lenta, la que limita la velocidad, está relacionada con una barrera de energía de activación.

A modo de ilustración, considérese la reducción de los iones hidrógeno para formar burbujas de gas hidrógeno en la superficie del electrodo de zinc

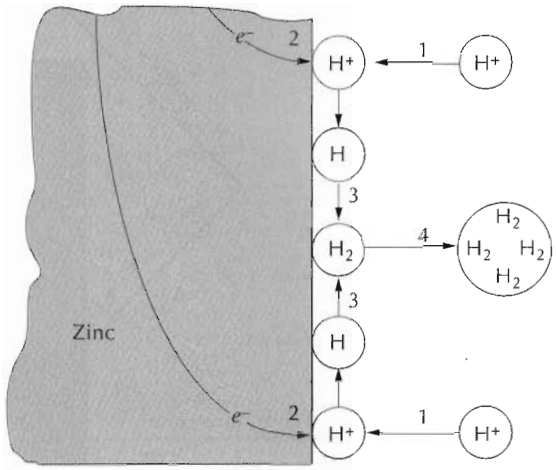


Figura 18.6 Representación esquemática de las posibles etapas de la reacción de reducción del hidrógeno. La velocidad está controlada por polarización de activación. (De M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edición. Copyright 1986 de McGraw-Hill Book Company. Reproducida con autorización.)

(Figura 18.6). Es verosímil considerar que esta reacción transcurre mediante la siguiente serie de etapas:

1. Adsorción en la superficie del zinc de iones H^+ de la disolución.
2. Transferencia de electrones del zinc al átomo de hidrógeno.

$$H^+ + e^- \longrightarrow H$$

3. Combinación de dos átomos de hidrógeno para formar una molécula de hidrógeno.

$$2H \longrightarrow H_2$$

4. Coalescencia de muchas moléculas de hidrógeno para formar una burbuja.

La más lenta de estas etapas determina la velocidad de la reacción global.

La relación entre el sobrevoltaje η_a y la velocidad de corriente i, en la polarización de activación, es:

$$\eta_a = \pm\beta \log \frac{i}{i_0} \tag{18.25}$$

donde β e i_0 son constantes para cada semipila particular. El parámetro i_0 se denomina *densidad de corriente de intercambio*, que merece una breve explicación. El equilibrio de alguna reacción de semipila es, a nivel atómico, realmente un estado dinámico. Es decir, los procesos de oxidación y reducción están ocurriendo, pero ambos a la misma velocidad, de modo que no existe una reacción resultante. Por ejemplo, en la pila estándar de hidrógeno (Figura 18.4) en la superficie del electrodo de platino tiene lugar la reacción de los iones hidrógeno de la disolución según:

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$$

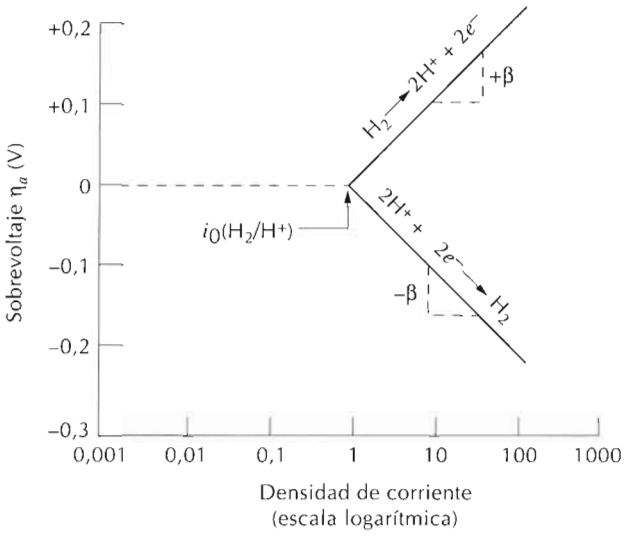


Figura 18.7 Representación gráfica del sobrevoltaje de la polarización de activación frente al logaritmo de la densidad de corriente para las reacciones de oxidación y de reducción del electrodo de hidrógeno. (Adaptada de M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edición. Copyright 1986 de McGraw-Hill Book Company. Reproducida con autorización.)

con una determinada velocidad r_{red}. De modo parecido, el gas hidrógeno en la disolución experimenta oxidación según:

$$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$$

a una velocidad r_{oxid}. Existe equilibrio cuando

$$r_{red} = r_{oxid}$$

La densidad de corriente de intercambio es la densidad de corriente de la Ecuación 18.24 en el equilibrio o

$$r_{red} = r_{oxid} = \frac{i_0}{n\mathcal{F}} \tag{18.26}$$

La utilización del término "densidad de corriente" para i_0 es un tanto inexacto, ya que no existe una corriente resultante. Además, el valor de i_0 se determina experimentalmente y varía de un sistema a otro.

De acuerdo con la Ecuación 18.25, al representar gráficamente el sobrevoltaje en función del logaritmo de la densidad de corriente, resultan segmentos de rectas, como indica la Figura 18.7 para el electrodo de hidrógeno. El segmento de línea con pendiente $+\beta$ corresponde a la semirreacción de oxidación, mientras que la línea con pendiente $-\beta$ es para la reducción. Es de destacar que ambos segmentos de línea tienen su origen en i_0 (H_2/H^+), la densidad de corriente de intercambio, y a sobrevoltaje cero: es el punto en que el sistema está en equilibrio y no existe una reacción neta.

Polarización por concentración. Existe **polarización por concentración** cuando la velocidad de reacción está limitada por la difusión en la disolución. Por ejemplo, considérese de nuevo la evolución del hidrógeno en la reacción de reducción. Cuando la velocidad de reacción es baja y/o la con-

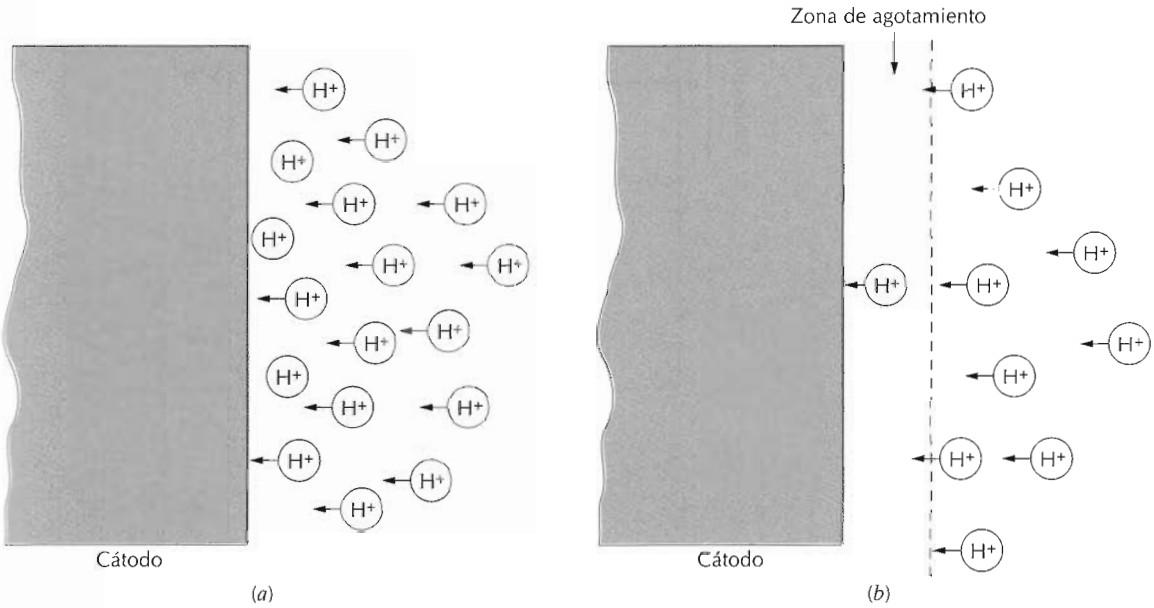


Figura 18.8 Representación esquemática de la distribución del H^+ en la vecindad del cátodo en la reducción del hidrógeno para (a) baja velocidad de reacción y/o alta concentración y (b) alta velocidad de reacción y/o baja concentración, donde se forma una zona de agotamiento debido a la polarización de concentración. (Adaptada de M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edición. Copyright 1986 de McGraw-Hill Book Company. Reproducida con permiso.)

centración de ion H^+ es alta, dentro de la disolución siempre existe un adecuado suministro de iones hidrógeno a la región próxima a la intercara del electrodo (Figura 18.8*a*). Por el contrario, aparece una zona de agotamiento en la vecindad de la intercara cuando las velocidades de reacción son altas y/o las concentraciones de H^+ son bajas, puesto que los iones H^+ no llegan con suficiente velocidad para satisfacer la reacción (Figura 18.8). De este modo, la difusión del H^+ en la intercara ejerce el control de la reacción y el sistema se dice que está polarizado por concentración. La polarización por concentración generalmente tiene lugar sólo en las reacciones de reducción porque en la oxidación existe un abastecimiento virtualmente ilimitado de átomos metálicos en la intercara del electrodo que se está corroyendo.

Los datos de polarización por concentración también se representan normalmente como sobrevoltaje frente al logaritmo de la densidad de corriente, como se indica esquemáticamente en la Figura 18.9*a*[1]. De esta figura se deduce que el sobrevoltaje es independiente de la densidad de corriente hasta que i se aproxima a i_L. En esta condición, η_c decrece abruptamente en magnitud.

[1] La expresión matemática que relaciona el sobrevoltaje de la polarización por concentración, η_c, y la densidad de corriente, i, es

$$\eta_c = \frac{2{,}3\,RT}{n\mathfrak{F}} \log\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \qquad (18.27)$$

donde R y T son la constante de los gases y la temperatura absoluta, respectivamente, n y $\mathfrak{F}$ tienen el significado ya citado e i_L es la densidad de corriente de difusión límite.

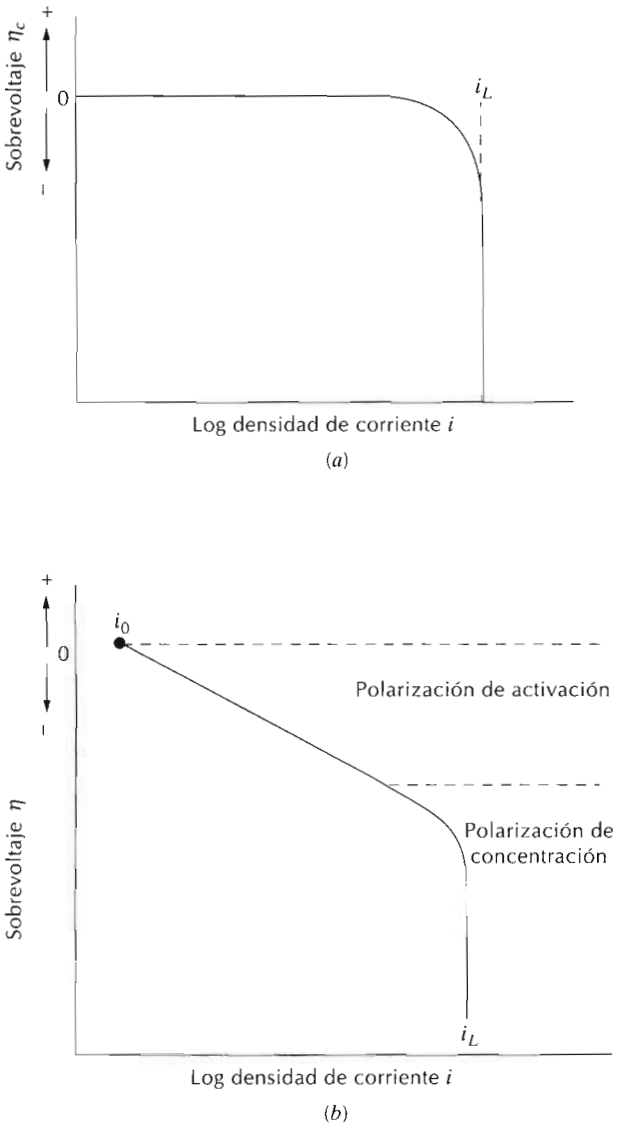


Figura 18.9 Representación gráfica del sobrevoltaje frente al logaritmo de la densidad de corriente en la reacciones de reducción para *(a)* polarización de concentración y *(b)* polarización combinada activación-concentración.

En las reacciones de reducción pueden existir polarización por concentración y polarización por activación. En estas circunstancias, el sobrevoltaje total es la suma de ambas contribuciones al sobrevoltaje. La Figura 18.9*b* muestra esquemáticamente η frente a log i.

18.4.2 Velocidad de corrosión a partir de datos de polarización

A continuación se discuten dos formas de aplicar los conceptos antes desarrollados para determinar las velocidades de corrosión. En el primer caso, las reacciones de oxidación y de reducción están limitadas mediante polarización por activación. En el segundo caso, la polarización por concentración controla la reacción de reducción, mientras que la polarización por activación sólo es importante en la oxidación. El primer caso se ilustra consideran-

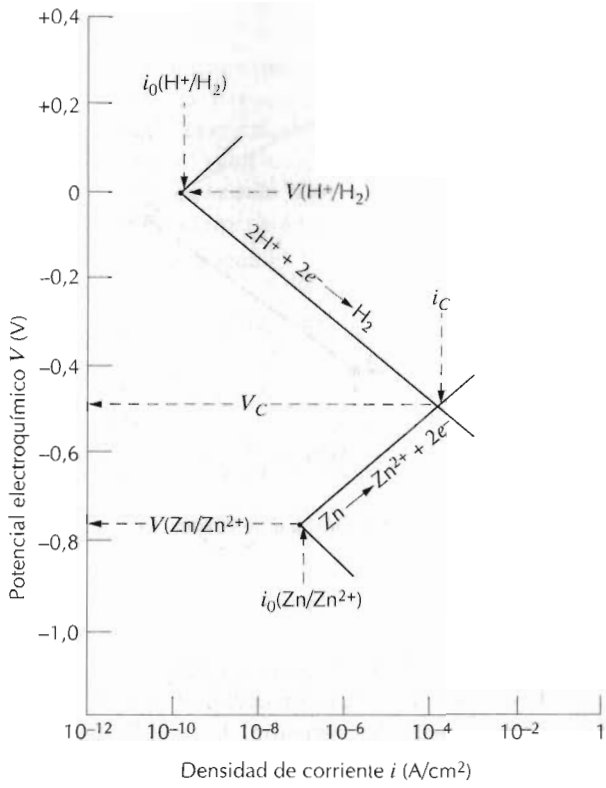


Figura 18.10 Comportamiento cinético del electrodo de zinc en una disolución ácida. Las reacciones de oxidación y de reducción están limitadas por la polarización por activación. (Adaptada de M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edición. Copiright 1986 de McGraw-Hill Book Company. Reproducida con permiso).

do la oxidación del zinc sumergido en una disolución ácida (ver Figura 18.1). La reducción de los iones H^+ para formar burbujas de gas H_2 ocurre en la superficie del zinc de acuerdo con

$$2H^+ 2e^- \longrightarrow \mathbf{H_2}$$

y el zinc se oxida como

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

Como resultado de estas dos reacciones no se produce acumulación de carga; es decir, todos los electrones generados en la reacción 18.8 se consumen en la reacción 18.3, lo cual equivale a decir que las velocidades de oxidación y de reducción son iguales.

La Figura 18.10 representa la polarización por activación de ambas reacciones como el potencial de pila referido al electrodo estándar de hidrógeno (sin sobrevoltaje) frente al logaritmo de la densidad de corriente. Se indican los potenciales de las semipilas de hidrógeno y de zinc no conectadas, $V(H^+/H_2)$ y $V(Zn/Zn^{2+})$, respectivamente, y las respectivas densidades de corriente de intercambio, $i_0(H^+/H_2)$ e $i_0(Zn/Zn^{2+})$. La reducción del hidrógeno y la oxidación del zinc están representadas por segmentos de líneas rectas. En inmersión, el hidrógeno y el zinc experimentan polarización por activación a lo largo de sus respectivas líneas. También las velocidades de

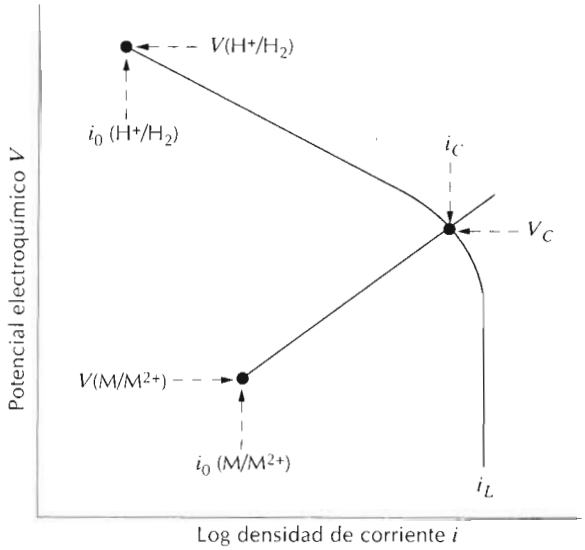


Figura 18.11 Comportamiento cinético del electrodo de metal M. La reacción de reducción está bajo control combinado de polarización por activación y por concentración.

oxidación y de reducción deben ser iguales, como se ha explicado anteriormente, lo cual sólo es posible en la intersección de los dos segmentos. La intersección ocurre al potencial de corrosión, designado V_c, y a la densidad de corriente de corrosión i_c. La velocidad de corrosión del zinc (que equivale también a la velocidad de evolución del hidrógeno) se calcula introduciendo este valor de i_c en la Ecuación 18.24.

De modo parecido se trata el segundo caso de corrosión (combinación de polarización por activación y por concentración para la reducción del hidrógeno y polarización por activación para la oxidación del metal M). La Figura 18.11 muestra ambas gráficas de polarización y, como en el caso anterior, el potencial de corrosión y la densidad de corriente de corrosión se corresponden con el punto de intersección de las líneas de oxidación y de reducción.

PROBLEMA RESUELTO 18.2

El zinc experimenta corrosión en una disolución ácida de acuerdo con la reacción

$$Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2$$

La polarización por activación controla las velocidades de las semirreacciones de oxidación y de reducción.

(a) Calcule la velocidad de oxidación del Zn (en mol/cm^2-s) con los siguientes datos de polarización por activación:

Para el Zn	*Para el hidrógeno*
$V_{(Zn/Zn^{2+})} = -0{,}763$ V	$V_{(H^+/H_2)} = 0$ V
$i_0 = 10^{-7}$ A/cm^2	$i_0 = 10^{-10}$ A/cm^2
$\beta = +0{,}09$	$\beta = +0{,}08$

(b) Calcule el valor del potencial de corrosión.

SOLUCIÓN

(a) Para calcular la velocidad de oxidación del Zn, primero se debe establecer relaciones como las de la Ecuación 18.25 para los potenciales de las reacciones de oxidación y de reducción. A continuación se igualan estas dos expresiones y se obtiene el valor de i, que es la densidad de corriente de corrosión, i_c. Finalmente se calcula la velocidad de corrosión utilizando la Ecuación 18.24. Las expresiones para los dos potenciales son las siguientes:

Para la reducción del hidrógeno,

$$V_H = V_{(H^+/H_2)} + \beta_H \log\left(\frac{i}{i_{0_H}}\right)$$

y para la oxidación del Zn

$$V_{Zn} = V_{(Zn/Zn^{2+})} + \beta_{Zn} \log\left(\frac{i}{i_{0_{Zn}}}\right)$$

Igualándolas, $V_H = V_{2n}$, se obtiene

$$V_{(H^+/H_2)} + \beta_H \log\left(\frac{i}{i_{0_H}}\right) = V_{(Zn/Zn^{2+})} + \beta_{Zn} \log\left(\frac{i}{i_{0_{Zn}}}\right)$$

Despejando $\log i$ (es decir, $\log i_C$) se obtiene:

$$\log i_C = \left(\frac{1}{\beta_{Zn} - \beta_H}\right)\left[V_{(H^+/H_2)} - V_{(Zn/Zn^{2+})} - \beta_H \log i_{0_H} + \beta_{Zn} \log i_{0_{Zn}}\right]$$

$$= \left[\frac{1}{0{,}09 - (-0{,}08)}\right][0 - (0{,}763) - (0{,}08)(\log 10^{-10}) + (0{,}09)(\log 10^{-7})]$$

$$= -3{,}924$$

o bien

$$i_C = 10^{-3{,}924} = 1{,}19 \times 10^{-4}\ \text{A/cm}^2$$

Y aplicando la Ecuación 18.24,

$$r = \frac{i_C}{n\mathcal{F}}$$

$$= \frac{1{,}19 \times 10^{-4}\ \text{C/s-cm}^2}{(2)(96\,500\ \text{C/mol})} = 6{,}17 \times 10^{-10}\ \text{mol/cm}^2\text{-s}$$

(b) El cálculo del valor del potencial de corrosión, V_C, se realiza utilizando las ecuaciones de V_H o V_{Zn} y sustituyendo i por el valor encontrado de i_C. De este modo, utilizando la expresión de V_H se obtiene,

$$V_C = V_{(H^+/H_2)} + \beta_H \log\left(\frac{i}{i_{0_H}}\right)$$

$$= 0 + (-0{,}08\ \text{V})\log\left(\frac{1{,}19 \times 10^{-4}\ \text{A/cm}^2}{10^{-10}\ \text{A/cm}^2}\right) = -0{,}486\ \text{V}$$

Este problema es el mismo que el representado y resuelto gráficamente en el diagrama voltaje frente a logaritmo de densidad de corriente de la Figura 18.10. Es de destacar que los valores de i_C y de V_C obtenidos por tratamiento analítico coinciden con los valores obtenidos gráficamente.

UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
BIBLIOTECA CENTRAL

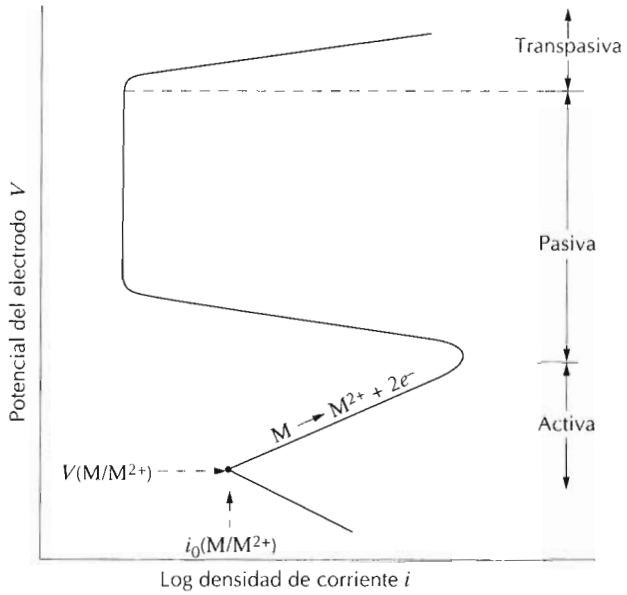


Figura 18.12 Gráfica de polarización de un metal que presenta transición activa-pasiva.

18.5 PASIVIDAD

Algunos metales y aleaciones normalmente activos, en condiciones ambientales particulares, pierden la reactividad química y se convierten en extremadamente inertes. Este fenómeno, denominado **pasividad**, tiene lugar en el cromo, hierro, níquel, titanio y muchas de sus aleaciones. Este comportamiento pasivo resulta de la formación, en la superficie del metal, de una muy delgada película de óxido altamente adherida que actúa como barrera protectora contra una posterior corrosión. Los aceros inoxidables resisten a la corrosión en una gran variedad de ambientes como consecuencia de la pasivación. Contienen, como mínimo, un 11% de cromo, que, como elemento aleante, forma una disolución sólida con el hierro, y minimiza la formación de herrumbre. En atmósferas oxidantes se forma una película superficial protectora. El aluminio es altamente resistente a la corrosión en la mayoría de los ambientes porque también se pasiva. Si se estropea la película protectora, normalmente se rehace muy rápidamente. Sin embargo, un cambio en las características del ambiente (p.ej., alteración de la concentración de los agentes corrosivos) puede transformar un material pasivo en activo. Por consiguiente, el deterioro de una película pasiva preexistente puede causar un substancial incremento (tanto como 100 000 veces) en la velocidad de corrosión.

El fenómeno de la pasivación se explica en términos de las gráficas del potencial de polarización-log de la densidad de corriente, discutidas en la sección anterior. Las gráficas de la polarización de un metal que se pasiva tienen la forma general mostrada en la Figura 18.12. A potenciales relativamente bajos, dentro de la región "activa", el comportamiento es lineal, como el de los metales normales. Incrementando el potencial de corrosión, la densidad de corriente desciende bruscamente a un valor muy bajo y permanece independiente del voltaje: es la denominada región "pasiva". Finalmente, a

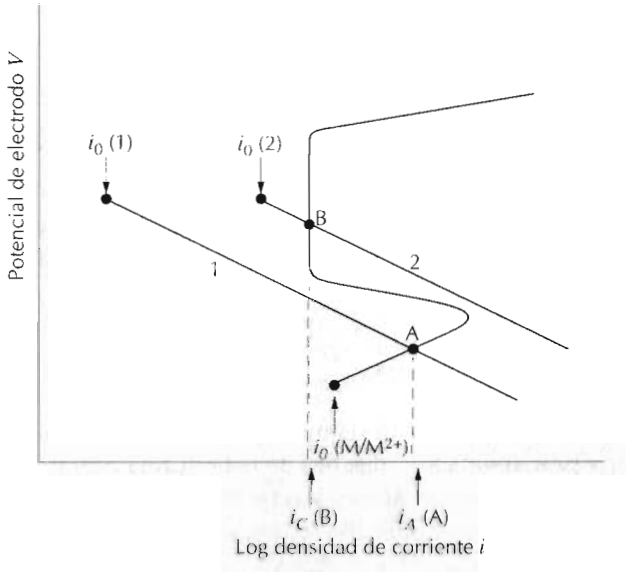


Figura 18.13 Demostración de cómo un metal activo-pasivo puede exhibir ambos comportamientos corrosivos.

valores de potencial más elevados, la densidad de corriente incrementa de nuevo con el aumento del potencial en la región "transpasiva".

La Figura 18.13 ilustra cómo un metal puede experimentar comportamiento activo y pasivo dependiendo del medio corrosivo. En esta figura se incluye la curva de polarización de la oxidación en forma de S de un metal M con comportamiento activo-pasivo y, además, las gráficas de polarización de la reducción en dos disoluciones denominadas 1 y 2. La gráfica 1 y la gráfica de la polarización de la oxidación intersecan en el punto A, en la región activa, dando una densidad de corriente de corrosión de i_C (A). La intersección de la gráfica 2 en el punto B, que está dentro de la región pasiva, y corresponde a la densidad de corriente i_C (B). La velocidad de corrosión del metal M en la disolución 1 es mayor que en la disolución 2 ya que i_C (A) es mayor que i_C (B) y la velocidad es proporcional a la densidad de corriente de acuerdo con la Ecuación 18.24. La diferencia de velocidades de corrosión de las dos disoluciones puede ser muy importante (varios órdenes de magnitud) si se considera que la escala de la densidad de corriente en la Figura 18.13 es una escala logarítmica.

18.6 FACTORES AMBIENTALES

Los factores ambientales, tales como la velocidad de flujo, la temperatura y la composición, influyen decisivamente en las características de corrosión de los materiales que están en contacto con el ambiente. Generalmente el aumento de la velocidad del flujo aumenta la velocidad de corrosión debido al efecto erosivo, como se discute más adelante. Las velocidades de la mayoría de las reacciones químicas aumentan al aumentar la temperatura; también ocurre en la gran mayoría de las reacciones de corrosión. Incrementando la concentración de las substancias corrosivas (p.ej. iones H^+ en ácidos) en muchas situaciones se acelera la velocidad de corrosión. Sin embargo, en materiales susceptibles de pasivarse, el aumento de las substancias corrosivas

puede resultar en una transición activa-pasiva, lo que origina una considerable disminución de la corrosión.

El hechurado en frío o la deformación plástica de los metales dúctiles incrementan la resistencia mecánica; sin embargo, un metal hechurado en frío es más susceptible de corroerse que el mismo metal en estado recocido. Por ejemplo, los procesos de deformación se utilizan para hechurar la cabeza y la punta de un clavo; por consiguiente, estas regiones son anódicas respecto a la región del tallo central, que es catódica. Así, el hechurado diferencial de una estructura será una importante consideración cuando deba prestar servicio en un ambiente corrosivo.

18.7 FORMAS DE CORROSIÓN

Conviene clasificar la corrosión según el modo en que ésta se manifiesta. A veces la corrosión metálica se clasifica en ocho formas: uniforme, galvánica, por aireación diferencial, picaduras, intergranular, selectiva, erosión y corrosión bajo tensiones. A continuación se discuten las causas y procedimientos para prevenir cada una de estas formas de corrosión.

18.7.1 Ataque uniforme

El ataque uniforme es una forma de corrosión electroquímica que ocurre con igual intensidad en toda la superficie expuesta y suele producir herrumbre o depósito. A nivel microscópico, las reacciones de oxidación y de reducción tienen lugar al azar sobre la superficie metálica. Algunos ejemplos familiares son la herrumbre del acero y del hierro y el deslustrado de la vajilla de plata. Esta es probablemente la forma más común de corrosión y también la menos molesta porque se puede predecir y paliar con relativa facilidad.

18.7.2 Corrosión galvánica

La **corrosión galvánica** ocurre al unir eléctricamente dos metales o aleaciones, que tienen distinta composición, mientras están expuestos en un electrolito. Este es el tipo de corrosión o disolución que se describió en la Sección 18.2. El metal menos noble o el más activo experimenta corrosión en un ambiente particular; el metal inerte, el cátodo, queda protegido de la corrosión. Por ejemplo, los tornillos de acero se corroen en contacto con latón en un ambiente marino; o si un tubo de cobre se une con un tubo de acero en un calentador de agua doméstico, el acero se corroe en la vecindad de la unión. Según la naturaleza de la disolución, aparecen una o más reacciones de reducción que ocurren en la superficie del material catódico, como indica las Ecuaciones 18.3 a la 18.7. La Figura 18.14 es una fotografía que muestra la corrosión galvánica.

La serie galvánica (Tabla 18.2) indica la reactividad relativa, en agua de mar, de varios metales y aleaciones. Al conectar dos aleaciones sumergidas en agua de mar, la situada en la posición más baja de la serie experimenta corrosión. Algunas aleaciones de la Tabla 18.2 están agrupadas en corchetes. Las aleaciones de estos grupos tienen generalmente el mismo metal base, y hay poco riesgo de corrosión al conectar dos aleaciones del mismo grupo. También cabe destacar que algunas aleaciones están tabuladas dos

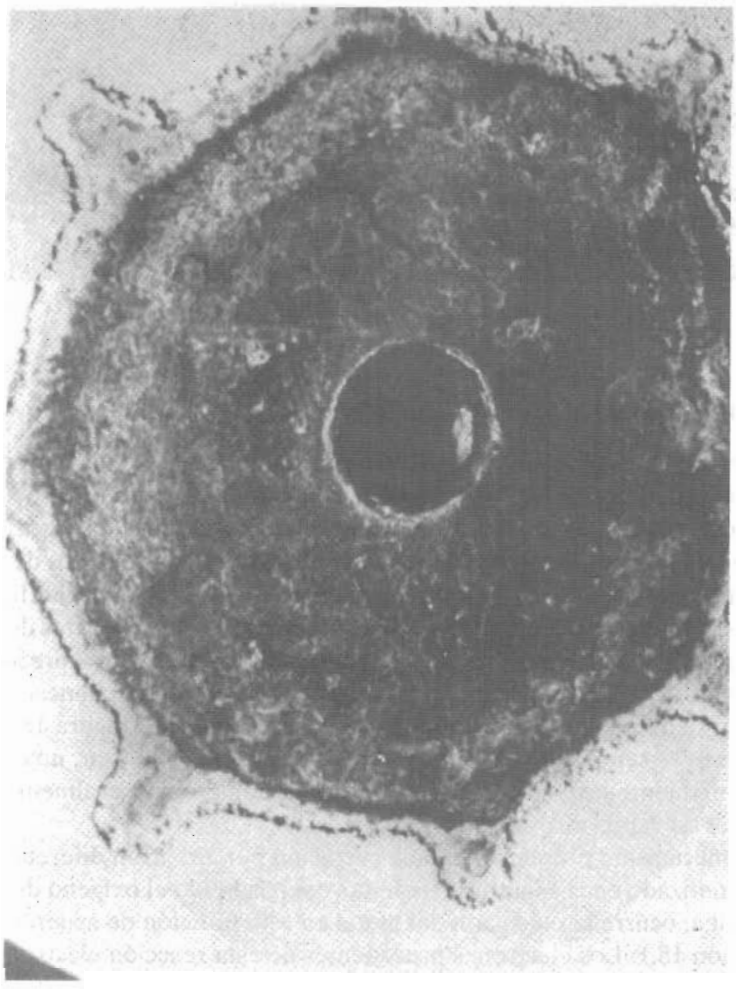


Figura 18.14 Corrosión galvánica del magnesio moldeado alrededor de un núcleo de acero. (Fotografía cedida por LaQue Center of Corrosion Technology, Inc.)

veces, como por ejemplo el níquel y el acero inoxidable: en estado activo y en estado pasivo.

La velocidad del ataque galvánico depende de la relación de las áreas del ánodo y del cátodo expuestas al electrolito, y es directamente proporcional a dicha relación de áreas; esto es, para una determinada área catódica, un ánodo muy pequeño se corroe más rápidamente que un ánodo grande ya que la velocidad de corrosión depende más de la densidad de corriente que de la simple intensidad.

La corrosión galvánica se reduce significativamente tomando las siguientes precauciones:

1. Si hay que unir dos metales distintos, escoja dos que estén situados en la serie galvánica en posiciones próximas.
2. Evite una relación de áreas ánodo-cátodo desfavorable; utilice un área anódica tan grande como sea posible.
3. Aísle eléctricamente los metales distintos.
4. Conecte eléctricamente un tercer metal anódico a los otros dos: así se consigue **protección catódica**.

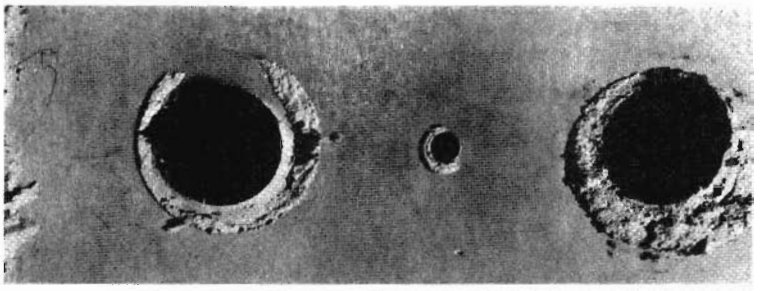


Figura 18.15 Corrosión por aireación diferencial ocurrida en las zonas que han estado cubiertas por arandelas en una lámina sumergida en agua de mar. (Fotografía cortesía de LaQue Center for Corrosion Technology, Inc.)

18.7.3 Corrosión por aireación diferencial

La corrosión electroquímica también tiene lugar cuando la concentración de iones o de gases disueltos en la disolución electrolítica es diferente de la concentración que se da entre dos regiones de la misma pieza metálica. Así se forma una *pila de concentración* y la corrosión ocurre en los sitios de menor concentración. Un buen ejemplo de este tipo de corrosión tiene lugar en grietas y rendijas o debajo de depósitos de suciedad o de productos de corrosión, donde la disolución permanece estancada y existe un empobrecimiento localizado del oxígeno disuelto. La corrosión ocurre con frecuencia en estas zonas y se denomina **corrosión por aireación diferencial** (Figura 18.15). La rendija debe ser grande para que la disolución pueda penetrar, no obstante suficientemente estrecha para que exista estanquidad; generalmente la anchura es de varias milésimas de pulgada.

El mecanismo propuesto para la corrosión por aireación diferencial está esquematizado en la Figura 18.16. Una vez consumido el oxígeno dentro de la rendija, ocurre la oxidación del metal en esta posición de acuerdo con la Ecuación 18.1. Los electrones procedentes de esta reacción electroquímica se desplazan a través del metal hasta la región externa vecina, donde intervienen en una reducción; la reacción más probable es la 18.5. En muchos ambientes acuosos, la disolución dentro de la rendija tiene una alta concentración de iones H^+ y Cl^-, que son especialmente corrosivos. Muchas aleaciones que se pasivan son susceptibles de experimentar corrosión por aireación diferencial porque la película protectora a menudo se destruye mediante los iones H^+ y Cl^-.

La corrosión por aireación diferencial se previene utilizando las unio- nes soldadas en lugar de las uniones atornilladas o por remachado, utilizando rellenos no absorbentes cuando es posible, eliminando frecuentemente los depósitos acumulados y diseñando recipientes sin áreas estancas y que aseguren un completo drenaje.

18.7.4 Picaduras

La **picadura** es otra forma de ataque corrosivo muy localizado, que forma agujeros o pequeños hoyos. Corrientemente las picaduras penetran desde la superficie horizontal hacia el interior en dirección casi perpendicular. Es un tipo de corrosión extremadamente insidioso ya que muchas veces es indetectable, con muy poca pérdida de material, hasta que ocurre un fallo. La Figura 18.17 muestra un ejemplo de corrosión por picadura.

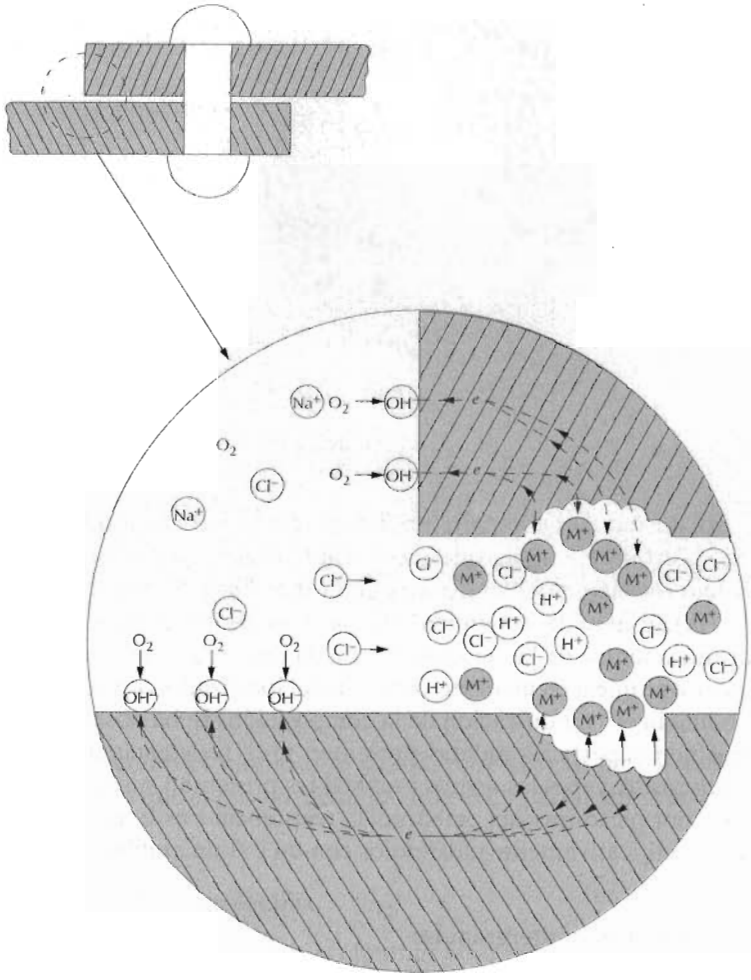


Figura 18.16 Ilustración esquemática del mecanismo de la corrosión por aireación diferencial entre dos láminas atornilladas. (De M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edición. Copyright 1986 de McGraw-Hill Book Company. Reproducida con autorización.)

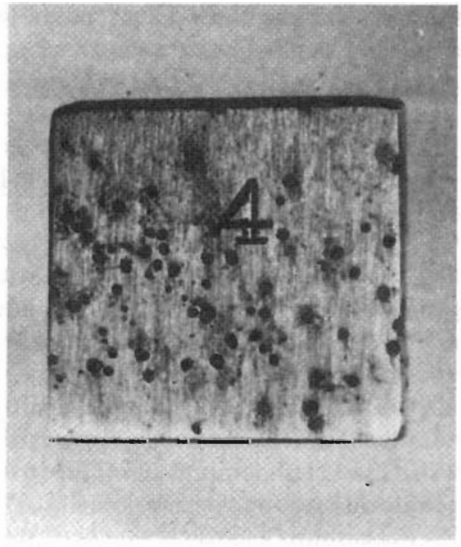


Figura 18.17 Picaduras en una lámina de acero inoxidable 304 que ha estado sumergida en una disolución de ácido clorhídrico. (Fotografía cortesía de Mars G. Fontana. De M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edición. Copyright 1986 de McGraw-Hill Book Company. Reproducida con autorización.)

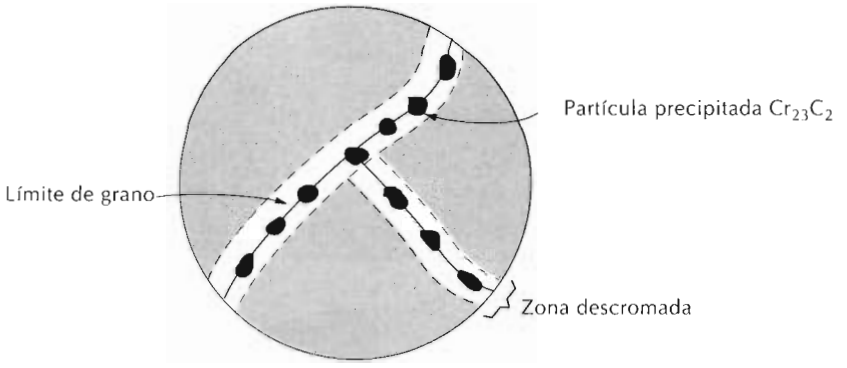


Figura 18.18 Ilustración esquemática de partículas de carburo de cromo precipitadas a lo largo de límites de grano del acero inoxidable y las zonas vecinas descromadas.

El mecanismo de la corrosión por picadura se parece al de la corrosión por aireación diferencial porque la corrosión transcurre dentro de la picadura, con la reducción complementaria en la superficie. Se supone que la gravedad es la causante del crecimiento hacia abajo de la picadura, la disolución se concentra dentro de la picadura a medida que ésta progresa hacia abajo. La picadura se inicia en un defecto superficial localizado, como una pequeña grieta o una ligera modificación de la composición. Se ha observado que las muestras con superficies pulidas presentan gran resistencia a la corrosión por picaduras. A veces los aceros inoxidables presentan susceptibilidad a la corrosión por picaduras; sin embargo, la resistencia a este tipo de corrosión aumenta significativamente aleándolos con un 2% de molibdeno.

18.7.5 Corrosión intergranular

Como su nombre indica, la **corrosión intergranular** ocurre preferentemente a lo largo de los límites de grano de algunas aleaciones en ambientes específicos y, como consecuencia, la muestra se desintegra a lo largo de los límites de grano. Este tipo de corrosión predomina en algunos aceros inoxidables, que, cuando se calientan a temperaturas comprendidas entre los 500 y los 800°C durante periodos de tiempo suficientemente largos, se sensibilizan para el ataque intergranular. Se cree que este tratamiento térmico permite la formación de pequeñas partículas de precipitados de carburo de cromo ($Cr_{23}C_2$) por reacción entre el cromo y el carbono en el acero inoxidable. Estas partículas, como ilustra la Figura 18.18, se forman a lo largo de los límites de grano. El cromo y el carbono difunden hacia los límites de grano para formar los precipitados y dejan regiones vecinas al límite de grano empobrecidas en cromo; es decir, regiones altamente susceptibles de corroerse.

En la soldadura del acero inoxidable, la corrosión intergranular se convierte en un problema grave, denominado **sensibilización por soldadura**. La Figura 18.19 muestra este tipo de corrosión intergranular.

La prevención de la corrosión intergranular del acero inoxidable se realiza con las siguientes medidas: (1) sometiendo el material sensibilizado a un tratamiento térmico a elevada temperatura con el fin de redisolver el cromo, (2) bajando el contenido de carbono por debajo del 0,03% en peso para minimizar la formación del carburo y (3) aleando el acero inoxidable con ele-

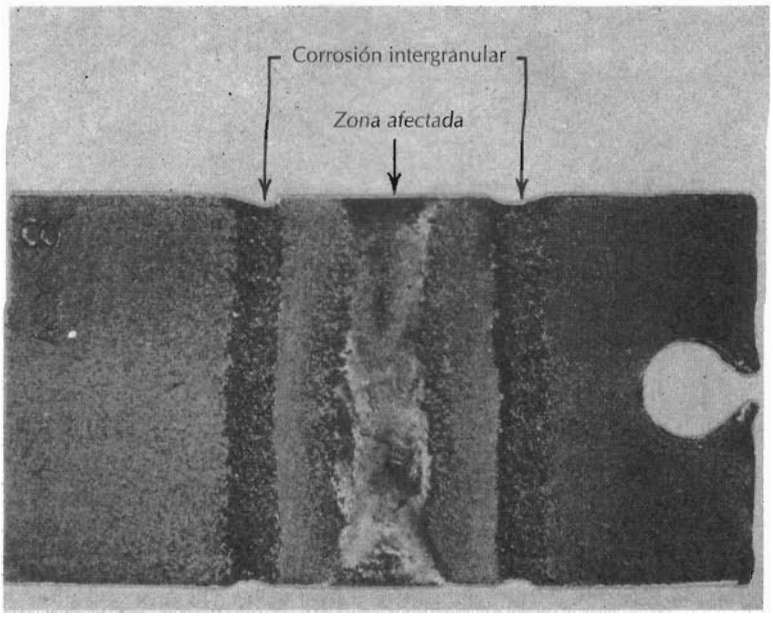


Figura 18.19 Zona afectada por el calor en un acero inoxidable. Paralelamente al cordón de soldadura se han formado surcos en el material sensibilizado por el calor de la soldadura. (De H. H. Uhlig y R. W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, 3ª edición, Fig. 2, pág. 307. Copyright 1985 de John Wiley & Sons, Inc. Reproducida con autorización de John Wiley & Sons, Inc.)

mentos, tales como el niobio o el titanio, que tengan mayor tendencia a formar carburos que el cromo, de modo que el Cr permanezca en disolución sólida.

18.7.6 Eliminación selectiva

La **eliminación selectiva** ocurre al eliminar preferentemente un elemento de una aleación sólida monofásica por un proceso corrosivo. El ejemplo más común es el deszincado del latón, que consiste en la eliminación selectiva del zinc que está aleado con cobre. Las propiedades mecánicas de la aleación empeoran significativamente ya que en la zona deszincada queda una masa de cobre poroso. El color del material cambia del amarillo al color rojo del cobre. La eliminación selectiva también tiene lugar en otras aleaciones, ya que el aluminio, el hierro, el cobalto, el cromo y otros elementos son susceptibles de eliminación preferente.

18.7.7 Corrosión por erosión

Al combinar la acción del ataque químico y la abrasión mecánica o desgaste, como consecuencia del movimiento de un fluido, se origina la **corrosión por erosión**. Potencialmente, todas las aleaciones metálicas son susceptibles de experimentar corrosión por erosión en mayor o menor grado. Este tipo de corrosión perjudica especialmente a las aleaciones que se pasivan formando una película superficial protectora; la acción abrasiva puede erosionar la película dejando al descubierto la superficie metálica. Si la película protectora no es capaz de autogenerarse continua y rápidamente, la corrosión puede ser severa. Los metales blandos, tales como el cobre y el plomo, también son susceptibles de corrosión por erosión. Corrientemente se identifica por la

Figura 18.20 Fallo por erosión en un codo que formaba parte de un sistema de condensación de vapor. (Fotografía cortesía de Mars G. Fontana. De M. G. Fontana, *Corrosión Ingeneering*, 3rd edición. Copyright 1986 de McGraw-Hill Book Company. Reproducida con permiso.)

aparición en la superficie metálica de surcos y ondas con contornos característicos de la corriente del fluido.

La naturaleza del fluido influye decisivamente en el comportamiento corrosivo. Normalmente un aumento en la velocidad del fluido se traduce en un aumento de la velocidad de corrosión. Además, una disolución incrementa el carácter erosivo si contiene burbujas o partículas sólidas en suspensión.

La corrosión por erosión se suele presentar en tuberías, especialmente en codos, ángulos y cambios bruscos de diámetro: posiciones donde el fluido cambia de dirección y suele convertirse en turbulento. Hélices, álaves de turbina, válvulas y bombas son susceptibles de experimentar este tipo de corrosión. La Figura 18.20 ilustra acerca de la corrosión por erosión producida en un codo.

Un procedimiento para paliar la corrosión por erosión consiste en cambiar el diseño para eliminar los efectos de turbulencia. También existen materiales con elevada resistencia a la corrosión por erosión. Además, eliminando la partículas y las burbujas de la disolución, disminuye la posibilidad erosiva.

18.7.8 Corrosión bajo tensiones

La acción combinada de un esfuerzo de tracción aplicado y de un ambiente corrosivo produce **corrosión bajo tensiones**; ambos factores son necesarios. Algunos materiales potencialmente inertes en un medio corrosivo particular son susceptibles a este tipo de corrosión al aplicarles un esfuerzo. Se forman pequeñas grietas que luego se propagan en dirección perpendicular al esfuerzo (véase la pág. 565) y, como consecuencia puede aparecer un fallo. La apariencia del fallo es el característico de los materiales frágiles, aunque la aleación metálica que experimenta esta corrosión sea intrínsecamente dúctil. Además, la magnitud del esfuerzo aplicado puede ser significativamente inferior a la resistencia a la tracción. La mayoría de las aleaciones son susceptibles a la corrosión bajo tensiones en determinados ambientes, especial-

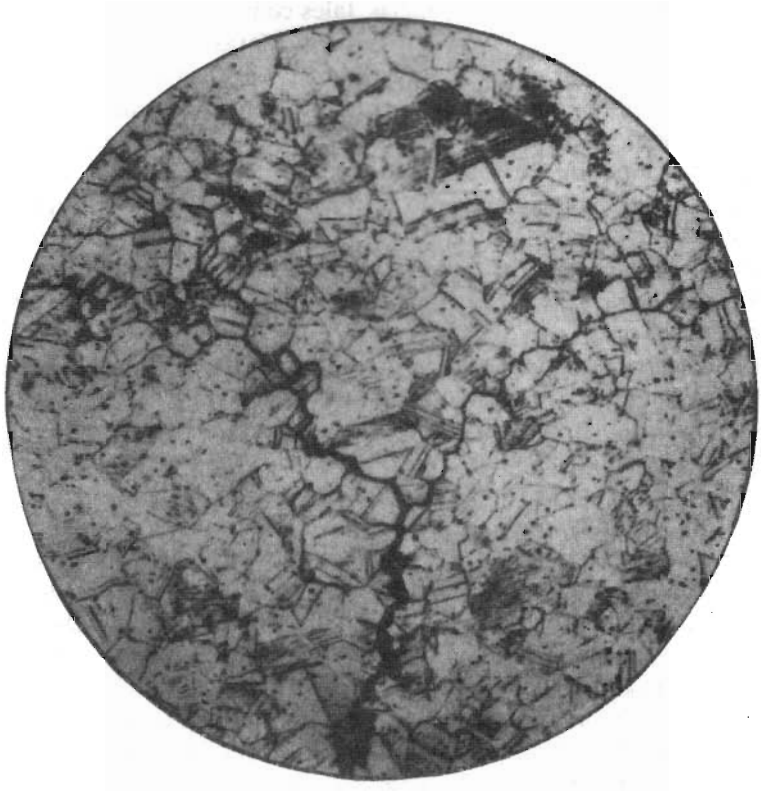


Figura 18.21 Fotomicrografía mostrando corrosión bajo tensiones intergranular de un latón. (De H. H. Uhlig y R. W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, 3rd edición, Fig. 5. pág. 335. Copyright 1985 de John Wiley & Sons, Inc. Reproducida con autorización.)

mente con moderados niveles de esfuerzos. Por ejemplo, la mayoría de los aceros inoxidables se corroen en disoluciones con cloruros, mientras que los latones son vulnerables al ponerlos en contacto con amoníaco. La Figura 18.21 muestra una corrosión bajo tensiones intergranular de un latón.

El esfuerzo que genera la corrosión bajo tensiones no necesita ser aplicado externamente, sino que puede ser una tensión residual, resultado de un cambio súbito de temperatura y su posterior contracción o, en el caso de aleaciones bifásicas, resultado de distintos coeficientes de dilatación. Además, los productos de corrosión sólidos o gaseosos atrapados internamente pueden causar tensiones internas.

Disminuyendo la magnitud del esfuerzo aplicado se elimina total o parcialmente la corrosión bajo tensiones. Esta medida se puede realizar reduciendo el esfuerzo aplicado. Además, mediante un apropiado recocido se eliminan las tensiones residuales internas.

18.8 CORROSIÓN AMBIENTAL

Entre los ambientes corrosivos se encuentran la atmósfera, las disoluciones acuosas, la tierra, los ácidos, las bases, los disolventes inorgánicos, las sales fundidas, los metales líquidos y, en último lugar pero no menos corrosivo, el cuerpo humano. En cuanto a tonelaje, la corrosión atmosférica origina las mayores pérdidas. La humedad que contiene oxígeno disuelto es el principal

agente corrosivo, pero otras sustancias, tales como compuestos de azufre y cloruro sódico, también contribuyen. Las atmósferas marinas son altamente corrosivas por la presencia de cloruro sódico. Las disoluciones diluidas de ácido sulfúrico (lluvia ácida) en ambientes industriales causan problemas de corrosión. Los metales más comúnmente utilizados en aplicaciones atmosféricas son aleaciones de aluminio y cobre y acero galvanizado.

El agua ambiental presenta gran variedad en cuanto a composición y características corrosivas. El agua dulce contiene oxígeno disuelto y varios minerales que le dan dureza. El agua de mar contiene aproximadamente 3,5% de sal (predominantemente cloruro sódico) así como algunos minerales y materia orgánica. El agua de mar generalmente es más corrosiva que la dulce y frecuentemente produce picaduras y corrosión por aireación diferencial. La fundición, el acero, el aluminio, el cobre, el latón y algunos aceros inoxidables son generalmente adecuados para conducir agua dulce, mientras que el titanio, el latón, algunos bronces, aleaciones de cobre-níquel y níquel-cromo-molibdeno son altamente resistentes en agua de mar.

La composición química de los suelos varía enormemente y la agresividad corrosiva también. Las variables del suelo en cuanto a su composición incluyen: contenido de humedad, oxígeno y sales, alcalinidad, acidez y presencia de ciertos tipos de bacterias. La fundición y el acero al carbono laminado, con o sin recubrimientos protectores, constituyen las estructuras subterráneas más económicas.

En este texto no se discuten los disolventes ácidos, ni los básicos ni los orgánicos porque existe un número muy grande de ellos. Estos temas están desarrollados con detalle en la bibliografía que se cita.

18.9 PREVENCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN

Al describir los ocho tipos de corrosión se han discutido métodos de prevención específicos. Aquí se presentan algunas técnicas más generales: selección de material, disminución de la agresividad corrosiva del ambiente, diseño, recubrimientos y protección catódica.

Quizá la primera y más común precaución a tomar para paliar la corrosión sea seleccionar adecuadamente el material para el ambiente corrosivo caracterizado. Para este fin, las referencias de corrosión estándar son útiles. Aquí, el coste puede llegar a ser un factor significativo. No siempre es económicamente posible utilizar el material que ofrece óptima resistencia a la corrosión, sino que a veces se deben usar otros materiales y/o aplicar otras medidas de protección.

Modificando la agresividad del medio, si es posible, se influye significativamente en la corrosión. La disminución de la temperatura y/o la velocidad del fluido reducen la velocidad de corrosión. A veces, un aumento o una disminución de la concentración de alguna sustancia de la disolución tiene un efecto positivo; por ejemplo, el metal puede pasivarse.

Los **inhibidores** son sustancias que, adicionadas al medio en bajas concentraciones, disminuyen la agresividad. El inhibidor específico depende de la aleación y del medio corrosivo. La efectividad de los inhibidores se explica mediante varios mecanismos. Algunos reaccionan con las especies químicamente activas de la disolución (tales como oxígeno) y las eliminan. Otras moléculas de inhibidores atacan la superficie que se está corroyendo e interfieren en la reacción de oxidación o la reacción de reducción, o forman un

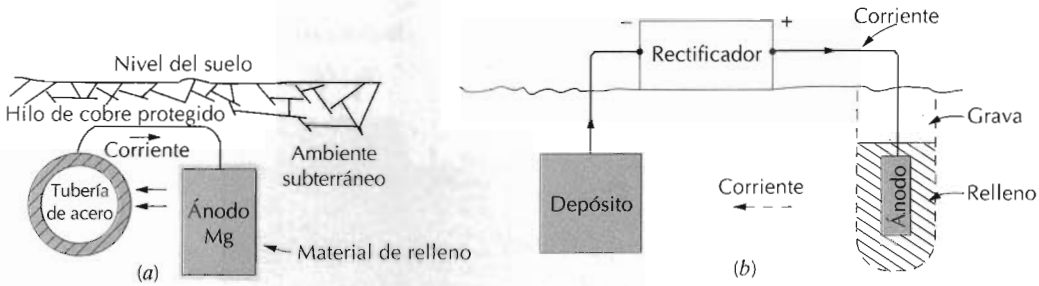


Figura 18.22 Protección catódica de *(a)* una tubería subterránea utilizando ánodo de sacrificio de magnesio y *(b)* tanque subterráneo utilizando corriente aplicada.

recubrimiento protector muy delgado. Normalmente se utilizan inhibidores en los sistemas cerrados, tales como radiadores de automóvil e intercambiadores de calor.

Varios aspectos del diseño ya se han discutido, especialmente al tratar la corrosión galvánica, la corrosión por aireación diferencial y la corrosión por erosión. Además, en caso de que el funcionamiento de la instalación o el aparato se interrumpa durante un periodo prolongado de tiempo, el diseño debe permitir un completo drenaje y fácil lavado. Como el oxígeno disuelto puede aumentar la corrosividad de muchas disoluciones, el diseño debería facilitar, si es posible, la eliminación del aire.

La corrosión se palia aplicando barreras físicas en forma de películas y recubrimientos superficiales. Una gran diversidad de materiales metálicos y no metálicos se utilizan como recubrimientos. El recubrimiento debe mantener un alto grado de adherencia, lo que indudablemente requiere algún pretratamiento de la superficie. Los recubrimientos deben ser inertes al ambiente corrosivo y resistentes al deterioro mecánico. Como recubrimientos se utilizan tres tipos de materiales: metales, cerámicas y polímeros.

18.9.1 Protección catódica

La **protección catódica** constituye uno de los medios más efectivos para prevenir la corrosión; se puede utilizar en los ocho tipos de corrosión anteriormente descritos y, en algunas situaciones, impide completamente el desarrollo corrosivo. La oxidación o corrosión de un metal M ocurre según la reacción generalizada

$$\mathrm{M} \longrightarrow \mathrm{M}^{n+} + ne^- \tag{18.1}$$

La protección catódica implica convertir en cátodo el metal a proteger, mediante el suministro de electrones por una fuente exterior. De este modo se invierte el sentido de la reacción anterior, es decir, se convierte en una reducción.

Una técnica de protección catódica consiste en construir un par galvánico: el metal a proteger se conecta eléctricamente con un metal más activo en un ambiente particular. El metal más activo del par experimenta corrosión y

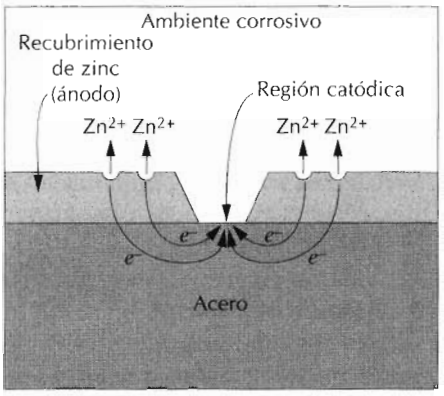


Figura 18.23 Protección galvánica del acero mediante un recubrimiento de zinc.

suministra electrones, que protegen al otro metal de la corrosión. El metal oxidado se suele denominar **ánodo de sacrificio**. El magnesio y el zinc, situados en el extremo anódico de la serie galvánica, se utilizan corrientemente como ánodos de sacrificio. Este tipo de protección catódica, aplicado a estructuras enterradas, está ilustrado en la Figura 18.22*a*.

El proceso de *gal anización* consiste en depositar una capa de zinc en la superficie del acero por inmersión en caliente. En la atmósfera y en la mayoría de los ambientes húmedos, el zinc es anódico y protege catódicamente al acero de la corrosión si hay alguna discontinuidad en la superficie (Figura 18.23). La velocidad de corrosión del zinc será muy lenta porque la relación de las áreas de las superficies anódica/catódica es muy elevada.

Otra técnica de protección catódica consiste en aplicar una corriente de electrones mediante una fuente exterior de corriente continua, como está representado en la Figura 18.22*b* para un depósito enterrado. El terminal negativo de la fuente se conecta a la estructura a proteger y el otro terminal (el positivo) a un ánodo inerte enterrado en el suelo. La elevada conductividad del material de relleno origina buen contacto eléctrico entre el ánodo y la tierra. Se completa el circuito eléctrico porque existe circulación de corriente entre el cátodo y el ánodo a través del suelo. La protección catódica es de gran utilidad en la protección de calentadores de agua, de depósitos y tuberías enterrados y de instalaciones marinas.

18.10 OXIDACIÓN

En la Sección 18.2 se trató la corrosión de los materiales metálicos en términos de las reacciones electroquímicas que tienen lugar en disoluciones acuosas. La oxidación de las aleaciones metálicas también es posible en atmósferas gaseosas, normalmente aire. al formarse capas o escamas de óxido en la superficie del metal. Este fenómeno frecuentemente se denomina *oxidación*, *deslustrado* o *corrosión seca*. En esta sección se discutirán los posibles mecanismos de este tipo de corrosión, los tipos de capas de óxido formadas y la cinética de la formación de óxidos.

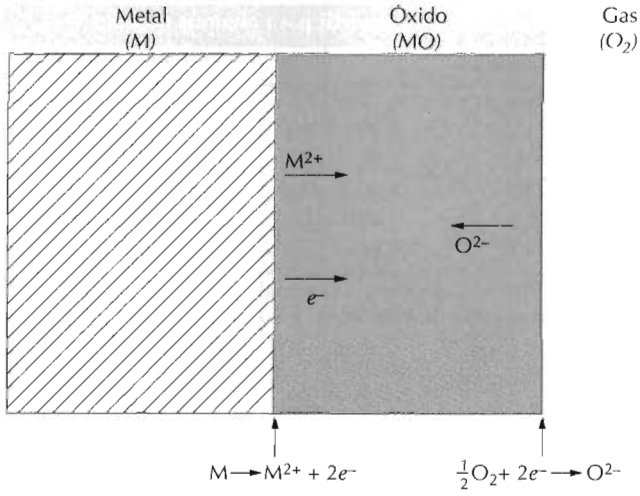


Figura 18.24 Representación esquemática de los procesos desarrollados en la *oxidación gaseosa de una superficie* metálica.

18.10.1 *Mecanismos*

La formación de una capa de óxido, como en la corrosión acuosa, se puede expresar, para un metal divalente M, por la siguiente reacción[1]:

$$M + 1/2O_2 \longrightarrow MO \tag{18.28}$$

Esta reacción, además, consta de las semirreacciones de oxidación y de reducción. La oxidación con formación de iones metálicos,

$$M \longrightarrow M^{2+} + 2e^- \tag{18.29}$$

ocurre en la intercara metal-óxido. La semirreacción de reducción genera iones oxígeno,

$$1/2O_2 + 2e^- \longrightarrow O^{2-} \tag{18.30}$$

y tiene lugar en la intercara óxido-gas. La Figura 18.24 esquematiza el sistema metal-óxido-gas.

El crecimiento en espesor de la capa de óxido, según la Ecuación 18.28, necesita que los electrones lleguen a la intercara óxido-gas, donde tiene lugar la reacción de reducción. Además, los iones M^{2+} deben difundir desde la intercara metal-óxido y/o los iones O^{2-} deben difundir a través de esta misma intercara (Figura 18.24)[1]. De este modo, la capa de óxido actúa como un electrolito, a través del cual difunden los iones, y como un circuito eléctrico que deja pasar los electrones. Además, al actuar como barrera a la difusión iónica y/o a la conducción eléctrica, la capa de óxido puede proteger el metal de una oxidación rápida. La mayoría de los óxidos metálicos son eléctricamente muy aislantes.

---

[1] Para metales no divalentes, esta reacción puede expresarse como

$$aM + \frac{b}{2}O_2 \rightarrow M_aO_b \tag{18.31}$$

[2] En vez de iones y electrones, también pueden circular huecos y vacantes electrónicos (Sección 19.10).

Tabla 18.3 Relación de Pilling-Bedworth para algunos metales

Protectora				*No protectora*			
Be	1,59	Fe	1,77	Li	0,57	Mo	3,40
Cu	1,68	Co	1,99	Na	0,57	Nb	2,61
Al	1,28	Ni	1,52	K	0,45	Sb	2,35
Si	2,27	Pd	1,60	Ag	1,59	W	3,40
Cr	1,99	Pb	1,40	Cd	1,21	Ta	2,33
Mn	1,79	Ce	1,16	Ti	1,95	U	3,05

Fuente: B. Chalmers, *Physical Metallurgy*. Copyright 1959 de John Wiley & Sons, Nueva York. Reproducida con permiso de John Wiley & Sons, Inc.

18.10.2 Tipos de óxidos

La velocidad de oxidación (es decir, la velocidad de aumento del espesor de la película) y la tendencia de la película a proteger el metal de una posterior oxidación están relacionadas con los volúmenes relativos de óxido y de metal. La relación de estos volúmenes, denominada relación **Pilling-Bedworth,** se determina mediante la siguiente expresión[1]:

$$\text{relación P-B} = \frac{A_O \rho_M}{A_M \rho_O} \tag{18.32}$$

donde A_O es el peso molecular (o peso fórmula) del óxido, A_M es el peso atómico del metal y ρ_O y ρ_M son las densidades respectivas del óxido y del metal. En los metales que tienen una relación P-B menor que la unidad, la película de óxido tiende a ser porosa y no protectora porque es insuficiente para cubrir la superficie del metal. Si la relación es mayor que la unidad aparece una tensión de compresión en la película a medida que se forma. Si esta relación es mayor que 2, el recubrimiento continuo de óxido puede romperse y descohesionarse, dejando expuesta continuamente una superficie metálica nueva y desprotegida. La relación P-B ideal para la formación de una película de óxido protectora es la unidad. La Tabla 18.3 presenta relaciones P-B para metales que forman o no recubrimientos protectores. Debe destacarse que los metales que originan óxidos protectores tienen relaciones P-B comprendidas entre 1 y 2, mientras que los que forman óxidos no protectores tienen valores inferiores a 1 o superiores a 2. Además de la relación P-B, la resistencia a la oxidación ejercida por la película del óxido depende del grado de adherencia entre la película y el metal, de los coeficientes de dilatación térmica del metal y del óxido, de la relativamente elevada temperatura de fusión del óxido y de la buena plasticidad del óxido a elevada temperatura.

[1]Para los metales no divalentes, la Ecuación 18.32 se convierte en

$$\text{relación P-B} = \frac{A_O \rho_M}{a A_O \rho_M} \tag{18.33}$$

donde a es el coeficiente del metal en la reacción de oxidación generalizada en la Ecuación 18.31.

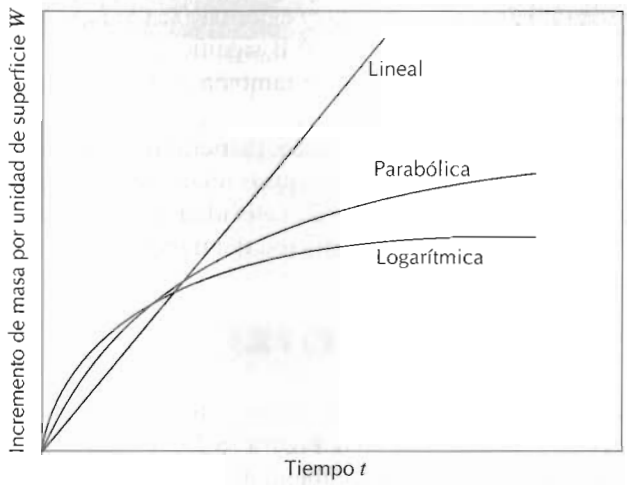


Figura 18.25 Leyes de la velocidad de crecimiento de la película de oxidación: lineal, parabólica y logarítmica.

Existen varias técnicas que incrementan la resistencia a la oxidación del metal. Una de ellas es el recubrimiento con un material protector que se adhiera bien al metal que se debe proteger y que sea él mismo resistente a la oxidación. En algunos casos, la adición de elementos aleantes formará una capa de óxido más adherente y protectora al producir una relación P-B más favorable y/o al mejorar las características de la capa.

18.10.3 Cinética

La velocidad de la reacción de oxidación constituye un aspecto muy importante de la oxidación metálica. Normalmente la velocidad de reacción se determina midiendo el incremento de peso por unidad de área en función del tiempo, puesto que la capa de óxido producida por la reacción suele permanecer en la superficie.

La velocidad de corrosión está controlada por difusión iónica cuando en la superficie metálica se forman óxidos no porosos y adherentes. En estas condiciones se establece una relación *parabólica* entre el incremento de peso por unidad de área W y el tiempo t:

$$W^2 = K_1 t + K_2 \tag{18.34}$$

donde K_1 y K_2 son constantes independientes del tiempo a una temperatura dada. La Figura 18.25 es una representación gráfica de la ganancia de peso en función del tiempo. Las oxidaciones del hierro, cobre y cobalto cumplen esta expresión de velocidad.

La velocidad de oxidación de metales que forman óxidos porosos o exfoliables, como por ejemplo los que tienen una relación P-B menor que 1 o mayor que 2, cumplen una ley *lineal*; es decir,

$$W = K_3 t \tag{18.35}$$

donde K_3 es una constante. En estas condiciones, el oxígeno reacciona continuamente con una superficie metálica sin proteger, ya que el óxido no ac-

túa como barrera. El sodio, el potasio y el tántalo se oxidan cumpliendo esta ley de velocidad y tienen relaciones P-B significativamente distintas de la unidad (Tabla 18.3). En la Figura 18.25 también esta representada una velocidad de crecimiento lineal.

En las películas de óxido muy delgadas [generalmente menores de 100 nm (1000 Å)], que se forman a temperaturas relativamente bajas, se observa que cumplen una tercera ley cinética de velocidad de reacción. En estas condiciones, el incremento de peso en función del tiempo es *logarítmico* y cumple la siguiente expresión

$$W = K_4 \log(K_5 t + K_6) \tag{18.36}$$

De nuevo K_4, K_5 y K_6 son constantes. Este comportamiento de oxidación, que también está representado en la Figura 18.25, se aprecia en el aluminio, hierro y cobre a temperatura casi ambiental.

CORROSIÓN DE CERÁMICAS

Como los materiales cerámicos son combinaciones de elementos metálicos y no metálicos, se puede considerar que éstos son materiales que ya han sido corroídos. Por tanto, las cerámicas son excesivamente resistentes a la corrosión en la mayoría de los ambientes, especialmente a temperatura ambiente. La corrosión de los materiales cerámicos generalmente transcurre como una simple disolución química, en contraste con los procesos electroquímicos de los metales ya descritos.

Frecuentemente se utilizan materiales cerámicos debido a su resistencia a la corrosión. Por este motivo los líquidos se almacenan en recipientes de vidrio. Las cerámicas refractarias no sólo deben ser estables a altas temperaturas y aislantes térmicos sino que a menudo deben resistir el ataque a elevadas temperaturas de metales, sales, escorias y vidrios fundidos. Algunas de las nuevas tecnologías desarrolladas para convertir una forma de energía en otra requieren temperaturas relativamente elevadas, atmósferas corrosivas y presiones superiores a la ambiental. Los materiales cerámicos suelen resistir mejor que los metales estas condiciones, sobre todo durante períodos de tiempo largos.

DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS

Los materiales poliméricos también experimentan deterioro mediante interacciones con el ambiente. Sin embargo, para referirse a estas interacciones no deseadas, se utiliza el término degradación en vez de corrosión ya que los procesos son distintos. La degradación polimérica es fisicoquímica (implica fenómenos físicos y químicos), mientras que las reacciones de la corrosión metálica suelen ser electroquímicas. Además, en la degradación de los polímeros tienen lugar gran variedad de reacciones y consecuencias adversas. Los polímeros se deterioran por hinchamiento y por disolución. La ruptura de enlaces covalentes (por energía térmica, por reacciones químicas y también por radiación), generalmente va acompañada de una disminución de la

Tabla 18.4 Resistencia a la degradación de materiales plásticos en varios ambientes[a]

Material	*Ácidos*		*Álcalis*		*Disolvente orgánico*	*Absorción de agua (%/24 h)*	*Oxígeno y ozono*
	Débil	*Fuerte*	*Débil*	*Fuerte*			
Termoplásticos							
Fluorocarbonos	N	N	N	N	N	0	N
Metacrilato de polimetilo	R	AO	R	A	A	0,2	R SA
Nilón	G	A	R	R	R	1,5	A
Polietileno (baja densidad)	R	AO	R	R	G	0,15	A A
Polietileno (alta densidad)	R	AO	R	R	G	0,1	SA R
Polipropileno	R	AO	R	R	R	< 0,01	
Poliestireno	R	AO	R	R	A	0,04	
Cloruro de polivinilo	R	R	R	R	A	0,10	
Polímeros termoestables							
Epoxi	R	SA	R	R	G	0,1	SA
Fenólicos	SA	A	SA	A	SA	0,6	–
Poliésteres	SA	A	A	A	SA	0,2	A

[a] N = no; R = generalmente resistente; SA = ligero ataque; A = atacado; AO = atacado por ácidos oxidantes; G = buena

Fuente: M. G. Fontana y N. D. Greene, *Corrosion Engineering*, 2ª ed. McGraw-Hill Book Company, Nueva York, 1978.

integridad mecánica. Debido a la complejidad química de los polímeros, los mecanismos de su degradación no se conocen suficientemente.

A continuación se citan brevemente dos ejemplos de degradación de polímeros. El polietileno expuesto a oxígeno atmosférico a elevada temperatura experimenta disminución de propiedades mecánicas y se fragiliza. El cloruro de polivinilo expuesto a altas temperaturas se colorea, aunque sus propiedades mecánicas no se modifican.

18.11 HINCHAMIENTO Y DISOLUCIÓN

Los polímeros expuestos a líquidos se degradan principalmente por hinchamiento y por disolución. En el hinchamiento, el líquido o soluto difunde en el polímero y se absorbe dentro de él; las pequeñas moléculas de soluto ocupan posiciones entre las macromoléculas del polímero, que logran separar, dilatando o hinchando la muestra. Además, este incremento en la separación de las cadenas resulta en una reducción de las fuerzas de enlace intermoleculares secundarias; como consecuencia de esto, el material se hace más blando y más dúctil. El soluto líquido también disminuye la temperatura de transición vítrea y, si disminuye por debajo de la temperatura ambiente, hace que un material que antes era fuerte se convierta en gomoso y débil.

El hinchamiento se puede considerar como un proceso de disolución parcial en el que hay sólo solubilidad limitada del polímero en el disolvente. La disolución, que tiene lugar cuando el polímero es completamente soluble, puede considerarse como la continuación del hinchamiento. La probabili-

Tabla 18.5 Resistencia a la degradación de materiales elastoméricos en varios ambientes[a]

Material	*Ácidos diluidos*	*Agentes oxidantes*	*Álcalis*	*Aceites minerales y grasas*	*Agua y anticongelantes*	*Intemperie y ozono*
Poliisopreno (caucho natural)	G	P	F	P	G	F
Cloropreno (neopreno)	G	P	G	G	F	E
Nitrilo	G	P	E	E	E	F
Estireno-butadieno	G	P	P	G	G	F
Caucho de silicona	–	–	G	F	F	E

[a] E = excelente; G = buena; F = razonable; P = poca

Fuente: M. G. Fontana y N. D. Greene, *Corrosion Engineering*, 2ª ed. McGraw-Hill Book Company, Nueva York, 1978.

de que ocurra hinchamiento y/o disolución suele ser tanto mayor cunto mayor es el parecido entre la estructura química del soluto y la del polímero. Por ejemplo, muchos cauchos de hidrocarburos absorben rápidamente hidrocarburos líquidos como la gasolina. Las Tablas 18.4 y 18.5 indican las repuestas de algunos materiales poliméricos a los disolventes orgánicos.

Las características del hinchamiento y de la disolución están influidas por la temperatura y por la estructura molecular. En general, el aumento del peso molecular, el aumento de los grados de entrecruzamiento y de cristalinidad y la disminución de la temperatura reducen este proceso deteriorativo.

En general, los polímeros son más resistentes que los metales a los ataques de disoluciones ácidas y alcalinas. Las Tablas 18.4 y 18.5 también presentan una comparación cualitativa del comportamiento de varios polímeros en estas disoluciones. Los fluorocarbonos y el cloruro de polivinilo tienen extraordinaria resistencia al ataque químico de ambos tipos de disoluciones.

18.12 ROTURA DEL ENLACE

Los polímeros también se degradan por el proceso denominado **escisión**: la separación o rotura de los enlaces de las cadenas moleculares. Esto origina una separación de los segmentos de las cadenas en el punto de la escisión y una disminución del peso molecular. Algunas de las propiedades físicas y químicas de los polímeros se afectan adversamente mediante este tipo de degradación, pues, como se ha discutido en el Capítulo 16, varias propiedades de los materiales poliméricos, como la resistencia mecánica y la resistencia al ataque químico, dependen del peso molecular. La rotura del enlace se origina por exposición a la radiación o al calor y por reacción química.

18.12.1 Efectos de la radiación

Algunos tipos de radiación (haz de electrones, rayos X, rayos β, rayos γ y radiación ultravioleta) poseen suficiente energía para penetrar en las muestras poliméricas e interaccionar con los átomos o los electrones de los componentes. Una reacción a esta radiación es la *ionización*, en la que una radiación elimina un electrón de un orbital de un átomo específico y convierte el átomo en ion. La rotura de un enlace conduce a la escisión o al entrecruzamiento en el lugar de la ionización, dependiendo de la estructura

química del polímero y de la dosis de radiación. El polímero se protege del efecto de la radiación ultravioleta agregando estabilizantes.

No todas las consecuencias de la radiación son negativas. El entrecruzamiento, necesario para alcanzar un comportamiento mecánico y unas características de resistencia a la degradación, se induce por radiación. Por ejemplo, industrialmente se utiliza la radiación γ para entrecruzar el polietileno, lo que aumenta su resistencia al ablandamiento y a la fluencia a elevada temperatura. Este proceso también se realiza en productos ya fabricados.

18.12.2 Efecto de las reacciones químicas

El oxígeno, el ozono y otras substancias pueden, por reacción química, originar o acelerar la escisión. Este efecto predomina en el caucho vulcanizado, que tiene cadenas moleculares con átomos de carbono unidos mediante dobles enlaces, expuesto al ozono (O_3) atmosférico. La reacción de escisión se puede representar por

$$-R-\underset{H}{\overset{|}{C}}=\underset{H}{\overset{|}{C}}-R'-+\,O_3 \longrightarrow -R-\underset{H}{\overset{|}{C}}=O + O=\underset{H}{\overset{|}{C}}-R'-+\,O\cdot \quad (18.37)$$

La cadena se ha separado por el doble enlace. R y R' representan grupos de átomos enlazados a la cadena que no han sido afectados durante la reacción. Si el caucho está en estado no tensionado, generalmente se forma una película superficial que protege el material de una posterior reacción. Sin embargo, cuando el material está sometido a un esfuerzo de tracción, se forman grietas y hendiduras que crecen en la dirección perpendicular al esfuerzo, y el material puede romperse. Aparentemente estas grietas son el resultado de gran número de escisiones inducidas por el ozono. Los elastómeros de la Tabla 18.5 están clasificados según su resistencia a la degradación por exposición al ozono.

18.12.3 Efectos térmicos

La degradación térmica consiste en la escisión de cadenas moleculares a elevadas temperaturas. Una consecuencia de esto es que algunos polímeros experimentan reaciones químicas que producen especies gaseosas. Estas reacciones se evidencian por la pérdida de peso del material; la estabilidad térmica de los polímeros es una medida de su resistencia a esta descomposición. La estabilidad térmica se relaciona principalmente con la magnitud de las energías de enlace entre los diferentes componentes de un polímero: las energías más elevadas corresponden a los materiales más estables térmicamente. Por ejemplo, el valor del enlace C–F es mayor que el del enlace C–H, que, a su vez, es mayor que el del enlace C–Cl. Los fluorocarburos, que tienen enlaces C–F figuran entre los materiales poliméricos de mayor resistencia térmica y pueden utilizarse a temperaturas relativamente elevadas.

18.13 DEGRADACIÓN POR EXPOSICIÓN A LA INTEMPERIE

La mayoría de los materiales poliméricos en servicio están expuestos al exterior. El deterioro resultante se denomina **degradación por exposición a la**

intemperie, que a menudo resulta ser una combinación de varios procesos distintos. En estas condiciones el deterioro es principalmente consecuencia de la oxidación iniciada por la radiación ultravioleta del sol. Algunos polímeros, como la celulosa y el nilón, también absorben agua y disminuyen su dureza y su tenacidad. La resistencia a la degradación por exposición la intemperie de los polímeros es muy dispar. Los fluorcarbonos son inertes a la degradación por agentes atmosféricos, mientras que el cloruro de polivinilo y el polietileno son susceptibles a este deterioro.

RESUMEN

La corrosión metálica generalmente es electroquímica e implica reacciones de oxidación y de reducción. La oxidación es la pérdida de electrones de valencia de un átomo de un metal: el metal se convierte en un ion y pasa a la disolución o forma un compuesto insoluble. Durante la reducción, estos electrones se transfieren a otra especie química. El carácter de la corrosión ambiental determina las posibles reacciones de reducción.

Los pares galvánicos indican que no todos los metales se oxidan con la misma facilidad. En un electrolito, un metal (el ánodo) se corroe, mientras en el otro metal (el cátodo) ocurre una reacción de reducción. La magnitud del potencial eléctrico generado entre ánodo y cátodo indica la fuerza impulsora de la reacción de corrosión.

Las series fem estándar y galvánica son clasificaciones de los materiales metálicos en base a su tendencia a la corrosión cuando están unidos a otro metal. La clasificación en la serie fem estándar se fundamenta en la magnitud del voltaje generado cuando la pila estándar de un metal se une con el electrodo estándar de hidrógeno a 25°C. La serie galvánica indica la reactividad relativa de los metales y aleaciones en agua de mar.

Los potenciales de la semipila en la serie fem estándar son parámetros termodinámicos sólo válidos en el equilibrio. Los sistemas en corrosión no están en equilibrio. Además, las magnitudes de estos potenciales no proporcionan indicios de la velocidad de las reacciones de corrosión.

La velocidad de corrosión se expresa como la velocidad de penetración de la corrosión; es decir, la pérdida de espesor del material por unidad de tiempo. Las unidades más empleadas para expresar este parámetro son milésimas de pulgada por año y milímetros por año. Por otra parte, la velocidad de corrosión es proporcional a la densidad de corriente asociada con la reacción electroquímica.

Los sistemas, cuando se corroen, experimentan polarización o desplazamiento del potencial de electrodo a partir del valor del equilibrio; la magnitud de este desplazamiento se denomina sobrevoltaje. La velocidad de corrosión de una reacción está limitada por la polarización, que puede ser de dos tipos: por activación y por concentración. Los datos de polarización se tabulan como potencial frente al logaritmo de la densidad de corriente. La velocidad de corrosión de una reacción particular se calcula a partir de la densidad de corriente asociada al punto de intersección de las gráficas de polarización de la oxidación y de la reducción.

Algunos metales y aleaciones, expuestos a ciertos ambientes, se pasivan: pierden su reactividad química. Este fenómeno hace suponer la formación

de una delgada película protectora de óxido. Los aceros inoxidables y las aleaciones de aluminio se pasivan. La gráfica en forma de S del potencial electroquímico frente al logaritmo de la densidad de corriente de las aleaciones explican el comportamiento activo-pasivo. Las intersecciones de esta gráfica con las curvas de polarización de reducción en las regiones activa y pasiva corresponden a velocidades de corrosión altas y bajas, respectivamente.

La corrosión metálica se suele clasificar en ocho tipos diferentes: ataque uniforme, corrosión galvánica, corrosión por aireación diferencial, picaduras, corrosión intergranular, eliminación selectiva, corrosión por erosión y corrosión bajo tensiones.

Las medidas para prevenir o paliar la corrosión incluyen selección de materiales, alteraciones ambientales, utilización de inhibidores, cambios de diseño, recubrimientos y protección catódica.

La oxidación de los materiales metálicos por acción electroquímica también es posible en seco, en atmósferas gaseosas. Se forma una película de óxido superficial que actúa a modo de barrera para una posterior oxidación si el volumen del metal y de la película del óxido son parecidas; es decir, si la relación de Pilling-Bedworth es aproximadamente la unidad. La cinética de la formación de la película puede obedecer a una ley de velocidad parabólica, lineal o logarítmica.

Los materiales cerámicos, inherentemente resistentes a la corrosión, se utilizan frecuentemente a elevada temperatura y/o en ambientes extremadamente corrosivos.

Los materiales poliméricos se deterioran por procesos no corrosivos. Las largas exposiciones en líquidos originan degradación por hinchamiento y disolución. En el hinchamiento, las moléculas de soluto se introducen entre la estructura molecular del polímero. La escisión o rotura de los enlaces de la cadena molecular se inducen por radiación, reacción química o calor. De esta acción resulta disminución de peso molecular y deterioro de las propiedades físicas y químicas del polímero.

TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES

Ánodo
Ánodo de sacrificio
Cátodo
Corrosión
Corrosión bajo tensiones
Corrosión galvánica
Corrosión intergranular
Corrosión por aireación diferencial
Corrosión por erosión
Degradación
Electrolito
Eliminación selectiva
Escisión
Inhibidor
Molaridad
Oxidación
Pasivación
Picadura
Polarización
Polarización por activación
Polarización por concentración
Protección catódica
Reducción
Relación Pilling-Bedworth
Semipila estándar
Sensibilización por soldadura
Serie fuerza electromotriz (fem)
Serie galvánica
Velocidad de penetración de la corrosión

BIBLIOGRAFÍA

CRAIG, B. D. (Editor), *Handbook of Corrosion Data*, ASM International, Materials Park, OH, 1989.

EVANS, U. K., *An Introduction to Metallic Corrosion*, 3rd edition, Edward Arnold, Baltimore, 1981.

FONTANA, M. G., *Corrosion Engineering*, 3rd edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1986.

Metals Handbook, 9th edition, Vol. 13, Corrosion, ASM International, Metals Park, OH, 1987.

POURBAIX, M., *Lectures on Electrochemical Corrosion*, Plenum Press, New York, 1973.

REICH, L. y S. S. STIVALA, *Elements of Polymer Degradation*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1971.

SCHREIR, L. L. (Editor), *Corrosion*: Vol. 1, *Metal/En ironment Reactions*; Vol 2, *Corrosion Control*, Newnes-Butterworths, London, 1976

SCHWEITZER, P. A., *Corrosion Resistance Tables*, 3rd edition, Marcel Dekker, New York, 1991.

UHLIG, H. H. y R. W. REVIE, *Corrosion and Corrosion Control*, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York, 1985.

PROBLEMAS Y CUESTIONES

18.1 **(a)** Explique brevemente la diferencia entre las reacciones electroquímicas de oxidación y reducción. **(b)** ¿Qué reacción ocurre en el ánodo y cuál en el cátodo?

18.2 **(a)** Escriba las posibles semirreacciones de oxidación y de reducción que ocurren al sumergir magnesio en cada una de las siguientes disoluciones: (i) HCl, (ii) una disolución de HCl con oxígeno disuelto, (iii) una disolución de HCl con oxígeno y iones Fe^{2+} disueltos. **(b)** ¿En cuál de estas disoluciones el magnesio se oxida más rápido? ¿Por qué?

18.3 ¿Cabe esperar que el hierro se corroa en agua muy pura? ¿Por qué sí o por qué no?

18.4 Demostrar que: **(a)** el valor de $\widehat{\mathcal{F}}$ en la Ecuación 18.19 es 96 500 C/mol y **(b)** a 25°C (298K),

$$\frac{RT}{n\widehat{\mathcal{F}}}\ln x = \frac{0{,}0592}{n}\log x$$

18.5 **(a)** Calcule el voltaje de una pila electroquímica que consiste en plomo puro sumergido en una disolución 5×10^{-2} *M* de iones Pb^{2+} y estaño puro en una disolución 0,25 *M* de iones Sn^{2+} a 25°C. **(b)** Escriba las reacciones electroquímicas espontáneas.

18.6 Se utilizan electrodos de hierro puro para construir una pila de concentración Fe/Fe^{2+}. La concentración del Fe^{2+} de una semipila es de 0,5 *M* y la de la otra 2×10^{-2} *M*. ¿Cuál es el voltaje generado? ¿Qué electrodo se oxida?

18.7 Una pila electroquímica está compuesta por electrodos de cobre y de aluminio puros sumergidos en disoluciones de sus respectivos iones divalentes. Cuando la concentración de Cd^{2+} es $6{,}5 \times 10^{-2}$ *M*, el electrodo de cadmio se oxida generando un potencial de 0.775 V. Calcule la concentración de iones Cu^{2+} si la temperatura es de 25°C.

18.8 Se construye una pila de modo que en una semipila el electrodo de Zn puro está en contacto con una disolución que contiene iones Zn^{2+} a una concentración 10^{-2} *M*. La otra semipila consiste en un electrodo de Pb puro sumergido en una disolución de iones Pb^{2+} que tiene una concentración 10^{-4} *M*. ¿A qué temperatura se genera un potencial de +0,568 V?

18.9 Modifique la ecuación 15.19 para el caso que M_1 y M_2 sean aleaciones.

18.10 (a) A partir de la serie galvánica (Tabla 18.2), cite tres metales o aleaciones que protejan galvánicamente al acero inoxidable 304 en estado activo. (b) A veces la protección contra la corrosión consiste en establecer un contacto eléctrico entre los dos metales del par y un tercer metal que actúa de ánodo. Utilizando la serie galvánica, cite un metal capaz de actuar de ánodo en el par cobre-aluminio.

18.11 Demuestre que la constante *K* de la Ecuación 18.23 tiene valores de VPC de 534 y 87,6 en unidades mpa y mm/a, respectivamente.

18.12 Una lámina de unos 800 cm^3 de una aleación metálica se encontró sumergida en agua de mar. Debido a la corrosión ha experimentado una pérdida de masa de 7,6 kg. Suponiendo una velocidad de penetración por la corrosión de 4 mm/a, calcule el tiempo de inmersión en años. La densidad de la aleación es de 4,5 g/cm^3.

18.13 Una delgada lámina de acero de 645,2 cm^2 expuesta al aire del mar durante un año ha perdido 485 g de masa debido a la corrosión. ¿Cuál es la velocidad de corrosión en mm/a y mpa?

18.14 (a) Demuestre que la VPC se relaciona con la densidad de corriente *i* (A/cm^2) mediante la expresión

$$\text{VPC} = \frac{KAi}{n\rho} \tag{18.38}$$

donde *K* es una constante, *A* es el peso atómico del metal que se corroe, *n* es el número de electrones asociados con la ionización de cada átomo metálico y ρ es la densidad del metal. (b) Calcule el valor de la constante *K* para VPC en mpa e *i* en $\mu A/cm^2$ (10^{-6} A/cm^2).

18.15 Calcule la velocidad de penetración de la corrosión en mpa del hierro en HCl (para formar iones Fe^{2+}), utilizando los datos del problema 18.14 y sabiendo que la densidad de corriente es de 8×10^{-5} A/cm^2.

18.16 (a) Cite las principales diferencias entre polarización por activación y polarización por concentración. (b) ¿En qué condiciones está controlada la velocidad de polarización por concentración? ¿En qué condiciones está controlada la velocidad de polarización por activación?

18.17 (a) Describa el fenómeno del equilibrio dinámico y su aplicación a las reacciones electroquímicas de oxidación y de reducción. (b) ¿Qué es la densidad de corriente de intercambio?

18.18 Explique brevemente por qué la velocidad de la polarización por concentración normalmente no está controlada por reacciones de oxidación.

18.19 El níquel experimenta corrosión en disolución ácida según la siguiente reacción

$$Ni + 2H^+ \longrightarrow Ni^{2+} + H_2$$

Las velocidades de las semirreacciones de oxidación y de reducción están controladas mediante polarización por activación. (a) Calcule la velocidad de oxidación del Ni en mol/cm^2-s con los datos de polarización por activación siguientes:

Para el níquel	*Para el hidrógeno*
$V_{(Ni/Ni^{2+})} = -0.25$ V	$V_{(H^+/H_2)} = 0$ V
$i_0 = 10^{-8}$ A/cm^2	$i_0 = 6\times10^{-7}$ A/cm^2
$\beta = +0.12$	$\beta = -0{,}10$

(**b**) Calcule el valor del potencial de corrosión.

18.20 Se debe determinar la velocidad de corrosión de un cierto metal divalente M en una disolución ácida (H^+). Se conocen los siguientes datos correspondientes al metal y a la disolución:

Para el metal M	*Para el hidrógeno*
$V_{(M/M^{2+})} = -0{,}90$ V	$V_{(H^+/H_2)} = 0$ V
$i_0 = 10^{-12}$ A/cm^2	$i_0 = 10^{-10}$ A/cm^2
$\beta = +0{,}10$	$\beta = -0{,}15$

(**a**) Suponiendo que la polarización por activación controla las reacciones de oxidación y de reducción, determine la velocidad de corrosión del metal M en mol/cm^2-s. (**b**) Calcule el potencial de corrosión de esta reacción.

18.21 La Figura 18.26 indica la influencia de la velocidad de disolución creciente en el comportamiento del sobrevoltaje frente al logaritmo de la densidad de corriente para una disolución que experimenta polarización por activación y por concentración combinadas. Fundamentándose en este comportamiento, represente gráficamente la velocidad de corrosión frente a la velocidad de disolución para la oxidación de un metal; suponga que la reacción de oxidación está controlada mediante polarización por activación.

18.22 Describa brevemente el fenómeno de la pasivación. Nombre dos tipos de aleaciones que se pasiven.

18.23 ¿Por qué el acero inoxidable, con cromo, es más resistente a la corrosión en la mayoría de los ambientes que el acero al carbono?

18.24 A excepción de la corrosión uniforme, para cada tipo de corrosión: (**a**) describa por qué, dónde y en qué condiciones se desarrolla y (**b**) cite tres medidas para prevenirlas y controlarlas.

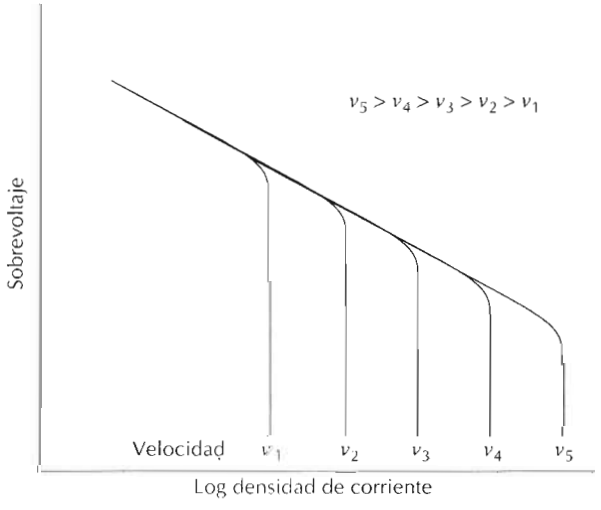


Figura 18.26 Gráfica del sobrevoltaje frente al logaritmo de la densidad de corriente para una disolución que experimenta polarización por activación y por concentración combinadas, a varias velocidades de disolución.

18.25 Cite dos ejemplos del uso beneficioso de la corrosión galvánica.

18.26 Explique brevemente por qué los metales hechurados en frío son más susceptibles a la corrosión que los hechurados en caliente.

18.27 Explique brevemente por qué la velocidad de corrosión, para una relación de áreas ánodo/cátodo baja, es mayor que para una relación alta.

18.28 Explique brevemente por qué en la pila de concentración la corrosión ocurre en la región de menor concentración.

18.29 ¿Es la Ecuación 18.23 igualmente válida para la corrosión uniforme que para las picaduras? ¿Por qué sí o por qué no?

18.30 **(a)** ¿Qué son los inhibidores? **(b)** ¿Cuáles son sus posibles mecanismos de acción?

18.31 Describa brevemente las dos técnicas utilizadas para la protección galvánica.

18.32 Las latas de bebidas refrescantes se fabrican con acero recubierto con una delgada película de estaño. El estaño protege al acero de la corrosión por los productos que contiene la lata del mismo modo que el zinc protege al acero de la corrosión atmosférica. Explique brevemente cómo es posible esta protección catódica del estaño ya que el estaño es electroquímicamente menos activo que el acero en la serie galvánica (Tabla 18.2).

18.33 Se utiliza una disolución salina, que contiene oxígeno disuelto, como refrigerante en un intercambiador de calor de acero. Sugiera tres métodos, además de la protección catódica, para proteger el acero de la corrosión y explíquelos.

18.34 Calcule la relación de Pilling-Bedworth de los metales tabulados a continuación. Basándose en estos valores, prediga si la capa de óxido que se forma sobre la superficie será o no protectora. Justifique su decisión. Los datos de las densidades de los metales y sus óxidos también están tabulados.

Metal	*Densidad del metal*	*Densidad del óxido*	*Óxido metálico*
Mg	1,74	MgO	3,58
V	6,11	V_2O_5	3,36
Zn	7,13	ZnO	5,61

18.35 Según la Tabla 18.3, el recubrimiento de óxido formado en la plata no es protector y, sin embargo, la plata apenas se oxida en el aire a temperatura ambiente. Explique esta aparente discrepancia.

18.36 Se han tabulado los valores de incremento de masa que ha experimentado el níquel al oxidarse a elevada temperatura.

W (mg/cm²)	*Tiempo*
0,527	10
0,857	30
1,526	100

(a) Determine si la expresión de la velocidad de oxidación obedece a una ley lineal, parabólica o logarítmica. **(b)** Si la respuesta de **a** es lineal o parabólica, determine *W* después de 600 minutos.

18.37 Se han tabulado los valores de incremento de masa que ha experimentado un metal al oxidarse a elevada temperatura.

W (mg/cm²)	*Tiempo*
1,10	50
1,34	200
1,67	1000

(a) Determine si la expresión de la velocidad de oxidación obedece a una ley lineal, parabólica o logarítmica. **(b)** Si la respuesta de **a** es lineal o parabólica, determine W después de 5000 minutos.

18.38 Se han tabulado los valores de incremento de masa que ha experimentado un metal al oxidarse a elevada temperatura.

W (mg/cm^2)	*Tiempo*
1,54	10
23,24	150
95,37	620

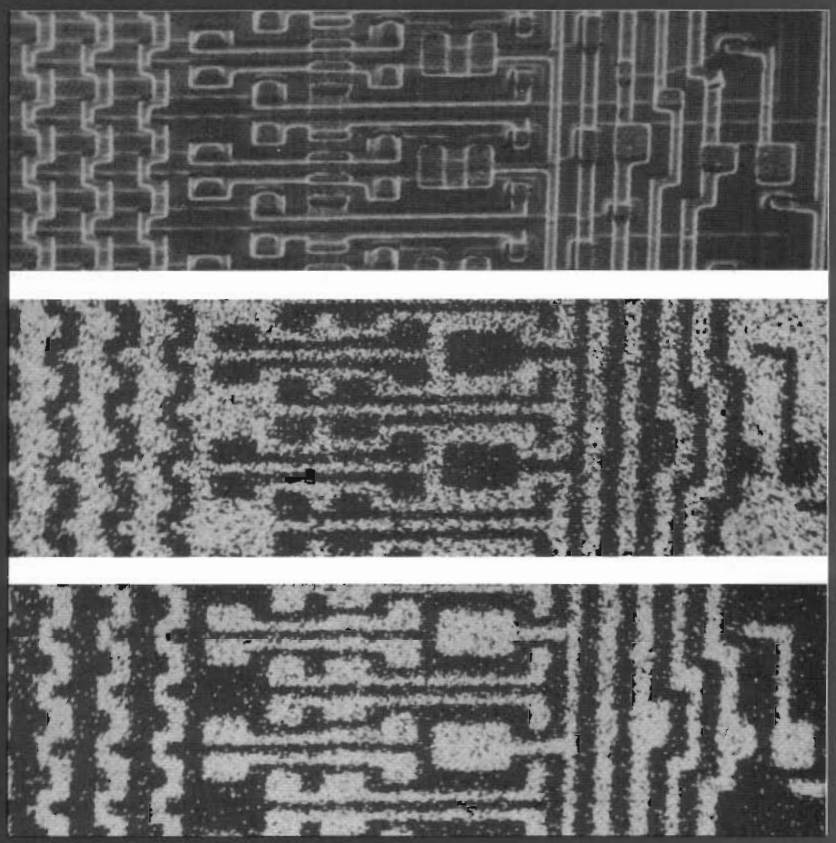
(a) Determine si la expresión de la velocidad de oxidación obedece a una ley lineal, parabólica o logarítmica. **(b)** Si la respuesta de **a** es lineal o parabólica, determinar W después de 1200 minutos.

18.39 Explique, desde el punto de vista de la estructura molecular, por qué el incremento de entrecruzamiento y de cristalinidad de un material polimérico aumenta la resistencia al hinchamiento y a la disolución. ¿Cuál tiene mayor influencia, el entrecruzamiento o la cristalinidad? Justifique la respuesta.

18.40 Cite tres diferencias entre **(a)** la corrosión de los metales y la corrosión de las cerámicas y **(b)** la degradación de los polímeros.

19

PROPIEDADES ELÉCTRICAS



En la Sección 4.9 se indicó que la imagen en el microscopio electrónico de barrido se forma por medio de un haz de electrones que barre la superficie de la muestra examinada. Los electrones del haz excitan algunos átomos de la superficie de la muestra, los cuales emiten rayos X. La energía de una fotón de rayos X depende del átomo particular del cual proviene. Es posible seleccionar únicamente los rayos X emitidos por un determinado átomo y cuando son proyectados en un tubo de rayos catódicos se producen puntos brillantes pequeños indicando las posiciones de un tipo determinado de átomos; por consiguiente, se obtiene "un mapa de puntos" de la imagen. *Arriba*: Micrografía electrónica de barrido de un circuito integrado. *Centro*: Un mapa de puntos de silicio para el circuito integrado anterior, mostrando las regiones donde se concentran los átomos de silicio. Silicio dopado es el semiconductor a partir del cual se elaboraron los elementos del circuito. *Abajo*: Mapa de puntos del aluminio. El aluminio es un conductor de la electricidad y las conexiones eléctricas entre los elementos están hechas con este elemento. Aproximadamente 200 aumentos.

19.1 INTRODUCCIÓN

El principal objetivo de este capítulo es explorar las propiedades eléctricas de los materiales, es decir, su respuesta a la acción de un campo eléctrico aplicado. Se empieza con el fenómeno de la conducción eléctrica: los parámetros por los cuales se expresa, los mecanismos de conducción por electrones y cómo la estructura de bandas de energía de un material determina su capacidad conductora. Estos principios se extienden a los metales, semiconductores y aisladores. Se tratan especialmente las características de los semiconductores y los dispositivos semiconductores. Las secciones finales se dedican a los fenómenos peculiares de la ferroelectricidad y la piezoelectricidad.

CONDUCCIÓN ELÉCTRICA

19.2 LEY DE OHM

Una de las más importantes características eléctricas de un material sólido es la facilidad con que transmite una corriente eléctrica. La **ley de Ohm** relaciona la corriente, I, o sea el paso de carga por unidad de tiempo, con el voltaje aplicado, V, de la manera siguiente:

$$V = IR \tag{19.1}$$

donde R es la resistencia del material a través del cual pasa la corriente. Las unidades de V, I y R son, respectivamente, voltios (J/C), amperios (C/s), y ohmios (V/A). El valor de R depende de la configuración de la muestra y en muchos materiales es independiente de la corriente. La **resistividad,** ρ, es independiente de la geometría de la muestra y está relacionada con R mediante la expresión:

$$\rho = \frac{RA}{l} \tag{19.2}$$

donde l es la distancia entre los dos puntos en que se mide el voltaje y A es el área de la sección perpendicular a la dirección de la corriente. Las unidades de ρ son ohmios-metro(Ω-m). A partir de la expresión de la ley de Ohm y de la ecuación 19.2,

$$\rho = \frac{RVA}{Il} \tag{19.3}$$

La Figura 19.1 es un esquema de un dispositivo experimental para medir la resistividad eléctrica.

19.3 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

Algunas veces se utiliza la **conductividad eléctrica**, σ, para especificar el carácter eléctrico de un material. Es simplemente el recíproco de la resistividad, o sea

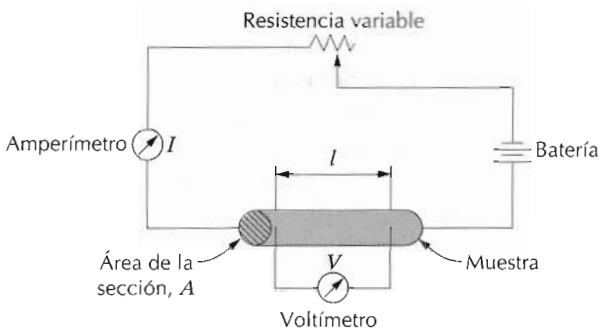


Figura 19.1 Esquema del aparato utilizado para medir la resistividad eléctrica.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \tag{19.4}$$

e indica la facilidad con que un material es capaz de conducir una corrien- te eléctrica. Las unidades de σ son las inversas de Ω-m [$(\Omega\text{-m})^{-1}$, o bien, mho/m]. En el siguiente análisis de las propiedades eléctricas se utiliza tanto el concepto de resistividad como el de conductividad.

Además de la ecuación 19.1, la ley de Ohm puede expresarse como

$$J = \sigma \mathscr{E} \tag{19.5}$$

en la cual J es la densidad de corriente, la corriente por unidad de área I/A, y $\mathscr{E}$ es la intensidad del campo eléctrico, o sea la diferencia de voltaje entre dos puntos dividida por la distancia que los separa:

$$\mathscr{E} = \frac{V}{l} \tag{19.6}$$

La demostración de la equivalencia de las dos expresiones de la ley de Ohm (Ecuaciones 19.1 y 19.5) se deja como ejercicio.

Los materiales sólidos muestran un sorprendente intervalo de conductividades eléctricas, el cual se extiende unos 27 órdenes de magnitud; probablemente ninguna otra magnitud física experimenta tan amplia variación. De hecho, una manera de clasificar a los materiales sólidos es según la facilidad o dificultad para conducir la corriente eléctrica; dentro de este tipo de clasificación existen tres grupos: *conductores, semiconductores* y *aisladores*. Los **metales** son buenos conductores, típicamente tienen conductividades del orden de 10^7 $(\Omega\text{-m})^{-1}$. En el otro extremo están los materiales con muy bajas conductividades que van desde 10^{-10} a 10^{-20} $(\Omega\text{-m})^{-1}$. Estos son los **aisladores** eléctricos. Materiales con conductividades intermedias, generalmente entre 10^{-6}y 10^4 $(\Omega\text{-m})^{-1}$ se denominan **semiconductores**.

19.4 CONDUCCIÓN ELECTRÓNICA Y IÓNICA

Una corriente eléctrica es el resultado del movimiento de partículas eléctricamente cargadas en respuesta a fuerzas que actúan sobre ellas debido a la acción de un campo eléctrico externamente aplicado. Las partículas positi-

vas son aceleradas en la dirección del campo y las negativas en la dirección opuesta. En la mayoría de los materiales se origina una corriente a partir del flujo de electrones, lo cual se denomina *conducción electrónica*. Además, en los materiales iónicos puede tener lugar un movimiento neto de partículas cargadas que genere una corriente, lo cual se denomina **conducción iónica**. Aquí se tratará la conducción electrónica; la conducción iónica será brevemente analizada en la Sección 19.15.

19.5 ESTRUCTURA DE BANDAS DE ENERGÍA DE LOS SÓLIDOS

En todos los conductores y semiconductores, y en muchos materiales aisladores, solamente existe la conducción electrónica, por lo que la magnitud de la conductividad eléctrica es fuertemente dependiente del número de electrones capaces de participar en el proceso de conducción. Sin embargo, no todos los electrones de cada átomo son acelerados por la acción de un campo eléctrico. El número de electrones que pueden participar en la conducción eléctrica en un determinado material está relacionado con la distribución de los estados electrónicos o niveles energéticos y, por tanto, con la manera en que estos estados pueden estar ocupados por electrones. Una rigurosa exposición de estos temas es complicada y requiere utilizar principios de mecánica cuántica, lo cual excede el objetivo de esta obra; el desarrollo que sigue omite algunos conceptos y simplifica otros.

Los conceptos relativos a los estados de energía de los electrones, su ocupación y la configuración resultante para átomos aislados fue discutida en la Sección 2.3. En resumen, para cada átomo individual existen niveles de energía discretos que pueden estar ocupados por electrones, dispuestos en niveles y subniveles. Los niveles son designados por números enteros (1, 2, 3, etc.) y los subniveles por letras (*s, p, d*, y *f*). Para cada uno de los subniveles, *s, p, d* y *f,* existen, respectivamente, uno, tres, cinco y siete estados. Los electrones en la mayoría de los átomos llenan los estados de menor energía, con dos electrones de espín opuesto por cada estado, de acuerdo con el prin-

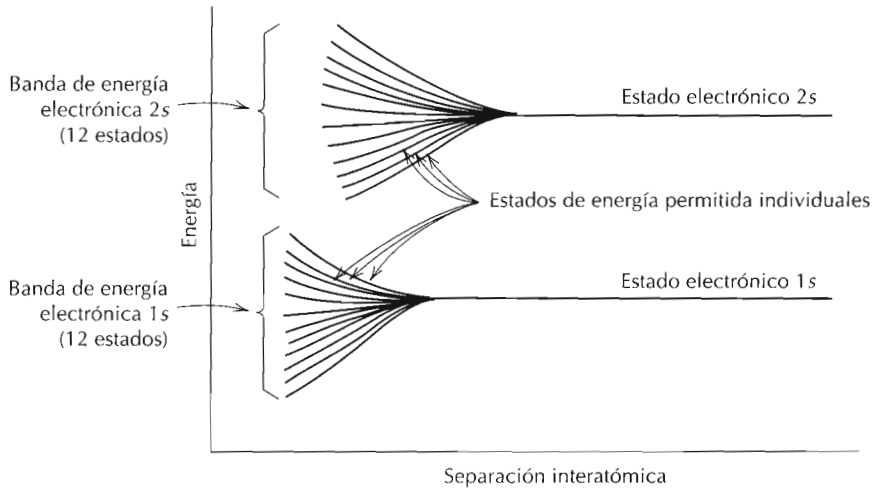


Figura 19.2 Representación esquemática de la energía de los electrones en función de la separación interatómica para un agregado de 12 átomos ($N = 12$). Al aproximarse a distancias muy pequeñas cada uno de los niveles de energía 1*s* y 2*s* de los átomos se dividen para formar una banda de energía electrónica que consiste en 12 estados.

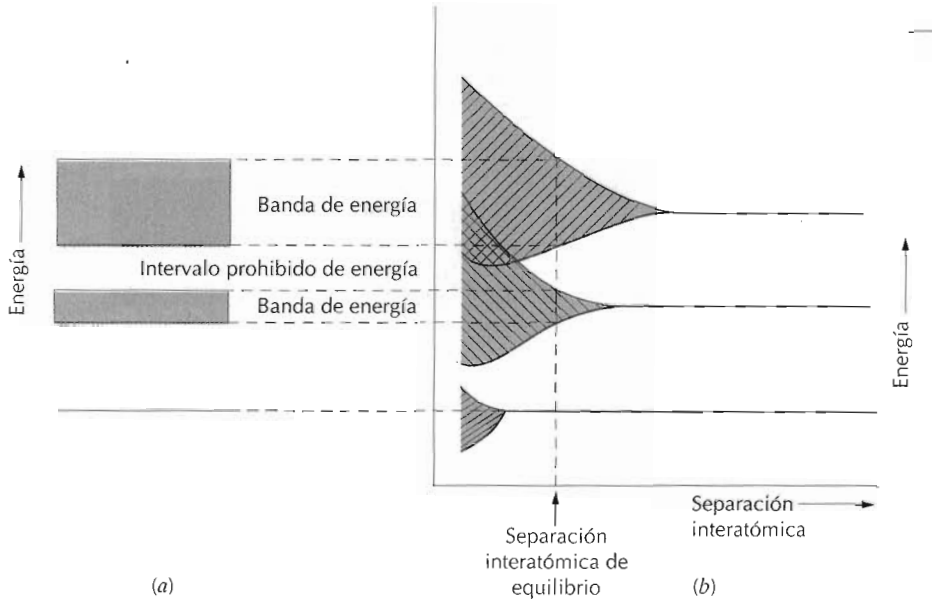


Figura 19.3 (*a*) Representación convencional de la estructura de bandas de energía de los materiales sólidos en la separación interatómica de equilibrio. (*b*) Energía de los electrones frente a la separación interatómica para un grupo de átomos ilustrando cómo se forma la estructura de bandas de energía de equilibrio en (*a*). (Z. D. Jastrzebski, *The Nature and Properties of Engineering Materials*, 3ª edición, Copyright 1987 de John Wiley & Sons, Inc. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

cipio de exclusión de Pauli. La configuración electrónica de un átomo aislado representa la distribución de los electrones dentro de los estados permitidos.

Consideremos ahora la extrapolación de algunos de estos conceptos a los materiales sólidos. Un sólido puede ser imaginado como formado por un gran número de átomos, N, inicialmente separados, que después de acercarse unos a otros se van enlazando para formar la disposición atómica ordenada que se encuentra en el material cristalino. Para separaciones relativamente grandes, cada átomo es independiente de todos los otros y tendrá los niveles de energía atómicos y la configuración electrónica que tendría si estuviera aislado. Sin embargo, si los átomos se aproximan unos a otros, los electrones son perturbados por los electrones y los núcleos de los átomos adyacentes. Esta influencia es tal que cada nivel de energía del átomo se divide o desdobla en una serie de estados electrónicos distintos pero muy próximos que forman lo que se denomina una **banda de energía de los electrones**. El grado de desdoblamiento depende de la separación interatómica (Fig. 19.2) y empieza con los niveles electrónicos más exteriores, puesto que éstos son los primeros en ser perturbados a medida que los átomos coalescen. Dentro de cada banda, los estados de energía son discretos, aunque la diferencia de energía entre estados adyacentes es muy pequeña. Para la separación de equilibrio, la formación de bandas no puede ocurrir para los niveles cercanos al núcleo, tal como se ilustra en la Fig. 19.3*b*. Además, pueden producirse intervalos prohibidos entre bandas de energía, tal como se ilustra en la

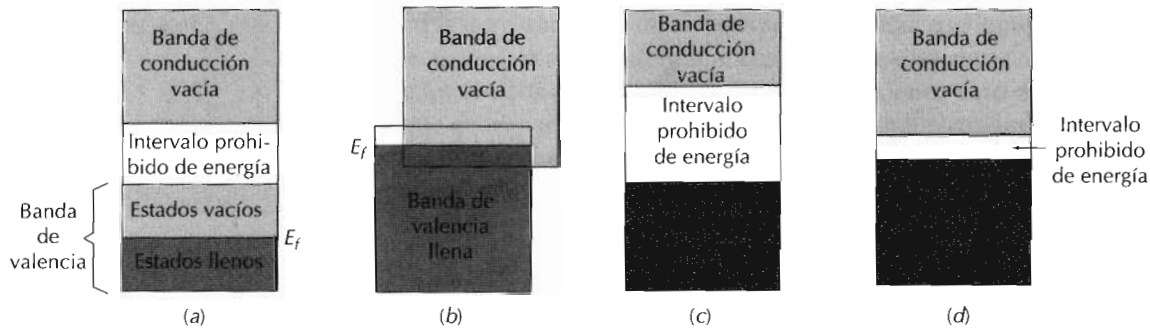


Figura 19.4 Posibles estructuras de bandas en los sólidos a 0 K. (*a*) Estructura de bandas encontrada en metales como el cobre, en la cual existen estados electrónicos por encima y adyacentes a los estados llenos en la misma banda. (*b*) Estructura de bandas de metales como el magnesio, en la cual se produce un solapamiento entre la banda de valencia llena y una banda de conducción vacía. (*c*) Estructuras de bandas característica de los aisladores; la banda de valencia está llena y está separada de la banda de conducción vacía por un intervalo prohibido de energía relativamente alta (> 2 eV). (*d*) Estructura de bandas encontrada en los semiconductores, la cual es la misma que para los aisladores excepto que el intervalo prohibido de energía es muy estrecho (< 2 eV).

figura; normalmente, los estados de estos intervalos no pueden ser ocupados por electrones. El método convencional de representar las estructuras de bandas de energía de los electrones se muestra en la Fig.19.3*a*.

El número de estados dentro de cada banda será igual al número total de estados con que contribuyen los N átomos. Por ejemplo, una banda s constará de N estados, y una banda p de $3N$ estados. Con respecto a la ocupación, cada estado de energía puede acomodar dos electrones, los cuales deben tener espines opuestos. Además, las bandas contendrán a los electrones que residían en los correspondientes niveles de los átomos aislados; por ejemplo, la banda 4*s* en el sólido contendrá aquellos electrones 4*s* de los átomos aislados. Desde luego, existirán bandas vacías y, posiblemente, bandas que estarán sólo parcialmente llenas.

Las propiedades eléctricas de un material sólido son una consecuencia de su estructura electrónica de bandas, o sea, de la distribución de las bandas electrónicas más exteriores y la manera como son llenadas por los electrones. A este respecto, la banda que contiene los electrones con mayor energía, o sea, los electrones de valencia, se denomina **banda de valencia.** La **banda de conducción** es la banda de energía siguiente, la cual a menudo está vacía de electrones.

A 0 K existen cuatro tipos distintos de estructuras de bandas de energía. En el primero (Fig. 19.4 *a*), la banda de valencia sólo está parcialmente llena de electrones. La energía correspondiente al estado de más alta energía a 0 K se denomina **energía de Fermi**, E_f, tal como se indica. Este tipo de estructura de banda de energía está representada por algunos metales, en particular aquellos que tienen un solo electrón de valencia *s* (por ejemplo, el cobre). Cada átomo de cobre tiene un electrón 4*s*; sin embargo, para un sólido de N átomos, la banda 4*s* es capaz de acomodar $2N$ electrones. Por consiguiente, sólo la mitad de las posiciones de los electrones están ocupadas dentro de la banda 4*s*.

El segundo tipo de estructura de bandas de energía, también presente en los metales (Figura 19.4*b*), tiene la banda de valencia llena, pero se solapa

con la banda de conducción, la cual, si no hubiera solapamiento, estaría vacía. El magnesio tiene este tipo de estructura de bandas. Cada átomo aislado de Mg tiene tres electrones de valencia. Sin embargo, cuando se forma el sólido, las bandas $3s$ y $3p$ se solapan. En este caso, y a 0 K, la energía de Fermi se toma como la energía por debajo de la cual, para N átomos, están llenos N estados, con dos electrones por estado.

Los otros dos tipos de bandas de energía son similares: en ambos casos todos los estados en la banda de valencia están completamente llenos con electrones. Sin embargo, no existe solapamiento entre ésta y la banda de conducción vacía; esto origina un **intervalo prohibido de energía** entre ambas. Para materiales muy puros, los electrones no tienen energías en este intervalo. La diferencia entre los dos tipos de estructura de bandas reside en la magnitud del intervalo prohibido de energía; para los materiales que son aisladores, el intervalo prohibido es relativamente ancho (Figura 19.4*c*), mientras que para los semiconductores es estrecho (Figura 19.4*d*). La energía de Fermi para este tipo de estructura de bandas está en el intervalo prohibido de energía, cerca del centro.

19.6 CONDUCCIÓN EN TÉRMINOS DE MODELOS DE BANDAS Y DE ENLACES ATÓMICOS

En este punto, es fundamental entender otro concepto, a saber: solamente los electrones con energías mayores que la energía de Fermi pueden ser acelerados en presencia de un campo eléctrico. Estos son los electrones que participan en el proceso de conducción, los cuales se denominan **electrones libres**. En los semiconductores y aisladores se encuentra otra entidad electrónica cargada denominada **hueco**. Los huecos tienen energías menores que E_f y también participan en la conducción electrónica. Tal como se muestra más adelante, la conductividad eléctrica es una función directa del número de electrones libres y huecos. Además, la distinción entre conductores y no conductores (aisladores y semiconductores) reside en el número de electrones libres y huecos transportadores de carga.

19.6.1 Metales

Para que un electrón llegue a ser libre, debe ser excitado o promovido hacia uno de los estados de energía vacíos y disponibles por encima de E_f. Para metales con estructura de bandas de los tipos mostrados en las Figuras 19.4*a* y 19.4*b*, existen estados de energía vacíos contiguos al nivel ocupado de mayor energía, E_f. Así, se requiere poca energía para promover electrones en los niveles bajos de energía, tal como se muestra en la Figura 19.5. Generalmente, la energía proporcionada por un campo eléctrico es suficiente para excitar un gran número de electrones de conducción a estos estados conductores.

En el enlace metálico estudiado en la Sección 2.6, se supuso que todos los electrones de valencia tienen libertad de movimiento y forman un "gas de electrones" que está uniformemente distribuido en toda la red de iones. Aun cuando estos electrones no estén localmente unidos a ningún átomo en particular, deben experimentar, sin embargo, cierta excitación para convertirse en conductores completamente libres. Así, aun cuando solamente una fracción es excitada, esto da origen a un número relativamente grande de electrones libres y, en consecuencia, a una conductividad alta.

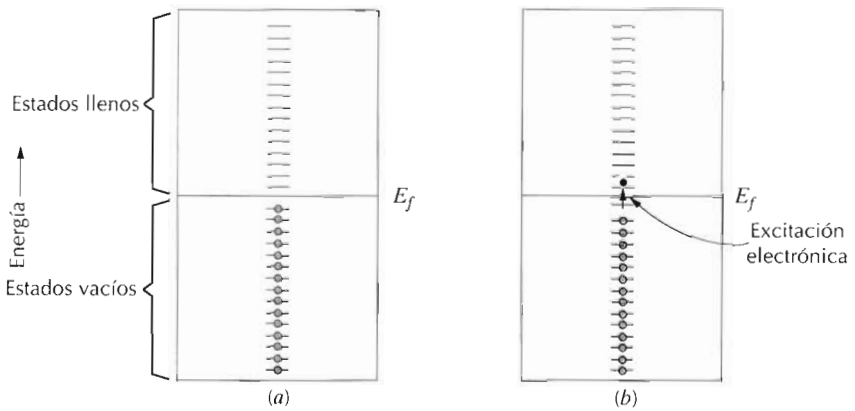


Figura 19.5 Estados ocupados en el caso de un metal: (*a*) antes y (*b*) después de la excitación electrónica.

19.6.2 Aisladores y semiconductores

En el caso de los aisladores y semiconductores, no existen estados vacíos contiguos al máximo de la banda de valencia. Para hacerse libres, los electrones deben superar un intervalo prohibido de energía para acceder a los primeros estados de energía de la banda de conducción. Esto es posible únicamente si se suministra al electrón la energía equivalente a la diferencia entre estos dos estados, que es aproximadamente igual a la energía del intervalo prohibido, E_g. Este proceso de excitación se muestra en la Figura 19.6. En muchos materiales este intervalo prohibido tiene una anchura de aproximadamente varios electronvoltios. A menudo la excitación energética proviene de una fuente no eléctrica tal como calor o luz, sobre todo la primera.

El número de electrones excitados térmicamente (por energía calorífica) a la banda de conducción depende del intervalo prohibido de energía, así como de la temperatura. A una temperatura dada, cuanto mayor es E_g, menor es la probabilidad de que un electrón de valencia pase a un estado energético dentro de la banda de conducción, lo cual resulta en un número menor de electrones de conducción. En otras palabras, cuanto mayor es el intervalo prohibido de energía, menor es la conductividad eléctrica para una determinada temperatura. Por consiguiente, la distinción entre semiconductores y aisladores reside en el valor del intervalo prohibido; en el caso de semiconductores es pequeño, mientras que en los materiales aisladores es relativamente grande.

Al aumentar la temperatura tanto de un aislador como un de un semiconductor se produce un aumento de la energía térmica disponible para la excitación de electrones. Por consiguiente, más electrones son promocionados a la banda de conducción, lo cual origina un aumento de la conductividad.

La conductividad de aisladores y semiconductores puede también ser vista desde la perspectiva de los modelos de enlace químico estudiados en la sección 2.6. En los materiales aisladores, el enlace interatómico es iónico o fuertemente covalente. Así, los electrones de valencia están fuertemente ligados a átomos individuales o son compartidos por ellos. En otras palabras, estos electrones están muy localizados y no son en absoluto libres para mo-

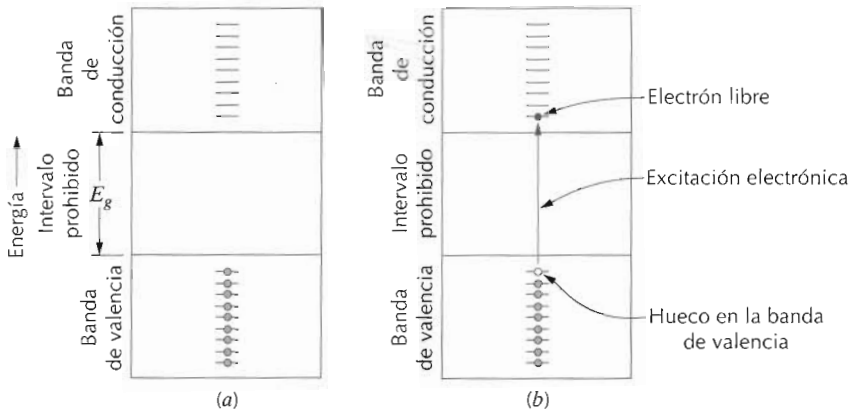


Figura 19.6 Estados ocupados en el caso de un aislador, o bien un semiconductor: (*a*) antes y (*b*) después de la excitación de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción, en cuyo proceso se forma un electrón libre y un hueco.

verse dentro del cristal. El enlace en los semiconductores es covalente (o bien predominantemente covalente) y es relativamente débil, esto significa que los electrones de valencia no están fuertemente ligados a los átomos. En consecuencia, en los semiconductores, estos electrones son desligados más fácilmente por excitación térmica que en los aisladores.

19.7 MOVILIDAD DE LOS ELECTRONES

Cuando se aplica un campo eléctrico, se ejerce una fuerza sobre los electrones libres; por tanto, experimentan una aceleración en la dirección opuesta a la del campo eléctrico debido a su carga eléctrica negativa. Según la mecánica cuántica, no existe interacción entre un electrón acelerado y los átomos en un cristal perfecto. En tales circunstancias, todos los electrones libres deben acelerarse si se mantiene el campo eléctrico, lo cual produciría una corriente eléctrica que aumenta continuamente con el tiempo. Sin embargo, sabemos que la corriente adquiere un valor constante casi en el mismo instante en que el campo es aplicado, lo cual indica que debe existir lo que puede denominarse una "fuerza de fricción", que contrarresta la aceleración producida por el campo aplicado. Esta fuerza de fricción resulta de la interacción de los electrones con los defectos de la red cristalina, entre los que se incluyen átomos de impurezas, vacantes, átomos intersticiales, dislocaciones e incluso las vibraciones térmicas de los átomos. Cada vez que se produce dispersión, el electrón pierde energía cinética y cambia la dirección de su movimiento, tal como está representado esquemáticamente en la Figura 19.7. Existe, sin embargo, un movimiento neto en la dirección opuesta al campo aplicado y este flujo de carga es la corriente eléctrica.

El fenómeno de dispersión se manifiesta como una resistencia al paso de la corriente eléctrica. Se utilizan varios parámetros para describir el grado de esta interacción, entre los cuales se incluye la *elocidad de arrastre* y la **movilidad** de un electrón. La velocidad de arrastre, $_d$, representa la velocidad media del electrón en la dirección de la fuerza generada por el campo eléctrico. Es directamente proporcional al campo eléctrico:

$$_d = \mu_e \mathcal{E} \tag{19.7}$$

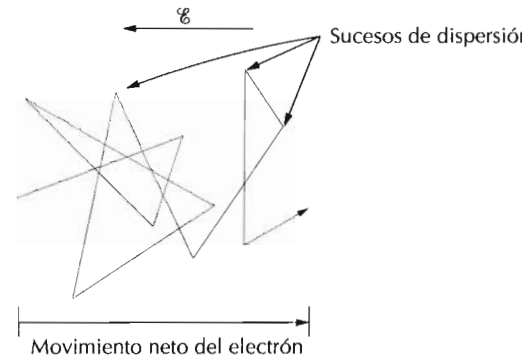


Figura 19.7 Diagrama esquemático mostrando la trayectoria seguida por un electrón que es desviado por dispersión.

Tabla 19.1 Conductividades eléctricas a temperatura ambiente para ocho metales y aleaciones comunes.

Metal	*Conductividad eléctrica* $[(\Omega\text{-}m)^{-1}]$	*Metal*	*Conductividad eléctrica* $[(\Omega\text{-}m)^{-1}]$
Plata	$6{,}8 \times 10^7$	Hierro	$1{,}0 \times 10^7$
Cobre	$6{,}0 \times 10^7$	Latón (70 Cu-30 Zn)	$1{,}6 \times 10^7$
Oro	$4{,}3 \times 10^7$	Acero al carbono	$0{,}6 \times 10^7$
Aluminio	$3{,}8 \times 10^7$	Acero inoxidable	$0{,}2 \times 10^7$

La constante de proporcionalidad μ_e se denomina movilidad electrónica, y es un indicador de la frecuencia de los sucesos de dispersión; sus unidades son metros cuadrados por voltio-segundo (m^2 /V-s)

La conductividad σ de muchos materiales puede expresarse como:

$$\sigma = n|e|\mu_e \tag{19.8}$$

donde n es el número de electrones libres de conducción por unidad de volumen (por ejemplo, por centímetro cúbico) y $|e|$ es el valor absoluto de la carga eléctrica sobre cada electrón ($1{,}6 \times 10^{-19}$ C). Por tanto, la conductividad eléctrica es proporcional tanto al número de electrones libres como a su movilidad.

19.8 RESISTIVIDAD ELÉCTRICA DE LOS METALES

Tal como se ha mencionado previamente, la mayoría de los metales son extremadamente buenos conductores de la electricidad; las conductividades a temperatura ambiente de algunos de los metales más comunes se dan en la Tabla 19.1. De nuevo, los metales tienen conductividades elevadas debido al alto número de electrones libres que han sido excitados hacia los estados vacíos por encima de la energía de Fermi. De este modo n tiene un valor grande en la expresión de la conductividad de la Ecuación 19.8.

Es conveniente discutir la conducción en los metales en términos de la resistividad, el recíproco de la conductividad; la razón de este cambio se verá más adelante en la discusión siguiente.

Puesto que los defectos cristalinos actúan como centros de dispersión de los electrones de conducción en los metales, al aumentar el número de de-

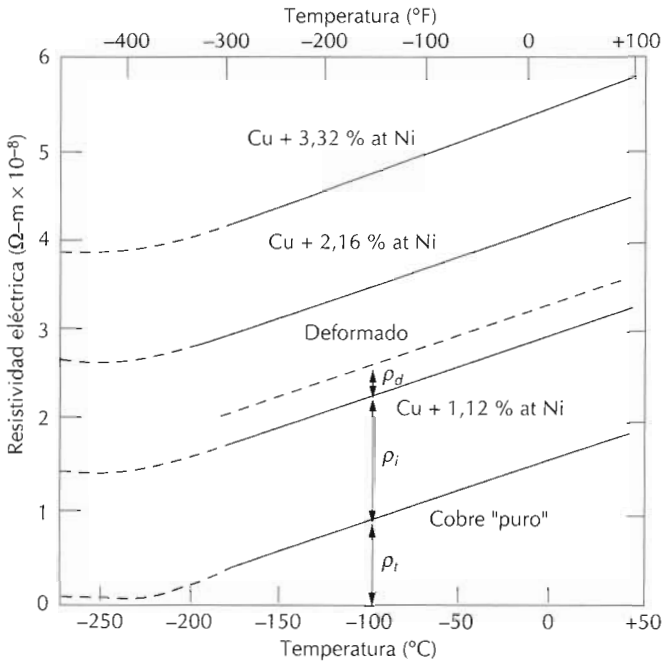


Figura 19.8 Resistividad eléctrica en función de la temperatura para el cobre y para tres aleaciones cobre-níquel, una de las cuales ha sido deformada. Las contribuciones térmica, de las impurezas y de la deformación a la resistividad se indican a −100°C. [Adaptado de J. O. Linde, *Ann. Physik*, **5** 219 (1932); y C. A. Wert y R. M. Thomson, *Physics of Solids*, 2ª edición, McGraw-Hill Book Company, New York, 1970.]

fectos también aumenta la resistividad (o sea, disminuye la conductividad). La concentración de estas imperfecciones depende de la temperatura, la composición y el grado de acritud de una muestra metálica. De hecho, experimentalmente se ha encontrado que la resistividad de un metal es la suma de las contribuciones de las vibraciones térmicas, de las impurezas y del grado de deformación plástica; o sea, los mecanismos de dispersión actúan independientemente unos de otros. Esto puede expresarse matemáticamente de la manera siguiente:

$$\rho_{\text{total}} = \rho_t + \rho_i + \rho_d \tag{19.9}$$

En esta expresión ρ_t, ρ_i, y ρ_d representan las contribuciones a la resistividad de las vibraciones térmicas, las impurezas y la deformación, respectivamente. La Ecuación 19.9 se conoce, a veces por el nombre de **ley de Matthiessen**. La influencia de cada variable ρ sobre la resistividad total se muestra en la Figura 19.8, como un diagrama de resistividad frente a la temperatura para el cobre y para varias aleaciones recocidas, una de ellas deformada. La naturaleza aditiva de las contribuciones individuales a la resistividad se muestra a −100°C.

19.8.1 Influencia de la temperatura

Para el metal puro y todas las aleaciones de cobre-níquel mostradas en la Figura 19.8, la resistividad aumenta linealmente con la temperatura por encima de −200 °C. Así,

$$\rho_t = \rho_0 + aT \tag{19.10}$$

donde ρ_0 y a son constantes para cada metal. La dependencia de esta componente térmica de la resistividad respecto de la temperatura se debe a que

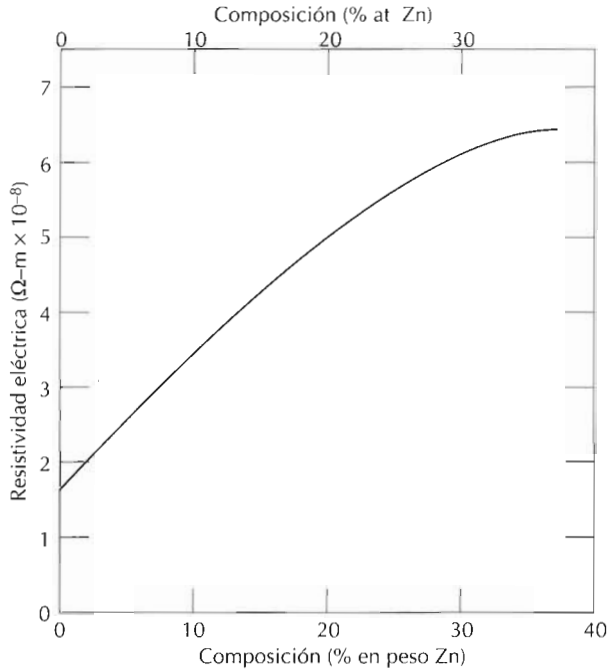


Figura 19.9 Resistividad eléctrica a temperatura ambiente en función de la composición para aleaciones de cobre-zinc. (Adaptado de *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol 2, novena edición, H. Baker, Managing Editor, American Society for Metals, 1979, p. 315.)

al aumentar la temperatura aumentan las vibraciones térmicas y otras irregularidades de la red (por ejemplo, vacantes), las cuales actúan como centros de dispersión de los electrones.

19.8.2 Influencia de las impurezas

Para un determinado tipo de impurezas en disolución sólida, la componente de la resistividad debido a impurezas, ρ_i, está relacionada con la concentración de impurezas C_i en términos de la fracción atómica (% at/100) de la manera siguiente:

$$\rho_i = AC_i(1 - C_i) \tag{19.11}$$

donde A es una constante independiente de la composición y es una función tanto de la impureza como del solvente. La influencia de adiciones de impurezas de zinc sobre la resistividad del cobre a temperatura ambiente se muestra en la Figura 19.9, en el intervalo de composiciones correspondiente al de solubilidad de la fase alfa (Figura 9.15). De nuevo, los átomos de zinc en el cobre actúan como centros de dispersión, de tal manera que aumentando la concentración de zinc en el cobre se produce un aumento de la resistividad.

En el caso de aleaciones bifásicas que consisten en fases alfa y beta se puede utilizar una ley de mezclas para aproximar la resistividad de la manera siguiente:

$$\rho_i = \rho_a V_a + \rho_b V_b \tag{19.12}$$

donde los símbolos V y ρ representan las fracciones de volumen y las resistividades de las fases individuales, respectivamente.

19.8.3 Influencia de la deformación plástica

La deformación plástica también aumenta la resistividad eléctrica como resultado del aumento del número de dislocaciones que provocan dispersión de electrones. La influencia de la deformación en la resistividad también está ilustrada en la Figura 19.8.

19.9 CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS DE LAS ALEACIONES COMERCIALES

El cobre es el conductor metálico más ampliamente utilizado debido a sus propiedades eléctricas y a otras propiedades. El cobre de alta conductividad sin oxígeno (OFHC), por tener cantidades extremadamente pequeñas de oxígeno y de otras impurezas, se produce para muchas aplicaciones eléctricas. El aluminio, cuya conductividad es aproximadamente la mitad de la del cobre, también se utiliza frecuentemente como conductor. La plata tiene mayor conductividad que el cobre y el aluminio; sin embargo, su utilización es limitada debido a su alto coste.

En algunas ocasiones es necesario mejorar la resistencia mecánica de una aleación metálica sin disminuir de forma significativa su conductividad eléctrica. Tanto la formación de disoluciones sólidas como la deformación en frío aumentan la resistencia a expensas de la conductividad, de manera que debe lograrse un compromiso en estas propiedades. A menudo, la resistencia se aumenta mediante la introducción de una segunda fase que no tiene un efecto tan adverso sobre la conductividad. Por ejemplo, las aleaciones de cobre-berilio son endurecidas por precipitación; a pesar de esto, la conductividad se reduce en un factor 5 con respecto al cobre de alta pureza.

Para algunas aplicaciones, tales como elementos calefactores de hornos, es deseable una resistividad eléctrica elevada. La pérdida de energía de los electrones que son dispersados es disipada como energía calorífica. Tales materiales no solamente deben tener una resistividad alta, sino también resistencia a la oxidación a temperaturas elevadas y, desde luego, una temperatura de fusión alta. El nicromo, una aleación de níquel-cromo, se utiliza comúnmente en elementos calefactores.

SEMICONDUCTORES

La conductividad eléctrica de los materiales semiconductores no es tan alta como la de los metales; sin embargo, tienen algunas características eléctricas únicas que los hacen especialmente útiles. Las propiedades eléctricas de estos materiales son extremadamente sensibles a la presencia de incluso muy pequeñas concentraciones de impurezas. Los **semiconductores intrínsecos** son aquellos cuyo comportamiento eléctrico se basa en la estructura electrónica inherente al material puro. Cuando las características eléctricas están determinadas por átomos de impureza, entonces se dice que es un **semiconductor extrínseco**.

19.10 SEMICONDUCTORES INTRÍNSECOS

Los semiconductores intrínsecos se caracterizan por tener una estructura de bandas de electrones del tipo mostrado en la Figura 19.4*d*: a 0 K, la banda de

UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
BIBLIOTECA CENTRAL

Tabla 19.2 Valores de los intervalos prohibidos de energía, movilidades de electrones y huecos y conductividades intrínsecas a temperatura ambiente para materiales semiconductores.

Material	*Intervalo prohibido (eV)*	Conductividad *eléctrica* $[(\Omega\text{-}m)^{-1}]$	Movilidad de los *electrones* $(m^2/V\text{-}s)$	Movilidad de los *huecos* $(m^2/V\text{-}s)$
Elemental				
Si	1,11	4×10^{-4}	0,14	0,05
Ge	0,67	2,2	0,38	0,18
Compuestos III-V				
GaP	2,25	–	0,05	0,002
GaAs	1,42	10^{-6}	0,85	0,45
InSb	0,17	2×10^{4}	7,7	0,07
Compuestos II-VI				
Cd	2,40	–	0,03	–
ZnTe	2,26	–	0,03	0,01

de valencia está completamente llena y está separada de la banda de conducción vacía por un intervalo prohibido de energía relativamente estrecho, generalmente menor que 2 eV. Los dos semiconductores elementales son silicio (Si) y germanio (Ge), los cuales tienen intervalos prohibidos de energía de aproximadamente 1,1 y 0,7 eV, respectivamente. Ambos se encuentran en el grupo IVA de la tabla periódica (Figura 2.6) y tienen enlace covalente. Además, muchos compuestos semiconductores presentan también comportamiento intrínseco. Uno de estos grupos es el formado entre elementos de los Grupos IIIA y VA, por ejemplo, arseniuro de galio (GaAs) y antimoniuro de indio (InSb), los cuales se denominan a menudo compuestos III-V. Los compuestos de los elementos de los Grupos IIB y VIA también presentan comportamiento semiconductor; éstos incluyen al sulfuro de cadmio (CdS) y al telurio de zinc (ZnTe). A medida que los dos elementos que forman estos compuestos están más separados con respecto a sus posiciones relativas en la tabla periódica, el enlace atómico se hace más iónico, la magnitud del intervalo prohibido aumenta y los materiales tienden a convertirse en aisladores. La Tabla 19.2 muestra los intervalos prohibidos de algunos compuestos semiconductores.

19.10.1 Concepto de hueco

En los semiconductores intrínsecos, cada electrón excitado a la banda de conducción deja detrás un "electrón ausente" en uno de los enlaces covalentes, o bien, en la terminología de bandas, un estado electrónico vacante en la banda de valencia, tal como se muestra en la Figura 19.6*b*. Por la influencia de un campo eléctrico, la posición de este "electrón ausente" dentro de la red cristalina es ocupada por otro electrón de valencia para completar el enlace, pero, a su vez, deja un "electrón ausente" en otra posición. Como esta situación se repite sucesivamente, puede imaginarse que el "electrón ausente" se mueve (Figura 19.10). Este proceso se simplifica tratando al "electrón ausente" de valencia como una partícula cargada positivamente,

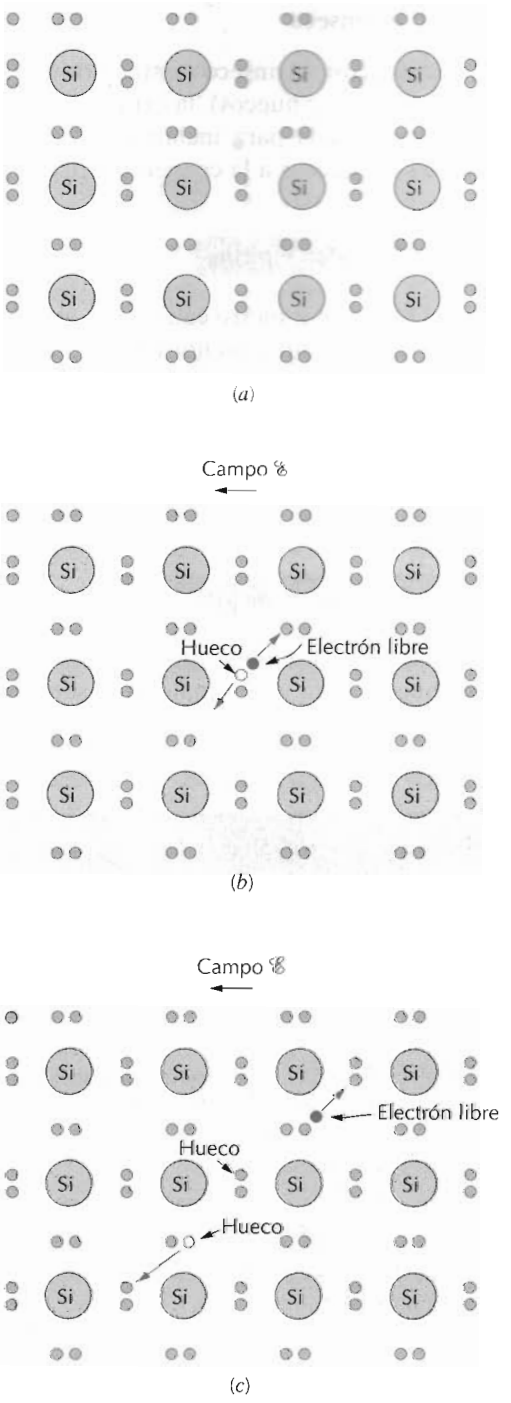


Figura 19.10 Modelo del electrón ligado para la conducción eléctrica en el silicio intrínseco: (*a*) antes de la excitación; (*b*) y (*c*) después de la excitación (los movimientos subsiguientes de los electrones libres y huecos en respuesta a un campo eléctrico aplicado).

llamada *hueco*. Se considera que un hueco tiene una carga que es de la misma magnitud que la del electrón, pero de signo opuesto ($+1{,}6\times10^{-19}$ C). Por consiguiente, en presencia de un campo eléctrico, los electrones y huecos excitados son dispersados por las imperfecciones de la red.

19.10.2 Conductividad intrínseca

Puesto que en un semiconductor intrínseco existen dos tipos de transportadores de carga (electrones libres y huecos), la expresión para la conductividad eléctrica debe ser modificada para incluir un término que tenga en cuenta la contribución de los huecos a la corriente. Por consiguiente, escribimos

$$\sigma = n|e|\mu_e + p|e|\mu_h \tag{19.13}$$

donde p es el número de huecos por metro cúbico y μ_h es la movilidad de los huecos. La magnitud de μ_h es siempre menor que μ_e para los semiconductores. En los semiconductores intrínsecos cada electrón promovido a través del intervalo prohibido deja detrás un hueco en la banda de valencia, por tanto

$$n = p \tag{19.14}$$

y

$$\sigma = n|e|(\mu_e + \mu_h) = p|e|(\mu_e + \mu_h) \tag{19.15}$$

Las conductividades intrínsecas a temperatura ambiente y las movilidades de los electrones y los huecos para varios materiales semiconductores también se muestran en la Tabla 19.2.

PROBLEMA RESUELTO 19.1

Para el silicio intrínseco, la conductividad eléctrica a temperatura ambiente es 4×10^{-4} $(\Omega\text{-m})^{-1}$; las movilidades de los electrones y los huecos son, respectivamente, 0,14 y 0,048 $m^2/V\text{-s}$. Calcule las concentraciones de electrones y huecos a temperatura ambiente.

SOLUCIÓN

Puesto que el material es intrínseco, las concentraciones de electrones y huecos serán iguales y, por tanto, de la Ecuación 19.15,

$$\begin{aligned} n = p &= \frac{\sigma}{|e|(\mu_e + \mu_h)} \\ &= \frac{4 \times 10^{-4}(\Omega\text{-m})^{-1}}{(1{,}6 \times 10^{-19}\text{C})(0{,}14 + 0{,}048\text{m}^2/\text{V-s})} \\ &= 1{,}33 \times 10^{16}\ \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

19.11 SEMICONDUCTORES EXTRÍNSECOS

Virtualmente todos los semiconductores comerciales son extrínsecos; es decir, el comportamiento eléctrico está determinado por impurezas, las cuales, cuando están presentes en incluso pequeñas concentraciones, introducen electrones o huecos en exceso. Por ejemplo, una concentración de impurezas de un átomo en 10^{12} es suficiente para convertir al silicio en extrínseco a temperatura ambiente.

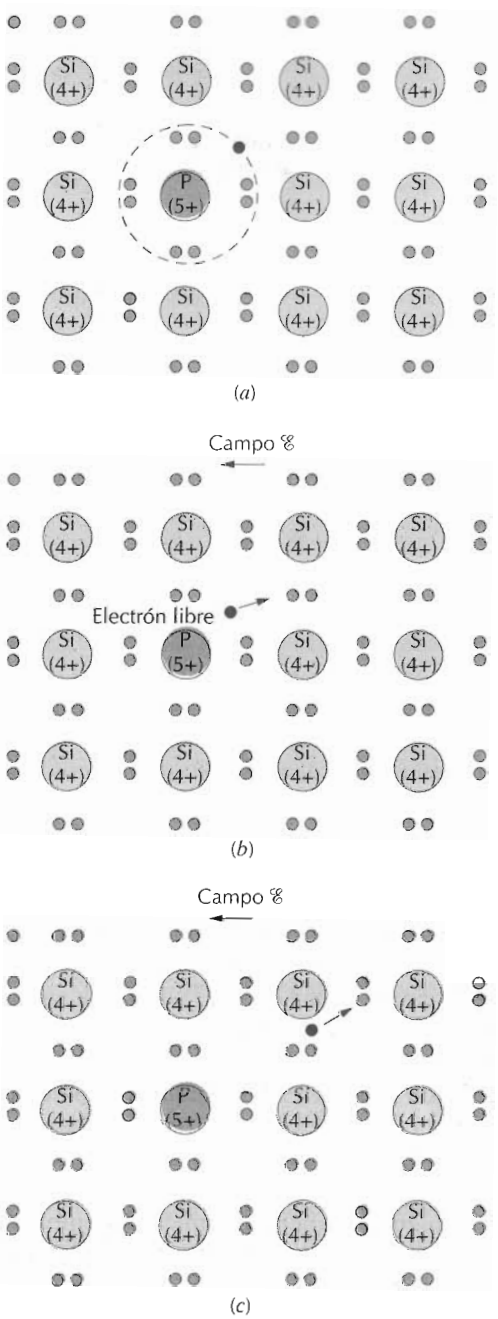


Figura 19.11 Modelo del electrón ligado de un semiconductor extrínseco de tipo *n*: (*a*) Un átomo de impureza tal como el fósforo, con cinco electrones de valencia, puede sustituir a un átomo de silicio. Esto produce un electrón de enlace extra que está ligado a la impureza y se mueve a su alrededor. (*b*) Excitación para formar un electrón libre. (*c*) Movimiento de este electrón libre en respuesta a un campo eléctrico.

19.11.1 Semiconducción extrínseca de tipo *n*

Para ilustrar como se consigue la semiconducción extrínseca, consideremos de nuevo el silicio elemental. Un átomo de Si tiene cuatro electrones, y cada uno de ellos participa en el enlace covalente con uno de los cuatro átomos de Si contiguos. Ahora supongamos que un átomo de una impureza de valencia 5 es añadido como impureza sustitucional; los átomos podrían ser los

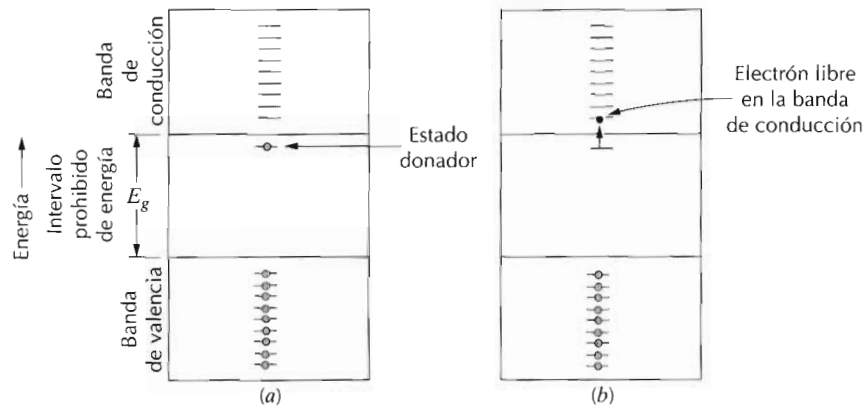


Figura 19.12 (*a*) Esquema de la estructura de bandas de energía para un nivel de la impureza donadora localizado dentro del intervalo prohibido de energía justo por debajo de la banda de conducción. (*b*) Excitación desde el estado donador para crear un electrón libre en la banda de conducción.

de la columna del Grupo VA de la tabla periódica (por ejemplo, P, As y Sb). Solamente cuatro de los cinco electrones de valencia de estas impurezas pueden participar en el enlace debido a que solamente existen cuatro posibles enlaces con los átomos vecinos. El electrón extra está débilmente ligado a la región alrededor del átomo de impureza por atracción electrostática débil, tal como se ilustra en la Figura 19.11*a*. La energía de enlace de este electrón es relativamente pequeña (del orden de 0,001 eV), y, por tanto, es fácilmente desligado del átomo de impureza, en cuyo caso se convierte en un electrón libre o de conducción (Figuras 19.11*b* y 19.11*c*).

El estado de energía de este electrón puede verse desde la perspectiva de la estructura de bandas de energía de los electrones. Para cada uno de los electrones débilmente ligados, existe un nivel de energía, o estado energético, que está localizado dentro del intervalo de energía prohibido justo por debajo de la banda de conducción (Figura 19.12*a*). La energía de enlace del electrón corresponde a la energía requerida para excitar el electrón desde uno de estos estados de la impureza a un estado dentro de la banda de conducción. Cada excitación (Figura 19.12*b*) suministra o dona un electrón a la banda de conducción; una impureza de este tipo se denomina *donador*; puesto que cada electrón cedido por el donador es excitado a partir de un nivel de energía de la impureza, no se forma un hueco en la banda de valencia.

A temperatura ambiente, la energía térmica disponible es suficiente para excitar un gran número de electrones a partir de **estados donadores**; además, también ocurren algunas transiciones intrínsecas entre la banda de valencia y la de conducción, tal como se muestra en la Figura 19.6*b*, aunque en un grado insignificante. Por consiguiente, el número de electrones en la banda de conducción excede en mucho al número de huecos en la banda de valencia (o sea, $n >> p$) y el primer término del miembro de la derecha de la Ecuación 19.13 es mucho mayor que el segundo; o sea,

$$\sigma \cong n|e|\mu_e \tag{19.16}$$

Un material de este tipo se dice que es un semiconductor extrínseco de *tipo n*. Los electrones son los *transportadores mayoritarios* de carga debido a su densidad o concentración; los huecos, por otro lado, se denominan *transpor-*

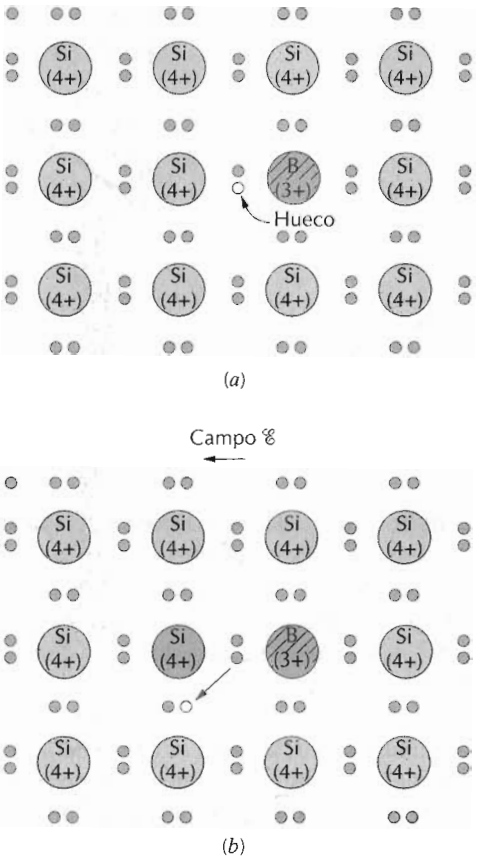


Figura 19.13 Modelo del electrón ligado de un semiconductor extrínseco de tipo *p*. (*a*) Un átomo de impureza, tal como el boro, que tiene tres electrones de valencia, puede sustituir a un átomo de silicio. Esto produce una deficiencia de un electrón de valencia, o sea, un hueco asociado con el átomo de impureza. (*b*) Movimiento de este hueco en respuesta a un campo eléctrico.

tadores minoritarios de carga. Para los semiconductores de tipo *n*, el nivel de Fermi está desplazado hacia arriba en el intervalo prohibido, a posiciones cercanas a los estados donadores; su posición exacta es una función de la temperatura y de la concentración de donadores.

19.11.2 Semiconducción extrínseca de tipo *p*

El efecto contrario se produce por la adición al silicio o al germanio de impurezas trivalentes sustitucionales tales como aluminio, boro y galio del Grupo IIIA de la tabla periódica. Uno de los enlaces covalentes alrededor de cada uno de estos átomos es deficitario en un electrón; tal deficiencia puede verse como un hueco que está débilmente ligado a un átomo de impureza. Este hueco puede ser liberado del átomo de impureza por la transferencia de un electrón desde un enlace adyacente, tal como se ilustra en la Figura 19.13. En esencia, el electrón y el hueco intercambian sus posiciones. Un hueco móvil se considera como un estado excitado y participa en el proceso de conducción, de una manera análoga a un electrón excitado de un estado donador, tal como se describió antes.

Las excitaciones extrínsecas, en las cuales se generan huecos, también pueden representarse utilizando el modelo de bandas. Cada átomo de impureza de este tipo introduce un nivel de energía dentro del intervalo prohibi-

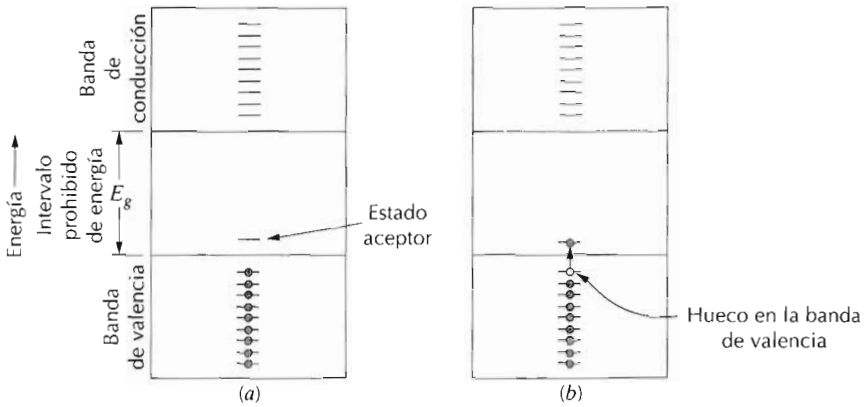


Figura 19.14 (*a*) Esquema de las bandas de energía para una impureza aceptora localizada en el intervalo prohibido de energía y justo por encima de la banda de valencia. (*b*) Excitación de un electrón a los niveles aceptores dejando detrás un hueco en la banda de valencia.

do, por encima aunque muy cerca del máximo de la banda de valencia (Figura 19.14 *a*). Se puede imaginar que se crea un hueco en la banda de valencia por la excitación térmica de un electrón desde la banda de valencia hasta este estado electrónico de la impureza, tal como se muestra en la Figura 19.14*b*. En una transición de este tipo solamente se produce un transportador: un hueco en la banda de valencia; *no* se crea un electrón libre en el nivel de la impureza ni tampoco en la banda de conducción. Una impureza de este tipo se denomina *aceptor*, porque es capaz de aceptar un electrón de la banda de valencia, dejando detrás un hueco. Por consiguiente, el nivel de energía dentro del intervalo prohibido introducido por este tipo de impurezas se denomina **estado aceptor**.

Para este tipo de conducción extrínseca, la concentración de huecos es mucho mayor que la de electrones (o sea, $p >> n$), y, en estas circunstancias, un material se denomina de *tipo p* porque las partículas positivamente cargadas son las responsables primarias de la conducción eléctrica. Desde luego, los huecos son los transportadores mayoritarios, y los electrones están presentes en concentraciones minoritarias. Esto causa un predominio del segundo término del segundo miembro de la Ecuación 19.13, o bien

$$\sigma \cong n|e|\mu_h \tag{19.17}$$

Para semiconductores de tipo p, el nivel de Fermi está situado dentro del intervalo prohibido, cerca del nivel de los aceptores.

Los semiconductores extrínsecos (de tipo n y de tipo p) se fabrican a partir de materiales que inicialmente tienen una pureza muy alta, comúnmente con concentraciones de impurezas del orden de 10^{-7} %at. Entonces se añaden concentraciones controladas de donadores o aceptores usando varias técnicas. Este proceso de aleación en los materiales semiconductores se denomina **dopado**.

En los semiconductores extrínsecos se crean un gran número de transportadores (electrones o huecos, según el tipo de impureza) a temperatura ambiente, por la energía térmica disponible. Como consecuencia, las conductividades eléctricas en los semiconductores extrínsecos a temperatura ambiente son relativamente elevadas. La mayoría de estos materiales se diseñan para su uso en dispositivos electrónicos que deben operar a temperatura ambiente.

PROBLEMA RESUELTO 19.2

Se añade fósforo a silicio de alta pureza para producir una concentración de transportadores de carga de 10^{23} m^{-3} a temperatura ambiente.
(a) ¿De qué tipo es este material, *n* o *p*?
(b) Calcule la conductividad de este material a temperatura ambiente, suponiendo que las movilidades de los electrones y de los huecos son las mismas que para el material intrínseco.

SOLUCIÓN

(a) El fósforo es un elemento del Grupo VA (Figura 2.6) y por tanto actuará como donador en el silicio. Por consiguiente, prácticamente todos los 10^{23} transportadores de carga por metro cúbico serán electrones. Esta concentración de electrones es superior a la correspondiente al caso intrínseco ($1{,}33 \times 10^{16}$ m^{-3}, Problema resuelto 19.1); por tanto, este material es extrínseco de tipo *n*.
(b) En este caso la conductividad puede determinarse usando la Ecuación 19.16:

$$\sigma = n|e|\mu_e = (10^{23}\ \text{m}^{-3})(1{,}6 \times 10^{-19}\ \text{C})(0{,}14\ \text{m}^2/\text{V-s})$$
$$= 2240\ (\Omega\text{-m})^{-1}$$

19.12 DEPENDENCIA DE LA CONDUCTIVIDAD Y DE LA CONCENTRACIÓN DE ELECTRONES RESPECTO DE LA TEMPERATURA

En la Figura 19.15 se presenta un diagrama del logaritmo de la conductividad eléctrica en función del logaritmo de la temperatura absoluta para el silicio intrínseco y también para el silicio dopado con 0,0013 y 0,0052 %at de boro; de nuevo, el boro actúa como un aceptor en el silicio. Obsérvese en esta figura que la conductividad eléctrica de la muestra intrínseca aumenta drásticamente al aumentar la temperatura. El número de electrones y huecos aumenta con la temperatura debido a que hay más energía térmica disponible para excitar electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. Por tanto, los valores de *n* y *p* en la expresión de la conductividad intrínseca, Ecuación 19.15, aumentan. Los valores de las movilidades de los electrones y huecos disminuyen ligeramente con la temperatura como resultado de una dispersión más efectiva de los electrones y huecos por las vibraciones térmicas. Sin embargo, estas reducciones de los valores de μ_e y μ_h no contrarrestan el aumento de *n* y *p*, y el efecto neto de un aumento de temperatura es producir un aumento de la conductividad.

Matemáticamente, la dependencia de la conductividad intrínseca σ respecto de la temperatura absoluta *T* viene dada aproximadamente por:

$$\ln\sigma \cong C - \frac{E_g}{2kT} \tag{19.18}$$

donde *C* representa una constante independiente de la temperatura y E_g y *k* son el intervalo prohibido de energía y la constante de Boltzmann, respec-

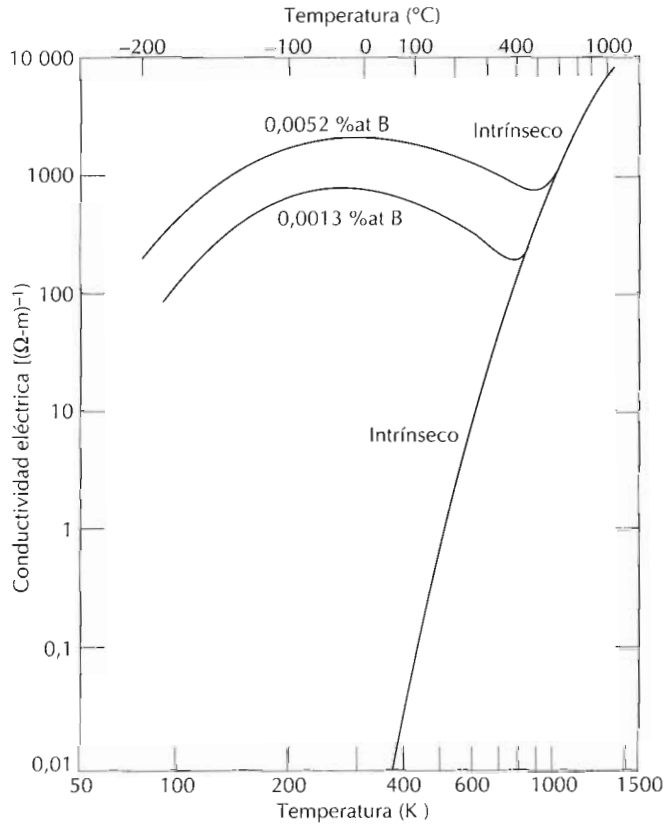


Figura 19.15 Dependencia de la conductividad eléctrica respecto de la temperatura (escalas logarítmicas) para el silicio intrínseco y para el silicio dopado con boro a dos concentraciones de impurezas. [Adaptado de G. L. Pearson y J. Bardeen, *Phys. Rev.*, **75**, 865 (1949).]

tivamente. Puesto que el aumento de n y p al aumentar la temperatura es mucho mayor que la disminución de μ_e y μ_h, la dependencia de la concentración de transportadores respecto de la temperatura para el comportamiento intrínseco es virtualmente la misma que para la conductividad, o sea

$$\ln n = \ln p \cong C' - \frac{E_g}{2kT} \tag{19.19}$$

El parámetro C' es una constante independiente de la temperatura, aunque es diferente de C de la Ecuación 19.18.

A la luz de la Ecuación 19.19, otro método de representar la dependencia del comportamiento eléctrico de los semiconductores respecto de la temperatura es mediante el logaritmo natural de las concentraciones de electrones y huecos frente al recíproco de la temperatura absoluta. La Figura 19.16 es un diagrama de este tipo en el cual se utilizan los datos de la Figura 19.15; como puede observarse (Figura 19.16), el resultado es un segmento de línea recta para el material intrínseco; tal diagrama facilita la determinación del intervalo prohibido de energía. De acuerdo con la Ecuación 19.19, la pendiente de esta línea es igual a $-E_g/2k$, o sea, E_g puede ser determinado de la manera siguiente:

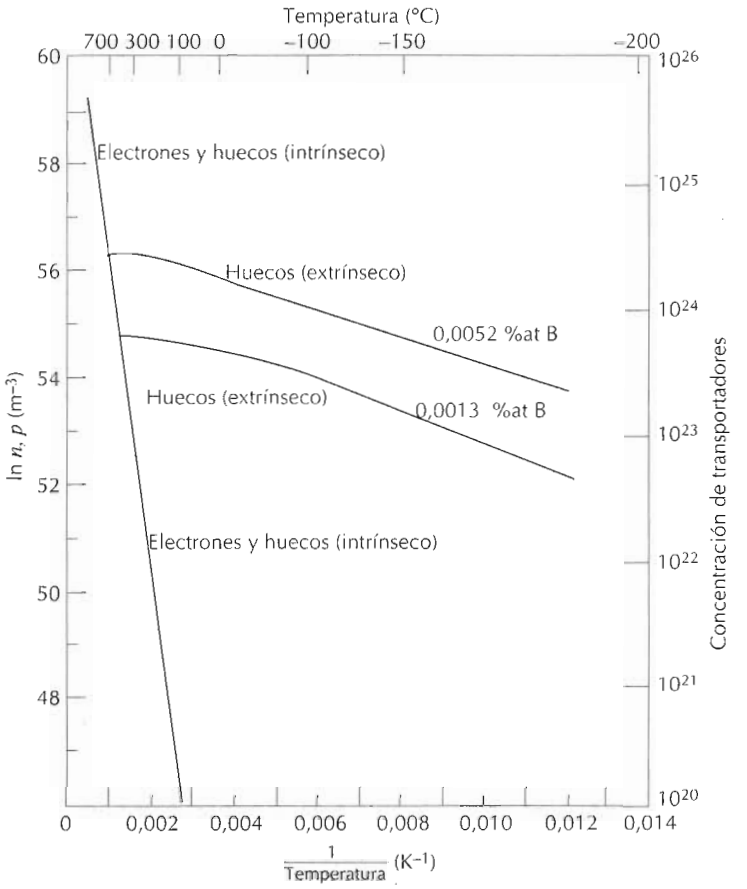


Figura 19.16 Logaritmo de la concentración de transportadores (electrones y huecos) en función del recíproco de la temperatura absoluta para el silicio intrínseco y para dos materiales de silicio dopados con boro. [Adaptado de G. L. Pearson y J. Bardeen, *Phys. Rev.*, 75, 865 (1949).]

$$E_g = -2k\left(\frac{\Delta \ln p}{\Delta (1/T)}\right) = -2k\left(\frac{\Delta \ln n}{\Delta (1/T)}\right) \tag{19.20}$$

Esto se indica en el diagrama esquemático de la Figura 19.17.

Otro detalle importante del comportamiento mostrado en las Figuras 19.15 y 19.16 es que a temperaturas inferiores a unos 800 K (527°C), los materiales dopados con boro son extrínsecos de tipo *p*; o sea, virtualmente todos los huecos transportadores provienen de excitaciones extrínsecas: transiciones de electrones desde la banda de valencia al nivel aceptor de boro, que dejan huecos en la banda de valencia (Figura 19.14). Las energías térmicas disponibles a estas temperaturas son suficientes para promover un número significativo de estas excitaciones, aunque insuficiente para estimular muchos electrones desde la banda de valencia a través del intervalo prohibido. Por tanto, la conductividad extrínseca excede en mucho a la conductividad intrínseca del material. Por ejemplo, a 400 K (127°C) las conductividades para el silicio intrínseco y para el material extrínseco dopado

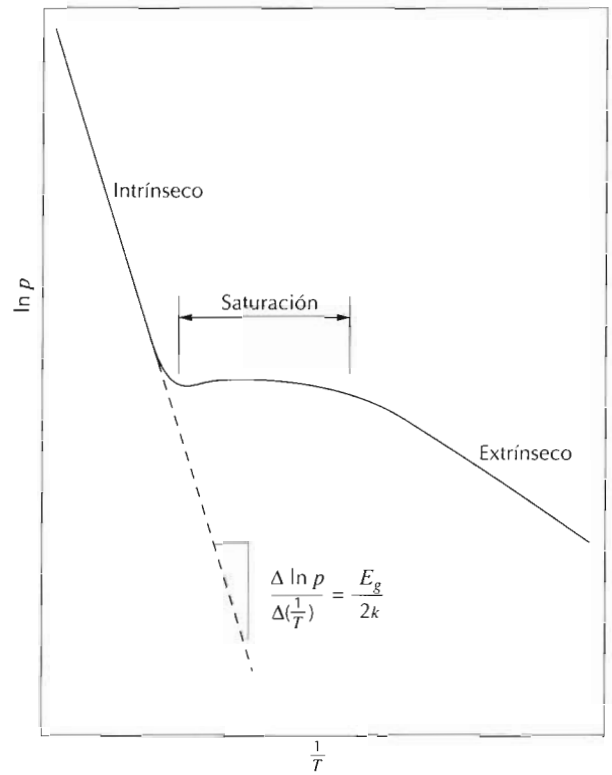


Figura 19.17 Representación esquemática del logaritmo neperiano de la concentración de huecos en función del recíproco de la temperatura absoluta para un semiconductor de tipo p que presenta distintos comportamientos: extrínseco, saturación e intrínseco.

con 0,0013 % at de boro son aproximadamente 10^{-2} y 600 $(\Omega\text{-m})^{-1}$, respectivamente (Figura 19.15). Esta comparación indica la sensibilidad de la conductividad a pequeñas concentraciones de algunas impurezas.

Además, la conductividad extrínseca es también sensible a la temperatura, tal como se indica en la Figura 19.15 para dos materiales dopados con boro. Empezando a alrededor de 75 K (–200°C), la conductividad primero aumenta con la temperatura, alcanza un máximo y entonces disminuye ligeramente antes de hacerse intrínseco. Ahora bien, en términos de la concentración de transportadores (es decir, huecos), Figura 19.16, el ln p primero aumenta linealmente al disminuir $1/T$ (o al aumentar la temperatura). Un gran número de excitaciones extrínsecas son posibles incluso a estas temperaturas relativamente bajas porque los niveles de los aceptores están justo por debajo del máximo de la banda de valencia. Al aumentar más la temperatura ($1/T$ disminuye), la concentración de huecos eventualmente se hace independiente de la temperatura, Figura 19.16. En este punto, virtualmente todos los átomos de boro han aceptado electrones de la banda de valencia y se dice que están *saturados*; esto se denomina apropiadamente *región de saturación* (Figura 19.17). (Las impurezas donadoras se *agotan* en lugar de saturarse.) El número de huecos en esta región es aproximadamente igual al número de átomos de impurezas dopantes (o sea, boro).

La disminución de la conductividad al aumentar la temperatura dentro de la región de saturación para las dos curvas extrínsecas de la Figura 19.15

puede explicarse por la reducción en la movilidad de los huecos al aumentar la temperatura. A partir de la expresión de la conductividad extrínseca, Ecuación 19.17, tanto e como p son independientes de la temperatura en esta región y la dependencia de la temperatura proviene únicamente de la movilidad.

Otro aspecto de las Figuras 19.15 y 19.16 que se debe destacar es que a alrededor de los 800 K (527 °C) la conductividad de los dos materiales dopados con boro se hace intrínseca. Cuando comienza este comportamiento intrínseco, el número de transiciones intrínsecas desde la banda de valencia a la banda de conducción supera al número de huecos generados extrínsecamente.

Para terminar, se harán un par de comentarios relacionados con la influencia que tiene el contenido de aceptor boro sobre el comportamiento eléctrico del silicio. En primer lugar, las conductividades extrínsecas y de saturación y las concentraciones de huecos son mayores en el material que tiene mayor contenido de boro (Figuras 19.15 y 19.16). Este resultado no es soprendente, ya que hay más átomos de boro a partir de los cuales se pueden generar huecos. Además, la temperatura a la que comienza el comportamiento intrínseco es más elevada a medida que la concentración del elemento dopante aumenta.

PROBLEMA RESUELTO 19.3

Si la conductividad eléctrica del germanio intrínseco a temperatura ambiente [25 °C (298 K)] es 2,2 $(\Omega\text{-m})^{-1}$, calcule su conductivdad a 150 °C (423 K).

SOLUCIÓN

Este problema se resuelve utilizando la Ecuación 19.18. Primero se determina el valor de la constante C utilizando los datos correspondientes a la temperatura ambiente, y después de esto se puede calcular la conductividad a 150 °C. En la Tabla 19.2, el valor de E_g para el germanio es 0,67 eV, y, por tanto,

$$C = \ln \sigma + \frac{E_g}{2kT}$$

$$= \ln (2{,}2) + \frac{0{,}67 \text{ eV}}{(2)(8{,}62 \times 10^{-5} \text{ eV/K})(298 \text{ K})}$$

Ahora, a 150°C (423 K)

$$\ln \sigma = C - \frac{E_g}{2kT}$$

$$= 13{,}83 - \frac{0{,}67 \text{ eV}}{(2)(8{,}62 \times 10^{-5} \text{ eV/K})(423 \text{ K})} = 4{,}64$$

$$\sigma = 103{,}8(\Omega\text{-m})^{-1}$$

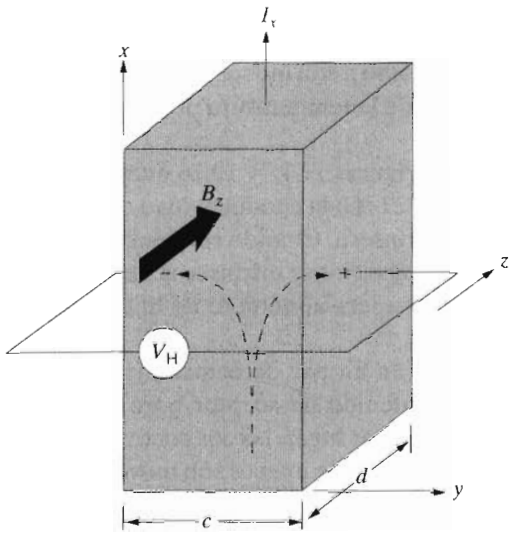


Figura 19.18 Demostración esquemática del efecto Hall. Transportadores de carga positivo y/o negativos que forman la corriente I_x son desviados por el campo magnético B_z, lo cual origina el voltaje Hall, V_H.

19.13 EL EFECTO HALL

En algún material a veces se desea determinar el tipo de transportador mayoritario, su concentración y también su movilidad. Tales determinaciones no son posibles a partir de una simple medida de la conductividad; para ello es necesario medir el **efecto Hall**. Éste es el resultado del fenómeno por el cual un campo magnético aplicado perpendicularmente a la dirección del movimiento de una partícula cargada ejerce una fuerza sobre la partícula que es perpendicular tanto al campo magnético como a la dirección del movimiento de la partícula.

Para demostrar el efecto Hall, consideremos la geometría de la probeta mostrada en la Figura 19.18, o sea, una muestra en forma de paralelepípedo con un vértice situado en el origen de un sistema de coordenadas cartesianas. En respuesta a un campo eléctrico aplicado, los electrones y/o huecos se mueven en la dirección x y producen una corriente I_x. Cuando se aplica un campo magnético en la dirección z (indicado por B_z), la fuerza resultante sobre los transportadores de carga hará que éstos sean desviados en la dirección y: los huecos (transportadores positivamente cargados) hacia la cara de la derecha de la muestra y los electrones (transportadores cargados negativamente) hacia la cara izquierda, tal como se indica en la figura. Por tanto, un voltaje, denominado *oltaje Hall* V_H, se formará en la dirección y. La magnitud de V_H dependerá de I_x, B_z y el espesor de la probeta d, de la manera siguiente:

$$V_H = \frac{R_H I_x B_z}{d} \tag{19.21}$$

En esta expresión R_H se denomina *coeficiente Hall*, que es una constante para cada material. En los metales, en los cuales la conducción es por electrones, R_H es negativa e igual a

$$R_H = \frac{1}{n|e|} \tag{19.22}$$

Por tanto, puede determinarse el valor de n, ya que R_H puede ser calculado utilizando la Ecuación 19.21 y el valor de e, la carga de cada electrón, es conocido.

Además, a partir de la Ecuación 19.8, la movilidad electrónica, μ_e, es:

$$\mu_e = \frac{\sigma}{n|e|} \tag{19.23a}$$

O bien, utilizando la Ecuación 19.22,

$$\mu_e = |R_H|\sigma \tag{19.23b}$$

Por tanto, la magnitud de μ_e puede también ser determinada si se ha medido la conductividad σ.

En el caso de los materiales semiconductores, la determinación del tipo de transportadores de carga y el cálculo de la concentración y de la movilidad son más complicados y no se tratarán y aquí.

19.14 DISPOSITIVOS SEMICONDUCTORES

Las propiedades eléctricas únicas de los semiconductores permite su utilización en dispositivos para realizar funciones electrónicas específicas. Algunas ventajas de los dispositivos semiconductores (algunas veces también denominados dispositivos de estado sólido) son su tamaño pequeño, su bajo consumo de potencia y su respuesta rápida (no necesitan período de precalentamiento). Un número inmenso de circuitos muy pequeños, cada uno formado por numerosos dispositivos electrónicos, pueden incorporarse en una pequeña oblea de silicio ("chip"). La invención de los dispositivos semiconductores, que ha dado paso a la miniaturización de los circuitos, es responsable del surgimiento de nuevas industrias y de su rápido crecimiento en años recientes.

19.14.1 La unión rectificadora *p-n*

Un rectificador es un dispositivo electrónico que permite el flujo de corriente en una sola dirección; por ejemplo, un rectificador transforma una corriente alterna en una corriente continua. Antes del invento de la unión rectificadora semiconductora *p-n*, esta operación se realizaba usando lámparas de vacío denominadas diodos. La **unión rectificadora** *p-n* se construye a partir de un semiconductor que es dopado de manera que sea de tipo *n* en un lado y de tipo *p* en el otro lado (Figura 19.19*a*). Si se unen bloques de materiales de tipo *n* y de tipo *p*, el rectificado que resulta es pobre, puesto que la presencia de una superficie entre los dos bloques produce un dispositivo muy deficiente. También, en todos los dispositivos deben utilizarse monocristales de materiales semiconductores porque en los límites de grano ocurren fenómenos electrónicos que son perjudiciales para la operación.

Antes de la aplicación de cualquier potencial a través de la unión *p-n*, los huecos serán los transportadores mayoritarios en el lado *p* y los electrones

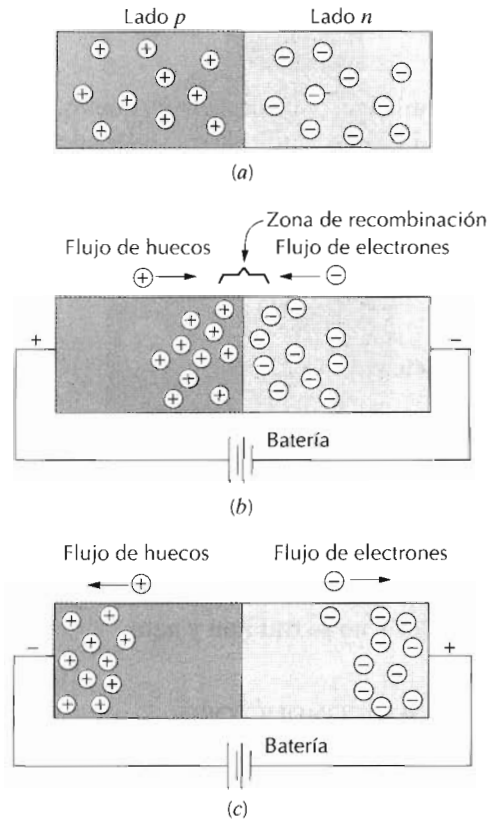


Figura 19.19 Representaciones de las distribuciones de electrones y huecos en una unión rectificadora para (*a*) potencial eléctrico igual a cero, (*b*) potencial directo, (*c*) potencial inverso.

predominarán en la región *n*, tal como se ilustra en la Figura 19.19*a*. Se puede establecer un potencial eléctrico a través de la unión *p*-*n* con dos polaridades distintas. Cuando se utiliza una batería, el terminal positivo puede conectarse en el lado *p* y el terminal negativo en el lado *n*; esto se denomina **polaridad directa**. La polaridad opuesta (terminal negativo en *p* y positivo en *n*) se denomina **polaridad inversa**.

La respuesta de los transportadores de carga a la aplicación de un potencial directo se demuestra en la Figura 19.19*b*. Los huecos en el lado *p* y los electrones en el lado *n* son atraídos hacia la unión. A medida que los electrones y los huecos se encuentran unos con otros cerca de la unión, se recombinan continuamente y se aniquilan unos con otros, de acuerdo con

$$\text{electrón} + \text{hueco} \rightarrow \text{energía} \tag{19.24}$$

Por tanto, para esta polarización, un gran número de transportadores de carga fluyen a través del semiconductor y hacia la unión; esto se manifiesta en una corriente apreciable y una resistividad baja. Las características corriente-voltaje para el potencial directo se muestran en la mitad derecha de la Figura 19.20.

Para la polaridad inversa (Figura 19.19*c*), tanto los huecos como los electrones, como transportadores mayoritarios, son rápidamente desplazados lejos de la unión; esta separación de cargas positivas y negativas (o, polarización) deja la región de la unión relativamente libre de transportadores de

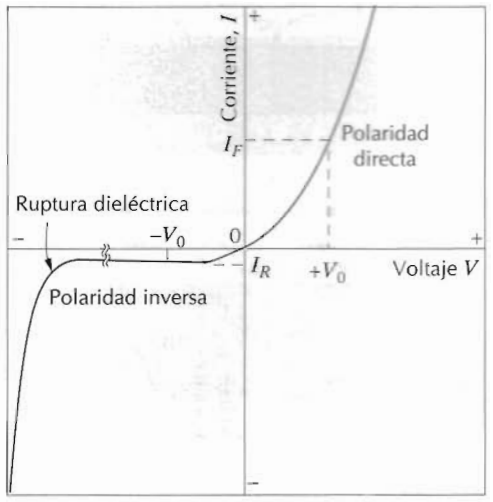


Figura 19.20 La característica corriente-voltaje de una unión *n-p* para las polaridades directa e inversa. También se muestra el fenómeno de ruptura dieléctrica.

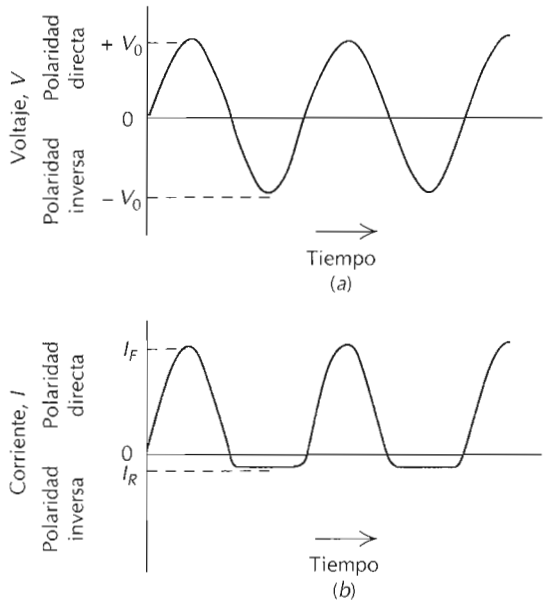


Figura 19.21 (*a*) Voltaje de entrada frente al tiempo para una unión rectificadora *n-p*. (*b*) Corriente de salida frente al tiempo mostrando la rectificación del voltaje de la parte (*a*) por una unión rectificadora *n-p* que tiene las características corriente-voltaje de la Figura 19.20.

carga. La recombinación no tendrá lugar en ninguna extensión apreciable, de manera que la unión es ahora altamente aisladora. La Figura 19.20 también ilustra el comportamiento corriente-voltaje para el potencial inverso.

El proceso de rectificación es términos del voltaje de entrada y de la intensidad de corriente de salida se muestra en la Figura 19.21. Mientras que el voltaje varía sinusoidalmente con el tiempo (Figura 19.21*a*), el flujo máximo de corriente para el voltaje inverso I_R es extremadamente pequeño en comparación con la corriente directa I_F (Figura 19.21*b*). Además, la correspondencia entre I_F e I_R y el voltaje máximo impuesto ($\pm V_0$) está indicado en la Figura 19.20.

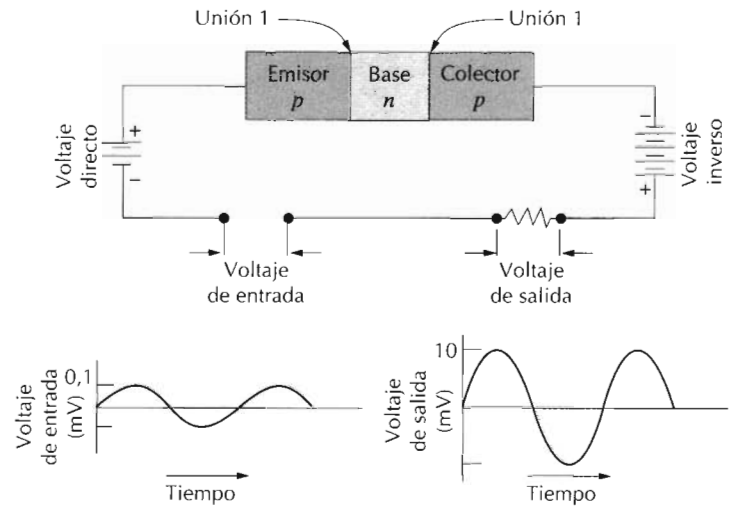


Figura 19.22 Diagrama esquemático de un transistor *p-n-p* y su circuito asociado. También se incluyen las características voltaje-tiempo de las señales de entrada y salida que muestran la amplificación del voltaje. (Adaptado de A. G. Guy, *Essentials of Materials Science*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1976.)

A altos voltajes de polaridad inversa, a veces del orden de varios cientos de voltios, se genera un gran número de transportadores de carga (electrones y huecos). Esto da lugar a un incremento abrupto de la corriente, un fenómeno denominado *ruptura dieléctrica* que se trata con más detalle en la Sección 19.21. Este fenómeno también se muestra en la Figura 19.20.

19.14.2 El transistor

Los transistores, que son dispositivos semiconductores extremadamente importantes en los circuitos microelectrónicos actuales, son capaces de realizar dos tipos de funciones fundamentales. En primer lugar, realizan las mismas operaciones que la lámpara de vacío precursora, el triodo; es decir, pueden amplificar una señal eléctrica. Además, sirven como dispositivos de conmutación en ordenadores para el procesado y almacenamiento de la información. Los tipos más importantes son el **transistor de unión** (o bimodal) y el **transistor de efecto de campo metal-óxido-semiconductor** (en inglés, abreviado como **MOSFET**).

Transistores de unión. El transistor de unión está formado por dos uniones *p-n* colocadas en una configuración *n-p-n* o bien *p-n-p*; aquí se analiza esta última. La Figura 19.22 es una representación esquemática de un transistor de unión *p-n-p* y de su circuito asociado. Una región *base* muy delgada de tipo *n* es interpuesta entre regiones *emisoras* y *colectoras* de tipo *p*. El circuito que incluye la unión emisor-base (unión 1) está bajo un potencial directo, mientras se aplica un voltaje inverso a través de la unión base-colector (unión 2).

La Figura 19.23 ilustra el mecanismo de operación en términos del movimiento de los transportadores de carga. Puesto que el emisor es de tipo *p* y a la unión 1 se le aplica un potencial directo, un gran número de huecos entran en la región base. Estos huecos inyectados son transportadores minoritarios en la base de tipo *n*, y algunos de ellos se recombinarán con los electrones mayoritarios. Sin embargo, si la base es extremadamente delgada

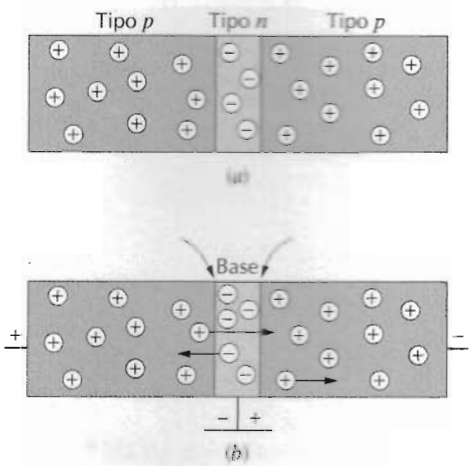


Figura 19.23 Distribuciones de los electrones y huecos y las direcciones de su movimiento en un transistor de unión (de tipo *p-n-p*) cuando no hay potencial aplicado (*a*) y cuando se aplica un voltaje con la polaridad apropiada para la amplificación (*b*).

y los materiales semiconductores han sido preparados adecuadamente, la mayoría de estos huecos pasarán rápidamente a través de la base sin recombinación, entonces cruzan la unión 2 y se introducen en el colector de tipo *p*. Los huecos se convierten ahora en una parte del circuito emisor-colector. Un pequeño aumento en el voltaje aplicado en el circuito emisor-base produce un gran aumento en la corriente a través de la unión 2. Este gran aumento en la corriente del colector también se refleja en un gran aumento en el voltaje a través de la resistencia, que también se muestra en el circuito (Figura 19.22). Por tanto, una señal de voltaje que pasa a través de un transistor de unión experimenta una amplificación; este efecto es ilustrado en la Figura 19.22 por medio de los dos diagramas voltaje-tiempo.

Argumentos similares son aplicables al transistor *n-p-n*, excepto que se inyectan electrones en lugar de huecos a través de la base hacia el colector.

Transistor de efecto de campo. Una variedad de MOSFET consiste en dos pequeñas islas de semiconductores de tipo *p* que se crean en un substrato de silicio de tipo *n*, como se muestra en la sección transversal representada en la Figura 19.24; las islas están unidas por un canal estrecho de tipo *p*. Se realizan conexiones metálicas apropiadas (fuentes y drenajes) sobre estas islas; una capa aisladora de dióxido de silicio se forma por oxidación de la superficie del silicio. Una conexión final (puerta) es entonces realizada sobre la superficie de esta capa aisladora.

La operación de un MOSFET difiere de la de uno de unión en que solamente un tipo de transportador de carga (electrón o hueco) es activo. La conductividad del canal se varía mediante la presencia de un campo eléctrico impuesto en la puerta. Por ejemplo, la imposición de un campo eléctrico positivo sobre la puerta mueve los transportadores de carga (en este caso huecos) fuera del canal, por tanto reduce la conductividad eléctrica. Así, una pequeña alteración en el campo aplicado a la puerta producirá una variación en la corriente relativamente grande entre la fuente y el drenaje. En algunos aspectos, entonces, la operación de un MOSFET es muy similar a la descrita para el transistor de unión. La diferencia principal es que la corriente de la puerta es muy pequeña en comparación con la corriente base del transistor

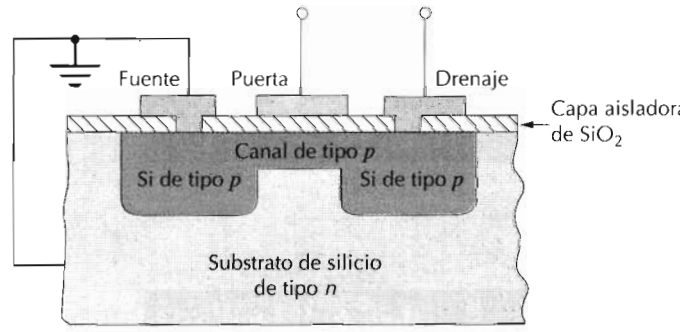


Figura 19.24 Esquema de la sección transversal de un transistor MOSFET.

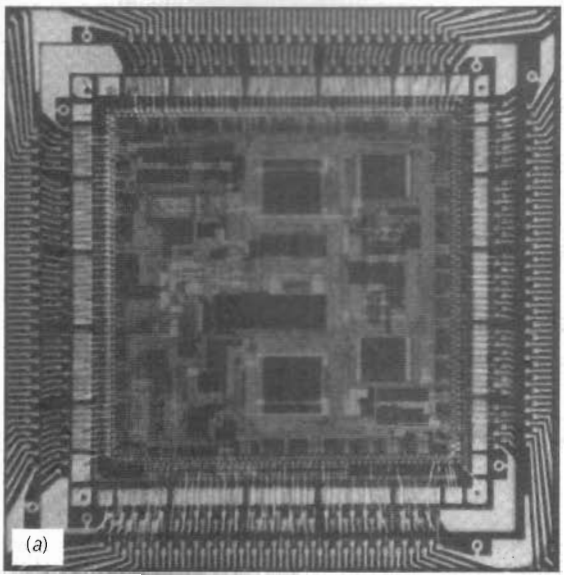
de unión. Por consiguiente, los transistores MOSFET se utilizan cuando las señales de entrada que deben ser amplificadas no pueden sostener una corriente apreciable.

Los semiconductores en los ordenadores. Además de su habilidad para amplificar una señal eléctrica, los transistores y diodos pueden también actuar como dispositivos de conmutación, una característica que puede ser utilizada para operaciones aritméticas y lógicas y también para almacenamiento de información en los ordenadores. Los números y las funciones en los ordenadores se expresan en términos de un código binario (por ejemplo, los números se escriben en base 2). Dentro de este marco, los números se representan por una serie de dos estados (algunas veces denominados 0 y 1). Los transistores y los diodos dentro de un circuito digital operan como interruptores que tienen dos estados, "cerrado" y "abierto", o sea, conductor y no conductor; abierto corresponde a un estado de la cifra binaria y cerrado al otro. Por tanto, un determinado número puede ser presentado por una colección de elementos de circuito que contienen transistores que están abiertos y cerrados de forma apropiada.

19.14.3 Circuitos microelectrónicos

Durante los últimos años, la invención de los circuitos microelectrónicos, en donde miles de componentes electrónicos y circuitos se incorporan en un espacio muy pequeño, ha revolucionado el campo de la electrónica. Esta revolución cristalizó, en parte, debido a la tecnología aeroespacial, la cual necesitaba ordenadores y dispositivos electrónicos que fueran suficientemente pequeños y que requirieran baja potencia. Como resultado del refinamiento en los procesos y técnicas de fabricación, se ha producido una sorprendente disminución en los costes de los circuitos integrados. Por consiguiente, en el momento de escribir este libro, los ordenadores personales son accesibles a un gran segmento de la población de los Estados Unidos. También, la utilización de **circuitos integrados** ha penetrado en muchas facetas de nuestras vidas: calculadoras, comunicaciones, relojes, producción industrial y su control y todas las fases de la industria electrónica.

Los circuitos microelectrónicos baratos se producen en serie usando técnicas ingeniosas de fabricación. El proceso empieza con el crecimiento de monocristales cilíndricos relativamente grandes de silicio de alta pureza a partir del cual se cortan obleas circulares. Muchos circuitos microelectróni-



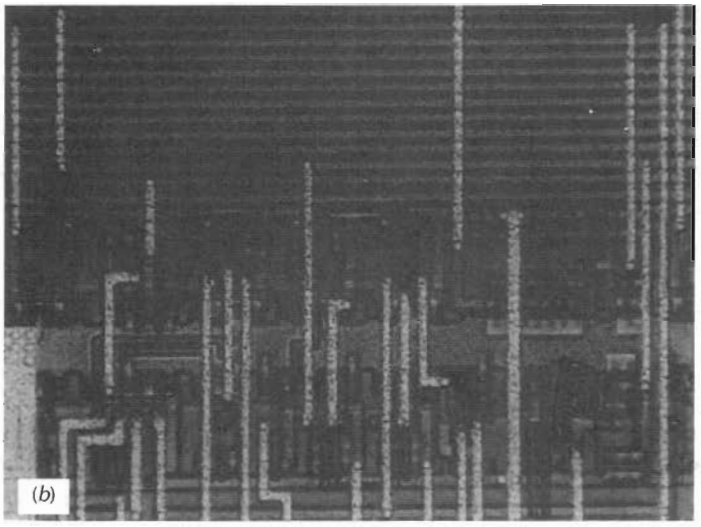


Figura 19.25 (*a*) Fotografía de un microprocesador de 32 bits que está montado sobre una placa portadora de chips. Aproximadamente 3,5 aumentos. (*b*) Fotografía mostrando una sección de otro microprocesador de 32 bits. Las regiones oscuras y grises son capas de silicio dopado por difusión. Las zonas blancas moteadas corresponden a una capa de aluminio superior que desempeña el papel de las conexiones eléctricas entre los dispositivos. Aproximadamente 1250 aumentos. (Ambas fotografías son cortesía de Hewlett-Packard.)

cos o integrados, algunas veces también denominados "chips", se preparan sobre una sola oblea; en la Figura 23.18 se muestra la fotografía de una oblea que contiene numerosos "chips". Un chip es rectangular, típicamente del orden de 1/4 de pulgada (6 mm) de lado y contiene miles de elementos de circuito: diodos, transistores, resistencias y condensadores. Un chip microprocesador completo se muestra en la Figura 19.25*a*; más de 400 conexiones eléctricas se utilizan para conectar este chip a la placa del circuito impreso. La Figura 19.25*b*, una fotografía ampliada de una porción de otro "chip" microprocesador, revela lo intrincado que es un circuito integrado. Actualmente, se producen chips con 2 000 000 de componentes y aún mayores capacidades de memoria se desarrollarán en el futuro.

Los circuitos microelectrónicos consisten de muchas capas que están dentro o en la superficie de la oblea de silicio con una distribución bien determinada. Usando técnicas fotolitográficas, en cada capa se protegen (enmascaran) ciertas partes de la superficie de acuerdo con una distribución microscópica. Los elementos de circuito se construyen por introducción selectiva (por difusión o por implantación iónica) en las regiones no protegidas (sin máscara) para crear áreas localizadas de tipo *n*, de tipo *p*, de alta resistividad, o bien conductoras. Este procedimiento se repite capa a capa hasta que se ha fabricado todo el circuito integrado, tal como se ilustra en el esquema del transistor MOSFET (Figura 19.24). Varios elementos de un circuito integrado se muestran en la micrografía de la página 611 obtenida por microscopía electrónica de barrido.

CONDUCCIÓN ELÉCTRICA EN CERÁMICAS IÓNICAS Y EN POLÍMEROS

La mayoría de las cerámicas iónicas y polímeros son materiales aisladores a temperatura ambiente y, por tanto, tienen estructuras de bandas de energía similares a la representada en la Figura 19.4*c*: una banda de valencia llena está separada de la banda de conducción vacía por un intervalo prohibido de energía bastante grande, normalmente mayor que 2 eV. Por tanto, a temperaturas normales sólo muy pocos electrones pueden excitarse a través del intervalo prohibido por medio de la energía térmica disponible, lo cual explica la conductividad tan baja de estos materiales. En la Tabla 19.3 se dan las conductividades eléctricas a temperatura ambiente de varios de estos materiales. Desde luego, muchos materiales son utilizados por su capacidad para aislar, y, por tanto, es deseable un alta resistividad. Al aumentar la temperatura, los materiales aisladores experimentan un aumento en la conductividad eléctrica, que puede llegar a ser mayor que la de los semiconductores.

19.15 LA CONDUCCIÓN EN LOS MATERIALES IÓNICOS

Los cationes y los aniones de los materiales iónicos poseen carga eléctrica y, como consecuencia, son capaces de migración o difusión cuando se aplica un campo eléctrico. Por consiguiente, del movimiento neto de estos iones cargados resultará una corriente eléctrica, que estará presente además de la debida a cualquier otro movimiento electrónico. Desde luego, las migraciones de aniones y cationes serán en direcciones opuestas. La conductividad total de un material iónico σ_{total} es así igual a la suma de las contribuciones iónica y electrónica, de la manera siguiente:

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_{\text{electrónico}} + \sigma_{\text{iónico}} \tag{19.25}$$

Cualquiera de las dos contribuciones puede predominar dependiendo del material, su pureza y, desde luego, de la temperatura.

A cada especie iónica se le puede asociar una movilidad de la manera siguiente:

$$\mu_i = \frac{n_i e D_i}{kT} \tag{19.26}$$

Tabla 19.3 Valores de las conductividades eléctricas típicas de once materiales no metálicos a temperatura ambiente.

Material	*Conductividad eléctrica* $[(\Omega\text{-}m)^{-1}]$
Grafito	10^{5}
Cerámicas	
Óxido de aluminio	10^{-10}–10^{-12}
Porcelana	10^{-10}–10^{-12}
Vidrio de sosa y cal	$< 10^{-10}$
Mica	10^{-11}–10^{-15}
Polímeros	
Fenol-formaldehído	10^{-9}–10^{-10}
Nilón 66	10^{-9}–10^{-12}
Polimetilmetacrilato	$< 10^{-12}$
Polietileno	10^{-13}–10^{-17}
Poliestireno	$< 10^{-14}$
Politetrafluoroetileno	$< 10^{-16}$

donde n_i y D_i representan, respectivamente, la valencia y el coeficiente de difusión de un ion particular; e, k, y T tienen el mismo significado que en las secciones anteriores de este capítulo. Por consiguiente, la contribución iónica a la conductividad total aumenta al aumentar la temperatura, de la misma manera que la contribución electrónica. Sin embargo, a pesar de las dos contribuciones a la conductividad, la mayoría de los materiales iónicos siguen siendo aisladores, aún a temperaturas elevadas.

19.16 PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LOS POLÍMEROS

La mayoría de los materiales poliméricos son pobres conductores de la electricidad (Tabla 19.3) debido a la no existencia de un gran número de electrones libres que puedan participar en el proceso de conducción. El mecanismo de conducción eléctrica en estos materiales no es bien conocido, pero se sabe que la conducción en polímeros de alta pureza es por electrones.

19.16.1 Polímeros conductores

En los últimos años se han sintetizado materiales poliméricos que tienen conductividades eléctricas similares a las de los conductores metálicos; se denominan de forma apropiada *polímeros conductores.* En estos materiales se han obtenido conductividades tan altas como $1{,}5 \times 10^{7}\ (\Omega\text{-m})^{-1}$; en base al volumen, este valor representa una cuarta parte de la conductividad del cobre, o bien el doble de su conductividad en base al peso.

Este fenómeno ha sido observado en alrededor de una docena de polímeros, incluyendo poliacetileno, poliparafenileno, polipirrol y polianilina dopados con impurezas apropiadas. De la misma manera que en los semiconductores, estos polímeros pueden ser de tipo n (o sea, dominan los electrones libres) o bien de tipo p (o sea, dominan los huecos) según cuál sea el dopante. Sin embargo, a diferencia de los semiconductores, los átomos o

moléculas dopantes no sustituyen o reemplazan a ninguno de los átomos del polímero.

Los polímeros de alta pureza tienen la estructura electrónica de bandas característica de los aisladores eléctricos (Figura 19.4c). El mecanismo por el cual se generan en estos polímeros grandes cantidades de electrones libres y huecos es complejo y no bien conocido. En términos muy simples, parece que los átomos dopantes provocan la creación de nuevas bandas de energía que se solapan con las bandas de valencia y conducción del polímero intrínseco, produciendo una banda de valencia o de conducción parcialmente llenas y la producción a temperatura ambiente de una alta concentración de electrones libres y de huecos. Orientando las cadenas del polímero, ya sea mecánicamente (Sección 16.3) o bien magnéticamente, durante la síntesis resulta un material altamente anisotrópico que tiene un máximo de conductividad a lo largo de la dirección de la orientación.

Estos polímeros conductores tienen potencial para ser utilizados en muchas aplicaciones puesto que tienen densidades bajas, son altamente flexibles y son fáciles de producir. Actualmente se fabrican baterías recargables empleando electrodos poliméricos; en muchos aspectos estas baterías tienen propiedades superiores a las de las baterías metálicas. Otras aplicaciones posibles incluyen el cableado de aviones y componentes aeroespaciales, recubrimientos antiestáticos en vestidos, materiales para apantallamiento electromagnético y los dispositivos electrónicos (por ejemplo, transistores y diodos).

COMPORTAMIENTO DIELÉCTRICO

Un material **dieléctrico** es un aislador eléctrico (no metálico) que presenta, o se puede hacer que presente, una estructura eléctrica dipolar; es decir, existe una separación entre las entidades cargadas positivamente y negativamente a nivel atómico o molecular. El concepto de dipolo eléctrico fue introducido en la Sección 2.7. Como resultado de las interacciones de los dipolos con campos eléctricos, los materiales dieléctricos son utilizados en los condensadores.

19.17 CAPACIDAD

Cuando se aplica un voltaje a través de un condensador, una placa se carga positivamente y la otra negativamente, con el correspondiente campo eléctrico dirigido desde la placa positiva a la negativa. La **capacidad** C está relacionada con la cantidad de carga Q almacenada en cualquiera de las placas mediante

$$C = \frac{Q}{V} \tag{19.27}$$

donde V es el voltaje aplicado a través del condensador. Las unidades de capacidad son culombios por voltio, o bien faradios (F).

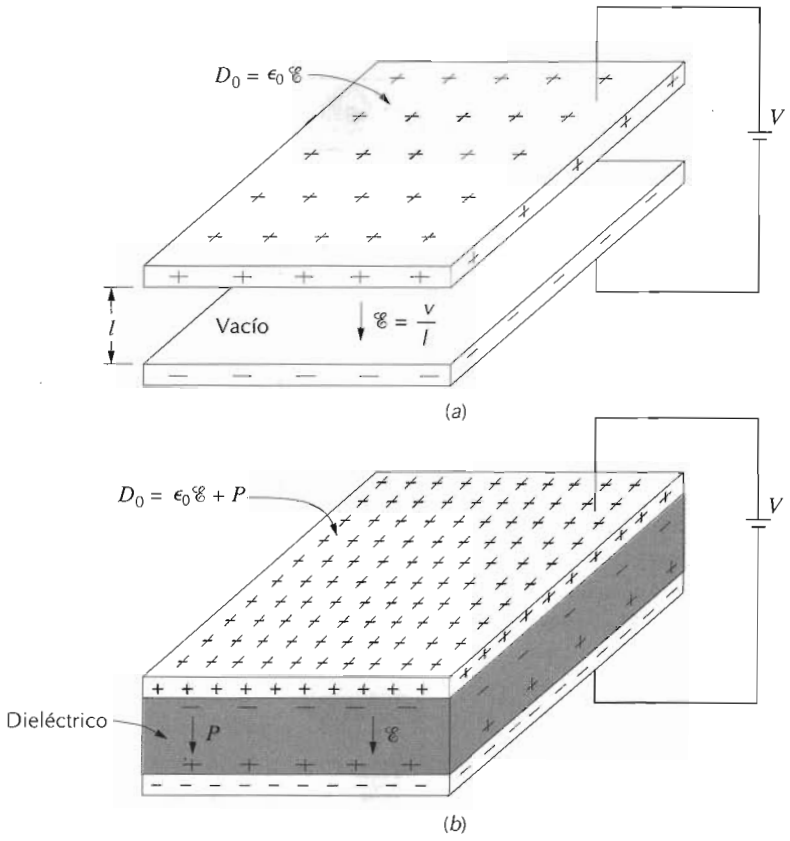


Figura 19.26 Condensador de placas paralelas (*a*) cuando entre las placas hay vacío y (*b*) cuando está presente un material dieléctrico. (De K. M. Ralls, T. H. Courtney y J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*, Copyright 1976 de John Wiley & Sons, Inc. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

Ahora consideremos un condensador de placas paralelas con vacío en la región entre placas (Figura 19.26*a*). La capacidad C puede calcularse a partir de la relación

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{l} \tag{19.28}$$

donde A representa el área de las placas y l es la distancia entre ellas. El parámetro ϵ_0, denominado permeabilidad del vacío, es una constante universal igual a $8{,}85 \times 10^{-12}$ F/m.

Si un material dieléctrico es insertado en la región entre placas (Figura 19.26*b*), entonces

$$C = \epsilon \frac{A}{l} \tag{19.29}$$

donde ϵ es la permitividad de este medio dieléctrico, que será mayor que ϵ_0. La permitividad relativa ϵ_r, a menudo llamada constante dieléctrica, es igual al cociente

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \tag{19.30}$$

Tabla 19.4 Constante dieléctrica y rigidez dieléctrica de varios materiales dieléctricos.

	Constante dieléctrica		
Material	*60 Hz*	*1 MHz*	*Rigidez dieléctrica (V/mil)*[a]
Cerámicas			
Titanatos	–	15–10 000	50–300
Mica	–	5,4–8,7	1000–2000
Esteatita (MgO-SiO_2)	–	5,5–7,5	200–350
Vidrio de sosa y cal	6,9	6,9	250
Porcelana	6,0	6,0	40–400
Sílice vítrea	4,0	3,8	250
Polímeros			
Fenol-formaldehído	5,3	4,8	300–400
Nilón 66	4,0	3,6	400
Poliestireno	2,6	2,6	500–700
Polietileno	2,3	2,3	450–500
Politetrafluoroetileno	2,1	2,1	400–500

[a] Un mil = milésima de pulgada. Los valores de la rigidez dieléctrica son valores medios, esta magnitud depende del espesor y geometría de la muestra, así como de la velocidad de aplicación y el tiempo en que se aplica el campo eléctrico.

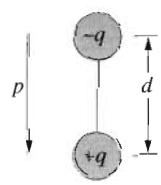


Figura 19.27 Esquema de un dipolo eléctrico generado por dos cargas eléctricas (de magnitud q) separadas por la distancia d; también se muestra el vector polarización asociado, p.

el cual es mucho mayor que la unidad y representa el aumento en la capacidad de almacenar carga por inserción del medio dieléctrico entre las placas. La constante dieléctrica es una propiedad que es de consideración fundamental para el diseño del condensador. Los valores de ϵ_r de varios materiales dieléctricos están indicados en la Tabla 19.4.

19.18 CAMPOS Y POLARIZACIÓN

Quizás la mejor forma de explicar el fenómeno de la capacidad es con la ayuda de vectores. Para empezar, en todos los dipolos eléctricos existe una separación de las cargas eléctricas positivas y negativas, tal como se muestra en la Figura 19.27. A cada dipolo se asocia un momento dipolar eléctrico p de la manera siguiente:

$$p = qd \tag{19.31}$$

donde q es la magnitud de cada carga del dipolo y d es la distancia de separación entre ellas. En realidad, un momento dipolar es un vector que está dirigido desde la carga negativa a la positiva, tal como se indica en la Figura

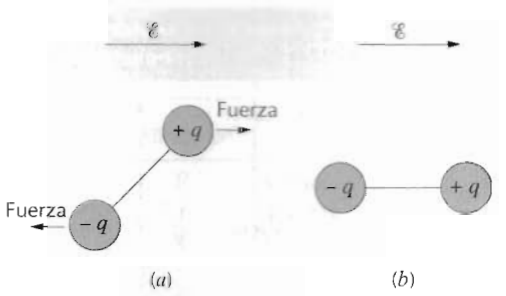


Figura 19.28 (*a*) Fuerzas que actúan sobre un dipolo debido al campo eléctrico aplicado. (*b*) Alineamiento final del dipolo con respecto al campo aplicado.

19.27. En presencia de un campo eléctrico $\mathscr{E}$, que también es una magnitud vectorial, sobre el dipolo actuará una fuerza (o par) que lo orientará en la dirección del campo aplicado; este fenómeno se ilustra en la Figura 19.28. El proceso de alineamiento de los dipolos se denomina **polarización**.

De nuevo, volviendo al condensador, la densidad de carga superficial D, o bien cantidad de carga por unidad de área de condensador (C/m^2), es proporcional al campo eléctrico. Cuando está presente el vacío, entonces

$$D_0 = \epsilon_0 \mathscr{E} \tag{19.32}$$

siendo ϵ_0 la constante de proporcionalidad. Además, existe una expresión análoga para el caso dieléctrico, o sea,

$$D = \epsilon \mathscr{E} \tag{19.33}$$

Algunas veces, D también se denomina desplazamiento dieléctrico.

El aumento en la capacidad, o de la constante dieléctrica, puede explicarse utilizando un modelo sencillo de polarización dentro de un material dieléctrico. Consideremos el condensador de la Figura 19.29*a*, la situación de vacío, donde una carga $+Q_0$ es almacenada en la placa superior y una carga $-Q_0$ en la inferior. Cuando se introduce un dieléctrico y se aplica un campo, todo el sólido dentro de las placas se polariza (Figura 19.29*c*). Como resultado de esta polarización se produce una acumulación neta de carga negativa de magnitud $-Q'$ en la superficie dieléctrica cercana a la placa cargada positivamente y, de forma similar, una carga adicional $+Q'$ en la superficie adyacente a la placa negativa. En las regiones del dieléctrico alejadas de estas superficies, los efectos de polarización no son importantes. Por consiguiente, si cada placa y su superficie dieléctrica adyacente se consideran como una sola unidad, se puede suponer que la carga inducida a partir del dieléctrico ($+Q'$ o bien $-Q'$) anula parte de la carga que originalmente existía sobre la placa en la situación de vacío ($-Q_0$ o bien $+Q_0$). El voltaje impuesto a través de las placas se mantiene en el valor del vacío aumentando la carga en la placa negativa (la inferior) en una cantidad $-Q'$, y la superior en $+Q'$. Los electrones son forzados a fluir desde la placa positiva a la negativa por la fuente de voltaje externo de tal manera que el propio voltaje es restablecido. Por tanto ahora la carga en cada placa es $Q_0 + Q'$, habiendo aumentado en una cantidad Q'.

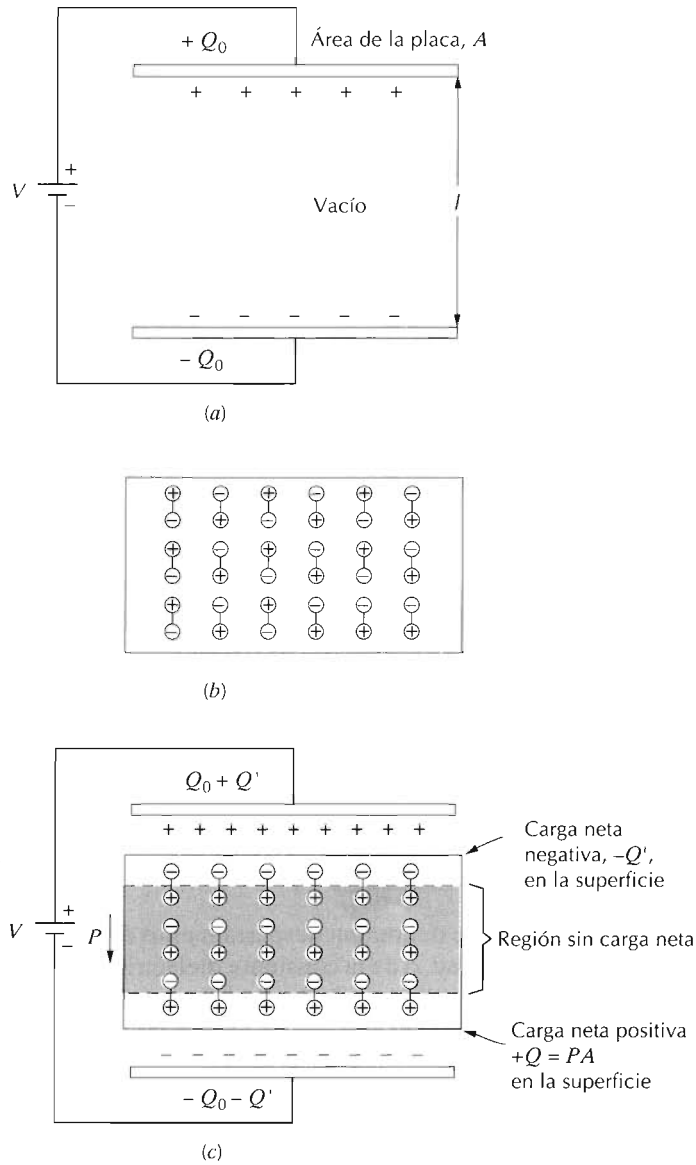


Figura 19.29 Esquema de (*a*) la carga almacenada sobre las placas del condensador de vacío, (*b*) distribución de dipolos en un dieléctrico no polarizado y (*c*) aumento de la capacidad de almacenamiento de carga resultante de la polarización del material dieléctrico. (Adaptado de A. G. Guy, *Essentials of Materials Science*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1976.)

En presencia de un dieléctrico, la densidad de carga superficial sobre las placas de un condensador puede también representarse mediante:

$$D = \epsilon_0 \mathscr{E} + P \tag{19.34}$$

donde P es la *polarización*, o sea, el aumento de la densidad de carga por encima de la correspondiente al vacío debido a la presencia del dieléctrico; o bien, a partir de la Figura 19.29*c*, $P = Q'/A$, donde A es el área de cada placa. Las unidades de P son las mismas que las de D (C/m^2).

La polarización P también puede considerarse como el momento dipolar total por unidad de volumen de material dieléctrico, o bien como un campo

Tabla 19.5 Unidades fundamentales y derivadas de varios parámetros eléctricos y de vectores de campo.

Magnitud	*Símbolo*	*Unidades SI*	
		Derivada	*Fundamental*
Potencial eléctrico	V	voltio	kg-m^2/s^2-C
Corriente eléctrica	I	amperio	C/s
Intensidad del campo eléctrico	$\mathscr{E}$	voltio/metro	kg-m/s^2-C
Resistencia	R	ohmio	kg-m^2/s-C^2
Resistividad	ρ	ohmio/metro	kg-m^3/s-C^2
Conductividad	σ	(ohmio/metro)$^{-1}$	s-C^2/kg-m^3
Carga eléctrica	Q	culombio	C
Capacidad	C	faradio	s^2-C^2/kg-m^2
Permitividad	ϵ	faradio/metro	s^2-C^2/kg-m^3
Constante dieléctrica	ϵ_r	cociente (sin dimensiones)	cociente (sin dimensiones)
Desplazamiento dieléctrico	D	faradio-voltio/m^2	C/m^2
Polarización eléctrica	P	faradio-voltio/m^2	C/m^2

eléctrico de polarización dentro del dieléctrico que resulta del alineamiento de mucho dipolos atómicos o moleculares en la dirección del campo eléctrico aplicado. Para muchos materiales dieléctricos, P es proporcional a $\mathscr{E}$ según la relación

$$P = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)\mathscr{E} \tag{19.35}$$

en este caso ϵ_r es independiente de la magnitud del campo eléctrico.

En la Tabla 19.5 se describen varios parámetros eléctricos con sus unidades.

PROBLEMA RESUELTO 19.4

Consideremos un condensador de placas paralelas con un área de $6{,}45 \times 10^{-4}$ m^2 y una separación entre placas de 2×10^{-3} m a través de las cuales se aplica un potencial de 10 V. Si un material con una constante dieléctrica de 6,0 se coloca dentro de la región entre las placas, calcular

(a) La capacidad
(b) La magnitud de la carga almacenada en cada placa.
(c) El desplazamiento dieléctrico D
(d) La polarización

SOLUCIÓN

(a) La capacidad se calcula utilizando la Ecuación 19.29; sin embargo, la permitividad ϵ del medio dieléctrico debe ser determinada utilizando la Ecuación 19.30 de la manera siguiente:

$$\epsilon = \epsilon_r\epsilon_e = (6{,}0)(8{,}85 \times 10^{-12}\ \text{F/m})$$
$$= 5{,}31 \times 10^{-11}\ \text{F/m}$$

Por tanto, la capacidad es

$$C = \epsilon\frac{A}{l} = (5{,}31 \times 10^{-11}\text{F/m})\frac{(6{,}45 \times 10^{-4}\text{m}^2)}{2 \times 10^{-3}\text{m}}$$

$$= 1{,}71 \times 10^{-11}\text{F}$$

(b) Puesto que la capacidad ha sido determinada, la carga almacenada debe calcularse usando la Ecuación 19.27, según

$$Q = CV = (1{,}71 \times 10^{-11}\text{ F})(10\text{ V}) = 1{,}71 \times 10^{-10}\text{ C}$$

(c) El desplazamiento dieléctrico se calcula a partir de la Ecuación 19.33, resultando

$$D = \epsilon\mathscr{E} = \epsilon\frac{V}{l} = \frac{(5{,}31 \times 10^{-11}\text{ F/m})(10\text{ V})}{2 \times 10^{-3}\text{m}}$$

$$= 2{,}66 \times 10^{-7}\text{ C/m}^2$$

(d) Utilizando la Ecuación 19.34, la polarización puede determinarse de la manera siguiente:

$$P = D - \epsilon_0\mathscr{E} = D - \epsilon_0\frac{V}{l}$$

$$= 2{,}66 \times 10^{-7}\text{ C/m}^2 - \frac{(8{,}85 \times 10^{-12}\text{ F/m})(10\text{ V})}{2 \times 10^{-3}\text{m}}$$

$$= 2{,}22 \times 10^{-7}\text{ C/m}^2$$

19.19 TIPOS DE POLARIZACIÓN

Como ya se ha dicho, la polarización es el alineamiento de los momentos dipolares atómicos o moleculares al aplicar un campo eléctrico externo. Existen tres tipos o fuentes de polarización: electrónica, iónica y de orientación. Los materiales dieléctricos ordinariamente exhiben por lo menos uno de estos tres tipos de polarización dependiendo del material y también de la manera de aplicación del campo externo.

19.19.1 Polarización electrónica

La **polarización electrónica** puede inducirse en un grado u otro en todos los átomos. Proviene del desplazamiento, producido por el campo eléctrico, del centro de la nube electrónica cargada negativamente con respecto al núcleo positivo de un átomo (Figura 19.30*a*). Este tipo de polarización se encuentra en todos los materiales dieléctricos, y, desde luego, solamente existe cuando el campo eléctrico está presente.

19.19.2 Polarización iónica

La **polarización iónica** solamente ocurre en materiales que son iónicos. Un campo eléctrico actúa desplazando los cationes en una dirección y los aniones en la opuesta, lo cual origina un momento dipolar neto. Este fenómeno

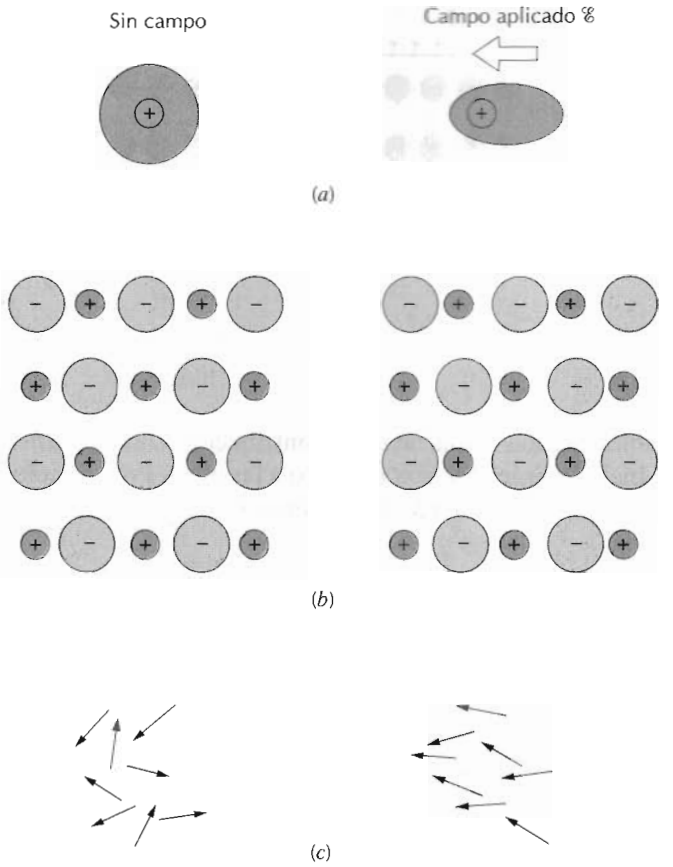


Figura 19.30 (*a*) Polarización electrónica que resulta de la distorsión de una nube electrónica por un campo eléctrico. (*b*) Polarización iónica que resulta de los desplazamientos relativos de iones cargados eléctricamente en respuesta a un campo eléctrico. (*c*) Respuesta de dipolos permanentes (flechas) a un campo eléctrico aplicado produciendo la polarización por orientación. (De O. H. Wyatt y D. Dew-Hughes, *Metals, Ceramics and Polymers*, Cambridge University Press, 1974.)

se ilustra en la Figura 19.30*b*. La magnitud del momento dipolar para cada par de iones p_i es igual al producto del desplazamiento relativo d_i y la carga en cada ion, o sea,

$$p_i = qd_i \tag{19.36}$$

19.19.3 Polarización de orientación

El tercer tipo, la **polarización de orientación**, se encuentra en substancias que poseen momentos dipolares permanentes. La polarización se origina por una rotación de los momentos permanentes en la dirección del campo aplicado, tal como se representa en la Figura 19.30*c*. Las vibraciones térmicas de los átomos se oponen al alineamiento, de tal manera que la polarización disminuye al aumentar la temperatura.

La polarización total P de una substancia es igual a la suma de las polarizaciones electrónicas, iónicas y de orientación (P_e, P_i, y P_0, respectivamente), o bien

$$P = P_e + P_i + P_0 \tag{19.37}$$

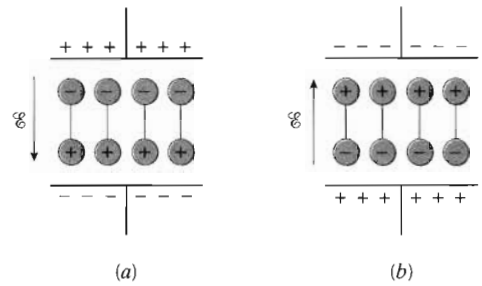


Figura 19.31 Orientaciones de los dipolos para (*a*) una polaridad de un campo eléctrico alterno y (*b*) para la polaridad inversa. (Richard A. Flinn y Paul K. Trojan, *Engineering Materials and their Applications,* 4ª edición. Copyright de Houghton Mifflin Company. Adaptado con permiso.)

Es posible que una o más de estas contribuciones a la polarización total sea nula o bien despreciable con respecto a las otras. Por ejemplo, la polarización iónica no existirá en materiales con enlace covalente, en los cuales no existen iones.

19.20 DEPENDENCIA DE LA CONSTANTE DIELÉCTRICA RESPECTO DE LA FRECUENCIA

En muchas situaciones prácticas la corriente es alterna (ac); es decir, el voltaje aplicado o el campo eléctrico cambia continuamente de dirección con el tiempo, tal como se indica en la Figura 19.21*a*. Consideremos un material dieléctrico que está sometido a polarización por un campo eléctrico fluctuante. Con cada inversión de la dirección, los dipolos intentan reorientarse con el campo, tal como se ilustra en la Figura 19.31, un proceso que requiere un tiempo finito. Para cada tipo de polarización, existe un tiempo mínimo para la reorientación, el cual depende de la facilidad con la cual los dipolos son capaces de realinearse. La **frecuencia de relajación** es el recíproco de este tiempo mínimo de reorientación.

Un dipolo no puede cambiar continuamente de orientación cuando la frecuencia del campo eléctrico aplicado excede a su frecuencia de relajación, y, por tanto, no contribuye a la constante dieléctrica. La dependencia de ϵ_r respecto de la frecuencia del campo se representa esquemáticamente en la Figura 19.32 para un medio dieléctrico que presenta los tres tipos de polarización; nótese que en el eje de frecuencia tenemos una escala logarítmica. Tal como se indica en al Figura 19.32, cuando un mecanismo de polarización cesa de funcionar, se produce una disminución brusca en la constante dieléctrica; en caso contrario, ϵ_r es virtualmente independiente de la frecuencia. En la Tabla 19.4 los valores de la constante dieléctrica son para 60 Hz y 1 MHz; estos valores dan una indicación de esta dependencia de la frecuencia en el extremo bajo del espectro de frecuencias.

La absorción de energía eléctrica por un material dieléctrico que es sometido a un campo eléctrico alterno se denomina *pérdida dieléctrica.* Esta pérdida puede ser importante a frecuencias del campo eléctrico en la vecindad de la frecuencia de relajación de cada uno de los tipos de dipolos operativos para un material específico. A la frecuencia que se utiliza se desea que tenga una pérdida dieléctrica pequeña.

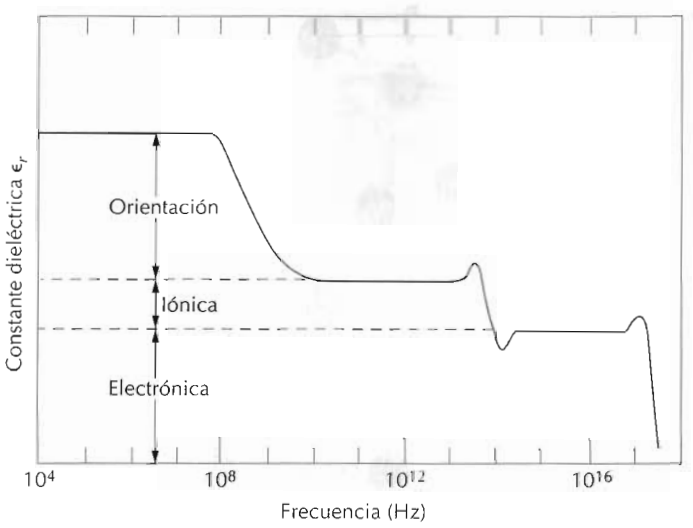


Figura 19.32 Variación de la constante dieléctrica con la frecuencia del campo eléctrico aplicado. Se indican las contribuciones a la constante dieléctrica provenientes de la polarización electrónica, iónica y de orientación.

19.21 RIGIDEZ DIELÉCTRICA

Al aplicar un campo eléctrico muy alto a través de los materiales dieléctricos, gran número de electrones súbitamente pueden ser excitados a energías dentro de la banda de conducción. Como resultado, la corriente a través del dieléctrico por el movimiento de estos electrones aumenta drásticamente; a veces la fusión localizada, quemadura o bien la vaporización produce la degradación irreversible y quizás incluso la rotura del material. Este fenómeno es conocido como ruptura dieléctrica. La **rigidez dieléctrica** representa la magnitud del campo eléctrico necesario para producir la ruptura dieléctrica. La Tabla 19.4 presenta los valores de rigidez dieléctrica de varios materiales.

19.22 MATERIALES DIELÉCTRICOS

Varios tipos de cerámicas y polímeros se utilizan como aisladores y/o en condensadores. Muchas cerámicas, incluyendo vidrio, porcelana, esteatita y mica, tienen constantes dieléctricas cuyos valores oscilan entre 6 y 10 (Tabla 19.4). Estos materiales también tienen un alto grado de estabilidad dimensional y resistencia a la tracción. Aplicaciones típicas incluyen aislamiento de líneas de potencia y aislamiento eléctrico, bases de interruptores, receptáculos de luz. La titania (TiO_2) y las cerámicas basadas en el titanato, tales como el titanato de bario ($BaTiO_3$), pueden elaborarse con constantes dieléctricas muy altas, lo cual las hace muy útiles para aplicaciones en condensadores.

La magnitud de la constante dieléctrica de muchos polímeros es menor que la de las cerámicas, porque estas últimas tienen momentos dipolares mayores; los valores de ϵ_r para los polímeros generalmente están comprendidos entre 2 y 5. Estos materiales son comunmente utilizados para el aislamiento de hilos conductores, cables, motores, generadores y otras aplicaciones similares, así como en algunos condensadores.

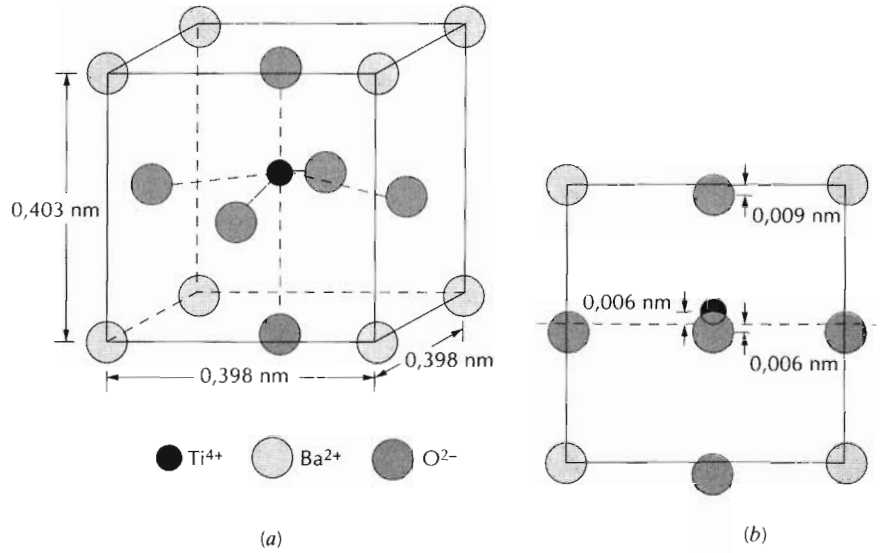


Figura 19.33 Celdilla unidad del titanato de bario ($BaTiO_3$) (*a*) proyección isométrica y (*b*) vista perpendicular a una cara mostrando los desplazamientos de los iones de Ti^{4+} y O^{2-} desde el centro de la cara.

OTRAS CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS DE LOS MATERIALES

Otras dos características eléctricas relativamente importantes que se encuentran en algunos materiales y que merecen una mención breve son la ferroelectricidad y la piezoelectricidad.

19.23 FERROELECTRICIDAD

El grupo de materiales dieléctricos denominados ferroeléctricos presentan polarización espontánea, o sea, polarización en ausencia de un campo eléctrico. Son la analogía dieléctrica de los materiales ferromagnéticos, los cuales tienen un momento magnético permanente. En los materiales ferroeléctricos existen dipolos eléctricos permanentes, cuyo origen se explica para el titanato de bario, uno de los ferroeléctricos más comunes. La polarización espontánea es una consecuencia de las posiciones de los iones Ba^{2+}, Ti^{4+} y O^{2-} dentro de la celdilla unidad, tal como se representa en la Figura 19.33. Los iones de Ba^{2+} están situados en los vértices de la celdilla unidad, la cual tiene simetría tetragonal (un cubo que ha sido alargado ligeramente en una dirección). El momento dipolar resulta de los desplazamientos relativos de los iones O^{2-} y Ti^{4+} de sus posiciones simétricas tal como se muestra en la vista lateral de la celdilla unidad. Los iones O^{2-} están colocados cerca, pero ligeramente por debajo, de los centros de cada una de las seis caras, mientras que los iones Ti^{4+} están desplazados hacia arriba respecto del centro de la celdilla unidad. Por tanto, un momento iónico dipolar permanente está asociado con cada celdilla unidad. Sin embargo, cuando el titanato de bario se calienta por encima de la *temperatura de Curie* [120°C (250°F)], la celdilla unidad se hace cúbica, y todos los iones adoptan posiciones simétricas dentro de la celdilla unidad; el material tiene ahora la estructura cristalina de la perouskita (Sección 13.2), y cesa el comportamiento ferroeléctrico.

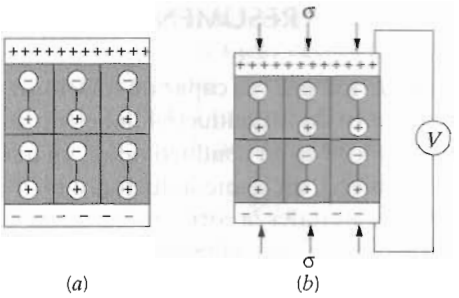


Figura 19.34 (*a*) Dipolos dentro de un material piezoeléctrico. (*b*) Se origina un voltaje cuando el material es sometido a un esfuerzo de compresión. (Adaptado de Lawrence H. Van Vlack, *Elements of Materials Science and Engineering*, 6ª edición. Copyright 1989 Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Reproducido con permiso del editor.)

La polarización espontánea de este grupo de materiales resulta como consecuencia de las interacciones entre los dipolos permanentes, los cuales se alinean mutuamente, todos en la misma dirección. Por ejemplo, en el titanato de bario, los desplazamientos relativos de los iones O^{2-} y Ti^{4+} están en la misma dirección en todas las celdillas unidad dentro del volumen de una región de la muestra. Entre otros materiales que presentan ferroelectricidad cabe citar la sal de Rochelle ($NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), fosfato monopotásico (KH_2PO_4), niobato de potasio ($KNbO_3$) y titanato-circonato de plomo ($Pb[ZrO_3, TiO_3]$). Los ferroeléctricos tienen constantes dieléctricas muy elevadas a relativamente bajas frecuencias del campo aplicado; por ejemplo, a temperatura ambiente, ϵ_r para el titanato de bario puede alcanzar valores de 5000. En consecuencia, los condensadores fabricados con estos materiales pueden ser significativamente más pequeños que los condensadores hechos con otros dieléctricos.

19.24 PIEZOELECTRICIDAD

Una propiedad inusual que presentan algunos materiales cerámicos es la piezoelectricidad, o sea, literalmente presión-electricidad: se induce la polarización y se establece un campo eléctrico a través de la muestra mediante la aplicación de fuerzas externas. Invirtiendo el signo de la fuerza externa (o sea, de tensión a compresión) se invierte la dirección del campo. El efecto piezoeléctrico se muestra en la Figura 19.34.

Los materiales **piezoeléctricos** se utilizan en los transductores: dispositivos que convierten energía eléctrica en deformaciones mecánicas o viceversa. Algunas aplicaciones familiares que emplean piezoeléctricos son las agujas de tocadiscos, los micrófonos, los generadores de ultrasonidos, las galgas extensométrica y los detectores sonar. En el cabezal de un tocadiscos, a medida que la aguja pasa por los surcos de un disco, transmite una variación de presión a un material piezoeléctrico localizado en el cabezal; de este modo la variación de presión se transforma en una señal eléctrica que es amplificada antes de ir al altavoz.

Los materiales piezoeléctricos incluyen los titanatos de bario y plomo, el circonato de plomo ($PbZrO_3$), el fosfato monoamónico ($NH_4H_2PO_4$) y el cuarzo. Esta propiedad es característica de los materiales que tienen estructuras cristalinas complicadas con un bajo grado de simetría. El comportamiento piezoeléctrico de una muestra policristalina puede ser mejorada calentándolo por encima de su temperatura de Curie y después enfriándolo a temperatura ambiente en un campo eléctrico fuerte.

RESUMEN

La facilidad con la cual un material es capaz de transmitir una corriente eléctrica se expresa en términos de la conductividad eléctrica o bien su recíproco, la resistividad. Basándose en su conductividad, un material sólido puede ser clasificado como un metal, un semiconductor, o bien un aislador.

En la mayoría de los materiales la corriente eléctrica se origina por el movimiento de electrones libres, los cuales son acelerados en respuesta a un campo eléctrico. El número de estos electrones libres depende de la estructura de bandas de energía electrónicas del material. Una banda electrónica es una serie de estados electrónicos discretos pero muy próximos entre sí con respecto a la energía. Puede existir una de estas bandas por cada subnivel electrónico del átomo aislado. Por "estructura de bandas de energía de los electrones" se quiere indicar la manera como las bandas más externas se distribuyen una con respecto a otra y la manera como se llenan con electrones. El tipo de estructura de bandas es distinto para metales, semiconductores y aisladores. Un electrón se convierte en libre cuando es excitado desde un estado lleno de una banda, hasta otro estado vacío por encima de la energía de Fermi. Para la excitación de los electrones en los metales se requiere muy poca energía, de manera que se origina un gran número de electrones libres. Las energías necesarias para excitar los electrones en los semiconductores y en los aisladores son mucho mayores, lo cual explica la baja concentración de electrones y los bajos valores de conductividad.

Los electrones libres sobre los cuales actúa el campo eléctrico son dispersados por las imperfecciones de la red. La magnitud de la movilidad de los electrones es una indicación de la frecuencia de estos sucesos de dispersión. En muchos materiales, la conductividad eléctrica es proporcional al producto de la concentración electrónica y la movilidad.

En los materiales metálicos la resistividad eléctrica aumenta con la temperatura, con el contenido de impurezas y con la deformación plástica. La contribución de cada uno de estos parámetros a la resistividad total es aditiva.

Los semiconductores pueden ser elementos (Si y Ge), o bien compuestos con enlaces covalentes. En el proceso de conducción que ocurre en estos materiales, además de electrones, también pueden participar huecos (electrones ausentes en la capa de valencia). Según su comportamiento eléctrico, los semiconductores se clasifican en intrínsecos o extrínsecos. En el comportamiento intrínseco, las propiedades eléctricas son inherentes al material puro, y las concentraciones de los electrones y huecos son iguales. El comportamiento eléctrico de los semiconductores extrínsecos está determinado por las impurezas. Los semiconductores extrínsecos pueden ser de tipo n o de tipo p, dependiendo de si los transportadores de carga mayoritarios son electrones o huecos, respectivamente. Las impurezas donadoras introducen un exceso de electrones; las impurezas aceptoras tienen huecos en exceso.

La conductividad eléctrica de los materiales semiconductores es particularmente sensible al tipo y contenido de impurezas, así como a la temperatura. La adición de incluso concentraciones muy pequeñas de algunas impurezas aumenta drásticamente la conductividad. Además, al aumentar la temperatura, la conductividad intrínseca experimenta un aumento exponencial. La conductividad extrínseca puede también aumentar con la temperatura.

Ciertos dispositivos semiconductores emplean las características eléctricas únicas de estos materiales para realizar operaciones electrónicas específicas. Entre éstos se incluyen todas las uniones rectificadoras *p-n* y los transistores de unión y MOSFET. Los transistores se usan para amplificar señales eléctricas y también como dispositivos de conmutación en los circuitos de computadoras.

Los materiales dieléctricos son aisladores eléctricos, pero susceptibles a la polarización en presencia de un campo eléctrico. Este fenómeno de polarización explica la aptitud del dieléctrico para aumentar la capacidad de almacenamiento de carga de los condensadores, cuya eficiencia se expresa en términos de la constante dieléctrica. La polarización se origina por la inducción de dipolos atómicos o moleculares, o bien por la orientación de estos dipolos en la dirección del campo eléctrico. Se dice que existe un dipolo cuando hay una separación neta de las cargas positivas y negativas. Los distintos tipos de polarización son: electrónica, iónica y de orientación; no es necesario que todos los tipos de polarización estén presentes en un determinado material dieléctrico. En el caso de campos eléctricos alternos, la contribución de un determinado tipo de polarización a la polarización total y a la constante dieléctrica depende de la frecuencia; cada mecanismo de polarización cesa de operar cuando la frecuencia del campo excede a su frecuencia de relajación.

Este capítulo concluyó con una breve descripción de otros dos fenómenos eléctricos. Los materiales ferroeléctricos son aquellos que pueden presentan polarización espontánea, o sea, sin que exista ningún campo eléctrico. Finalmente, la piezoelectricidad es el fenómeno por el cual la polarización es inducida en un material por la imposición de fuerzas externas.

TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES

Aislador
Banda de conducción
Banda de energía de los electrones
Banda de valencia
Capacidad
Circuito integrado
Conducción iónica
Conductividad eléctrica
Constante dieléctrica
Desplazamiento dieléctrico
Dieléctrico
Dipolo eléctrico
Dopado
Efecto Hall
Electrón libre
Energía de Fermi
Estado aceptor
Estado donador
Ferroeléctrico
Frecuencia de relajación
Hueco
Intervalo prohibido de energía
Ley de Matthiessen
Ley de Ohm
Metal
MOSFET
Movilidad
Permitividad
Piezoelectricidad
Polarización
Polarización de orientación
Polarización electrónica
Polarización iónica
Resistencia eléctrica
Resistividad eléctrica
Rigidez dieléctrica
Polaridad directa
Polaridad inversa
Semiconductor
Semiconductor extrínseco
Semiconductor intrínseco
Transistor de unión
Unión rectificadora

BIBLIOGRAFÍA

ADLER, R. B., A. C. SMITH, y R. L. LONGINI, *Introduction to Semiconductor Physics*, John Wiley & Sons, New York, 1964.

AZAROFF, L. V. y J. J. BROPHY, *Electronic Processes in Materials*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1963. Capítulos 6–12.

BUBE, R. H., *Electronics in Solids*, 3rd edition, Academic Press, San Diego, 1992.
BYLANDER, E. G., *Materials for Semiconductor Functions*, Hayden Book Company, New York, 1971. Good Fundamental treatment of the physics of semiconductors and various semiconducting devices.
CHAUDHARI, P., "*Electronic and Magnetic Materials*," *Scientific American*, Vol. 255, No. 4, October 1986, pp. 136–144.
EHRENREICH, H., "The Electrical Properties of Materials," *Scientific American*, Vol. 217, No. 3, September 1967, pp. 194–204.
HUMMEL, R. E., *Electronic Properties of Materials*, 2nd edition, Springer-Verlag New York, Inc., New York, 1992.
KINGERY, W. D., H. K. BOWEN, y D. R. UHLMANN, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1976. Capítulos 17 y 18.
KITTEL, C., *Introduction to Solid State Physics*, 6th edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1986. Nivel avanzado.
MEINDL, J. D., "Microelectronic Circuit Elements," *Scientific American*, Vol. 237, No. 3, September 1977, pp. 70–81.
NAVON, D. H., *Electronic Materials and De ices*, Houghton Mifflin Company, Boston, 1975. Destaca los diodos y los transistores bipolares y de efecto de campo.
NOYCE, R. N., "Microelectronics," *Scientific American*, Vol. 237, No.3, September 1977, pp. 62–69.
OLDHAM, W. G., "The Fabrication of Microelectronics Circuits," *Scientific American*, Vol. 237, No. 3, September 1977, pp. 110–128.
ROSE, R. M., L. A. SHEPARD, y J. WULFF, *The Structure and Properties of Materials*. Vol. IV, *Electronics Properties*, John Wiley & Sons, New York, 1966. Capítulos 1, 2, 4–8, y 12.
WERT, C. A. y R. M. THOMSON, *Physics of Solids*, 2nd edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1970. Capítulos 9 y 11–19.

PROBLEMAS Y CUESTIONES

19.1 (a) Calcule la conductividad eléctrica de una nuestra de silicio de 7 mm de diámetro y 55,1 mm de longitud a través de la cual pasa una corriente de 0,25 A en la dirección axial. Se mide un voltaje de 24 V entre dos puntos que están separados 44,5 mm. (b) Calcule la resistencia de toda la probeta.

19.2 Un hilo conductor de aluminio de 10 m de largo debe experimentar una caída de voltaje inferior a 1 voltio cuando pasa una corriente de 5 A. Utilizando los datos de la Tabla 19.1 calcule el diámetro mínimo del hilo.

19.3 Un cable de acero al carbono de 3 mm de diámetro no debe presentar una resistencia mayor que 20 Ω. Utilizando los datos de la Tabla 19.1, calcule la máxima longitud del cable.

19.4 Demuestre que las dos expresiones de la ley de Ohm de las Ecuaciones 19.1 y 19.5 son equivalentes.

19.5 (a) Utilizando los datos de la tabla 19.1, calcule la resistencia de un cable de aluminio de 5 mm de diámetro y 5 m de longitud. (b) ¿Qué intensidad de corriente circula si la caída de potencial entre los extremos es 0,04 V? (c) ¿Cuánto vale la densidad de corriente? (d) ¿Cuál es la magnitud del campo eléctrico entre los extremos del cable?

19.6 ¿Qué diferencia existe entre conducción iónica y conducción electrónica?

19.7 ¿Cuál es la diferencia entre la estructura electrónica de un átomo aislado y la correspondiente al material sólido?

19.8 En términos de la estructura de bandas de energía electrónicas, analice las razones de las diferencias en la conductividad eléctrica de metales, semiconductores y aisladores.

19.9 Si un material metálico es enfriado a una temperatura inferior a su temperatura de fusión a una velocidad de enfriamiento muy rápida, se formará un material sólido no cristalino (es decir, vidrio metálico). La conductividad eléctrica del metal no cristalino, ¿será mayor o menor que la del material cristalino? ¿Por qué?

19.10 Explique brevemente qué se entiende por velocidad de arrastre y movilidad de un electrón libre.

19.11 (a) Calcule la velocidad de arrastre de los electrones en el silicio a temperatura ambiente cuando la magnitud del campo eléctrico es 500 V/m. (b) En estas circunstancias, ¿cuánto tiempo invierte un electrón en recorrer una distancia de 25,4 mm?

19.12 Un semiconductor de tipo *n* tiene una concentración de electrones de 5×10^{17} m^{-3}. Si la velocidad de arrastre de los electrones es 350 m/s en un campo eléctrico de 1000 V/m, calcule la conductividad de este material.

19.13 A temperatura ambiente la conductividad eléctrica y la movilidad electrónica para el aluminio son $3,8 \times 10^7$ $(\Omega\text{-m})^{-1}$ y 0,0012 m^2/V-s, respectivamente. (a) Calcule el número de electrones libres por metro cúbico de aluminio a temperatura ambiente. (b) ¿Cuál es el número de electrones libres por átomo de aluminio? Suponga una densidad de 2,7 g/cm^3.

19.14 (a) Calcule el número de electrones libres por metro cúbico para la plata suponiendo que existen 1,3 electrones libres por átomo de plata. La conductividad eléctrica y la densidad de la plata son $6,8 \times 10^7$ $(\Omega\text{-m})^{-1}$ y 10,5 g/cm^3, respectivamente. (b) Calcule ahora la movilidad electrónica de la plata.

19.15 A partir de la Figura 19.9, estime el valor de A en la Ecuación 19.11 para el cinc como impureza en las aleaciones cobre-cinc.

19.16 (a) Utilizando los datos de la Figura 19.8 determine los valores de ρ_0 y a de la Ecuación 19.10 para el cobre puro. Considere que la temperatura viene dada en grados centígrados. (b) Determine el valor de A en la Ecuación 19.11 para el níquel como impureza en el cobre usando los resultados de la Figura 19.8. (c) Utilizando los resultados de las partes a y b, estime la resistividad eléctrica del cobre que contiene 2,50 %at de Ni a 120 °C.

19.17 Se sabe que una aleación de 90% en peso Cu - 10% en peso Ni tiene una resistencia eléctrica de $1,90 \times 10^{-7}$ Ω-m a temperatura ambiente (25°C). Calcule la composición de una aleación de cobre níquel que tiene una resistividad a temperatura ambiente de $1,35 \times 10^{-7}$ Ω-m. La resistividad a temperatura ambiente del cobre puro puede calcularse a partir de la Tabla 19.1; suponga que el cobre y el níquel forman una solución sólida.

19.18 Usando la información contenida en las Figuras 19.8 y 19.9, determine la conductividad eléctrica de una aleación 85% en peso Cu y 15% en peso Zn a –100°C.

19.19 ¿Es posible alear el cobre con zinc para alcanzar una resistencia mínima a la tracción de 300 MPa y mantener todavía una conductividad eléctrica de $1,8 \times 10^7$ $(\Omega\text{-m})^{-1}$? Justifique su respuesta. Si su respuesta es positiva, calcule la concentración de zinc que se necesitaría. Puede necesitar consultar la Figura 7.16a.

19.20 Determine la conductividad eléctrica de una aleación de Cu-Zn que tiene una dureza de 50 HRF. La Figura 7.16 puede ser útil.

19.21 El bronce de estaño tiene una composición, en peso, de 89% Cu y 11% Sn y contiene dos fases a temperatura ambiente: una fase α, que es cobre con una pequeña cantidad de estaño en solución sólida, y una fase ϵ, que consiste en aproximadamente 37 % en peso de Sn. Calcule la conductividad a temperatura ambiente de esta aleación conociendo los datos de la siguiente tabla:

Fase	*Resistividad eléctrica* (Ω-*m*)	*Densidad* (g/cm^3)
α	$1{,}88 \times 10^{-8}$	8,92
ϵ	$5{,}32 \times 10^{-7}$	8,43

19.22 Un hilo cilíndrico metálico de 3 mm de diámetro tiene que transportar una corriente de 12 A con una caída de voltaje inferior a 0,01 V por cada 305 mm de longitud. ¿Qué metales y aleaciones de los indicados en la Tabla 19.1 son posibles candidatos?

19.23 (a) Calcule el número de electrones libres y huecos en el germanio intrínseco a temperatura ambiente usando los datos de la Tabla 19.2. (b) Ahora determine el número de electrones libres por átomo para el germanio y para el silicio (Problema resuelto 19.1). (c) Explique la diferencia. Se necesitarán las densidades del Ge y Si, que son 5,32 y 2,33 g/cm^3, respectivamente.

19.24 En los semiconductores intrínsecos, tanto la concentración de electrones como la de huecos dependen de la temperatura según la relación:

$$n, p \propto \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \tag{19.38}$$

o bien, tomando logaritmos neperianos,

$$\ln n, \ln p \propto \exp -\frac{E_g}{2kT}$$

Por consiguiente, representando $\ln n$ (o bien, $\ln p$) en función de $1/T$ (K)$^{-1}$ se debe obtener una línea recta con una pendiente igual a $-E_g/2k$. Con esta información y consultando la Figura 19.16 determine el intervalo prohibido de energía para el silicio. Compare este valor con el que se da en la Tabla 19.2.

19.25 Defina los siguientes términos relacionados con los materiales semiconductores: intrínseco, extrínseco, compuesto, elemental. Ponga un ejemplo de cada uno.

19.26 ¿Es posible que los semiconductores compuestos presenten comportamiento intrínseco? Explique su respuesta.

19.27 Para cada uno de los siguientes pares de semiconductores diga cuál tiene un menor intervalo prohibido de energía y explique la razón: (a) C (diamante) y Ge, (b) AlP y InSb, (c) GaAs y ZnSe, (d) ZnSe y CdTe, y (e) CdS y NaCl.

19.28 (a) En sus propias palabras, explique cómo las impurezas donadoras en los semiconductores proporcionan electrones libres en un número superior a los generados por excitaciones entre las bandas de valencia y conducción. (b) También explique cómo las impurezas aceptoras dan origen a un número de huecos superior a los generados por excitaciones entre las bandas de valencia y conducción.

19.29 (a) Explique por qué no se generan huecos debido a la excitación de los electrones de los átomos de impurezas donadoras. (b) Explique por qué no se generan electrones libres por las excitaciones en que está involucrado un átomo de impureza aceptora.

19.30 Cada uno de los siguientes elementos, ¿actuarán como donadoras o como aceptores cuando sean añadidos a los materiales semiconductores indicados? Suponga que las impurezas son sustitucionales.

Impureza	*Semiconductor*
Al	Si
P	Ge
Cd	GaAs
S	AlP
Sb	ZnSe
In	CdTe

19.31 **(a)** ¿En qué posición se encuentra aproximadamente el nivel de energía de Fermi de un semiconductor intrínseco? **(b)** De forma aproximada, ¿a qué nivel se encuentra la energía de Fermi de un semiconductor de tipo *n*? **(c)** Dibuje un esquema de la energía de Fermi en función de la temperatura para un semiconductor de tipo *n* hasta la temperatura a la cual se convierte en intrínseco. Señale también en este diagrama las posiciones de las energías correspondientes al máximo de la banda de valencia y al mínimo de la banda de conducción.

19.32 **(a)** La conductividad eléctrica del silicio a temperatura ambiente de una muestra de silicio es 500 $(\Omega\text{-m})^{-1}$. La concentración de electrones se sabe que es igual a $2{,}0 \times 10^{22}$ m^{-3}. Utilizando los datos de las movilidades de los electrones y de los huecos para el silicio de la Tabla 19.2, calcule la concentración de huecos. **(b)** En base al resultado de la parte a, ¿es la muestra intrínseca, extrínseca de tipo *n*, o bien extrínseca de tipo *p*? ¿Por qué?

19.33 Utilizando los datos de la Tabla 19.2, calcule las concentraciones de electrones y huecos para el GaAs a temperatura ambiente.

19.34 El germanio con 5×10^{22} m^{-3} átomos de Sb es un semiconductor extrínseco a temperatura ambiente, y virtualmente todos los átomos de Sb se puede considerar que han sido ionizados (o sea, existe un transportador por cada átomo de Sb). **(a)** ¿Es el material de tipo *n* o de tipo *p*? **(b)** Calcule la conductividad eléctrica de este material suponiendo que las movilidades de los electrones y de los huecos son 0,1 y 0,05 m^2 /V-s, respectivamente.

19.35 Se han determinado las siguientes características para el antimoniuro de galio (GaSb) a temperatura ambiente, tanto para el semiconductor intrínseco como para el extrínseco de tipo *p*:

	$\sigma\,(\Omega\text{-}m)^{-1}$	$n\,(m^{-3})$	$n\,(m^{-3})$
Intrínseco	$8{,}9 \times 10^4$	$8{,}7 \times 10^{23}$	$8{,}7 \times 10^{23}$
Extrínseco (tipo *p*)	$2{,}3 \times 10^5$	$7{,}6 \times 10^{22}$	$1{,}0 \times 10^{25}$

Calcule las movilidades de electrones y huecos.

19.36 Compare la dependencia de la conductividad de los metales y de los semiconductores intrínsecos respecto de la temperatura. Explique brevemente la diferencia en el comportamiento.

19.37 Utilizando los datos de la Tabla 19.2, estime la conductividad eléctrica del GaAs a 150°C (423 K).

19.38 Explique brevemente la presencia del factor 2 en el denominador del segundo término del segundo miembro de la Ecuación 19.19.

19.39 Utilizando los datos de la Tabla 19.2 estime la temperatura a la cual la conductividad eléctrica intrínseca del InSb es 4×10^3 $(\Omega\text{-m})^{-1}$.

19.40 Las conductividades eléctricas intrínsecas de un semiconductor a 20 y 200°C son 3×10^{-4} y 160 $(\Omega\text{-m})^{-1}$, respectivamente. Determine aproximadamente el intervalo prohibido de energía para este material.

UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
BIBLIOTECA CENTRAL

19.41 A continuación se indican las conductividades eléctricas de un semiconductor a las tres temperaturas:

$T(K)$	$\sigma(\Omega\text{-}m)^{-1}$
350	17,2
400	81,4
500	717

(a) Determine el intervalo prohibido de energía (en eV) para este material.
(b) Estime la conductividad eléctrica a 300 K (27°C).

19.42 La pendiente de las porciones extrínsecas de las conductividades eléctricas de las curvas de la Figura 19.16 está relacionada con las posiciones de los niveles aceptores en el intervalo prohibido de energía (Figura 19.14). Escriba una expresión para la dependencia de p respecto de la posición de este nivel.

19.43 Describa brevemente los movimientos de electrones y huecos en una unión n-p para las polaridades directa e inversa; explique cómo se produce la rectificación.

19.44 ¿Cómo se disipa la energía en la reacción descrita en la Ecuación 19.24?

19.45 ¿Qué dos funciones desempeña un transistor en un circuito electrónico?

19.46 ¿Esperaría que un aumento de temperatura influyera en la operación de las uniones rectificadoras n-p y de los transistores?

19.47 Cite las diferencias de operación y de aplicaciones entre los transistores de unión y los de efecto de campo.

19.48 A temperaturas entre 540°C y 727°C, la energía de activación y el término pre-exponencial del coeficiente de difusión del Na^+ en el NaCl son 173 000 J/mol y $4{,}0 \times 10^{-4}$ m^2/s, respectivamente. Calcule la movilidad para el ion de Na^+ a 600°C.

19.49 Un condensador de placas paralelas con dimensiones 38,1 mm por 63,5 mm tiene una ϵ_r de 2,2 y una separación entre placas de 2 mm. Si se utiliza otro material con una constante dieléctrica de 3,7 y la capacidad no debe cambiar, ¿cuál debe ser la nueva separación entre las placas?

19.50 Un condensador de placas paralelas con dimensiones 38,1 por 63,5 mm y una separación entre placas de 1,3 mm debe tener una capacidad mínima de 70 pF cuando se aplica un potencial alterno de 1000 V a una frecuencia de 1 MHz. ¿Cuál de los materiales citados en la Tabla 19.4 son posibles candidatos? ¿Por qué?

19.51 Considere un condensador de placas paralelas con un área de 3225 mm^2 y una separación entre placas de 1,0 mm y con un material entre las placas que tiene una constante dieléctrica de 3,5. **(a)** ¿Cuál es la capacidad de este condensador? **(b)** Calcule el campo eléctrico que debe ser aplicado para que se almacene una carga de 2×10^{-8} C en cada placa.

19.52 Con sus propias palabras, explique el mecanismo por el cual se puede aumentar la capacidad de almacenar carga mediante la inserción de un material dieléctrico entre las placas del condensador.

19.53 Para el CaO, los radios iónicos del Ca^{2+} y O^{2-} son 0,100 y 0,140 nm, respectivamente. Si un campo eléctrico externamente aplicado produce una dilatación de la red del 5%, calcule el momento dipolar de cada par Ca^{2+} –O^{2-}. Suponga que este material está completamente no polarizado en ausencia de un campo eléctrico.

19.54 La polarización P de un material dieléctrico entre las placas de un condensador tiene que ser igual a $4{,}0 \times 10^{-6}$ C/m^2. **(a)** ¿Cuánto debe valer la constante dieléctrica si se aplica un campo eléctrico de 10^5 V/m? **(b)** ¿Cuánto vale el desplazamiento dieléctrico D?

19.55 Tiene que almacenarse una carga de $2,0 \times 10^{-10}$ C sobre cada placa de un condensador de placas paralelas de área igual a 650 mm^2 y de separación igual a 4,0 mm.

(a) ¿Qué voltaje se requiere si entre las placas se coloca un material con una constante dieléctrica de 3,5?
(b) ¿Qué voltaje se requeriría si se utilizara el vacío?
(c) ¿Cuánto valen las capacidades para las partes a y b?
(d) Calcule el desplazamiento dieléctrico para la parte a.
(e) Calcule la polarización para la parte a.

19.56 (a) Para cada uno de los tres tipos de polarización, describa brevemente el mecanismo por el cual se inducen dipolos y son orientados por la acción de un campo eléctrico aplicado. (b) Para el argón gas, el LiF sólido, el H_2O líquido y el Si sólido, ¿qué tipo de polarización es posible? ¿Por qué?

19.57 La constante dieléctrica de un vidrio de sosa y cal medida a frecuencias muy altas (del orden de 10^{15} Hz) es aproximadamente igual a 2,3. ¿Qué fracción de la constante dieléctrica a frecuencias relativamente bajas (1 MHz) es atribuible a la polarización iónica? Desprecie cualquier contribución proveniente de la orientación.

19.58 Calcule la magnitud del momento dipolar asociado con cada celdilla unidad del $BaTiO_3$, tal como se ilustra en la Figura 19.33.

19.59 Explique brevemente por qué cesa el comportamiento ferroeléctrico del $BaTiO_3$ por encima de la temperatura de Curie.

19.60 ¿Esperaría que las dimensiones físicas de un material piezoeléctrico tal como el $BaTiO_3$ cambiaran cuando es sometido a un campo eléctrico? ¿Por qué?

20

PROPIEDADES TÉRMICAS

Esta fotografía muestra un cubo a muy alta temperatura de un material aislante de fibras de sílice, el cual, solamente segundos después de haber sido retirado de un horno caliente, puede ser manipulado por sus bordes con las manos desnudas. Inicialmente, la transferencia de calor desde la superficie es relativamente rápida; sin embargo, la conductividad térmica de este material es tan pequeña que la conducción de calor desde el interior [temperatura máxima de aproximadamente 1250 °C] es extremadamente baja.

Este material fue desarrollado especialmente para las baldosas que cubren los transbordadores espaciales a los cuales protege y aísla durante la reentrada en la atmósfera. Otros hechos atractivos de este *aislante superficial reutilizable de alta temperatura (HRSI)* incluye una baja densidad y un bajo coeficiente de dilatación térmica. (Fotografía cortesía de Lockheed Missiles & Space Company, Inc.)

20.1 INTRODUCCIÓN

Por "propiedad térmica" se entiende la respuesta de un material al ser calentado. A medida que un sólido absorbe energía en forma de calor, su temperatura y sus dimensiones aumentan. La energía puede transportarse a las regiones más frías de la muestra si existe un gradiente de temperatura y, finalmente, la muestra puede fundirse. La capacidad calorífica, la dilatación térmica y la conductividad térmica son propiedades muy importantes en la utilización práctica de los sólidos.

20.2 CAPACIDAD CALORÍFICA

Cuando se calienta un material sólido, éste experimenta un aumento de temperatura, indicando con ello que absorbe energía. La **capacidad calorífica** es una propiedad que indica la capacidad de un material de absorber calor de su entorno; representa la cantidad de energía necesaria para aumentar la temperatura en una unidad. En términos matemáticos, la capacidad calorífica C puede expresarse como:

$$C = \frac{dQ}{dT} \tag{20.1}$$

donde dQ es la energía necesaria para producir un cambio dT en la temperatura. Normalmente, la capacidad calorífica se expresa por mol de material (por ejemplo, J/mol-K, cal/mol-K). A veces se utiliza el **calor específico** (a menudo representado por c); éste representa la capacidad calorífica por unidad de masa y tiene varias unidades (J/kg- K, cal/g-K).

Existen dos métodos para medir esta propiedad, según cuáles sean las condiciones del medio en que se realiza la transferencia de calor. Uno es medir la capacidad calorífica mientras se mantiene la muestra a volumen constante, en este caso se representa por C_v ; el otro es bajo presión constante y se representa por C_p. La magnitud de C_p es siempre mayor que C_v; sin embargo, esta diferencia es muy pequeña para la mayoría de los materiales sólidos a temperatura ambiente e inferiores.

20.2.1 Capacidad calorífica vibracional

En la mayoría de los sólidos el modo principal con que se absorbe la energía térmica es mediante el aumento en la energía vibracional de los átomos. Los átomos en los sólidos están vibrando constantemente a frecuencias muy altas y con amplitudes relativamente pequeñas. Las vibraciones no son independientes unas de otras, sino que las vibraciones de átomos adyacentes están acopladas en virtud del enlace químico. Estas vibraciones están coordinadas de tal manera que se producen ondas viajeras, un fenómeno representado en la Figura 20.1. Se puede imaginar que estas ondas son como ondas elásticas o simplemente como ondas de sonido que se propagan a través del cristal a la velocidad del sonido. La energía térmica vibracional de un material consiste en una serie de estas ondas elásticas, que tienen un intervalo de distribuciones y frecuencias. Solamente ciertos valores de energía están permitidos (se dice que la energía está cuantizada) y un cuanto de energía vibracional se denomina **fonón**. (Un fonón es análogo al cuanto de

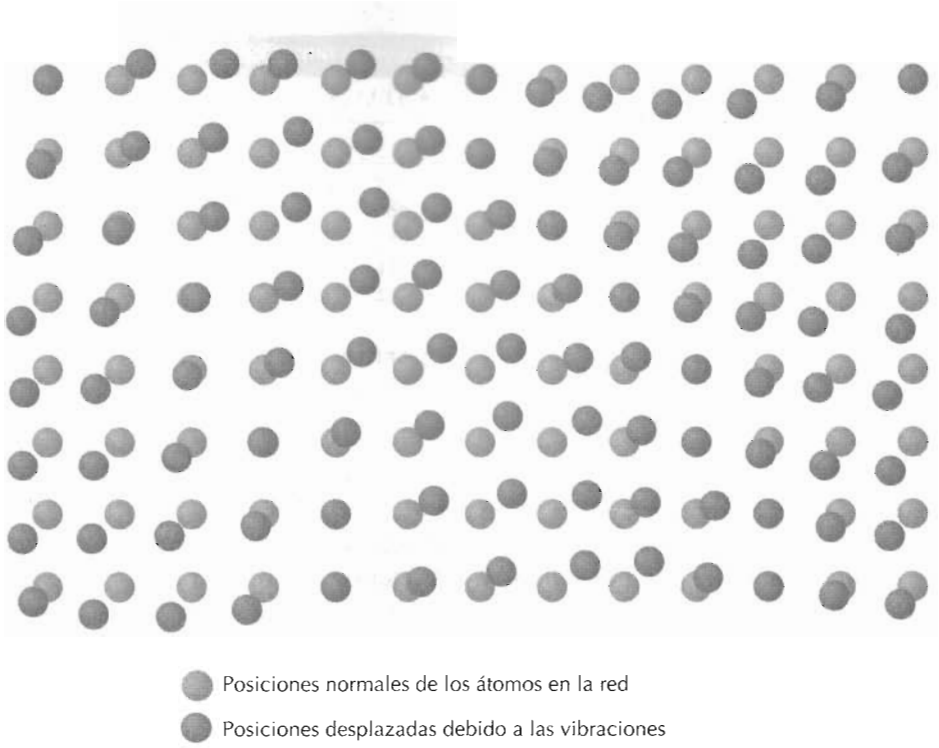


Figura 20.1 Representación esquemática de la generación de ondas de la red en un cristal por medio de vibraciones atómicas. (Adaptado de "The Thermal Properties of Materials" de J. Ziman, Copyright © 1967 de Scientific American, Inc. Todos los derechos reservados.)

radiación electromagnética, el **fotón**). Ocasionalmente, las propias ondas vibracionales también se denominan fonones.

La dispersión térmica de electrones libres durante la conducción electrónica (Sección 19.7) se deben a estas ondas vibracionales, y estas ondas elásticas también participan en el transporte de energía durante la conducción térmica (véase la Sección 20.4).

20.2.2 Dependencia de la capacidad calorífica respecto de la temperatura

La variación con la temperatura de la contribución vibracional al calor específico a volumen constante para muchos sólidos cristalinos simples se muestra en la Figura 20.2. La C_v es cero a 0 K, pero aumenta rápidamente con la temperatura. A bajas temperaturas la relación entre C_p y la temperatura absoluta T es:

$$C_v = AT^3 \tag{20.2}$$

donde A es una constante independiente de la temperatura. Por encima de la denominada *temperatura de Debye* θ_D, C_v se estabiliza haciéndose prácticamente independiente de la temperatura y alcanza un valor igual a aproximadamente $3R$, siendo R la constante de los gases. Por consiguiente, aún cuando la energía total del material aumenta con la temperatura, la cantidad

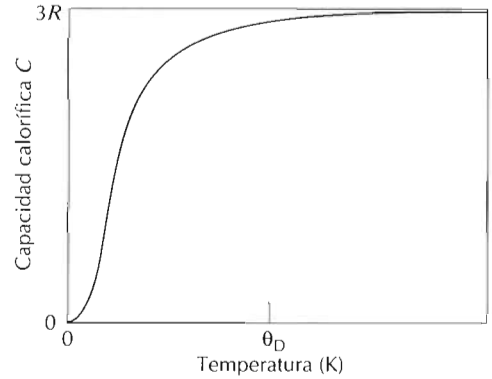


Figura 20.2 Dependencia de la capacidad calorífica a volumen constante respecto de la temperatura; θ_D es la temperatura de Debye.

necesaria para aumentar la temperatura en un grado permanece constante. Para muchos materiales sólidos θ_D es inferior a la temperatura ambiente, siendo 25 J/mol-K (6 cal/mol-K) una aproximación razonable para C_v a temperatura ambiente. En la Tabla 20.1 se dan los calores específicos experimentales para diversos materiales.

20.2.3 Otras contribuciones a la capacidad calorífica

También existen otros mecanismos de absorción de energía que pueden contribuir a la capacidad calorífica de un sólido. En muchos casos, sin embargo, esta contribución es mínima comparada con la contribución vibracional. Existe una contribución electrónica puesto que los electrones absorben energía aumentando su energía cinética. Sin embargo, esto sólo es posible en el caso de electrones libres, es decir: aquellos que han sido excitados desde los estados ocupados a los estados vacíos por encima del nivel de Fermi (Sección 19.6). En los metales, solamente los electrones en estados muy cercanos a la energía de Fermi pueden sufrir estas transiciones, y esto representa únicamente una fracción muy pequeña del número total. Una fracción aún menor de electrones experimentan excitaciones en los materiales aisladores o semiconductores. Por tanto, esta contribución electrónica es generalmente insignificante, excepto a temperaturas cercanas a 0 K.

Además, en algunos materiales ocurren otros procesos de absorción de energía a temperaturas específicas, por ejemplo, la aleatorización de los espines en un material ferromagnético a medida que es calentado hasta su temperatura de Curie.

20.3 DILATACIÓN TÉRMICA

La mayoría de los materiales sólidos se expanden cuando son calentados y se contraen cuando son enfriados. El cambio de longitud con la temperatura para un material sólido puede expresarse de la manera siguiente:

$$\frac{l_f - l_0}{l_0} = \alpha_l (T_f - T_0) \tag{20.3a}$$

Tabla 20.1 Propiedades térmicas de varios materiales.

Material	c_p *(J/kg-K)*[a]	α_l $[(°C)^{-1} \times 10^{-6}]$[b]	*k (W/m-K)*[c]	L $[\Omega\text{-}W/(K)^2 \times 10^{-8}]$
Metales				
Aluminio	900	23,6	247	2,24
Cobre	386	16,5	398	2,27
Oro	130	13,8	315	2,52
Hierro	448	11,8	80,4	2,66
Níquel	443	13,3	89,9	2,10
Plata	235	19,0	428	2,32
Tungsteno	142	4,5	178	3,21
Acero 1025	486	12,5	51,9	–
Acero inoxidable 316	502	16,0	16,3[d]	–
Latón (70Cu-30Zn)	375	20,0	120	–
Cerámicas				
Alúmina(Al_2O_3)	775	8,8	30,1	–
Óxido de berilio (BeO)	1050[d]	9,0[d]	220[e]	–
Magnesia(MgO)	940	13,5[d]	37,7[e]	–
Espinela($MgAl_2O_4$)	790	7,6[d]	15,0[e]	–
Sílice vítrea (SiO_2)	740	0,5[d]	2,0[e]	–
Vidrio de sosa y cal	840	9,0[d]	1,7[e]	–
Polímeros				
Polietileno	2100	60–220	0,38	–
Polipropileno	1880	80–100	0,12	–
Poliestireno	1360	50–85	0,13	–
Politetrafluoretileno (Teflon)	1050	135–150	0,25	–
Fenol-formaldehído (Baquelita)	1650	68	0,15	–
Nilón 66	1670	80–90	0,24	–
Poliisopreno	–	220	0,14	–

[a] Para convertir a cal/g-K, multiplíquese por $2,39 \times 10^{-4}$
[b] para convertir a (°F)–1, multiplíquese por 0,56.
[c] Para convertir a cal/s-cm-K, multiplíquese por $2,39 \times 10^{-4}$
[d] Valor medido a 100 °C
[e] Valor medio tomado sobre el intervalo de temperatura 0-1000 °C.

o bien,

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha_l \Delta T \qquad (20.3b)$$

donde l_0 y l_f representan, respectivamente, las longitudes iniciales y finales al cambiar la temperatura desde T_0 a T_f. El parámetro α_l se denomina **coeficiente lineal de dilatación térmica**; es una propiedad que indica el grado de dilatación de un material cuando es calentado y tiene unidades del recíproco de la temperatura $[(°C)^{-1}]$. Desde luego, el calentamiento o el enfriamiento afecta a todas las dimensiones del cuerpo lo cual produce un cambio de volumen. Los cambios de volumen con la temperatura pueden calcularse a partir de:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_v \Delta T \tag{20.4}$$

donde ΔV y V_0 son el cambio de volumen y el volumen inicial, respectivamente, y α_v simboliza el coeficiente de volumen de la dilatación térmica. En muchos materiales, el valor de α_v es anisotrópico; es decir, depende de la dirección cristalográfica a lo largo de la cual es medido. Para muchos materiales en que la dilatación térmica es isotrópica, α_v es aproximadamente igual a $3\alpha_l$.

Desde el punto de vista atómico, la dilatación térmica se refleja en un aumento en la distancia media de separación entre los átomos. Este fenómeno se entiende mejor consultando la curva de energía potencial frente a la separación interatómica para un material sólido, que fue introducida previamente (Figura 2.8b) y que reproduce en la Figura 20.3*a*. La curva tiene forma de un pozo de energía potencial, y la distancia interatómica de equilibrio a 0 K, r_0, corresponde al mínimo del pozo. Calentando sucesivamente a temperaturas más altas (T_1, T_2, T_3, etc.) aumenta la energía vibracional desde E_1 hasta E_2 y E_3, y así sucesivamente. La amplitud media de la energía vibracional de un átomo corresponde a la anchura del pozo a cada temperatura y el espaciado interatómico se representa por la posición media, la cual aumenta con la temperatura desde r_0 a r_1 y r_2, y así sucesivamente.

La dilatación térmica se debe realmente a la asimetría de la curva de este pozo de energía potencial, más que al aumento de las amplitudes de vibración con la temperatura. Si la curva de energía potencial fuera simétrica (Figura 20.3*b*), no existiría un cambio neto en la separación interatómica y, en consecuencia, no existiría dilatación térmica.

Para cada clase de materiales (metales, cerámicas y polímeros), cuanto mayor es la energía del enlace interatómico, más profundo y estrecho es el pozo de energía potencial. Por consiguiente, el aumento en la separación interatómica debido a un determinado aumento de temperatura será menor y tendrá un valor de α_l menor. La Tabla 20.1 indica los coeficientes lineales de dilatación térmica de varios materiales. Con respecto a la dependencia de

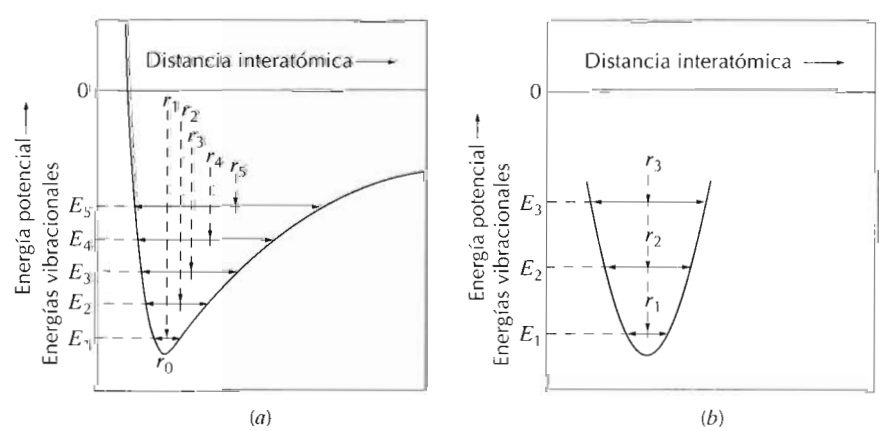


Figura 20.3 (*a*) Gráfico de la energía potencial frente a la distancia interatómica, mostrando el aumento en la separación interatómica al aumentar la temperatura. Al calentar, la separación interatómica aumenta desde r_0 a r_1 y de aquí a r_2 y así sucesivamente. (b) Para una curva simétrica energía potencial-separación interatómica, no hay aumento en la separación interatómica al aumentar la temperatura (es decir, $r_1 = r_2 = r_3$). (Adaptado de R. M. Rose, L. A. Shepard y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol 4, Electronic Properties. Copyright © 1966 de John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.)

la temperatura, la magnitud del coeficiente de dilatación aumenta al aumentar la temperatura, y este aumento es especialmente notable alrededor de 0 K. Los valores dados en la Tabla 20.1 se refieren a temperatura ambiente a menos que se indique lo contrario.

20.3.1 Metales

Tal como se establece en la Tabla 20.1, los coeficientes lineales de dilatación térmica de los metales más comunes están entre 5×10^{-6} y 25×10^{-6} $(°C)^{-1}$. En algunas aplicaciones es necesario un alto grado de estabilidad dimensional con respecto a las fluctuaciones de temperatura. Esto ha dado lugar al desarrollo de una familia de aleaciones hierro-níquel y hierro-cobalto que tienen valores de α_l del orden de 1×10^{-6} $(°C)^{-1}$. Una de estas aleaciones ha sido desarrollada de manera que tuviera el mismo coeficiente de dilatación que el vidrio Pyrex; de esta manera se evitan las tensiones térmicas y la rotura en la unión cuando está unida con Pyrex y es sometida a variaciones de temperatura.

20.3.2 Cerámicas

En muchos materiales cerámicos los enlaces son relativamente fuertes, como se refleja en los coeficientes de dilatación relativamente bajos; los valores se encuentran típicamente en el intervalo entre $0{,}5 \times 10^{-6}$ y 15×10^{-6} $(°C)^{-1}$. En el caso de cerámicas no cristalinas y también aquellas con estructura cristalina cúbica, α_l es isotrópico. En caso contrario, es anisotrópico; e incluso algunas cerámicas pueden contraerse en una determinada dirección al ser calentadas mientras ocurre lo contrario en otras direcciones. En los vidrios inorgánicos el coeficiente de dilatación depende de la composición. La sílice vítrea (vidrio de SiO_2 de alta pureza) tiene un coeficiente de dilatación pequeño, $0{,}5 \times 10^{-6}$ $(°C)^{-1}$. Esto se explica debido a una densidad de empaquetamiento pequeña de manera que el cambio en la distancia interatómica produce un pequeño cambio dimensional macroscópico. Añadiendo impurezas a la sílice vítrea se aumenta el coeficiente de dilatación.

Los materiales cerámicos sometidos a cambios de temperatura deben tener coeficientes de dilatación térmica relativamente bajos y, además, deben ser isotrópicos. En caso contrario, estos materiales frágiles pueden experimentar fractura como consecuencia de los cambios dimensionales no uniformes, lo cual se denomina **choque térmico**, tal como se trata más adelante en este capítulo.

20.3.3 Polímeros

Algunos materiales polímeros experimentan dilataciones térmicas muy elevadas al ser calentados tal como es de esperar por los altos coeficientes de dilatación que van desde aproximadamente 50×10^{-6} hasta 300×10^{-6} $(°C)^{-1}$. Los valores más altos de α_l se encuentran en los polímeros lineales y ramificados debido a que los enlaces intermoleculares son débiles y el entrecruzado es mínimo. Al aumentar el entrecruzamiento, la magnitud del coeficiente de dilatación disminuye; los coeficientes menores se encuentran en los polímeros termoestables tales como la baquelita, en donde el enlace es casi completamente covalente.

20.4 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

La conducción térmica es el fenómeno por el cual el calor es transportado desde las regiones de alta temperatura a las regiones de baja temperatura de una sustancia. La propiedad que caracteriza la capacidad de un material para transferir calor es la **conductividad térmica**. Se define mejor por medio de la expresión

$$q = -k\frac{dT}{dx} \tag{20.5}$$

donde q representa el *flujo de calor*, o sea, calor que atraviesa la unidad de área (perpendicular a la dirección del flujo de calor) por unidad de tiempo, k es la conductividad térmica y dT/dx es el *gradiente de temperatura* a través del medio conductor.

Las unidades de q y k son W/m^2 y W/m-K, respectivamente. La ecuación 20.5 es válida sólo en el caso del flujo de calor estacionario, o sea, para situaciones en las cuales el flujo de calor no cambia con el tiempo. Además, el signo menos en la expresión indica que la dirección del flujo de calor es desde caliente a frío, o sea, en sentido contrario al gradiente de temperatura.

La ecuación 20.5 es formalmente similar a la primera ley de Fick para el caso de la difusión atómica. Para estas expresiones, k es análoga al coeficiente de difusión D, y el gradiente de temperatura desempeña el papel del gradiente de concentración, dC/dx.

20.4.1 Mecanismos de conducción de calor

El calor en los materiales sólidos es transportado por vibraciones de la red (fonones) y por electrones libres. Cada uno de estos mecanismos está asociado a una conductividad térmica, y la conductividad total es la suma de estas dos contribuciones, o sea,

$$k = k_l + k_e \tag{20.6}$$

donde k_l y k_e representan las conductividades térmicas vibracionales y electrónicas, respectivamente; normalmente predomina uno u otro mecanismo. La energía térmica asociada con los fonones o vibraciones de la red es transportada en la dirección de su movimiento. La contribución k_l resulta de un movimiento neto de fonones desde las regiones de temperaturas altas a las regiones de temperaturas bajas de un cuerpo en el cual existe un gradiente de temperatura.

Los electrones libres o de conducción participan en la conducción térmica electrónica. Los electrones libres en una región caliente de la probeta ganan energía cinética. Entonces migran a las regiones más frías en donde parte de esta energía cinética es transferida a los propios átomos (como energía vibracional) como consecuencia de las colisiones con fonones u otras imperfecciones en el cristal. La contribución relativa de k_e a la conductividad térmica total aumenta con el aumento en la concentración de electrones libres, puesto que más electrones están disponibles para participar en este proceso de transferencia.

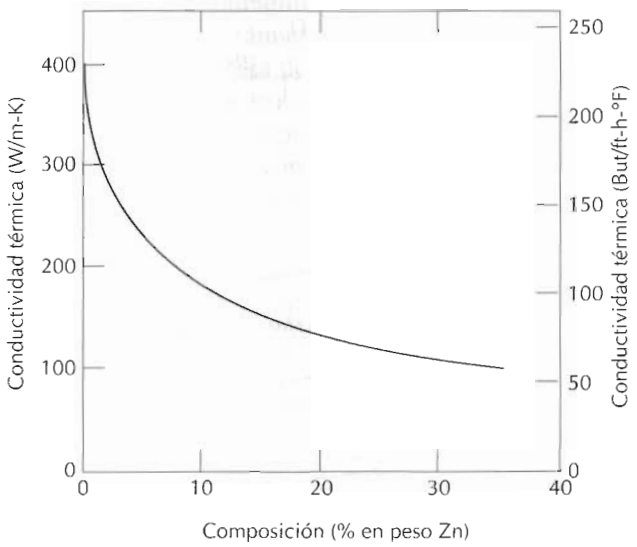


Figura 20.4 Conductividad térmica fren-te a la composición para aleaciones de cobre-zinc. (Adaptado de *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9ª edición, H. Baker editor general, American Society for Metals, 1979, p. 315.)

20.4.2 Metales

En metales de alta pureza, el mecanismo de transporte de calor por electrones es mucho más eficiente que la contribución de los fonones debido a que los electrones no son tan fácilmente dispersados como los fonones y tienen velocidades más altas. Además, los metales son muy buenos conductores del calor debido a que existe un número muy elevado de electrones libres que participan en la conducción térmica. En la tabla 20.1 se dan las conductividades térmicas de varios de los metales más comunes; los valores generalmente están comprendidos entre 20 y 400 W/m-K.

Puesto que los electrones libres son responsables de la conducción eléctrica y térmica en los metales puros, los tratamientos teóricos sugieren que las dos conductividades deben estar relacionadas mediante la *ley de Wiedemann-Franz*:

$$L = \frac{k}{\sigma T} \tag{20.7}$$

donde σ es la conductividad eléctrica, T es la temperatura absoluta y L es una constante. El valor teórico de L, $2{,}44 \times 10^{-8}\ \Omega\text{-W/(K)}^2$, debe ser independiente de la temperatura y el mismo para todos los metales si el calor es transportado completamente por electrones libres. En la Tabla 20.1 se incluyen los valores experimentales de L para estos varios metales; nótese que el acuerdo entre éstos y el valor teórico es muy razonable (dentro de un factor 2).

Aleando los metales con impurezas se produce una reducción en la conductividad térmica, por la misma razón que disminuye también la conductividad eléctrica (Sección 19.8); así, los átomos de impurezas, especialmente si están en disolución sólida, actúan como centros de dispersión, disminuyendo la eficiencia del movimiento de los electrones. Una gráfica de la conductividad térmica frente a la composición para aleaciones cobre-zinc (Figura 20.4) muestra este efecto. También el acero inoxidable, el cual está fuertemente aleado, presenta una relativa resistencia al transporte de calor.

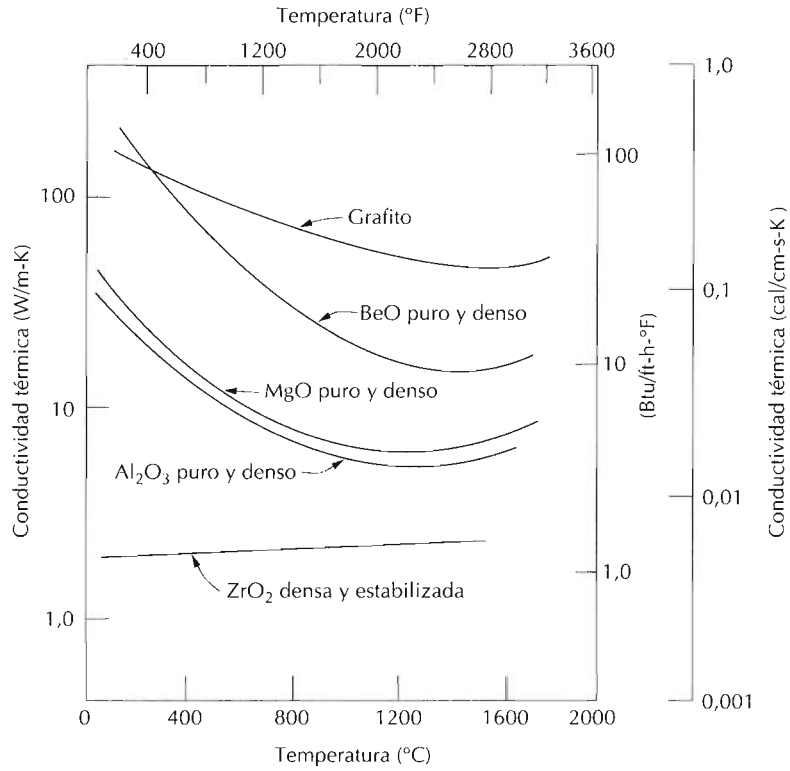


Figura 20.5 Dependencia de la conductividad térmica respecto de la temperatura para varios materiales cerámicos. (W. D. Kingery, H. K. Bowen, y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 de John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

20.4.3 Cerámicas

Los materiales no metálicos son aislantes térmicos por cuanto no contienen electrones libres. Por consiguiente, los fonones son responsables primarios de la conducción térmica; k_e es mucho menor que k_l. De nuevo, los fonones no son tan efectivos como los electrones libres en el transporte de energía calorífica como resultado de la dispersión muy eficiente por imperfecciones de la red.

En la Tabla 20.1 se dan los valores de la conductividad térmica de varios materiales cerámicos; las conductividades térmicas a temperatura ambiente van desde 2 hasta 50 W/m-K. El vidrio y otras cerámicas amorfas tienen conductividades menores que las de las cerámicas cristalinas, puesto que la dispersión de fonones es mucho más efectiva cuando la estructura atómica es altamente desordenada e irregular.

La dispersión de las vibraciones de la red se hace más pronunciada al aumentar la temperatura, por lo menos a temperaturas relativamente bajas (Figura 20.5). Tal como se indica en la Figura 20.5, la conductividad empieza a aumentar a temperaturas más altas, lo cual se debe a la transferencia de calor por radiación; cantidades significativas de radiación infrarroja pueden ser transportadas a través de un material cerámico transparente. La eficiencia de este proceso aumenta con la temperatura.

La porosidad de los materiales cerámicos puede tener una drástica influencia sobre la conductividad térmica; el aumento en la fracción de volu-

men de poros conduce generalmente a una reducción de la conductividad térmica. De hecho, muchas cerámicas que se utilizan como aislantes térmicos son porosas. La transferencia de calor a través de los poros es normalmente lenta e ineficiente. Los poros internos normalmente contienen aire, el cual tiene una conductividad térmica extremadamente baja, aproximadamente 0,02 W/m-K. Además, la convección gaseosa dentro de los poros es también comparativamente ineficiente.

20.4.4 Polímeros

Tal como se indicó en la Tabla 20.1, las conductividades térmicas de la mayoría de los polímeros son del orden de 0,3 W/m-K. En estos materiales la transferencia de calor se realiza por la vibración, traslación y rotación de moléculas. La magnitud de las conductividades térmicas depende del grado de cristalinidad; un polímero con un alto grado de cristalinidad y una estructura ordenada tendrá una conductividad mayor que el material amorfo equivalente. Esto se debe a la vibración coordinada más efectiva de las cadenas de moléculas en el estado cristalino.

Los polímeros son a menudo utilizados como aislantes térmicos debido a que sus conductividades térmicas son bajas. De la misma manera que las cerámicas, sus propiedades aislantes pueden ser mejoradas mediante la introducción de pequeños poros, los cuales ordinariamente se introducen mediante espumación durante la polimerización (Sección 16.16). La espuma de poliestireno (poliestireno expandido) se utiliza comúnmente para fabricar vasos y recipientes aislantes.

20.5 TENSIONES TÉRMICAS

Las **tensiones térmicas** son esfuerzos inducidos en un cuerpo como resultado de cambios en la temperatura. El conocimiento de los orígenes y naturaleza de las tensiones térmicas es importante debido a que estas tensiones conducen a la fractura, o bien a una deformación plástica no deseable.

20.5.1 Tensiones resultantes de la dilatación y contracción constreñidas

Consideremos primero un sólido homogéneo e isótropo en forma de barra que es calentado o bien enfriado uniformemente; o sea, no se imponen gradientes de temperatura. En el caso de dilatación o contracción libres, la barra estará libre de tensiones. Sin embargo, si el movimiento axial de la barra está restringido por extremos rígidos, se formarán tensiones térmicas. La magnitud de la tensión σ resultante debido a un cambio de temperatura desde T_0 a T_f es

$$\sigma = E\alpha_l(T_0 - T_f) = E\alpha_l\Delta T \tag{20.8}$$

donde E es el módulo de elasticidad y α_l es el coeficiente lineal de dilatación térmica. Al calentar ($T_f > T_0$), la tensión es de compresión ($\sigma < 0$), puesto que la dilatación ha estado constreñida. Desde luego, si la barra es enfriada ($T_f < T_0$), se producirá una tracción ($\sigma > 0$). También la tensión de la ecuación 20.8 es la misma que la que se requeriría para comprimir elásticamente (o alargar) la barra de nuevo a su longitud original después que se ha dilatado (o contraído) con un cambio de temperatura de $T_0 - T_f$.

PROBLEMA RESUELTO 20.1

Una barra de latón tiene que utilizarse en una aplicación que requiere que sus extremos se mantengan rígidos. Si la barra está libre de tensiones a temperatura ambiente (20°C), ¿cuál es la máxima temperatura a la cual la barra puede ser calentada sin exceder una tensión de compresión de 172 MPa? Suponga que el módulo de elasticidad es de 10^5 MPa para el latón.

SOLUCIÓN

Usamos la ecuación 20.8 para resolver este problema, donde la tensión de 172 MPa se toma como negativa. También la temperatura inicial T_0 es 20°C y la magnitud del coeficiente lineal de dilatación térmica de la Tabla 20.1 es 20×10^{-6} $(°C)^{-1}$. Por consiguiente, despejando la temperatura final T_f se obtiene

$$T_f = T_0 - \frac{\sigma}{E\alpha_l}$$

$$= 20°C - \frac{-172 \text{ MPa}}{(10^5 \text{ MPa}) \times [20 \times 10^{-6}(°C)^{-1}]}$$

$$= 20°C + 86°C = 106°C(223°F)$$

20.5.2 Tensiones resultantes de gradientes de temperatura

Cuando un cuerpo es calentado o enfriado, la distribución de temperatura dependerá de su tamaño y forma, de la conductividad térmica del material y de la velocidad del cambio de temperatura. Como resultado de los gradientes de temperatura en el interior del cuerpo, debidos frecuentemente a calentamientos o enfriamientos en los que la temperatura externa cambia más rapidamente que la interna, se producen tensiones térmicas; los cambios dimensionales diferenciales restringen la dilatación o contracción libres de elementos de volumen adyacentes dentro de la pieza. Por ejemplo, al calentar, el exterior de una pieza está más caliente y, por tanto, se dilatará más que las regiones del interior. Por consiguiente, se inducen esfuerzos superficiales de compresión, los cuales son equilibrados por esfuerzos de tracción internos. El sentido de los esfuerzos interior-exterior se invierte durante el enfriamiento rápido, de manera que la superficie es sometida a tracción.

20.5.3 Choque térmico de materiales frágiles

En los metales y polímeros dúctiles, las tensiones térmicas pueden aliviarse mediante deformación plástica. Sin embargo, la falta de ductilidad de muchas cerámicas aumenta la posibilidad de fractura frágil debido a estas tensiones. El enfriamiento rápido de un cuerpo frágil es más probable que inflija mayor choque térmico que en el caso de calentamiento, puesto que las tensiones superficiales inducidas son de tracción. La formación y propagación de grietas a partir de defectos superficiales son más probables cuando se impone una tracción (Sección 13.6).

La capacidad de un material de resistir este tipo de rotura se denomina resistencia al choque térmico. Para una pieza cerámica que es enfriada rápidamente, la *resistencia al choque térmico* depende no sólo de la magnitud del cambio de temperatura, sino también de las propiedades térmicas y mecáni-

cas del material. La resistencia al choque térmico es mayor para cerámicas que tienen altas resistencias a la fractura σ_f y altas conductividades térmicas, así como módulos de elasticidad relativamente bajos y bajos coeficientes de dilatación térmica. La resistencia de muchos materiales a este tipo de roturas puede expresarse mediante un parámetro de resistencia al choque térmico, *TSR*:

$$TSR \cong \frac{\sigma_f k}{E \alpha_l} \tag{20.9}$$

El choque térmico puede prevenirse alterando las condiciones externas de manera que las velocidades de enfriamiento o calentamiento sean reducidas para que los gradientes de temperatura a lo largo del cuerpo sean mínimos. La modificación de las características térmicas y/o mecánicas que aparecen en la Ecuación 20.9 puede también aumentar la resistencia al choque térmico de un material. De estos parámetros, el coeficiente de dilatación térmica es probablemente el que puede ser cambiado y controlado más fácilmente. Por ejemplo, los vidrios de sosa y cal, los cuales tienen un α_l aproximadamente igual a 9×10^{-6} $(°C)^{-1}$, son particularmente susceptibles al choque térmico, tal como puede atestiguar cualquier persona que los haya utilizado en un horno. Reduciendo los contenidos de CaO y Na_2O y añadiendo al mismo tiempo B_2O_3 en cantidades suficientes para formar vidrios de borosilicato (o sea, Pyrex) el coeficiente de dilatación se reduce a alrededor de 3×10^{-6} $(°C)^{-1}$; este material es muy adecuado para los ciclos de calentamiento y enfriamiento de los hornos de cocina. La introducción de poros grandes o bien una segunda fase dúctil puede aumentar las características de resistencia al choque térmico; ambos sirven para impedir la propagación de fisuras inducidas térmicamente.

A menudo es necesario eliminar las tensiones térmicas en los materiales cerámicos como una manera de aumentar su resistencia a la tracción y sus características ópticas. Esto puede realizarse mediante un tratamiento térmico de recocido, tal como fue discutido para los vidrios en la Sección 14.4.

RESUMEN

En este capítulo se trató la absorción de calor, la dilatación térmica y la conducción térmica, tres importantes fenómenos térmicos. La capacidad calorífica representa la cantidad de calor necesaria para producir un aumento unitario de temperatura a un mol de una sustancia; cuando se basa en la unidad de masa, se denomina calor específico. La mayor parte de la energía asimilada por muchos materiales sólidos está asociada con el aumento de la energía vibracional de los átomos; las contribuciones a la capacidad calorífica total por otros mecanismos de absorción de energía (por ejemplo, aumento en la energía cinética de los electrones libres) son normalmente insignificantes.

Para muchos materiales sólidos y a temperaturas en los alrededores de 0 K, la capacidad calorífica medida a volumen constante varía como el cubo de la temperatura absoluta; por encima de la temperatura de Debye, C_v es

independiente de la temperatura, alcanzando un valor aproximadamente igual a $3R$.

Los materiales sólidos se dilatan cuando son calentados y se contraen cuando son enfriados. El cambio relativo de longitud es proporcional a la temperatura, siendo la constante de proporcionalidad el coeficiente de dilatación. La dilatación térmica se refleja en un aumento en la separación interatómica, lo cual es una consecuencia de la naturaleza asimétrica de la curva de energía potencial en función de la separación interatómica. Cuanto mayor es la energía de enlace, menor es el coeficiente de dilatación térmica.

El transporte de energía térmica desde regiones de alta temperatura a regiones de baja temperatura se denomina conducción térmica. En el caso de transporte de calor en condiciones estacionarias, el flujo es proporcional al gradiente de temperatura a lo largo de la dirección del flujo; la constante de proporcionalidad es la conductividad térmica.

En los materiales sólidos, el calor es transportado por los electrones libres y las ondas de vibración de la red, o sea los fonones. Las altas conductividades térmicas de los metales relativamente puros se deben al gran número de electrones libres, y también a la eficiencia con que estos electrones transportan la energía térmica. Por el contrario, las cerámicas y los polímeros son malos conductores debido a que las concentraciones de electrones libres son bajas y predomina la conducción por fonones.

Las tensiones térmicas, las cuales se introducen en un cuerpo como consecuencia de cambios en la temperatura, pueden conducir a la fractura o bien a la deformación plástica no deseable. Las dos fuentes más importantes de tensiones térmicas son la dilatación térmica constreñida (o bien, la contracción), y los gradientes de temperatura establecidos durante el calentamiento y el enfriamiento.

El choque térmico es la fractura de un cuerpo que resulta de las tensiones térmicas inducidas por cambios rápidos en la temperatura. Debido a que los materiales cerámicos son frágiles, éstos son especialmente susceptibles a este tipo de fractura. La resistencia al choque térmico de muchos materiales es proporcional a la resistencia a la fractura y a la conductividad térmica e inversamente proporcional tanto al módulo de elasticidad como al coeficiente de dilatación térmica.

TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES

Calor específico
Capacidad calorífica
Coeficiente lineal de dilatación térmica
Conductividad térmica
Choque térmico
Fonón
Tensión térmica

BIBLIOGRAFÍA

KINGERY, W. D., *Property Measurements at Higt Temperatures*, John Wiley & Sons, New York, 1959.

KINGERY, W. D., H. K. BOWEN y D. R. UHLMANN, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1976. Capítulos 12 y 16.

ROSE, R. M., L. A. SHEPARD y J. WULFF, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. IV, *Electronic Properties*, John Wiley & Sons, New York, 1966. Capítulos 3 y 8.

ZIMAN, J., "The Thermal Properties of Materials," *Scientific American*, Vol. 217 No. 3, September 1967, pp. 180–188.

PROBLEMAS Y CUESTIONES

20.1 Calcule la energía necesaria para aumentar la temperatura de 2 kg de los siguientes materiales desde 20 a 100°C: aluminio, acero, vidrio de sosa y cal y polietileno.

20.2 ¿Cuál será el aumento de temperatura que se producirá en una masa de latón de 10 lb a 25°C si se suministra 65 Btu de calor?

20.3 **(a)** Determine las capacidades caloríficas a presión constante (temperatura ambiente) para los siguientes materiales: cobre, hierro, oro y níquel. **(b)** Compare los valores obtenidos. ¿Cómo puede explicar estos resultados?

20.4 En el caso del cobre la capacidad calorífica a volumen constante C_v a 20 K es 0,38 J/mol-K y la temperatura de Debye es 340 K. Estime el calor específico **(a)** a 40 K y **(b)** a 400 K.

20.5 La constante A en la ecuación 20.2 es $12\pi^4 R/5\theta_D^3$, donde R es la constante de los gases y θ_D es la temperatura de Debye (K). Calcule θ_D para el cobre, considerando que el calor específico es 4,60 J/kg-K a 15 K.

20.6 **(a)** Explique brevemente por qué, a temperaturas cercanas a 0 K, C_v aumenta al aumentar la temperatura. **(b)** Explique por qué C_v se hace independiente de la temperatura a temperaturas muy alejadas de 0 K.

20.7 Una tira bimetálica se construye con tiras de dos metales distintos que se unen a lo largo de sus longitudes. Explique por qué tal dispositivo puede utilizarse en un termostato para regular la temperatura.

20.8 **(a)** Explique por qué una tapadera circular de latón de un bote de vidrio que contiene mermelada se afloja cuando se calienta. **(b)** Suponga que la tapadera se fabrica de tungsteno en lugar de latón. ¿Cuál será el efecto de calentar el bote y la mermelada? ¿Por qué?

20.9 Un hilo de aluminio de 15 m de largo es enfriado desde 40 a –9°C. ¿Cuál será el cambio de longitud?

20.10 Una barra de metal de 0,4 m de largo se alarga 0,48 mm al ser calentada desde 20 a 100°C. Determine el valor del coeficiente de dilatación térmica de este material.

20.11 Raíles de tren fabricados con acero 1025 son instalados en la época del año en que la temperatura medio es de 4°C. Si en la unión de los raíles, cuya longitud estándar es de 11,9 m, se le deja un espacio de 5,4 mm, ¿cuál es la temperatura más alta que puede ser tolerada sin introducir tensiones térmicas?

20.12 Explique brevemente la dilatación térmica utilizando la curva de energía en función de la separación interatómica.

20.13 La diferencia entre calores específicos a presión y volumen constantes viene dada por la expresión

$$c_p - c_v = \frac{\alpha_v^2 v_0 T}{\beta} \tag{20.10}$$

donde α_v es el coeficiente de dilatación térmica de volumen, v_0 es el volumen específico (por unidad de masa, o sea, el recíproco de la densidad), β es la compresibilidad y T es la temperatura absoluta. Calcule los valores de c_v a temperatura ambiente (293 K) para el aluminio y el hierro utilizando la Tabla

20.1 suponiendo que $\alpha_v = 3\alpha_l$ y teniendo en cuenta que los valores de β para el Al y el Fe son $1{,}77 \times 10^{-11}$ y $2{,}65 \times 10^{-12}$ $(Pa)^{-1}$, respectivamente.

20.14 ¿Hasta qué temperatura tienen que ser calentados una barra de tungsteno de 15,025 mm de diámetro y una placa de acero 1025 con un agujero circular de 15,000 mm para que la barra se ajuste perfectamente en el hueco? Suponga que la temperatura inicial es 25°C.

20.15 Explique por qué en un día frío la manilla de la puerta de un coche se siente más fría al tacto que el volante de plástico, aún cuando ambos estén a la misma temperatura.

20.16 **(a)** Calcule el flujo de calor a través de una placa de acero de 7,5 mm de espesor si las temperaturas en las dos caras son 150 y 50°C; suponga flujo de calor en régimen estacionario; **(b)** ¿Cuánto calor se pierde por hora si el área de la placa es de 0,5 m^2? **(c)** ¿Cuánto vale la pérdida de calor por hora si se utiliza vidrio sodocálcico en lugar de acero? **(d)** Calcule la pérdida de calor por hora si se utiliza acero y el espesor se aumenta a 15 mm.

20.17 **(a)** ¿Puede aplicarse la ecuación 20.7 a los materiales cerámicos y polímeros? ¿Por qué?**(b)** Estime el valor de la constante de Wiedemann-Franz, L [en Ω-W/$(K)^2$] a temperatura ambiente (293 K) para los siguientes materiales no metálicos: alúmina, vidrio sodocálcico, polietileno, fenol-formaldehído. Consulte las Tablas 19.3 y 20.1.

20.18 **(a)** La conductividad térmica de un monocristal es ligeramente superior a la del policristal del mismo material. ¿Por qué? **(b)** La conductividad térmica de un acero al carbono es superior a la de un acero inoxidable. Explique la razón.

20.19 Explique brevemente por qué los materiales cristalinos tienen conductividades térmicas mayores que los materiales no cristalinos.

22.20 Explique brevemente por qué los metales son en general mejores conductores que los materiales cerámicos.

22.21 **(a)** Explique brevemente por qué la porosidad disminuye la conductividad térmica de los materiales cerámicos y polímeros, haciéndolos así más aislantes térmicos. **(b)** Describa y explique brevemente cómo influye el grado de cristalinidad en la conductividad térmica de los materiales polímeros.

20.22 En algunos materiales cerámicos, ¿por qué la conductividad térmica primero disminuye y después aumenta al aumentar la temperatura?

20.23 Para cada uno de los siguientes pares de materiales, indique cuál tiene mayor conductividad térmica y justifique su respuesta en cada caso.

(a) Plata pura; plata esterlina (92,5% Ag y 7,5% Cu, en peso)

(b) Sílice vítrea; sílice policristalina.

(c) Polietileno lineal (M_n = 450 000 g/mol); polietileno ligeramente ramificado (M_n = 650 000 g/mol).

(d) Polipropileno atáctico ($M_w = 10^6$ g/mol); polipropileno isotáctico ($M_w = 5 \times 10^5$ g/mol)

20.24 Un material poroso puede ser imaginado como un material compuesto en el cual una de las fases son los poros. Estime una cota inferior y otra superior para la conductividad térmica de un óxido de aluminio con una fracción de poros de 0,25, los cuales están llenos de aire.

20.25 El flujo de calor no estacionario puede describirse mediante la siguiente ecuación diferencial en derivadas parciales:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

donde D_T es la difusividad térmica: esta expresión es la equivalente térmica a la segunda ley de Fick de la difusión (Ecuación 5.4b). La difusividad térmica se define según

$$D_T = \frac{k}{\rho c_p}$$

En esta expresión k, ρ y c_p representan la conductividad térmica, la densidad másica y el calor específico a presión constante, respectivamente.

(a) ¿Cuáles son las unidades SI de D_T?

(b) Determine los valores de D_T para el cobre, latón, magnesia, sílice vítrea, poliestireno y polipropileno utilizando la Tabla 20.1. Los valores de las densidades están dados en el Apéndice C.

20.26 A partir de la Ecuación 20.3, demuestre que la Ecuación 20.8 es válida.

20.27 (a) Explique brevemente por qué las tensiones térmicas pueden introducirse en una estructura debido al calentamiento o enfriamiento rápidos. (b) En el caso de enfriamiento, ¿qué tipo de tensiones se originan en la superficie?; (c) En el caso del calentamiento, ¿qué tipo de tensiones se originan en la superficie? (d) En el caso de un material cerámico, ¿cuándo es más probable que se origine choque térmico, al calentar o al enfriar? ¿Por qué?

20.28 (a) Una barra latón de 0,35 de longitud se calienta desde 15 hasta 85°C mientras sus extremos se mantienen en posiciones rígidas, determine el tipo y magnitud de las tensiones que se originan. Suponga que a 15°C la barra está libre de tensiones. (b) ¿Cuál será la magnitud de la tensión si se utiliza una barra de 1 m de longitud? (c) Si la barra de la parte (a) es enfriada desde 15°C a –15°C, ¿qué tipo y magnitud de tensiones resultarán?

20.29 Un hilo de acero es estirado con una tensión de 69 MPa a 20°C. Si la longitud se mantiene constante, ¿a qué temperatura debe calentarse el hilo para que la tensión se reduzca hasta 17,2 MPa?

20.30 Los extremos de una barra cilíndrica de 6,4 mm de diámetro y 254 mm de longitud se colocan entre soportes rígidos. La barra está libre de tensiones a temperatura ambiente (20°C); al enfriar a –60°C, se puede permitir una tensión térmica máxima de 138 MPa. ¿De qué material debe fabricarse la barra: aluminio, cobre, latón, acero 1025 o tungsteno? ¿Por qué?

20.31 Si una barra cilíndrica de latón de 150,00 mm de longitud y 10,000 mm de diámetro se calienta desde 20 hasta 160°C mientras sus extremos se mantienen en posiciones rígidas, determine su cambio de diámetro. Puede necesitar consultar la Tabla 6.1.

20.32 Los dos extremos de una barra cilíndrica de níquel de 120 mm de longitud y 12 mm de diámetro se mantienen rígidas. Si la barra está inicialmente a 70°C, ¿hasta qué temperatura debe ser enfriada para que se produzca una reducción en diámetro de 0,023 mm?

20.33 (a) ¿Cuáles son las unidades del parámetro de resistencia al choque térmico (*TSR*)? (b) Clasifique los siguientes materiales cerámicos de acuerdo con su resistencia al choque térmico: óxido de magnesio, espinela, sílice vítrea y vidrio de sodio y calcio. Para sus cálculos tome la resistencia a la fractura igual al módulo de rotura.

20.34 La Ecuación 20.9, para la resistencia al choque térmico de un material, es válida para bajas velocidades de transferencia de calor. Cuando la velocidad es alta, entonces, al enfriar una pieza, el máximo cambio de temperatura sin que se produzca choque térmico, ΔT_f, es aproximadamente

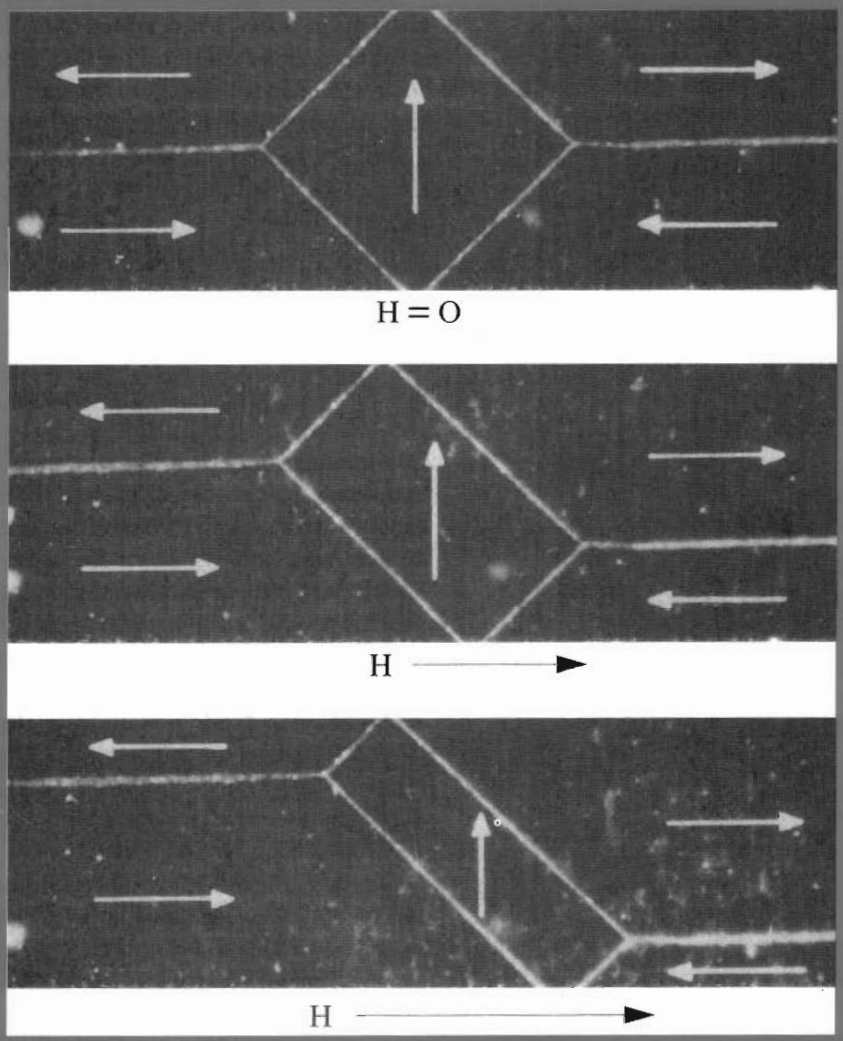
$$\Delta T_f \cong \frac{\sigma_f}{E\alpha_l}$$

donde σ_f es la resistencia a la fractura. Usando los datos de las Tablas 13.4 y 20.1 determine ΔT_f para la alúmina, el óxido de berilio, el vidrio sodocálcico y la sílice vítrea.

20.35 ¿Qué medidas pueden tomarse para reducir la posibilidad de choque térmico en una pieza cerámica?

21

PROPIEDADES MAGNÉTICAS



Microfotografías de un monocristal de hierro mostrando los dominios magnéticos y su cambio de forma a medida que se aplica un campo magnético (*H*). La dirección de magnetización de cada dominio se indica mediante una flecha. Aquellos dominios que están orientados de forma favorable con el campo aplicado crecen a expensas de aquellos dominios orientados desfavorablemente. (Fotomicrografías cortesía de General Electric Research Laboratory.)

21.1 INTRODUCCIÓN

El magnetismo, fenómeno mediante el cual los materiales ejercen fuerzas atractivas o repulsivas sobre otros materiales, es conocido desde hace miles de años. Sin embargo, los principios básicos y los mecanismos que explican el fenómeno magnético son complejos y sutiles y su conocimiento ha eludido a los científicos hasta los tiempos recientes. Muchos de los dispositivos tecnológicos modernos se basan en el magnetismo y en los materiales magnéticos; éstos incluyen a los generadores de electricidad y los transformadores, motores eléctricos, radio, televisión, teléfonos, ordenadores y componentes de sistemas de reproducción de audio y vídeo.

El hierro, algunos aceros y el mineral magnetita que se encuentra en la naturaleza, son ejemplos bien conocidos de materiales que tienen propiedades magnéticas. No tan familiar, sin embargo, es el hecho de que todas las sustancias son influenciadas en mayor o menor grado por la presencia de un campo magnético. Este capítulo proporciona una breve descripción del origen de los campos magnéticos y discute los diversos vectores campo magnético y los parámetros magnéticos; los fenómenos del diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo y ferrimagnetismo; algunos de los diferentes materiales magnéticos y el fenómeno de la superconductividad.

21.2 CONCEPTOS BÁSICOS

21.2.1 Dipolos magnéticos

Las fuerzas magnéticas se generan mediante el movimiento de partículas cargadas eléctricamente; existen junto a las fuerzas electrostáticas, las cuales suelen prevalecer. Muchas veces es conveniente pensar en las fuerzas magnéticas en términos de campos. Se pueden dibujar líneas imaginarias de fuerza para indicar la dirección de la fuerza en las proximidades de la fuente del campo. En la Figura 21.1 se muestran las distribuciones del campo magnético de una espira por la que circula corriente y de un imán en forma de barra.

Se ha encontrado que en los materiales magnéticos existen polos magnéticos, los cuales, en muchos aspectos, son análogos a los dipolos eléctricos (Sección 19.17). Los dipolos magnéticos pueden considerarse como pequeños imanes formados por un polo norte y un polo sur en lugar de cargas eléctricas positivas y negativas. En el tratamiento presente, los momentos magnéticos dipolares se representan por flechas, tal como se muestra en la Figura 21.2. Los dipolos magnéticos son influenciados por los campos magnéticos de manera similar a como los dipolos eléctricos son afectados por los campos eléctricos (Figura 19.27). Dentro de un campo magnético, la fuerza del mismo campo ejerce un par que tiende a orientar los dipolos en la dirección del campo. Un ejemplo familiar es la manera como un brújula se alinea con el campo magnético terrestre.

21.2.2 Vectores de campo magnético

Antes de tratar el origen de los momentos magnéticos en los materiales sólidos, describimos el comportamiento magnético en términos de varios vectores de campo. El campo magnético externamente aplicado, a veces

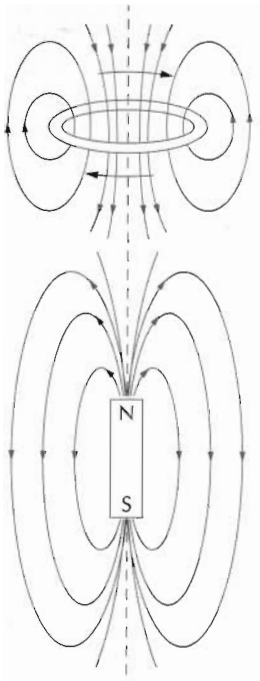


Figura 21.1 Líneas de fuerza del campo magnético alrededor de una espira y de un imán en forma de barra.

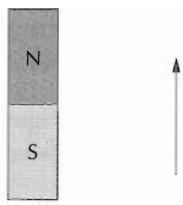


Figura 21.2 El momento magnético se designa mediante una flecha.

denominado **intensidad del campo magnético**, se designa por H. Si el campo magnético es generado por medio de una bobina cilíndrica formada por N espiras una junta a otra con una longitud total l y transportando una corriente de magnitud I, entonces

$$H = \frac{NI}{l} \tag{21.1}$$

Un esquema de esta configuración se muestra en la Figura 21.3*a*. El campo magnético generado por la corriente que circula por la espira y el generado por el imán en forma de barra de la Figura 21.1 son campos H. Las unidades de H son amperios-vuelta por metro, o simplemente amperios/metro.

La **inducción magnética**, o **densidad de flujo magnético**, indicada por B, representa la magnitud de la intensidad de campo magnético dentro de una sustancia que es sometida a un campo H. Las unidades de B son tesla [o bien, weber por metro cuadrado (Wb/m^2)]. Tanto B como H son campos de

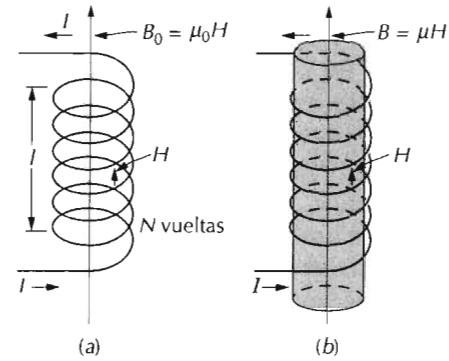


Figura 21.3 (*a*) El campo magnético H generado por una bobina depende de la corriente I, del número de vueltas N y de la longitud l de la bobina, según la Ecuación 21.1. La densidad de flujo magnético B_0 en presencia del vacío es igual a $\mu_0 H$, donde μ_0 es la permeabilidad del vacío, $4\pi \times 10^{-7}$ H/m. (*b*) La densidad de flujo magnético dentro de un material sólido es igual a μH, donde μ es la permeabilidad del material sólido. (Adaptado de A. Guy, *Essentials of Materials Science*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1976.)

vectores, y están caracterizados no solamente por la magnitud, sino también por la dirección en el espacio.

La intensidad del campo magnético y la densidad de flujo están relacionadas mediante,

$$B = \mu H \tag{21.2}$$

El parámetro μ se denomina **permeabilidad**, y es una propiedad específica del medio a través del cual pasa el campo H y en el cual B es medido, tal como se ilustra en la Figura 21.3b. La permeabilidad tiene dimensiones de weber por amperio-metro (Wb/A-m) o bien henrio por metro (H/m).

En el vacío

$$B_0 = \mu_0 H \tag{21.3}$$

donde μ_0 es la *permeabilidad del vacío*, una constante universal cuyo valor es $4\pi \times 10^{-7}$ ($1{,}257 \times 10^{-6}$) H/m.

Se pueden utilizar varios parámetros para describir las propiedades magnéticas de los sólidos. Uno de ellos es el cociente entre la permeabilidad en un material y la permeabilidad en el vacío, o sea,

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \tag{21.4}$$

aquí μ_r se denomina *permeabilidad relativa*, y no tiene unidades. La permeabilidad o bien la permeabilidad relativa de un material es una medida del grado con que un material puede ser magnetizado, o sea, la facilidad con que se puede inducir un campo B en presencia de un campo externamente aplicado H.

Otra magnitud vectorial, M, denominada **magnetización** del sólido, se define mediante la expresión

$$B_0 = \mu_0 H + \mu_0 M \tag{21.5}$$

Tabla 21.1 Unidades magnéticas y factores de conversión para los sistemas SI y cgs-uem

Magnitud	*Símbolo*	*Unidades SI*		*Unidades cgs–uem*	*Conversión*
		Derivada	*Fundamental*		
Inducción magnética (densidad de flujo)	B	Tesla (Wb/m^2)[a]	kg/s-C	gauss	1 $Wb/m^2 = 10^4$ gauss
Intensidad del campo magnético	H	amp-vuelta/m	C/m-s	oersted	1 amp-vuelta/m = $4\pi \times 10^{-3}$ oersted
Magnetización	M (SI) I (cgs–uem)	amp-vuelta/m	C/m-s	maxwell/cm^2	1 amp-vuelta/m = 10^{-3} maxwell/cm^2
Permeabilidad del vacío	μ_0	henrio/m[b]	kg-m/C^2	sin unidades (uem)	$4\pi \times 10^{-7}$ henrio/m = 1 uem
Permeabilidad relativa	μ_r(SI) μ' (cgs–uem)	sin unidades	sin unidades	sin unidades	$\mu_r = \mu'$
Susceptibilidad	χ_m (SI) χ'_m (cgs–uem)	sin unidades	sin unidades	sin unidades	$\chi_m = 4\pi\chi'_m$

[a] Las unidades del weber (Wb) son voltios-segundo.
[b] Las unidades del henrio son weber por amperio.

En presencia de un campo H, los momentos magnéticos dentro del material tienden a alinearse con el campo y a reforzarlo en virtud de sus momentos magnéticos; el término $\mu_0 M$ de la Ecuación 21.5 es una medida de esta contribución.

La magnitud de M es proporcional al campo aplicado de manera que:

$$M = \chi_m H \tag{21.6}$$

donde χ_m es la **susceptibilidad magnética**[1], la cual no tiene unidades. La susceptibilidad magnética y la permeabilidad relativa están relacionadas de la manera siguiente:

$$\chi_m = \mu_r - 1 \tag{21.7}$$

Existe una analogía dieléctrica para cada uno de los parámetros de campo magnético tratados. Los campos B y H son análogos al desplazamiento dieléctrico D y al campo eléctrico $\mathscr{E}$, respectivamente, mientras que la permeabilidad μ se corresponde con la permitividad ϵ (compárense las Ecuaciones 21.2 y 19.30). Además, la magnetización M y la polarización P también se correlacionan (Ecuaciones 21.5 y 19.31).

Las unidades magnéticas pueden originar confusión porque realmente hay dos sistemas que se utilizan comúnmente. Las utilizadas hasta aquí son las SI [sistema *MKS* racionalizado (metro-kilogramo-segundo)] las otras provienen del sistema *cgs–uem* (centímetro-gramo-segundo-unidades electromagnéticas). Las unidades de ambos sistemas, así como los factores apropiados de conversión, se dan en la Tabla 21.1.

---

[1] Esta χ_m es la susceptibilidad de volumen en unidades SI, la cual, multiplicada por H, da la magnetización por unidad de volumen (metro cúbico) de material. También es posible expresar otras susceptibilidades, véase el problema 21.4.

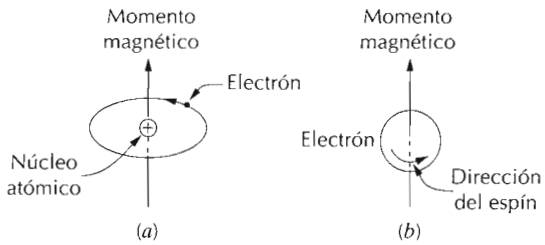


Figura 21.4 Ilustración del momento magnético asociado con (a) un electrón moviéndose alrededor del núcleo y (b) el movimiento de espín del electrón.

21.2.3 Orígenes de los momentos magnéticos

Las propiedades magnéticas macroscópicas de los materiales son consecuencia de los *momentos magnéticos* asociados con los electrones individuales. Algunos de estos conceptos son relativamente complejos e involucran principios de mecánica cuántica que sobrepasan el alcance de este tratamiento: en consecuencia, se han realizado simplificaciones y algunos de los detalles han sido omitidos. En un átomo, cada electrón tiene momentos magnéticos que se originan de dos fuentes distintas. Una de estas fuentes está relacionada con el movimiento orbital del electrón alrededor del núcleo; el electrón, siendo una carga en movimiento, puede ser considerado como una pequeña espira de corriente que genera un campo magnético muy pequeño y tiene un momento magnético a lo largo de su eje de rotación, tal como se ilustra esquemáticamente en la Figura 21.4*a*.

También puede considerarse que cada electrón gira sobre sí mismo alrededor de un eje; el otro momento magnético se origina del espín del electrón, el cual está dirigido a lo largo del eje de espín, tal como se muestra en la Figura 21.4*b*. Los momentos magnéticos de espín pueden ser sólo en dirección hacia "arriba" o bien en la dirección antiparalela hacia "abajo". Por tanto, cada electrón en un átomo puede ser imaginado como un pequeño imán que tiene momentos magnéticos orbitales y de espín.

El momento magnético más fundamental es el **magnetón de Bohr** μ_B, el cual es de magnitud igual a $9{,}27 \times 10^{-24}$ A-m^2. En un átomo, el momento magnético de espín de cada electrón es $\pm\mu_B$. Además, la contribución del momento magnético orbital es igual a $m_l\,\mu_B$, siendo m_l la contribución del número cuántico magnético del electrón, tal como se mencionó en la Sección 2.3.

En cada átomo individual, los momentos orbitales de algunos pares electrónicos se cancelan unos con otros; esto también se cumple para los momentos de espín. Por ejemplo, el momento de espín de un electrón con espín hacia arriba se anulará con otro de espín hacia abajo. Por tanto, el momento magnético neto de un átomo es justamente la suma de los momentos magnéticos de cada uno de los electrones constituyentes, incluyendo tanto las contribuciones orbitales como de espín y tomando en consideración la cancelación de los momentos. En un átomo que tiene completamente llenos los niveles o los subniveles electrónicos, cuando todos los electrones son considerados, se produce la cancelación total de los momentos orbitales y de espín. Por tanto, los materiales constituidos por átomos que tienen los niveles electrónicos completamente llenos no son capaces de ser magnetizados de forma permanente. Esta categoría incluye a los gases inertes (He, Ne, Ar,

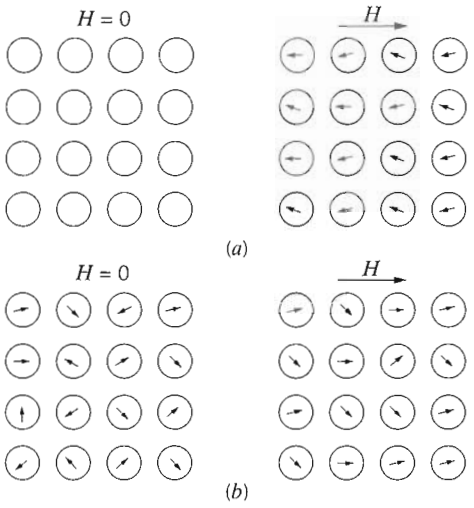


Figura 21.5 (*a*) Configuración dipolar atómica para un material diamagnético con y sin campo magnético aplicado. En ausencia de campo aplicado, no existen dipolos; en presencia de un campo, se inducen dipolos que se alinean en la dirección opuesta a la dirección del campo magnético aplicado. (*b*) Configuración de los dipolos atómicos con y sin campo aplicado para un material diamagnético.

etc.) así como a algunos materiales iónicos. Entre los distintos tipos de magnetismo se incluyen el diamagnetismo, paramagnetismo y ferromagnetismo; junto a éstos, el antiferromagnetismo y el ferrimagnetismo son considerados subclases del ferromagnetismo. Todos los materiales presentan por lo menos uno de estos tipos de magnetismo, y el comportamiento depende de la respuesta de los dipolos magnéticos atómicos y electrónicos a la aplicación de un campo magnético externo.

21.3 DIAMAGNETISMO Y PARAMAGNETISMO

El **diamagnetismo** es una forma muy débil de magnetismo que no es permanente y persiste sólo mientras el campo externo está presente. Es inducido por un cambio en el movimiento orbital de los electrones debido al campo magnético aplicado. La magnitud del momento magnético inducido es extremadamente pequeña y en una dirección opuesta a la del campo aplicado. Por tanto, la permeabiliad relativa μ_r es menor que la unidad (aunque sólo ligeramente) y la susceptibilidad magnética es negativa; es decir, la magnitud del campo B dentro de un sólido diamagnético es menor que en el vacío. La susceptibilidad de volumen χ_m para los sólidos diamagnéticos es del orden de -10^{-5}. Cuando se colocan entre los polos de un fuerte electroimán, los materiales diamagnéticos son atraídos hacia las regiones donde el campo es débil.

La Figura 21.5*a* ilustra de forma esquemática las configuraciones de los momentos magnéticos dipolares para un material diamagnético con y sin campo magnético externo aplicado; aquí las flechas representan los momentos atómicos dipolares, mientras que en la discusión precedente, las flechas indicaban solamente los momentos de los electrones. La dependencia de B respecto del campo magnético externo H para un material que presenta comportamiento diamagnético se representa en la figura 21.6. La Tabla 21.2 proporciona las susceptibilidades de varios materiales diamagnéticos. El diamagnetismo se encuentra en todos los materiales; si embargo, debido a

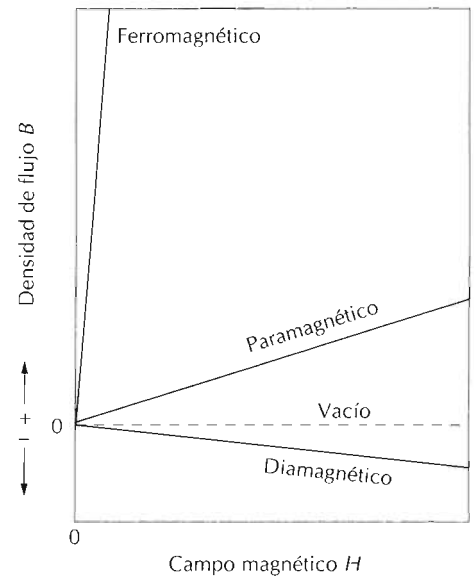


Figura 21.6 Representación esquemática de la densidad de flujo B frente al campo magnético H para materiales diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos. (Adaptado de A. Guy, *Essentials of Materials Science*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1976.)

que es tan débil, sólo puede ser observado cuando otros tipos de magnetismo están totalmente ausentes. Esta forma de magnetismo no tiene importancia práctica.

En algunos materiales sólidos, cada átomo posee un momento magnético dipolar permanente en virtud de la cancelación incompleta del espín de los electrones y/o de los momentos magnéticos orbitales. En ausencia de un campo magnético aplicado, las orientaciones de estos momentos magnéticos atómicos son al azar, de tal manera que una pieza de material no posee una magnetización neta permanente. Estos dipolos atómicos son libres para girar y se produce **paramagnetismo** cuando, mediante rotación, se alinean de forma preferente con un campo externo tal como se muestra en la Figura 21.5*b*. Estos dipolos magnéticos son influenciados individualmente sin que exista interacción mutua entre dipolos adyacentes. Como los dipolos se alinean con el campo externo, lo aumentan y dan origen a una permeabilidad relativa μ_r que es mayor que la unidad y a una pequeña pero positiva susceptibilidad magnética. Las susceptibilidades para los materiales paramagnéticos van desde 10^{-5} a 10^{-2} (Tabla 21.2). En la Figura 21.6 se muestra también una curva esquemática de B frente a H para un material paramagnético.

Tanto los materiales diamagnéticos como los paramagnéticos son considerados materiales no magnéticos debido a que sólo presentan magnetización en presencia de un campo externo. Además, la densidad de flujo B en estos materiales es casi la misma que en el vacío.

21.4 FERROMAGNETISMO

Ciertos materiales metálicos poseen un momento magnético permanente en ausencia del campo externo aplicado y manifiestan magnetizaciones permanentes muy grandes. Éstas son las características del **ferromagnetismo** y lo presentan los metales de transición como el hierro (con estructura BCC, fe-

Susceptibilidades magnéticas a temperatura ambiente de los materiales diamagnéticos y paramagnéticos

Diamagnéticos		*Paramagnéticos*	
Material	*Susceptibilidad de volumen* χ_m *(unidades SI)*	*Material*	*Susceptibilidad de volumen* χ_m *(unidades SI)*
Óxido de aluminio	$-1{,}81 \times 10^{-5}$	Aluminio	$2{,}07 \times 10^{-5}$
Cobre	-0.96×10^{-5}	Cromo	$3{,}13 \times 10^{-4}$
Oro	-3.44×10^{-5}	Cloruro de cromo	1.51×10^{-3}
Mercurio	$-2{,}85 \times 10^{-5}$	Sulfato de manganeso	$3{,}70 \times 10^{-3}$
Silicio	$-0{,}41 \times 10^{-5}$	Molibdeno	$1{,}19 \times 10^{-4}$
Plata	$-2{,}38 \times 10^{-5}$	Sodio	$8{,}48 \times 10^{-6}$
Cloruro de sodio	$-1{,}41 \times 10^{-5}$	Titanio	$1{,}81 \times 10^{-4}$
Cinc	$-1{,}56 \times 10^{-5}$	Circonio	$1{,}09 \times 10^{-4}$

rrita α), cobalto y níquel, y algunos elementos de las tierras raras tales como el gadolinio (Gd). Los materiales ferromagnéticos pueden tener susceptibilidades magnéticas tan altas como 10^6. En consecuencia, $H << M$ y a partir de la Ecuación 21.5 escribimos

$$B \cong \mu_0 M \tag{21.8}$$

Los momentos magnéticos permanentes en los materiales ferromagnéticos resultan de los momentos magnéticos atómicos debidos al espín de los electrones, esto es: los espines de los electrones no cancelados como consecuencia de la estructura electrónica. También hay una contribución del momento magnético orbital, pero es pequeña comparada con el momento de espín. Además, en un material ferromagnético las interacciones de acoplamiento hacen que los momentos magnéticos netos de espín de átomos adyacentes se alineen unos con otros aún en ausencia de un campo magnético aplicado. Esto se ilustra esquemáticamente en la Figura 21.7. El origen de estas fuerzas de acoplamiento no es completamente conocido pero se cree que se origina por la estructura electrónica del metal. Esta alineación mutua de los espines se presenta en volúmenes relativamente grandes del cristal denominados **dominios** (véase la Sección 21.7)

La máxima magnetización posible, o sea la **magnetización de saturación** M_s de un material ferromagnético representa la magnetización que resulta cuando todos los dipolos magnéticos en una pieza sólida están mutuamente alineados con el campo externo; también existe una correspondiente densidad de flujo de saturación B_s. La magnetización de saturación es igual al pro-

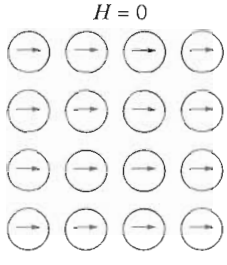


Figura 21.7 Ilustración esquemática de la alineación mutua de dipolos atómicos para un material ferromagnético, el cual existe aún en ausencia de un campo externo aplicado.

ducto del momento magnético neto de cada átomo y el número de átomos presentes. Para los átomos de hierro, cobalto y níquel los momentos magnéticos netos por átomo son 2,22, 1,72 y 0,60 magnetones de Bohr, respectivamente.

PROBLEMA RESUELTO 21.1

Calcule **(a)** la magnetización de saturación y **(b)** la densidad de flujo de saturación para el níquel, el cual tiene una densidad de 8,90 g/cm^3.

SOLUCIÓN

(a) La magnetización de saturación es justamente el producto del número de magnetones de Bohr por átomo, la magnitud del magnetón de Bohr, μ_B, y el número de átomos por metro cúbico N, o sea,

$$M_s = 0{,}60\,\mu_B N$$

El número de átomos por metro cúbico está relacionado con la densidad ρ, el peso atómico A_{Ni} y el número de Avogadro N_A de la manera siguiente:

$$N = \frac{\rho N_A}{A_{Ni}}$$

$$= \frac{(8{,}90 \times 10^6 \text{g/m}^3)(6{,}023 \times 10^{23} \text{átomos/mol})}{58{,}71 \text{ g/mol}}$$

$$= 9{,}13 \times 10^{28} \text{átomos/m}^3$$

Finalmente,

$$M_s = \left(\frac{0{,}60 \text{ magnetón de Bohr}}{\text{átomo}}\right)\left(\frac{9{,}27 \times 10^{-24} \text{A-m}^2}{\text{magnetón de Bohr}}\right)\left(\frac{9{,}13 \times 10^{28} \text{átomos}}{\text{m}^3}\right)$$

$$= 5{,}1 \times 10^5 \text{ A/m}$$

(b) A partir de la Ecuación 21.8 la densidad de flujo de saturación es simplemente,

$$B_s = \mu_0 M_s$$

$$= \left(\frac{4\pi \times 10^{-7} \text{H}}{\text{m}}\right)\left(\frac{5{,}1 \times 10^5 \text{ A}}{\text{m}}\right)$$

$$= 0{,}64 \text{ tesla}$$

21.5 ANTIFERROMAGNETISMO Y FERRIMAGNETISMO

21.5.1 Antiferromagnetismo

Este fenómeno de acoplamiento entre los momentos magnéticos de átomos o iones contiguos ocurre en materiales diferentes de los ferromagnéticos. En este grupo el acoplamiento produce un alineamiento antiparalelo; el alineamiento de los momentos de los espines de átomos o iones vecinos en direcciones exactamente opuestas se denomina **antiferromagnetismo**. El óxido de

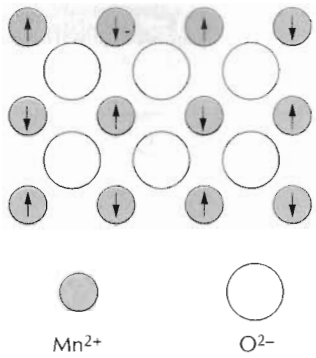


Figura 21.8 Representación esquemática del alineamiento antiparalelo de los momentos magnéticos de espín para el óxido de manganeso antiferromagnético.

manganeso (MnO) es un material que presenta este comportamiento. El óxido de manganeso es un material cerámico de carácter iónico, que tiene iones Mn^{2+} y O^{2-}. Los iones O^{2-} no presentan momento magnético neto porque existe una anulación total de los momentos orbitales y de espín. Sin embargo, los iones Mn^{2+} tienen un momento magnético neto producido predominantemente por el espín. Estos iones Mn^{2+} están distribuidos en la estructura cristalina de tal manera que los momentos de iones adyacentes son antiparalelos. Esta distribución está representada de forma esquemática en la Figura 21.8. Obviamente los momentos magnéticos opuestos se cancelan entre sí y en consecuencia el sólido no posee momento magnético macroscópico.

21.5.2 Ferrimagnetismo

Algunos materiales cerámicos también poseen un tipo de magnetización permanente denominada **ferrimagnestismo**. Las características macroscópicas magnéticas de los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos son similares; la diferencia reside en el origen de los momentos magnéticos. Los principios del ferrimagnetismo se ilustran para el caso de ferritas[1] cúbicas. Estos materiales iónicos pueden representarse mediante la fórmula MFe_2O_4 en la cual M representa cualquiera de los elementos metálicos. El prototipo de ferrita es el Fe_3O_4, el mineral magnetita, a veces denominado piedra imán.

La fórmula del Fe_3O_4 puede escribirse como $Fe^{2+}O^{2-}$–$(Fe^{3+})_2$ $(O^{2-})_3$ en la cual los iones Fe existen en los estados de valencia +2 y +3 en una proporción 1:2. Para cada uno de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} existe un momento magnético, el cual corresponde a 4 y 5 magnetones de Bohr, respectivamente, para ambos tipos de iones. Además, los iones O^{2-} son magnéticamente neutros. Entre los iones Fe se producen interacciones de acoplamiento de los espines en las direcciones antiparalelas, similares a las que se producen en el caso del antiferromagnetismo. Sin embargo, se produce un momento ferrimagnético neto debido a que los momentos de espín no se cancelan completamente.

[1] Ferrita en el sentido magnético no debe confundirse con la ferrita α tratada en la Sección 9.13; en el resto de este capítulo, el término **ferrita** se refiere a la cerámica magnética.

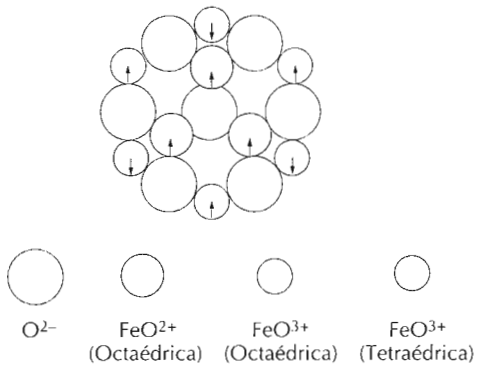


Figura 21.9 Diagrama esquemático mostrando la configuración del momento magnético de espín para los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en el Fe_3O_4. (Adaptado de Richard A. Flinn y Paul K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications*, 3ª edición. Copyright 1986 de Houghton Mifflin Company. Reproducida con permiso.)

Las ferritas cúbicas tienen la estructura cristalina de la espinela inversa. que tiene simetría cúbica y es similar a la estructura de la espinela (Sección 13.2). Se puede imaginar que esta estructura se genera por el apilamiento de planos compactos de iones O^{2-}. De nuevo, existen dos tipos de posiciones que pueden ser ocupadas por los cationes de hierro, tal como se ilustra en la Figura 13.7. En una de ellas, el número de coordinación es 4 (coordinación tetraédrica); o sea, cada ion de Fe está rodeado por 4 oxígenos más próximos. En la otra, el número de coordinación es 6 (coordinación octaédrica). Con esta estructura de la espinela inversa, la mitad de los iones trivalentes (Fe^{3+}) están situados en las posiciones octaédricas, la otra mitad, en posiciones tetraédricas. Los iones divalentes Fe^{2+} se localizan todos en las posiciones octaédricas. El factor crítico es la distribución de los momentos de espín de los iones Fe, tal como se representa en la Figura 21.9 y la Tabla 21.3. Los momentos de espín de todos los iones Fe^{3+} en las posiciones octaédricas están alineados paralelos entre sí; sin embargo, están dirigidos en sentido opuesto a los iones Fe^{3+} de las posiciones tetraédricas, los cuales también están alineados. Esto se produce como resultado del acoplamiento antiparalelo de los momentos magnéticos de los iones de Fe adyacentes. Por consiguiente, los momentos magnéticos de espín de todos los iones de Fe^{3+} se

Tabla 21.3 Distribución de los momentos magnéticos de espín para los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en una celdilla unidad de Fe_3O_4

Catión	*Posición octaédrica de la red*	*Posición tetraédrica de la red*	*Momento magnético neto*
Fe^{3+}	↑ ↑ ↑ ↑ ↓ ↓ ↓ ↓	↓ ↓ ↓ ↓	Cancelación completa
Fe^{2+}	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	—	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑

[a] Cada flecha representa la orientación del momento magnético de uno de los cationes.

Tabla 21.4 Momentos magnéticos netos para seis cationes

Catión	*Momento magnético neto de espín (magnetones de Bohr)*
Fe^{3+}	5
Fe^{2+}	4
Mn^{2+}	5
Co^{2+}	3
Ni^{2+}	2
Cu^{2+}	1

anulan entre sí y no contribuyen a la magnetización del sólido. Todos los iones de Fe^{2+} tienen sus momentos magnéticos alineados en la misma dirección y su momento total es el responsable de la magnetización neta del material (véase Tabla 21.3.). Por consiguiente, la magnetización de saturación de un sólido ferrimagnético puede ser calculada a partir del producto del momento magnético del espín de cada ion Fe^{2+} y el número de iones de Fe^{2+}; esto correspondería al alineamiento mutuo de todos momentos magnéticos de los iones Fe^{2+} en la muestra de Fe_3O_4.

Se pueden producir ferritas cúbicas con otras composiciones añadiendo iones metálicos que sustituyan algunos de los iones hierro de la estructura cristalina. De nuevo, a partir de la fórmula química de la ferrita, $M^{2+}O^{2-}-(Fe^{3+})_2(O^{2-})_3$, M^{2+} puede representar, además de Fe^{2+}, iones divalentes tales como Ni^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+} y Cu^{2+}, cada uno de los cuales posee un momento magnético neto diferente de 4; varios de los cuales están listados en la Tabla 21.4. Por consiguiente, ajustando la composición, se pueden producir ferritas con una amplia gama de propiedades magnéticas. Por ejemplo, la ferrita de níquel tiene la fórmula $NiFe_2O_4$. Otros compuestos pueden también producirse con mezclas de dos iones metálicos divalentes tales como $(Mn,Mg)Fe_2O_4$ en las cuales la proporción $Mn^{2+}:Mg^{2+}$ puede variarse; éstas se denominan ferritas mixtas.

Además de las ferritas cúbicas, existen otras cerámicas que también son ferrimagnéticas; éstas incluyen a las ferrritas hexagonales y los granates. Las ferritas hexagonales tienen estructura cristalina similar a la de la espinela inversa, con simetría hexagonal en lugar de cúbica. La fórmula química para estos materiales puede representarse por $AB_{12}O_{19}$, donde A es un metal divalente tal como el bario, plomo o bien el estroncio y B es un metal trivalente tal como el aluminio, galio, cromo o hierro. Los dos ejemplos más comunes de ferritas hexagonales son $PbFe_{12}O_{19}$ y $BaFe_{12}O_{19}$.

Los granates tienen una estructura cristalina muy complicada que puede representarse mediante la fórmula $M_3Fe_5O_{12}$; aquí M representa un ion de tierra rara tal como el samario, europio, gadolinio o itrio. El granate de hierro e itrio ($Y_3Fe_5O_{12}$), a veces denominado YIG, es el material más común de este tipo.

Las magnetizaciones de saturación de los materiales ferrimagnéticos no son tan altas como las de los ferromagnéticos. Por otro lado, la ferritas, siendo materiales cerámicos, son buenos aisladores eléctricos. En algunas aplicaciones magnéticas, tales como transformadores de alta frecuencia, se requiere una baja conductividad eléctrica.

PROBLEMA RESUELTO 21.2

Calcule la magnetización de saturación para el Fe_3O_2 teniendo en cuenta que cada celdilla unidad es un cubo que contiene 8 iones Fe^{2+} y 16 iones Fe^{3+} y que la arista de la celdilla unidad es 0,839 nm.

SOLUCIÓN

Este problema se resuelve de forma similar al problema resuelto 21.1, excepto en que aquí los cálculos se basan en la celdilla unidad en vez de átomos o iones.

La magnetización de saturación será igual al producto del número N' de magnetones de Bohr por metro cúbico de Fe_3O_4 y el momento magnético por magnetón de Bohr, μ_B

$$M_s = N'\mu_B$$

Ahora bien, N' es justamente el número de magnetones de Bohr por celdilla unidad n_B dividido por el volumen de la celdilla unidad V_C, o sea,

$$N' = \frac{n_B}{V_C}$$

De nuevo, la magnetización neta proviene únicamente de los iones Fe^{2+}. Puesto que hay 8 iones Fe^{2+} por celdilla unidad y 4 magnetones de Bohr por ion Fe^{2+}, n_B es igual a 32. Además, la celdilla unidad es un cubo y $V_C = a^3$, siendo a la arista del cubo celdilla unidad. Por tanto,

$$M_s = \frac{n_B \mu_B}{a^3}$$

$$= \frac{(32 \text{ magnetón Bohr/celdilla unidad})(9{,}27 \times 10^{-24} \text{ A-m}^2\text{/magnetón Bohr})}{(0{,}839 \times 10^{-9} \text{ m})^3\text{/ celdilla unidad}}$$

$$= 5{,}0 \times 10^5 \text{ A/m}$$

21.6 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN EL COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO

La temperatura puede también influir en las características magnéticas de los materiales. Recuérdese que al aumentar la temperatura de un sólido se produce un aumento en la magnitud de las vibraciones térmicas de los átomos. Los momentos magnéticos atómicos pueden girar; por tanto, al aumentar la temperatura, el incremento en la agitación térmica de los átomos tiende a desalinear los momentos.

Para los materiales ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos, los movimientos térmicos atómicos contrarrestan las fuerzas de acoplamiento entre los dipolos atómicos adyacentes, produciendo cierto desalineamiento, independientemente de si hay campo externo aplicado. Esto produce una disminución en la magnetización de saturación para los materiales ferromagnéticos y antiferromagnéticos. La magnetización de saturación es máxima a 0 K, temperatura a la cual las vibraciones térmicas son mínimas. Al aumentar la temperatura, la magnetización de saturación dis-

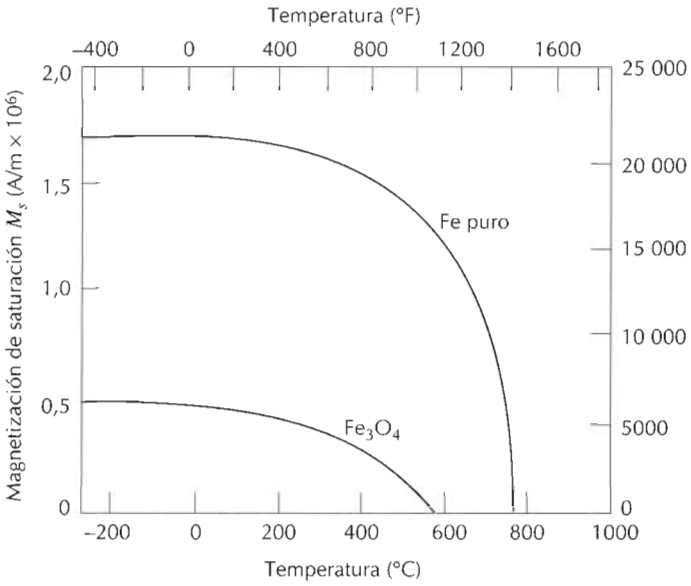


Figura 21.10 Gráfico de la magnetización de saturación frente a la temperatura para el hierro y el Fe_3O_4. [Adaptada a partir de J. Smit y H. P. J. Wijn, *Ferrites*, Copyright © 1959 por N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Holanda). Reproducida con permiso.]

minuye gradualmente y después desciende abruptamente a cero, a la llamada **temperatura de Curie** T_c. El comportamiento magnetización-temperatura para el hierro y el Fe_3O_4 está representado en la Figura 21.10. A T_c las fuerzas de acoplamiento de espín son completamente destruidas, de manera que para temperaturas superiores a T_c tanto los materiales ferromagnéticos como los ferrimagnéticos son paramagnéticos. La magnitud de la temperatura de Curie varía de un material a otro; por ejemplo, para el hierro, cobalto, níquel y Fe_3O_4 los valores son, respectivamente, 768, 1120, 335 y 585°C.

El antiferromagnetismo también es afectado por la temperatura; este comportamiento desaparece a la temperatura denominada *temperatura de Néel*. A temperaturas superiores a ésta los materiales antiferromagnéticos también se transforman en paramagnéticos.

21.7 DOMINIOS E HISTÉRESIS

Cualquier material ferromagnético o ferrimagnético a temperaturas inferiores a T_c está formado por pequeñas regiones tridimensionales en las cuales los momentos magnéticos están todos alineados en la misma dirección, tal como se ilustra en la Figura 21.11. Estas regiones se denominan dominios y cada uno está magnetizado hasta la saturación. Los dominios adyacentes están separados por límites de dominio o paredes, a través de las cuales la dirección de magnetización cambia gradualmente (Figura 21.12). Normalmente, los dominios son de tamaño microscópico y en el caso de un material policristalino, cada grano puede contener más de un dominio. Por consiguiente, en una pieza macroscópica de material, habrá un gran número de dominios y todos pueden tener orientaciones de magnetización distintas. La magnitud del campo M para todo el sólido es la suma vectorial de las magnetizaciones de todos los dominios, estando la contribución de cada dominio

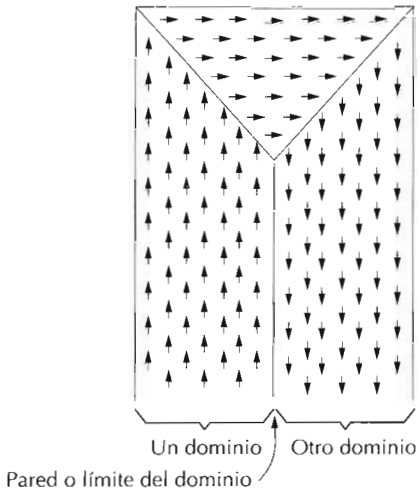


Figura 21.11 Ilustración esquemática de los dominios en un material ferromagnético o en un material ferrimagnético; las flechas representan los dipolos magnéticos atómicos. Dentro de cada dominio, todos los dipolos están alineados, mientras que la dirección de la alineación varía de un dominio a otro.

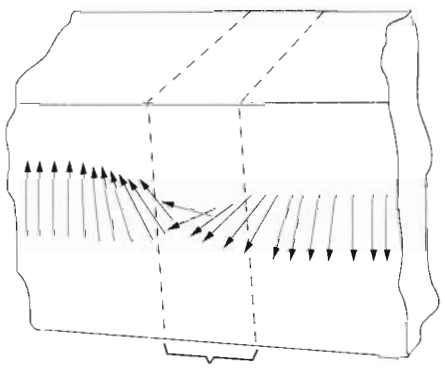


Figura 21.12 El cambio gradual en la orientación de un dipolo magnético a través de la pared de un dominio.(W. D. Kingery, H. K. Bowen, y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 de John Wiley & Sons, New York. Reproducida con permiso de John Wiley & Sons Inc.)

ponderada por su fracción de volumen. Para una muestra no magnetizada, la suma vectorial de las magnetizaciones ponderadas de cada dominio es cero.

La densidad de flujo B y la intensidad de campo magnético H no son proporcionales en el caso de los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos. Si el material está inicialmente no magnetizado, entonces B varía en función de H según se muestra en la Figura 21.13. La curva empieza en el origen, y a medida que H aumenta, el campo B empieza a aumentar lentamente y después más rápidamente hasta que finalmente alcanza un nivel determinado y se hace independiente de H. Este valor máximo de B es la densidad de flujo de saturación, B_s, y la magnetización correspondiente es la magnetización de saturación M_s, mencionada anteriormente. Puesto que la permeabilidad μ de la Ecuación 21.2 es la pendiente de la curva B frente a H, se puede apreciar a partir de la Figura 21.13 que la permeabilidad cambia y depende de H. En algunas ocasiones la pendiente de B frente a H a $H = 0$ se especifica como una propiedad del material, que se denomina *permeabilidad inicial* μ_i, tal como se indica en la Figura 21.13.

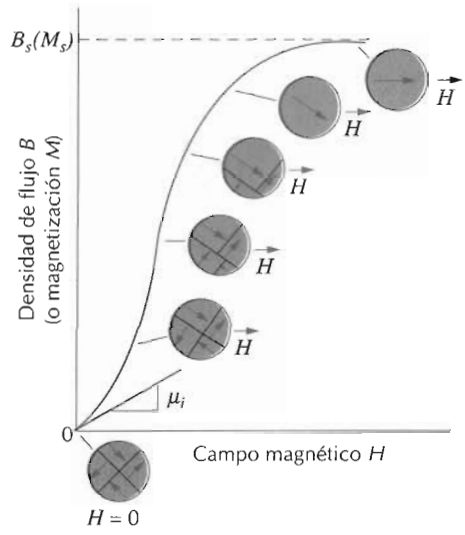


Figura 21.13 Comportamiento de B frente a H de un material ferromagnético o ferrimagnético que estaba inicialmente desmagnetizado. Se representan las configuraciones de los dominios durante varios estadios de la magnetización. La densidad de flujo de saturación B_s, la magnetización de saturación M_s, y la permeabilidad inicial μ_i están también indicadas. (Adaptada de O. H. Wyatt y D. Dew-Hughes, *Metals, Ceramics and Polymers*, Cambridge University Press, 1974.)

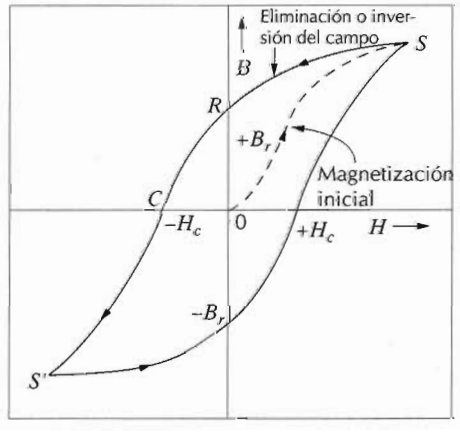


Figura 21.14 Densidad de flujo magnético frente a la intensidad del campo magnético para un material ferromagnético para la saturación en ambas direcciones (puntos S y S'). La curva de histéresis viene representada por la curva sólida; la curva de rayas discontinuas indica la magnetización inicial. La remanencia B_r y la fuerza coercitiva H_c también se indican.

A medida que se aplica el campo H, los dominios cambian de forma y tamaño debido al movimiento de los límites de dominio. Las estructuras típicas de los dominios están representadas de forma esquemática en varios puntos de la curva de B frente a H en la Figura 21.13. Inicialmente, los momentos de los dominios constituyentes están orientados al azar de tal manera que no existe un campo de momentos neto B (o M). A medida que se aplica el campo externo, los dominios que están orientados en direcciones favorables al campo aplicado (o casi alineados con ellos) crecen a expensas de aquellos que no están favorablemente orientados. Este proceso continúa al aumentar la intensidad del campo hasta que la muestra macroscópica se convierte en un solo dominio, el cual está casi completamente alineado con el campo. La saturación se alcanza cuando este dominio gira y se orienta con el campo H. La alteración de la estructura de los dominios con el campo magnético de un monocristal de hierro se muestra en la página 685.

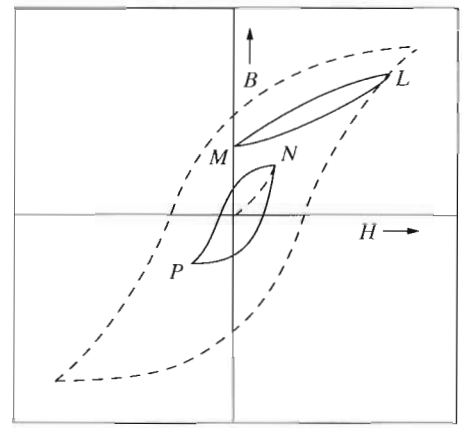


Figura 21.15 Una curva de histéresis sin llegar a la saturación (curva *NP*) dentro del ciclo de saturación para un material ferromagnético. El comportamiento *B-H* para la inversión del campo sin haber alcanzado la saturación se indica por la curva *LM*.

A partir de la saturación, punto *S* de la Figura 21.14, a medida que el campo H se reduce debido a la inversión de su dirección, la curva no invierte el camino original, sino que se produce un efecto de **histéresis** en el cual el campo B va retrasado con respecto al campo aplicado H, o sea, disminuye más lentamente. Cuando el campo H es cero (punto R de la curva), existe un campo residual B que se denomina **remanencia**, o densidad de flujo remanente, B_r ; el material permanece magnetizado en ausencia de un campo externo H.

El comportamiento de histéresis y la magnetización permanente pueden explicarse por el movimiento de las paredes de los dominios. Al invertir la dirección del campo desde la saturación (punto *S* en la Figura 21.14), el proceso mediante el cual cambia la estructura de dominios se invierte. En primer lugar, existe rotación del dominio único con el campo invertido. Más tarde, los dominios con los momentos magnéticos alineados con el nuevo campo crecen a expensas de los primeros. Para esta explicación es crucial la resistencia al movimiento de las paredes de los dominios que ocurre en respuesta al aumento del campo magnético en la dirección opuesta; esto explica el desfase entre B y H, o sea, la histéresis. Cuando el campo aplicado se hace nulo, todavía existe una fracción neta de dominios orientados en la dirección inicial, lo cual explica la existencia de la remanencia B_r.

Para reducir a cero el campo B dentro de la muestra (punto C de la Figura 21.14), se debe aplicar un campo H de magnitud igual a $-H_c$ en la dirección opuesta a la del campo original; H_c se denomina **coercitividad**, o bien, algunas veces fuerza coercitiva. Al continuar aplicando el campo en la dirección contraria, tal como se indica en la figura, finalmente se alcanza la saturación en la dirección opuesta, correspondiendo al punto S'. Una segunda inversión del campo hasta el punto de la saturación inicial (punto *S*) completa el ciclo de histéresis simétrico y también produce una remanencia negativa ($-B_r$) y una coercitividad positiva ($+H_c$).

La curva B frente a H de la Figura 21.14 representa un ciclo de histéresis en la saturación. Desde luego, no es necesario aumentar el campo H hasta la saturación antes de invertir su dirección; en la Figura 21.15, el ciclo *NP* es una curva de histéresis correspondiente a valores inferiores a la saturación. Además, es posible invertir la dirección del campo en cualquier punto a lo

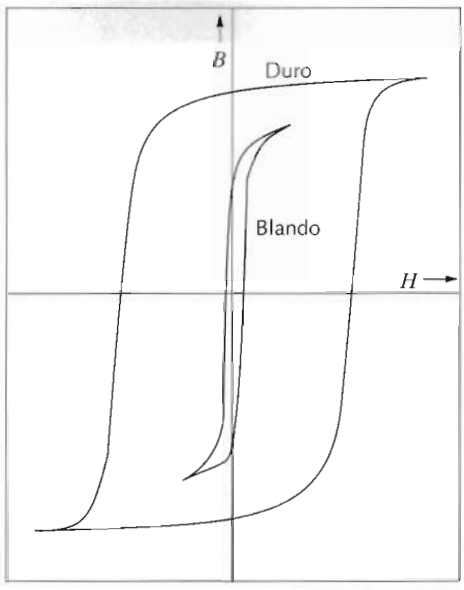


Figura 21.16 Curvas esquemáticas de magnetización para materiales magnéticos blandos y duros. (K. M. Ralls, T. H. Courtney y J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*. Copyright © 1976 de John Wiley & Sons, New York. Reproducida con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

largo de la curva y generar otros ciclos de histéresis. Un tal ciclo de histéresis está indicado en la curva de la Figura 21.15: para el ciclo LM, el campo H se invierte a cero. Un método para desmagnetizar un imán ferromagnético o ferrimagnético es haciendo que éste complete repetidamente ciclos en un campo H que alterna en dirección y disminuye en magnitud.

21.8 MATERIALES MAGNÉTICOS BLANDOS

El tamaño y la forma de la curva de histéresis de los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos es de importancia práctica considerable. El área dentro de un ciclo representa la pérdida de energía magnética por unidad de volumen por ciclo de magnetización-desmagnetización; esta pérdida de energía se manifiesta en forma de calor que se genera dentro de la muestra magnética y es capaz de aumentar su temperatura.

Tanto los materiales ferromagnéticos como ferrimagnéticos se clasifican como *blandos* o *duros* en base a sus características de histéresis. Los **materiales magnéticos blandos** se utilizan en dispositivos sometidos a campos magnéticos alternantes en los cuales las pérdidas de energía deben ser pequeñas; un ejemplo familiar consiste en los núcleos de los transformadores. Por esta razón el área relativa dentro del ciclo de histéresis debe ser pequeña; su característica es que es reducida y estrecha, tal como se representa en la Figura 21.16. En consecuencia, un material magnético blando debe tener una alta permeabilidad inicial y una baja fuerza coercitiva. Un material que posee estas propiedades puede alcanzar la saturación con un campo aplicado relativamente pequeño (o sea, fácilmente magnetizable y desmagnetizable) y aún así tener pérdidas de energía pequeñas.

El campo de saturación o de magnetización está determinado solamente por la composición del material. Por ejemplo, en las ferritas cúbicas, la sustitución de iones metálicos divalentes tales como Ni^{2+} por Fe^{2+} en $FeO–Fe_2O_3$ cambiará la magnetización de saturación. Sin embargo, la sus-

UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
BIBLIOTECA CENTRAL

Tabla 21.5 Propiedades típicas de varios materiales magnéticos blandos

Material	*Composición (% en peso)*	*Permeabilidad inicial relativa* μ_i	*Densidad de flujo de saturación* B_s *[tesla (gauss)]*	*Pérdidas de histéresis/ciclo* $[J/m^3(erg/cm^3)]$	*Resistividad* ρ *(Ω-m)*
Hierro comercial moldeado	99,95 Fe	150	2,14 (21 400)	270 (2700)	$1,0 \times 10^{-7}$
Hierro-silicio (orientado)	97 Fe, 3 Si	1400	2,01 (20 100)	40 (400)	$4,7 \times 10^{-7}$
Permalloy 45	55 Fe, 45Ni	2500	1,60 (16 000)	120 (1200)	$4,5 \times 10^{-7}$
Supermalloy	79 Ni, 15 Fe, 5 Mo, 0,5 Mn	75 000	0,80 (8000)	–	$6,0 \times 10^{-7}$
Ferroxcube A	48 Mn Fe_2O_4, 52 $ZnFe_2O_4$	1400	0,33 (3300)	~40 (~400)	2000
Ferroxcube B	36 $NiFe_2O_4$, 64 $ZnFe_2O_4$	650	0,36 (3600)	~35 (~350)	10^{-7}

Fuente: Adaptado de *Metals Handbook: Properties and Selection: Stainless Steels, Tool Materials and Special-Purpose Metals*, Vol. 3, 9th edition, D. Benjamin, Senior Editor, American Society for Metals, 1980.

ceptibilidad y la coercitividad (H_c), las cuales influyen en la forma de la curva de histéresis, son sensibles a variables estructurales más que a la composición. Por ejemplo, un valor bajo de coercitividad corresponde al movimiento fácil de las paredes de dominio en respuesta a los cambios en magnitud y/o dirección del campo. Los defectos estructurales, tales como la presencia de partículas de una fase no magnética o bien de poros en el material magnético, tienden a restringir el movimiento de las paredes de dominio y por tanto a aumentar la coercitividad. Por consiguiente, un material magnético blando debe estar libre de defectos estructurales.

Otra propiedad que merece consideración en el caso de los materiales magnéticos es la resistividad eléctrica. Además de las pérdidas de energía de histéresis citadas antes, también pueden resultar pérdidas de energía a partir de corrientes eléctricas que se inducen en el material magnético por un campo magnético que varía en magnitud y dirección con el tiempo; tales corrientes se denominan *corrientes parásitas* o *corrientes de Foucault*. Es deseable minimizar estas pérdidas de energía en materiales magnéticos blandos aumentando la resistividad eléctrica. En los materiales ferromagnéticos esto se logra formando aleaciones con soluciones sólidas; las aleaciones de hierro-silicio y hierro-níquel son ejemplos de este tipo de aleaciones. Las ferritas cerámicas se utilizan normalmente en aplicaciones que requieren materiales magnéticos blandos porque son materiales intrínsecamente aisladores eléctricos. Sin embargo, su aplicabilidad es limitada debido a que tienen susceptibilidades pequeñas. Las propiedades de media docena de materiales magnéticos blandos se dan en la Tabla 21.5.

Las características de histéresis de los materiales magnéticos blandos pueden aumentarse para determinadas aplicaciones mediante un tratamiento térmico apropiado en presencia de un campo magnético. Utilizando esta técnica, se puede producir un ciclo de histéresis en forma de cuadrado, lo cual es deseable en algunas aplicaciones de amplificadores magnéticos y transformadores de impulsos. Además, los materiales magnéticos blandos se utilizan en generadores, motores, dínamos y en circuitos conmutadores.

Tabla 21.6 Propiedades típicas de varios materiales magnéticos duros.

Material	*Composición (% en peso)*	*Remanencia B_r [tesla (gauss)]*	*Coercitividad [amp-vuelta/m (oersted)]*	*$(BH)_{máx}$ [J/m^3 (gauss-oersted)]*	*Temperatura de Curie T_c [°C(°F)]*	*Resistividad ρ (Ω-m)*
Acero al carbono martensítico	98,1Fe, 0,9C, 1Mn	0,95 (9500)	4000 (50)	1600 ($0{,}20 \times 10^6$)	–	–
Acero aleado con tungsteno	92,8Fe, 6W, 0,5Cr	0,95 (9500)	5900 (74)	2600 ($0{,}33 \times 10^6$)	760(1400)	$3{,}0 \times 10^{-7}$
Cunife	20Fe,20Ni,60Cu	0,54 (5400)	44 000 (550)	12 000($1{,}5 \times 10^6$)	410(770)	$1{,}8 \times 10^{-7}$
Cunico	29Co,21Ni,50Cu	0,34 (3400)	54 000 (680)	6400 ($0{,}8 \times 10^6$)	860(1580)	$2{,}4 \times 10^{-7}$
Alnico 8 sinterizado	34Fe, 7Al, 15Ni, 35Co, 4Cu,5Ti	0,76 (7600)	123 000 (1550)	36 000 ($4{,}5 \times 10^6$)	860(1580)	–
Ferroxdur (orientado)	$BaO\text{-}6Fe_2O_3$	0,32 (3200)	240 000 (3000)	20 000 ($2{,}5 \times 10^6$)	450(840)	$\sim 10^4$

Fuente: Adaptado de *Metals Hanbook: Properties and Selection: Stainless Steels, Tool Materials and Special-Purpose Metals*, Vol 3, 9ª edición, D. Benjamin, Editor general, American Society for Metals, 1980.

21.9 MATERIALES MAGNÉTICOS DUROS

Los materiales magnéticos duros se utilizan en imanes permanentes, los cuales deben tener una alta resistencia a la desmagnetización. En términos del comportamiento de histéresis, un **material magnético duro** tiene una remanencia, coercitividad y densidad de flujo de saturación altas, así como también una permeabilidad inicial baja y altas pérdidas de energía de histéresis. Las características de histéresis para los materiales magnéticos blandos y duros se comparan en la Figura 21.16. Algunas veces es conveniente relacionar la dureza relativa de un material magnético con el producto de B_r y H_c, el cual es aproximadamente igual al doble de la energía requerida para desmagnetizar la unidad de volumen de material. Por tanto, cuanto mayor es el producto $B_r \times H_c$, más duro es el material en términos de sus características magnéticas.

De nuevo, el comportamiento de histéresis está relacionado con la facilidad con que los límites de los dominios magnéticos se mueven; impidiendo el movimiento de las paredes de los dominios, la coercitividad y la susceptibilidad aumentan, de tal manera que es necesario un campo externo grande para desmagnetizarlo. Además, estas características están relacionadas con la microestructura de los materiales. El movimiento de las paredes de los dominios es impedido si se forman pequeños precipitados. La mayoría de los imanes permanentes son ferromagnéticos; aceros aleados con tungsteno y cromo han sido muy utilizados en el pasado. Estos dos elementos, con el tratamiento térmico adecuado, se combinan con el carbono del acero para formar carburos de tungsteno y de cromo los cuales son muy efectivos para obstruir el movimiento de las paredes de dominio. Algunos de los materiales magnéticos duros desarrollados recientemente contienen diversos elementos de aleación, entre los cuales cabe citar al hierro, cobalto, níquel, aluminio y cobre. Un tratamiento térmico apropiado forma partículas pequeñas de hierro–cobalto fuertemente magnéticas de un solo dominio dentro de una matriz no magnética.

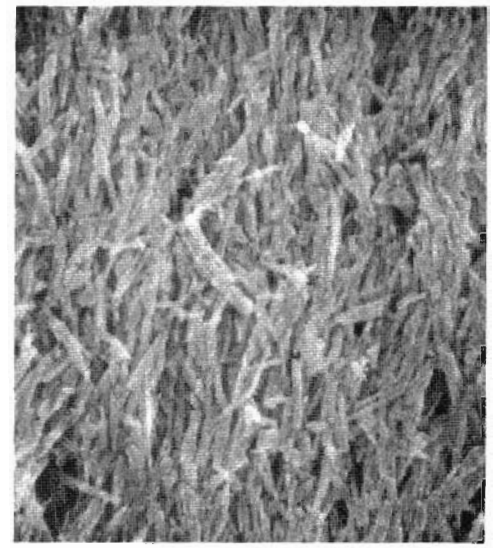


Figura 21.17 Micrografía al microscopio electrónico de barrido mostrando la microestructura de un disco de almacenamiento magnético. Partículas de γ-Fe_2O_3 en forma de agujas son orientadas y embebidas dentro de una resina fenólica. 8000 ×. (Fotografía cortesía de P. Rayner y N. L. Head, IBM Corporation.)

En el caso de los imanes ferrimagnéticos, los más utilizados como imanes duros son las ferritas hexagonales. La Tabla 21.6 presenta algunas de las propiedades importantes de varios materiales magnéticos duros.

21.10 ALMACENAMIENTO MAGNÉTICO

En los últimos años los materiales magnéticos han alcanzado mucha importancia en el área del almacenamiento de información. Esto es especialmente cierto en el caso de los ordenadores; mientras que los elementos semiconductores sirven como base a la memoria primaria, los discos magnéticos y las cintas son capaces de almacenar grandes cantidades de información a costes muy bajos. Además, las industrias de medios audiovisuales se basan en cintas magnéticas para el almacenamiento y reproducción de secuencias de audio y vídeo.

Básicamente, los bytes de memoria de los ordenadores, el sonido y las imágenes visuales en forma de señales eléctricas son transferidos a segmentos muy pequeños de un medio de almacenamiento magnético que las retiene. La transferencia de señales a la cinta o disco y su recuperación se realiza por medio de un cabezal que consiste básicamente en una bobina alrededor de un núcleo de un material magnético que forma un entrehierro (una separación muy pequeña entre las piezas polares). Los datos son introducidos (o "escritos") mediante señales eléctricas dentro de la bobina, la cual genera un campo magnético en el entrehierro. Este campo a su vez magnetiza una área muy pequeña del disco o cinta en las proximidades del cabezal. Al retirar el campo, la magnetización permanece; es decir, la señal ha sido almacenada.

Además, el mismo cabezal puede utilizarse para recuperar (o "leer") la información almacenada. Se induce un voltaje cuando hay un cambio en el campo magnético a medida que la cinta o disco pasa por el entrehierro del cabezal. Este voltaje puede ser amplificado y luego convertido a su forma o carácter original.

Muchos medios magnéticos consisten en partículas aciculares muy pequeñas de γ-Fe_2O_3, o bien de aleaciones dopadas de ésta. Estas partículas son aplicadas y unidas a una cinta de polímero (en el caso de cintas magnéticas) o a un disco metálico o de polímero. Durante la elaboración, estas partículas son alineadas de modo que sus ejes longitudinales sean paralelos a la dirección del movimiento cuando pasan por el cabezal (véase la Figura 21.17). Cada partícula es un único dominio que sólo puede ser magnetizado de manera que el momento magnético se encuentre a lo largo de su eje. Existen dos estados magnéticos, uno correspondiente a la magnetización de saturación en una dirección axial y otro en la dirección opuesta. Estos dos estados hacen posible el almacenamiento de información en forma digital, como 1 y 0. En un sistema, un 1 se representa por la inversión de la dirección del campo magnético de una pequeña área a otra del medio de almacenamiento a medida que las numerosas partículas aciculares pasan por el cabezal. La no inversión de la dirección del campo magnético entre regiones adyacentes representa un cero.

El ciclo de histéresis para el almacenamiento magnético debe ser relativamente grande y cuadrado. Estas características permiten que el almacenamiento sea permanente y, además , que la inversión de la magnetización se realizará en un intervalo estrecho de intensidades del campo aplicado. La densidad de flujo de saturación está comprendido entre 0,4 y 0,6 tesla para estos materiales.

21.11 SUPERCONDUCTIVIDAD

La superconductividad es básicamente un fenómeno eléctrico; sin embargo, su discusión ha sido diferida hasta aquí porque existen implicaciones magnéticas relativas al estado superconductor y, además, los materiales superconductores son utilizados principalmente en imanes capaces de generar campos elevados.

A medida que muchos metales de alta pureza son enfriados hasta temperaturas cercanas a 0 K, la resistividad eléctrica disminuye gradualmente, alcanzando un valor pequeño pero finito que es característico del material. Sin embargo, existen algunos materiales en los cuales la resistividad a muy bajas temperaturas cae bruscamente desde un valor finito a uno que es virtualmente cero y permanece en este valor al enfriar más el material. Los materiales que presentan este comportamiento se denominan *superconductores* y la temperatura a la cual alcanzan la **superconductividad** se denomina temperatura crítica T_C.[1] Los comportamientos resistividad-temperatura de los materiales superconductores y no superconductores se comparan en la Figura 21.18. La temperatura crítica varía de un superconductor a otro pero está comprendida entre valores inferiores a 1 K y 20 K, aproximadamente, para muchos metales y aleaciones. Recientemente se ha demostrado que algunos óxidos cerámicos complejos tienen temperaturas críticas cercanas a 100 K.

A temperaturas inferiores a T_C, el estado superconductor es eliminado si se aplica un campo magnético suficientemente intenso, denominado campo

[1] En la literatura científica se utiliza el símbolo T_c para representar tanto la temperatura de Curie (Sección 21.6) como la temperatura crítca de un superconductor. Estas dos temperaturas son totalmente diferentes y no deben confundirse. En este libro se utiliza T_c para la temperatura de Curie y T_C para la temperatura crítica de un superconductor.

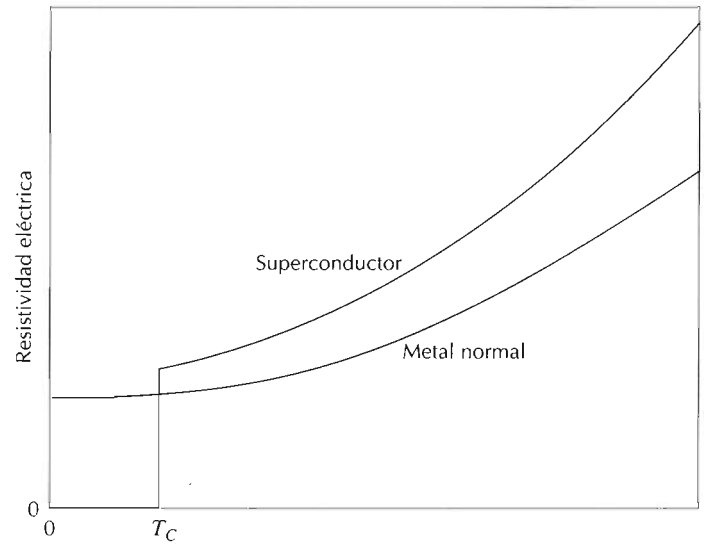


Figura 21.18 Dependencia de la resistividad eléctrica respecto de la temperatura para materiales normalmente conductores y superconductores en la proximidad de 0 K.

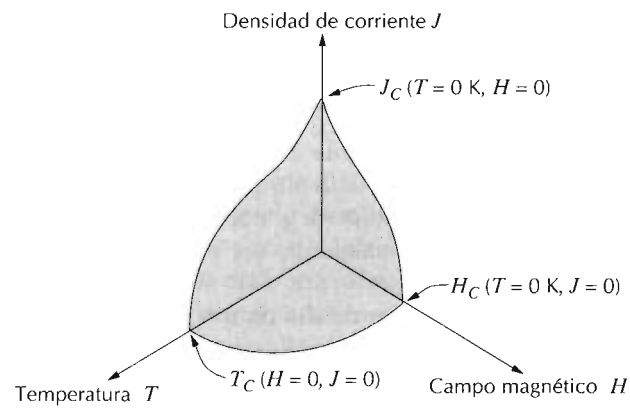


Figura 21.19 Temperatura crítica, densidad de corriente y campo magnético correspondientes a la frontera entre los estados conductores normales y superconductores.

crítico H_C. Este campo crítico depende de la temperatura, disminuyendo cuando ésta aumenta. Lo mismo ocurre con la densidad de corriente; es decir, existe una densidad de corriente crítica J_C por debajo de la cual un material es superconductor. La Figura 21.19 muestra de forma esquemática la frontera en el espacio temperatura-campo magnético-densidad de corriente que separa los estados normal y superconductor. La posición de esta frontera dependerá del material. Para los valores de temperatura, campo magnético y densidad de corriente que están entre el origen y esta frontera, el material será superconductor; fuera de la frontera la conducción es normal.

El fenómeno de la superconductividad ha sido explicado de forma satisfactoria mediante una teoría bastante compleja. Básicamente, el estado superconductor resulta de la atracción entre pares de electrones conductores; los movimientos de estos electrones apareados se coordinan de tal manera que la dispersión por las vibraciones térmicas y los átomos de impurezas son

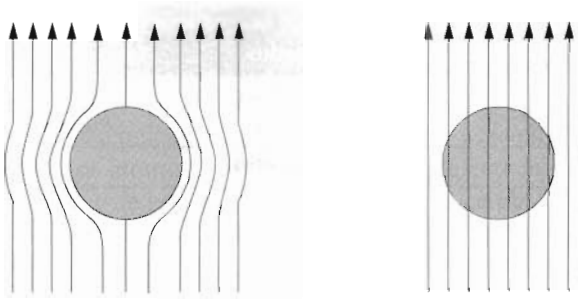


Figura 21.20 Representación del efecto Meissner. *(a)* En el estado superconductor, el cuerpo del material (círculo) expulsa el campo magnético (flechas) de su interior. *(b)* El campo magnético penetra el mismo cuerpo del material una vez que se hace conductor.

altamente ineficientes. Por tanto, la resistividad, al ser proporcional al número de dispersiones de electrones, es cero.

Según su respuesta magnética, los materiales superconductores pueden clasificarse en dos tipos, denominados tipo I y tipo II. Los materiales de tipo I, mientras están en el estado superconductor, son completamente diamagnéticos; es decir, cualquier campo aplicado será expulsado del cuerpo del material, un fenómeno que se denomina *efecto Meissner* y que se ilustra en la Figura 21.20. A medida que H aumenta, el material permanece diamagnético hasta que se alcanza el campo crítico H_C. En este momento la conducción se hace normal y el flujo magnético penetra completamente en el cuerpo. Varios elementos metálicos tales como el aluminio, plomo, estaño y mercurio pertenecen al grupo de tipo I.

Los superconductores de tipo II son completamente diamagnéticos para campos aplicados pequeños y la exclusión del campo es total. Sin embargo, la transición del estado superconductor al estado normal es gradual y ocurre entre un campo crítico inferior, H_{C1}, y un campo crítico superior, H_{C2}. Las líneas del flujo magnético comienzan a penetrar dentro del cuerpo del material a H_{C1}, y la penetración continúa aumentando a medida que el campo magnético aplicado aumenta; a H_{C2} la penetración del campo es completa. Para campos entre H_{C1} y H_{C2}, el material está en un estado que se denomina mixto: existen regiones del material en estado normal y otras en estado superconductor.

Los superconductores de tipo II se prefieren a los de tipo I en muchas aplicaciones prácticas en virtud de sus temperaturas y campos magnéticos más altos. En el momento presente, los tres superconductores más utilizados son las aleaciones de niobio-circonio (Nb-Zr) y niobio-titanio (Nb-Ti) y el compuesto intermetálico Nb_3Sn. En la Tabla 21.7 se dan la temperatura crítica y los valores críticos de las densidades de flujo magnético de varios superconductores de tipo I y II.

Muy recientemente, se ha encontrado que una familia de materiales cerámicos que normalmente son eléctricamente aislantes también son superconductores con temperaturas críticas especialmente altas. La investigación inicial se ha centrado en el óxido de itrio, bario y cobre, $YBa_2Cu_3O_7$, el cual tiene la estructura cristalina compleja del tipo de la perouskita (Sección 13.2) y una temperatura crítica de alrededor de 95 K. Nuevos materiales cerámicos superconductores con temperaturas críticas aún más altas han sido y son actualmente desarrollados. El potencial tecnológico de estos materiales es extremadamente prometedor ya que su temperatura crítica es su-

Tabla 21.7 Temperaturas críticas y flujos magnéticos para materiales superconductores seleccionados

Material	*Temperatura crítica* T_C *(K)*	*Densidad crítica de flujo magnético* B_C *(tesla)*[a]
Elementos		
Aluminio	1,18	0,0105
Plomo	7,19	0,0803
Mercurio (α)	4,15	0,0411
Estaño	3,72	0,0305
Titanio	0,40	0,0056
Tungsteno	0,02	0,0001
Compuestos y aleaciones		
Aleaciones de Nb-Ti	10,2	12
Aleaciones de Nb-Zr	10,8	11
Nb_3Sn	18,3	22
Nb_3Al	18,9	32
Nb_3Ge	23,0	30
V_3Ga	16,5	22
$PbMo_6S_8$	14,0	45

[a] La densidad crítica de flujo magnético ($\mu_0 H_C$) para los elementos fue medida a 0 K. Para las aleaciones y compuestos, el flujo se toma como $\mu_0 H_{C2}$ (en teslas), medido a 0 K.
Fuente: Adaptado con permiso de *Materials at Low Temperatures*, R. P. Reed y A. F. Clark, Editores, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1983.

perior a 77 K, lo cual permite la utilización de nitrógeno líquido, un refrigerante barato en comparación con el hidrógeno y el helio líquidos. Estos nuevos superconductores cerámicos tienen sus desventajas, la principal es su naturaleza frágil. Esta característica limita la capacidad de estos materiales para ser fabricados en formas útiles tales como hilos y cables.

El fenómeno de la superconductividad tiene importantes aplicaciones prácticas. Imanes superconductores capaces de generar altos campos con poco consumo de potencia se utilizan actualmente en equipos científicos y de investigación. Además, también se utilizan en la producción de imágenes por resonancia magnética (MRI) en el campo médico como herramienta de diagnóstico. Anormalidades en los tejidos y órganos del cuerpo pueden ser detectados en base a la producción de imágenes de secciones transversales. El análisis químico de los tejidos del cuerpo es también posible usando espectroscopia de resonancia magnética (MRS). También existen numerosas otras aplicaciones potenciales de los materiales superconductores. Algunas de las áreas que están siendo exploradas son: (1) transmisión de potencia eléctrica a través de materiales superconductores, ya que las pérdidas de potencia serían extremadamente pequeñas y el equipo operaría a niveles de bajo voltaje; (2) imanes para aceleradores de partículas de alta energía; (3) conectores de alta velocidad y transmisión de señales para ordenadores; (4) trenes de alta velocidad levitados, siendo la levitación el resultado de la repulsión de campos magnéticos. El principal obstáculo a la utilización amplia de estos materiales superconductores es, desde luego, la dificultad en alcanzar temperaturas extremadamente bajas. Es de esperar que este problema sea superado con el desarrollo de la nueva generación de superconductores con temperaturas críticas razonablemente altas.

RESUMEN

Las propiedades magnéticas macroscópicas de un material son consecuencia de interacciones entre un campo magnético externo y los momentos magnéticos dipolares de los átomos constituyentes. Cada electrón individual tiene momentos orbitales y de espín. El momento magnético neto de un átomo es precisamente la suma de las contribuciones de cada uno de sus electrones, en la cual habrá cancelación del espín y el momento orbital de pares de electrones.

El diamagnetismo resulta de los cambios en el movimiento orbital de los electrones que son inducidos por un campo externo. El efecto es extremadamente pequeño y en oposición al campo aplicado. Todos los materiales son diamagnéticos. Los materiales paramagnéticos son aquellos que tienen dipolos atómicos permanentes, sobre los cuales opera individualmente el campo y los alinea en la dirección del campo externo aplicado. Puesto que las magnetizaciones son relativamente pequeñas y persisten sólo mientras el campo está presente, los materiales diamagnéticos y paramagnéticos son considerados no magnéticos.

Las magnetizaciones grandes y permanentes pueden establecerse en los metales ferromagnéticos (Fe, Co, Ni). Los momentos magnéticos dipolares tienen su origen en el espín, los cuales están acoplados y alineados mutuamente con los momentos de los átomos adyacentes.

El acoplamiento antiparalelo de momentos de espín de cationes adyacentes ocurre en algunos materiales iónicos. Aquellos en los cuales la cancelación de los momentos de espín es total se denominan antiferromagnéticos. En el caso del ferrimagnetismo, la magnetización permanente es posible debido a que la cancelación de los momentos magnéticos no es completa. Para ferritas cúbicas, la magnetización neta resulta de los iones divalentes (por ejemplo, Fe^{2+}) que ocupan posiciones octaédricas, cuyos momentos de espín están mutuamente alineados.

Al aumentar la temperatura, las vibraciones térmicas aumentan y tienden a contrarrestar las fuerzas de acoplamiento dipolar en los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos. En consecuencia, la magnetización de saturación disminuye gradualmente con la temperatura hasta la temperatura de Curie, en cuyo punto disminuye a cerca de cero; por encima de T_c estos materiales son paramagnéticos.

Por debajo de la temperatura de Curie, un material ferromagnético o ferrimagnético está compuesto de dominios: pequeñas regiones tridimensionales donde todos los momentos dipolares netos están mutuamente alineados y la magnetización está saturada. La magnetización total del sólido es precisamente la suma vectorial adecuadamente ponderada de las magnetizaciones de todos estos dominios. A medida que un campo externo es aplicado, los dominios que tienen sus vectores de magnetización orientados en la dirección del campo crecen a expensas de los dominios que tienen orientaciones de magnetización desfavorables. Cuando se alcanza la saturación total, todo el sólido está ocupado por un sólo dominio y la magnetización está dirigida en la dirección del campo. El cambio en la estructura de los dominios al aumentar o invertir la dirección del campo se realiza mediante el movimiento de las paredes de los dominios. Tanto la histéresis (el retraso del campo B con respecto al campo aplicado H) como la magnetización

permanente (o sea la remanencia) resultan de la resistencia al movimiento de estas paredes de dominio.

En los materiales magnéticos blandos, el movimiento de la pared del dominio es fácil durante la magnetización y la desmagnetización. En consecuencia, estos materiales tienen ciclos de histéresis de área reducida y, además, tienen bajas pérdidas de energía. El movimiento de las paredes de dominio es mucho más difícil en los materiales magnéticos duros, y esto hace que los ciclos de histéresis sean mayores. La magnetización de estos materiales es más permanente porque se requieren campos mayores para desmagnetizarlos.

La superconductividad ha sido observada en un gran número de materiales; aparece al enfriar a temperaturas cercanas al cero absoluto, donde la resistividad eléctrica desaparece. El estado superconductor cesa si la temperatura, el campo magnético o bien la densidad de corriente exceden el valor crítico. En los superconductores de tipo I, la exclusión del campo magnético es completa por debajo de un campo crítico, mientras que la penetración del campo es completa cuando se excede el campo crítico. En el caso de los materiales superconductores de tipo II esta penetración es gradual a medida que aumenta el campo magnético. Nuevos óxidos cerámicos complejos están siendo desarrollados con temperaturas críticas relativamente altas, los cuales permiten la utilización de nitrógeno líquido para ser utilizado como refrigerante.

TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES

Antiferromagnetismo
Coercitividad
Densidad de flujo magnético
Diamagnetismo
Dominio
Ferrimagnetismo
Ferrita (cerámica)
Ferromagnetismo
Histéresis
Inducción magnética
Intensidad del campo magnético
Magnetización
Magnetización de saturación
Magnetón de Bohr
Material magnético duro
Material magnético blando
Paramagnetismo
Permeabilidad
Remanencia
Superconductividad
Susceptibilidad magnética
Temperatura de Curie

BIBLIOGRAFÍA

AZAROFF, L.V. y J. J. BROPHY, *Electronic Processes in Materials*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1963, Capítulo 13. Reimpreso por TechBooks, Fairfax, VA.

BRAILSFORD, F., *Magnetic Materials*, 3rd edition, Methuen & Company, Ltd., London (John Wiley & Sons, New York), 1960.

BROCKMAN, F. G., "Magnetic Ceramics–A Review and Status Report," *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 47, No. 2, February 1968, pp. 186–194.

CULLITY, B. D., *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, MA, 1972.

KEEFFER, F., "The Magnetic Properties of Materials," *Scientific American*, Vol. 217, No.3, September 1967, pp. 222–234.

ROSE, R.M., L. A. SHEPARD, y J. WULFF, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. IV, *Electronic Properties*, John Wiley & Sons, New York , 1966, Capítulos 9–11.

WERT, C. A. y R. M. THOMSON, *Physics of Solids*, 2nd edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1970, Capítulos 20–22.

PROBLEMAS Y CUESTIONES

21.1 Por una bobina de un alambre de 0,25 m de longitud y con 400 vueltas circula una corriente de 15 A.

(a) ¿Cuál es la magnitud de la intensidad del campo magnético H?
(b) Calcule la densidad de flujo B si la bobina está en el vacío
(c) Calcule la densidad de flujo en una barra de cromo que se coloca dentro de la bobina. La susceptibilidad para el cromo se encuentra en la Tabla 21.2
(d) Calcule la magnitud de la magnetización M.

21.2 Por una bobina de un alambre de 0,5 m de longitud y con 20 vueltas transporta una corriente de 1 A.

(a) Calcule la densidad de flujo si la bobina está en el vacío.
(b) Una barra de una aleación de hierro-silicio, cuyo comportamiento B–H se muestra en la Figura 21.21, se coloca dentro de la bobina. ¿Cuánto vale la densidad de flujo dentro de esta barra?
(c) Suponga que una barra de molibdeno se sitúa ahora dentro de la bobina. ¿Qué corriente debe fluir para producir en el Mo el mismo campo B que en la aleación hierro-silicio usando 1 A?

21.3 Demuestre que la permeabilidad relativa y la susceptibilidad magnética están relacionadas de acuerdo con la Ecuación 21.7.

21.4 Es posible expresar la susceptibilidad magnética χ_m en distintas unidades. En el tratamiento realizado en este capítulo, χ_m se utilizó para designar la susceptibilidad de volumen en unidades SI, o sea, la cantidad que da la magnetización por unidad de volumen (m^3) de material cuando se multiplica por H. La susceptibilidad másica χ_m (kg) proporciona el momento magnético (o sea, la

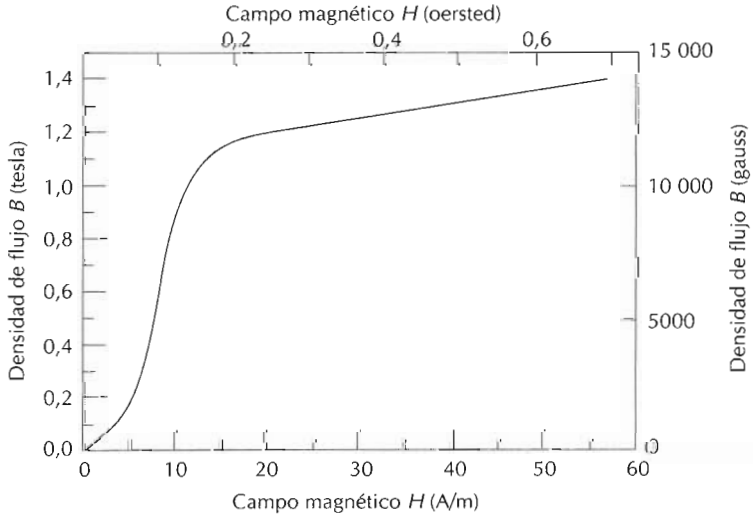


Figura 21.21 Curva de magnetización inicial B frente a H para una aleación de hierro-silicio.

magnetización) por kilogramo de material cuando se multiplica por H; análogamente, la susceptibilidad atómica, χ_m(a), proporciona la magnetización por mol-kilogramo. Las últimas dos cantidades están relacionadas mediante las relaciones

$$\chi_m = \chi_m \text{ (kg)} \times \text{densidad másica (kg/m}^3\text{)}$$

$$\chi_m \text{ (a)} = \chi_m \text{ (kg)} \times \text{peso atómico (en kg)}$$

Cuando se utiliza el sistema de unidades cgs-uem existen parámetros similares, los cuales pueden ser designados por χ'_m, χ'_m (g) y χ'_m (a); χ_m y χ'_m están relacionados de acuerdo con la Tabla 21.1. A partir de la Tabla 21.2, χ_m para el cobre es $-0{,}96 \times 10^{-5}$; convertir este valor en las otras cinco susceptibilidades.

21.5 **(a)** Explique las dos fuentes de los momentos magnéticos de los electrones. **(b)** ¿Tienen todos los electrones un momento magnético neto? **(c)** ¿Tienen todos los átomos momento magnético? ¿Por qué?

21.6 La densidad de flujo magnético dentro de una barra de un material es 0,630 tesla para un campo H de 5×10^5 A/m. Calcule para este material: **(a)** la permeabilidad magnética, y **(b)** la susceptibilidad magnética. **(c)** ¿Qué tipo(s) de magnetismo presenta este material? ¿Por qué?

21.7 La magnetización dentro de una barra de una aleación metálica es $1{,}2 \times 10^6$ A/m para un campo H de 200 A/m. Calcule: **(a)** la susceptibilidad magnética, **(b)** la permeabilidad y **(c)** la densidad de flujo magnético dentro de este material. **(d)** ¿Qué tipo(s) de magnetismo presenta este material? ¿Por qué?

21.8 Calcule **(a)** la magnetización de saturación y **(b)** la densidad de flujo de saturación para el hierro, el cual tiene un momento magnético por átomo de 2,2 magnetones de Bohr y una densidad de 7,87 g/cm^3.

21.9 Confirme que hay 1,72 magnetones de Bohr asociados con cada átomo de cobalto, considerando que la magnetización de saturación es $1{,}45 \times 10^6$ A/m, que el cobalto tiene una estructura cristalina HC y que la arista de la celdilla unidad es 0,1253 nm.

21.10 Suponga que existe un metal hipotético que presenta comportamiento ferromagnético y que tiene (1) una estructura cúbica simple (Figura 3.22), (2) un radio atómico de 0,125 nm y (3) una densidad de flujo de saturación de 0,85 tesla. Determine el número de magnetones de Bohr por átomo para este material.

21.11 Todos los átomos de los materiales paramagnéticos y diamagnéticos tienen asociado un momento magnético neto. Explique por qué los materiales ferromagnéticos pueden estar magnetizados de forma permanente mientras que esto no es posible en los paramagnéticos.

21.12 Cite las analogías y diferencias entre los materiales ferromagnéticos y los ferrimagnéticos.

21.13 ¿Cuál es la diferencia entre la estructura cristalina de la espinela y la de la espinela inversa?

21.14 Consulte otro texto en el cual se explique la ley de Hund y, basándose en ella, explique los momentos magnéticos netos de cada uno de los cationes listados en la Tabla 21.4.

21.15 Estime **(a)** la magnetización de saturación y **(b)** la densidad de flujo de saturación para la ferrita de cobalto $[(CoFe_2O_4)_8]$, cuya celdilla unidad tiene una arista de 0,838 nm.

21.16 La fórmula química para la ferrita de cobre puede escribirse como $(CuFe_2O_4)_8$ debido a que hay ocho unidades fórmula por celdilla unidad. Si este material tiene una magnetización de saturación de $1{,}35 \times 10^5$ A/m y una densidad de 5,40 g/cm^3, estime el número de magnetones de Bohr asociados con cada ion Cu^{2+}.

21.17 La fórmula del granate de itrio y hierro ($Y_3Fe_5O_{12}$) puede escribirse en la forma $Y_3^c Fe_5^a Fe_3^d O_{12}$, en donde los superíndices *a*, *c* y *d* representan diferentes lugares en los cuales los iones Y^{3+} y Fe^{3+} están localizados. Los momentos magnéticos de espín para los iones Y^{3+} y Fe^{3+} situados en las posiciones *a* y *c* están orientados paralelamente unos con otros y antiparalelos a los iones Fe^{3+} de las posiciones *d*. Calcule el número de magnetones de Bohr asociados con cada ion Y^{3+}, teniendo en cuenta la siguiente información: (1) cada celdilla unidad consta de ocho unidades fórmula ($Y_3Fe_5O_{12}$); (2) la celdilla unidad es cúbica con una arista de longitud 1,2376 nm; (3) la magnetización de saturación para este material es $1{,}0 \times 10^4$ A/m; y (4) suponga que hay 5 magnetones de Bohr asociados con cada ion Fe^{3+}.

21.18 Explique por qué si se deja caer varias veces un imán permanente al suelo éste se desmagnetiza.

21.19 Explique brevemente por qué la magnitud de la magnetización de saturación disminuye al aumentar la temperatura en el caso de los materiales ferromagnéticos y por qué el comportamiento ferromagnético cesa por encima de la temperatura de Curie.

21.20 Describa brevemente el fenómeno de histéresis magnética y por qué ocurre en los materiales ferromagnéticos y en los ferrimagnéticos.

21.21 Represente esquemáticamente en un mismo diagrama de *B* frente a *H* el comportamiento de un material ferromagnético (a) a 0 K, (b) a una temperatura justo por debajo de la temperatura de Curie y (c) a una temperatura li-

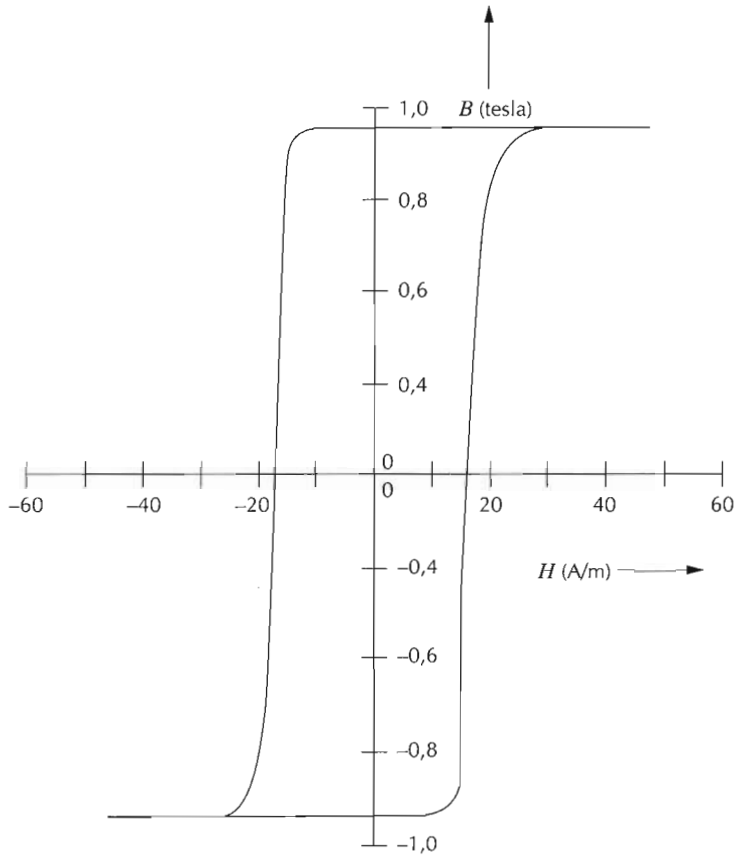


Figura 21.22 Ciclo de histéresis completo para una aleación hierro-níquel.

geramente superior a la temperatura de Curie. Explique brevemente por qué estas curvas tienen formas distintas.

21.22 Represente de forma esquemática el comportamiento de histéresis para un material ferromagnético que se desmagnetiza gradualmente al completar ciclos en un campo H que cambia de dirección y disminuye en magnitud.

21.23 Cite las diferencias entre materiales magnéticos duros y materiales magnéticos blandos en términos del comportamiento de histéresis y las aplicaciones típicas.

21.24 Suponga que el hierro-silicio (97 Fe, 3 Si) de la Tabla 21.5 alcanza al punto de saturación cuando es insertado dentro de la bobina del Problema 21.1. Calcule la magnetización de saturación.

21.25 La Figura 21.22 muestra la curva de B frente a H para una aleación hierro-níquel.

(a) ¿Cuál es la densidad de flujo de saturación?
(b) ¿Cuál es la magnetización de saturación?
(c) ¿Cuál es la remanencia?
(d) ¿Cuál es la coercitividad?
(e) Basándose en la Tabla 21.5 y 21.6, ¿clasificaría este material como material magnético blando o duro? ¿Por qué?

21.26 Un material ferromagnético tiene una remanencia de 1,0 tesla y una coercitividad de 15 000 A/m. La saturación se alcanza con un campo magnético de 25 000 A/m, para el cual la densidad de flujo es 1,25 tesla. Usando estos datos, dibuje de forma esquemática la curva de histéresis en el intervalo $H = -25\,000$ hasta + 25 000A/m. Asegúrese de poner escalas y unidades en ambos ejes de coordenadas.

21.27 Los datos siguientes son para un acero al carbono:

H (A/m)	B (tesla)	H (A/m)	B (tesla)
0	0	80	0,90
15	0,007	100	1014
30	0,003	150	1034
50	0,10	200	1,41
60	0,30	300	1,48
70	0,63		

(a) Construya una gráfica de B frente a H.
(b) ¿Qué valores tienen la permeabilidad inicial y la permeabilidad inicial relativa?
(c) ¿Cuál es el valor máximo de la permeabilidad?
(d) ¿Para qué valor de H se da el máximo de la permeabilidad?
(e) ¿A qué valor de la susceptibilidad corresponde este máximo en la susceptibilidad?

21.28 Un imán en forma de barra tiene una coercitividad de 4000 A/m y tiene que ser desmagnetizado. Si la barra es insertada dentro de una bobina de 0,15 m de largo con 100 vueltas, ¿cuál es la corriente eléctrica que se requiere para generar el campo magnético necesario?

21.29 Una barra de una aleación de hierro-silicio con la curva de histéresis mostrada en la Figura 21.21 es insertada dentro de una bobina de 0,20 m de largo y con 60 vueltas a través de la cual circula una corriente de 0,1 A.

(a) ¿Cuánto vale el campo B dentro de la barra?
(b) Para este campo magnético,
  (i) ¿Cuánto vale la permeabilidad?
  (ii) ¿Cuánto vale la permeabilidad relativa?
  (iii) ¿Cuánto vale la susceptibilidad?
  (iv) ¿Cuánto vale la magnetización?

21.30 En el caso de materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos, mediante diversos métodos (por ejemplo, alteración de la microestructura y adición de impurezas) es posible controlar la facilidad con que las paredes de los dominios pueden moverse a medida que el campo magnético varía. Dibuje una curva de histéresis de B frente a H para un material ferromagnético y superponga en este dibujo las alteraciones del ciclo que ocurrirían si los movimientos de los límites fueran impedidos.

21.31 Explique brevemente la manera en que la información se puede almacenar magnéticamente.

21.32 Para un material superconductor a una temperatura T inferior a la temperatura crítica T_C, el campo crítico $H_C(T)$, depende de la temperatura de acuerdo con la relación:

$$H_C(T) = H_C(0)\left(1 - \frac{T^2}{T_C^2}\right) \tag{21.9}$$

donde $H_C(0)$ es el campo crítico a 0 K.

(**a**) Utilizando los datos de la Tabla 21.7, calcule los campos magnéticos críticos para el plomo a 2,5 y 5,0 K.

(**b**) ¿Hasta qué temperatura debe ser enfriado el mercurio (α) en un campo magnético de 15 000 A/m para que sea superconductor?

21.33 Utilizando la Ecuación 21.9 determine cuáles de los elementos superconductores de la Tabla 21.7 son superconductores a 2 K y en un campo magnético de 40 000 A/m.

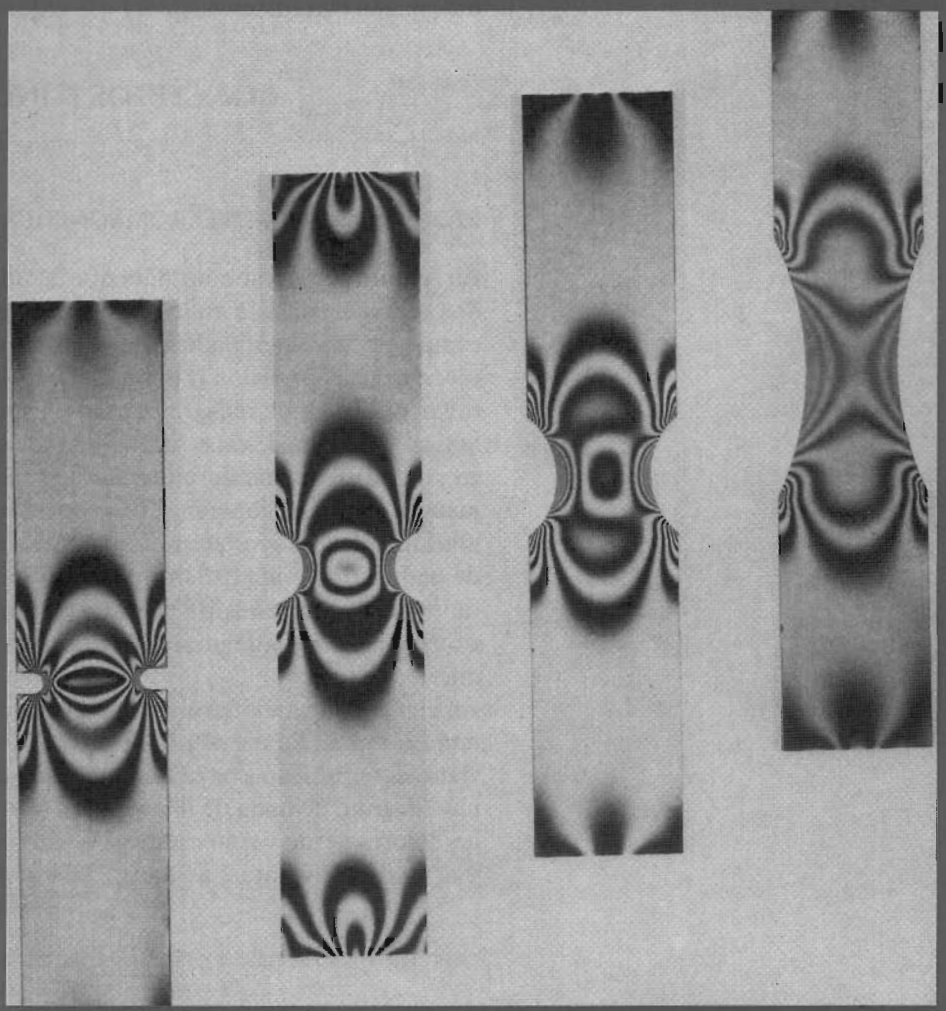
21.34 Cite las diferencias entre superconductores de tipo I y de tipo II.

21.35 Describa brevemente el efecto Meissner.

21.36 Cite la limitación fundamental de los nuevos superconductores que tienen temperaturas críticas relativamente altas.

22

PROPIEDADES ÓPTICAS



Las cuatro probetas entalladas y transparentes mostradas en esta fotografía demuestran el fenómeno de la *fotoelasticidad*. Una probeta fotoelástica se comporta anisotrópicamente, en cuanto a las propiedades ópticas (p.ej., índice de refracción) al deformarse elásticamente. Utilizando luz polarizada y un sistema óptico especial, la distribución de los esfuerzos dentro de las probetas se deduce mediante las orlas de interferencia generadas. Estas orlas en las cuatro probetas fotoelásticas que se muestran en la fotografía indican cómo la concentración y la distribución de esfuerzos varían con la geometría de la entalla cuando se someten a un esfuerzo de tracción axial. (Fotografía cortesía de Measurements Group, Inc., Raleigh, North Carolina, EEUU.)

22.1 INTRODUCCIÓN

"Propiedad óptica" es la respuesta de un material expuesto a una radiación electromagnética y, en particular, a la luz visible. Este capítulo empieza discutiendo algunos conceptos y principios fundamentales relativos a la naturaleza de la radiación electromagnética y a sus posibles interacciones con los materiales sólidos. A continuación se estudia el comportamiento óptico de materiales metálicos y no metálicos en términos de sus características de absorción, de reflexión y de transmisión. En las secciones finales se describen la luminiscencia, la fotoconductividad y la amplificación de luz por emisión estimulada de radiación (láser) y la utilización práctica de este fenómeno.

CONCEPTOS FUNDAMENTALES

22.2 RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

En sentido clásico, se considera que la radiación electromagnética es un tipo de onda que consiste en los componentes de un campo magnético y de un campo eléctrico perpendiculares entre sí y, a su vez, perpendiculares a la dirección de propagación (Figura 22.1). La luz, el calor (o energía radiante), el radar, las ondas de radio y los rayos X son formas de radiación electromagnética. Cada una de estas formas de radiación electromagnética se caracteriza por un determinado intervalo de longitudes de onda y también por la manera en que se generan. El *espectro electromagnético* abarca desde las radiaciones de los rayos γ (emitidos por materiales radiactivos y con longitudes de onda de 10^{-12} m (10^{-3} nm) hasta las ondas de radiofrecuencia, con longitudes de onda de unos 10^5 m, pasando por los rayos X, ultravioletas, visibles e infrarrojos. En la Figura 22.2 se reproduce este espectro en escala logarítmica.

La luz visible abarca una región pequeña del espectro, con longitudes de onda comprendidas entre 0,4 μm (4×10^{-7} m) y 0,7 μm. El color percibido viene determinado por la longitud de onda; por ejemplo, la radiación con una longitud de onda de unos 0,4 μm aparece de color violeta, mientras que los colores verde y rojo están asociados a longitudes de onda de 0,50 y 0,65 μm, respectivamente. La Figura 22.2 incluye los intervalos espectrales de va-

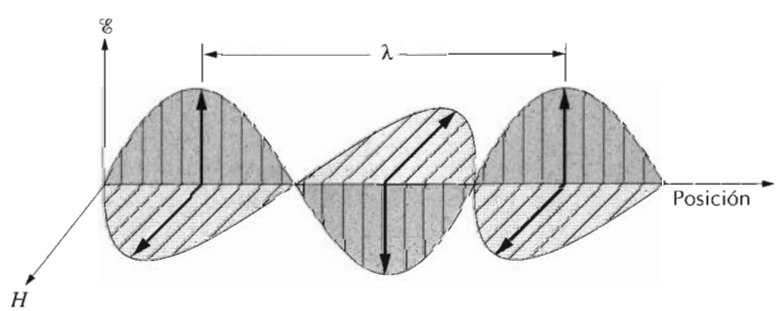


Figura 22.1 Onda electromagnética mostrando el campo eléctrico $\mathscr{E}$ y el campo magnético H que la componen y la longitud de onda λ.

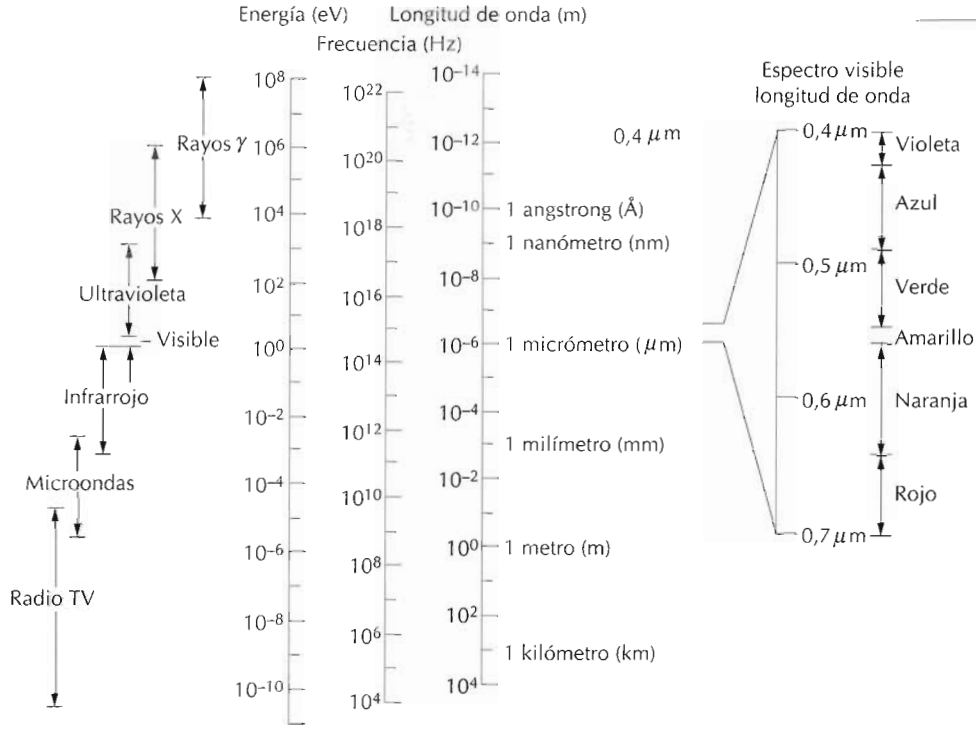


Figura 22.2 Espectro de la radiación electromagnética, incluyendo los intervalos de longitud de onda de varios colores del espectro visible.

rios colores. La luz blanca es simplemente la mezcla de todos los colores. La siguiente discusión se centra en la radiación visible, que es, por definición, la que los ojos detectan.

La radiación electromagnética atraviesa el vacío a la velocidad de la luz: 3×10^8 m/s. Esta velocidad c está relacionada con la permitividad eléctrica del vacío ϵ_0 y la permeabilidad magnética del vacío μ_0:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \tag{22.1}$$

Existe una relación, pues, entre la constante electromagnética c y las constantes eléctrica y magnética.

Además, la frecuencia ν y la longitud de onda λ de la radiación electromagnética son función de la velocidad,

$$c = \lambda \nu \tag{22.2}$$

La frecuencia se expresa en hercios (Hz) y 1 Hz = 1 ciclo por segundo. Los intervalos de frecuencia de varias radiaciones electromagnéticas se incluyen también en el espectro de la Figura 22.2.

Desde el punto de vista de la mecánica cuántica, la radiación está constituida por grupos o paquetes de energía llamados **fotones**. La energía E de un

fotón está cuantizada; es decir, sólo puede tener valores específicos definidos por la relación

$$E = h = \frac{hc}{\lambda} \tag{22.3}$$

donde h es la constante universal llamada **constante de Planck** y su valor es $6{,}63 \times 10^{-34}$ J-s. Es decir, la energía de un fotón es proporcional a la frecuencia de la radiación o inversamente proporcional a la longitud de onda. Las energías de los fotones también se incluyen en el espectro electromagnético (Figura 22.2).

La descripción de los fenómenos que implican interacciones entre la materia y la radiación es a veces más fácil si se considera la luz en términos de fotones; en otras oscasiones es mejor interpretarla como una onda. En esta discusión se utilizan ambos enfoques según convenga.

22.3 INTERACCIONES DE LA LUZ CON LOS SÓLIDOS

Cuando la luz pasa de un medio a otro (p.ej., del aire al interior de un sólido) pueden ocurrir varios fenómenos. Parte de la luz se transmite a través del medio, parte es absorbida y parte se refleja en la intercara de los dos medios. La intensidad I_0 del haz que incide en la superficie del medio sólido debe ser igual a la suma de las intensidades de los haces transmitido, absorbido y reflejado, representadas por I_T, I_A, e I_R, respectivamente:

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \tag{22.4}$$

La intensidad de radiación, expresada en vatios por metro cuadrado, corresponde a la energía transmitida por unidad de tiempo a través de la unidad de área perpendicular a la dirección de propagación.

Una forma alternativa de la Ecuación 22.4 es la siguiente:

$$T + A + R = 1 \tag{22.5}$$

donde T, A y R representan, respectivamente, la transmitancia (I_T/I_0), la absorbancia o extinción (I_A/I_0) y la reflectancia o reflectividad (I_R/I_0), es decir, las fracciones de la luz incidente que son transmitidas, absorbidas o reflejadas; la suma debe ser la unidad, ya que toda la luz blanca incidente se transmite, se absorbe o se refleja.

Los materiales capaces de transmitir la luz con relativamente poca absorción y reflexión se denominan **transparentes**: se puede ver a través de ellos. Los materiales se denominan **translúcidos** si dejan pasar parcialmente la luz; esto es, la luz se dispersa en el interior de modo que al observar a través de una muestra de este material los objetos no se distinguen claramente. Los materiales que son impermeables a la transmisión de la luz visible se denominan **opacos**.

Los metales en bruto son opacos respecto al espectro visible; esto es, la luz incidente o se absorbe o se refleja. Por otro lado, los materiales aislantes eléctricos pueden fabricarse de manera que sean transparentes. Además, algunos semiconductores pueden ser transparentes y otros opacos.

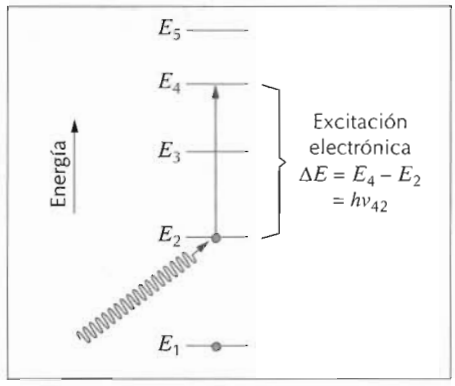


Figura 22.3 Esquema de la absorción de un fotón por la excitación de un electrón desde un estado energético a otro, en un átomo aislado. La energía del fotón ($h\nu_{42}$) debe ser exactamente igual a la diferencia energética entre los dos estados ($E_4 - E_2$).

22.4 INTERACCIONES ATÓMICAS Y ELECTRÓNICAS

Los fenómenos ópticos que tienen lugar dentro de los materiales sólidos implican interacciones entre las radiaciones electromagnéticas y los átomos, los iones y/o los electrones. La polarización electrónica y las transiciones de energía electrónicas son las dos interacciones más importantes.

22.4.1 Polarización electrónica

Un componente de una onda electromagnética es simplemente un campo eléctrico que fluctúa rápidamente (Figura 22.1). Este campo eléctrico, dentro del intervalo de frecuencias del espectro visible, interactúa con la nube electrónica que rodea a cada uno de los átomos que se encuentra en su camino, de modo que, con cada cambio de dirección del componente del campo eléctrico, induce una polarización electrónica, o una modificación de la localización de la nube de electrones respecto al núcleo del átomo, tal como se muestra en la Figura 19.30*a*. Las consecuencias de esta polarización son: (1) parte de la energía de la radiación se absorbe y (2) la velocidad de la onda de luz disminuye al pasar a través del medio. La segunda consecuencia se manifiesta como el fenómeno de refracción, que se discute en la Sección 22.5.

22.4.2 Transiciones electrónicas

La absorción y la emisión de radiación electromagnética representan transiciones de un estado energético a otro. En esta discusión se considera un átomo aislado, cuyo diagrama de energía electrónica se representa en la Figura 22.3. Se puede excitar un electrón desde un estado ocupado de energía E_2 a uno vacante de mayor energía, denominado E_4, mediante la absorción de un fotón de energía. El cambio energético experimentado por el electrón, ΔE, depende de la frecuencia de la radiación:

$$\Delta E = h\nu \tag{22.6}$$

donde, de nuevo, h es la constante de Planck. Conviene recordar varios conceptos. En primer lugar, como los estados energéticos del átomo son discre-

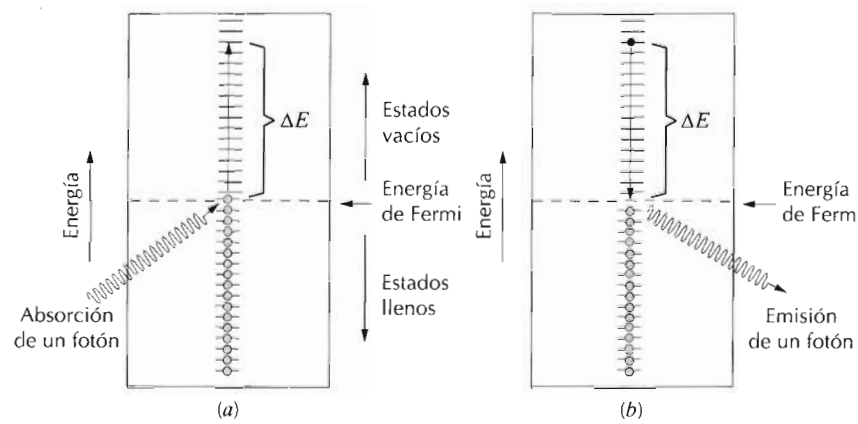


Figura 22.4 *(a)* Esquema del mecanismo de absorción de un fotón en un material metálico, donde un electrón se excita hasta un estado energético no ocupado. El cambio energético del electrón ΔE equivale a la energía del fotón. *(b)* Nueva emisión de un fotón de luz por transición directa de un electrón desde un estado energético elevado a otro inferior.

tos, entre los niveles energéticos sólo existen determinados ΔE; por tanto, las transiciones electrónicas sólo pueden absorber fotones de frecuencias correspondientes a los posibles ΔE para el átomo. Además, en cada excitación se absorbe toda la energía del fotón.

En segundo lugar, un electrón estimulado no puede permanecer indefinidamente en un **estado excitado**; después de poco tiempo vuelve, a través de varios caminos, al **estado fundamental** o nivel no excitado, emitiendo de nuevo radiación electromagnética. En todo caso, en las transiciones electrónicas de absorción y emisión debe haber conservación de la energía.

Las características ópticas de los materiales sólidos que relacionan las radiaciones electromagnéticas de absorción y de emisión se explican mediante la estructura de bandas electrónicas de los materiales (discutidas en la Sección 19.9).

PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS METALES

Considérense los esquemas de bandas de energía de los electrones que se muestran en las Figura 19.4*a* y 19.4*b*; en ambos casos, una banda de alta energía sólo está parcialmente llena de electrones. Los metales son opacos porque la radiación incidente que tiene frecuencias dentro del intervalo correspondiente a la luz visible excita los electrones a estados energéticos no ocupados situados por encima de la energía de Fermi, como indica la Figura 22.4*a*; consecuentemente, la radiación incidente es absorbida de acuerdo con la Ecuación 22.6. La radiación se absorbe totalmente en una capa externa muy delgada de la muestra, generalmente inferiores a 0,1 μm; es decir, sólo las películas metálicas de espesor inferior a 0,1 μm son capaces de transmitir la luz visible.

Todas las frecuencias propias de la luz visible se absorben en los metales debido a que siempre existen estados vacíos que permiten las transiciones electrónicas, como indica la Figura 22.4*a*. De hecho, los metales son opacos a toda radiación electromagnética de baja frecuencia, desde las ondas de radiofrecuencia hasta aproximadamente la mitad de las ondas ultravioletas, pasando por el infrarrojo y el visible. Los metales son transparentes a las radiaciones de alta frecuencia (rayos X y γ).

La mayor parte de la radiación absorbida se vuelve a emitir desde la superficie en forma de luz visible de la misma longitud de onda y aparece como luz reflejada. La Figura 22.4*b* muestra la transición electrónica que acompaña a una radiación emitida. La reflectancia de la mayoría de los metales está comprendida entre 0,90 y 0,95; una pequeña fracción de la energía del proceso de caída del electrón se disipa en forma de calor.

Como los metales son opacos y tienen una alta reflectancia, el color percibido está determinado por la distribución de longitudes de onda de la radiación reflejada y no absorbida. Una apariencia blanco plateada indica que el metal es muy reflector en todo el espectro de la luz visible. En otras palabras, la frecuencia y el número de fotones emitidos en el rayo reflejado son aproximadamente iguales a los del rayo incidente. El aluminio y la plata son dos metales que presentan este comportamiento reflector. El cobre y el oro aparecen de colores rojo anaranjado y amarillo, respectivamente, porque parte de la energía asociada con fotones de luz que tienen longitudes de onda corta no se vuelve a emitir como luz visible.

PROPIEDADES ÓPTICAS DE MATERIALES NO METÁLICOS

Los materiales no metálicos pueden ser transparentes a la luz visible, según sus estructuras de bandas de energía de los electrones. Por este motivo conviene considerar los fenómenos de refracción y de transmisión, además de la reflexión y de la absorción.

22.5 REFRACCIÓN

La luz transmitida en el interior de un material transparente experimenta disminución de la velocidad y, en consecuencia, la dirección de propagación cambia, o se desvía, en la intercara; este fenómeno se denomina **refracción**. El **índice de refracción** n de un material se define como la relación entre la velocidad en el vacío c y la velocidad en el medio v, o

$$n = \frac{c}{v} \tag{22.7}$$

La magnitud de n (o grado de desviación) depende de la longitud de onda de la luz. Este efecto se demuestra gráficamente por la conocida dispersión o separación de un haz de luz blanca en sus colores componentes por un prisma de vidrio. Cada color se refracta con distinta magnitud al entrar y al salir del vidrio, separándose los colores. El camino óptico de la luz no depende solamente del índice de refracción; sino que también depende, como se explica más adelante, de la fracción de luz incidente que se refleja en la superficie.

Una expresión parecida a la Ecuación 22.1 define la velocidad de la luz v en un medio:

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}} \tag{22.8}$$

donde ϵ y μ son, respectivamente, la permitividad y la permeabilidad de la substancia particular. De la Ecuación 22.7 se deduce

$$n = \frac{c}{v} = \frac{\sqrt{\epsilon\mu}}{\sqrt{\epsilon_0\mu_0}} = \sqrt{\epsilon_r\mu_r} \tag{22.9}$$

donde ϵ_r y μ_r son la constante dieléctrica y la permeabilidad magnética relativa, respectivamente. Para las substancias ligeramente magnéticas, $\mu_r \cong 1$ y

$$n \cong \sqrt{\epsilon_r} \tag{22.10}$$

Por tanto, para los materiales transparentes existe una relación entre el índice de refracción y la constante dieléctrica. Como ya se ha mencionado, el fenómeno de la refracción está relacionado con la polarización electrónica (Sección 22.4) a frecuencias superiores a las de la luz visible; así, el componente electrónico de la constante dieléctrica puede determinarse a partir de las medidas del índice de refracción utilizando la Ecuación 22.10.

Como el retraso de la radiación electromagnética en un medio se debe a la polarización electrónica, el tamaño de los átomos o iones constituyentes ejerce una considerable influencia en la magnitud de este efecto: generalmente, cuanto mayor sea el tamaño de los átomos o iones, mayor será la polarización electrónica y menor la velocidad, y, por tanto, el índice de reflacción será mayor. El índice de refracción de un vidrio sódico se aproxima a 1,5. Las adiciones de grandes cantidades de iones bario y plomo (como BaO y PbO) al vidrio incrementan considerablemente el valor de n. Por ejemplo, los vidrios que contienen un 90% en peso de Pb suelen tener índices de refracción de alrededor de 2,1.

Los índices de refracción de las cerámicas cristalinas de estructura cúbica y los de los vidrios son independientes de la dirección cristalográfica: son isotrópicos. Los cristales no cúbicos tienen un n anisotrópico; esto es, el índice es mayor a lo largo de la dirección que tiene mayor densidad iónica. En la Tabla 22.1 se dan los índices de refracción de varios vidrios, cerámicas

Tabla 22.1 Índice de refracción de algunos materiales transparentes.

Material	*Índice de refracción promedio*
Cerámicas	
Vidrio de silicato	1,458
Vidrio de sosa y cal	1,51
Vidrio Pyrex	1,47
Vidrio "flint" ópticamente denso	1,65
Corindón (Al_2O_3)	1,76
Periclasa (MgO)	1,74
Cuarzo (SiO_2)	1,55
Espinela ($MgAl_2O_4$)	1,72
Polímeros	
Politetrafluoroetileno	1,35
Polietileno	1,51
Poliestireno	1,60
Poli(metacrilato de metilo)	1,49
Polipropileno	1,49

transparentes y polímeros. Para las cerámicas cristalinas se dan valores medios ya que n es anisotrópico.

22.6 REFLEXIÓN

Cuando la radiación lumínica pasa de un medio a otro que tiene un índice de refracción diferente, parte de la luz se difunde en la intercara de los dos medios, aunque éstos sean transparentes. La reflectancia R representa la fracción de luz incidente que se refleja en la intercara, o

$$R = \frac{I_R}{I_0} \tag{22.11}$$

donde I_0 e I_R son las intensidades de los haces incidente y reflejado, respectivamente. Si la luz incide perpendicularmente a la intercara, se cumple

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}\right)^2 \tag{22.12}$$

donde n_1 y n_2 son los índices de refracción de los dos medios. Si la luz no incide perpendicularmente a la intercara, el valor de R depende del ángulo de incidencia. Si la luz se transmite desde el vacío o desde el aire al interior de un sólido s, se cumple:

$$R = \left(\frac{n_s - 1}{n_s + 1}\right)^2 \tag{22.13}$$

ya que el índice de refracción del aire es próximo a la unidad. Cuanto mayor es el índice de refracción de un sólido, mayor es la reflectancia. En los vidrios de silicato, la reflectancia se aproxima a 0,05. Como el índice de refracción de un sólido depende de la longitud de onda de la luz incidente, la reflectancia varía con la longitud de onda. Interesa que las lentes y otros instrumentos ópticos tengan muy baja reflexión y por este motivo se suelen recubrir con una delgada película de material dieléctrico, como por ejemplo fluoruro magnésico (MgF_2).

22.7 ABSORCIÓN

Los materiales no metálicos pueden comportarse como opacos o transparentes a la luz; y, en el caso de que sean transparentes, a menudo aparecen coloreados. En principio, la radiación lumínica se absorbe en este grupo de materiales por tres mecanismos que también influyen en sus características de transmisión. Un mecanismo es la polarización electrónica (Sección 22.4). La absorción por polarización electrónica sólo es importante a frecuencias de luz próximas a la frecuencia de relajación de los átomos constituyentes. Los otros dos mecanismos implican transiciones electrónicas que dependen de la estructura de bandas de energía electrónica del material; las estructuras de bandas de los semiconductores y de los aisladores se vieron en la Sección 19.5. En uno de estos mecanismos la absorción es consecuencia de las

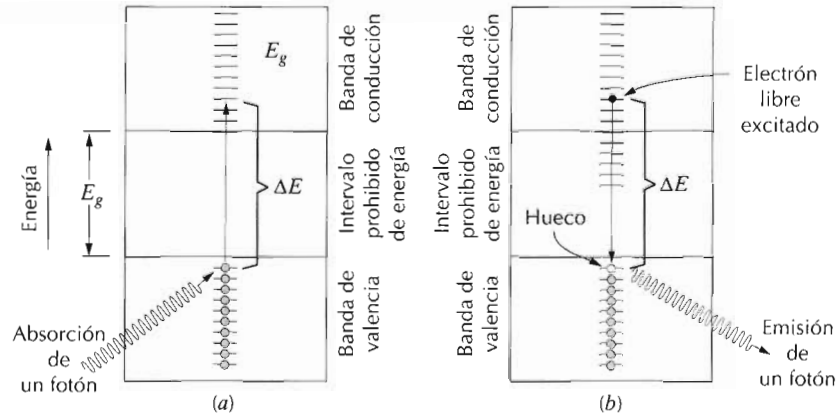


Figura 22.5 *(a)* Mecanismo de absorción de un fotón en materiales no metálicos, donde un electrón se ha excitado a través del intervalo prohibido y ha creado un hueco en la banda de valencia. La energía del fotón absorbido es ΔE, necesariamente mayor que la energía del intervalo prohibido E_g. *(b)* Emisión de un fotón de luz por transición electrónica directa a través del intervalo prohibido.

excitaciones electrónicas a través del intervalo prohibido de energía; el otro mecanismo está relacionado con transiciones electrónicas a niveles de impurezas o defectos eque se encuentran en el intervalo prohibido de energía.

La absorción de un fotón de luz puede ocurrir por promoción o excitación de un electrón desde la banda de valencia casi llena hasta un estado vacío de la banda de conducción, pasando por el intervalo prohibido de energía, como indica la Figura 22.5*a*. De este modo se crea un hueco en la banda de valencia y también un electrón libre en la banda de conducción. De nuevo, la energía de excitación ΔE se relaciona con la frecuencia del fotón absorbido mediante la Ecuación 22.6. Estas excitaciones con absorción sólo se generan si la energía del fotón es superior a la energía del intervalo prohibido de energía, E_g, esto es, si

$$h\nu > E_g \tag{22.14}$$

o, en función de la longitud de onda

$$\frac{hc}{\lambda} > E_g \tag{22.15}$$

La longitud de onda mínima de la luz visible, λ(mín.), es de unos 0,4 μm y puesto que $c = 3 \times 10^8$ m/s y $h = 4{,}13 \times 10^{-15}$ eV-s, la energía máxima del intervalo prohibido de energía, E_g (máx.), para que ocurra absorción de luz visible es

$$\begin{aligned} E_g(\text{máx.}) &= \frac{hc}{\lambda(\text{mín.})} \\ &= \frac{(4{,}13 \times 10^{-15}\ \text{eV-s})(3 \times 10^8\ \text{m/s})}{4 \times 10^{-7}\text{m}} \\ &= 3{,}1\ \text{eV} \end{aligned} \tag{22.16a}$$

Esto significa que la luz visible no es absorbida por aquellos materiales que tengan intervalos prohibidos de energía superirores a 3,1 eV; estos materiales, en estado de alta pureza, aparecen transparentes y coloreados.

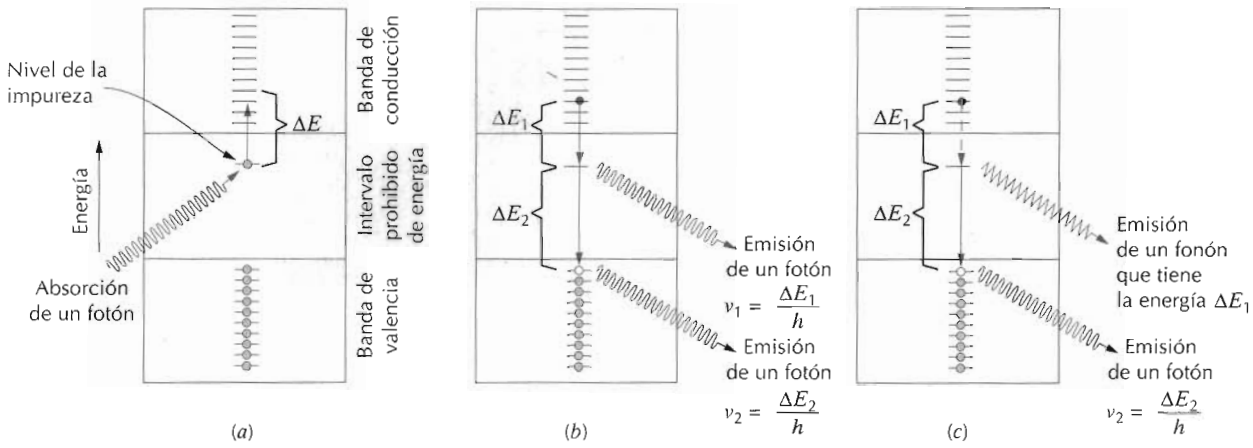


Figura 22.6 *(a)* Mecanismo de excitación de un electrón, desde un nivel de la impureza situado dentro del intervalo prohibido, por absorción de un fotón de luz. *(b)* Emisión de dos fotones debido a la caída de un electrón primero al estado de la impureza y finalmente al estado fundamental. *(c)* Generación de un fonón y de un fotón por transición de un electrón primero hasta el nivel de la impureza y finalmente hasta el estado fundamental.

La longitud de onda máxima de la luz visible, λ(máx.), es de unos 0,7 μm y el cálculo de la energía mínima del intervalo prohibido de energía, E_g(min), para que tenga lugar absorción de la luz visible se realiza mediante la siguiente expresión:

$$E_g(\text{mín.}) = \frac{hc}{\lambda(\text{máx.})}$$

$$= \frac{(4{,}13 \times 10^{-15}\ \text{eV-s})(3 \times 10^{8}\ \text{m/s})}{7 \times 10^{-7}\text{m}}$$

$$= 1{,}8\ \text{eV} \qquad (22.16b)$$

Este resultado significa que los materiales semiconductores que tienen intervalos prohibidos de energía inferiores a 1,8 eV absorben toda la luz visible por transiciones electrónicas desde la banda de valencia a la banda de conducción y estos materiales son opacos. Sólo una fracción del espectro visible es absorbido por materiales cuyo intervalo prohibido de energía está comprendido entre 1,8 y 3,1 eV; por consiguiente, estos materiales aparecen coloreados.

Los materiales no metálicos son opacos a alguna longitud de onda, que depende de la magnitud de E_g. Por ejemplo, el diamante, con un intervalo prohibido de energía de 5,6 eV, es opaco a radiaciones cuya longitud de onda es menor que 0,22 μm.

En sólidos dieléctricos con elevada energía de intervalo prohibido, la absorción de la radiación lumínica también tiene lugar por transiciones electrónicas distintas del salto banda de valencia-banda de conducción. Si hay impurezas u otros defectos eléctricamente activos, dentro del intervalo prohibido pueden introducirse niveles de energía, tales como los niveles dador y aceptor (Sección 19.11), excepto que estén en el centro del intervalo prohibido. La radiación lumínica de determinadas longitudes de onda se absorben como consecuencia de las transiciones electrónicas desde estos niveles

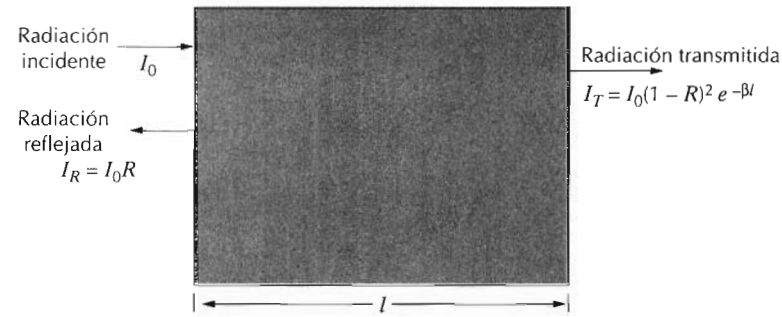


Figura 22.7 Transmisión de la luz a través de un medio transparente, donde se refleja en las caras anterior y posterior y donde el medio la absorbe. (Adaptada de R. M. Rose, L. A. Shepard y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol.4, *Electronic Properties*. Copyright 1966 de John Wiley & Sons, Nueva York. Reproducida con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

del interior del intervalo prohibido, o hacia ellos, como indica la Figura 22.6*a*.

De nuevo, la energía electromagnética absorbida por excitaciones electrónicas debe ser disipada de alguna manera, y para ello son posibles varios mecanismos. Para las excitaciones desde la banda de valencia a la banda de conducción, la disipación puede ocurrir por la recombinación de electrones y huecos de acuerdo con la reacción

$$\text{electrón} + \text{hueco} \rightarrow \text{energía } (\Delta E) \tag{22.17}$$

Esta reacción se representa esquemáticamente en la Figura 22.5*b*. También pueden ocurrir transiciones electrónicas en varias etapas, que implican niveles energéticos, debidos a las impurezas, situados en el interior del intervalo prohibido. Como indica la Figura 22.6*b*, una posibilidad es la emisión de dos fotones: uno debido a la caída del electrón desde el estado de la banda de conducción al nivel de la impureza y otro originado por el salto hasta la banda de valencia. Un mecanismo alternativo consiste en considerar que una transición genera un fonón (Figura 22.6*c*) mientras que la energía asociada se disipa en forma de calor.

La intensidad de la radiación absorbida neta es independiente del carácter del medio y de la longitud del camino dentro del medio. La intensidad de la radiación transmitida o no absorbida I'_T decrece de modo continuo con la distancia x recorrida por la luz:

$$I'_T = I'_0 e^{-\beta x} \tag{22.18}$$

donde I'_0 es la intensidad de la radiación incidente no reflejada y β el *coeficiente de absorción* (en mm^{-1}), es característico del material particular; además, β varía con la longitud de onda de la radiación incidente. El parámetro distancia x se mide desde la superficie donde incide la radiación hasta el interior del material. Los materiales con valores elevados de β se consideran altamente absorbentes.

22.8 TRANSMISIÓN

Los fenómenos de absorción, reflexión y transmisión también se pueden aplicar al paso de la luz a través de un sólido transparente, como indica la Figura 22.7. Cuando un rayo incidente de intensidad I_0 incide en la cara fron-

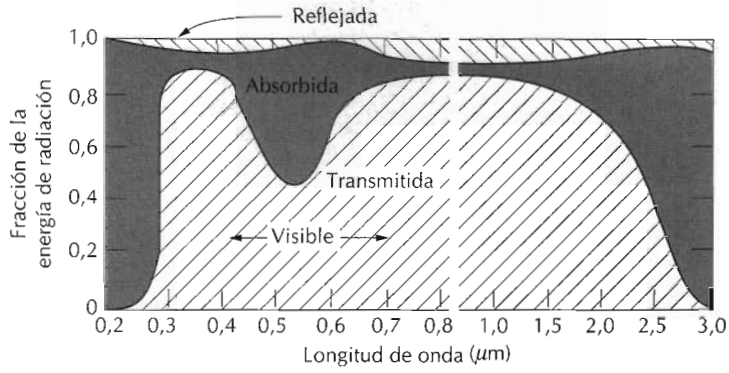


Figura 22.8 Variación con la longitud de onda de las fracciones transmitida, absorbida y reflejada de la luz incidente a través de un vidrio verde. (De W.D.Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2ªedición. Copyright 1976 de John Wiley & Sons, Nueva York. Reproducida con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

tal de una muestra de espesor l y coeficiente de absorción β, la intensidad transmitida a la cara opuesta I_T es:

$$I_T = I_0(1-R)^2 e^{-\beta l} \tag{22.19}$$

donde R es la reflectancia. En esta expresión se supone que existe el mismo medio en la cara frontal que en la cara opuesta. La deducción de la Ecuación 22.19 es un problema propuesto.

De este modo, la fracción de luz incidente que se transmite a través de un material transparente depende de las pérdidas que ocurren por absorción y por reflexión. De nuevo, la suma de la reflectancia R, de la absorbancia A y de la transmitancia T es la unidad, según la Ecuación 22.5. Además, cada una de las variables R, A y T dependen de la longitud de onda de la luz, como demuestra la Figura 22.8 en la región visible del espectro de un vidrio verde. Por ejemplo, con una luz de 0,4 μm de longitud de onda, las fracciones transmitida, absorbida y reflejada son aproximadamente 0,90, 0,05 y 0,05, respectivamente. Sin embargo, si la longitud de onda es de 0,55 μm, las respectivas fracciones son 0,50, 0,48 y 0,02.

22.9 COLOR

Los materiales transparentes aparecen de color porque absorben selectivamente determinados intervalos de longitud de onda de la luz; el **color** resulta de la combinación de las longitudes de onda transmitidas. Si la absorción es uniforme para todas las longitudes de onda de la luz visible, el material aparece incoloro; como por ejemplo los vidrios inorgánicos de alta pureza y los diamantes y zafiros monocristalinos y de alta pureza.

En general, la absorción selectiva ocurre por excitación de electrones. Una de estas situaciones implica a materiales semiconductores que tienen intervalos prohibidos dentro de la gama de energías de los fotones de la luz visible (1,8 a 3,1eV). De este modo, la fracción de luz visible con energía superior a E_g es absorbida selectivamente por la transición electrónica desde la banda de valencia a la banda de conducción. Desde luego, parte de la radiación absorbida es emitida de nuevo cuando los electrones excitados vuelven a caer a sus estados energéticos originales más bajos. No es necesario que la frecuencia de la radiación reemitida coincida con la de la frecuencia

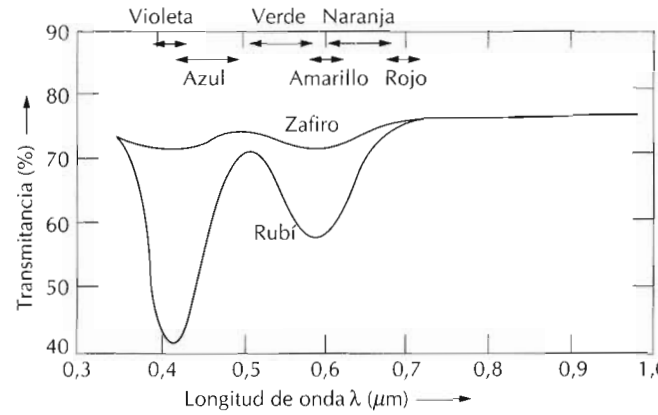


Figura 22.9 Transmisión de la radiación lumínica en función de la longitud de onda para el zafiro (monocristal de óxido de aluminio) y el rubí (óxido de aluminio con cierta proporción de óxido de cromo). El zafiro aparece incoloro, mientras que el rubí es rojo debido a la absorción selectiva de determinados intervalos de longitudes de onda. (Adaptada de "The Optical Properties of Materials", por A. Javan. Copyright 1967 de Scientific American, Inc. Reservados todos los derechos.)

de la radiación absorbida; la frecuencia y la energía asociada pueden ser inferiores en los casos de transiciones múltiples radiativas (Figura 22.6*b*) o no radiativas (Figura 22.6*c*). En consecuencia, el color depende de la distribución de frecuencias de los rayos de luz transmitida y reemitida.

Por ejemplo, el sulfuro de cadmio (CdS) tiene un intervalo prohibido de unos 2,4 eV; por tanto, absorbe fotones con energías superiores a 2,4 eV, que corresponden a las porciones azul y violeta del espectro visible; parte de esta energía es irradiada de nuevo como luz con otra longitud de onda. La luz visible no absorbida consiste en fotones con energías comprendidas entre 1,8 y 2,4 eV. El sulfuro de cadmio adquiere un color amarillo-naranja debido a la composición del haz de luz transmitido.

En las cerámicas aislantes, determinadas impurezas introducen niveles electrónicos en el interior de los intervalos prohibidos, como ya se ha dicho. Los fotones con menor energía que la del intervalo prohibido pueden ser absorbidos como consecuencia de las excitaciones electrónicas que implican átomos o iones de impurezas, como se muestra en la Figura 22.6*a*; desde luego, existe la posibilidad de que ocurra alguna reemisión. De nuevo, el color del material es función de la distribución de las longitudes de onda del haz transmitido.

Por ejemplo, el óxido de aluminio monocristalino y de alta pureza, o zafiro, es incoloro. El rubí, de color rojo brillante, es un zafiro impurificado con un 0,5 a 2% de óxido de cromo (Cr_2O_3). El ion Cr^{3+} sustituye al ion Al^{3+} en la estructura cristalina del Al_2O_3, y, además, introduce niveles energéticos dentro del amplio intervalo prohibido de energía del zafiro. Como consecuencia de las transiciones electrónicas hacia los niveles energéticos introducidos por estas impurezas, o las transiciones desde estos mismos niveles, se absorben determinadas longitudes de onda. La Figura 22.9 indica la transmitancia en función de la longitud de onda para el zafiro y para el rubí. En el zafiro, la transmitancia en el espectro visible es relativamente constante, como corresponde a un material incoloro. Sin embargo, en el rubí aparecen fuertes picos de absorción (o mínimos) en la región del azul-violeta (a unos 0,4 μm) y en la del amarillo-verde (a unos 0,6 μm). La luz no absorbida o transmitida mezclada con la luz emitida de nuevo da al rubí su color característico.

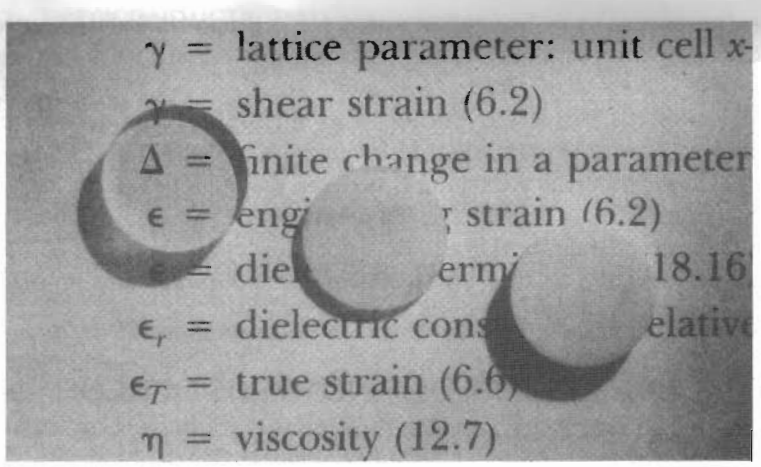


Figura 22.10 Transmisión de la luz a través de tres muestras de óxido de aluminio. De izquierda a derecha: monocristal de zafiro, transparente; un material policristalino denso (no poroso), translúcido; y un material policristalino que contiene aproximadamente 5% de porosidad, que es opaco. (Muestras preparadas por P. A. Lessing y fotografiadas por J. Telford.)

Los vidrios inorgánicos están coloreados porque incorporan iones de tierras raras o de metales de transición mientras permanecen en estado fundido. Algunos ejemplos representativos de iones relacionados con su color son los siguientes: Cu^{2+}, azul-verdoso; Co^{2+}, azul-violeta; Cr^{3+}, verde; Mn^{2+}, amarillo; y Mn^{3+}, púrpura.

22.10 OPACIDAD Y TRANSLUCIDEZ DE MATERIALES AISLADORES

El grado de translucidez o de opacidad de los materiales dieléctricos intrínsecamente transparentes depende en gran parte de sus características de reflexión interna y transmitancia. Muchos materiales dieléctricos que son intrínsecamente transparentes pueden convertirse en translúcidos o incluso en opacos debido a refracciones y reflexiones internas. Un rayo de luz transmitido es desviado (cambia de dirección) y aparece difuso como consecuencia de los fenómenos de dispersión múltiple. La opacidad resulta cuando la dispersión es tan grande que ningún rayo incidente se transmite a la superficie opuesta.

La dispersión interna ocurre de varias maneras. Las muestras policristalinas con índice de refracción anisotrópico suelen aparecer translúcidas. En los límites de grano ocurren los fenómenos de reflexión y refracción, que generan desviaciones de los rayos incidentes como consecuencia de pequeñas diferencias del índice de refracción n entre granos vecinos con distinta orientación cristalográfica.

La dispersión de la luz también ocurre en materiales bifásicos cuando una fase se encuentra finamente dispersa dentro de la otra. De nuevo, se produce dispersión del rayo debido a la diferencia de valores del índice de refracción en las dos fases; cuanto mayor es la diferencia, más eficaz es la dispersión.

Las piezas cerámicas suelen tener pequeños poros, uniformemente distribuidos, debido al proceso de fabricación, y estos poros, también actúan dispersando la luz.

La Figura 22.10 muestra las diferencias en las características de transmisión óptica de muestras de óxido de aluminio monocristalino, policristalino

denso (no poroso) y policristalino poroso (5% de porosidad). Mientras los monocristales son totalmente transparentes, los materiales policristalinos densos son translúcidos y los porosos son opacos.

Los polímeros intrínsecos (sin aditivos y sin impurezas) muestran una relación directa entre el grado de translucidez y la cristalinidad. En los límites entre regiones amorfas y cristalinas ocurren dispersiones de la luz visible. como siempre a causa de la diferencia de índices de refracción. En las muestras altamente cristalinas el grado de dispersión es elevado y se comportan como translúcidas y, a veces, como opacas. Los polímeros muy amorfos son completamente transparentes.

APLICACIONES DE FENÓMENOS ÓPTICOS

22.11 LUMINISCENCIA

La **luminiscencia** es el fenómeno que experimentan algunos materiales capaces de absorber energía y de volver a emitirla en forma de luz visible. Los fotones de luz emitida se generan por transiciones electrónicas en el sólido. Se absorbe energía al promover un electrón a un estado excitado; se emite luz visible cuando el electrón cae a un estado energético inferior si $1{,}8\ \text{eV} < h < 3{,}1\ \text{eV}$. La energía absorbida se aporta como radiación electromagnética de energía superior (que causa transiciones desde la banda valencia a la banda conducción) tal como la luz ultravioleta, o de otras fuentes tales como electrones de alta energía o energías térmica, mecánica o química. Además, la luminiscencia se clasifica según el tiempo que dura la emisión de luz después de la absorción. Si la emisión dura menos de un segundo, el fenómeno se denomina **fluorescencia** y si dura más se denomina **fosforescencia**. Algunos sulfuros, óxidos, wolframatos y unos pocos materiales orgánicos son fluorescentes o fosforescentes. Generalmente los materiales puros no presentan estos fenómenos, pero sí los materiales que contienen impurezas en concentraciones controladas.

La luminiscencia tiene muchas aplicaciones. Las lámparas de fluorescencia constan de un tubo de vidrio cuya superficie interna está recubierta de silicatos o wolframatos especialmente preparados. Dentro del tubo hay vapor de mercurio que, al producirse una descarga eléctrica, genera luz ultravioleta. Cuando esta luz ultravioleta incide en el reubrimiento, se emite luz blanca. También es posible detectar rayos X y rayos γ. Las imágenes de la pantalla de televisión se deben a fenómenos luminiscentes. La parte interior de la pantalla está recubierta con un material que fluoresce cuando un rayo procedente del tubo incide en la pantalla. Ciertas cerillas emiten luz visible o resplandecen cuando se les aplica un rayo de radiación no visible.

Se utilizan algunas uniones rectificadoras *p-n*, descritas en la Sección 19.14, para producir luz visible en un proceso denominado **electroluminiscencia**. Cuando se aplica un potencial conectado con polaridad directa a través del dispositivo, los electrones y los huecos se aniquilan mutuamente recombinándose según la Ecuación 22.17. En ciertas circunstancias, la energía producida aparece como luz visible. Estos diodos que producen luz visible son los *diodos emisores de luz* (LED), utilizados en pantallas digitales. El color característico de un LED depende del material semiconductor que se utilice.

22.12 FOTOCONDUCTIVIDAD

La conductividad de los materiales semiconductores depende del número de electrones de la banda de conducción y también del número de huecos de la banda de valencia, de acuerdo con la Ecuación 19.6. La energía térmica asociada con las vibraciones de red puede excitar a los electrones y generar huecos y/o electrones libres, según se describe en la Sección 19.6. Como consecuencia de transiciones electrónicas inducidas por fotones en las cuales se absorbe luz, se pueden generar transportadores de carga adicionales; este incremento de conductividad se denomina **fotoconductividad**. De este modo, cuando se ilumina una muestra de material fotoconductivo, la conductividad aumenta.

Este fenómeno se utiliza en los fotómetros fotográficos. Se mide la corriente fotoinducida ya que su magnitud es función directa de la intensidad de la luz incidente o de la velocidad a la que los fotones de luz golpean el material. Desde luego, la radiación de luz visible debe inducir transiciones electrónicas en el material semiconductor; el sulfuro de cadmio se utiliza corrientemente en fotómetros.

La luz del sol se convierte directamente en energía eléctrica en las células solares, que también emplean semiconductores. En cierto aspecto, el funcionamiento de estos dispositivos es el inverso de los diodos emisores de luz. Se utiliza una unión *p-n* en la cual los electrones y huecos fotoexcitados se alejan de la unión, en direcciones opuestas, y forman parte de una corriente externa.

22.13 LÁSERES

Todas las transiciones electrónicas radiativas, es decir, las que generan radiación electromagnética, vistas hasta ahora son espontáneas; esto es, un electrón cae desde un estado energético superior a otro inferior sin provocación externa. Estas transiciones ocurren independientemente una de otras y en instantes aleatorios, produciendo una radiación incoherente; esto es, las ondas de luz están desfasadas unas respecto a las otras. En los láseres, sin embargo, se genera luz coherente por transiciones electrónicas iniciadas por estímulos externos. En efecto, la palabra **láser** viene del acrónimo inglés de *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation,* que significa amplificación de luz por emisión estimulada de radiación.

Aunque existen diferentes variedades de láseres, el principio de la operación se explica utilizando el láser de rubí en estado sólido. El rubí es un monocristal de Al_2O_3 (zafiro) al que se le ha adicionado aproximadamente un 0,05% de iones Cr^{3+}. Estos iones aportan al rubí un característico color rojo (Sección 22.4) y también estados electrónicos esenciales para la función láser. El láser de rubí tiene forma de barra, con sus extremos planos, paralelos y muy pulidos. Estos extremos se recubren con plata, de modo que uno sea totalmente reflejante y el otro parcialmente transparente.

El rubí se ilumina con una lámpara de xenón (Figura 22.11). Antes de la exposición a la luz, prácticamente todos los iones Cr^{3+} ocupan el estado fundamental; esto es, los electrones están situados en los estados de menor energía (Figura 22.12). Sin embargo, los fotones de longitudes de onda de 0,56 μm de la lámpara de xenón excitan los electrones de los iones Cr^{3+} hasta los estados de energía más elevados. Estos electrones pueden caer al estado fundamental por dos diferentes caminos. Algunos caen directamente y las

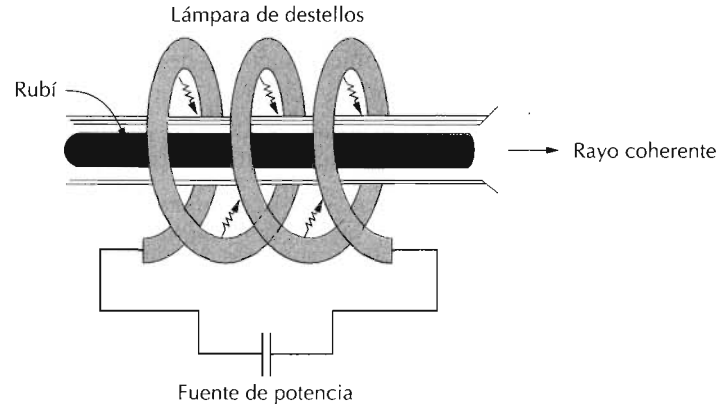


Figura 22.11 Esquema de un láser de rubí y de una lámpara de destellos de xenón. (De R. M. Rose, L. A. Shepard y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol.4, *Electronic Properties*. Copyright 1966 John Wiley & Sons, Nueva York. Reproducido con autorización de John Wiley & Sons, Inc.)

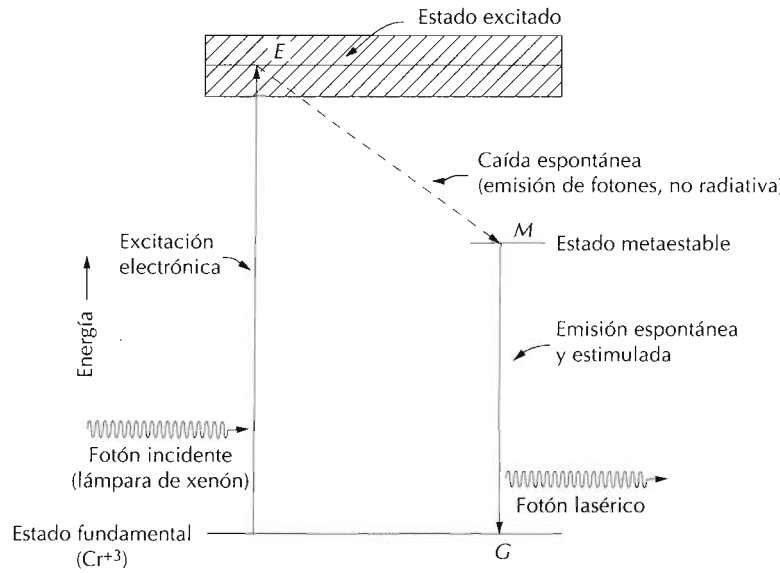


Figura 22.12 Diagrama de energía para el láser de rubí, mostrando los caminos de la excitación y de la caída electrónicas.

emisiones de fotones asociadas no forman parte del rayo láser. Otros electrones caen a un estado intermedio metaestable (camino *EM*, Figura 22.12), donde pueden permanecer durante unos 3 ms antes de la emisión espontánea (camino *MG*). En términos de los procesos electrónicos, 3 ms es un tiempo relativamente largo, lo que significa que gran número de estos estados metaestables pueden ocuparse. Esta situación se indica en la Figura 22.13*b*.

La emisión inicial y espontánea de fotones por unos pocos de estos electrones es el estímulo que dispara una avalancha de emisiones de los electrones que ocupan posiciones metaestables (Figura 22.13*c*). Algunos de los fotones que se desplazan paralelamente al eje de la barra de rubí cruzan el extremo parcialmente plateado y los que inciden en el extremo totalmente plateado se reflejan. Los fotones que no son emitidos en esta dirección axial

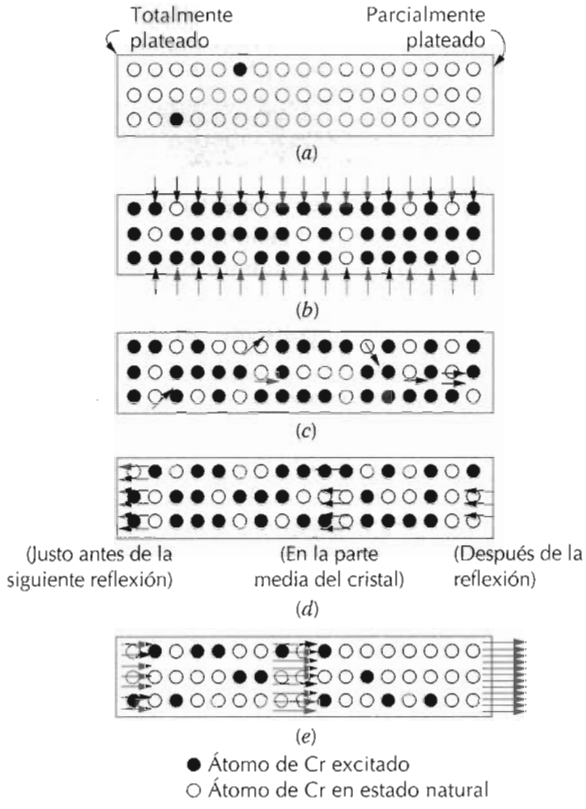


Figura 22.13 Representación esquemática de la emisión estimulada y de la amplificación de la luz por un láser de rubí. *(a)* Los iones cromo antes de la excitación. *(b)* Los electrones de algunos átomos de cromo se excitan a estados de energía superior mediante la lámpara de destellos de xenón. *(c)* La emisión desde estados electrónicos metaestables se inicia o se estimula mediante fotones emitidos espontáneamente. *(d)* Después de la reflexión en los extremos recubiertos de plata, los fotones continúan estimulando la emisión a medida que van pasando de un extremo al otro de la barra. *(e)* Finalmente, a través del extremo parcialmente plateado, se emite un intenso rayo de luz coherente. (De R. M. Rose, L. A. Shepard y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol.4, *Electronic Properties*. Copyright 1966 de John Wiley & Sons, Nueva York. Reproducido con autorización de John Wiley & Sons, Inc.)

se pierden. El rayo de luz cruza repetidamente la barra de rubí y su intensidad se incrementa a medida que aumenta la estimulación de las emisiones. Finalmente, del extremo parcialmente plateado de la barra sale un rayo de luz láser de corta duración, de alta intensidad, coherente y altamente colimado (Figura 22.13*e*). Este rayo rojo monocromático tiene una longitud de onda de 0,6943 μm.

Materiales semiconductores como el arseniuro de galio también se utilizan como láseres y se emplean para fabricar discos compactos musicales y en la industria de las modernas telecomunicaciones. Un requisito de estos materiales semiconductores es que la longitud de onda λ asociada con la energía E_g del intervalo prohibido debe corresponder a la luz visible; esto es, a partir de una modificación de la Ecuación 22.3,

$$\lambda = \frac{hc}{E_g} \tag{22.20}$$

el valor de λ debe estar comprendido entre 0,4 y 0,7 μm. El voltaje aplicado al material excita los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, pasando por el intervalo prohibido; correspondientemente, aparecen huecos en la banda de valencia. Este fenómeno se indica en la Figura 22.14*a*, donde se muestran las bandas de energía, en una región del material semiconductor, con varios huecos y electrones excitados. Unos pocos electrones y huecos se recombinan espontáneamente. En cada recombina-

ción se emite un fotón de luz cuya longitud de onda viene dada por la Ecuación 22.20 (Figura 22.14*a*). Estos fotones estimularán la recombinación de otro par electrón excitado-hueco, Figura 22.14*b*-*f* y la producción de fotones adicionales que tienen la misma longitud de onda y están todos en fase con el fotón original. De este modo resulta un rayo monocromático y coherente. Como en el caso del láser de rubí (Figura 22.13), un extremo del láser semiconductor es totalmente reflejante; en este extremo el rayo se refleja dentro del material y estimula otras recombinaciones. El otro extremo del láser es parcialmente reflejante: deja escapar algunos rayos. Además, con este tipo de láser se produce un rayo continuo, siempre que se asegure un voltaje aplicado de valor constante; es decir, una fuente constante de huecos y electrones excitados.

El láser semiconductor está formado por varias capas de material semiconductor de diferentes composiciones que se colocan entre un metal conductor y un disipador de calor; en la Figura 22.15 se ha esquematizado una disposición típica. Las composiciones de las capas se eligen para concentrar los electrones excitados, los huecos y el rayo láser en la lámina central de arseniuro de galio.

Para construir láseres se pueden utilizar otras sustancias, incluyendo gases y vidrios. Las aplicaciones de los láseres son diversas. Como los rayos láseres se pueden focalizar para producir calor localizado, se utilizan en algunos procedimientos quirúrgicos y para cortar, soldar y mecanizar metales. Los láseres también se utilizan como fuentes de luz para sistemas de comunicación óptica. Además, debido a que el haz es altamente coherente, se puede utilizar para medir distancias con alta precisión.

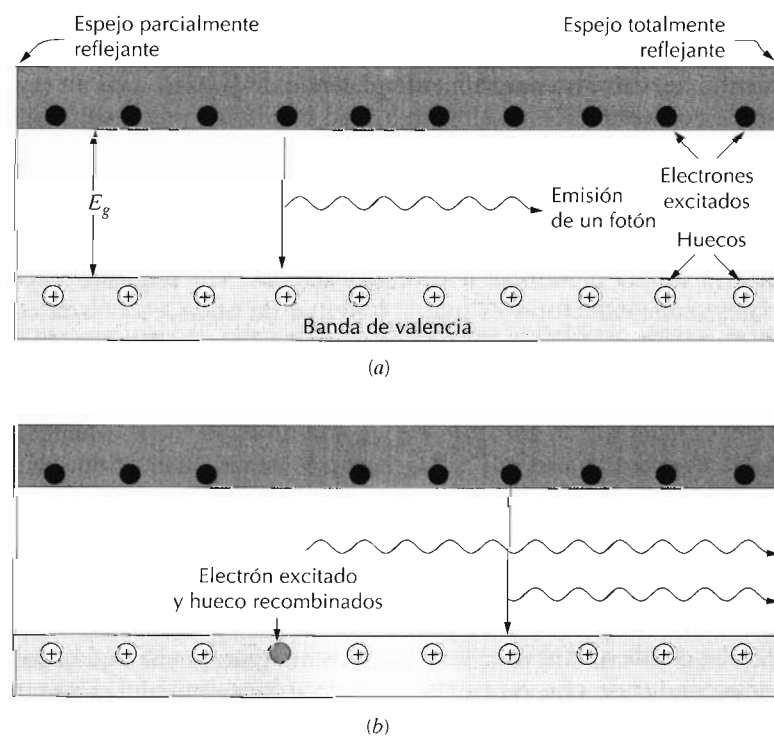
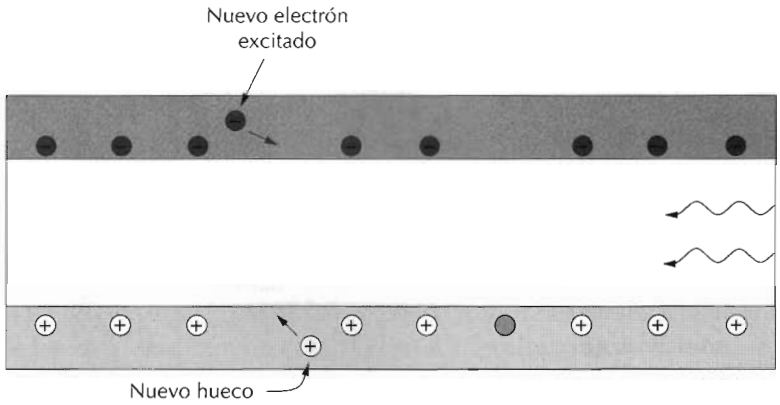
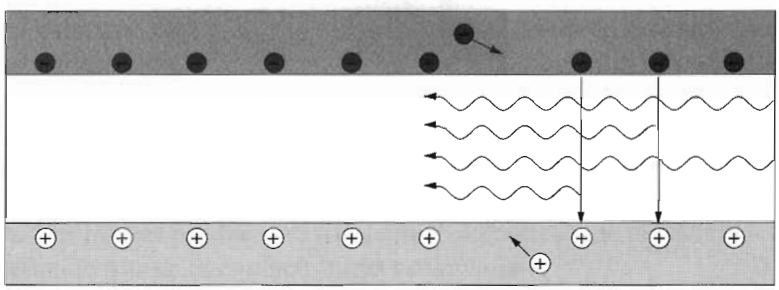


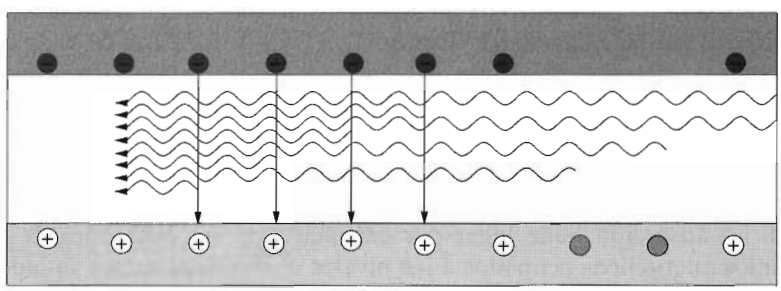
Figura 22.14 Láser semiconductor. Representación esquemática de la recombinación estimulada de electrones excitados de la banda de conducción con huecos de la banda de valencia generando un rayo láser. *(a)* Un electrón excitado se recombina con un hueco; la energía asociada a esta recombinación se emite en forma de fotón de luz. *(b)* El fotón emitido en *(a)* estimula otra recombinación de un electrón excitado con un hueco, generando la emisión de otro fotón de luz. *(c)* Los dos fotones emitidos en (*a*) y (*b*), que tienen la misma longitud de onda y están en fase, alcanzan el espejo totalmente reflejante del extremo y se reflejan hacia atrás, hacia el interior del semiconductor láser. (continúa en la página siguiente.)



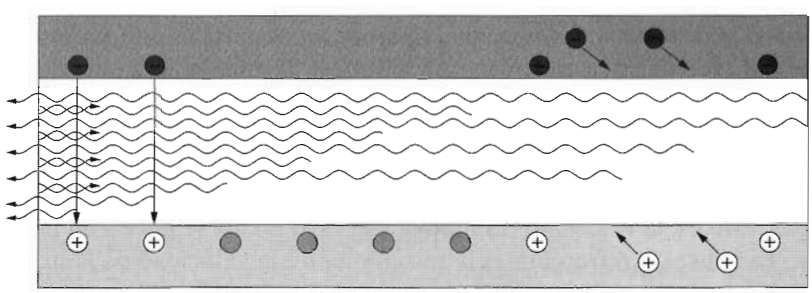
(*c*)



(*d*)



(*e*)



(*f*)

Figura 22.14 *(Continuación)* Además, la corriente que circula por el semiconductor excita nuevos electrones y genera nuevos huecos. *(d)* y *(e)* En el semiconductor se estimulan más recombinaciones de electrones excitados con huecos, generando fotones de luz adicionales que forman parte del rayo láser monocromático y coherente. *(f)* Una parte de este rayo láser se escapa a través del espejo parcialmente reflejante del extremo del material semiconductor. (Adaptado de "Photonic Materials", por J. M. Rowell. Copyright 1986 de Scientific American, Inc. Reservados todos los derechos.)

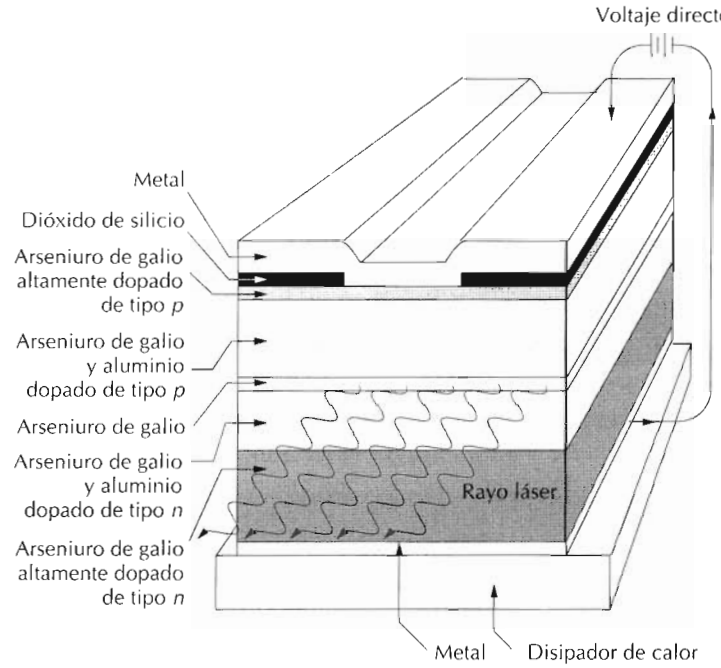


Figura 22.15 Diagrama esquemático mostrando la sección de las capas de un semiconductor de GaAs. Huecos, electrones excitados y rayo láser confinados en la capa GaAs por las capas vecinas tipo *n* y *p* de GaAlAS. (Adaptado de "Photonic Materials", por J.M.Rowell. Copyright 1986 por Scientific American, Inc.. Reservados todos los derechos)

RESUMEN

El comportamiento óptico de un material sólido es una función de sus interacciones con las radiaciones electromagnéticas de longitud de onda correspondiente a la región visible del espectro. Estas interacciones incluyen fenómenos de refracción, reflexión, absorción y transmisión de la luz incidente.

Los metales aparecen opacos como consecuencia de la absorción y posterior emisión de la radiación lumínica dentro de una delgada capa superficial. La absorción tiene lugar por excitación de los electrones desde los estados energéticos ocupados a los niveles energéticos vacíos situados por encima del nivel de Fermi. La nueva emisión tiene lugar cuando se producen transiciones electrónicas en dirección inversa. El color de un metal se debe a la composición espectral de la luz reflejada.

Intrínsecamente, los materiales no metálicos pueden ser o bien transparentes o bien opacos. La opacidad aparece en materiales con un intervalo prohibido relativamente estrecho, en los que la absorción de la energía de un fotón es suficiente para generar la transición electrónica desde la banda de valencia a la banda de conducción. Los no metales transparentes tienen un intervalo prohibido mayor que 3 eV.

La radiación lumínica experimenta refracción en los materiales transparentes; esto es, la velocidad disminuye y el rayo de luz se desvía en la intercara. El índice de refracción es la relación entre la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de la luz en un medio particular. El fenómeno de la refracción es consecuencia de la polarización electrónica de los átomos o iones inducida por el componente del campo eléctrico de la onda de luz.

Cuando la luz pasa de un medio transparente a otro que tiene diferente índice de refracción, parte de la luz se refleja en la intercara. El grado de reflexión depende de los índices de refracción de ambos medios y del ángulo de incidencia.

Los materiales transparentes absorben parte de la luz como consecuencia de la polarización electrónica y de las transiciones electrónicas a los estados electrónicos introducidos en el intervalo prohibido por las impurezas. Estos materiales aparecen coloreados debido a la selectiva absorción de los tramos de longitud de onda de la luz.

Los materiales transparentes se convierten en translúcidos u opacos si el rayo de luz incidente experimenta reflexión y/o refracción en el interior. La tranlucidez y la opacidad como resultado de la dispersión interna pueden ocurrir en: (1) materiales policristalinos con índice de refracción anisotrópico, (2) materiales bifásicos, (3) materiales con poros pequeños y (4) polímeros altamente cristalinos.

Este capítulo concluye discutiendo otros tres fenómenos ópticos: luminiscencia, fotoconductividad y ampliación de la luz por radiación de emisión estimulada (láseres). En la luminiscencia, la energía se absorbe como consecuencia de excitaciones electrónicas y se vuelve a emitir como luz visible. La conductividad eléctrica de algunos semiconductores se incrementa por transiciones electrónicas fotoinducidas que generan nuevos electrones libres y huecos. Los láseres producen rayos de luz coherentes y de elevada intensidad mediante transiciones electrónicas estimuladas.

TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES

Absorción
Color
Constante de Planck
Electroluminiscencia
Estado excitado
Estado fundamental
Fluorescencia
Fosforescencia
Fotoconductividad
Fotón
Índice de refracción
Láser
Luminiscencia
Opaco
Reflexión
Refracción
Translúcido
Transmisión
Transparente

BIBLIOGRAFÍA

AZAROFF, L. V. y J. J. BROPHY, *Electronic Processes in Materials*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1963, Capítulo 14. Reimpreso por TechBooks, Fairfax, VA.

JAVAN, A., "The Optical Properties of Materials," *Scientific American*, Vol. 217, No. 3, September 1967, pp. 238–248.

KINGERY, W. D., H. K. BOWEN, y D. R. UHLMANN, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1976, Capítulo 13.

RALLS, K. M., T. H. COURTNEY, y J. WULFF, *Introduction to Materials Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1976, Capítulo 27

ROWELL, J. M., "Photonic Materials," *Scientific American*, Vol. 255, No. 4, October 1986, pp. 146–157.

PROBLEMAS Y CUESTIONES

22.1 Explique brevemente las semejanzas y diferencias entre fotones y fonones.

22.2 La radiación electromagnética se puede tratar desde una perspectiva clásica o mecanocuántica. Compare brevemente estos dos puntos de vista.

22.3 La luz visible con longitud de onda de 5×10^{-7} m aparece de color verde. Calcule la frecuencia y la energía de un fotón de esta longitud de onda.

22.4 En términos de apariencia y transmitancia de la luz distinga entre materiales opacos, translúcidos y transparentes.

22.5 **(a)** Describa brevemente el fenómeno de la polarización electrónica por radiación electromagnética. **(b)** Cite dos consecuencias de la polarización electrónica en materiales transparentes.

22.6 **(a)** En los materiales iónicos, ¿cómo influye el tamaño de los iones en el grado de polarización electrónica? ¿Cuál de los siguientes óxidos añadidos a la sílice vítrea aumenta el índice de refracción: BaO, CaO, Na_2O, K_2O? ¿Por qué? Se puede utilizar la Tabla 13.2.

22.7 **(a)** Explique brevemente por qué los metales son opacos a la radiación electromagnética que tiene energías fotónicas dentro de la región visible del espectro. **(b)** ¿Por qué los metales son transparentes a la radiación de alta frecuencia de los rayos X y rayos γ?

22.8 ¿Un material puede tener un índice de refracción inferior a la unidad? ¿Por qué sí o por qué no?

22.9 Calcule la velocidad de la luz en el diamante con constante dieléctrica $\epsilon_r = 5{,}5$ y con susceptibilidad magnética $\chi_m = -2{,}17 \times 10^{-5}$.

22.10 Los índices de refracción de la sílice vítrea y del poliestireno para la luz visible son 1,458 y 1,60, respectivamente. Para cada uno de estos materiales, determine, utilizando los datos de la Tabla 19.4, la fracción de la constante dieléctrica relativa a 60 Hz debida a la polarización electrónica. Desprecie los efectos de la orientación de la polarización.

22.11 Utilizando los datos de la Tabla 22.1, calcule las constantes dieléctricas de la sílice vítrea, vidrio de sosa y cal, politetrafluoretileno, polietileno y poliestireno y compare estos valores con los de la Tabla 19.4. Explique brevemente las discrepancias.

22.12 Explique brevemente el fenómeno de la dispersión en un medio transparente.

22.13 Se desea que la reflectancia de la luz que incide perpendicularmente a la superficie de un medio transparente sea inferior al 45%. Escoja los mejores materiales de la Tabla 22.1: vidrio de sosa y cal, vidrio "flint" ópticamente denso, corindón, cuarzo, poli(metacrilato de metilo) y polietileno. Justifique la elección.

22.14 Explique brevemente por qué las pérdidas por reflexión del material transparente se minimizan con recubrimientos superficiales.

22.15 Describa brevemente tres mecanismos de absorción en materiales no metálicos.

22.16 ¿Son los semiconductores de silicio y de germanio transparentes a la luz visible? ¿Por qué sí o por qué no? Los valores energéticos del intervalo prohibido se citan en la Tabla 19.2.

22.17 El seleniuro de zinc tiene un intervalo prohibido de 2,58 eV. ¿Es transparente a la luz visible?

22.18 Explique brevemente por qué la magnitud del coeficiente de absorción (β de la Ecuación 22.18) depende de la longitud de onda de la radiación.

22.19 La fracción de radiación no reflejada que se transmite a través de un material transparente de 5 mm de espesor es 0,95. Si el espesor se incrementa a 12 mm ¿qué fracción de luz se transmite?

22.20 Deduzca la ecuación 22.19 a partir de otras expresiones dadas en este capítulo.

22.21 La transmitancia T de un material transparente de 15 mm de espesor es 0,80 cuando la luz incide perpendicularmente. Si el índice de refracción de este material es 1,5, calcule el espesor del material que dará una transmitancia de 0,70. Se consideran las pérdidas por reflexión.

22.22 Explique brevemente qué determina el color característico de **(a)** un metal y **(b)** un no metal transparente.

22.23 Explique brevemente por qué algunos materiales transparentes aparecen coloreados mientras otros son incoloros.

22.24 El índice de refracción del cuarzo es anisotrópico. Suponga que la luz visible pasa de un grano a otro con distinta orientación cristalográfica incidiendo normalmente al límite de grano. Calcule la reflectancia en el límite si los índices de refracción de los granos son 1,544 y 1,553.

22.25 Explique brevemente por qué los polímeros amorfos son transparentes mientras que los predominantemente cristalinos son opacos o, a lo sumo, translúcidos.

22.26 Algunos polímeros semicristalinos tales como el polietileno y el polipropileno tiene apariencia lechosa, semitransparente. Sin embargo, se vuelven completamente transparentes después de una deformación plástica por tracción. Explique brevemente este cambio de las características ópticas.

22.27 **(a)** Describa brevemente el fenómeno de la luminiscencia. **(b)** ¿Cuál es la diferencia entre fluorescencia y fosforescencia?

22.28 El arseniuro de galio (GaAs) y el fosfuro de galio (GaP) son compuestos químicos semiconductores que, a temperatura ambiente, forman disoluciones sólidas en todas las proporciones y las energías de los intervalos prohibidos son 1,42 y 2,25, respectivamente. El intervalo prohibido de la aleación se incrementa linealmente con las adiciones de GaP (% en moles). Aleaciones de estos dos materiales se utilizan para diodos emisores de luz, en los cuales la luz es generada por transiciones electrónicas desde la banda de conducción a la banda de valencia. Determine la composición de la aleación GaAs–GaP que emite luz roja ($\lambda = 0{,}68\ \mu m$).

22.29 **(a)** Describa brevemente el fenómeno de la fotoconductividad. **(b)** El sulfuro de zinc semiconductor, con un intervalo prohibido de 3,6 eV, ¿es fotoconductor al estar expuesto a la radiación visible? ¿Por qué sí o por qué no?

22.30 Explique brevemente el funcionamiento del fotómetro fotográfico.

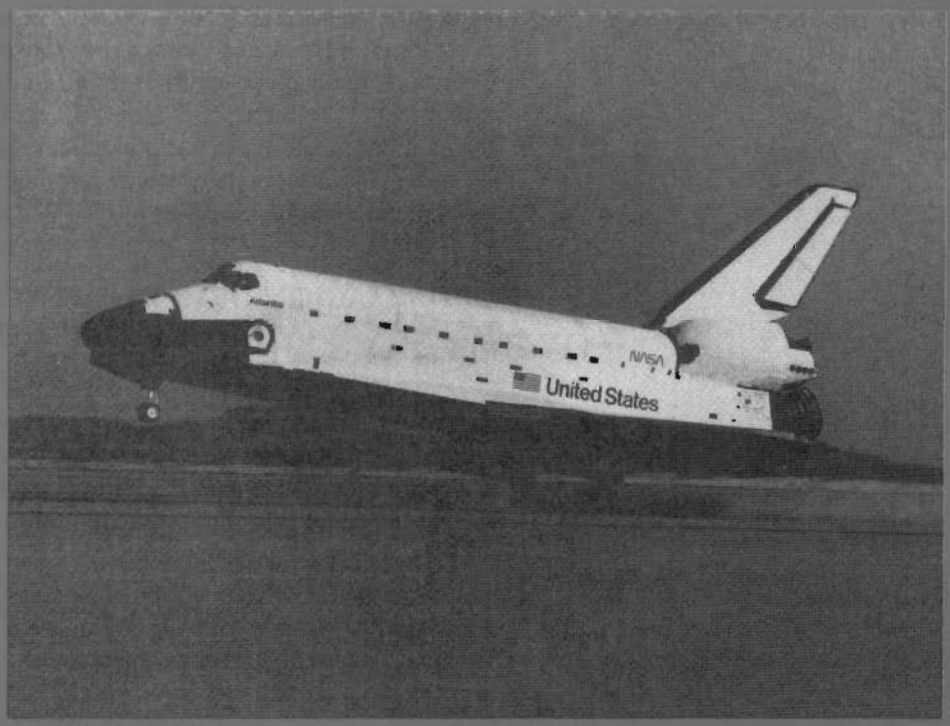
22.31 Describa cómo funciona un láser de rubí.

22.32 Calcule la diferencia de energía entre los estados electrónicos metaestable y fundamental para el láser de rubí.

UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
BIBLIOTECA CENTRAL

23

EJEMPLOS DE SELECCIÓN DE MATERIALES



En esta fotografía se muestra el aterrizaje del transbordador orbital *Atlantis*. Este capítulo trata de los materiales que se utilizan para el sistema de protección térmica de la aeronave. [Fotografía cortesía de la National Aeronautics and Space Administration (NASA).]

23.1 INTRODUCCIÓN

Hasta el presente, prácticamente todo el libro se ha dirigido al estudio de las propiedades de los diversos materiales, de la manera en que las propiedades de un determinado material dependen de su estructura y, en muchos casos, de la manera en que la estructura puede ser modificada por los métodos de procesamiento utilizados en la fabricación del material. Desde hace varios años existe en la enseñanza de la ingeniería la tendencia a destacar los factores que intervienen en el *diseño*. Para un científico o ingeniero de materiales, el diseño puede ser considerado en distintos contextos. En primer lugar, puede significar diseñar nuevos materiales con combinaciones únicas de propiedades. Alternativamente, el diseño puede involucrar la selección de un nuevo material que tiene una mejor combinación de características para una aplicación específica. O bien, finalmente, diseño puede significar desarrollar un proceso para producir un material que tiene mejores propiedades.

Una técnica particularmente efectiva para presentar de los principios de diseño es el método basado en el estudio de casos particulares. Con esta técnica, las soluciones a los problemas de ingeniería de la vida real son cuidadosamente analizados en detalle de manera que el estudiante pueda observar los procedimientos y los razonamientos involucrados en el proceso de toma de decisiones. Hemos decidido concluir esta edición realizando cinco estudios en los que se utilizan los principios introducidos en los capítulos anteriores. Estos cinco estudios implican materiales que se utilizan para lo siguiente: (1) optimizar la rigidez y la resistencia de una viga cilíndrica empotrada; (2) muelles para válvulas de automóvil; (3) prótesis de articulación de cadera; (4) sistema de protección térmica del transbordador espacial; (5) empaquetamiento de circuitos electrónicos.

OPTIMIZACIÓN DE LA RESISTENCIA Y LA RIGIDEZ DE UNA VIGA CILÍNDRICA EMPOTRADA

A menudo un ingeniero es consultado sobre la selección de un material apropiado para una aplicación particular en la cual la rigidez mecánica y/o la resistencia tienen una consideración importante. También el problema puede estar en encontrar el material para el cual la masa requerida sea mínima y/o para el cual el costo de la pieza acabada sea el menor posible, o bien, por lo menos, razonable.

23.2 RIGIDEZ

Vamos a exponer un ejemplo relativamente simple que demuestra justamente cómo esto puede lograrse. Consideremos una viga de longitud L y radio r, tal como muestra la Figura 23.1. La viga está fija por un extremo y se aplica una fuerza F en el otro extremo. Para empezar, es necesario encontrar una expresión que relacione la masa con la rigidez del material. Supondremos que la fuerza aplicada produce una flexión elástica δ del extremo libre, tal como se muestra en la figura. Usando los resultados de la mecánica e ignorando la propia masa de la viga, se puede determinar δ a partir de la expresión

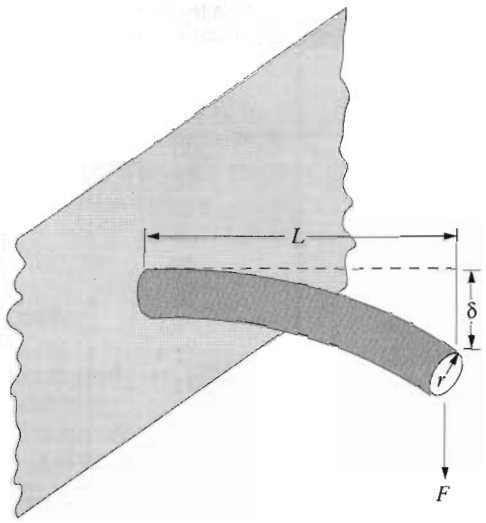


Figura 23.1 Diagrama esquemático mostrando la flexión δ de una viga cilíndrica empotrada en respuesta a una fuerza aplicada F.

$$\delta = \frac{FL^3}{3EI} \tag{23.1}$$

donde E e I son los módulos de elasticidad y el momento de inercia, respectivamente. Para una viga cilíndrica de radio r, el momento de inercia es:

$$I = \frac{\pi r^4}{4} \tag{23.2}$$

de manera que

$$\delta = \frac{4FL^3}{3\pi Er^4} \tag{23.3}$$

La masa de una cantidad dada de material es el producto de su densidad (ρ) por el volumen. Puesto que el volumen de un cilindro es $\pi r^2 L$, entonces:

$$m = \pi r^2 L\rho \tag{23.4}$$

Ahora bien, el radio de la viga en términos de su masa es:

$$r = \sqrt{\frac{m}{\pi L\rho}} \tag{23.5}$$

Substituyendo r en la expresión de la flexión, Ecuación 23.3, se obtiene:

$$\begin{aligned}\delta &= \frac{4FL^3}{3\pi E\left(\sqrt{\dfrac{m}{\pi L\rho}}\right)^4} \\ &= \frac{4FL^5\pi\rho^2}{3Em^2}\end{aligned} \tag{23.6}$$

Tabla 23.1 Densidad ρ, módulo de elasticidad E y el cociente $\rho/\sqrt{E}$, para varios materiales utilizados en ingeniería.

Material	ρ $(kg/m^3 \times 10^3)$	E (GPa)	$\rho/\sqrt{E}$ $[(kg/m^2\sqrt{N}) \times 10^{-2}]$
Acero bajo en carbono (1020, laminado en frío)	7,9	200	1,8
Aleación de aluminio (2024 T-3)	2,8	72	1,0
Aleación de titanio (Ti-5Al-2,5 Sn)	4,5	110	1,4
Vidrio	2,5	69	0,95
Hormigón	2,5	45	1,2
Madera	0,6	10	0,6
Polietileno (alta densidad)	0,96	1,1	2,9
Policarbonato	1,2	2,4	2,4
Material compuesto reforzado con fibra de vidrio (fracción de fibras: 0,65)[a]	2,0	45	0,94
Material compuesto reforzado con fibra de carbono (fracción de fibra: 0,65)[a]	1,5	140	0,40

[a] Las fibras en estos materiales compuestos son continuas y alineadas.

Despejando la masa m, se tiene

$$m = \left(\frac{4FL^5\pi}{3\delta}\right)^{1/2} \frac{\rho}{\sqrt{E}} \tag{23.7}$$

O sea, en este caso particular, la masa del material que experimenta una determinada flexión en respuesta una fuerza aplicada es proporcional al cociente $\rho/\sqrt{E}$ del material.

En la Tabla 23.1 se enumeran varios materiales de uso relativamente frecuente en ingeniería. A partir de esta tabla podemos clasificar los materiales de acuerdo con la masa requerida para obtener una determinada rigidez, de menor a mayor. Se incluyen también los valores de ρ, E y $\rho/\sqrt{E}$ para cada material. Nótese que el material compuesto reforzado con carbono tiene el cociente más bajo, seguido por la madera, el material compuesto reforzado con vidrio y el vidrio. Además, los cocientes más altos corresponden al polietileno y al policarbonato; éstos serían los materiales menos deseables cuando consideramos la masa.

No es siempre cierto que la minimización de la masa de material sea la consideración más importante. En las situaciones de la vida real en ingeniería, la economía de la aplicación es a menudo la consideración fundamental y esto normalmente dictará la elección del material. Una manera de determinar el costo total es tomando el producto del precio de la pieza acabada (tomando como base la unidad de masa) y la masa requerida de material. El precio del producto final necesariamente incluirá el costo del material utilizado y, además, el costo de fabricación.

Las consideraciones de costo de estos diez materiales para la viga empotrada se tratan en la Tabla 23.2. El cociente $\rho/\sqrt{E}$ de la tabla anterior se repite en la columna de la izquierda; de nuevo, este cociente es proporcional a la masa de material que se requiere. En la columna central se dan los costos relativos, indicados por c; este parámetro es simplemente el costo del material por unidad de masa dividido por el costo por unidad de masa del acero bajo en carbono, uno de los materiales más utilizados en ingeniería. La razón

Tabla 23.2 El cociente $\rho/\sqrt{E}$, el costo relativo $\bar{c}$, y el producto de $\rho/\sqrt{E}$ y $\bar{c}$ para varios materiales de ingeniería.[a]

Material	$\rho/\sqrt{E}$ $[(kg/m^2\sqrt{N}) \times 10^{-2}]$	$\bar{c}$ (\$/\$)	$c(\rho/\sqrt{E})$
Acero bajo en carbono (1020, laminado en frío)	1,8	1	1,8
Aleación de aluminio (2024 T-3)	1,0	10	10
Aleación de titanio (Ti-5Al-2,5Sn)	1,4	20	28
Vidrio	0,95	3	2,9
Hormigón	1,2	0,1	0,12
Madera	0,6	2,5	1,5
Polietileno (alta densidad)	2,9	1	2,9
Policarbonato	2,4	4,5	10,8
Material compuesto reforzado con fibra de vidrio (fracción de fibras: 0.65)[b]	0,94	6,5	6,1
Material compuesto reforzado con fibra de carbono (fracción de fibra: 0.65)[b]	0,40	45	18

[a] El costo relativo es el cociente de los precios por unidad de masa del material y el del acero bajo en carbono.
[b] Las fibras en estos materiales compuestos son continuas y alineadas.

de utilizar $\bar{c}$ es que mientras el precio de un material dado variará con el tiempo, el precio relativo entre materiales variará probablemente de forma más lenta.

Finalmente, la columna de la derecha de la Tabla 23.2 muestra el producto de $\bar{c}$ y $\rho/\sqrt{E}$. Este producto proporciona una comparación entre estos varios materiales en base al costo de producir una viga cilíndrica (Figura 23.1) que experimente una determina deflexión δ en respuesta a la fuerza F. El material más económico es el hormigón, seguido por la madera, el acero bajo en carbono, el polietileno y el vidrio. Por consiguiente, cuando se consideran los aspectos económicos, se produce una alteración importante en la clasificación de los distintos materiales. Por ejemplo, puesto que los dos materiales compuestos son relativamente caros, éstos son menos deseables; o bien, en otras palabras, los costos más altos de los dos materiales compuestos no compensan la mayor rigidez que proporcionan.

23.3 RESISTENCIA

Otro aspecto de la situación de la viga empotrada mostrada en la Figura 23.1 es considerar la resistencia de la viga en lugar de la rigidez y examinar los requerimientos de masa y el costo de varios materiales usados en ingeniería. Para empezar, consideremos la tensión σ impuesta en el extremo libre de la viga causada por la fuerza F. En Mecánica, la tensión se define por medio de la expresión

$$\sigma = \frac{Mc}{I} \tag{23.8}$$

donde

M = momento flector en el punto de aplicación de la carga = FL
c = distancia desde el centro de la barra a su superficie = r
I = momento de inercia = $\pi r^2/4$

Tabla 23.3 La densidad ρ, el límite elástico σ_y y el cociente $\rho/\sigma_y^{2/3}$, para varios materiales utilizados en ingeniería.

Material	ρ $(kg/m^3 \times 10^3)$	σ_y (MPa)	$\rho/\sigma_y^{2/3}$ $[\{kg/(N^2m^5)^{1/3}\} \times 10^{-2}]$
Acero bajo en carbono (1020, laminado en frío)	7,9	220	2,2
Aleación de aluminio (2024 T-3)	2,8	300	0,62
Aleación de titanio (Ti-5Al-2,5Sn)	4,5	800	0,52
Madera	0,6	70	0,35
Polietileno (alta densidad)	0,96	25	1,1
Policarbonato	1,2	55	0,83
Material compuesto reforzado con fibra de vidrio (fracción de fibras: 0.65)[a]	2,0	1770	0,14
Material compuesto reforzado con fibra de carbono (fracción de fibra: 0.65)[a]	1,5	1900	0,10

[a] Las fibras en estos materiales compuestos son continuas y alineadas.

Así, la sustitución de M, c e I en la Ecuación 23.8 conduce a

$$\sigma = \frac{4FL}{\pi r^3} \tag{23.9}$$

De nuevo, el radio de una probeta cilíndrica de algún material depende de su masa m, de su longitud L y de su densidad ρ de acuerdo con la Ecuación 23.5. Incluyendo esta expresión para r en la Ecuación 23.9 se obtiene:

$$\sigma = \frac{4F\pi^{1/2}L^{5/2}\rho^{3/2}}{m^{3/2}} \tag{23.10}$$

Despejando la masa m, se tiene:

$$m = (16\pi F^2 L^5)^{1/3}\frac{\rho}{\sigma^{2/3}} \tag{23.11}$$

Ahora bien, para que la viga funcione correctamente, no debe romperse cuando se aplica la tensión. Esto significa que en la Ecuación 23.11 la tensión debe ser reemplazada por un parámetro de resistencia, a saber, el límite elástico, o la resistencia a la tracción en la dirección apropiada. En este caso, utilizaremos el límite elástico σ_y. Por tanto, la Ecuación 23.11 toma la forma siguiente:

$$m = (16\pi F^2 L^5)^{1/3}\frac{\rho}{\sigma_y^{2/3}} \tag{23.12}$$

Por consiguiente, para una determinada fuerza, la cual necesariamente debe producir una tensión menor que el límite elástico en el extremo de la barra empotrada, la masa de la viga es proporcional a $\rho/\sigma_y^{2/3}$. En la Tabla 23.3 se dan los valores de ρ, σ_y y $\rho/\sigma_y^{2/3}$ para ocho de los diez materiales enumerados anteriormente. Nótese que el material compuesto reforzado con carbono tiene el cociente más bajo, seguido por el material compuesto reforzado con

Tabla 23.4 El cociente $\rho/\sigma_y^{2/3}$, el costo relativo $\bar{c}$ y el producto de $\rho/\sigma_y^{2/3}$ por $\bar{c}$, para varios materiales utilizados en ingeniería[a]

Material	$\rho/\sigma_y^{2/3}$ $[(kg/(N^2m^5)^{1/3}] \times 10^{-2}]$	$\bar{c}$ (\$/\$)	$\bar{c}\ (\rho/\sigma_y^{22/3})$
Acero bajo en carbono (1020, laminado en frío)	2,2	1	2,2
Aleación de aluminio (2024 T-3)	0,62	10	6,2
Aleación de titanio (Ti-5Al-2,5Sn)	0,52	20	10,4
Madera	0,35	2,5	0,88
Polietileno (alta densidad)	1,1	1	1,1
Policarbonato	0,83	4,5	3,7
Material compuesto reforzado con fibra de vidrio (fracción de fibras: 0,65)[b]	0,14	6,5	0,91
Material compuesto reforzado con fibra de carbono (fracción de fibra: 0,65)[b]	0,10	45	4,5

[a] El costo relativo es el cociente de los precios por unidad de masa del material y el del acero bajo en carbono.
[b] Las fibras en estos materiales compuestos son continuas y alineadas.

vidrio, la madera y la aleación de titanio. Por otro lado, los cocientes más altos corresponden al polietileno y al acero bajo en carbono.

En la tabla 23.4 se realiza una comparación del costo de estos materiales en base al producto de $\bar{c}$ y $\rho/\sigma_y^{2/3}$, donde $\bar{c}$ es el costo relativo discutido previamente para la rigidez. La madera y el material compuesto reforzado con fibras de vidrio serían las soluciones más económicas al problema debido a que tienen bajos costos relativos y bajos valores de $\rho/\sigma_y^{2/3}$. El polietileno es el siguiente material más adecuado, y le siguen el acero bajo en carbono y el policarbonato. Nótese que ahora la aleación de titanio está clasificada en última posición puesto que tiene resistencia moderada y es relativamente cara.

Resumiendo, hemos examinado los procedimientos mediante los cuales, para el caso de una viga cilíndrica empotrada, se han desarrollado expresiones que permiten evaluar la aptitud de los materiales sobre la base de la masa y el costo en términos de los criterios de rigidez y resistencia.

MUELLES PARA VÁLVULAS DE AUTOMÓVIL

23.4 INTRODUCCIÓN

La función principal de un muelle es primero almacenar energía mecánica a medida que es deformado de forma elástica y después devolver esta energía a medida que el muelle vuelve a su posición original. En esta sección se consideran los muelles helicoidales que se utilizan en colchones, en bolígrafos retráctiles y en suspensiones de automóviles. Se realizará un análisis de tensiones para este tipo de muelles y los resultados se aplicarán entonces a un muelle de válvula que se utiliza en los motores de automóvil.

Consideremos el muelle helicoidal mostrado en la Figura 23.2, el cual se ha fabricado con un alambre de sección circular de diámetro d; la distancia indicada de centro a centro del alambre es el diámetro D del muelle. La aplicación de una fuerza de compresión F origina un momento de torsión T, tal

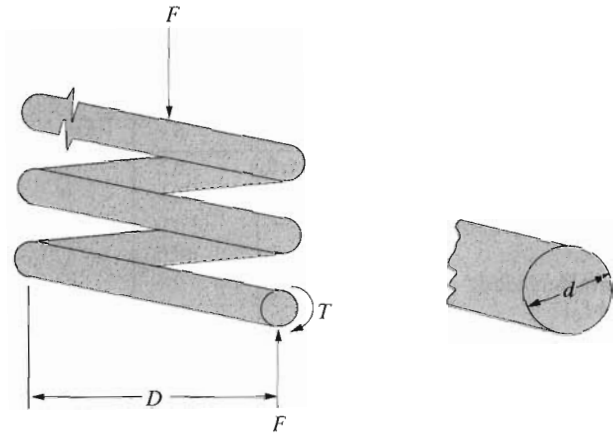


Figura 23.2 Diagrama esquemático de un muelle helicoidal mostrando el momento de torsión T que resulta de la fuerza de comprensión F. (Adaptado de K. Edwards y P. McKee, *Fundamentals of Mechanical Component Design*. Copyright 1991 de McGraw-Hill. Reproducida con permiso de McGraw-Hill.)

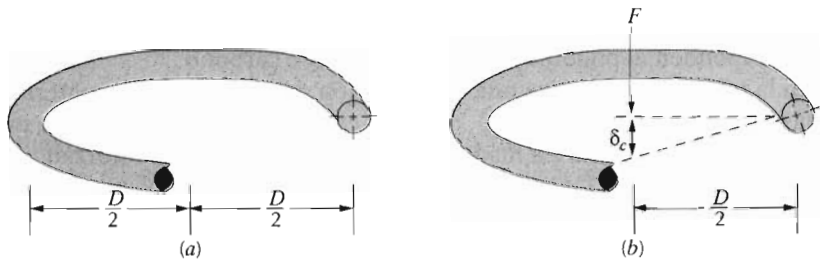


Figura 23.3 Diagramas esquemáticos de una espira de un muelle helicoidal. (*a*) antes de ser comprimido y (*b*) mostrando la flexión δ producida a partir de la fuerza de compresión F. (Adaptado de K. Edwards y P. McKee, *Fundamentals of Mechanical Component Design*. Copyright 1991 de McGraw-Hill. Reproducida con permiso de McGraw-Hill)

como se muestra en la figura. Esto produce una combinación de fuerzas de cizalladura cuya suma, τ, es:

$$\tau = \frac{8FD}{\pi d^3} K_w \tag{23.13}$$

donde K_w es una constante independiente de la fuerza y es una función del cociente D/d:

$$K_w = 1{,}60 \left(\frac{D}{d}\right)^{-(0{,}140)} \tag{23.14}$$

En respuesta a la fuerza F, el muelle helicoidal experimentará flexión, la cual se supondrá totalmente elástica. La magnitud de la flexión por espira del muelle, δ_c, tal como se indica en la Figura 23.3, viene dada por la expresión

$$\delta_c = \frac{8FD^3}{d^4 G} \tag{23.15}$$

donde G es el módulo de cizalladura del material con que se fabrica el muelle. Además, δ_c puede calcularse a partir de la flexión total del muelle, δ_s, y del número de espiras efectivas del muelle, N_c, por medio de la expresión

$$\delta_c = \frac{\delta_s}{N_c} \tag{23.16}$$

Ahora bien, despejando F de la Ecuación 23.15 se obtiene

$$F = \frac{d^4 \delta_c G}{8D^3} \tag{23.17}$$

y sustituyendo F en la Ecuación 23.13, resulta

$$\tau = \frac{\delta_c G d}{\pi D^2} K_w \tag{23.18}$$

En circunstancias normales, se requiere que un muelle no experimente deformación permanente al ser cargado; esto significa que el segundo miembro de la Ecuación 23.18 debe ser menor que la tensión de cizalladura al alcanzar el límite elástico, τ_y, del material del muelle, o sea

$$\tau_y > \frac{\delta_c G d}{\pi D^2} K_w \tag{23.19}$$

23.5 MUELLES PARA VÁLVULAS DE AUTOMÓVIL

Ahora aplicaremos los resultados de la sección precedente a un muelle de válvula de automóvil. Un diagrama esquemático en corte de un motor de automóvil mostrando estos muelles se presenta en la Figura 23.4. Los muelles de este tipo permiten que las válvulas de admisión y de escape se abran y se cierren alternativamente cuando el motor está operando. La rotación del árbol de levas hace que la válvula se abra y que el muelle se comprima, de manera que la carga sobre el muelle aumenta. La energía almacenada en el muelle entonces fuerza el cierre de la válvula a medida que el eje de levas continúa su rotación. Este proceso ocurre para cada válvula en cada ciclo del motor, por lo que en la vida del motor puede ocurrir millones de veces. Además, durante la operación normal del motor, la temperatura de los muelles es aproximadamente 80°C.

En la Figura 23.5 se muestra una fotografía de un muelle de válvula típico. La longitud total del muelle es de 1,67 pulgadas y el diámetro del alambre es 0,170 pulgadas y tiene seis espiras (solamente cuatro de ellas son activas) y tiene un diámetro de centro a centro, D, de 1,062 pulg. Además, cuando está instalado y la válvula está completamente cerrada, el muelle es comprimido a una longitud total de 0,24 pulgadas, lo cual, a partir de la Ecuación 23.16, da una flexión de instalación por espira δ_{ic} de

$$\delta_{ic} = \frac{0{,}24 \text{ pulg.}}{4 \text{ espiras}} = 0{,}060 \text{ pulg./espira}$$

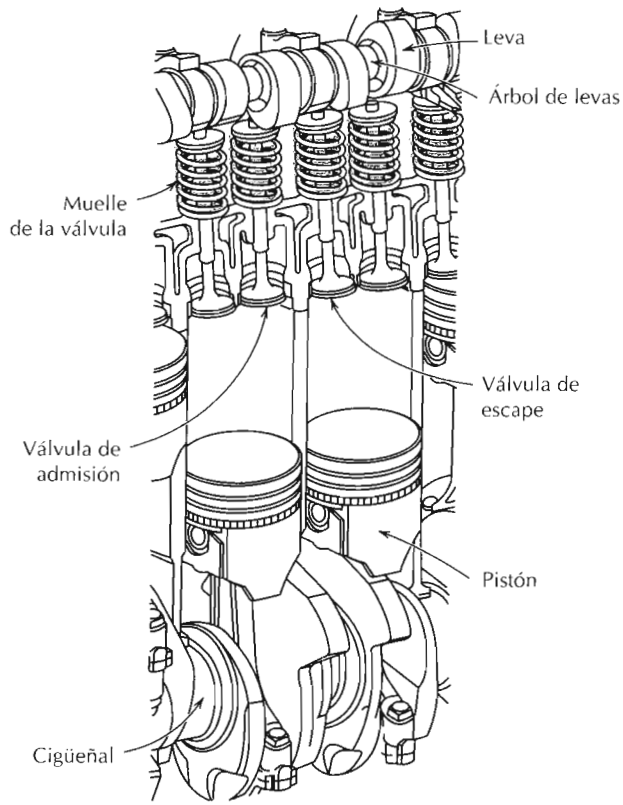


Figura 23.4 Dibujo en corte de un motor de automóvil mostrando varios componentes entre los que se incluyen las válvulas y sus muelles.

La carrera de la leva es 0,30 pulg.; esto significa que cuando la leva abre completamente una válvula, el muelle experimenta una flexión total máxima igual a la suma de la carrera de la válvula y de la flexión de instalación, a saber, 0,30 pulg. + 0,24 pulg = 0,54 pulg. Por tanto, la flexión máxima por espira, δ_{mc}, es

$$\delta_{mc} = \frac{0{,}54 \text{ pulg.}}{4 \text{ espiras}} = 0{,}135 \text{ pulg./espira}$$

Por tanto, todos los parámetros de la Ecuación 23.19 (tomando $\delta_c = \delta_{mc}$) son conocidos excepto τ_y, el límite elástico en cizalladura del material del muelle.

Sin embargo, el parámetro del material de interés realmente no es τ_y, por cuanto el muelle es sometido a tensiones cíclicas a medida que la válvula se abre y cierra durante la operación del motor; es necesario diseñar en contra de la posibilidad de rotura por fatiga más que contra la posibilidad de deformación plástica. Esta complicación se resuelve mediante la selección de una aleación metálica que tenga un límite de fatiga (Figura 8.19*a*) mayor que la amplitud de la tensión cíclica que actúa sobre el muelle. Por esta razón, para fabricar muelles de válvulas se utilizan aceros aleados, ya que éstos presentan límites de fatiga bien definidos.

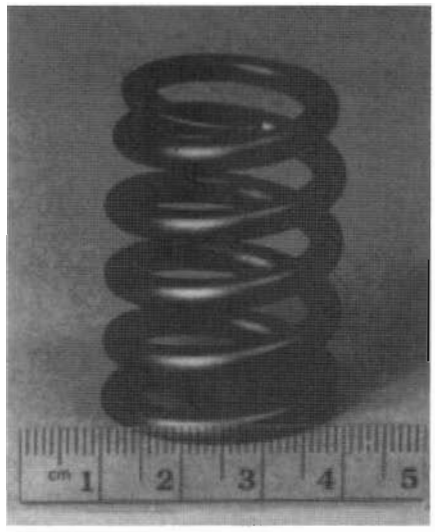


Figura 23.5 Fotografía de un muelle de válvula de automóvil.

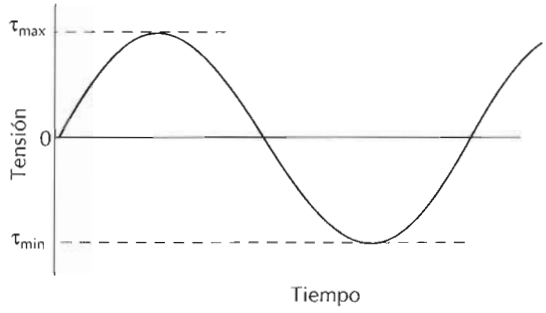


Figura 23.6 Tensión frente al tiempo en un ciclo de carga en cizalladura completamente invertido.

Cuando se utilizan aceros aleados en el diseño de muelles, si el ciclo de carga es completamente invertido (si $\tau_m = 0$, donde τ_m es la tensión media, o, equivalentemente, si $\tau_{máx} = -\tau_{mín}$ de acuerdo con la Ecuación 8.11 y tal como se indica en la Figura 23.6) se pueden hacer dos suposiciones. La primera de estas suposiciones es que el límite de fatiga de la aleación (expresado como amplitud de la tensión) es 45 000 psi, cuyo umbral es de aproximadamente de 10^6 ciclos. En segundo lugar, para torsión, se ha encontrado experimentalmente que la resistencia a fatiga del material para una vida de 10^3 ciclos es $0{,}67TS$, donde TS es la resistencia a la tracción del material (medida en un ensayo de tracción). El diagrama S–N de fatiga (o sea, la amplitud de la tensión en función del logaritmo del número de ciclos a la rotura) para estas aleaciones se muestra en la Figura 23.7.

Estimemos ahora el número de ciclos a que puede someterse un muelle de válvulas para determinar si es posible que opere dentro del régimen del límite de fatiga de la Figura 23.7 (o sea, si el número de ciclos excede a 10^6). Para concretar, supongamos que el automóvil en el cual el muelle está ope-

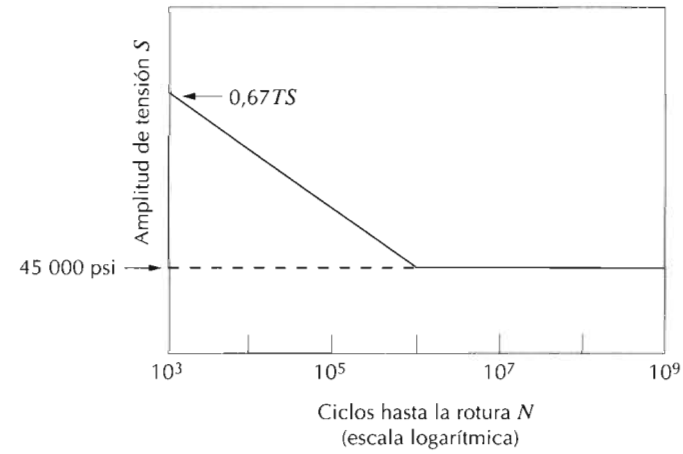


Figura 23.7 Amplitud de la tensión de cizalladura frente al logaritmo del número de ciclos hasta la rotura por fatiga para aleaciones férreas.

rando viaja un mínimo de 100 000 millas a una velocidad media de 40 millas por hora con una velocidad media del motor de 3000 rpm (rev/min). El tiempo total que invierte el automóvil en viajar esta distancia es 2500 h (100 000 mi/40 mph), o sea, 150 000 min. A 3000 rpm, el número total de revoluciones es (3000 rev/min)(150 000 min) = $4{,}5 \times 10^8$ revoluciones, y puesto que hay 2 rev/ciclo, el número total de ciclos es $2{,}25 \times 10^8$. Este resultado significa que podemos utilizar el límite de fatiga como la tensión de diseño ya que al recorrer una distancia de 100 000 millas se excede el umbral de ciclos de la tensión de fatiga (es decir, $2{,}25 \times 10^8 > 10^6$ ciclos).

Además, este problema se complica por el hecho de que la tensión no es completamente invertida en un ciclo de carga (es decir, $\tau_m \neq 0$) por cuanto entre las flexiones mínimas y máximas el muelle permanece en compresión; así, el valor del límite de fatiga de 45 000 psi no es válido. Lo que ahora deberíamos hacer es una extrapolación apropiada del límite de fatiga para este caso en que $\tau_m \neq 0$ y entonces calcular y comparar con este nuevo límite la amplitud real de la tensión en el muelle; si la amplitud de la tensión es significativamente inferior al límite extrapolado, entonces el diseño del muelle es satisfactorio.

Una extrapolación razonable del límite de fatiga para esta situación en que $\tau_m \neq 0$ se puede realizar usando la siguiente expresión (denominada ley de Goodman)

$$\tau_{al} = \tau_e\left(1 - \frac{\tau_m}{0{,}67TS}\right) \tag{23.20}$$

donde τ_{al} es el límite de fatiga para la tensión media τ_m; τ_e es el límite de fatiga para $\tau_m = 0$ (o sea, 45 000 psi); de nuevo, TS es la resistencia a la tracción de la aleación. Para determinar el nuevo límite de fatiga τ_{al} a partir de la expresión anterior se necesita el cálculo de tanto la resistencia a la tracción de la aleación como la tensión media para el muelle.

Un aleación típica para muelles es el acero aleado con cromo y vanadio (ASTM 232) que tiene una composición (% en peso) de 0,48–0,53 % C, 0,80–1,10 % Cr, un mínimo de 0,15 % V y el resto Fe. El alambre del muelle

normalmente se trefila en frío (Sección 12.2) hasta el diámetro deseado; en consecuencia, la resistencia a la tracción aumentará con la deformación de trefilado (o sea, al disminuir el diámetro). Para esta aleación, se ha determinado experimentalmente que para un diámetro d en pulgadas, la resistencia a la tracción es

$$TS\ (\text{psi}) = 169\,000(d)^{-0,167} \tag{23.21}$$

Puesto que $d = 0,170$ pulg. para este muelle,

$$\begin{aligned} TS &= (169\,000)(0,170\ \text{pulg.})^{-0,167} \\ &= 227\,200\ \text{psi} \end{aligned}$$

El cálculo de la tensión media τ_m se realiza por medio de la Ecuación 8.11 modificada para la tensión de cizalladura, de manera que:

$$\tau_m = \frac{\tau_{\text{mín}} + \tau_{\text{máx}}}{2} \tag{23.22}$$

Ahora es necesario determinar las tensiones de cizalladura máxima y mínima para el muelle utilizando la Ecuación 23.18. El valor de $\tau_{\text{mín}}$ puede calcularse a partir de las Ecuaciones 23.18 y 23.14 ya que el mínimo δ_c conocido (es decir, $\delta_{ic} = 0,060$ pulg.). Supondremos un módulo de cizalladura de $11,5 \times 10^6$ psi para el acero; éste es el valor a temperatura ambiente, el cual también es válido a la temperatura de servicio de 80°C. Así, $\tau_{\text{mín}}$ es sencillamente

$$\tau_{\text{mín}} = \frac{\delta_{ic} G d}{\pi D^2} K_w \tag{23.23a}$$

$$= \frac{\delta_{ic} G d}{\pi D^2}\left[1,60\left(\frac{D}{d}\right)^{-(0,140)}\right]$$

$$= \left[\frac{(0,060\ \text{pulg.})(11,5 \times 10^6\ \text{psi})(0,170\ \text{pulg.})}{\pi(1,062\ \text{pulg.})^2}\right]$$

$$\left[1,60\left(\frac{1,062\ \text{pulg.}}{0,170\ \text{pulg.}}\right)^{-0,140}\right]$$

$$= 41\,000\ \text{psi}$$

Ahora $\tau_{\text{máx}}$ puede determinarse tomando $\delta_c = \delta_{mc} = 0,135$ pulg. de la siguiente manera:

$$\tau_{\text{máx}} = \frac{\delta_{mc} G d}{\pi D^2}\left[1,60\left(\frac{D}{d}\right)^{-0,140}\right] \tag{23.23b}$$

$$= \left[\frac{(0,135\ \text{pulg.})(11,5 \times 10^6\ \text{psi})(0,170\ \text{pulg.})}{\pi(1,062\ \text{pulg.})^2}\right]$$

$$\left[1,60\left(\frac{1,062\ \text{pulg.}}{0,170\ \text{pulg.}}\right)^{-0,140}\right]$$

$$= 92\,200\ \text{psi}$$

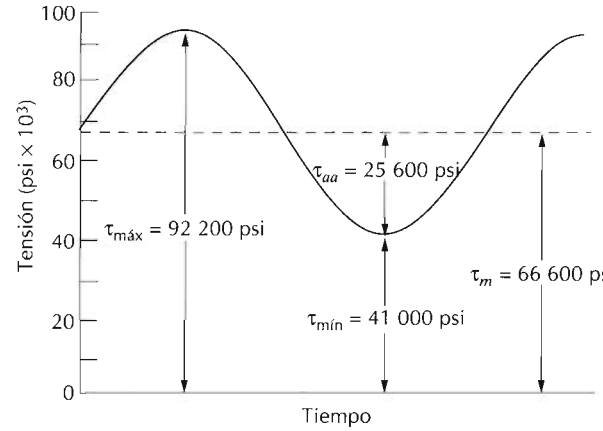


Figura 23.8 Tensión de cizalladura frente al tiempo para un muelle de válvula de automóvil.

A partir de la Ecuación 23.22,

$$\tau_m = \frac{\tau_{mín} + \tau_{máx}}{2}$$

$$= \frac{41\,000 \text{ psi} + 92\,200 \text{ psi}}{2} = 66\,600 \text{ psi}$$

La variación de la tensión de cizalladura con el tiempo para este muelle de válvulas está indicada en la Figura 23.8; el eje de tiempo no tiene escalas, por cuanto la escala de tiempos dependerá de la velocidad del motor.

Nuestro próximo objetivo es determinar la amplitud del límite de fatiga (τ_{al}) para τ_m = 66 600 psi utilizando la Ecuación 23.20 y los valores de τ_e y TS de 45 000 psi y 227 200 psi respectivamente. Por tanto,

$$\tau_{al} = \tau_e\left[1 - \frac{\tau_m}{0{,}67\,TS}\right]$$

$$= (45\,000 \text{ psi})\left[1 - \frac{66\,600 \text{ psi}}{(0{,}67)(227\,200 \text{ psi})}\right]$$

$$= 25\,300 \text{ psi}$$

Determinemos ahora la amplitud real de la tensión τ_{aa} para el muelle de válvulas usando la Ecuación 8.13 modificada para tensiones de cizalladura:

$$\tau_{aa} = \frac{\tau_{máx} - \tau_{mín}}{2}$$

$$= \frac{92\,200 \text{ psi} - 41\,000 \text{ psi}}{2} = 25\,600 \text{ psi} \qquad (23.24)$$

Por consiguiente, la amplitud real de la tensión es ligeramente mayor que el límite de fatiga, lo cual significa que este diseño del muelle está ligeramente fuera del límite.

El límite de fatiga de esta aleación puede ser aumentado a valores mayores que 25 300 psi mediante granallado, procedimiento que ha sido descrito

en la Sección 8.11. El granallado consiste en la introducción de esfuerzos residuales de compresión superficiales por deformación plástica de las regiones superficiales; partículas muy duras y pequeñas son proyectadas sobre la superficie a altas velocidades. Este es un procedimiento automatizado usado comúnmente para mejorar la resistencia de los muelles de válvulas; de hecho, el muelle mostrado en la Figura 23.5 ha sido granallado, lo cual explica la textura rugosa de la superficie. El granallado aumenta el límite de fatiga de los aceros en más de un 50% y, además, reduce de forma significativa el grado de dispersión en los resultados de fatiga.

Este diseño del muelle, incluyendo el granallado, puede ser satisfactorio; sin embargo, su adecuación debe ser verificada mediante ensayos experimentales. El procedimiento de los ensayos es relativamente complicado y, en consecuencia, no será tratado en detalle. En esencia, consiste en la realización de un gran número de ensayos de fatiga (del orden de 1000) con este acero ASTM 232 granallado, en cizalladura, usando una tensión media de 66 000 psi y una amplitud de la tensión de 25 600 psi durante 10^6 ciclos. En base al número de roturas, se puede hacer una estimación de la probabilidad de supervivencia. Por ejemplo, supongamos que se encuentra que esta probabilidad es 0,99999; esto significa que un muelle de cada 100 000 producidos se romperá.

Supongamos que usted es un empleado de una de las grandes compañías de automóviles que fabrican del orden de 1 millón de coches por año y que el motor de cada automóvil es de 6 cilindros. Puesto que por cada cilindro hay dos válvulas y, por tanto, dos muelles de válvula, se producirán un total de 12 millones de muelles de válvulas cada año. De la probabilidad de supervivencia anterior, el número total de roturas de muelles será de 120 aproximadamente, lo cual corresponde a 120 roturas. De un modo práctico se debería comparar el costo de reemplazar estos 120 motores frente al costo de volver a diseñar el muelle.

Las opciones de rediseño consistirían en tomar medidas para reducir la tensión de cizalladura en el muelle, alterando los parámetros de las Ecuaciones 23.14 y 23.18. Esto se podría llevar a cabo (1) aumentando el diámetro del muelle D, lo cual también necesitaría aumentar el diámetro del alambre d, o bien (2) aumentando el número de espiras N_c.

REEMPLAZO TOTAL DE CADERA

23.6 ANATOMÍA DE LA UNIÓN DE LA CADERA

Como preludio al tratamiento de la cadera artificial, en primer lugar trataremos algunos rasgos anatómicos de las articulaciones y, en particular, la articulación de la cadera. Las articulaciones son componentes muy importantes del sistema esquelético. Se localizan en las uniones de los huesos, en donde las cargas son transmitidas de un hueso a otro mediante la acción muscular; esto va normalmente acompañado por algún movimiento relativo de los huesos implicados. El tejido del hueso es un material compuesto natural complejo formado por una proteína blanda y resistente, el colágeno, y un material frágil, el apatito. La densidad de los huesos oscila entre 1,6 y 1,7 g/cm^3. Al ser un material anisotrópico, las propiedades mecánicas del hueso

Tabla 23.5 Características mecánicas del hueso largo humano en las direcciones paralela y perpendicular al eje del hueso.

Propiedad	*Dirección longitudinal*	*Dirección perpendicular*
Módulo de elasticidad, psi (GPa)	$2{,}48 \times 10^6$ (17,4)	$1{,}67 \times 10^6$ (11,7)
Resistencia a la tracción, psi (MPa)	19 290 (135)	8 960 (61,8)
Resistencia a la compresión, psi (MPa)	27 980 (196)	19 290 (135)
Coeficiente de Poisson	0,46	0,58
Alargamiento a fractura	3–4%	–

Fuente: De "Biomedical Materials", Gibbons, D. F., págs. 253-254, en *Handbook of Engineering in Medicine and Biology*, Fleming, D. G. Feinberg, B. N. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1976. Con permiso.

difieren en las direcciones longitudinal (axial) y transversal (radial) (Tabla 23.5). La superficie articulante (o conectora) de cada articulación está recubierta con cartílago, el cual se compone de fluidos corporales que lubrican y proporcionan una intercara con un bajo coeficiente de fricción que facilita el movimiento de deslizamiento entre los huesos de la articulación.

La articulación de la cadera humana (Figura 23.9) implica a la pelvis y al fémur, el hueso del muslo. El amplio movimiento de rotación que permite la cadera se debe a un tipo de articulación de rótula esférica; el extremo superior del fémur termina en una cabeza en forma de bola que encaja en una cavidad en forma de copa (el acetábulo o cavidad cotiloidea) que se encuentra en la pelvis. En la Figura 23.10*a* se muestra una radiografía de una articulación normal de cadera.

La articulación puede romperse, lo cual ocurre normalmente en la región estrecha, justo debajo de la cabeza. Una radiografía de una cadera fracturada se muestra en la Figura 23.10*b*; las flechas muestran los dos extremos de la línea de fractura a través del cuello femoral. Además, la cadera puede degradarse (osteoartritis); en este caso se forman pequeñas protuberancias de hueso sobre las superficies de la articulación que están en contacto, lo cual

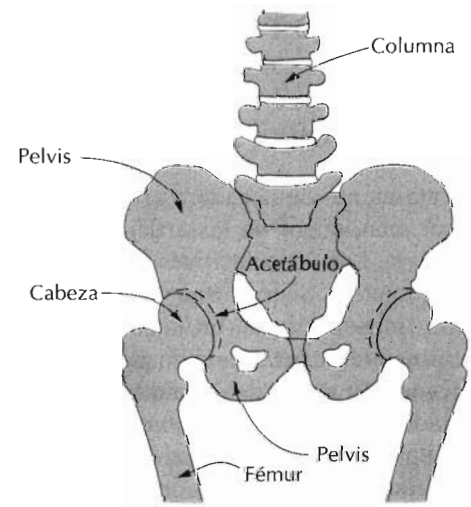


Figura 23.9 Diagrama esquemático de la articulación de cadera y de los componentes esqueléticos adyacentes.

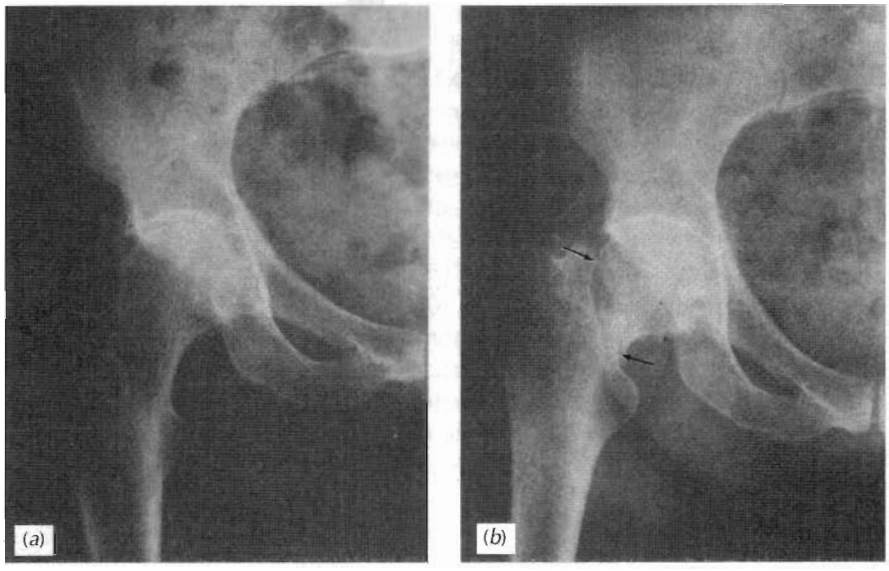


Figura 23.10 Radiografía de (*a*) una articulación normal de cadera y (*b*) articulación de cadera fracturada. Las flechas en (b) indican que los dos extremos de la línea de fractura a través del cuello femoral.

causa dolor a medida que la cabeza gira en el acetábulo. Desde los años cincuenta se han reemplazado articulaciones de cadera degradadas y enfermas por articulaciones artificiales, o sea, prótesis, y se han obtenido éxitos moderados. La cirugía de reemplazo total de cadera consiste en la eliminación de la cabeza y la parte superior del fémur y, además, de parte de la médula superior del segmento de fémur restante. En el agujero que queda en el centro del fémur se fija un vástago metálico que tiene, en su otro extremo, la bola de la articulación con la pelvis. Además, la cavidad en forma de copa, en la que encaja la bola, debe ser fijada a la pelvis. Esto se hace eliminando la cavidad original y el tejido circundante. La nueva cavidad acetabular se fija en el hueco formado. Un diagrama esquemático de la articulación artificial de cadera se muestra en la Figura 23.11*a*; la Figura 23.11*b* muestra una radiografía del reemplazo total de cadera. En el resto de esta sección trataremos las limitaciones de los materiales y aquellos materiales que han sido utilizados con mayor éxito en los distintos componentes de la cadera artificial.

23.7 REQUISITOS DE LOS MATERIALES

Esencialmente hay cuatro componentes básicos de la articulación artificial de cadera: (1) el vástago femoral, (2) la cabeza artificial o bola unida a este vástago, (3) el acetábulo artificial que se fija a la pelvis y (4) un agente de fijación para fijar tanto el vástago al fémur como el acetábulo artificial a la pelvis. Las propiedades exigidas a los materiales para que puedan ser utilizados en estos elementos son muy restrictivas debido a la complejidad mecánica y química de la articulación de cadera. Algunas de las características exigidas a los materiales se tratan a continuación.

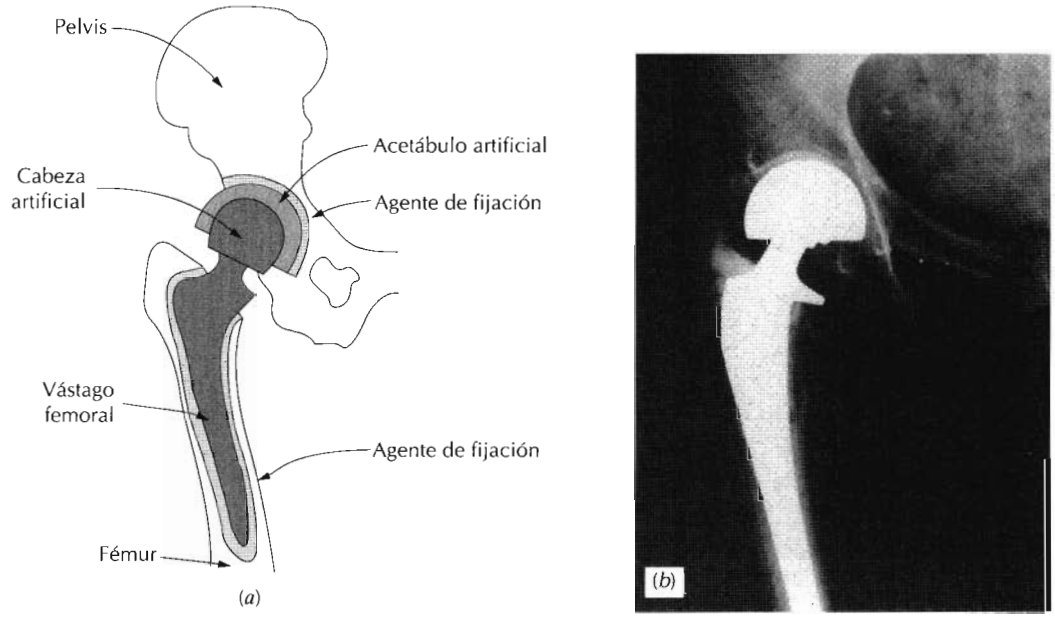


Figura 23.11 (*a*) Diagrama esquemático y (*b*) radiografía de una prótesis de cadera implantada.

Siempre que cualquier material se introduce dentro del cuerpo se produce una reacción de rechazo. La magnitud del rechazo puede ser desde una irritación moderada, o una inflamación, hasta la muerte. Cualquier material implantado debe ser *biocompatible*, es decir, debe producir el mínimo grado de rechazo. Los productos que se forman a partir de reacciones con los fluidos corporales deben ser tolerados por los tejidos circundantes de tal manera que la función del tejido normal no sea afectada. La biocompatibilidad es una función de la localización del implante, así como de su composición y forma.

El fluido corporal consiste en una disolución aireada a la temperatura del cuerpo que contiene aproximadamente un 1% en peso de NaCl junto a otras sales y compuestos orgánicos en concentraciones mucho menores. Por tanto, los fluidos corporales son altamente corrosivos y en las aleaciones metálicas pueden producir no sólo corrosión uniforme sino también ataque por picaduras y corrosión por aireación diferencial; cuando hay tensiones presentes conducen a desgaste, a corrosión bajo tensión y a fatiga con corrosión. Se ha estimado que la velocidad de corrosión máxima tolerable en aleaciones metálicas implantadas es del orden de $2{,}5 \times 10^{-4}$ mm por año.

Otra consecuencia adversa de la corrosión es la generación de productos de corrosión que pueden ser tóxicos o que pueden interferir en las funciones normales el cuerpo. Estas sustancias son rápidamente transportadas por todo el cuerpo; algunas pueden ser captadas por órganos específicos. Aunque otras pueden ser expulsadas del cuerpo, pueden todavía persistir en concentraciones relativamente altas en virtud del proceso continuo de corrosión.

Los huesos y los componentes de los implantes de cadera deben soportar fuerzas que se originan desde dentro del mismo cuerpo, tales como las debi-

das a la gravedad; además, deben transmitir las fuerzas que se originan de la acción muscular tales como el andar. Estas fuerzas son de naturaleza compleja y sus magnitudes, direcciones y velocidades de aplicación varían con el tiempo. Por tanto, las características mecánicas tales como módulo de elasticidad, límite de elasticidad, resistencia a la tracción, tenacidad de fractura y ductilidad son todas importantes consideraciones con respecto a la elección de los materiales de la prótesis de cadera. Por ejemplo, el material utilizado para el vástago femoral debe tener un límite elástico y una resistencia a la tracción mínimos de 500 MPa y 650 MPa, respectivamente, y una ductilidad mínima de 8% de alargamiento. Además, la resistencia a fatiga (para tensiones de flexión de carga completamente invertida [Figura 8.17*a*]) debe ser al menos 400 MPa a 10^7 ciclos. Para una persona media, la fuerza sobre la articulación de cadera fluctúa alrededor de 10^6 veces por año. Además, el módulo de elasticidad del material de la prótesis debe ser similar al del hueso; una diferencia importante puede conducir al deterioro del tejido de hueso que rodea al implante.

Por otro lado, puesto que las superficies articulares de la bola y de la cavidad acetabular rozan una con otra, el desgaste de estas superficies es minimizado empleando materiales muy duros. El desgaste no uniforme y excesivo puede conducir a un cambio en la forma de las superficies articulares y originar un mal funcionamiento de la prótesis. Además, se generan partículas de deshecho a medida que las superficies articulares se desgastan una con otra; la acumulación de partículas de deshecho en los tejidos circundantes puede producir inflamación.

Las fuerzas de fricción en estas superficies en frotamiento deben ser minimizadas para evitar el aflojamiento del conjunto vástago femoral-cavidad acetabular de sus posiciones fijadas por el agente de unión. Si con el tiempo estos componentes se aflojan, la cadera puede experimentar una degradación prematura que exija su reemplazo.

Finalmente, tres importantes factores de los materiales son la densidad, la reproducibilidad de las propiedades y el costo. Es muy deseable que los componentes utilizados sean ligeros, que las propiedades de los materiales de una prótesis a otra sean estables en el tiempo y, desde luego, que el costo de los componentes de la prótesis sea razonable.

Idealmente, una prótesis de cadera implantada debe funcionar satisfactoriamente durante toda la vida del paciente de manera que no sea necesario su reemplazo. En los diseños actuales la vida de estas prótesis varía entre 5 y 10 años; ciertamente son deseables tiempos más largos.

23.8 MATERIALES EMPLEADOS

23.8.1 Vástago femoral y bola

Los primeros diseños de prótesis de cadera tendieron a producir el vástago femoral y la bola del mismo material: acero inoxidable. Posteriormente se introdujeron algunas mejoras, incluyendo la utilización de otros materiales distintos al acero inoxidable y, además, la fabricación del vástago y de la bola de materiales distintos. La Figura 23.12 es una fotografía en la cual se muestran dos diseños distintos de la prótesis de cadera.

Actualmente, el vástago femoral se fabrica a partir de una aleación metálica de uno de tres tipos posibles: acero inoxidable, aleaciones de cobalto-

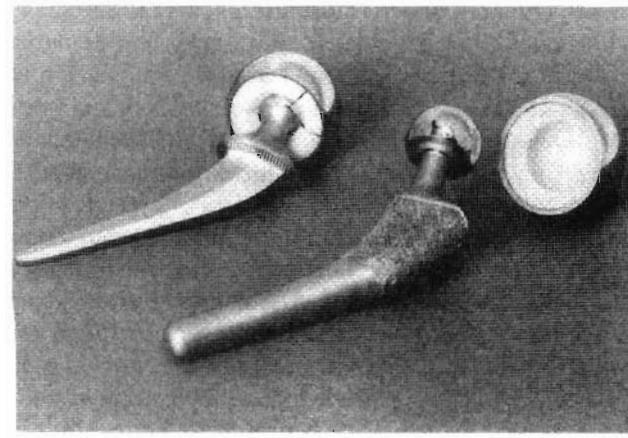


Figura 23.12 Fotografía mostrando dos diseños de prótesis de cadera.

níquel-cromo-molibdeno y aleaciones de titanio. El acero más apropiado es el 316L, el cual tiene un bajo contenido en azufre (<0,002% en peso); su composición se da en la Tabla 12.4. Las principales desventajas de esta aleación son su susceptibilidad a la corrosión por aireación diferencial y por picaduras y su relativamente baja resistencia a la fatiga. La técnica de fabricación puede influir de forma significativa en sus características. El acero 316L moldeado tiene típicamente malas propiedades mecánicas y una resistencia a la corrosión inadecuada. En consecuencia, los vástagos femorales prostésicos son forjados o bien trabajados en frío. Además, el tratamiento térmico puede influir en las características del material y debe tenerse en cuenta. Normalmente el acero 316L es implantado en personas de más edad y menos activas. Las características mecánicas y la gama de velocidades de corrosión para esta aleación (en el estado hechurado en frío) se indican en la Tabla 23.6.

Varias aleaciones de Co-Cr-Mo y Co-Ni-Cr-Mo han sido empleadas para prótesis de cadera; una que ha resultado ser especialmente adecuada, designada mediante MP35N, tiene una composición en peso de 35% Co, 35% Ni, 20% Cr y 10% Mo. Es conformada por forja en caliente y en este estado tiene resistencias a la tracción y límites elásticos superiores a los del acero inoxidable 316L (Tabla 23.6). Además, sus características de resistencia a la corrosión y a la fatiga son excelentes.

De todas las aleaciones metálicas que se utilizan en prótesis de cadera, probablemente la más biocompatible sea la aleación de titanio Ti–6Al-4V; su composición en peso es, 90% Ti, 6% Al y 4% V. Las propiedades óptimas del material se producen por forja en caliente; cualquier deformación subsiguiente y/o tratamiento térmico debe ser evitado para prevenir la formación de microestructuras que son perjudiciales a su biorrendimiento. Las propiedades de esta aleación se dan también en la Tabla 23.6.

Mejoras recientes para este dispositivo protésico incluyen la utilización de un material cerámico para la bola con preferencia a las aleaciones metálicas antes indicadas. La cerámica seleccionada es el óxido de aluminio de alta pureza, el cual es más duro y más resistente al desgaste y genera tensiones de fricción inferiores en la articulación. Sin embargo, la tenacidad de fractura de la alúmina es relativamente baja y sus características de fatiga

Tabla 23.6 Características mecánicas y de corrosión de tres aleaciones metálicas utilizadas para el componente del vástago femoral de la prótesis de cadera.

Aleación	*Módulo de elasticidad (GPa)*	*Límite elástico de 0,2% (MPa)*	*Resistencia a la tracción (MPa)*	*Alargamiento a la fractura (%)*	*Límite de fatiga, 10^7 ciclos (MPa)*	*Velocidad de corrosión (mpy)*[a]
Acero inoxidable 316L (hechurado en frío)	$28{,}4 \times 10^6$ (196)	102 000 (700)	127 000 (875)	12	55 500 (383)	0,001–0,002
MP35N (forjado en caliente)	$33{,}4 \times 10^6$ (230)	145 000 (1000)	174 000 (1200)	13	72 500 (500)	0,0012–0,002
Ti-6Al-4V (forjado en caliente)	$17{,}4 \times 10^6$ (120)	138 000 (950)	156 000 (1075)	13	84 100 (580)	0,007–0,04

[a] mpy significa 0,001 pulg./año.

Fuentes: De Gladius Lewis, Selection of *Engineering Materials*, 1990, p. 189. Adaptado con permiso de Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey. Y "Materials for Orthopedic Joint Prostheses", Gibbons, D.F. cap. 4, p. 116, en *Biocompatibility of Orthopedic Implants*, Vol I, Williams, D.F., CRC Press, Boca Raton, Florida, 1982. Con permiso.

son insuficientes. Por tanto, el vástago femoral, al estar sometido a niveles de tensión importantes, es todavía fabricado con una de las aleaciones anteriores, y luego se le añade la bola cerámica; este componente vástago femoral -bola es, pues, una unidad de dos piezas.

23.8.2 Cavidad acetabular

Algunas cavidades acetabulares se fabrican con una de las aleaciones biocompatibles, o bien con óxido de aluminio. Más comúnmente, sin embargo, se utiliza polietileno de alto peso molecular (UHMWPE). Este material es virtualmente inerte en el medio corporal y tiene excelentes características de resistencia al desgaste; además tiene un bajo coeficiente de fricción cuando está en contacto con los materiales utilizados para la bola artificial.

23.8.3 Agente fijador

Para el buen funcionamiento de las articulaciones de cadera es necesario asegurar la unión del vástago metálico al fémur y de la cavidad acetabular a la pelvis. Una fijación insegura de cualquiera de estos componentes conducirá finalmente al aflojamiento de ese componente y a la degradación acelerada de la articulación. Se utiliza un agente fijador para unir cada uno de los componentes protésicos a las estructuras óseas circundantes. El agente fijador más utilizado es un cemento óseo de polimetilmetacrilato (acrílico) que es polimerizado *in situ* durante la intervención quirúrgica.

SISTEMA DE PROTECCIÓN TÉRMICA DEL TRANSBORDADOR ESPACIAL

23.9 INTRODUCCIÓN

En 1969, la Administración Nacional Aeronáutica y del Espacio (NASA) de los Estados Unidos decidió dirigir sus esfuerzos al desarrollo de un *Sistema de Transporte Espacial* (*STS*), también comúnmente denominado Transbor-

dador Espacial (*Space Shuttle Orbiter*). Esencialmente, el transbordador espacial es un vehículo reutilizable transportador de carga espacial que es lanzado mediante un cohete y posteriormente orbita la Tierra. Cuando la misión finaliza, vuelve a entrar en la atmósfera terrestre, como un avión, y finalmente, cuando ya está en la atmósfera inferior, aterriza también de la misma forma que un avión. El primer vuelo fue realizado por el Columbia en abril de 1981; desde entonces otros cuatro transbordadores han sido construidos: el Discovery, el Atlantis, el Endeavour y el desafortunado Challenger. Una fotografía del Atlantis se muestra en la página 715.

El hecho de que el transbordador espacial pueda funcionar de forma exitosa depende de una "piel" exterior reutilizable, denominada *Sistema de Protección Térmica* (*TPS*), la cual protege el interior de la nave y a sus ocupantes del calor sofocante generado durante la fase de reentrada desde el espacio a la atmósfera terrestre. El desarrollo del Sistema de Protección Térmica ha evolucionado durante un período de 20 años y es un problema clásico y complicado de selección de materiales y de diseño. En esta sección se tratan los componentes primarios del TPS del transbordador.

23.10 SISTEMA DE PROTECCIÓN TÉRMICA: REQUISITOS DEL DISEÑO

Los requisitos de los materiales en el Sistema de Protección Térmica inspiran un gran respeto. Por ejemplo, el TPS debe cumplir lo siguiente:

1. Mantener la temperatura en la estructura interna de la nave por debajo de la de diseño (o sea, 175°C para una temperatura máxima en la superficie exterior de 1260°C).
2. Permanecer utilizable durante 100 misiones con un máximo de tiempo de vuelo de 160 horas por viaje.
3. Proporcionar y mantener una superficie exterior lisa y aerodinámica.
4. Ser fabricado con un material de baja densidad
5. Soportar temperaturas extremas entre –110°C y 1260°C
6. Ser resistente a gradientes térmicos severos y a cambios rápidos de temperatura.
7. Ser capaz de soportar las tensiones y vibraciones que se experimentan durante el lanzamiento, así como las inducidas por los cambios de temperatura.
8. Experimentar un mínimo de absorción de humedad y otros contaminantes durante el almacenamiento entre misiones.
9. Que pueda ser adherido a la estructura del avión, que es construida de una aleación de aluminio.

Los sistemas de protección térmica y los materiales desarrollados previamente por la industria aeronáutica no fueron apropiados para el transbordador espacial debido a que eran demasiado densos y/o no reutilizables. Por lo tanto, se hizo necesario diseñar un muevo conjunto de materiales complejos. Además, no existe un único material capaz de cumplir todos los criterios enumerados anteriormente. Por otro lado, no todas las partes de la superficie de la nave requieren estas condiciones; por ejemplo, los perfiles de temperatura máxima durante la reentrada se muestran en la Figura 23.13.

Por lo tanto, la filosofía adoptada fue diseñar varios sistemas de materiales de protección térmica, cada uno con su particular conjunto de propiedades, que satisfacen los requisitos de una región específica de la superficie de

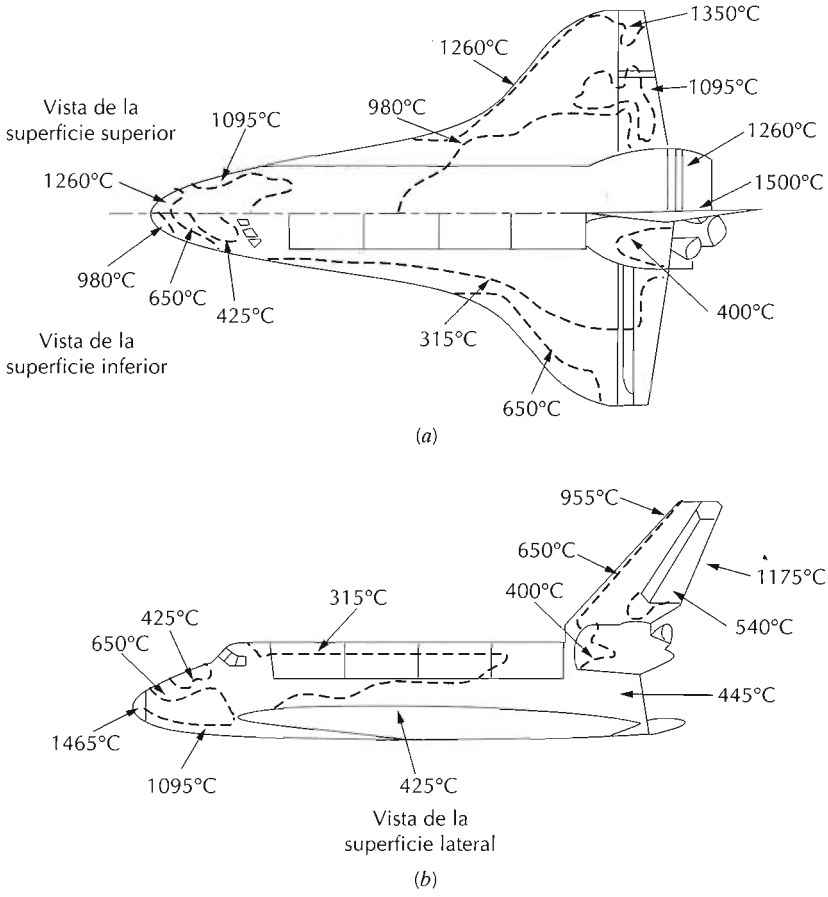


Figura 23.13 Perfiles de temperatura máxima de la superficie exterior del transbordador orbital durante la reentrada: (*a*) vista superior e inferior; (*b*) vista lateral (De "The Shuttle Orbiter Thermal Protection System" L. J. Korb, C. A. Morant, R. M. Calland y C. S. Thatcher, *Ceramic Bulletin*, No. 11, Nov. 1981, p.1188. Copyright 1981. Reproducido con permiso de la American Ceramic Society.)

Tabla 23.7 Sistemas de protección térmica empleados en el transbordador espacial

Nombre genérico del material	*Intervalo de temperatura (°C)*	*Composición del material*	*Posiciones*
Aislamiento superficial reutilizable de fieltro (FRSI)	Hasta 400	Fieltro de nilón, revestimiento de goma de silicona	Superficie superior de las alas, partes laterales superiores, puertas de compartimientos de carga
Aislamiento superficial reutilizable de baja temperatura (LRSI) y aislamiento superficial reutilizable de alta temperatura (HRSI)	LRSI: 400-650 HRSI: 650-1260	LRSI: baldosas de sílice, revestimientos de vidrio de borosilicato HRSI: baldosas de sílice, revestimientos de vidrio de borosilicato con adición de SiB_4	LRSI: superficies superiores de las alas, superficie de la cola, laterales superiores del vehículo HRSI: superficies y laterales inferiores, parte frontal de la cola y bordes posteriores
Carbono reforzado con carbono (RCC)	Hasta 1650	Carbono pirrolítico reforzado con carbono revestido con SiC	Morro y bordes frontales de las alas

Fuente: De "The Shuttle Orbiter Thermal Protection System," L. J. Korb, C. A. Morant, R. M. Calland y C. S. Thatcher, *Ceramic Bulletin*, No. 11, Nov. 1981. Copyright 1981. Reproducido con permiso de la American Ceramic Society.

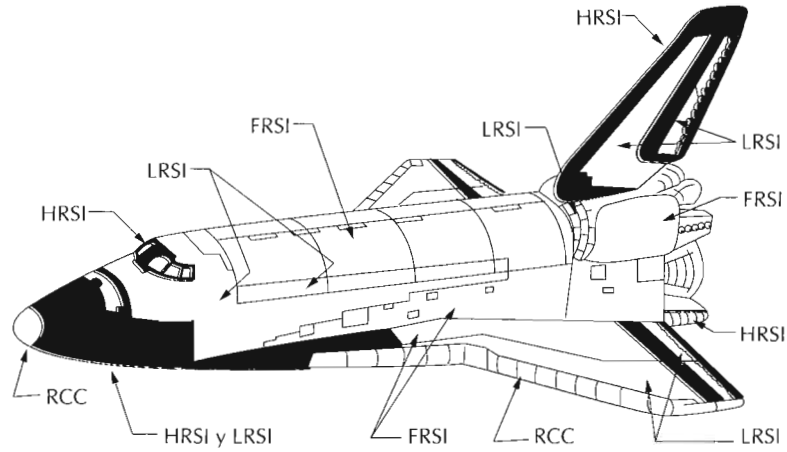


Figura 23.14 Posiciones de los distintos componentes del sistema de protección térmica del transbordador espacial: FRSI, aislamiento superficial reutilizable de fieltro; LRSI, aislamiento superficial reutilizable para bajas temperaturas; HRSI, aislamiento superficial reutilizable para altas temperaturas; RCC material compuesto de carbono reforzado con carbono. (De "The Shuttle Orbiter Thermal Protection System" L. J. Korb, C. A. Morant, R. M. Calland y C. S. Thatcher, *Ceramic Bulletin*, No. 11, Nov. 1981, p.1189. Copyright 1981. Reproducido con permiso de la American Ceramic Society.)

la nave. Se emplean tres diferentes sistemas de materiales en los transbordadores espaciales, cuyos diseños dependen de las temperaturas máximas superficiales generadas en el exterior de la nave durante la reentrada. En la Tabla 23.7 se dan los intervalos de temperatura de operación y la composición de los materiales de estos sistemas térmicos, y también las áreas de la nave donde se aplican. Además, las posiciones de estos diversos sistemas se indican en la Figura 23.14.

23.11 COMPONENTES DEL SISTEMA DE PROTECCIÓN TÉRMICA

23.11.1 Aislamiento superficial reutilizable de fieltro

Las regiones superficiales expuestas a temperaturas de hasta 400°C (por ejemplo, superficies superiores de las alas y a lo largo de las paredes laterales del fuselaje superior) están cubiertas con lo que se denomina *aislamiento superficial reutilizable de fieltro* (*FRSI*). Este aislamiento consiste en mantas de fieltro de un material de milón cuya superficie exterior está recubierta con un material de silicona para alcanzar las propiedades térmicas superficiales necesarias. Estas mantas son de dos espesores, 0,40 y 0,80 cm, y están unidas a la estructura de aluminio mediante un adhesivo de silicona que vulcaniza a temperatura ambiente (RTV).

23.11.2 Sistemas de baldosas cerámicas

Las restricciones impuestas a los materiales para las regiones del transbordador espacial que están expuestas a temperaturas en el intervalo entre 400 y 1269°C son más severas. Para estas áreas se decidió utilizar un material cerámico relativamente complejo en forma de baldosas. Las cerámicas son materiales intrínsecamente aislantes térmicos y, además, resisten estas altas temperaturas. El diseño de las baldosas es utilizado para que el sistema de protección configure los contornos de la superficie del transbordador y también para que se adapte a los cambios dimensionales térmicos que acompañan los extremos de temperatura que experimenta durante una misión típica.

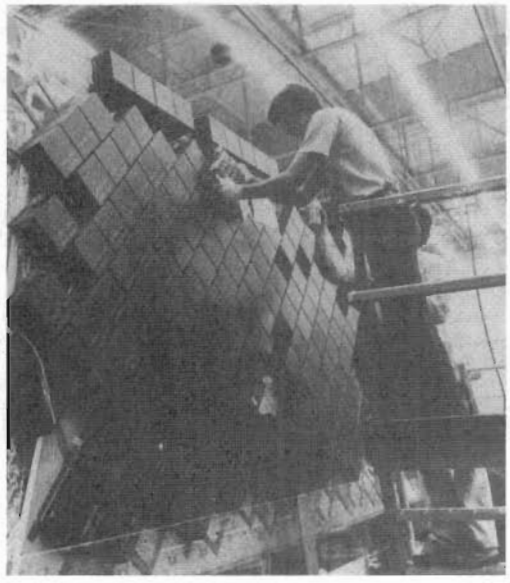


Figura 23.15 Fotografía mostrando la instalación de las baldosas de protección térmica en el transbordador espacial. [Fotografía cortesía de la National Aeronautics and Space Administration (NASA).]

Cada transbordador tiene más de 30 000 de estas baldosas, lo cual comprende aproximadamente el 70% del área exterior total de la nave. No existen dos baldosas con exactamente la misma configuración, pero los tamaños van desde 15 cm × 15 cm hasta 20 cm × 20 cm. El espesor de las baldosas varía entre 0,5 cm y 9 cm. Cada baldosa es mecanizada de forma precisa a su forma individual usando herramientas de diamante en una rectificadora controlada por ordenador. La Figura 23.15 es una fotografía que muestra la instalación de las baldosas.

La mayoría de las baldosas se fabrican utilizando fibras muy delgadas de sílice amorfa de alta pureza, con diámetros que van desde 1 hasta 4 μm y longitudes del orden de 0,3 cm. Los enlaces entre fibras se establecen por un tratamiento de sinterización a 1370°C, lo cual produce un material muy poroso y muy ligero. La microestructura de una baldosa típica se muestra en la micrografía obtenida por microscopia electrónica de barrido de la Figura 23.16.

Se utilizan baldosas de dos densidades en cada transbordador espacial. En el *Columbia* y el *Challenger*, las densidades son 0,14 g/cm^3 y 0,35 g/cm^3 ; estos materiales aisladores de sílice se denominan LI-900 y LI-2200, respectivamente; el último es más resistente y más duradero que el primero. En los transbordadores *Disco ery* y *Atlantis*, la mayor parte de las baldosas LI-2200 han sido reemplazadas por baldosas de un compuesto formado por 78% de fibras de sílice-22% de fibras de borosilicato de aluminio. Este material se designa como *FRCI-12*, puesto que produce un aislamiento mediante un material compuesto de fibras refractarias (*Fibrous Refractory Composite Insulation*) y tiene una densidad de 0,19 g/cm^3; además, es tan resistente como el LI-2200. La utilización del FRCI-12 en lugar del LI-2200 reduce el peso de la nave en aproximadamente 454 kg. Las baldosas más densas en cada transbordador (o sea, LI-2200 o bien FRCI-12) se utilizan en aquellas posiciones donde se requiere una mayor resistencia, tales como alrededor de las puertas y paneles de acceso. La mayor parte de las baldosas de todos los transbordadores, sin embargo, son fabricadas con LI-900.

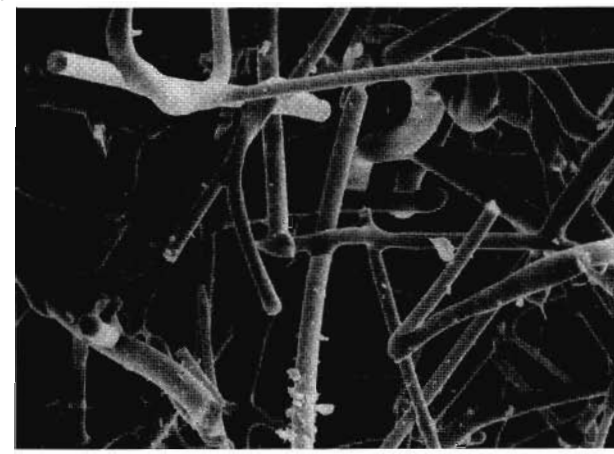


Figura 23.16 Micrografía al microscopio de barrido de una baldosa de cerámica del transbordador espacial mostrando las fibras de sílice que fueron unidas unas con otras durante el tratamiento de sinterización. x 750. (Fotografía proporcionada por cortesía de Lockheed Aerospace Ceramics Systems, Sunnyvale, California.)

Estos materiales de fibra de sílice de baja densidad son ideales para el sistema de protección térmica del transbordador. Puesto que aproximadamente el 93% de su volumen es espacio vacío, son excelentes aislantes térmicos; esto es confirmado por la fotografía de la página 667, la cual muestra a un operario sosteniendo con la mano un cubo muy caliente del material de la baldosa. Además, la sílice tiene un coeficiente de dilatación térmica muy bajo (Tabla 20.1) así como módulos de elasticidad relativamente bajos (Tabla 13.4); por consiguiente, es muy resistente al choque térmico asociado con cambios rápidos de temperatura (Ecuación 20.8). También la sílice puede ser calentada hasta temperaturas relativamente altas sin que se ablande; exposiciones a temperaturas tan altas como 1480°C son posibles durante tiempos cortos.

Las propiedades de las baldosas son anisotrópicas; se diseñan para que sean más resistentes en el plano de la baldosa y más aislantes térmicos en la dirección perpendicular a este plano.

Las baldosas sobre las superficies expuestas a temperaturas máximas en el intervalo entre 400 y 650°C (o sea, los lados superiores del vehículo, y la superficie superior de las alas y las superficies de la cola) son revestidas con una capa delgada (de espesor 0,030 cm) de vidrio de borosilicato de alta emitancia. Este tipo de baldosa se denomina *aislamiento superficial reutilizable para bajas temperaturas* (*LRSI*); la superficie de la baldosa es blanca, lo cual refleja los rayos de sol y mantiene el transbordador relativamente frío mientras está en órbita. Los lugares donde se utilizan las baldosas LRSI se indican en la Figura 23.14.

Aquellas baldosas que son expuestas a temperaturas máximas superiores, es decir, entre 650°C y 1260°C (o sea, la parte inferior del cuerpo del vehículo, borde posterior de la cola y bordes de salida de las alas) reciben un revestimiento negro que consiste en el mismo vidrio de borosilicato y, además, tetraboruro de silicio (SiB_4); este material de revestimiento se denomina a veces *idrio curado por reacción* (*RCG*). Al tener una emitancia óptica alta, este revestimiento es capaz de irradiar aproximadamente el 90% del calor generado durante la reentrada del transbordador ya sea hacia la atmósfera o bien hacia el espacio interestelar. Este tipo de baldosa se denomina

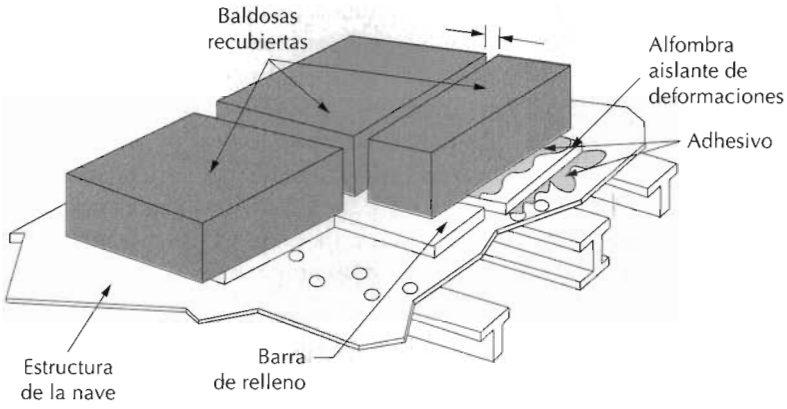


Figura 23.17 Esquema de la sección del conjunto de unión y protección de las baldosas del sistema de protección térmica del transbordador espacial. (De "The Shuttle Orbiter Thermal Protection System" L. J. Korb, C. A. Morant, R. M. Calland y C. S. Thatcher, *Ceramic Bulletin*, No. 11, Nov. 1981, p.1189. Copyright 1981. Reproducido con permiso de la American Ceramic Society.)

aislamiento superficial reutilizable para altas temperaturas (*HRSI*) y sus posiciones en el transbordador se indican en la Figura 23.14.

También es necesario aislar y proteger las baldosas cerámicas de las deformaciones mecánicas y térmicas a que está sometida la estructura de la nave y, además, fijar las baldosas a dicha estructura. Esto se puede conseguir mediante un conjunto que consiste en una *"alfombra" aislante de deformaciones* (*SIP*), una *barra de relleno* y un adhesivo RTV de silicona que une las baldosas al SIP y éste y la barra de relleno a la estructura de la nave. Un diagrama esquemático de este conjunto se muestra en la Figura 23.17. La alfombra aislante de deformaciones está compuesta de un fieltro de nilón que soporta calentamientos repetidos hasta 290°C; esta alfombra aísla las baldosas de las flexiones de la estructura de la nave.

Debajo de las uniones baldosa-baldosa están localizadas las barras de relleno. Son del mismo fieltro de nilón sobre el cual un revestimiento exterior de RTV ha sido aplicado. El espesor de estas barras es mayor que de la alfombra aislante de deformaciones y, como tal, forma una junta de estanquidad que protege las alfombras aislantes de deformaciones de la penetración del agua o del plasma a través de las uniones entre baldosas.

El adhesivo que une los distintos elementos de este conjunto y que también une este conjunto a la estructura de la nave debe soportar exposiciones repetidas a por lo menos 290°C, debe curar a temperatura ambiente y debe ser capaz de llenar cualquier irregularidad en la estructura de la nave. El único material que cumple todos estos requisitos es un adhesivo RTV de silicona.

23.11.3 Carbono reforzado con carbono

Durante la reentrada, algunas regiones de la superficie del transbordador son expuestas a temperaturas superiores a aquellas que las baldosas cerámicas son capaces de soportar (1260°C). Concretamente, estas áreas son la punta de la nariz y los bordes posteriores de las alas, Figura 23.13, donde la temperatura puede alcanzar valores tan altos como 1650°C. El material que fue diseñado para ser utilizado en estos lugares es un material compuesto de *carbono reforzado con carbono* (*RCC*). Es también un material relativamente complejo que consta de una matriz de carbono reforzada con fibras

de grafito; la superficie es revestida con una capa delgada de carburo de silicio (SiC) como protección contra la oxidación. Este material compuesto es apropiado para estas regiones de altas temperaturas por las razones siguientes: la resistencia y la rigidez se mantienen hasta las máximas temperaturas de servicio; tiene un bajo coeficiente de dilatación térmica y, por consiguiente, no experimenta importantes tensiones y deformaciones térmicas; es altamente resistente al choque térmico y a la fatiga; su densidad es muy baja; es posible la fabricación en formas complejas. La Figura 23.14 muestra las áreas de la nave donde se emplea este material compuesto RCC.

MATERIALES PARA EMPAQUETAMIENTO DE CIRCUITOS INTEGRADOS

23.12 INTRODUCCIÓN

Los circuitos microelectrónicos, incluidos los circuitos integrados utilizados en los ordenadores modernos, calculadoras y otros dispositivos electrónicos, fueron brevemente tratados en la Sección 19.4. El núcleo del circuito integrado (de forma abreviada *IC*) es el *chip*, un sustrato rectangular de silicio monocristalino de alta pureza (o bien, más recientemente de arseniuro de galio) en el cual literalmente miles de elementos de circuito son impresos. Los elementos de circuito (es decir, transistores, resistencias, diodos, etc.) son creados mediante la adición de concentraciones de impurezas específicas en regiones muy pequeñas y localizadas cerca de la superficie del material semiconductor utilizando técnicas fotolitográficas. Los chips son de tamaño pequeño; los de mayor tamaño son del orden de 6 mm de lado y aproximadamente 0,4 mm de espesor. Fotografías de un chip típico se muestran en la Figura 19.25.

Además, los chips son muy frágiles porque el silicio es un material relativamente frágil y el arseniuro de galio lo es todavía más. También es necesario fabricar el cableado del circuito sobre la superficie del chip para posibilitar el paso de corriente desde un dispositivo a otro sobre el IC de silicio; el conductor metálico utilizado es el aluminio o bien una aleación de aluminio-silicio (99% Al, 1% Si, en peso) la cual es metalizada sobre la superficie del chip para formar tiras conductoras muy delgadas. El diseño del chip exige que estas pistas conductoras terminen en lugares de contacto sobre la periferia del chip, desde donde se pueden realizar conexiones al mundo macroscópico exterior. Es obvio que un chip microelectrónico en funcionamiento es una entidad electrónica muy sofisticada, que los requisitos que deben cumplir los materiales son muy exigentes y que se utilizan técnicas de procesado muy elegantes en su fabricación.

Un gran número de chips de IC se fabrican sobre una oblea circular de Si monocristalino, tal como se muestra en la fotografía de la Figura 23.18. Monocristales de Si con diámetros de hasta 8 pulgadas son crecidos de forma rutinaria. Los pequeños circuitos integrados distribuidos de la manera mostrada en la fotografía se denominan *dados*. Cada IC o *dado* es primero ensayado en cuanto a funcionalidad, después de lo cual es sacado de la oblea en una operación meticulosa de corte con sierra o bien "marcando y después rompiendo". Posteriormente, el dado se monta en algún tipo de *empaqueta-*

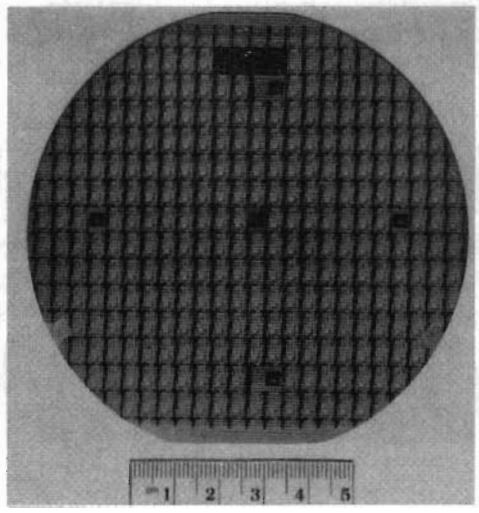


Figura 23.18 Fotografía de una oblea de silicio de 100 milímetros de diámetro. Cada uno de los pequeños rectángulos mostrado es un chip de circuito integrado o dado.

miento. El IC empaquetado puede entonces ser unido a una placa de un circuito impreso. El propósito de esta sección es tratar los requisitos de los materiales y algunos de los materiales que se utilizan para varios empaquetamientos de componentes de circuitos integrados.

Algunas de las funciones que el empaquetamiento de un circuito integrado debe realizar son:

1. Permitir el contacto eléctrico entre los dispositivos sobre el chip y el mundo macroscópico. Los lugares de contacto sobre la superficie de los IC son tan minúsculos y numerosos que la acomodación de los hilos macroscópicos simplemente no es posible.
2. Disipar el exceso de calor. Mientras están operando, los dispositivos electrónicos generan cantidades significativas de calor, el cual debe ser disipado fuera del chip.
3. Proteger las delicadas conexiones eléctricas sobre el chip de la degradación química y de la contaminación.
4. Proporcionar soporte mecánico de manera que el chip pequeño y frágil pueda ser manipulado.
5. Proporcionar una interfase eléctrica adecuada de manera que el rendimiento del IC no sea significativamente degradado por el diseño del empaquetamiento.

Por tanto, el empaquetamiento de los circuitos integrados también plantea exigencias que son un desafío. De hecho, es conocido que el rendimiento de algunos IC es limitado, no por las características de los materiales semiconductores ni tampoco por el proceso de metalización sino más bien por la calidad del empaquetamiento. Existen diferentes diseños de empaquetamiento utilizados por distintos fabricantes de IC. Uno de los diseños más comunes es el *marco conductor*, y es precisamente este diseño el que se ha seleccionado en esta sección para analizar sus componentes y, para cada componente, los materiales que se utilizan, así como sus limitaciones en en cuanto a propiedades. Este diseño de empaquetamiento es popular entre los fabricantes de circuitos integrados digitales principalmente porque su producción puede ser altamente automatizada.

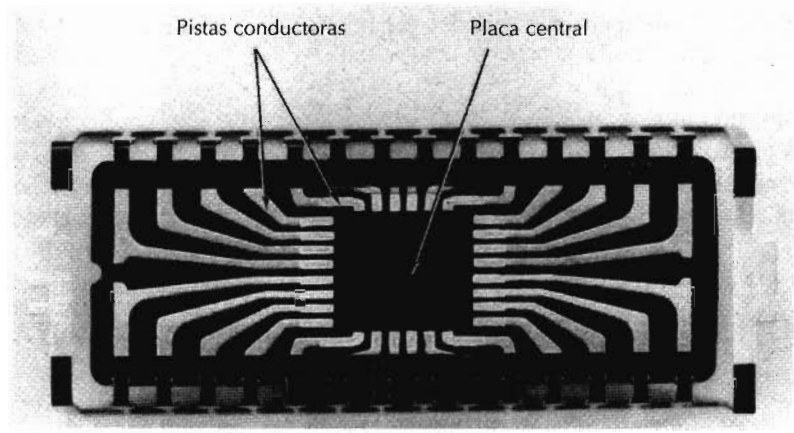


Figura 23.19 Fotografía de un marco conductor sobre el cual se indican la placa central y las pistas de contacto. x2. (Marco conductor suministrado por la National Semiconductor Corporation. Fotografía de Dennis Hynes.)

23.13 DISEÑO DEL MARCO CONDUCTOR Y MATERIALES

El marco conductor, como su propio nombre indica, es un marco en el cual pueden hacerse conexiones eléctricas desde el chip de IC. Una fotografía de un tipo de un empaquetamiento de tipo marco conductor se muestra en la Figura 23.19. Esencialmente, el marco conductor consiste en una placa central sobre la cual se monta el dado y en un conjunto de pistas conductoras que pueden conectarse a los terminales del chip mediante hilos conectores. Algunos diseños del marco conductor también necesitan un sustrato sobre el cual se monta el dado; este sustrato, a su vez, está unido a la placa central. Durante el proceso de empaquetamiento y después de que el chip haya sido fijado a la placa central (un procedimiento que se denomina *unión del dado*), los terminales del IC se limpian y se conectan a las pistas del marco conductor mediante hilos conectores (este procedimiento se denomina *unión de hilos*) y, finalmente, este empaquetamiento es encapsulado para preservarlo de la humedad, el polvo y otros contaminantes. Este proceso se denomina *cierre hermético*.

Existen exigencias importantes con respecto a las propiedades del material a utilizar para el marco conductor; éstas son las siguientes: (1) El material del marco conductor debe tener una alta conductividad eléctrica, por cuanto habrá paso de corriente a través de las pistas. (2) El marco conductor, la placa central a la que se une el dado, el sustrato (si está presente) y el adhesivo para unir el dado deben ser conductores térmicos para facilitar la disipación del calor generado por el IC. (3) Es deseable un coeficiente de dilatación térmica similar al del Si; un desajuste en la dilatación térmica podría destruir la integridad de la unión entre el IC y la placa central como resultado de los ciclos térmicos durante la operación normal. (4) El material del marco conductor y del sustrato también deben adherirse al adhesivo de unión del dado, y el adhesivo y el sustrato deben ser conductores eléctricos. (5) Debe ser posible una unión segura y conductora de la electricidad entre el marco conductor y los hilos conectores; (6) El marco conductor debe ser resistente a la oxidación y retener su resistencia mecánica durante los ciclos térmicos que pueden acompañar a los procedimientos de unión del dado y de encapsulamiento. (7) El marco conductor debe también resistir medios

Tabla 23.8 Designaciones, composiciones, conductividades eléctricas y térmicas y coeficientes de dilatación térmica de las aleaciones más utilizadas en los marcos conductores de IC.

	Composición (% en peso)							
Designación de la aleación	*Fe*	*Ni*	*Co*	*Cu*	*Otros*	*Conductividad eléctrica*	*Conductividad térmica*	*Coeficiente de dilatación térmica*[a]
C19400	2,35			Equilibrio	0,03 P, 0,12 Zn 0,03 Pb (máx)	39,4	260	16,3
C19500	1,5		0,8	Equilibrio	0,6 Sn, 0,03 P	29,1	200	16,9
Kovar (ASTMF15)	54	29	17			2,0	40	5,1
Aleación 42 (ASTMF30)	58	42				1,4	12	4,9

[a] Los coeficientes de dilatación térmica son valores medios medidos entre 20°C y 300°C.

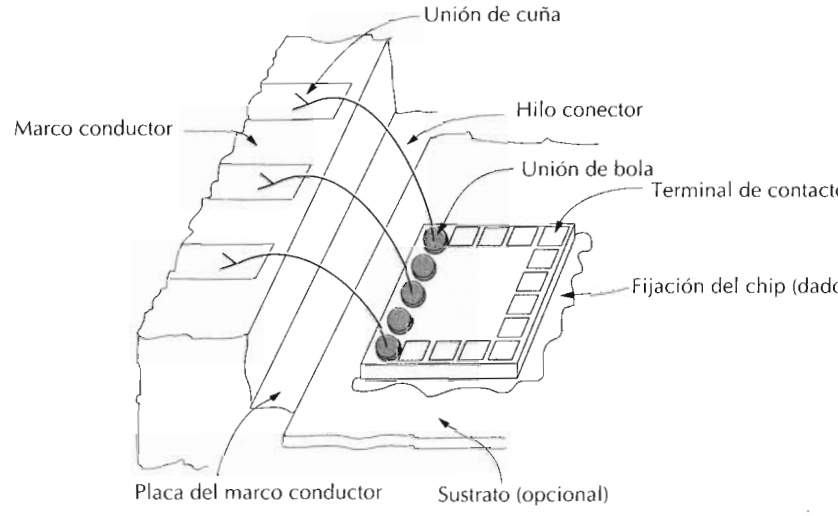
corrosivos a temperaturas elevadas y altas humedades. (8) Debe ser posible producir en serie el marco conductor de forma económica. Normalmente se preparan a partir de láminas metálicas.

Con respecto a las características eléctricas del sustrato y del adhesivo del dado es necesario comentar lo siguiente: en el párrafo anterior se señaló que los materiales utilizados para estos dos componentes del marco conductor deben ser conductores eléctricos. Esto es inconsistente con los materiales cerámicos utilizados para sustratos de empaquetamiento, los cuales, tal como se dijo en la Sección 14.17, deben ser aislantes. Esta discrepancia se resuelve cuando se tiene en cuenta que algunos diseños de empaquetamiento necesitan conectar a tierra el chip del circuito integrado a través del sustrato, mientras que en otros diseños el contacto a tierra se hace a través de hilos de contacto.

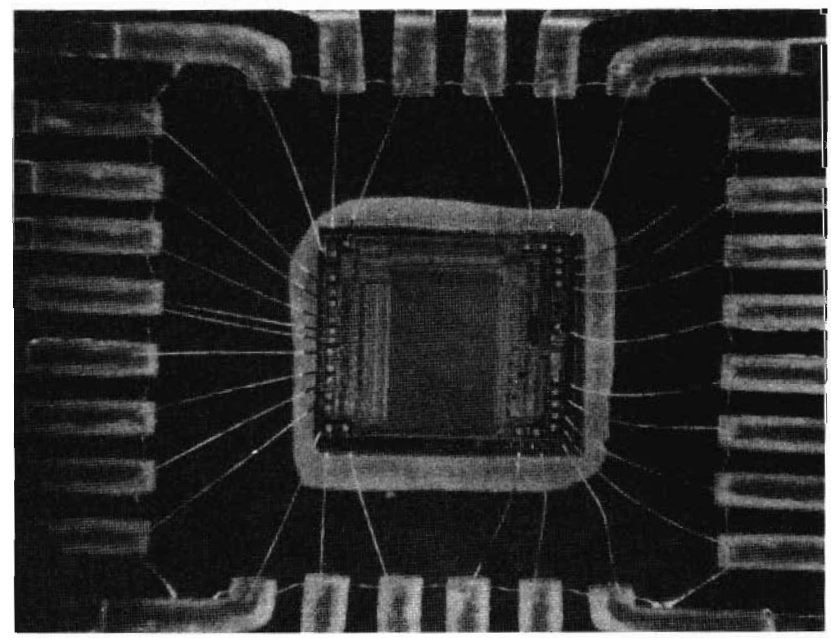
Varias aleaciones han sido utilizadas como marcos conductores con varios grados de éxito. Los materiales más usados son aleaciones de cobre-níquel; las composiciones, las conductividades térmica y eléctrica y los coeficientes de dilatación térmica para las dos más populares (C19400 y C19500) se dan en la Tabla 23.8. Estas aleaciones satisfacen, en gran medida, los criterios establecidos en el párrafo precedente. En la tabla también se indican las composiciones de otras dos aleaciones (Kovar y Aleación 42) que han sido ampliamente utilizadas en marcos conductores. Estas dos últimas aleaciones tienen muy bajos coeficientes de dilatación térmica, los cuales son muy cercanos al del Si [es decir, $2{,}6 \times 10^{-6}$ $(°C)^{-1}$]. Sin embargo, a partir de la Tabla 23.8 se puede observar que las conductividades eléctrica y térmica tanto de la aleación Kovar como de la Aleación 42 son inferiores a los valores de la conductividad para las aleaciones C19400 y C19500.

23.14 UNIÓN DEL DADO

La operación de unión del dado consiste en conectar el chip de IC a la placa de soporte del marco de conductor. Para las aleaciones de cobre indicadas en la Tabla 23.8, la unión debe realizarse usando soldadura de un eutéctico de oro-silicio; sin embargo, la fusión del material requiere temperaturas de 500°C.



(*a*)



(*b*)

Figura 23.20 (*a*) Diagrama esquemático mostrando un chip de IC, su fijación al sustrato (o a la placa del marco conductor) y los hilos conectores que van hasta las pistas conductoras del marco conductor. (Adaptado de *Electronic Materials Handbook*, Vol. 1, *Packaging*, C. A. Dostal, editor, ASM International, 1989, p. 225). (*b*) Fotografía mostrando una porción del empaquetamiento de tipo marco conductor. Incluye el chip de IC junto con los hilos conectores. Un extremo de cada hilo se une al lugar de conexión del chip; el otro extremo del hilo se une a los lugares de contacto del marco conductor. ×71/2. (Fotografía cortesía de National Semiconductor Corporation.)

Otro posible adhesivo es una resina epoxi, la cual se llena con partículas metálicas (normalmente Ag) para proporcionar un camino térmicamente y eléctricamente conductor entre el chip y el marco conductor. El curado de la resina epoxi se realiza a temperaturas entre 60°C y 350°C, según el tipo de aplicación. Puesto que las magnitudes de la dilatación térmica de la aleación de Cu de la placa del marco conductor y la del chip de Si son diferentes, el adhesivo de epoxi debe ser capaz de absorber cualquier deformación térmica producida durante los cambios de temperatura de manera que se mantenga la integridad de la unión. La Figura 23.20*a* muestra un diagrama es-

Figura 23.21 Diagrama esquemático mostrando un hilo conector que está unido por una unión de bola a los terminales del IC y por una unión de cuña al marco conductor. (Adaptado de *Electronic Materials Handbook*, Vol 1, *Packaging*, C. A. Dostal, editor, ASM International, 1989, p. 225.)

quemático de un chip que está unido a una capa de sustrato que, a su vez, está unido a la placa del marco conductor. La Figura 23.20*b* es una fotografía de un chip, su marco conductor y los hilos conectores.

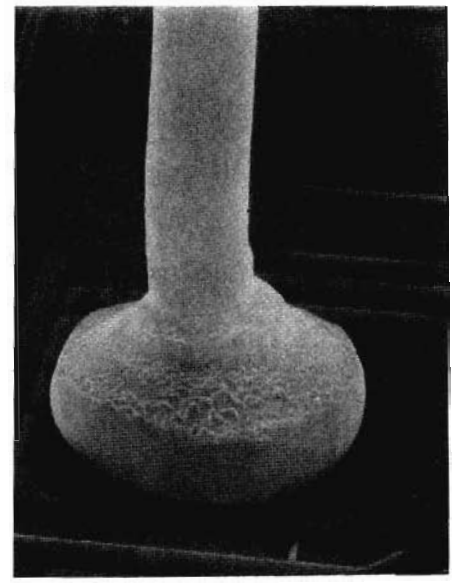
23.15 UNIÓN DE HILOS

El paso siguiente en el proceso de empaquetamiento consiste en realizar conexiones eléctricas entre los terminales metalizados del chip y el marco conductor; esto se consigue utilizando hilos conectores (Figuras 23.20*a* y 23.20*b*). El procedimiento de unión de los hilos se realiza normalmente utilizando una operación de microunión, puesto que se utilizan hilos muy finos para realizar las conexiones. La unión de los hilos es el paso más lento del proceso de empaquetamiento debido a que se necesitan instalar varios cientos de hilos; este procedimiento es normalmente automatizado.

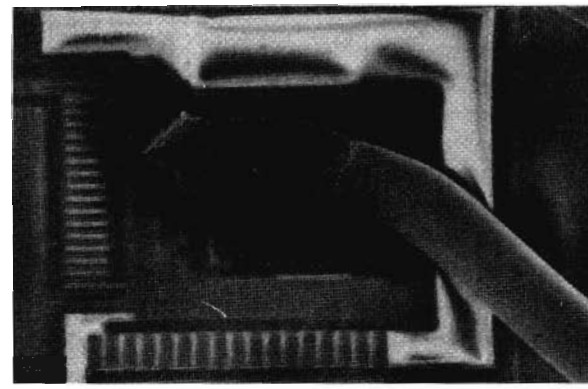
Varias consideraciones importantes deben ser tomadas en cuenta con respecto a la elección de la aleación para el hilo. Desde luego, una conductividad eléctrica alta es el primer requisito. Además, se debe considerar la capacidad de la aleación para unirse mediante soldadura con la aleación de aluminio en el chip y con la aleación de Cu en el marco conductor; la formación de una microunión que sea tanto eléctrica como mecánicamente estable es una necesidad absoluta.

El material más comúnmente utilizado para el hilo es el oro; en realidad es una aleación de oro que contiene una pequeña cantidad de cobre al berilio que se añade para inhibir el crecimiento del grano. Los hilos de oro son redondos y tienen típicamente diámetros de 18 μm, 25 μm, o bien 50 μm. También el Al y el Cu, más baratos, han sido utilizados para hilos de contacto. Antes de realizar la microunión, las regiones de los terminales del chip y las superficies del marco conductor donde deben hacerse las uniones deben ser revestidas con Au para mejorar la unión. Durante el verdadero proceso de microunión, un hilo es llevado a la proximidad de una de las regiones de unión utilizando una herramienta especial. El extremo del hilo es entonces fundido con la fuente de calor de una chispa o una llama.

Es posible hacer dos tipos distintos de microuniones: de bola y de cuña. La Figura 23.21 es un diagrama esquemático que muestra un hilo con una microunión de bola en su extremo de contacto con el terminal del chip y una microunión de cuña en la conexión del marco conductor. Con los hilos de oro se pueden hacer uniones de bola porque el extremo fundido del hilo forma una pequeña bola debido a la alta tensión superficial del oro. La unión



(*a*)



(*b*)

Figura 23.22 Micrografías al microscopio electrónico de barrido de (*a*) una unión de bola (475×), y (*b*) una unión de cuña (275×). (Fotografías cortesía de National Semiconductor Corporation.)

de esta bola fundida con el terminal del chip o bien con el marco conductor se realiza por contacto mecánico con la superficie de unión al mismo tiempo que tanto el hilo como la superficie están sometidos a vibraciones ultrasónicas. Una micrografía al microscopio electrónico de barrido de una microunión de bola se muestra en la Figura 23.22*a*. Este tipo de microunión es especialmente deseable porque, después de hacer la primera de las dos microuniones necesarias para cada hilo (normalmente en el terminal del IC), el hilo puede ser curvado en cualquier dirección en la preparación de la microunión de su otro extremo.

Las puntas de los hilos de cobre y aluminio no forman bolas al ser fundidos. Estos son unidos mediante microuniones de cuña. Para ello, el hilo se coloca entre una sonda vibrante y el terminal del chip o la superficie del marco conductor; la vibración afloja y elimina los contaminantes superficiales, lo cual produce un contacto íntimo de las dos superficies. Una corriente eléctrica es entonces aplicada a través de la sonda, lo cual suelda el hilo a la su-

perficie. Desafortunadamente, el movimiento de flexión de los hilos unidos por cuña está restringido a una sola dirección. Los hilos de oro también pueden ser unidos utilizando microuniones de cuña. La Figura 23.22*b* es una micrografía al microscopio electrónico de barrido de una microunión de cuña.

Existen otras consideraciones relativas a la unión de hilos que merecen ser mencionadas. Las microuniones de combinaciones de aleaciones que forman fases intermetálicas deben evitarse porque estas fases son normalmente frágiles y conducen a microuniones con falta de estabilidad mecánica a largo plazo. Por ejemplo, Au y Al pueden reaccionar a temperaturas elevadas para formar $AuAl_2$, denominado "la plaga púrpura"; este compuesto no es solamente muy frágil (y de color púrpura), sino que también tiene una alta resistividad eléctrica. Además, la integridad mecánica en cada microunión es importante a fin de (1) resistir las vibraciones que el empaquetamiento pueda experimentar, y (2) resistir las tensiones térmicas que se generan a medida que cambia la temperatura en los materiales de empaquetamiento.

23.16 ENCAPSULAMIENTO DEL EMPAQUETAMIENTO

El empaquetamiento electrónico debe proporcionar algún tipo de protección contra la corrosión, la contaminación y el deterioro durante la manipulación y mientras está en servicio. Las microuniones de los hilos de interconexión son extremadamente frágiles y pueden ser fácilmente deterioradas. Especialmente vulnerables a la corrosión son los estrechos circuitos de Al que han sido metalizados sobre la superficie del chip de IC; incluso la más ligera corrosión de estos elementos dañará la operación del chip. Estas capas metalizadas de Al experimentan corrosión cuando la humedad atmosférica, en la cual están disueltas concentraciones mínimas de iones contaminantes (especialmente de cloro y de fósforo), se condensan sobre la superficie del chip. Además, las reacciones de corrosión son aceleradas como consecuencia de corrientes eléctricas que pasan a través de estas pistas del circuito. Por otro lado, cualquier tipo de sodio (por ejemplo, Na^+) que se deposite sobre la superficie del chip se difundirá en el chip y destruirá su operación.

El material utilizado para encapsular el empaquetamiento debe ser:

1. Eléctricamente aislante.
2. Fácilmente moldeable a la forma deseada alrededor del dado del chip y los hilos.
3. Ser altamente impermeable a la penetración de humedad y contaminantes;
4. Ser capaz de formar fuertes uniones de adherencia con la superficie del chip, hilos y otros componentes del marco conductor.
5. Presentar estabilidad mecánica y química durante la vida del empaquetamiento.
6. No requerir la exposición a temperaturas excesivamente altas durante la instalación.
7. Tener un coeficiente de dilatación térmica similar a otros componentes del empaquetamiento para evitar las tensiones térmicas capaces de fracturar los hilos conductores.

La Figura 23.23 muestra un diagrama esquemático del encapsulamiento de un IC empaquetado.

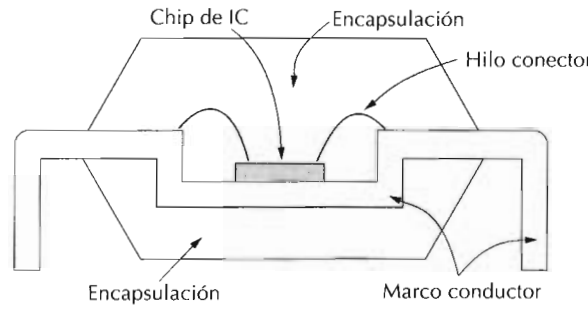


Figura 23.23 Diagrama esquemático mostrando el encapsulamiento de un empaquetamiento de marco conductor y de IC. (Adaptado de *Electronic Materials Handbook*, Vol 1, *Packaging*, C. A. Dostal, editor, ASM International, 1989, p. 241.)

Tanto los materiales cerámicos como los polímeros se utilizan para encapsular los empaquetamientos de IC; desde luego, cada uno de estos tipos de materiales tiene su propio conjunto de ventajas y desventajas. Las cerámicas son extremadamente resistentes a la penetración de la humedad y son químicamente estables e inertes. Los vidrios son los materiales cerámicos más comúnmente utilizados. La principal desventaja del vidrio es el requisito de que debe ser calentado a temperaturas moderadamente altas para disminuir su viscosidad hasta el punto de que fluya y haga contacto íntimo con todos los hilos que están microunidos a la superficie del chip. Algunos constituyentes usuales del vidrio deben ser evitados (principalmente Na_2O y K_2O) puesto que los iones volátiles catiónicos (Na^+ y K^+) pueden salir del vidrio fundido. Estas especies aceleran las reacciones de corrosión y los iones disminuyen el rendimiento del chip.

Los materiales polímeros son los que se utilizan en mayor volumen para el encapsulamiento del empaquetamiento debido a que son más baratos que las cerámicas y pueden ser producidos en un estado de baja viscosidad a temperaturas más bajas. Las resinas epoxi y los poliuretanos se utilizan ampliamente, siendo los primeros más corrientes. Sin embargo, estos materiales tienen tendencia a absorber agua y no forman uniones herméticas contra la humedad con los hilos conductores. Algunos de estos polímeros requieren una temperatura de curado del orden de 150°C y durante el enfriamiento a temperatura ambiente se contraen más que otros componentes del empaquetamiento a los cuales están conectados. Esta diferencia en la contracción puede originar deformaciones mecánicas de suficiente magnitud para deteriorar los hilos conectores, así como otros componentes electrónicos. La adición de material de relleno apropiado al polímero (tal como partículas finas de sílice o de alúmina) puede aliviar este problema pero a menudo tiene consecuencias no deseables desde el punto de vista eléctrico. Una comparación de las características de encapsulación de cuatro tipos distintos de polímeros se da en la Tabla 23.9.

23.17 UNIÓN AUTOMATIZADA DE CINTA

Otro diseño de empaquetamiento, la *unión automatizada de cinta* (o bien TAB), una variación del marco conductor discutido anteriormente, ha encontrado amplio uso en virtud de su bajo costo. El empaquetamiento unido por cinta consiste en un sustrato en forma de película flexible y delgada de

Tabla 23.9 Comparación de las propiedades de cuatro clases de polímeros utilizados para el encapsulamiento de circuitos integrados empaquetados.

	Resinas epoxi	*Siliconas*	*Poliuretanos*	*Polisulfuros*
Resistencia dieléctrica	Buena	Buena	Buena	Buena
Módulo de elasticidad	Alta	Baja	Gama amplia	Baja
Resistencia a la tracción	Alta	Baja	Gama amplia	–
Viscosidad del precursor	Baja	Baja	Baja	Alta
Adhesión al empaquetamiento	Excelente	Mala (en cerámicas)	Buena	Buena
Velocidad de difusión de la humedad	Alta	Alta	Baja	Muy baja

Fuente: De C. R. M. Grovenor, Microelectronic Materials, Copyright 1989 del Institute of Physics Publishing, Bristol.

un polímero de poliamida; sobre la superficie de este sustrato se realiza un patrón de pistas de conducción (o "dedos") de alta conductividad de cobre similares en configuración a las del marco conductor convencional. En la Figura 23.24 se muestra un diagrama esquemático de un marco conductor unido a cinta.

La película de poliamida proporciona el soporte mecánico sobre el cual se une el dado utilizando un adhesivo. Las anchuras de las cintas de poliamida son típicamente de 35 mm y se realizan agujeros a lo largo de los bordes para facilitar el movimiento y el posicionamiento de los marcos conductores del TAB. Literalmente miles de estas unidades individuales, unidas unas a otras por los extremos, son enrolladas en carretes preparados para el procesado automático.

Los dedos de cobre son extremadamente estrechos y están en posiciones muy cercanas. Las distancias entre los puntos más próximos de las pistas son del orden de 50 μm, que es mucho menor de lo que es posible para el marco

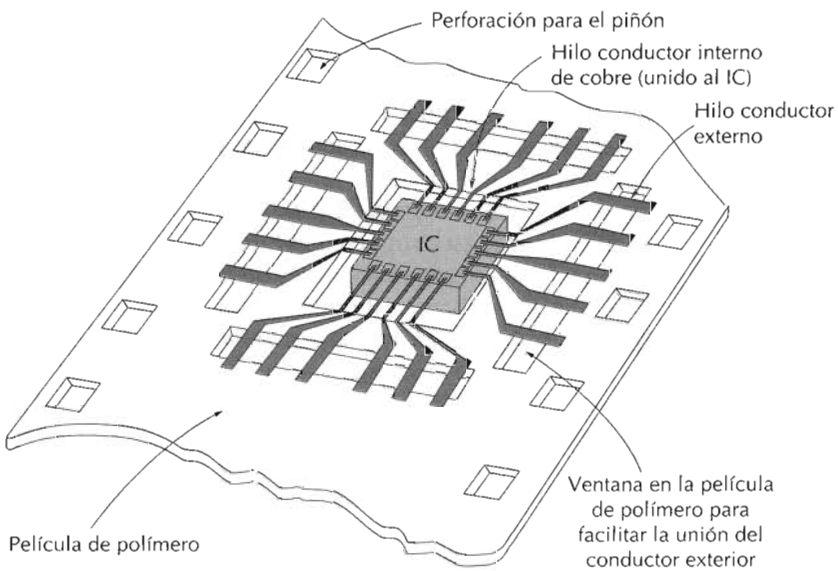


Figura 23.24 Diagrama esquemático de un marco conductor unido a cinta (TAB). (Adaptado de *Electronic Materials Handbook*, Vol 1, *Packaging*, C.A. Dostal, editor, ASM International, 1989, p. 233.)

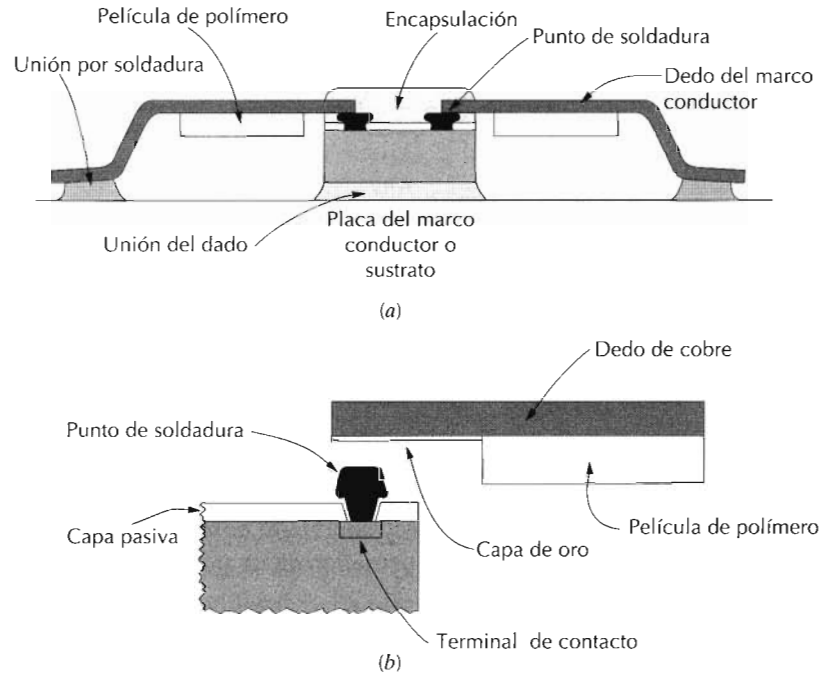


Figura 23.25 Diagramas esquemáticos mostrando (*a*) la sección de un empaquetamiento del marco conductor TAB encapsulado, y (*b*) cómo se consigue la unión entre el chip IC y un dedo de cobre mediante un punto de soldadura. (Adaptado de *Electronic Materials Handbook*, Vol 1, *Packaging*, C. A. Dostal, editor, ASM International, 1989, p. 234).

conductor estampado. Además, cada terminal del chip es microunido directamente a uno de estos dedos de cobre, lo cual elimina la necesidad de hilos de conexión. Los dedos de cobre son muy delgados, de manera que para que se pueda producir la conexión eléctrica, los terminales del chip deben sobresalir por encima del revestimiento metalizado. Esto se consigue utilizando "puntos de soldadura", que son normalmente capas de oro (o cobre chapado en oro) de aproximadamente 25 μm de espesor. En la Figura 23.25 se muestran representaciones esquemáticas que ilustran el diseño de este tipo de fijación. Los dedos de contacto se unen a estas protuberancias mediante soldadura utilizando una herramienta de unión por compresión térmica. Este diseño de unión sobre cinta está totalmente automatizado de manera que los cientos de microuniones se pueden realizar en un sólo paso; esto no es posible en los marcos conductores convencionales, que requieren múltiples operaciones de unión de los hilos.

La operación de empaquetamiento del marco conductor TAB finaliza, de la misma manera que ocurre con el marco conductor estampado, por encapsulación del conjunto (o sea, marco conductor de la cinta y su chip asociado) dentro de un material polímero fluido que más tarde cura para formar un escudo protector. De este empaquetamiento sobresalen los dedos de cobre, que son los caminos conductores a los cuales se realizan las conexiones eléctricas del exterior. El exceso de calor generado por el chip debe ser disipado a través de estos dedos de cobre porque la cinta de polímero no proporciona un camino conductor del calor debido a su baja conductividad.

El último objetivo de diseño para el empaquetamiento del IC es que permita la operación correcta del dispositivo empaquetado. A medida que las

frecuencias y las velocidades de cálculo aumentan cada vez más, las consideraciones eléctricas y mecánicas del diseño del empaquetamiento deben estar más integradas. El buen funcionamiento eléctrico del conjunto es tan importante como la fiabilidad total del mismo.

RESUMEN

En este capítulo hemos ilustrado el protocolo de selección de materiales analizando cinco casos concretos. Para el primer caso, una viga cilíndrica empotrada, se desarrollaron expresiones para la optimización de la rigidez y la resistencia. Además, se tuvieron en cuenta las consideraciones económicas y se clasificaron varios materiales de ingeniería según su adecuación para esta aplicación.

Se realizó un análisis de tensiones para un muelle helicoidal, y, posteriormente, este análisis se extendió a un muelle de válvula de automóvil. Se puso de relieve que la posibilidad de rotura por fatiga era crucial para el rendimiento del muelle en esta aplicación. Se calculó la tensión de cizalladura, cuya magnitud resultó ser casi idéntica al límite de fatiga calculado para el acero aleado con cromo y vanadio que se utiliza comúnmente para muelles de válvulas. Se indicó que el límite de fatiga de los muelles de válvula es a menudo aumentado por granallado. Finalmente se sugirió un procedimiento para evaluar las posibilidades económicas de este diseño del muelle incorporando el acero al cromo y vanadio granallado.

En el tercer caso analizado se estudió la sustitución de la articulación de la cadera por una prótesis. Primero se habló de la anatomía de la cadera y luego se describieron los componentes de la prótesis y los requisitos que deben satisfacer los materiales para fabricar esos componentes. Los materiales de implante deben ser biocompatibles con los tejidos y fluidos corporales, deben ser resistentes a la corrosión y también deben ser mecánicamente compatibles con los materiales en la intercara entre componentes del cuerpo y materiales utilizados en la prótesis. El vástago femoral y la bola se fabrican normalmente de acero inoxidable hechurado en frío, una aleación forjada en caliente de Co-Ni-Cr-Mo, o bien una aleación de titanio forjada en caliente. Algunos de los últimos diseños utilizan una bola de óxido de aluminio policristalino. Para fabricar la cavidad acetabular se utiliza normalmente polietileno de peso molecular ultra alto, mientras que para la fijación del vástago femoral (al fémur) y la cavidad acetabular (a la pelvis) se utiliza un cemento acrílico.

El sistema de protección térmico del transbordador espacial fue el cuarto caso considerado. Su diseño presenta algunos requisitos muy restrictivos sobre los materiales; éstos fueron superados por la incorporación de diversos sistemas, así como por medio del desarrollo de nuevos materiales. Un aislamiento reutilizable de fieltro, formado por mantas de fieltro de nilón revestidas con silicona, se utiliza para aquellas regiones de la superficie expuestas a temperaturas de reentrada relativamente bajas. Las baldosas cerámicas revisten la mayor parte de la superficie del transbordador espacial expuesta a temperaturas más altas. Este aislante poroso está compuesto por fibras de sílice o bien por una combinación de fibras de sílice y de borosilicato de aluminio. Se fabrican baldosas con distintas resistencias, densidades, y propiedades térmicas para su utilización en zonas distintas. Se aplica un recubri-

UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
BIBLIOTECA CENTRAL

miento de vidrio a cada baldosa para aumentar sus características de reflectancia o emisividad. Aquellas regiones superficiales del transbordador espacial que experimentan las temperaturas más altas se elaboran con un compuesto de carbono-carbono que es revestido con una capa delgada de carburo de silicio.

Los materiales utilizados para el empaquetamiento de los circuitos integrados que incorporan el diseño del marco conductor fueron el tema final estudiado. Un chip de IC es unido a la placa del marco conductor utilizando una soldadura de una aleación eutéctica o bien una resina epoxi. El marco conductor debe ser conductor eléctrico y térmico, e, idealmente, debe tener un coeficiente de dilatación térmica similar al del material del chip (es decir, silicio o arseniuro de galio); las aleaciones de cobre se utilizan normalmente como materiales para el marco conductor. Hilos muy delgados (preferiblemente de oro, pero a menudo de cobre o bien aluminio) se utilizan para hacer de conexiones eléctricas desde los lugares de contacto microscópicos del chip de IC al marco conductor. Técnicas de microuniones ultrasónica, soldadura o soldadura dura se utilizan en donde cada conexión puede ser de la forma de una bola o una cuña. El paso final es la encapsulación del empaquetamiento, mediante el cual el conjunto marco conector-hilo-chip es encapsulado para ser protegido. Vidrios cerámicos y resinas poliméricas son los materiales más corrientemente utilizados. Las resinas son menos caras que los vidrios y requieren temperatura de encapsulación menores; los vidrios ofrecen normalmente un alto nivel de protección.

BIBLIOGRAFÍA

General

LEWIS, G., *Selection of Engineering Materials*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1990.

Optimización de la resistencia y la rigidez

ASHBY, M. F. y D. R. H. JONES, *Engineering Materials 1, An Introduction to Their Properties and Applications*, Pergamon Press, Oxford, 1980.

Muelles para válvulas de automóviles

EDWARDS, K. S., JR y R. B. MCKEE, *Fundamentals of Mechanical Component Design*, Capítulo 18, McGraw-Hill Book Company, New York, 1991.

Society of Automoti e Engineers Handbook, 1991 edition, Section 6, Society of Automotive Engineers, Inc., 1991

Reemplazo total de cadera

WILLIAMS, D. F. (Editor), *Biocompatability of Orthopedic Implants*, Vol. I, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1982.

PILLIAR, R. M., "Manufacturing Processes of Metals: The Processing and Properties of Metal Implants," *Metal and Ceramic Biomaterials*, P. Ducheyne y G. Hastings (Editors), CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1984.

Sistema de protección térmica del transbordador espacial

KORB, L. J., C. A. MORANT, R. M. CALLAND, y C. S. THATCHER, "The Shuttle Orbiter Thermal Protection System," *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 60, No. 11, 1981, pp. 1188-1193.

COOPER, P. A. y P. F. HOLLOWAY, "The Shuttle Tile Story," *Astronautics and Aeronautics*, Vol. 19, No. 1, 1981, pp. 24-36.

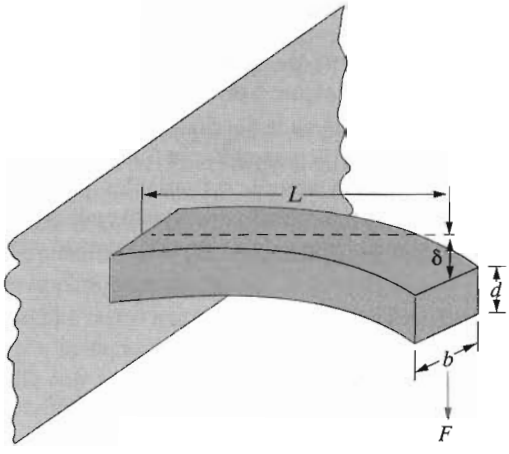
Empaquetamiento de circuitos integrados

Electronic Materials Handbook, Vol. I, *Packaging*, ASM International, Materials Park, OH, 1989.

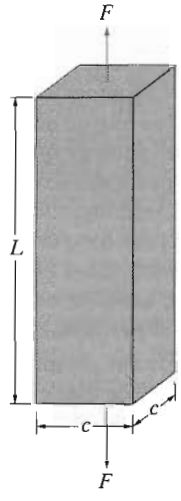
Gro enor, C. R. M., *Microelectronic Materials*, Institute of Physics Publishing, Bristol, 1989.

PROBLEMAS Y CUESTIONES

23.1 Haga un análisis de optimización de la rigidez y de la resistencia similar al realizado en las Secciones 23.2 y 23.3 para una viga de longitud L de sección rectangular de anchura b y altura d, la cual es sometida a una fuerza F tal como se ilustra más abajo.



23.2 Haga un análisis de optimización de la rigidez y de la resistencia similar al realizado en las Secciones 23.3 y 23.3 para una probeta en forma de barra de longitud L y de sección cuadrada de lado c, la cual es estirada a tracción uniaxial con una fuerza F tal como se muestra más abajo.



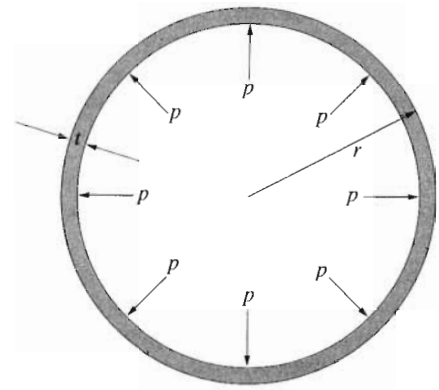


Figura 23.26 Esquema de la sección transversal de un depósito esférico sometido a una presión interna p.

23.3 Considere el depósito esférico de radio r y de espesor t (Figura 23.26), el cual va a utilizarse como un recipiente a presión.

(a) De la misma manera que en la Sección 23.3, deduzca una expresión para la masa de material necesaria para evitar la fluencia plástica en términos del límite elástico, la densidad y otras de las variables dadas más abajo, teniendo en cuenta lo siguiente: la tensión circunferencial en la pared σ es una función de la presión p en el recipiente y de r y de t de acuerdo con

$$\sigma = \frac{pr}{2t} \tag{23.25}$$

El volumen V del recipiente a presión es

$$V = 4\pi r^2 t \tag{23.26}$$

Una tensión de trabajo σ_w tiene que utilizarse incorporando un factor de seguridad N, es decir,

$$\sigma_w = \frac{\sigma_y}{N} \tag{23.27}$$

(b) Clasifique los materiales listados en la Tabla 23.3 según la masa requerida para este recipiente a presión de menor a mayor. Ahora, utilizando los costos relativos dados en la Tabla 23.4, compare los costos de estos materiales.

(c) Una filosofía de diseño que se aplica a menudo a los recipientes a presión se denomina "gotear antes de romper". Usando principios de la mecánica de la rotura, se permite el crecimiento de una grieta superficial a través del espesor de la pared del recipiente antes de que ocurra la propagación rápida de la grieta. Por consiguiente, la fisura puede penetrar completamente la pared sin causar fractura catastrófica, permitiendo así su detección gracias al goteo del fluido presurizado. Usando principios de la mecánica de la rotura y suponiendo que el estado es de deformaciones planas, deduzca una expresión para la tensión basada en "el goteo antes de la rotura" suponiendo que $t = a$ (donde a es la longitud de la grieta superficial).

(d) Supongamos que el tanque es presurizado y despresurizado de forma alterna entre la presión atmosférica y la presión p. Por consiguiente, existe ahora la posibilidad de rotura por fatiga. Utilizando la Ecuación 8.21, deduzca una expresión para la vida a fatiga N_f en términos de p, r, t y otros parámetros, con las siguientes hipótesis: Y es independiente de la longitud de la grie-

ta, $m \neq 2$ y las longitudes iniciales y finales de la grietas son parámetros variables.

23.4 Después de consultar una de las siguientes referencias, describa el efecto de memoria de forma y explique el mecanismo (en términos de transformaciones de fase, etc.) responsable de este fenómeno. Ahora sugiera tres aplicaciones prácticas en las cuales se pueda utilizar una aleación con esta propiedad.

SCHETKY, L. M., "Shape Memory Alloys," *Scientific American*, Vol 241, No. 5, November 1979, pp. 74-82.

"Shape-Memory Alloys – Metallurgical Solution Looking for a Problem", *Metallurgia*, Vol. 51, No. 1, January 1984, págs. 26-29.

23.5 **(a)** Cite varias ventajas y desventajas de utilizar materiales polímeros transparentes para las lentes de las gafas.

(b) Cite cuatro propiedades (además de la transparencia) que sean importantes para esta aplicación.

(c) Indique tres polímeros que sean posibles candidatos para fabricar lentes de gafas y entonces tabule los valores de las propiedades indicadas en la parte (*b*) para estos tres materiales.

23.6 Escriba un ensayo sobre el reemplazo de componentes metálicos de automóvil por polímeros y materiales compuestos. Incluya los siguientes puntos: (1) ¿En qué componentes de automóvil (por ejemplo, cigueñal) se utilizan ahora polímeros o materiales compuestos? (2) Específicamente, ¿qué materiales (por ejemplo, polietileno de alta densidad) se utilizan actualmente? (3) ¿Qué razones existen para estos cambios?

23.7 Realice un estudio de los materiales utilizados para fabricar discos compactos (*compact disc*), siguiendo el enfoque de los estudios realizados en este capítulo. Empiece con una breve descripción de los mecanismos mediante los cuales los sonidos son almacenados y después reproducidos. Entonces, cite todas las propiedades requeridas a los materiales para esta aplicación; finalmente, cite los materiales que se utilizan más comúnmente y explique las razones.

23.8 Uno de los componentes críticos de los aparatos de vídeo (VCR) es el cabezal lector y de registro magnético. Escriba un ensayo en el cual se analicen los siguientes puntos: (1) el mecanismo mediante el cual los cabezales registran y leen las señales de vídeo y audio; (2) las propiedades requeridas a los materiales del cabezal; y (3) indique por lo menos tres materiales candidatos y los valores de las propiedades de cada uno que lo hacen un candidato viable.

23.9 El material semiconductor base utilizado en virtualmente todos los modernos circuitos integrados es el silicio. Sin embargo, el silicio tiene algunas limitaciones y restricciones. Escriba un ensayo comparando las propiedades y aplicaciones (y/o aplicaciones potenciales) del silicio y del arseniuro de galio.

23.10 Una nueva clase de aleaciones metálicas son las aleaciones de aluminio-litio. Escriba un ensayo en el cual se discuta las composiciones, características y aplicaciones actuales y potenciales de estos materiales.

23.11 Otro grupo de nuevos materiales son los vidrios metálicos (es decir, metales amorfos). Escriba un ensayo sobre estos materiales en el cual se indiquen los siguientes puntos: (1) composiciones de algunos de los vidrios metálicos más comunes; (2) características de estos materiales que los hacen tecnológicamente atractivos; (3) características que limitan su utilización; (4) utilizaciones actuales y potenciales; (5) una técnica que se utiliza para producir vidrios metálicos.

23.12 Escriba un ensayo sobre los materiales polímeros que se utilizan en el empaquetamiento de alimentos y bebidas. Incluya una lista de las características

que deben tener los materiales que se utilizan para estas aplicaciones. Cite los materiales específicos que se utilizan para fabricar tres tipos de recipientes diferentes y las razones para cada elección.

23.13 Algunos de los modernos utensilios para cocinar son de materiales cerámicos. **(a)** Señale por lo menos tres características importantes que deben tener los materiales utilizados para esta aplicación. **(b)** Compare tres materiales cerámicos en cuanto a sus propiedades relativas y al costo. **(c)** Basándose en esta comparación, seleccione el material más adecuado para esta aplicación.

23.14 **(a)** Cite por lo menos tres importantes características requeridas a las aleaciones metálicas que se utilizan para monedas. **(b)** Escriba un ensayo en el cual se citen las aleaciones metálicas que se utilizan para las monedas de su país, y explique las razones de su uso.

23.15 El "parche" transdérmico se ha popularizado como mecanismo de suministro de medicinas al cuerpo humano. Cite por lo menos una ventaja de este sistema de suministro de medicinas respecto de la administración oral en forma de pastillas y cápsulas. **(b)** Indique las limitaciones de las medicinas que pueden ser suminstradas mediante parches transdérmicos. **(c)** Haga una lista de las características (además de la liberación de las medicinas) que deben tener los materiales del parche transdérmico.

23.16 El vidrio, el aluminio y varios materiales plásticos se utilizan como recipientes de refrescos (página 1). Haga una lista de las ventajas e inconvenientes de utilizar cada uno de estos tres tipos de materiales; incluya factores tales como el costo, la reciclabilidad y el consumo de energía para la producción de recipientes.

23.17 Actualmente se están utilizando materiales compuestos para fabricar artículos deportivos. **(a)** Haga una lista de por lo menos cuatro objetos que están fabricados con materiales compuestos o que los contengan. **(b)** Para cada uno de estos objetos escriba un ensayo en el cual: (1) se citen los materiales que se utilizan para la matriz y las fases dispersas y, si es posible, las proporciones de cada fase; (2) se indique la naturaleza de las fases dispersas (por ejemplo, fibras continuas); y (3) se describa el proceso para fabricar el objeto.

Características de elementos seleccionados

Elemento	*Símbolo*	*Número atómico*	*Peso atómico (uma)*	*Densidad del sólido a 20°C (g/cm^3)*	*Estructura cristalina, 20°C*	*Radio atómico (nm)*	*Radio iónico (nm)*	*Valencia más común*	*Temperatura de fusión (°C)*
Aluminio	Al	13	26,98	2,70	FCC	0,143	0,053	3+	660,4
Argón	Ar	18	39,95	—	—	—	—	Inerte	–189,2
Azufre	S	16	32,06	2,07	Ortorrómbica	0,106	0,184	2–	113
Bario	Ba	56	37,33	3,5	BCC	0,217	0,136	2+	725
Berilio	Be	4	9,012	1,85	HC	0,114	0,035	2+	1278
Boro	B	5	10,81	2,34	Romboédrica	—	0,023	3+	2300
Bromo	Br	35	79,90	—	—	—	0,196	1–	–7,2
Cadmio	Cd	48	12,41	8,65	HC	0,149	0,095	2+	321
Calcio	Ca	20	40,08	1,55	FCC	0,197	0,100	2+	839
Carbono	C	6	12,011	2,25	Hexagonal	0,071	0,016	4+	(sublima a 3367)
Cesio	Cs	55	32,91	1,87	BCC	0,265	0,170	1+	28,4
Cinc	Zn	30	65,39	7,13	HC	0,133	0,074	2+	420
Circonio	Zr	40	91,22	6,51	HC	0,159	0,079	4+	1852
Cloro	Cl	17	35,45	—	—	—	0,181	1–	–101
Cromo	Cr	24	52,00	7,19	BCC	0,125	0,063	3+	1875
Cobalto	Co	27	58,93	8,9	HC	0,125	0,072	2+	1495
Cobre	Cu	29	63,55	8,96	FCC	0,128	0,096	1+	1084
Estaño	Sn	50	118,69	7,3	Tetragonal	0,151	0,071	4+	232
Flúor	F	9	19,00	—	—	—	0,133	1–	–220
Fósforo	P	15	30,87	1,82	Ortorrómbica	0,109	0,035	5+	44,1
Galio	Ga	31	69,72	5,90	Ortorrómbica	0,122	0,062	3+	29,8
Germanio	Ge	32	72,59	5,32	Cúbica del dia.	0,122	0,053	4+	937
Helio	He	2	4,003	—	—	—	—	Inerte	–272 (a 26 atm)
Hidrógeno	H	1	1,008	—	—	—	0,154	1+	–259
Hierro	Fe	26	55,85	7,87	BCC	0,124	0,077	2+	1538
Litio	Li	3	6,94	0,534	BCC	0,152	0,068	1+	181
Magnesio	Mg	12	24,31	1,74	HC	0,160	0,072	2+	649
Manganeso	Mn	25	54,94	7,44	Cúbica	0,112	0,067	2+	1284
Mercurio	Hg	80	200,59	—	—	—	0,110	2+	–38,8
Molibdeno	Mo	42	95,94	10,22	BCC	0,136	0,070	4+	2617
Neón	Ne	10	20,18	—	—	—	—	Inerte	–248,7
Níquel	Ni	28	58,69	8,90	FCC	0,125	0,069	2+	1453
Niobio	Nb	41	92,91	8,57	BCC	0,143	0,069	5+	2468
Nitrógeno	N	7	14,007	—	—	—	0,01–0,02	5+	–209,9
Oro	Au	79	196,97	19,3	FCC	0,144	0,137	1+	1064
Oxígeno	O	8	16,00	—	—	—	0,140	2–	–218,4
Plata	Ag	47	107,87	10,5	FCC	0,144	0,126	1+	962
Platino	Pt	78	195,08	21,45	FCC	0,139	0,080	2+	1772
Plomo	Pb	82	207,2	11,35	FCC	0,175	0,120	2+	327
Potasio	K	19	39,10	0,862	BCC	0,231	0,138	1+	63
Silicio	Si	14	28,09	2,33	Cúbica del dia.	0,118	0,040	4+	1410
Sodio	Na	11	22,99	0,971	BCC	0,186	0,102	1+	98
Titanio	Ti	22	47,88	4,51	HC	0,145	0,068	4+	1668
Tungsteno	W	74	183,85	19,3	BCC	0,137	0,070	4+	3410
Vanadio	V	23	50,94	6,1	BCC	0,132	0,059	5+	1890
Yodo	I	53	126,91	4,93	Ortorrómbica	0,136	0,220	1–	114

Valores de constantes físicas seleccionadas

Magnitud	*Símbolo*	*Unidades SI*	*Unidades cgs*
Número de Avogadro	N_A	$6{,}023 \times 10^{23}$ moleculas/mol	$6{,}023 \times 10^{23}$ moleculas/mol
Constante de Boltzmann	k	$1{,}38 \times 10^{-23}$ J/atom-K	$1{,}38 \times 10^{-16}$ erg/atom-K $8{,}62 \times 10^{-5}$ eV/aton-K
Magnetón de Bohr	μ_B	$9{,}27 \times 10^{-24}$ A-m^2	$9{,}27 \times 10^{-21}$ erg/gauss[a]
Carga del electrón	e	$1{,}602 \times 10^{-19}$ C	$4{,}8 \times 10^{-10}$ statcoul[b]
Masa del electrón	—	$9{,}11 \times 10^{-31}$ kg	$9{,}11 \times 10^{-28}$ g
Constante de los gases	R	8,31 J/mol-K	1,987 cal/mol-K
Permeabilidad del vacío	μ_0	$1{,}257 \times 10^{-6}$ henrio/m	unidad[a]
Permisividad del vacío	ϵ_0	$8{,}85 \times 10^{-34}$ J-s	unidad[b]
Constante de Planck	h	$6{,}63 \times 10^{-34}$ J-s	$6{,}63 \times 10^{-27}$ erg-s $4{,}13 \times 10^{-15}$ eV-s
Velocidad de la luz en el vacío	c	3×10^8 m/s	3×10^{10} cm/s

[a] En unidades cgs-emu
[b] En unidades cgs-esu

Abreviaturas de unidades

A = amperio	g = gramo	MPa = megapascal
Å = angstrom	in = pulgada	N = newton
Btu = unidad térmica británica	J = julio	nm = nanómetro
C = coulombio	K = grados Kelvin	P = poise
°C = grado celsius	kg = kilogramo	Pa = pascal
cal = caloría(gramo)	lb_f = libra-fuerza	s = segundo
cm = centímetro	lb_m = libra-masa	T = temperatura
eV = electronvoltio	m = metro	μm = micrómetro (micra)
°F = grado Fahrenheit	mm = milímetro	W = vatio
ft = pie	mol = mol	psi = libra por pulgada al cuadrado

Prefijos, múltiplos y submúltiplos SI

Factor multiplicador	*Prefijo*	*Símbolo*
10^9	giga	G
10^6	mega	M
10^3	kilo	k
10^{-2}	centi	c
10^{-3}	mili	m
10^{-6}	micro	μ
10^{-9}	nano	n
10^{-12}	pico	p

TABLA C.1
Propiedades a temperatura ambiente de aleaciones férreas seleccionadas en estado recocido.

Material	*Densidad* (g/cm^3)	*Módulo elástico* [$psi \times 10^6$ (*GPa*)]	*Límite elástico* [*ksi* (*MPa*)]	*Resistencia a la tracción* [*ksi* (*MPa*)]	*Ductilidad* (*% El en 2 pulgadas*)	*Relación de Poisson*	*Conductividad eléctrica* [$(\Omega \cdot m)^{-1} \times 10^6$]	*Conductividad térmica* (*W/m-k*)	*Coeficiente de dilatación* [$(°C)^{-1} \times 10^{-6}$]	*Tramo de temperaturas de fusión* (*°C*)
Hierro	7,87	30 (207)	19 (130)	38 (260)	45	0,29	10	80	11,8	1538
Fundición gris	7,15	Variable	—	18 (125)	—	Variable	~1	46	10,8	[a]
Fundición esferoidal	7,12	24 (165)	40 (275)	60 (415)	18	0,28	~1,5	33	11,8	[a]
Fundición maleable	7,20–7,45	25 (172)	32 (220)	50 (345)	10	0,26	0,25–0,35	51	11,9	[a]
Acero bajo en carbono (1020)	7,86	30 (207)	43 (295)	57 (395)	37	0,30	5,9	52	11,7	1495–1520
Acero medio en carbono (1040)	7,85	30 (207)	51 (350)	75 (520)	30	0,30	5,8	52	11,3	1495–1505
Acero alto en carbono (1080)	7,84	30 (207)	55 (380)	89 (615)	25	0,30	5,6	48	11,0	1385–1475
Acero inoxidable ferrítico, tipo 446	7,50	29 (200)	50 (345)	80 (552)	20	0,30	1,5	21	10,4	1425–1510
Acero inoxidable austenítico, tipo 316	8,00	28 (193)	30 (207)	80 (552)	60	0,30	1,4	16	16,0	1370–1400
Acero inoxidable martensítico, tipo 410	7,80	29 (200)	40 (275)	70 (483)	30	0,30	1,8	25	9,9	1480–1530

[a] Depende de la composición.

TABLA C.2
Propiedades a temperatura ambiente de aleaciones no férreas seleccionadas en estado recocido.

Material	*Densidad* (g/cm^3)	*Módulo elástico* [$psi \times 10^6$ (*GPa*)]	*Límite elástico* [*ksi* (*MPa*)]	*Resistencia a la tracción* [*ksi* (*MPa*)]	*Ductilidad* (*% El en 2 pulgadas*)	*Relación de Poisson*	*Conductividad eléctrica* [$(\Omega\text{-}m)^{-1} \times 10^6$]	*Conductividad térmica* (*W/m-K*)	*Coeficiente de dilatación* [$(°C)^{-1} \times 10^{-6}$]	*Tramo de temperaturas de fusión* (*°C*)
Aluminio (>99,5)	2,71	10 (69)	2,5 (17)	8 (55)	25	0,33	36	231	23,6	646–657
Aleación de aluminio 2014	2,80	10,5 (72)	14 (97)	27 (186)	18	0,33	29	192	22,5	507–638
Cobre (99,95)	8,94	16 (110)	10 (69)	32 (220)	45	0,35	58	398	16,5	1085
Latón (70Cu-30Zn)	8,53	16 (110)	11 (75)	44 (303)	68	0,35	16	120	20,0	915–955
Bronce (92Cu-8Sn)	8,80	16 (110)	22 (152)	55 (380)	70	0,35	7,5	62	18,2	880–1020
Magnesio (>99)	1,74	6,5 (45)	6 (41)	24 (165)	14	0,29	17,5	122	27,0	650
Molibdeno (>99)	10,22	47 (324)	82 (565)	95 (655)	35	—	19,2	142	4,9	2610
Níquel (>99)	8,90	30 (207)	20 (138)	70 (483)	40	0,31	11,8	80	13,3	1454
Plata (>99)	10,49	11 (76)	8 (55)	18 (125)	48	0,37	56	418	19,0	961
Titanio (>99)	4,51	15,5 (107)	35 (240)	48 (330)	30	0,34	2,0	17	9,0	1670

TABLA C.3
Propiedades de materiales cerámicos seleccionados. Si no se hace otra indicación, los datos son para el material denso y a temperatura ambiente.

Material	*Densidad* (g/cm^3)	*Módulo elástico* [$psi \times 10^6$ (*GPa*)]	*Relación de Poisson*	*Dureza aproximada* (*Knoop*)	*Módulo de rotura* [*ksi* (*MPa*)]	*Resistividad eléctrica* (Ω-*m*)	*Conductividad térmica* (*W/m-K*)	*Coeficiente de dilatación* [$(°C)^{-1} \times 10^{-6}$]	*Temperaturas de fusión o tramo* [°*C*(°*F*)]
Alúmina (Al_2O_3)	3,97	57 (393)	0,27	2100	40–80 (275–550)	$>10^{12}$	30	8,8[a]	2050 (3720)
Magnesia (MgO)	3,58	30 (207)	0,36	370	15[b] (105)	$>10^{12}$	48	13,5[a]	2850 (5160)
Espinela ($MgAl_2O_4$)	3,55	36 (284)	—	1600	12–32[b] (83–220)	—	15,0[a]	7,6[a]	2135 (3875)
Zirconia[c] (ZrO_2)	5,56	22 (152)	0,32	1200	20–35[b] (138–240)	—	2,0	10,0[a]	2500–2600 (4530–4710)
Sílice vítrea (SiO_2)	2,2	11 (75)	0,16	500	16 (110)	$>10^{18}$	1,3	0,5[a]	—
Vidrio sosa-cal	2,5	10 (69)	0,23	550	10 (69)	$>10^{10}$	1,7	9,0[d]	—
Vidrio borosilicatado	2,23	9 (62)	0,20	—	10 (69)	$\sim 10^{13}$	1,4	3,3[d]	—
Carburo de silicio (SiC)	3,22	60 (414)	0,19	2500	65–75[b] (450–520)	$\sim 10^{-2}$	90	4,7	2300–2500[e] (4170–4530)
Nitruro de silicio (Si_3N_4)	3,44	44 (304)	0,24	2200	60–80[b] (414–580)	$>10^{12}$	16–33[a]	3,6[a]	~1900[e] (3450)
Carburo de titanio (TiC)	4,92	67 (462)	—	2600	45–65[b] (275–450)	$\sim 10^{-6}$	17,2	7,4	3160 (5720)

[a] Valor medio en el tramo de temperaturas 0-1000 °C.
[b] Sinterizado con 5% de porosidad, aproximadamente.
[c] Estabilizado con CaO.
[d] Valor medio en el tramo de temperaturas 0-300 °C.
[e] Sublima.

TABLA C.4
Propiedades de polímeros termoplásticos y termoestables seleccionados.

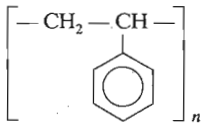
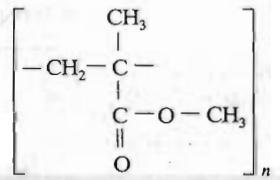
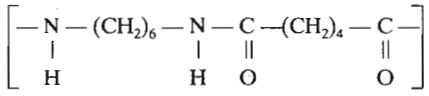
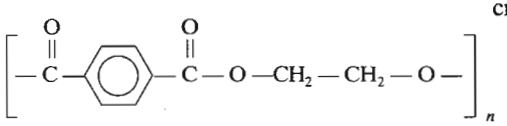
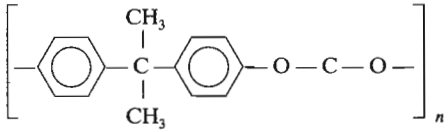
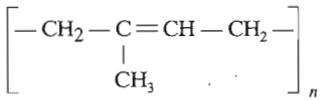
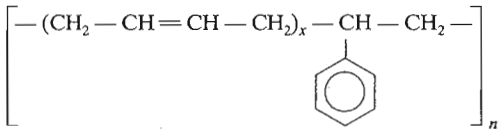
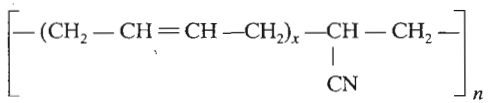
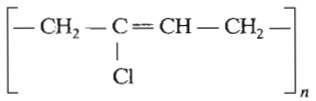
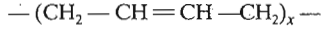
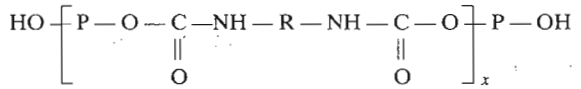
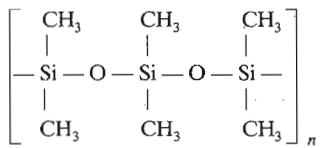
Nombre, unidad repetitiva	*Estado*	*Densidad (g/cm^3)*	*Módulo elástico a tracción [ksi (GPa)]*	*Resistencia a la rotura [ksi (MPa)]*	*Elongación a la rotura (%)*	T_g (°C)	T_m (°C)	*Conductividad térmica (W/m-K)*	*Resistencia eléctrica (Ω-m)*	*Coeficiente de dilatación [$(°C)^{-1} \times 10^{-6}$]*
				Termoplásticos						
Polietileno $[-CH_2-CH_2-]_n$	Alta densidad, 70-80% cristalino	0,952–0,965	155–158 (1,07–1,09)	3,2–4,5 (22–31)	10–1200	–90	130–137	0,48	10^{13}–10^{17}	60–110
	Baja densidad, 40-50% cristalino	0,917–0,932	25–41 (0,17–0,28)	1,2–4,5 (8,3–31,0)	100–650	–110	98–115	0,33	10^{13}–10^{17}	100–220
Politetrafluoroetileno $\left[-CF_2-CF_2-\right]_n$	50-70% cristalino	2,14–2,20	58–80 (0,40–0,55)	2,0–5,0 (14–34)	200–400	–90	327	0,25	$>10^{16}$	70–120
Cloruro de polivinilo $\left[-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{CH}}-\right]_n$	Altamente amorfo	1,30–1,58	350–600 (2,4–4,1)	6,0–7,5 (41–52)	40–80	75–105	212	0,18	—	50–100
Polipropileno $\left[-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-\right]_n$	50–60% cristalino	0,90–0,91	165–225 (1,14–1,55)	4,5–6,0 (31–41)	100–600	–20	168–175	0,12	$>10^{15}$	80–100
Poliestireno 	Amorfo	1,04–1,05	330–475 (2,28–3,28)	5,2–7,5 (36–52)	1,2–2,5	74–105	—	0,13	$>10^{14}$	50–83
Poli(metacrilato de metilo) 	Amorfo	1,17–1,20	325–470 (2,24–3,24)	7–11 (48–76)	2–10	85–105	—	0,21	$>10^{12}$	50–90

TABLA C.4 (Continuación)
Propiedades de polímeros termoplásticos y termoestables seleccionados.

Nombre, unidad repetitiva	*Estado*	*Densidad* (g/cm^3)	*Módulo elástico a tracción* [*ksi* (*GPa*)]	*Resistencia a la rotura* [*ksi* (*MPa*)]	*Elongación a la rotura* (%)	T_g (°C)	T_m (°C)	*Conductividad térmica* (*W/m-K*)	*Resistencia eléctrica* (*Ω-m*)	*Coeficiente de dilatación* [$(°C)^{-1} \times 10^{-6}$]
Nilón 6,6 Poli(hexametilen adipamida) 	30-40% cristalino	1,13–1,15	230–550 (1,58–3,79)	11–13,7 (76–94)	15–300	57	255–265	0,24	10^{12}–10^{13}	80
Poli(tereftalato de etilo) 	0–30% cristalino	1,29–1,40	400–600 (2,76–4,14)	7,0–10,5 (48–72)	30–300	73–80	245–265	0,14	10^{12}	65
Policarbonato Poli(bisferol-A Carbonato) 	Amorfo	1,20	345 (2,38)	9,5 (65,5)	110	150	—	0,20	10^{15}	68
			Termoestables							
Epoxi	Redes complejas, amorfos	1,11–1,40	350 (2,41)	4,0–13,0 (28–90)	3–6	—	—	0,19	~10^{14}	45–65
Fenólico	Redes complejas, amorfos	1,24–1,32	400–700 (2,76–4,83)	5–9 (34–62)	1,5–2,0	—	—	0,15	10^{9}–10^{10}	68
Poliéster	Redes complejas, amorfos	1,04–1,46	300–640 (2,07–4,41)	6–13 (41–90)	<2	—	—	0,19	10^{11}	55–100

Fuente: Adaptado de *Modern Plastics Encyclopedic* 1988. Copyright 1987, MaGraw-Hill, Inc. Reproducida con permiso.

TABLA C.5
Propiedades de elastómeros seleccionados

Nombre/Unidad repetitiva	*Densidad*	*Resistencia a la tracción [ksi (MPa)]*	*Elongación máxima (%)*	*Módulo elástico a 100% de elongación [psi (MPa)]*	*Temperatura mínima de servicio [°C (°F)]*	*Temperatura máxima de servicio [°C (°F)]*	*Resistencia a la abrasión*	*Resistencia al desgarramiento*	*Resistencia a la oxidación*
Poliisopreno natural (caucho natural, NR) 	0,92–1,037	3,5–4,6 (24–32)	500–760	480–850 (3,3–5,9)	–60 (–75)	120 (250)	Excelente	Excelente	Buena
Butadieno-estireno (SBR, GRS) 	0,94	1,8–3,0 (12–21)	450–500	300–1500 (2,1–10,3)	–60 (–75)	120 (250)	Excelente	Excelente	Buena
Butadieno-acrilonitrilo (Nitrilo, Buna A, NBR) 	0,98	1,0–3,5 (7–24)	400–600	490 (3,4)	–50 (–60)	150 (300)	Excelente	Buena	Normal–Buena
Cloropreno (Neopreno CR) 	1,23–1,25	0,5–3,5 (3,5–24)	100–800	100–3000 (0,7–20)	–50 (–60)	105 (225)	Excelente	Buena	Muy buena
Polibutadieno (BR) 	0,91	2,0–2,5 (14–17)	450	300–1500 (2,1–10,3)	–100 (–150)	90 (200)	Excelente	Buena	Buena
Poliuretano 	1,02–1,25	0,8–8,8	250–800	25–5000 (0,17–34,5)	–55 (–65)	120 (250)	Excelente	Extraordinaria	Excelente
Polidimetilsiloxano (silicona) 	1,1–1,6	1,5 (10)	100–800	—	–115 (–175)	315 (600)	Pobre	Normal	Excelente

Fuente: Adaptada de *Materials Engineering*, una publicación Pentón.

RESPUESTAS A PROBLEMAS SELECCIONADOS

CAPÍTULO 2

2.3 (a) $1{,}66 \times 10^{-24}$ g/uma
(b) $2{,}73 \times 10^{26}$ átomos/lb × mol

2.13

$$r_0 = \left(\frac{A}{nB}\right)^{1/(1-n)}$$

$$E_0 = -\frac{A}{\left(\frac{A}{nB}\right)^{1/(1-n)}} + \frac{B}{\left(\frac{A}{nB}\right)^{n/(1-n)}}$$

2.14 (c) $r_0 = 0{,}236$ nm; $E_0 = -5{,}32$ eV

2.18 73,4% para MgO; 14,8% para CdS

CAPÍTULO 3

3.3 $V_C = 1{,}21 \times 10^{-28}$ m^3

3.8 (b) FEA = 0,52

3.10 $R = 0{,}138$ nm

3.13 (a) $V_C = 1{,}40 \times 10^{-28}$ m^3
(b) $a = 0{,}323$ nm, $c = 0{,}515$ nm

3.16 Metal B: cúbico simple

3.19 (a) $n = 4$; (b) $\rho = 7{,}31$ g/cm^3

3.22 $V_C = 6{,}64 \times 10^{-2}$ nm^3

3.27 (a) Dirección 1: $[2\bar{1}2]$; (b) plano 1: (211)

3.29 Dirección A: $[\bar{1}10]$; dirección C: $[0\bar{1}2]$

3.30 Dirección B: $[\bar{4}0\bar{3}]$; dirección D: $[\bar{1}1\bar{1}]$

3.31 (b) $[\bar{1}00]$, [010], $[0\bar{1}0]$

3.33 Plano A: $(11\bar{1})$ o $(\bar{1}\bar{1}1)$

3.34 Plano B: (122)

3.35 Plano B: $(02\bar{1})$

3.37 (a) $(1\bar{2}\bar{1}1)$

3.41 (a) (100) y $(0\bar{1}0)$

3.42 (c) $[\bar{1}10]$

3.43 [100]: LD = 0,71

3.44 [111]: LD = 1,0

3.45 (100): PD = 0,79

3.46 (110): PD = 0,83

3.52 $2\theta = 45{,}88°$

3.53 $d_{111} = 0{,}1655$ nm

3.55 (a) $d_{211} = 0{,}1348$ nm; (b) $R = 0{,}1429$ nm

3.57 $d_{200} = 0{,}2455$ nm; $d_{311} = 0{,}1486$; $a = 0{,}493$ nm

CAPÍTULO 4

4.1 $N/N_v = 4{,}6 \times 10^{-4}$

4.3 $Q_v = 0{,}75$ eV/átomo

4.5 $r = 0{,}41R$

4.7 $C'_{Sn} = 72{,}5$ % at; $C'_{Pb} = 27{,}5$ % at

4.9 $C'_{Fe} = 94{,}2$ % at; $C'_{Si} = 5{,}8$ % at

4.11 $3{,}3 \times 10^{28}$ m^{-3}

4.13 $N_{Ni} = 9{,}15 \times 10^{20}$ átomos /cm^3

4.17 (a) FCC: $\mathbf{b} = a/2\,[110]$; (b) Cu: $|\mathbf{b}| = 0{,}2556$ nm

4.22 $d \approx 0{,}07$ mm

4.24 (a) $N = 32$

CAPÍTULO 5

5.6 $dM/dt = 4{,}1 \times 10^{-3}$ kg/h

5.8 $D = 2{,}3 \times 10^{-11}$ m^2/s

5.11 $t = 24{,}1$ h

5.15 $t = 135$ h

5.18 $T = 898$ K (626°C)

5.21 (a) $Q_d = 316$ kJ/mol (75,5 kcal/mol);
$D_0 = 3{,}5 \times 10^{-4}$ m^2/s; (b) $D = 1{,}1 \times 10^{-14}$ m^2/s

5.24 $T = 900$ K (627°C)

5.29 $x = 15{,}1$ mm

5.32 $C_s = 28{,}5$ % en peso Ni

CAPÍTULO 6

6.2 $l_0 = 18{,}7$ in. (475 mm)

6.5 (a) $F = 10\,000$ lb$_f$ (44 850 N);
(b) $\Delta l = 0{,}01$ in. (0,25 mm)

6.7 $\Delta l = 0{,}23$ mm (0,009 in.)

6.10

$$\left(\frac{dF}{dr}\right)_{r_0} = -\frac{2A}{\left(\frac{A}{nB}\right)^{3(1-n)}} + \frac{nB[n+1]}{\left(\frac{A}{nB}\right)^{(n+2)(1-n)}}$$

6.12 (a) $\Delta l = 0{,}013$ in. (0,33 mm);
(b) $\Delta d = 2{,}1 \times 10^{-4}$ in. ($5{,}4 \times 10^{-3}$ mm); decrece
6.13 $F = 1785$ lb_f (7800 N)
6.14 $\nu = 0{,}367$
6.16 $E = 10^5$ MPa ($14{,}7 \times 10^6$ psi)
6.19 (a) $\Delta l = 0{,}0056$ in. (0,14 mm);
(b) $\Delta d_x = 1{,}96 \times 10^{-4}$ in. ($4{,}9 \times 10^{-3}$ mm)
6.22 Acero y latón
6.25 (a) elástico y plástico;
(b) $\Delta l = 0{,}12$ in. (3 mm)
6.27 (b) $E = 29 \times 10^6$ psi (20×10^4 MPa);
(c) $\sigma_y = 110\,000$ psi (760 MPa);
(d) $TS = 180\,000$ psi (1250 MPa)
(e) %EL = 11,2%
(f) $U_r = 210$ in.-lb_f/in^3 ($1{,}4 \times 10^6$ J/m^3)
(g) $\sigma_w = 55\,000$ psi (380 MPa)
6.30 Figura 6.11: $U_r = 45{,}3$ in.-lb_f/in.^{3} ($3{,}1 \times 10^5$ J/m^3)
6.32 $\sigma_y = 134\,000$ psi (925 MPa)
6.37 $\epsilon_T = 0{,}311$
6.39 $\sigma_T = 66\,400$ psi (460 MPa)
6.41 Tenacidad = $1{,}07 \times 10^5$ in.-lb_f/in.^{3}($7{,}33 \times 10^8$ J/m^3)
6.43 $n = 0{,}246$
6.45 (a) ϵ (elástico) $\cong 0{,}0025$; ϵ (plástico)$\cong 0{,}0020$;
(b) $l_i = 24{,}04$ in. (611,1 mm)
6.47 (a) 125 HB (70 HRB)
6.52 Figura 6.11: $\sigma_w = 18\,000$ psi (125 MPa)

CAPÍTULO 7

7.11 $\cos\lambda \cos\phi = 0{,}408$
7.13 (b) $\tau_{crss} = 82$ psi (0,57 MPa)
7.14 $\tau_{crss} = 825$ psi (5,7 MPa)
7.21 $d = 4{,}45 \times 10^{-3}$ mm
7.22 (a) $C \cong 30$ wt% Zn–70 wt% Cu
7.25 $r_d = 8{,}80$ mm
7.27 $r_0 = 0{,}28$ in. (7,2 mm)
7.29 No es posible
7.33 $\tau_{crss} = 910$ psi (6,3 MPa)
7.39 Hechurado en frío entre 26,5 y 28% CW [a $d'_0 \cong 0{,}35$ in. (8,9 mm)], recocido y luego hechurado en frío para conseguir un diámetro final de 7,6 mm.
7.42 (a) $t = 3000$ min
7.43 (b) $d = 0{,}109$ mm

CAPÍTULO 8

8.3 $\sigma_m = 40\,000$ psi (2800 MPa)
8.6 $\sigma_c = 32{,}6$ MPa
8.8 (a) $\sigma_x = \sigma_y = 316$ MPa (45 800 psi);
(d) $\sigma_x = 84{,}6$ MPa (12 300 psi),
$\sigma_y = 177$ MPa (25 700 psi)
8.10 (a) $\sigma_m = 36\,000$ psi (250 MPa)
8.11 (a) $\sigma_m = 12\,500$ psi (86,3 MPa)
8.13 2024-T351 Al: $B \geq 30{,}7$ mm (1,23 in.);
acero 4340 (recocido a 260°C)$B \geq 2{,}3$ mm (0,093 in.)
8.15 Se fractura
8.17 $a = 0{,}72$ in. (18,2 mm)
8.19 Está sujeto a detección ya que $a \geq 3$ mm
8.23 (b) –100°C; (c) –110°C
8.26 (a) $\sigma_{máx} = 40\,000$ psi (280 MPa),
$\sigma_{mín} = -20\,000$ psi (–140 MPa);
(b) $R = -0{,}50$; (c) $\sigma_r = 60\,000$ psi (420 MPa)
8.28 $N_f = 1{,}0 \times 10^7$ ciclos
8.30 (b) $S = 100$ MPa; (c) $N_f \cong 5{,}7 \times 10^5$ ciclos
8.31 (a) $\tau = 76$ MPa; (c) $\tau = 110$ MPa
8.33 (a) $N_f = 30$ min; (c) $N_f = 28$ h
8.40 $\sigma_{máx} = 350$ MPa
8.42 $a_c = 0{,}20$ in.
8.46 $\Delta\epsilon/\Delta t = 3{,}3 \times 10^{-2}$ min^{-1}
8.47 $\Delta l = 0{,}19$ in. (4,9 mm)
8.49 $t_r = 10^4$ h
8.51 427°C: $n = 5{,}3$
8.52 (a) $Q_c = 186$ kJ/mol
8.54 $\epsilon_s = 4{,}7 \times 10^{-2}$ h^{-1}
8.56 $T = 1197$ K (924°C)
8.57 $\sigma \cong 40\,000$ psi (280 MPa)

CAPÍTULO 9

9.5 (a) $\alpha + \beta$; $C_\alpha = 4\%$ en peso Sn–96% en peso Pb,
$C_\beta \cong 100\%$ en peso Sn
(c) $\beta + L$; $C_\beta = 92\%$ en peso Ag–8% en peso Cu ,
$C_L = 78\%$ en peso Ag–22% en peso Cu;
(e) α; $C_\alpha = 8{,}2\%$ en peso Sn–91,8% en peso Pb
(g) $L + Mg_2Pb$; $C_L = 93\%$ en peso Pb–7% en peso Mg,
$C_{Mg_2Pb} = 81\%$ en peso Pb–19% en peso Mg
9.7 (a) $W_\alpha = 0{,}89$, $W_\beta = 0{,}11$; (c) $W_\beta = 0{,}50$, $W_L = 0{,}50$;
(e) $W_\alpha = 1{,}0$; (g) $W_L = 0{,}96$, $W_{Mg_2Pb} = 0{,}04$
9.9 (a) $T \cong 290$°C (550°F)
9.10 (a) $m_s = 2846$ g; (b) $C_L = 64\%$ en peso azúcar
(c) $m_s = 1068$ g
9.14 No es posible
9.17 (a) $T = 1320$°C (2410°F);
(b) $C_\alpha = 63\%$ en peso Ni–37% en peso Cu;
(c) $T = 1270$°C (2320°F);
(d) $C_L = 36\%$ en peso Ni–64% en peso Cu

9.20 (a) $T \cong 550°C$ (1020°F); (b) $C_\alpha = 26\%$ en peso Pb; $C_L = 54\%$ en peso Pb

9.21 $C_\alpha = 88{,}3\%$ en peso A–11,7% en peso B
$C_\beta = 5{,}0\%$ en peso A–95,0% en peso B

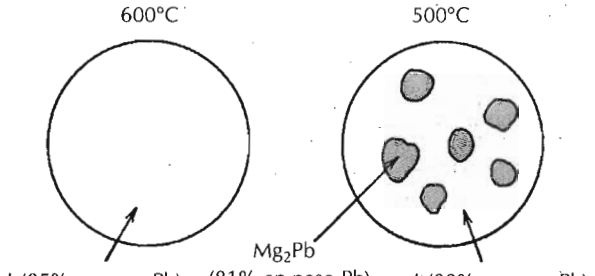
9.23 Posible a $T \cong 800°C$

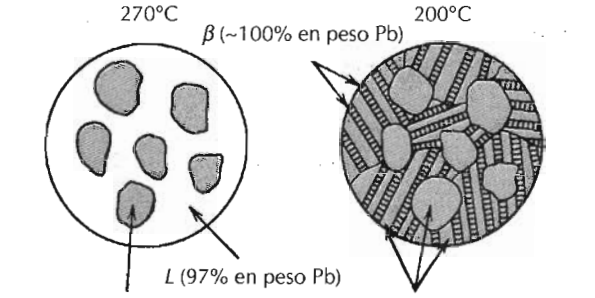
9.25 $V_\alpha = 0{,}34$; $V_\beta = 0{,}66$

9.28 No es posible porque en cada situación se requieren C_0 diferentes

9.31 $C_0 = 25{,}2\%$ en peso Ag–74,8% en peso Cu

9.34





9.38 Eutécticos: (1) 10% en peso Au, 217°C, $L \rightarrow \alpha + \beta$; (2) 80% en peso Au, 280°C, $L \rightarrow \delta + \zeta$
Punto de fusión congruente: 62,5% en peso Au, 418°C, $L \rightarrow \delta$
Peritécticos: (1) 30% en peso Au, 252°C, $L + \gamma \rightarrow \beta$; (2) 45% en peso Au, 309°C $L + \delta \rightarrow \gamma$; (3) 92% en peso Au, 490°C, $L + \eta \rightarrow \zeta$
Eutectoides: ninguno

9.41 En el punto A, $F = 2$

9.47 $C_0 = 0{,}69\%$ en peso C

9.50 (a) α-ferrita, (b) 5,64 kg ferrita, 0,36 kg Fe_3C; (c) 2,58 kg ferrita proeutectoide, 3,42 kg perlita

9.52 $C_0 = 0{,}64\%$ en peso C

9.54 $C_0 = 1{,}42\%$ en peso C

9.57 No es posible

9.60 Son posibles dos respuestas: $C_0 = 0{,}93$ % en peso C y 0,75 % en peso C

9.63 HB (aleación) = 140

9.66 (a) T (eutectoide) = 700°C (1290°F); (b) ferrita; (c) $W_{\alpha'} = 0{,}17$, $W_p = 0{,}80$

CAPÍTULO 10

10.2 $t = 500$ s

10.4 $r = 8{,}76 \times 10^{-3}$ min^{-1}

10.6 $y = 0{,}65$

10.7 (c) $t \cong 250$ días

10.10 (b) 205 HB (93 HRB)

10.14 (a) 100% bainita; (d) 100% esferoidita; (e) 100% martensita revenida; (g) 100% perlita fina

10.16 (a) martensita; (c) bainita; (e) cementita, perlita media, bainita y martensita; (g) cementita proeutectoide, perlita y martensita.

10.19 (a) perlita gruesa

10.24 (a) ferrita proeutectoide y perlita; (c) martensita y bainita.

10.34 (d) 180 HB (87 HRB); (g) 265 HB (27 HCR)

10.36 (b) TS = 135 000 psi (930 MPa)

10.37 Si; perlita gruesa

10.40 (b) Enfriamiento rápidamente hasta unosw 630°C, permanecer a esta temperatura durante unos 25 s y luego enfriar hasta temperatura ambiente.

10.41 (a) $t \cong 100$ s

10.42 Revenir entre 320 y 400°C durante 1 h.

CAPÍTULO 11

11.3 (a) 915–945°C (1680–1730)

11.4 (b) 765–790°C (1410–1455°F)

11.12 Las aleaciones 4340, 4140, 5140 y 8640 satisfacen este criterio.

11.16 Diámetro máximo = 50 mm

11.18 Diámetro máximo = 95 mm

11.21 A 204°C durante unas 0,4 h o a 149°C durante un tiempo comprendido entre 10 y 23 h.

CAPÍTULO 12

12.12 $V_{Gr} = 8{,}1\%$ en volumen

CAPÍTULO 13

13.6 (a) Cloruro sódico; (d) cloruro de cesio

13.8 FEA = 0,73

13.10 (a) FCC; (b) tetraédrica; (c) la mitad
13.12 (a) tetraédrica; (b) la mitad
13.17 ρ (calculada) = 4,11 g/cm^3;
ρ (medida) = 4,10 g/cm^3
13.19 (a) ρ = 4,20 g/cm^3
13.21 Cloruro sódico y blenda de cinc
13.23 FEA = 0,84
13.25 FEA = 0,68
13.29 (a) C = 45,9% en peso Al_2O_3–54,1% en peso SiO_2
13.33 (a) Vacante Li^+; una vacante Li^+ por cada Ca^{2+} añadido;
(b) Vacante Cl^-; una vacante Cl^- por cada O^{2-} añadido.
13.36 (a) 7,7% de vacantes Mg^{2+}
13.38 ρ_t = 4,0 nm
13.41 R = 0,25 in. (6,3 mm)
13.43 F = 3870 lb$_f$ (17 200 N)
13.46 $E_0 = 38{,}6 \times 10^6$ psi ($26{,}4 \times 10^4$ MPa)
13.48 (b) P = 0,19

CAPÍTULO 14

14.7 (b) Q_{vis} = 208 kJ/mol (50 kcal/mol)
14.24 (a) T = 2140°C (3880°F)
14.26 (a) W_L = 0,73
14.27 (a) 1828°C (3320°F);
entre ~73 y 100% en peso A_2O_3

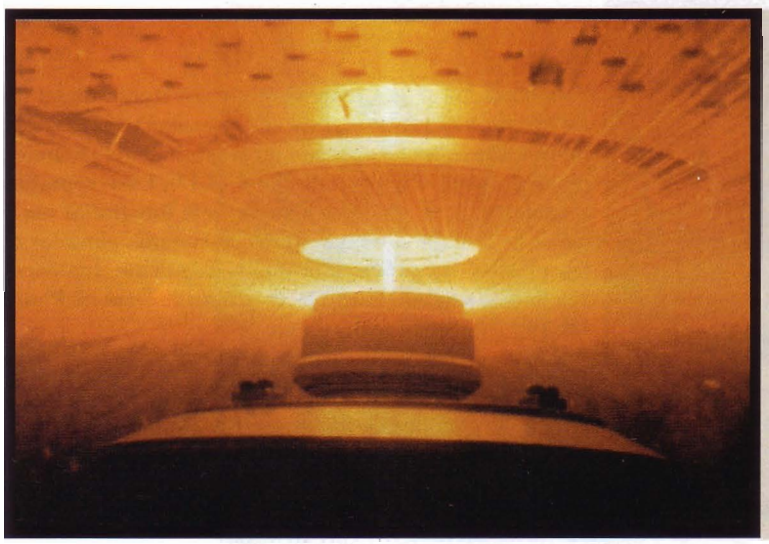


Foto en Color nº 1. Fotografía mostrando la técnica de solidificación a gran velocidad (RSR). Mediante esta técnica se generan, por solidificación rápida, partículas extremadamente pequeñas de aleaciones metálicas refractarias. Un chorro de metal fundido (centro de la fotografía) cae sobre un disco que gira a gran velocidad angular. La fuerza centrífuga proyecta hacia afuera gotitas de metal extremadamente pequeñas, que en la foto aparecen como rayos de luz. La velocidad de enfriamiento se aumenta inyectando un gas inerte frío a través de los agujeros de la parte superior del aparato. (Cortesía de Pratt & Whitney, United Technologies Corporation.)

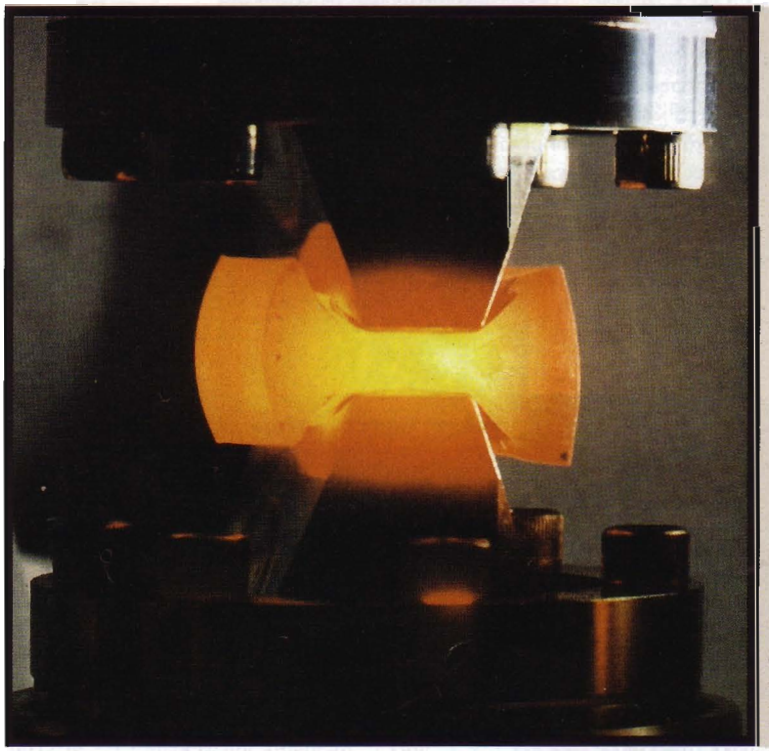


Foto en Color nº 2. Barra de acero a 1000 °C experimentando deformación compresiva. (Cortesía de Duffers Scientific, Inc., Poestenkill, Nueva York.)

Foto en Color nº 3. Componentes de un motor diesel (pistones, coronas de pistón, válvulas de escape y cabezas de cilindro) que se les ha aplicado un recubrimiento cerámico a modo de barrera térmica (Sección 14.17). Estas superficies recubiertas (que aparecen blancas en la fotografía) son capaces de trabajar a temperaturas mucho más elevadas que los metales sin protección; por consiguiente aumenta el rendimiento del combustible. (Cortesía de General Plasma, Inc.)

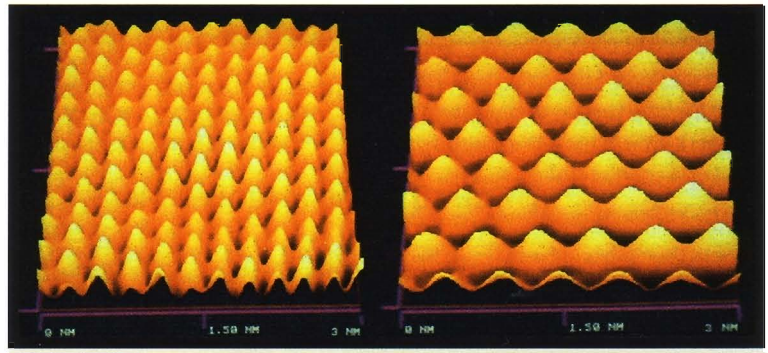


Foto en Color nº 4. Imágenes producidas mediante un microscopio de efecto túnel (STM) con el cual se obtiene una resolución a nivel atómico. La fotografía de la izquierda muestra un plano superficial (111) del oro. En la fotografía de la derecha se observa el mismo plano superficial, sobre el que se ha electrodepositado una tercera monocapa de cobre. La escala dimensional es del orden de los nanómetros. (Imágenes cortesía del Dr. Michael Green, TopoMetrix Corporation.)

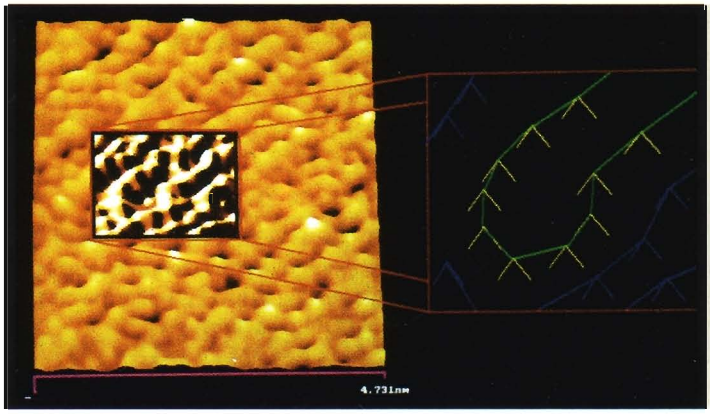


Foto en Color nº 5. (*Izquierda*) Imagen obtenida con un microscopio electrónico de barrido del polietileno altamente ordenado; la escala dimensional es del orden de los nanómetros y la resolución llega a nivel atómico. La región rectangular de color cambiado muestra una cadena del polietileno doblada en "horquilla". (*Derecha*). La región rectangular aumentada muestra la cadena de carbono (en verde) plegada y las posiciones de los átomos de hidrógeno (en los extremos de la v invertida de color amarillo). Las cadenas de carbono vecinas y sus átomos de hidrógeno asociados se indican mediante líneas azules y v invertidas. (Imágenes cortesía del Michigan Molecular Institute.)

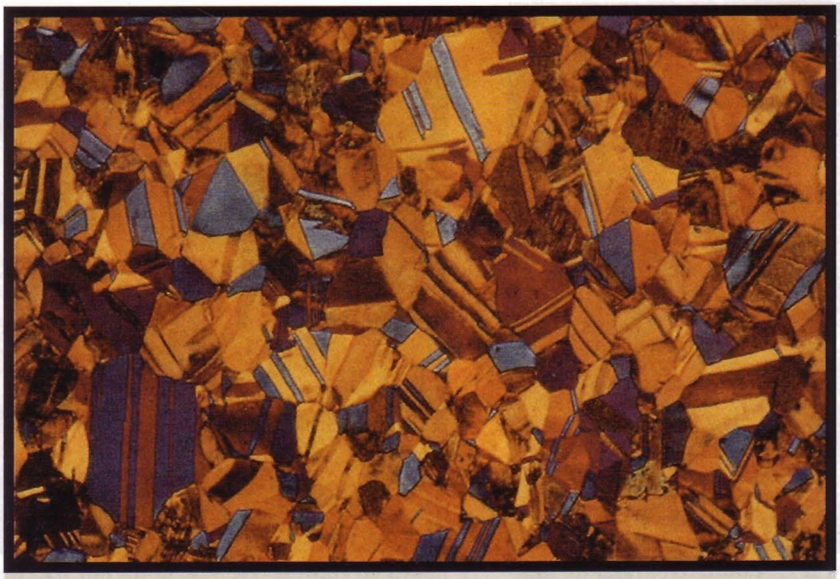


Foto en Color nº 6. Fotomicrografía de un latón alfa policristalino. La probeta se atacó para revelar el color después de un preataque suave. De este modo se colorean convenientemente los granos y las maclas. ×100. (Cortesía de George F. Vander Voort, Carpenter Technology Corporation.)

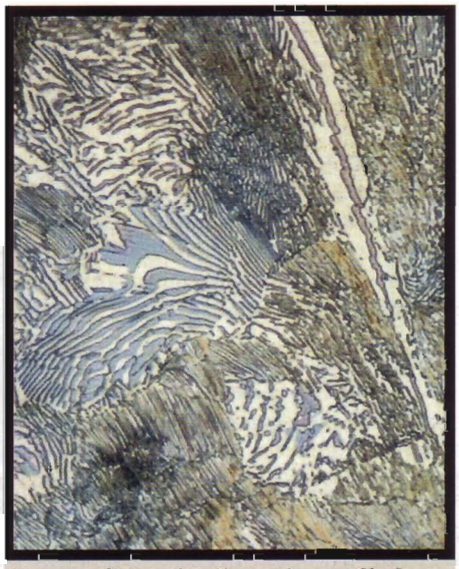


Foto en Color nº 7. Fotomicrografía de un acero perlítico (1% C) atacado para revelar el color. La ferrita-alfa aparece blanca, mientras que las cementitas eutectoide y proeuctectoide (límite de grano) aparecen de color azul y violeta, respectivamente. ×500. (Fotografía de George F. Vander Voort, Carpenter Technology Corporation.)

Foto en Color nº 8. Fotomicrografía del acero AISI 9310 carburado superficialmente, templado desde 925 °C y atacado con reactivos para revelar el color. Los trazos blancos corresponden al exceso de cementita proeutectoide, las áreas de color crema y gris indican presencia de austenita y bainita, respectivamente, mientras que las regiones de colores azul y castaño indican martensita. ×320. (Cortesía de George F. Vander Voort, Carpenter Technology Corporation.)

iblioteca Universidad de Antioquia
0551174

Foto en Color nº 9. Fotomicrografía de una lámina de 80% Nb-10% Hf-10% W soldada mediante haz de electrones. Esta técnica de soldadura utiliza un haz de electrones para calentar las superficies metálicas que se van a unir. ×10. (Cortesía de Paul E. Danielson, Teledyne Wah Chang Albany.)

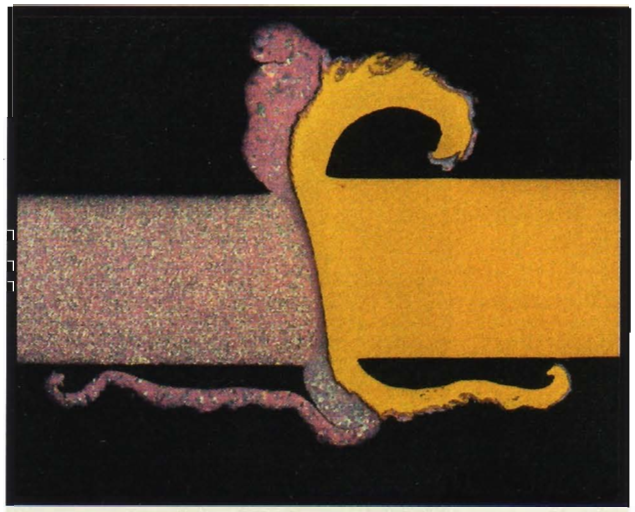


Foto en color nº 10. Soldadura por fricción entre tubos de circonio y titanio; el circonio es amarillo mientras que el titanio es azul-púrpura. La soldadura por fricción tiene lugar debido al calor generado por el frotamiento. Los colores brillantes de la fotografía se consiguieron por ataque químico. ×6. (Cortesía de Paul E. Danielson, Teledyne Wah Chang Albany.)

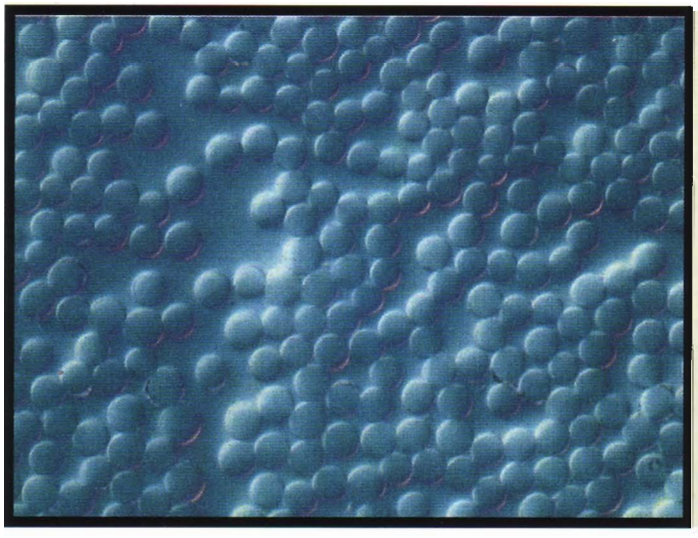


Foto en Color nº 11. Fotomicrografía de un plástico reforzado con fibras alineadas. El plástico fue seccionado en dirección perpendicular al eje de las fibras y pulido. Esta fotografía se obtuvo utilizando un microscopio Nomarski con contraste por interferencias diferenciales.

Con esta técnica microscópica se obtienen imágenes en las cuales los elementos microestructurales que presentan diferencias de altura en la superficie aparecen tal como son, es decir, aparecen en relieve. En el caso de este plástico reforzado con fibras, el pulido arranca más plástico blando que fibra dura. Esto es evidente en la fotografía, donde se observa que las fibras circulares sobresalen ligeramente del plano superficial de la matriz de plástico.