



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA.

CIENCIA DE LOS MATERIALES PARA INGENIERÍA.

DR. YVAN HOUBAERT IRMEN

G- 605539

**CIENCIA DE LOS MATERIALES
PARA INGENIERIA**



FACULTAD DE INGENIERIA

CAPITULO 1 : ESTRUCTURA
CAPITULO 2 : TERMODINAMICA
CAPITULO 3 : IMPERFECCIONES Y MOVIMIENTOS
CAPITULO 4 : SISTEMAS MULTIFASICOS
CAPITULO 5 : RECRISTALIZACION

**DR. YVAN HOUBAERT IRMEN
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA MECANICA
FACULTAD DE INGENIERIA**

U. N. A. M.

(3a. EDICION)

APUNTE 135

FACULTAD DE INGENIERIA UNAM.



G.- 605539

EL ARTE Y LA CIENCIA DE LOS METALES

(adaptado de "An Introduction to Metallurgy", de A. H. Cottrell,
E. Arnold, Ltd. London 1967)

La metalurgia es el arte y la ciencia de preparar metales y aleaciones en formas y con propiedades adecuadas para su empleo práctico. Mucha gente conoce la metalurgia solamente como un arte misterioso y antiguo. En realidad, tuvo un papel importante en la historia antigua, permitiendo el pasaje de la Edad de Piedra a la Edad de Bronce y, posteriormente, a la Edad de Hierro. La transformación aparentemente milagrosa, de minerales opacos en metales brillantes, constituyó la verdadera esencia del misterio de la alquimia; no existía una ciencia de los metales que llevase racionalidad al mundo medieval de fórmulas secretas para templar los metales o preparar aleaciones. Aún hoy un cierto aire de misterio rodea a la metalurgia. Así, una nave espacial en una historia de ciencia-ficción será respetable solamente cuando se la haya fabricado con algún metal "maravilloso".

Este misterio puede ser una herencia del pasado pero es también un reconocimiento inconsciente de los muchos logros sorprendentes alcanzados por los metalurgistas modernos en la producción de nuevos metales y aleaciones para los aviones a reacción, reactores nucleares, circuitos electrónicos y

otras aplicaciones avanzadas de la ingeniería. Sin embargo, estos éxitos pudieron ser alcanzados sólo mediante la aplicación lógica de los principios científicos. La metalurgia es, hoy, una disciplina científica aplicada, basada en la comprensión de las estructuras y propiedades de los metales y aleaciones. El misterio de los maravillosos metales modernos se debe, simplemente, al hecho de que esta ciencia es, en gran parte, demasiado nueva como para haber sido introducido en los niveles más elementales de la educación científica.

A. METALURGIA QUIMICA

Este aspecto de la metalurgia se refiere a todas las propiedades químicas de los metales, incluyendo la mezcla de diferentes metales para formar aleaciones, aunque una gran parte de la metalurgia química trata de las reacciones de óxido-reducción de los metales debido a dos razones prácticas. Primero, la mayoría de los metales se encuentran en la naturaleza como óxidos, sulfuros, cloruros, carbonatos, etc., y el paso crítico en la transformación de estos minerales en metales, es decir, la metalurgia extractiva, es un proceso de reducción química. A menudo, las reacciones químicas básicas involucradas son simples; el desafío científico consiste en alcanzar estas reacciones en una escala masiva y de manera económica. Segundo, cuando la pieza metálica terminada pasa a servicio y es expuesta al medio ambiente, estas mismas reacciones químicas tienden a producirse en sentido contrario espontáneamente.

Así, el metal es llevado desde el estado metálico al estado oxidado, debido a los fenómenos de corrosión húmeda y oxidación. La tarea principal del metalurgista químico es entonces, llevar los metales del estado metálico y mantenerlos en él.

Los orígenes de la metalurgia extractiva se remontan a la prehistoria. Los primeros descubrimientos deben haberse hecho de manera accidental, en fogones donde piedras de minerales metálicos fácilmente reducibles fueron transformadas en metal por acción del calor y de las llamas reductoras. Entre los primeros metales obtenidos mediante este proceso de fundición figuran el cobre, el plomo y el estaño, conocidos desde hace unos 5,000 años.

Desde épocas remotas se obtuvo la aleación denominada bronce, formada usualmente por 10 partes de cobre y una de estaño, mediante el proceso simple de reducir juntos minerales de ambos metales; esta aleación era muy apreciada por su gran dureza y porque con ella podían obtenerse piezas de formas intrincadas gracias a su gran colabilidad, es decir, estando en estado líquido se la podía hacer solidificar en cavidades de las formas requeridas, dentro de moldes de arcilla o arena. Los latones primitivos también se obtuvieron a partir de mezcla de minerales de cobre y de zinc. El método moderno de fabricación de aleaciones por mezclado de metales fué desarrollado más tarde.

Los minerales de hierro son también fácilmente reducidos pero el alto punto de fusión del metal (1535°C), dificulta su obtención en estado líquido. Lo que se obtenía era una pasta porosa de hierro esponja mezclado con escorias (vidrios crudos que contienen silicatos y óxidos no-reducidos). Esta masa debía ser compactada mientras estaba caliente y blanda, mediante martilleo, obteniéndose un producto similar al hierro forjado. La necesidad de lograr temperaturas más altas a fin de producir mayores cantidades de hierro llevó, a través de una lenta evolución, al alto horno, con una corriente de aire dirigida a la zona caliente por encima del fogón, y una chimenea por donde descendía el mineral y el carbón.

Durante el siglo XIV se produjo un gran avance al alcanzarse temperaturas suficientemente elevadas como para producir hierro líquido. Se pudo así operar el alto horno de manera continua, extrayéndose el hierro fundido de manera periódica por la parte inferior; esto incrementó notablemente la producción. El metal obtenido contenía aproximadamente 4% en peso de carbono disuelto, proveniente del combustible empleado en el horno. Este contenido de carbono disminuye considerablemente el punto de fusión del hierro (hasta aproximadamente 1150°C) gracias a lo cual se podía re-fundir el metal y colarlo en moldes. Sin embargo, este hierro fundido es frágil debido a la presencia de carbono, que forma un carburo de hierro frágil, y de otras impurezas, y no pudo ser usado para los mismos fines que el hierro esponja forjado. En el siglo XVIII se logró convertir el hierro fundido

a una forma más dúctil, eliminando el carbono por refinación. Estas dos formas de hierro constituyeron los elementos ferrosos básicos para la construcción hasta el final del siglo XIX.

Estaba más allá de la metalurgia de aquellos días el poder lograr el delicado control del contenido de carbono (inferior a 0.25% en peso de carbono) requerido para producir el acero dulce o de bajo carbono. Si se conocía desde hace mucho tiempo un tipo de acero para herramientas, usado en la fabricación de espadas y de herramientas de corte. Este material se obtenía a partir del hierro esponja forjado, que se sometía al proceso de cementación mediante calentamiento en carbón, con esto el contenido de carbono llegaba a aproximadamente 1% en peso. Por templado en agua del metal calentado hasta el rojo vivo se lo endurecía hasta el grado de poderlo utilizar para estos fines. La famosa industria de la cuchillería de Sheffield comenzó alrededor de 1740, cuando Huntsman preparó aceros de herramientas fundiendo en un crisol hierros con diferentes contenidos de carbono.

La producción en gran escala y económicamente del acero de bajo carbono tuvo que esperar hasta mediados del siglo XIX, cuando Bessemer inventó el convertidor que lleva su nombre (1856). Pocos años después se desarrolló el proceso de acera-ción en horno abierto, inventado por Siemens y Martin en 1865-7, comenzando la moderna era del acero.

La electricidad juega un papel importante en muchos procesos modernos de extracción. En 1886 se hizo público el proceso Hall-Hérault para la producción comercial de aluminio, y hoy se obtienen mediante el empleo de la electricidad también magnesio, sodio, calcio y otros metales.

Recientemente, la ciencia de la metalurgia extractiva se ha desarrollado rápidamente mediante la aplicación de la termodinámica y de la teoría de la cinética química a sus problemas. La termodinámica de las reacciones metalúrgicas está hoy bien establecida pero debe todavía desarrollársela para lograr mayores avances, tanto científicos como tecnológicos, en el estudio y control de las velocidades de reacción. Muchos de los procesos de extracción más recientes, tales como el empleo de oxígeno en la obtención de aceros y el uso de hornos altos para producir zinc, dependen críticamente de la cinética de las reacciones químicas.

B. METALURGIA MECANICA

La metalurgia mecánica forma parte de un área más amplia, conocido como ciencia e ingeniería de los materiales, que estudia todos los materiales: metales, cerámicos, vidrios, plásticos orgánicos y polímeros, maderas y rocas. La posición que tiene la metalurgia en nuestros días se debe principalmente, a la importancia primordial de los metales como materiales de construcción. En efecto, sin los metales sería totalmente impo

sible concebir la sociedad que hoy conocemos. La producción de metales y de artículos metálicos representa alrededor de la quinta parte del producto nacional bruto de una nación industrial moderna.

La importancia de los metales se debe a sus peculiares propiedades mecánicas, caracterizadas por la combinación de alta resistencia y la capacidad de cambiar de forma plásticamente (ductilidad y maleabilidad). Esta plasticidad permite darles forma (obteniéndose, por ejemplo carrocerías de automóviles, recipientes, etc., etc.), sometiéndolos a procesos de trabajo mecánico tales como prensado, estirado, laminado y forjado. Aún más importante es que esta misma plasticidad otorga a los metales más resistentes su extraordinaria tenacidad, es decir, su capacidad de resistir los golpes e impactos durante tiempos largos de servicio sin romperse.

La metalurgia mecánica estudia todos los aspectos de este tema; en particular, la determinación de las propiedades mecánicas, las relaciones entre estas propiedades, por una parte, y el diseño ingenieril y la selección de materiales, por la otra, y el comportamiento de los metales durante el servicio. Es la parte más antigua de la metalurgia. Los primeros metales conocidos por el hombre fueron cobre, plata y oro, que se encuentran en la naturaleza como metales nativos, en forma de pepitas o nódulos. Todos estos metales eran maleables y, desde épocas muy primitivas, se elaboraron con ellos ornamentos, herramientas

y armas por martilleo. La forja de metales, de la cual el martilleo es una forma, fué muy empleada una vez que la metalurgia extractiva comenzó a proporcionar cobre, bronce, hierro esponja y otros metales en grandes cantidades. Los romanos usaron mucho láminas y tubos de plomo, en los sistemas de suministro de agua. A edad temprana comenzó a acuñarse monedas, marcando un diseño sobre una superficie metálica usando matrices y punzones. También se conocieron las ventajas del trabajo mecánico a diferentes temperaturas: trabajado en frío, porque aumenta la dureza y la resistencia mecánica de metales como cobre y hierro; trabajado en caliente, particularmente de hierro esponja, porque se descubrió que los metales son más blandos y maleables a temperaturas altas, y también porque se los puede unir por soldadura a presión si se los martillea juntos estando calientes.

El trabajo mecánico fué durante siglos una industria artesanal, representada por la forja del herrero. La necesidad de mayores capacidades de forja y la posibilidad de emplear la fuerza hidráulica llevaron al desarrollo del martillo mecánico y de la prensa para forjado. Un desarrollo de alta trascendencia fué el uso de laminadoras, en el siglo XVIII. Gradualmente se fueron elaborando otros procesos, como estirado, maquinado y extrusión. En tiempos recientes se han desarrollado nuevos procesos de alta importancia, tales como el forjado en frío de aceros y el formado usando explosivos. El formado hidrostático, en el cual se trabaja el metal mientras está sometido a presiones hidrostáticas intensas para prevenir la forma-

ción de grietas, ofrece una posibilidad sumamente importante para trabajar los metales y aleaciones más frágiles, abriendo una nueva fase en el desarrollo de la metalurgia mecánica.

La ciencia de la metalurgia mecánica consta de tres partes, estrechamente vinculadas. Primero, las propiedades mecánicas básicas tienen que ser explicadas a partir de una teoría atómica de los metales, análoga a la teoría cinética de los gases. La metalurgia mecánica se une aquí con la metalurgia física. Después, partiendo de estas propiedades básicas, se debe comprender y poder controlar el comportamiento de los metales durante las operaciones de formado. El estudio de estos problemas generó una nueva rama de la mecánica aplicada, la teoría de la plasticidad. En tercer término, también a partir del conocimiento de las propiedades básicas se debe comprender y poder mejorar el comportamiento mecánico de los metales en condiciones de servicio a fin de evitar fallas debidas a fractura frágil, fatiga, etc., así como también para suministrar una base racional al diseño y el empleo eficiente y seguro de los materiales. La actividad en este campo es muy grande en estos momentos.

C. METALURGIA FISICA

Pocos objetos naturales parecen más animados que un trozo de metal. Ante una superficie metálica lisa y brillante un observador fortuito sólo verá la reflexión de su propia

imagen, sin reflexionar sobre lo que sucede dentro del metal mismo. Allí tiene lugar una actividad incesante. Los electrones se desplazan de uno a otro extremo del trozo metálico a velocidades muy grandes. Los átomos mismos se mueven e intercambian sus posiciones, aún cuando el metal esté completamente sólido. Los cambios de temperatura pueden provocar una reordenación brusca de los átomos, generando un esquema de organización esencialmente diferente al anterior. En un acero templado esto puede producirse en pocos microsegundos, aún a temperaturas muy inferiores a la ambiente. La deformación plástica se produce por el paso a través del metal de defectos estructurales llamados dislocaciones, que se mueven a gran velocidad provocando el deslizamiento en gran escala entre masas enormes de átomos. El tránsito de dislocaciones puede llegar a ser muy denso y generar obstáculos al movimiento de estos defectos, hasta frenarlos y hacer más duro el metal. Cuando este metal endurecido por deformación o por trabajado es calentado (recocido), se eliminan estas dislocaciones por reorganización de toda la estructura (recristalización).

Por aleación de dos metales pueden obtenerse nuevas estructuras cristalinas, que después podrán ser alteradas mediante tratamientos térmicos. Por ejemplo, cuando ciertas aleaciones de aluminio son mantenidas a temperatura ambiente, después de haber sufrido un temple, los átomos del aleante pueden migrar a través del sólido hasta congregarse formando pequeños racimos, como gotitas de agua en la niebla; estos raci-

mos pueden endurecer el metal por obstaculizar el movimiento de las dislocaciones (endurecimiento por precipitación).

El estudio de todos los efectos de este tipo corresponde a la metalurgia física, que es la parte de la metalurgia que trata de las estructuras de los metales y aleaciones, siendo su objetivo el diseño y la producción de aquellas estructuras que presentan propiedades óptimas. La metalurgia física tiene vínculos obvios con la metalurgia mecánica pero también con la metalurgia química, particularmente con la fundición de metales, la formación de aleaciones, la corrosión y los muchos efectos de las impurezas sobre las estructuras y propiedades de los metales y aleaciones. Es la parte más nueva de la metalurgia, aunque los procesos de temple y revenido, endurecimiento por trabajo en frío, recocido y aleación fueron descubiertos y empleados en tiempos antiguos, pero de manera totalmente empírica. Durante los siglos XVIII y XIX se hicieron intentos para construir una teoría de los metales, incluyendo la idea esencial de que los metales sólidos debían ser cristalinos, es decir, tener sus átomos dispuestos en el espacio según diagramas ordenados. Pero en aquellos días no podían someterse a prueba experimental estas ideas, y muchos científicos prefirieron dedicarse a aquellos campos donde el progreso era más fácil, como la mecánica, la astronomía, la electricidad y la química.

El avance decisivo de la metalurgia física se realizó en la segunda mitad del siglo pasado, a partir del desarro-

llo por Sorby de la técnica metalográfica para observar las estructuras de los metales y aleaciones con ayuda del microscopio óptico de reflexión. Pudo penetrarse, por fin, a través de la barrera constituida por la superficie brillante del metal; esto se logró gracias a técnicas de pulido y ataque químico, que permitieron revelar la estructura interna. Así se pudo ver la estructura granular de los metales y estudiar los cambios en esta estructura producidos por aleación, trabajado y tratamientos térmicos. Aproximadamente al mismo tiempo, la teoría de la termodinámica fué aclarando la comprensión de lo que sucede cuando se mezclan diferentes sustancias, generando así las bases para el estudio científico de las aleaciones.

La combinación de la investigación sistemática de las aleaciones con el empleo del microscopio óptico abrió casi todas las puertas de la metalurgia física. Pudo comprenderse el efecto del carbono sobre las propiedades de los aceros, así como también los procesos de endurecimiento por temple y revenido; se pudo racionalizar el conocimiento sobre las aleaciones más antiguas, tales como bronce y latón; se tuvo, por fin, un método para el desarrollo sistemático de aleaciones diseñadas deliberadamente para presentar determinadas propiedades.

El microscopio metalográfico sigue siendo el instrumento de empleo general más útil de que dispone el metalurgista físico. Desde luego, no puede suministrar una prueba directa de la ordenación atómica regular en los metales, prueba

que se pudo obtener cuando se descubrió la difracción de rayos X, lo que significó el comienzo de la segunda gran etapa en el desarrollo de la metalurgia física, allá por 1920. En esa misma época se obtuvieron monocristales metálicos y el estudio de sus propiedades mecánicas contribuyó de manera notable a la comprensión de los procesos de la deformación plástica.

Los grandes avances que siguieron fueron de tipo teórico. Al comienzo de la década de los 30 la teoría cuántica de los electrones y átomos era ya suficientemente poderosa como para poder suministrar una teoría valedera del estado metálico, la cual pudo explicar qué es en realidad un metal y cómo conduce la electricidad. Se pudo comprender la naturaleza de las fuerzas que mantienen unidos a los átomos metálicos y se dieron los primeros pasos hacia la formulación de una teoría de las aleaciones. Se planteó (y se demostró experimentalmente) que la corrosión es tanto un proceso eléctrico como químico y se explicó la movilidad de los átomos en los metales en términos de ciertas imperfecciones cristalinas bien definidas (vacancias y dislocaciones).

El progreso de la metalurgia teórica fué impulsado intensamente en los años que siguieron a la 2a. Guerra Mundial, debido a la necesidad de producir metales y aleaciones resistentes a temperaturas elevadas, para ser usadas en los aviones a reacción; resistentes al daño producido por las radiaciones nucleares, a emplear en los reactores nucleares; y materiales especiales para la industria eléctrica.

Más recientemente, el avance ha sido nuevamente en el aspecto experimental gracias a la puesta a punto de técnicas muy poderosas: el microscopio electrónico y el microscopio de emisión de campo, que permiten la observación de la estructura metálica hasta en la magnitud de la escala atómica.

Los innumerables avances logrados durante los años recientes en los aspectos básicos de la ciencia de los metales están acompañados por el importante problema de convertirlos en productos de aplicación práctica. Sin embargo, hoy ya sabemos cómo diseñar las microestructuras de los metales y aleaciones a fin de desarrollar las propiedades más adecuadas a cada fin específico. Algunas de las nuevas microestructuras propuestas son muy diferentes de las tradicionales, lo que plantea el problema tecnológico de producir las en escala comercial.

Con respecto a los aspectos básicos, existen muchas áreas donde siguen sin resolverse problemas fundamentales, particularmente aquellos relacionados con la teoría de las aleaciones, con los metales líquidos y con las propiedades mecánicas más complejas, tales como la fatiga metálica.

El objetivo del presente curso de Metalurgia Física aplicada en Ingeniería es que los participantes obtengan los conocimientos básicos y conceptos de esta ciencia, para que puedan actualizar sus conocimientos en la materia leyendo y entendiendo publicaciones científicas sobre problemas de Metalurgia Física o

Mécanica, para que puedan utilizar los diagramas de equilibrio, diagramas TTT (curva de la "S") y otros diagramas, de manera conciente y científica. Esto les ayudará para elegir por ejemplo la aleación adecuada, el tratamiento térmico correspondiente y para poseer los criterios necesarios para mejorar el comportamiento del material y además encontrar la razón para la falla eventual de algún material: fractura frágil, deformación excesiva, corrosión excesiva, agrietamiento de soldadura, superficie rugosa, etc... y saber cómo modificar el proceso o el tratamiento para evitarla en el futuro.

Capítulo 1 : Estructura de los materiales

1.1. Estructura del átomo.

Todas las propiedades de los materiales están determinadas por la estructura del material considerado. La estructura, a su vez, depende directamente de los enlaces ó posibilidades de enlace que existen entre los átomos y moléculas que finalmente dependen de la estructura interna del átomo, sobre todo del número de electrones y de su configuración.

El átomo es una estructura muy compleja, compuesta en primer lugar de un núcleo y de un determinado número de electrones alrededor del núcleo. En lo siguiente — discutiremos las dos partes principales del átomo, o sea :

a.- el núcleo, que solamente tiene una importancia limitada en problemas de ingeniería, aparte de las propiedades físico-nucleares que se discutirán más en detalle en el capítulo sobre materiales para equipo de reactores físico-nucleares.

b.- los electrones que determinan totalmente el comportamiento de los átomos desde el punto de vista cristalino, térmico, mecánico, eléctrico, magnético, óptico, etc.

1.1.1. El núcleo del átomo

a.- Constituyentes del núcleo.

El núcleo de cada átomo se compone de un número N de neutrones y P de protones. Los neutrones y protones son partículas elementales, pero que, según la física nuclear, se componen a su vez de partículas más pequeñas.

El protón tiene una carga positiva $q_p = +1.6 \times 10^{-19}$ coulomb $= 4.8 \times 10^{-10}$ u es - (unidades electroestáticas), igual pero de signo contrario a la carga del electrón: -- $q_{e1} = -1.6 \times 10^{-19}$ coulomb. Esta carga se denomina también "carga elemental".

La masa del protón es de 1836 veces la masa del electrón ($m_{e1} = 9.107 \times 10^{-31}$ kg; $m_p = 1836 \times m_{e1} = 1.672 \times 10^{-27}$ kg). La segunda partícula del núcleo, el neutrón, es neutró, como su nombre ya lo indica y tiene una masa de 1839 veces la masa del electrón ($m_n = 1.675 \times 10^{-27}$ kg).

El peso atómico de un átomo nos indica el número total de neutrones + protones en el núcleo. Como un átomo es una estructura eléctricamente neutral, el número de electrones tiene que ser igual al número de protones, determinado por el llamado número - "número atómico".

Mencionamos que el comportamiento de un material depende principalmente del número de electrones, de modo que el número atómico $Z = P =$ número de electrones, determina al elemento.

El elemento más ligero es el hidrógeno con un núcleo atómico conteniendo un protón. Le sigue el helio (He) con 2 neutrones y 2 protones en el núcleo, el Li con 4 neutrones y 3 protones, etc. hasta los elementos transuránicos (ver la tabla periódica) que contienen más de 100 protones y más de 150 neutrones.

Como ya sabemos de lo anterior, la masa del electrón es sólo $\frac{1}{1839}$ de la masa del neutrón de modo que la masa total del átomo está representada principalmente por la masa de los neutrones y protones (é sea del núcleo).

... ##

Ejemplo : ${}_{26}^{56}\text{Fe}$ $26 = Z =$ número atómico
 $56 = P. A. =$ peso atómico $= N + P$

número de partículas en el núcleo	56	} 26 protones 30 neutrones
número de electrones	26	
maso relativa de los electrones	$\frac{26}{1837.5} \cong 0.025\%$	

b.- Isótopos.

Un elemento determinado tiene siempre el mismo número de protones y electrones, -- igual al número atómico. Sin embargo, existen variedades diferentes de un mismo -- elemento, debido al número de neutrones, llamadas isótopos. La palabra "isótopo" es de origen griega y significa "en el mismo lugar", ya que en la tabla periódica, los -- isótopos de un elemento se encuentran en el mismo lugar.

c.- Unidades atómicas de masa.

Para describir la masa de los átomos o partículas nucleares, se utilizan a menudo las -- unidades atómicas de masa (u.a.m.), definidas como sigue : al isótopo de carbono --- $C - 12$ con 6 neutrones y 6 protones se da la masa exacta de 12.0000 u.a.m. A veces se da el peso atómico de C como 12.0000 g/mol, sabiendo que una mol contiene -- exactamente el número de Avogadro N. A. de átomos, con $N.A. = 0.6023 \times 10^{24}$.

Entonces,

$$1 \text{ uam} = \frac{12.0000 \text{ g}}{12 \times 0.6023 \times 10^{24}} = 1.66 \times 10^{-24} \text{ g.}$$

El peso atómico natural de un elemento con varios isótopos depende de la fracción de -- cada isótopo y de su peso atómico correspondiente.

Ejemplo : el carbono natural contiene 98.89% atómico (6 o/a) de C^{12} y 1.11 o/a de --

... ##

C^{13} . Los pesos atómicos de los isótopos son 12.0000 y 13.0033 uam respectivamente.

¿Cuál es el peso atómico del carbono natural?

Respuesta : Utilicemos una base de 10,000 átomos, o sea $9889 C^{12} + 111 C^{13}$

$$\begin{array}{r} 9889 \times 12.0000 = 118,668 \text{ uama} \\ 111 \times 13.0033 = 1,443 \text{ uama} \\ \hline 120,111 \text{ uama} / \\ \hline 10,000 \\ \text{átomo} \end{array}$$

Peso atómico = 12.0111 uama.

Notemos aquí que el isótopo C^{13} se compone de siete neutrones y seis protones, pero que su masa es ligeramente superior a 13 uama. Esa diferencia es una consecuencia de la energía de unión nuclear y se discutirá más en detalle en el capítulo 14. Es importante darse cuenta de que **no** es posible calcular el peso atómico directamente con el número de neutrones y protones en el núcleo.

Los pesos atómicos tienen un efecto importante sobre la densidad de los sólidos y un efecto menos importante sobre la capacidad térmica. Por lo demás, los pesos atómicos no tienen mucha influencia sobre las propiedades ingenieriles.

Ejemplo : Argón tiene una densidad de 1.78 g/libro a la presión de 1 atm. y la temperatura de $0^\circ C$.

¿ Cuántos átomos hay por cm^3 ?

Respuesta : el peso atómico de argón es 39.95 g/mol.

$$\frac{1.78 \text{ g/l}}{10^3 \text{ cm}^3/\text{l}} \times \frac{0.602 \times 10^{24} \text{ átomos/mol}}{39.95 \text{ g/mol}} = 2.7 \times 10^{19} \frac{\text{átomos}}{\text{cm}^3}$$

... ##

1.1.2. La estructura electrónica del átomo.

Los electrones son partículas elementales de los átomos y tienen las propiedades si---

guientes :

$$\begin{array}{ll} \text{masa (en reposo) :} & m = 9.107 \times 10^{-31} \text{ kg} \\ \text{carga} & q = 1.602 \times 10^{-19} \text{ coulomb} \\ & = 4.8 \times 10^{-10} \text{ ves} \\ \text{momento magnético} & \mu_B = 9.27 \times 10^{-24} \text{ amp. m}^2 \\ \text{(Magnetón de Bohr)} & = 9.27 \times 10^{-21} \text{ erg/gauss} \end{array}$$

Nota : $1 \text{ ves}^2 = \text{erg. cm.}$

$$\mu_B = \frac{qh}{4\pi m} = \frac{(1.60 \times 10^{-19} \text{ coul})(6.62 \times 10^{-34} \text{ joule seg.})}{4\pi (9.11 \times 10^{-31} \text{ kg.})}$$

$$\text{joule} = \text{kg m}^2/\text{seg}^2$$

$$\text{coul} = \text{amp. seg.}$$

La masa exacta de los electrones no es importante para nuestro propósito, mientras que su carga (=carga elemental) sí puede darnos información valiosa sobre fenómenos como conducción eléctrica, polarización electrónica, etc.

Ejemplo : Si aplicamos un potencial de 1V en un alambre de cobre con una resistencia de 1 ohm, ¿cuál será el flujo de electrones por la sección del alambre?

Respuesta : Según la ley de Ohm :

$$U = I.R \quad \Rightarrow \quad I = U/R$$

$$= 1 \text{ V}/1 \text{ ohm} = 1 \text{ ampere}$$

$$1 \text{ ampere} = \frac{1 \text{ coulomb}}{1 \text{ seg}}$$

$$1 \text{ coulomb} \stackrel{\Delta}{=} n_{el} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ coulomb/electrón}$$

... ##

n_{el} = número de electrones

$$\Rightarrow n_{el/coulomb} = 6,25 \times 10^{18}$$

El flujo de electrones es de $6,25 \times 10^{18}$ electrones por segundo.

Además, las cargas de los iones siempre son múltiplos enteros de la carga elemental, -
ya que los iones se forman a partir de átomos quitándoles o añadiéndoles electrones.-
A su vez, esto determinará la fuerza del enlace iónico (ver más adelante) y unas propie-
dades relacionadas.

El momento magnético de los electrones (Magnetón de Bohr) será de interés en las con-
sideraciones del magnetismo de los materiales : cada electrón es una carga eléctrica en
rotación, desarrollando así un campo magnético de $9,27 \times 10^{-24}$ amp. m² - - - -

(μ_B = Magnetón de Bohr).

Es importante saber que los electrones asociados a un átomo no son estáticos, sino que
se encuentran en un movimiento continuo de forma ondulatoria, matemáticamente com-
parable a las ondas estacionarias con sus frecuencias características. La teoría de la me-
cánica ondulatoria es bastante compleja y no cabe dentro del programa del curso. Sin
embargo, unas conclusiones son importantes para nuestro propósito.

1. los electrones alrededor del núcleo sólo pueden tener valores específicos -
de energía (principio de exclusión de Pauli).
2. Sólo es posible indicar la probabilidad de encontrar el electrón en posicio-
nes cercanas al átomo o entre los átomos (principio de la incertidumbre, --
Heisenberg).

1.1.3. Los números cuánticos.

Los electrones que rodean un núcleo atómico no pueden tener la misma energía, de mo-

... ##

do que es posible dividir los electrones en grupos con niveles energéticos determina-
dos, llamados capas electrónicas o capas cuánticas con números $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ los
cuales son los primeros números cuánticos, o números cuánticos superiores*. La prime-
ra capa electrónica es la de la menor energía y corresponde a $n = 1$. A menudo, se -
habla de la capa K, la cual puede contener un número máximo de 2 electrones. La ca-
pa L corresponde a $n = 2$ y puede contener hasta 8 electrones; M corresponde a $n = 3$ y
puede contener 18 electrones; N corresponde a $n = 4$ y puede contener 32 electrones.
Como demostraremos más adelante, el número total de electrones en una capa con nú-
mero cuántico superior n está dada por $2n^2$.

Aunque el concepto de las capas cuánticas es bastante útil y se utilizará a menudo en
las secciones siguientes, este concepto es una sobresimplificación, ya que implica que
todos los electrones dentro de una capa cuántica sean equivalentes. Sin embargo, pa-
ra entender bien las propiedades de los materiales, hay que discutir más en detalle la -
configuración electrónica.

Además del primer número cuántico n , los electrones tienen otros números cuánticos que
son el secundario "l" y el número cuántico magnético "m". Sin explicación rigurosa, -
podemos describir la configuración electrónica a base del principio de exclusión de Pau-
li, que declara que en un átomo, no más de dos electrones pueden tener los mismos nú-
meros cuánticos o sea, no pueden tener niveles energéticos iguales. Aún esos dos elec-
trones no son idénticos, ya que presentan un sentido de rotación opuesto, llamado ----
"spin", provocando magnetones de Bohr opuestos ($+\mu_B$ o $-\mu_B$).

* también llamados "números cuánticos principales"

... ##

Como los electrones dentro de una capa cuántica principal poseen energías diferentes, es conveniente dividir las capas en subcapas, correspondientes a números cuánticos inferiores. Se describió con anterioridad que el número cuántico superior n puede tomarse como una medida de la manera en que la energía total está cuantizada y tomar valores $1, 2, 3, \dots$. El número cuántico secundario l describe la forma en que está cuantizado el momento angular del electrón y tiene un efecto pequeño sobre la energía; l puede presentar solamente los valores $0, 1, \dots, (n-1)$. Se indican generalmente los estados l por letras para evitar confusión con los valores de n :

- s se usa para $l = 0$
- p para $l = 1$
- d para $l = 2$
- f para $l = 3$

El número cuántico magnético m_l es una medida del ángulo entre el vector momento angular del electrón y un campo magnético aplicado; m_l toma solamente valores enteros desde $+l$ hasta $-l$, incluyendo cero.

Cada combinación diferente de n , l y m_l corresponde a un único estado cuántico llamado un orbital. De acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, cada orbital no puede contener más de dos electrones y esos dos deben tener espines opuestos, designados usualmente por un cuarto número cuántico m_s , cuyos valores son únicamente $+\frac{1}{2}$ ó $-\frac{1}{2}$. Para catalogar los elementos es suficiente designar los valores de n y l y el número de electrones en cada estado l .

La tabla siguiente indica los 4 números cuánticos de los electrones, su anotación y el

... ##

número de electrones permitidos en cada subnivel y capa.

Tabla 1.1. Números cuánticos de los electrones.

Número cuántico superior n	capa	Número cuántico secundario $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$	sub-nivel	Número cuántico magnético m_l	Número de orbitales n^2	Número de electrones $m_s = +\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$
$n=1$	K	$l=0$	1 s	0	1	2
$n=2$	L	$l=0$	2 s	0	1	2
		$l=1$	2 p	0 +1 -1	3	6
$n=3$	M	$l=0$	3 s	0	1	2
		$l=1$	3 p	0 +1 -1	3	6
		$l=2$	3 d	0 +1 -1 +2 -2	5	10
$n=4$	N	$l=0$	4 s	0	1	2
		$l=1$	4 p	0 +1 -1	3	6
		$l=2$	4 d	0 +1 -1 +2 -2	5	10
		$l=3$	4 f	0 +1 -1 +2 -2 +3 -3	7	14

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$$

... ##

1.1.4 Anotación electrónica.

La mejor verificación experimental de la teoría de los números cuánticos se obtiene en estudios espectrográficos: un quantum de energía se requiere para mover un electrón de un nivel energético al nivel superior siguiente. Al revés, un quantum de energía (un fotón) es emitido cuando un electrón cae a un nivel inferior. La energía E del fotón se calcula directamente de la longitud de onda o de la frecuencia $\nu = \frac{c}{\lambda}$ con C = velocidad de la luz, por la ecuación

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

con h = constante de Planck = 6.62×10^{-34} J. seg = 6.62×10^{-27} erg. seg y $c = 2.998 \times 10^{10}$ m/seg.

Las líneas espectrales más nítidas ocurren cuando los electrones caen al nivel de mínimo de energía dentro de una capa cuántica determinada. Por eso, se utiliza la letra "S" de ("sharp") para describir los electrones que se encuentran en el nivel energético inferior dentro de la capa.

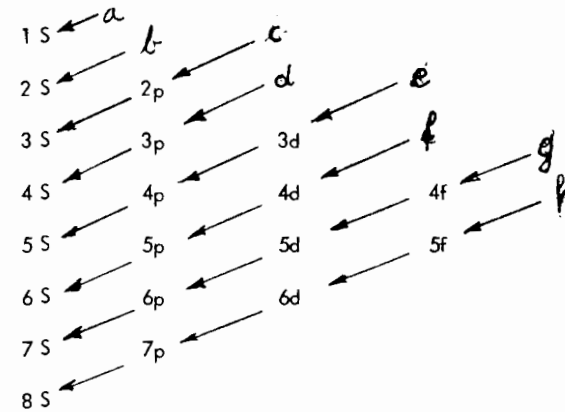
La notación $1s^2$ indica que dos electrones (con $m_s = +\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$) se encuentran en la posición de mínima energía de la primera capa cuántica (o sea la capa K). De modo similar, $2s^2$ indica que dos electrones se encuentran en la posición de mínima energía (o sea orbital o subnivel) de la segunda capa cuántica (L). El número máximo de electrones en el subnivel S es de dos (ver la tabla 1.1).

Cada capa sucesiva tiene sus subniveles diferentes indicados por "p", "d" y "f" de "principal", "difusa" y "fundamental". El número máximo de electrones en los subniveles es de 6 en p, 10 en d y 14 en f.

... ##

Para obtener la anotación explícita de la configuración electrónica, hay que considerar la secuencia energética de los niveles. Esa secuencia no corresponde a la seriación matemática, según la cual valdría p. ej. que el nivel 4S fuera superior al nivel 3d. En realidad, el nivel 4S es inferior al nivel 3d.

Para obtener la seriación energética de los subniveles electrónicos, se puede utilizar el esquema siguiente:



que nos indica la seriación energética como 1S - 2S - 2p - 3S - 3p - 4S - 3d - 4p - 5S - 4d - 5p - 6S - 4f - 5d - 6p - 7S - 5f - 6d - 7p - 8S

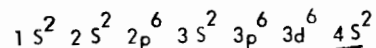
Ejemplos de utilización

1. El neón tiene su capa L (segunda capa cuántica) llena y su notación es $1s^2 2s^2 2p^6$, lo que significa que hay 2 electrones en la primera capa y ocho en la segunda, la última conteniendo 2 electrones en su subnivel s y seis electrones en su subnivel p.

2. El Fe tiene el número atómico 26, de modo que contiene 26 electrones. Su configuración es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

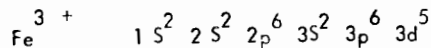
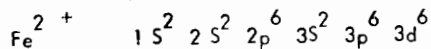
... ##

ración electrónica es

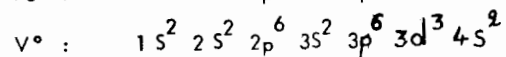
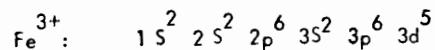


Cuando se forman cationes, (iones positivos) siempre se quitan primero los electrones

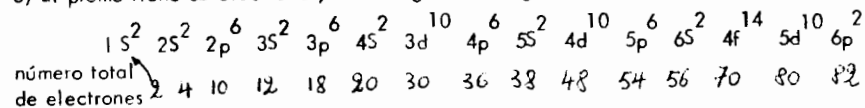
exteriores, de modo que obtenemos para



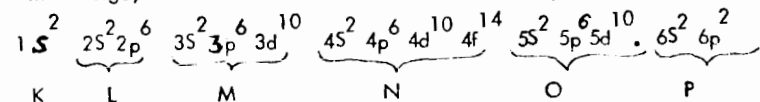
Consideremos ahora la configuración electrónica de un átomo de vanadio V y un ion trivalente de hierro Fe^{3+} . Cada uno tiene 23 electrones, pero las configuraciones son diferentes:



3) El plomo tiene 82 electrones, su configuración según la seriación energética es de :



Sin embargo, es más usual dar la distribución en las capas diferentes, de la forma :



Vemos entonces que el plomo tiene 4 electrones en su capa exterior. Esto explica su comportamiento químico con valencia $4+$ y su posición en la tabla periódica en la misma columna como los elementos C, Si, Ge, Sn, todos de valencia $4+$.

1.1.5. Electrones 3 d

Los electrones 3d de los elementos de transición (Sc hasta Zn) son importantes debido a -

... ##

su influencia sobre el comportamiento magnético. Según la regla de HUND, los electrones sobre los cinco subniveles 3 d tienden a alinear sus rotaciones (spins) magnéticos, como se muestra en la tabla siguiente:

	3 d					4 s
K						↑
Ca						↑↓
Sc	↑					↑↓
Ti	↑	↑				↑↓
V	↑	↑	↑			↑↓
Cr	↑	↑	↑	↑	↑	↑ ←
Mn	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓
Fe	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓
Co	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓
Ni	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓
Cu	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑ ←
Zn	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Como el comportamiento magnético de un átomo suelto resulta de las rotaciones electrónicas no compensadas, la tabla anterior permite estimar el momento magnético de los átomos.

NOTA : Sólo los electrones de los orbitales 3 d contribuyen al magnetismo, y no los electrones del nivel 4 s.

Ejemplo : el átomo de titanio produce un magnetismo de $(2\uparrow - 0\downarrow) \mu_B$ (magnetones de Bohr), o sea $2 \times 9.27 \times 10^{-24}$ amp. m²/átomo.

... ##

El átomo de cobalto produce un magnetismo de $(5\uparrow - 2\downarrow) \mu_B = 3 \times 9.27 \times 10^{-24} = 2.78 \times 10^{-23} \text{ amp. m}^2/\text{átomo.}$

1.1.6 Configuración de los gases nobles.

Los gases nobles (inertes o químicamente inactivos) como He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn prácticamente nunca reaccionan entre sí ni con otros elementos. Además, sus puntos de fusión son muy bajos (-272.2°C para He y -189.4° C para Ar), lo que significa que esos elementos son muy estables y que casi no atraen a otros átomos.

La característica común de los gases nobles es que todos tienen una capa exterior conteniendo 8 electrones, con excepción del He que sólo tiene 2 electrones :

He	1 S ²
Ne	1 S ² 2S ² 2p ⁶
Ar 3S ² 3p ⁶
Kr 4S ² 4p ⁶
Xe 5S ² 5p ⁶
Rn 6S ² 6p ⁶

Esto nos demuestra que la configuración electrónica más estable corresponde a aquella de los gases nobles, o sea a una capa exterior con 8 electrones.

1.2 ATRACCIONES INTERATOMICAS.

Las propiedades físicas y químicas de los metales y de los sólidos en general dependen fundamentalmente de las estructuras electrónicas y atómicas. Por tanto, en este capítulo lo revisaremos algunas características del enlace químico y de su fuerza y energía.

Las clasificaciones químicas del enlace interatómico proporcionan una guía para el estudio de las propiedades generales del sólido. Los principales tipos de enlace son : iónico, covalente, metálico y Van der Waals. Aunque, a menudo, resulta conveniente pensar que esto es una simplificación y que los enlaces poseen ordinariamente un carácter intermedio.

Si el átomo del par interaccionante es muy electropositivo y el otro muy electronegativo, o, mejor dicho de gran afinidad electrónica, de forma que el primer átomo pierde un electrón de valencia frente al segundo, la fuerza atractiva es debido a la atracción electrostática (coulombica) de dos iones cargados con signos opuestos, apareciendo un enlace iónico. Como resultado de esta transferencia de electrones de valencia, cada ión en un cristal iónico tiende a rodearse de iones de carga opuesta por los que experimenta una atracción de tipo coulombica, mientras que los iones con carga del mismo signo, para los que las fuerzas de Coulomb son repulsivos, ocupan posiciones más distantes.

1.2.1. Enlace iónico

Si el átomo del par interaccionante es muy electropositivo y el otro muy electronegativo, o, mejor dicho de gran afinidad electrónica, de forma que el primer átomo pierde un electrón de valencia frente al segundo, la fuerza atractiva es debido a la atracción electrostática (coulombica) de dos iones cargados con signos opuestos, apareciendo un enlace iónico. Como resultado de esta transferencia de electrones de valencia, cada ión en un cristal iónico tiende a rodearse de iones de carga opuesta por los que experimenta una atracción de tipo coulombica, mientras que los iones con carga del mismo signo, para los que las fuerzas de Coulomb son repulsivos, ocupan posiciones más distantes.

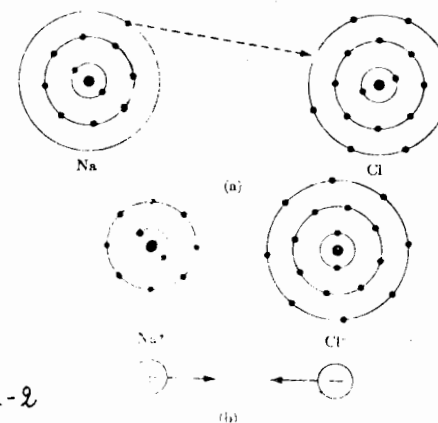
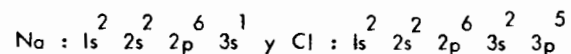


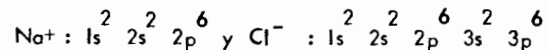
Fig. 1-2

Ionización. La transferencia de electrones en el NaCl produce capas externas estables. Los iones positivo y negativo resultantes se atraen por fuerzas de Coulomb para formar uniones iónicas

Un ejemplo familiar es el cloruro sódico mostrado en la figura 1-1. En el cristal iónico, las combinaciones de los iones cargados con signos opuestos no se pueden identificar en general como moléculas individuales, debido a la alterancia regular en las posiciones de la red de varias clases de iones presentes. La ionización de los constituyentes de un cristal iónico conduce frecuentemente a una configuración electrónica de capas completas (closed-shell). En el cloruro sódico, por ejemplo, las configuraciones de los átomos neutros,



se transforman en las configuraciones de los iones



que son las mismas que las de los átomos nobles neón y argón, respectivamente (fig. 1.2).

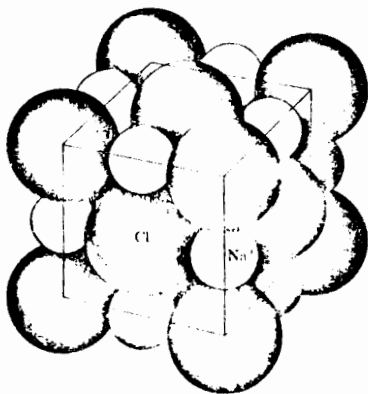


Fig. 1.1. Estructura cristalina. Las caras cúbicas de sal de cocina, son las caras de los cristales de la estructura del NaCl. El MgO tiene la misma estructura

Dado que las capas electrónicas están completas, los iones tienen una distribución de carga aproximadamente esférica.

Los cristales iónicos poseen energías de enlace altas, debido a las intensas fuerzas intermoleculares entre los iones, y es corriente que estos materiales posean gran resistencia y puntos de fusión altos.

1.2.2. Enlace Covalente.

El enlace covalente entre dos átomos. La compartición se origina como consecuencia del traslape de los orbitales enlazantes, produciendo la disminución de la energía del sistema.

Este tipo de enlace, que se encuentra a menudo en moléculas orgánicas, describe bien los enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno en moléculas tales como el etano, C_2H_6 . Los enlaces simples se forman por la compartición de dos electrones (o menudo de cada átomo), mientras que el doble y el triple enlace implican la compartición de cuatro y seis electrones respectivamente. Los enlaces covalentes son marcadamente direccionales, como se visualiza en el enlace tetraédrico del carbono de las moléculas orgánicas, y en sólidos tales como el diamante y el silicio (fig. 1.3, 1.4 y 1.5).

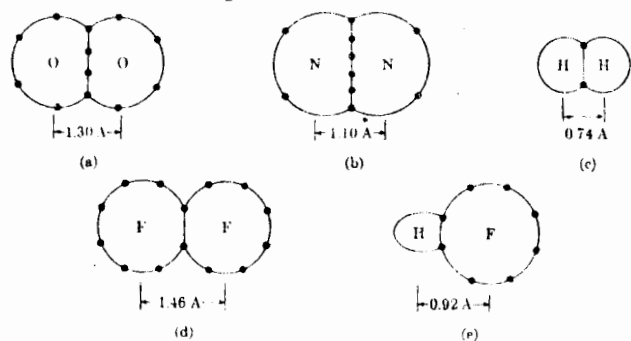


Fig. 1.3 Moléculas diatómicas. Se muestra el arreglo esquemático de los electrones: (a) O_2 , (b) N_2 , (c) H_2 , (d) F_2 , (e) HF . Nótese que (1) se produce una liga más cercana mientras más electrones intervengan y (2) el HF es desvalanceado

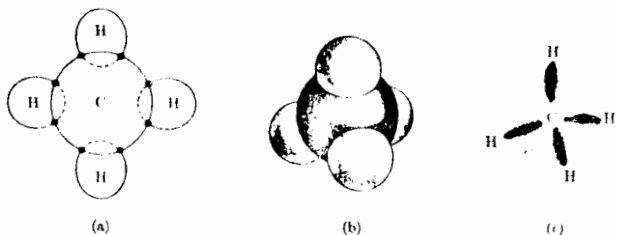


Fig. 1.4 Modelos del metano, CH_4 . (a) Representación bidimensional. (b) Modelo de esferas tridimensionales. (c) Ligas de electrones covalentes

G-

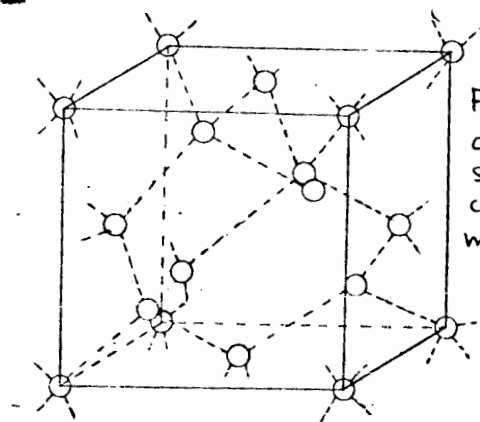


Fig. 1.5 Representación en dos dimensiones de los enlaces covalentes del diamante

En un enlace covalente, los electrones compartidos se emplean en llenar las capas de valencia exteriores de cada átomo. En el diamante, por ejemplo, cada carbono está rodeado tetraédricamente por los cuatro vecinos más próximos, con los que está unido.

Los cuatro electrones de valencia de cada átomo de carbono (configuraciones $2s^2 2p^2$) están compartidos con los de los cuatro carbonos vecinos más próximos, los cuales contribuyen con un electrón por cada enlace; de hecho, esta compartición completa las capas de valencia de cada átomo, apareciendo un total de ocho electrones en el enlace. Los cuatro enlaces son de igual intensidad, debido a la combinación de los orbitales $2s$ y $2p$ ("hibridación sp^3 "). Los spins de los electrones apareados en un enlace tienen direcciones opuestas, uno con spin "hacia arriba" y el otro con spin "hacia abajo".

El enlace covalente es, en sí mismo, muy fuerte, como lo testimonio la dureza y el alto punto de fusión del diamante, por ejemplo. Los enlaces intramoleculares en las moléculas orgánicas simples son también fuertes. Las bajas temperaturas de fusión y la débil consistencia mecánica de tales materiales son el resultado de fuerzas intermoleculares débiles, que no son covalentes.

Además de los enlaces, puramente iónicos y covalentes existen enlaces de carácter intermedio. La escala de electronegatividad de Pauling proporciona una medida semiempírica del grado en que un enlace es iónico o covalente, dependiendo de las electronegatividades de los átomos, o en otras palabras, de la relativa facilidad para atraer un electrón adicional.

1.2.3 Enlace metálico.

Aparte de los enlaces iónicos y covalentes, existe un tercer tipo de fuerza interatómica primaria capaz de mantener juntos a los átomos y de primer interés en ingeniería: el enlace metálico. El modelo para un enlace metálico no es tan simple de construir como para los casos iónico y covalente. Sin embargo, para el objeto es suficiente un concepto simplificado. Si dentro de un átomo hay solamente unos pocos electrones de valencia (capa externa), estos electrones podrán eliminarse con facilidad, mientras el resto de los electrones se adhieren firmemente al núcleo. Esto, en efecto, forma una estructura de iones positivos y electrones "libres" (fig. 1.6). Los núcleos de iones positivos constan del núcleo y de los electrones restantes.

... ##

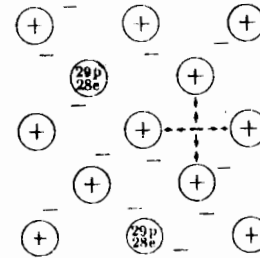


Fig. 1.6 Ligas metálicas. Representación esquemática de electrones libres ("nube" electrónica) en una estructura de "núcleos" positivos. Las ligas metálicas pueden considerarse como una atracción entre los "núcleos" positivos y los electrones libres negativos (por ejemplo, cobre)

Debido a que los electrones de valencia tienen libertad para moverse dentro de la estructura metálica, forman la comúnmente llamada "nube" o "gas" electrónico. Tal como lo indica la fig. 1.6, los iones positivos y los electrones negativos proporcionan las fuerzas de atracción mediante las cuales el enlace mantiene los átomos metálicos unidos.

Aún cuando la descripción está grandemente simplificada, da una explicación bastante útil para entender muchas de las propiedades de los metales. Por ejemplo, las propiedades mecánicas de un metal, están determinadas por el acomodamiento cristalino (se discutirá más adelante) de átomos en el metal sólido. Los electrones libres dan al metal su característica típica de alta conductividad, ya que son éstos los que tienen libertad para moverse en un campo eléctrico. La alta conductividad térmica de los metales está asociada también con la movilidad de los electrones de valencia, los cuales pueden transferir energía térmica de un alto a un bajo nivel de temperatura. Un cuarto efecto de los enlaces metálicos es que los electrones libres en el metal absorben poca energía, de tal

... ##

modo, que todos los metales son opacos a la luz transmitida.

1.2.4. Enlaces primarios intermedios.

Clasificamos en los párrafos anteriores los tipos de enlaces primarios en 3 clases: enlace iónico, enlace covalente y enlace metálico. Sin embargo, pocas veces existen enlaces "puros", o sea de una sola clase. El silicio, por ejemplo, tiene electrones en covalencia, como el carbono en la estructura de diamante (fig. 1-5). Sin embargo, algunos electrones del silicio pueden moverse de su posición covalente entre dos átomos vecinos para entrar en conducción limitada (el Si es semiconductor). Esto ocurre aún más fácilmente en el germanio Ge o estaño Sn, lo que es la base de la semiconducción y proporciona un comportamiento parcialmente metálico a los elementos mencionados.

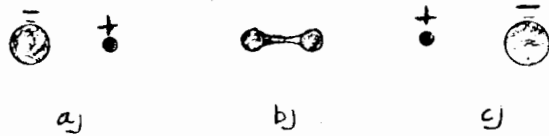


Fig. 1.7 Alternativas de ligas para el hidrógeno. Las áreas sombreadas muestran la probabilidad de distribución de los dos electrones en cada uno de los tres arreglos. (a) y (c) son esencialmente equivalentes e iónicos; (b) es covalente. La forma más usual es la covalente que es la del gas hidrógeno. Sin embargo, (a) y (c) tienen existencia breve

Un segundo ejemplo de combinación de enlaces puede ser deducido de la representación esquemática del hidrógeno en la figura 1.7. Durante breves intervalos de tiempo (10^{-17} seg.), los dos electrones se encuentran cerca del mismo núcleo. En estos momentos, la molécula es iónica, o sea que existen los iones H^+ y H^- con atracción mutua. Sin embargo, como esta condición extrema sólo existe durante una fracción de tiempo muy reducida, generalmente se habla de una molécula de H_2 covalente. El HCl tiene más tendencia hacia el enlace iónico y menos hacia el enlace covalente que H_2 (figura 1.8).

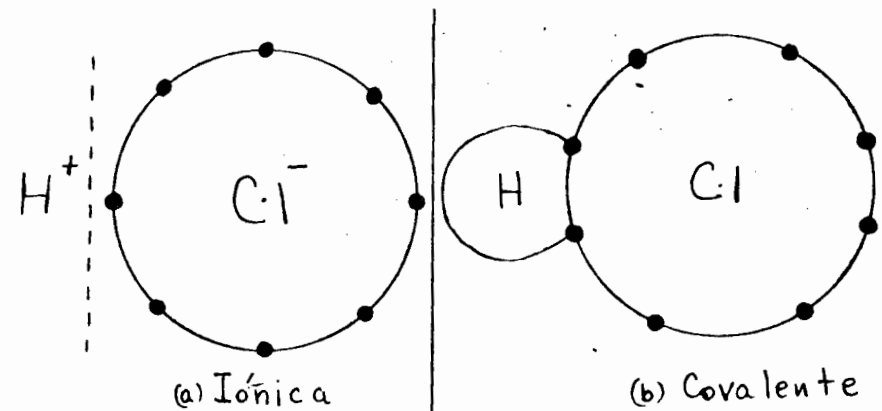


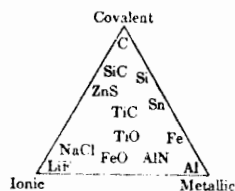
Fig. 1.8 Dos alternativas de estructura del HCl (simplificadas). La resultante depende del vecindario. Por ejemplo, (a) predominará en una solución líquida y (b) en un gas

La elección entre esos dos estados-iónico y covalente- depende a menudo del medio ambiente. Por ejemplo, la configuración "a" de la figura 1.8 corresponde a una solución acuosa, mientras que "b" corresponde más al gas.

Combinaciones del enlace iónico y metálico se encuentran en una serie de compuestos. Por ejemplo, el TiO es lo suficiente metálico para ser opaco y conductor eléctrico, pero también aparece en reacciones químicas como $Ti^{2+} O^{2-}$. Estos enlaces intermedios se representan esquemáticamente en la figura 1.9

Fig. 1.9

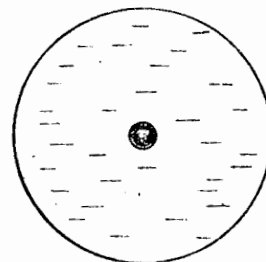
Bonding mixtures. Most materials possess a combination of bonds.



1.2.5

Enlace secundario Van Der Waals.

Las fuerzas responsables para los enlaces secundarios, más débiles, provienen de dipolos internos, los cuales pueden ser producidos por efectos de dispersión, o sea de irregularidades estadísticas de la distribución electrónica en átomos o moléculas, también pueden ser dipolos permanentes producidos por la forma asimétrica de la molécula. En el primer caso (fig. 1.10), las fuerzas son muy débiles y sólo aparecen como fuerzas de atracción



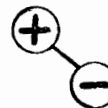
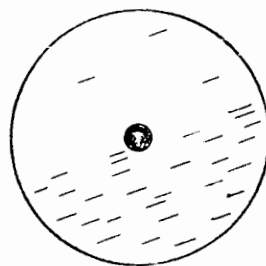
a) distribución electrónica uniforme

Fig. 1.10.a Polarización electrónica. (Efectos de dispersión). Se establece un dipolo momentáneo en un átomo con fuerzas débiles de atracción hacia los átomos adyacentes. (a) Distribución electrónica uniforme.



coinciden los centros de carga positiva y negativa

responsable para la condensación a muy baja temperatura de los gases nobles (He, Ne, Ar, etc.....) o de moléculas simétricas como CH_4 , H_2 , CO_2 y N_2 . Aunque escondido por otros enlaces más fuertes, el efecto de dipolos de dispersión existe en todos los materiales. Los dipolos permanentes se observan en las moléculas asimétricas, en las cuales los centros de carga positiva no coinciden (fig. 1.11.).



b) los centros de carga positiva y negativa no coinciden \Rightarrow dipolo momentáneo

Fig. 1.10 b

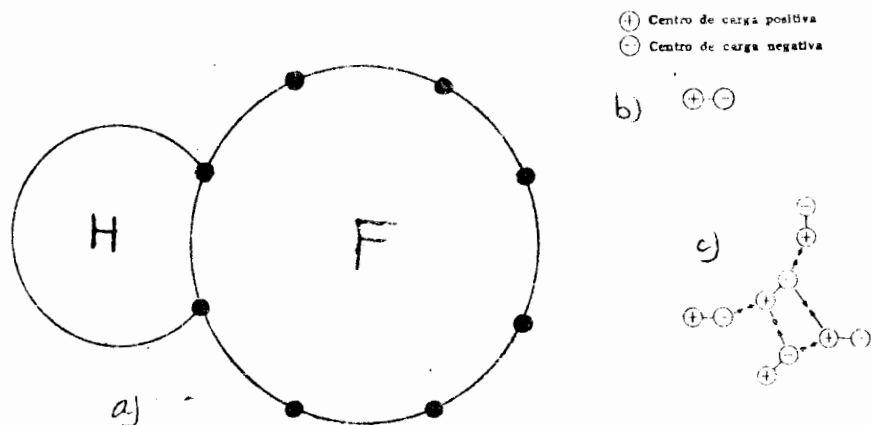


Fig. 1.11 (a) El desbalance eléctrico, llamado polarización, ocurre en moléculas asimétricas tales como el HF. (b) Este desbalance produce un dipolo eléctrico con un extremo (+) y otro (-). (c) Los dipolos resultantes dan el mecanismo para las fuerzas secundarias de atracción entre moléculas. El extremo positivo de un dipolo es atraído por el negativo de otro.

La consecuencia es que el lado positivo de un dipolo atraerá al lado negativo de la molécula siguiente, produciendo atracciones intermoleculares.

Es posible comparar cualitativamente las energías de enlace de los dipolos atómicos y -- moleculares por medio de los puntos de ebullición dados en la tabla siguiente :

Puntos de Fusión y Ebullición

Producto	Punto de fusión [°C]	Punto de Ebullición [°C]
Gases nobles		
He	-272.2*	-268.9
Ne	-248.7	-245.9
Ar	-189.2	-185.7
Kr	-157	-152.9

Moléculas simétricas :

H ₂	-259	-252
N ₂	-209	-195
O ₂	-218	-183
Cl ₂	-102	-34
CH ₄	-183	-161
CF ₄	-185	-128
CCl ₄	23	+ 26
<hr/>		
Moléculas asimétricas :		
HF	- 83	+ 20
HCl	-115	- 85
H ₂ O	0	+100
CH ₃ Cl	-160	- 14
CH ₃ OH	- 98	+ 65
C ₃ H ₇ OH	- 90	+117

*Punto de fusión del H₂ a 26 atms. de presión. A la presión de 1 atm., el He se queda en estado líquido hasta el cero absoluto (-273.16° C).

Las energías de enlace van de pequeñas fracciones de k cal/mol para los gases nobles - hasta unos 10 k cal/mol para el puente de hidrógeno, el cual aparece claramente en HF y H₂O.

El puente de hidrógeno merece una mención especial. Dentro de la molécula, es posible imaginarse el átomo de hidrógeno como un protón al extremo de un enlace covalente --

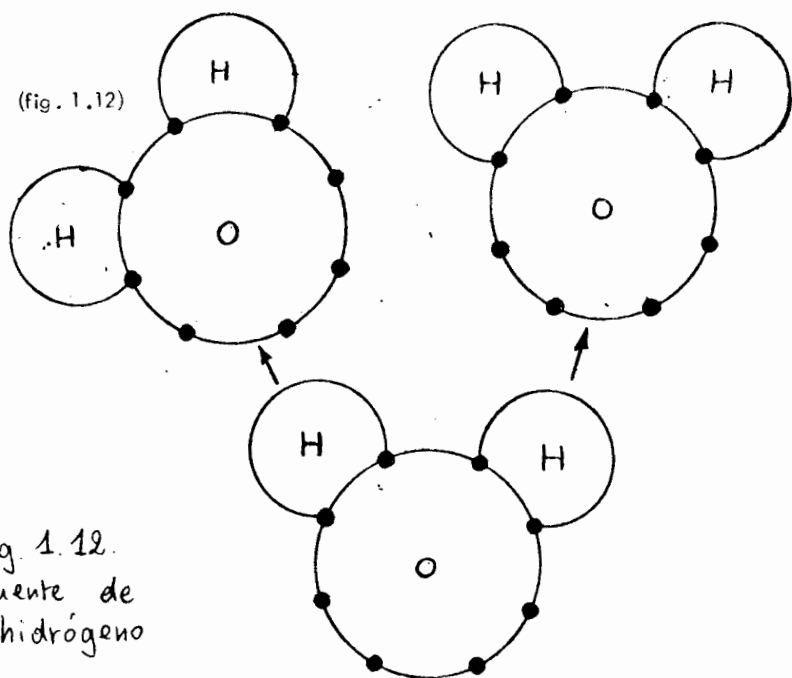


Fig. 1.12.
Puente de hidrógeno

Al contrario de los demás átomos ligados por enlace covalente, la carga positiva del protón no está cubierta por los electrones en orbital. Por eso, puede existir una atracción bastante fuerte hacia los electrones de átomos de otras moléculas. Esa atracción es responsable para los puntos de fusión de HF y agua, los cuales son superiores a los puntos de fusión de moléculas con un peso comparable. Además explica el alto valor del calor específico del agua y es un factor en la absorción superficial posible por muchas moléculas orgánicas.

1.2.6 Atracciones interatómicas.

El enlace químico puede describirse en función de las fuerzas entre los átomos (o entre los iones). Cuando dos átomos están infinitamente alejados las fuerzas entre ellos son cero, y la energía potencial es, por tanto, también cero. Cuando se aproximan aparecen -

... ##

fuerzas atractivas y repulsivas, y éstas pueden hacer la energía potencial de la interacción positiva o negativa, dependiendo de la distancia de separación. Las fuerzas de largo alcance son atractivas y son un resultado de las interacciones electrostáticas entre los átomos. A distancias más cortas, las fuerzas repulsivas entre cargas análogas - comienzan a dominar, y la energía conjunta de la interacción se vuelve positiva (dado que debe consumirse trabajo para acercar los átomos). La energía potencial en forma general total está dado aproximadamente por la suma de dos términos :

$$V = - \frac{\alpha}{r^n} + \frac{\beta}{r^m} \quad (1.1)$$

donde r es la distancia de separación, α y β son constantes que representan las fuerzas de atracción y repulsión, y m y n son números enteros pequeños, características de un sistema dado.

La distancia interatómica que corresponde al mínimo de energía potencial es la distancia de separación de equilibrio a la temperatura cero Kelvin (= 0 K), ya que la fuerza exacta (que es la derivada de la energía potencial) es cero en este punto, igualándose las fuerzas atractivas y repulsivas.

En el caso concreto del enlace iónico, las fuerzas coulombicas atraen a dos iones de carga igual. El cambio de energía, E_c , cuando se acercan dos iones se expresa por la ecuación :

$$E_c = \frac{(Z_1q)(Z_2q)}{a} \quad (1.2)$$

... ##

en donde a es la distancia entre los iones, q la carga del electrón (en la ecuación $q = 4.8 \times 10^{-10}$ u.e.s) y Z_1 y Z_2 las cargas de los dos iones, que pueden ser positivos o negativos. De la ecuación (1-2) sigue que la energía E_c aumenta ($E_c > 0$) cuando se acercan dos iones de carga igual y que disminuye ($E_c < 0$) cuando se acercan dos iones de carga opuesta.

Sabemos de los experimentos que la distancia entre los iones en sólidos iónicos raramente es inferior a 2 \AA , aunque la ecuación (1-2) nos indica que se liberará más energía al reducir la distancia a . Como sabemos que el núcleo del átomo tiene un diámetro de unos 10^{-13} cm., o sea 10^{-5} \AA y que los electrones no ocupan espacio, no falta el espacio disponible para que se acerquen más los iones.

Desde luego, el fenómeno se explica fácilmente con las fuerzas de repulsión, debido indirectamente al principio de exclusión de Pauli, ya que nunca es posible tener más de dos electrones (con spins opuestos) sobre el mismo orbital, lo que ocurriría si la distancia interatómica se redujera más.

La energía de repulsión E_R es inversamente proporcional a una alta potencia ($6 < n < 12$) de la distancia interatómica y sólo vuelve importante cuando se acercan mucho los iones:

$$E_R = b/a^n$$

Entonces, el cambio total de energía cuando un par de iones monovalentes de carga opuesta se acercan es

$$E = E_c + E_R = -\frac{q^2}{a} + \frac{b}{a^n}$$

... ##

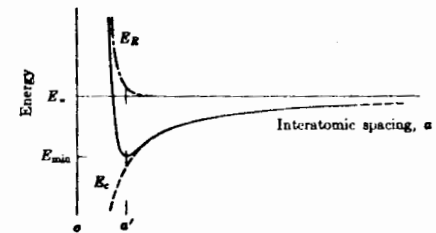
o en forma más general.

$$E = \frac{Z_1 Z_2 q^2}{a} + \frac{b}{a^n} \quad (1-3)$$

En las ecuaciones anteriores, el factor "b" es una constante que se determina experimentalmente. La 1.13 representa las curvas de E_R y E_c en función de la distancia -

Fig. 1.13.

Potential energy trough. The solid line gives the sum of the energies: E_c due to the net coulombic forces (attraction) and E_R due to electronic overlap (repulsion). The equilibrium spacing is oa' .



interatómica "a", así como la curva de la energía total $E = E_c + E_R$. Esta última curva presenta un mínimo que corresponde a la distancia interatómica la más estable, a' , y es claro que se requiere un incremento de energía para aumentar o reducir esta distancia. El valor de energía de la figura 1.13 se utilizará más adelante para explicar la compresibilidad del material, su expansión térmica y otros factores físicos. Es interesante anotar aquí el valor de $E_\infty - E_{min}$ corresponde a la energía (calor) de sublimación del material considerado, ya que representa la energía necesaria para separar completamente los

... ##

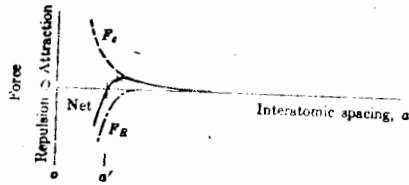
iones.

Fuerzas interatómicas :

Como $F = \frac{dE}{da}$, las fuerzas interatómicas que corresponden a las energías de la ecuación (1.3) son :

$$F = \frac{Z_1 Z_2 q^2}{a^2} - \frac{nb}{a^n + 1} = F_c + F_r \quad (1-4)$$

Fig. 1.14
Interatomic forces. At the equilibrium spacing, a_0 , the coulombic attractive forces, F_c , equal the electronic repulsive forces, F_r .



La figura 1.14 representa las fuerzas interatómicas en función de la distancia a . La fuerza total es naturalmente cero para $a = a_0$ (y otra vez para $a = \infty$), condición de equilibrio entre las fuerzas de atracción y repulsión. La pendiente dF/da , de la curva de fuerza total está relacionada con el módulo de elasticidad E , ya que representa la razón esfuerzo/deformación, como veremos más adelante.

... ##

Energía del enlace covalente.

La tabla siguiente da la energía de unos enlaces de tipo covalente y su longitud de enlace. Hay que observar :

- Enlaces múltiples tienen enlaces más cortos.
- Enlaces dobles son más fuertes que enlaces simples (pero no dos veces más fuertes).

Tabla : Energía de enlaces covalentes en moléculas.

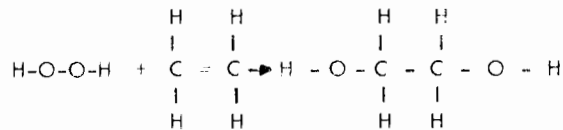
Enlace	Energía de enlace [k cal/mol]	Longitud de enlace [Å]
C-C	88	1.5
C=C	162	1.3
C≡C	213	1.2
C-H	104	1.1
C-N	73	1.5
C-O	86	1.4
C=O	128	1.2
C-F	108	1.4
C-Cl	81	1.8
O-H	119	1.0
O-O	52	1.5
O-Si	90	1.8
N-H	103	1.0

... ##

N-O	60	1.2
H-H	104	0.74

Ejemplo de cálculo.

El peróxido de hidrógeno, H_2O_2 y el etileno, C_2H_4 , pueden reaccionar para formar etil-glicol $C_2H_4(OH)_2$, según:



Para reaccionar, primero hay que romper un enlace O-O del peróxido y un enlace C-C del etileno por molécula de etilglicol a formar. Sin embargo, en la reacción se libera la energía de los dos nuevos enlaces O-C y del nuevo/enlace C-C.

Base del cálculo : 1 mol = 6.02×10^{23} moléculas de cada producto.

Sigue en la tabla :

$$\Delta E = + (52 + 162) - 2(86) + 88 = - 46 \text{ kcal.}$$

La energía del sistema baja si ocurre la reacción. Sin embargo, es necesario tener una energía de activación para poder arrancar la reacción.

1.2.7. Distancias de equilibrio, radios iónicos y atómicos.

La distancia de equilibrio entre los centros de dos átomos vecinos puede considerarse como la suma de sus radios (fig. 1.15).

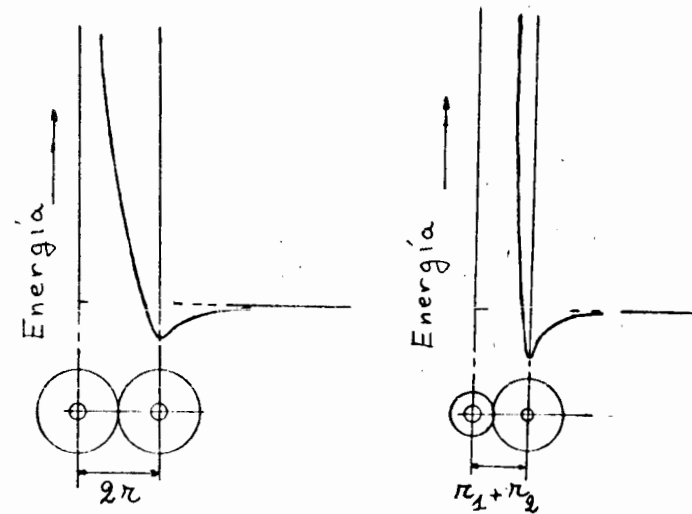


Fig. 1.15 Longitudes de "enlace". La distancia de mínima energía entre dos átomos adyacentes se llama longitud de enlace. Es igual a la suma de los dos radios. (a) En un metal puro, todos los átomos tienen el mismo radio. (b) En un sólido iónico, los radios son diferentes

En el hierro metálico, por ejemplo, la distancia media entre los centros de los átomos es 2.482 \AA (unidades Angstrom : $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}$; unidad del sistema internacional : $1 \text{ nm} = \text{nanómetro} = 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ \AA}$) a temperatura ambiente. Como los átomos son los mismos, el radio del átomo de hierro será en esas condiciones $1.241 \text{ \AA} = 0.1241 \text{ nm}$.

No es tan fácil como parece hablar del tamaño de un átomo : varios factores pueden -- afectar la distancia de equilibrio. El primero es la temperatura. Cualquier aumento de energía arriba del punto mínimo de la curva E - a de la fig. 1.13 aumentará la distancia media, como se explicará en detalle en el capítulo 2. Este aumento entre el espacio medio entre los átomos está relacionado con la forma asimétrica de la curva E-a.

La valencia iónica también tiene un efecto muy importante sobre el espacio interatómico. En tablas como por ejemplo en Van Vlack "Materials Science for Engineers", se da el radio atómico de Fe (neutro) con 1,24 Å, del ión ferroso Fe^{2+} con 0,83 Å y del Fe^{3+} con 0,67 Å. Los radios iónicos son menores que el radio atómico del hierro metálico, ya que en Fe^{2+} los 2 electrones de la capa N se han eliminado (fig. 1.16) de modo que los restantes 24 electrones son atraídos más cerca del núcleo, que aún mantiene su carga positiva de 26. La reducción es aún mayor para el ión férrico Fe^{3+} , quitándole otro electrón.

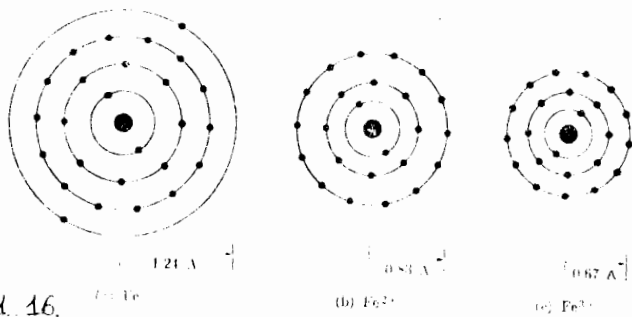


Fig. 1.16. Tamaños de átomos y de iones. (a) Tanto los átomos como los iones del hierro tienen el mismo número de protones (26). (b) Si se eliminan dos electrones, los 24 electrones restantes y iones negativos adyacentes se acercan más al núcleo de 26 protones. (c) Un ión férrico tiene sus 23 electrones aún más cerca del núcleo

Por otra parte, un ión negativo es mayor que su átomo correspondiente, ya que hay más electrones alrededor del núcleo que protones en éste y los electrones adicionales (apareados) no son atraídos tanto hacia el núcleo como los electrones originales.

... ##

Un tercer factor que afecta el tamaño del átomo o ión, es el número de átomos adyacentes (número de coordinación, ver 1.2.8). Un átomo de hierro tiene un radio de 1,241 Å cuando esté en contacto con 8 átomos adyacentes de hierro, lo que es el acomodamiento normal a temperatura ambiente. Si los átomos se reacomodan para colocar un átomo de hierro en contacto con otros 12, el radio de cada átomo aumentaría hasta 1,269 Å. Con más átomos adyacentes, hay más fuerza de repulsión y consecuentemente, las distancias interatómicas aumentan.

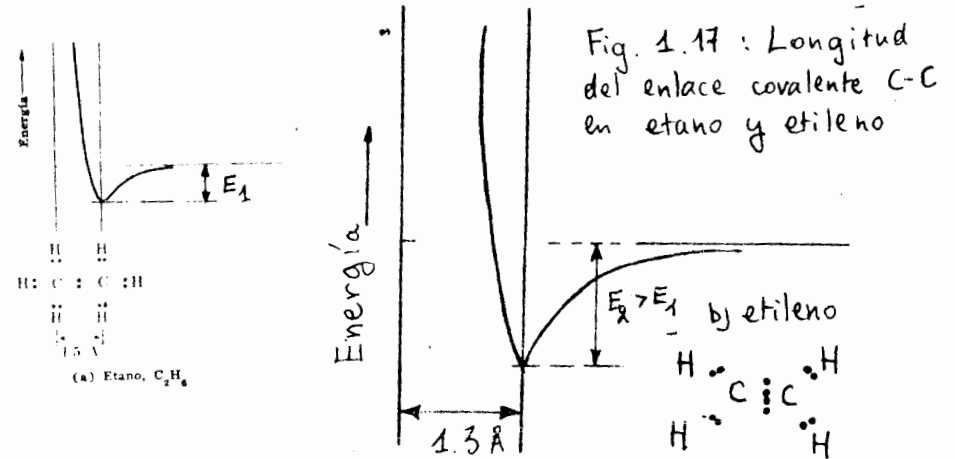


Fig. 1.17: Longitud del enlace covalente C-C en etano y etileno

La distancia interatómica entre los átomos de carbono se reduce mientras más átomos se comporten covalentemente. Además, se necesita mayor energía para su separación

Finalmente, consideremos el efecto de los enlaces covalentes. La fig. 1.17 compara las distancias interatómicas entre los átomos de carbono en el etano y en el etileno. En la última molécula 4 electrones están compartidos por los dos átomos de carbono, pero en la molécula del etano, sólo se comparten dos electrones. Las distancias de centro a centro de los dos átomos de carbono en el etano y en el etileno. En la última molécula 4 --

... ##

electrones están compartidos por los dos átomos de carbono, pero en la molécula del etano, sólo se comparten dos electrones. Las distancias de centro a centro de los dos átomos de carbono se reducen conforme sus estructuras están más fuertemente ligadas. La tabla de la pag. 1-33 indica la longitud de enlace de unas ligas covalentes, del -- cual podemos deducir los radios atómicos del carbono en enlace simple $C-C : 0,75 \text{ \AA}$, en enlace doble $C=C : 0,65 \text{ \AA}$ y en enlace triple $C \equiv C : 0,6 \text{ \AA}$.

1.2.8. Direccionalidad del enlace - Número de Coordinación.

Las fuerzas coulombicas, base del enlace iónico, no son específicas. Esto significa, -- que un ión positivo (o negativo) producirá su atracción sobre todos los iones de carga opuesta que se encuentren en su vecindad según la ley de atracción (1 - 2). Podemos representarnos los iones como esferas cargadas que ejercen su atracción o repulsión en cualquier dirección.

La consecuencia de ésto es que los iones tienden a disminuir su distancia recíproca, o sea que tienden a aumentar su coordinación con los iones vecinos : un gran ión positivo puede tener más vecinos negativos que un ión positivo pequeño (por razones geométricas). Un ejemplo ilustrativo nos dan los cloruros : un ión de cesio Cs^+ con radio iónico de $1,6 \text{ \AA}$ puede tocar simultáneamente ocho iones vecinos de cloro Cl^- , sin permitir contacto entre los últimos (lo que provocaría repulsión y aumento de energía), -- mientras que el ión de sodio, Na^+ , más chico ($R_{Na^+} = 0,98 \text{ \AA}$) sólo puede tocar simultáneamente seis iones de cloro, en las mismas condiciones como para el Cs^+ .

El número de vecinos inmediatos se llama número de coordinación. El Cs^+ del ejemplo anterior tiene entonces un número de coordinación (NC) = 8 y el Na^+ tiene NC = 6.

Cálculos geométricos dan las relaciones mínimas para permitir un NC determinado y es -- tán representados en la tabla siguiente :

Tabla : Número de coordinación y relación mínima de los radios iónicos o atómicos.

NC	Relación mínima
3	0.155
4	0.225
6	0.414
8	0.732
12	1.0

} $\frac{r_c}{R} = \frac{r_c \text{ inferior}}{R \text{ superior}}$

Ejemplo : El ión de magnesio Mg^{2+} tiene un radio iónico de $0,78 \text{ \AA}$, el ión de oxígeno O^{2-} un radio de $1,32 \text{ \AA}$. Es posible acomodar 6 iones de O^{2-} alrededor de 1 ión de Mg^{2+} , porque la relación de los radios es

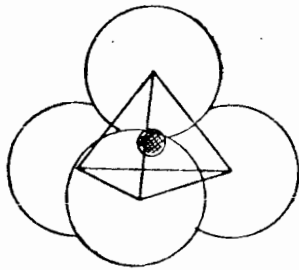
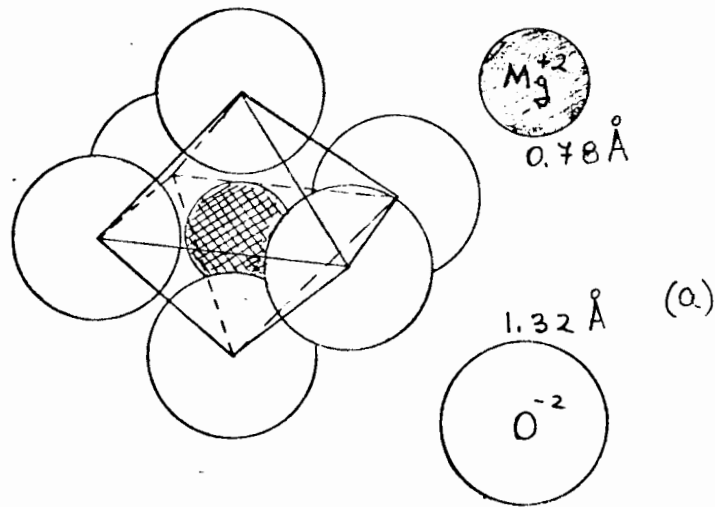
$$\frac{R_{Mg^{2+}}}{R_{O^{2-}}} = \frac{0,78}{1,32} = 0,59$$

y no permite un NC = 8, pero sí un NC = 6 (ver la tabla anterior).

El ión de silicio Si^{4+} tiene un radio de $0,39 \text{ \AA}$ de modo que la relación de los radios -- es :

$$\frac{R_{Si^{4+}}}{R_{O^{2-}}} = \frac{0,39}{1,32} = 0,295$$

lo que sólo permite un NC = 4 (ver fig. 1.18).



$$r_{Si^{4+}} = 0.39 \text{ \AA}$$

$$r_{O^{2-}} = 1.32 \text{ \AA}$$

(b)

Fig. 1.18

Números de coordinación. (a) El máximo de iones de oxígeno (O^{2-}) que puede rodear un ion de magnesio (Mg^{2+}) es seis. (b) El número de coordinación del Si^{4+} hacia el O^{2-} es sólo cuatro, debido a que la relación de tamaños de los iones es menor que 0.414.

1.3 Estructura cristalina.

1.3.1. Introducción.

Por estructura atómica cristalina se entiende la disposición recíproca de los átomos, que existen en un cristal real. En un metal gaseoso la interacción entre los átomos, que poseen una gran energía cinética, es pequeña y se desplazan en el espacio en forma caótica. Al pasar el metal al estado líquido y posteriormente al estado sólido, la distancia entre los átomos disminuye y la interacción entre ellos aumenta. El carácter de la interacción de los átomos está determinada por la estructura de sus capas electrónicas periféricas. Los átomos de los metales tienen una pequeña cantidad de electrones periféricos (electrones de valencia, no más de tres, en los metales, de cuatro a ocho), que están débilmente enlazados con el núcleo.

Como se vió en 1.2, al acercarse los átomos, los electrones que se encuentran en las capas periféricas pierden el enlace con sus propios átomos, gracias a que se desprende el electrón de valencia de un átomo bajo la influencia del núcleo cargado positivamente de otro, de éste bajo la influencia del siguiente y así sucesivamente. Tiene lugar una especie de colectivización de electrones por los átomos de la masa dada del metal. Los electrones colectivizados se llaman "libres", puesto que no pertenecen a ningún átomo. Por consiguiente, en estado sólido el metal representa una construcción compuesta de iones cargados positivamente, bañados por el "gas" de electrones libres, colectivizados.

(Los iones en el metal sólido están ubicados a tal distancia el uno del otro y en tales puntos del espacio, en los cuales las fuerzas de atracción que surgen por la interacción de los iones con el gas electrónico y las fuerzas de repulsión mutua se compensan. Cada metal puro está formado de átomos iguales, por eso la distancia entre estos puntos es

paciales en determinadas direcciones deben ser iguales.

Esto conduce al hecho de que los átomos (iones) de los metales están ubicados uniformemente en el espacio, formando una red cristalina (espacial). La red cristalina está formada de líneas y planos imaginarios que pasan por los puntos de ubicación de los iones en el espacio. Estos puntos han recibido el nombre de nudos de la red cristalina.

Los iones en los nudos de la red cristalina oscilan con una frecuencia del orden de 10^{13} oscilaciones por segundo. Este movimiento no cesa incluso a una temperatura próxima al cero.

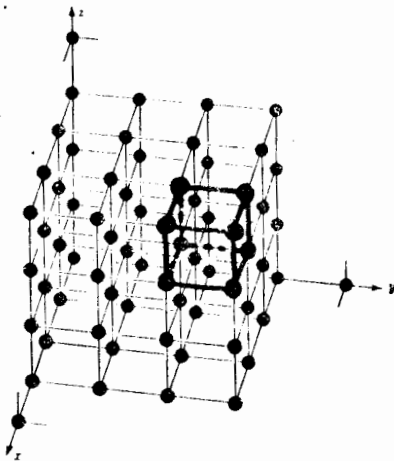


Fig. 1-19 Celdas cúbicas. El espacio está dividido en tres clases de planos igualmente espaciados. Los ejes de referencia x, y y z son mutuamente perpendiculares. Cada punto de intersección es equivalente

Un ejemplo de este tipo de red se muestra en la figura 1-19. Con líneas gruesas se indica el menor paralelepípedo mediante cuyo desplazamiento sucesivo a lo largo de sus tres ejes se puede construir todo el cristal.

Este volumen mínimo del cristal, que da una idea sobre la estructura atómica del metal cualquiera que sea su volumen, recibió el nombre de célula cristalina elemental o celda unitaria.

Para su característica simple es necesario conocer las siguientes magnitudes: tres aristas (a, b y c) y tres ángulos entre los ejes α , β y γ (fig. 1-19). La red más sencilla es la cúbica, en la que $a = b = c$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Las redes cristalinas de distintas sustancias se diferencian por la forma y la magnitud de las células elementales (Fig. 1-20).

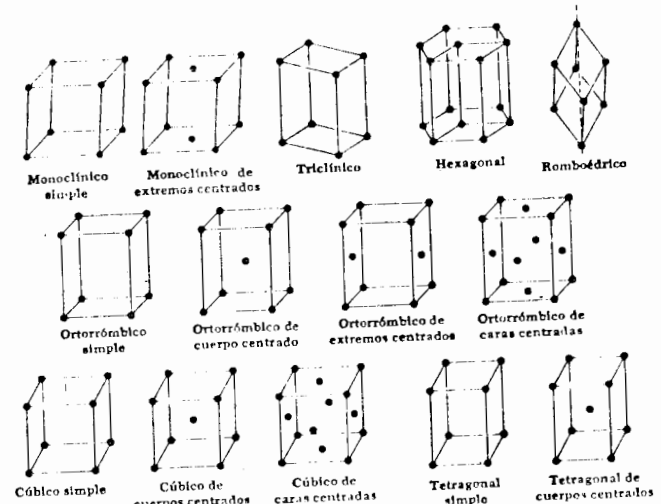


Fig. 1-20

No sólo los metales tienen una estructura cristalina: la mayoría de los materiales cerámicos (enlace iónico) tiene una estructura cristalina y algunos polímeros (enlace covalente intramolecular y Van de Waals intermolecular) logran un alto grado de cristalización (como veremos más adelante).

La repetición de los patrones tridimensionales en cristales se debe al acomodamiento atómico dentro del material, el cual depende en el caso del enlace iónico del número de coordinación, o sea del radio iónico de los elementos (ver sección 1.2.8). El patrón controla a veces la forma externa del cristal, lo que provoca por ejemplo los 6 puntos de los copos de nieve. Las superficies planas de los cristales de gemas, cuarzo (SiO_2) y aún la simple sal de cocina (NaCl), son manifestaciones externas de los acomodamien

tos internos cristalinos. En cada caso, el acomodamiento atómico interno persiste, aunque la superficie externa se altere. Por ejemplo, la estructura interna de un cristal de cuarzo no se altera cuando las superficies del cristal son cortadas para producir arena sílica redondeada. Del mismo modo, hay un acomodamiento hexagonal de las moléculas de agua en el hielo raspado, así como en los copos de nieve.

1.3.2. Cristales cerámicos.

Aunque tratamos más de los cristales cerámicos en el capítulo sobre materiales cerámicos es necesario mencionar aquí la cristalización de los materiales con enlace iónico. Tomemos el cloruro de sodio como una ilustración del papel que el acomodamiento atómico toma en la cristalinidad. La relación de tamaños de iones de sodio Na^+ y de cloro Cl^- es 0.98/1.81, o sea: 0.54. La tabla de la página 1-39 nos indica que esta relación favorece a un número de coordinación de seis. Ésta se representa en la fig. 1-18 para el óxido de magnesio, como $\text{Mg}^{2+} \text{O}^{2-}$, pero también es aplicable para el Na^+ y Cl^- . La fig. 1-18 sólo muestra el acomodamiento de los primeros vecinos, mientras que la figura 1-1 representa un patrón de acomodamiento más completo, en el cual podemos notar las siguientes características:

- Cada cation de Na^+ y cada anión de Cl^- tiene seis vecinos, si el patrón se extiende más aún en las 3 dimensiones ($\text{NC} = 6$),
- Hay un número igual de Na^+ y Cl^- (si el patrón es continuado), lo que corresponde a la fórmula de la sal NaCl ,
- Se establece un pequeño cubo con caras planas y una arista de longitud $(2r + 2R)$, en donde r y R son los radios de los iones Na^+ y Cl^- , respectivamente,
- el patrón en la celda unitaria es idéntica al patrón de todos los cubos de NaCl , de modo que si conocemos la estructura de la celda unitaria, podemos describir toda la estructura del cristal.

e). las distancias interatómicas $\text{Na} - \text{Na}$ y $\text{Cl} - \text{Cl}$ son ambas mayores que las distancias $\text{Na} - \text{Cl}$ con un factor de $\sqrt{2}$. Esta diferencia es importante, ya que las fuerzas coulombicas interatómicas de atracción deben de ser mayores que las fuerzas de repulsión coulombica entre iones iguales.

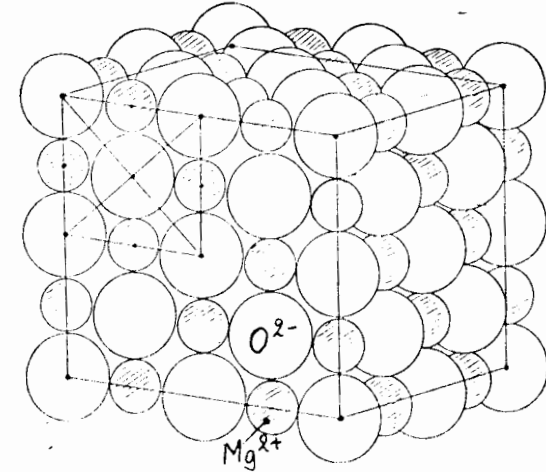


Fig. 1.21. Estructura cristalina de MgO

A continuación, trataremos únicamente de los materiales metálicos, dejando los detalles sobre estructuras cristalinas en materiales cerámicos para otro capítulo.

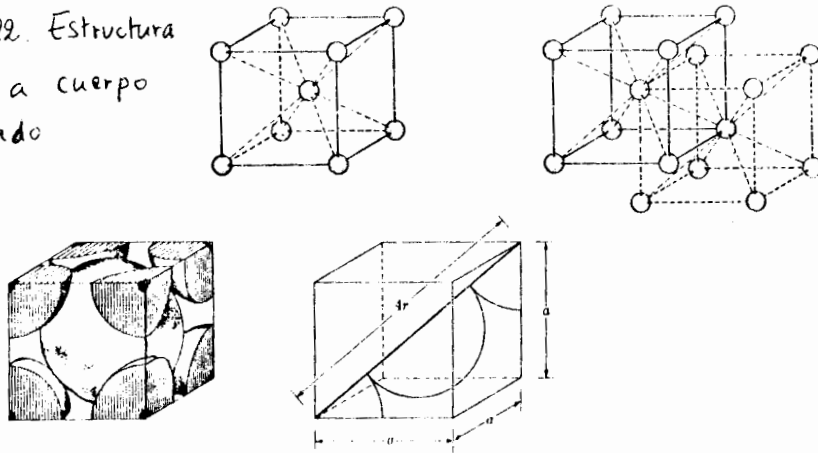
1.3.3. Sistemas cristalinos de los metales.

La mayoría de los metales forman una de las siguientes redes cristalinas de alta simetría con un empaquetamiento compacto de los átomos:

- estructura cúbica de cuerpo centrado : ccuc (inglés bcc = body centered cubic), fig. 1.22
- estructura cúbica de caras centradas : ccac (inglés fcc = face centered cubic), fig. 1.23
- estructura hexagonal compacta : hc (inglés hcp = hexagonal close packed), fig. 1.24 y 1.25 (hexagonal simple).

En las figuras se dan las representaciones convencionales de las redes cristalinas nombradas y los esquemas de empaquetamiento de los átomos (iones) que dan una idea bastante clara sobre cada estructura.

Fig. 1.22. Estructura cúbica a cuerpo centrado



Como se puede observar en la figura 1.22, en la red cúbica de volumen centrado (cuerpo centrado) los átomos están ubicados en las ángulos de un cubo y uno en el centro del cubo. La red cúbica de cuerpo centrado se puede encontrar en los siguientes metales: Rb, K, Na, Li, Ti-beta, Zr-beta, Ta, W, Mo, V, Fe-alfa, Cr, Nb, Ba. (los índices alfa, beta y gama señalan que los metales correspondientes tienen distinta estructura cristalina o modificaciones alotrópicas a distintas temperaturas, como se verá más adelante).

En la red cúbica de caras centradas los átomos están ubicados en los ángulos del cubo y en el centro de cada cara (figura 1-23). Tienen este tipo de red los siguientes metales: Ca-alfa, Ce-beta, Sr, Th, Pb, Sc-alfa, Ni, Ag, Au, Pd, Pt, Ph, Ir, Fe-gama,

Cu, Co-alfa.

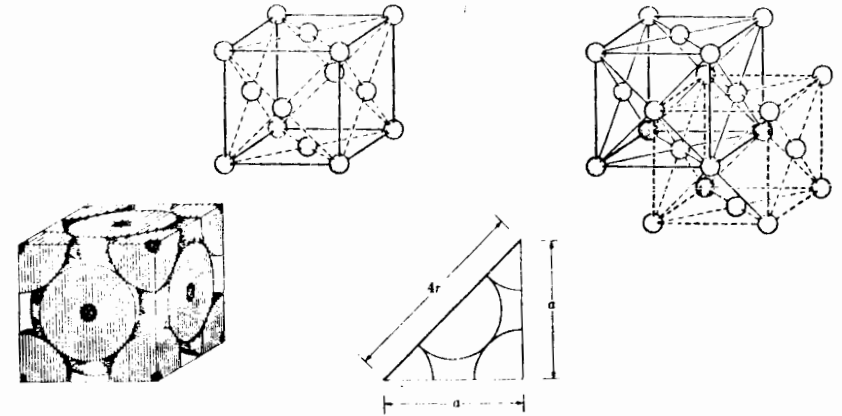


Fig. 1.23. Una representación de la estructura cúbica a caras centradas

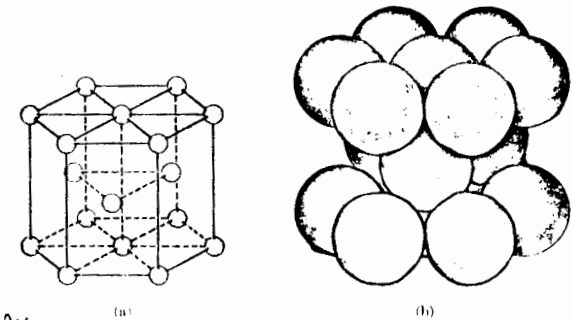


Fig. 1.24

Estructura hexagonal compacta. (a) Vista esquemática mostrando la localización de los centros de los átomos. (b) Modelo hecho con bolas duras

En la red hexagonal (fig. 1-24), los átomos están ubicados en los ángulos y en el centro de las bases hexagonales del prisma y tres átomos en el plano medio del prisma. Tie-

nen este empaquetamiento de átomos los metales: Hf, Mg, Ti-alfa, Cd, Re, Os, Ru, Zn, Co-alfa, Be, Ca-beta, Sc-beta, Y, La-alfa, Zr-alfa.

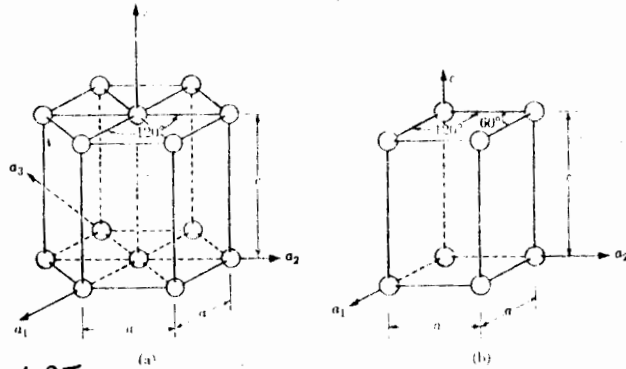


Fig. 1.25 Celdillas unitarias hexagonales simples. (a) Representación hexagonal. (b) Representación rómbica. Los dos son equivalentes $a \neq c$, con ángulo de base de 120° , y ángulo vertical de 90° .

Finalmente, algunos metales (Mn-gama, In tienen una red tetragonal ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).

Las distancias entre los átomos de la red se denominan períodos de la red. El período de la red se expresa en angstroms Å ó bien en kiloequis K X ($1 \text{ kX} = 1,00202 \times 10^{-8} \text{ cm}$).

El período de la red de metales, que se cristalizan en el sistema cúbico se encuentra entre los límites de 0.286 a 0.607 nm (de 2.86 a 6.07 Å). En el sistema hexagonal $a = 0.228 \text{ a } 0.398 \text{ nm}$ (2.28-3.98 Å) y $c = 0.357 \text{ a } 0.652 \text{ nm}$ (3.57 - 6.52 Å).

Estructura cúbica a cuerpo centrado (CCuC).

El hierro tiene estructura cúbica. A temperatura ambiente, la celda unitaria del hierro tiene un átomo en cada vértice del cubo, y otro átomo en el centro del cuerpo del cubo (fig. 1.22), ó sea tiene CCuC.

Cada átomo de hierro alfa ($\text{Fe-}\alpha$) con estructura CCuC está rodeado por ocho átomos adyacentes de hierro, y ésto hace que el átomo esté localizado en una esquina ó en el centro de la celdilla unitaria. Cada átomo tiene el mismo vecino geométrico, correspondiente al número de coordinación $\text{NC}=8$. Como todos los átomos del hierro son iguales, la relación de los radios atómicos ó iónicos es unidad y nos permitiría un $\text{NC}=12$.

El hierro $-\alpha$ no tiene este NC porque no es un material de enlace 100% metálico, sino con un porcentaje de enlace covalente. Además, las propiedades magnéticas del hierro $-\alpha$ a temperatura ambiente tienen una influencia sobre la estabilidad de la estructura cristalina y son parcialmente responsables para el $\text{NC}=8$.

Es fácil darse cuenta, que a una celda unitaria de red cúbica de cuerpo centrado le corresponden 2 átomos: un átomo en el centro del cubo y un átomo que aportan los átomos ubicados en los vértices del cubo. Dado que cada átomo en el vértice del cubo pertenece al mismo tiempo a 8 celdas elementales, por consiguiente, a cada celda elemental le corresponde solamente $1/8$ de la masa de este átomo y a toda la red $1/8 \times 8 = 1$ (fig. 1.22).

La constante (período, parámetro) de la red "a" está relacionado al radio atómico por:

$$a = 4r / \sqrt{3} \quad (\text{ver fig. 1-22})$$

Factor de llenado a factor de acomodamiento atómico.

En las estructuras cristalinas, es bastante importante conocer el factor de llenado o factor de acomodamiento atómico (FAA), el cual nos da información sobre la fracción de volumen de la celda ocupada por los átomos.

El cálculo para la estructura ccuc es el siguiente:

$$\text{F.A.A.} = \frac{\text{Volumen ocupado por los átomos}}{\text{volumen celda unitaria.}}$$

$$F.A.A. = \frac{4 \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right)}{a^3} \quad \text{y con } a = 4r/\sqrt{3}$$

$$= \frac{2 \times 4 \pi r^3}{3 (4r)^3} (\sqrt{3})^3 = 0,68 \hat{=} 68\%$$

El acomodamiento atómico de la estructura CCuC es de 68%, ó sea 32% de la celda unitaria está vacío.

b. Estructura cúbica a caras centradas (CCaC).

La estructura cristalina del cobre (fig. 1-23) no es la misma que la del hierro, aunque tiene estructura cúbica. En este tipo de estructura, además de un átomo en la esquina de cada celda unitaria, hay uno en el centro de cada cara, pero no hay ninguno en el centro del cubo, o sea es CCaC.

Esta estructura es algo más común entre los metales que las estructuras CCuC. Las estructuras CCaC son también encontradas en los compuestos iónicos, como lo vemos en la fig. 1-1, en donde los iones Cl^- en las esquinas de los cubos y en los centros de las caras forman una red CCaC. Lo mismo vale en este caso para los Na^+ .

A una celda elemental de la red cúbica de caras centradas le corresponden 4 átomos; uno de ellos (por el mismo cálculo que en el caso CCuC) lo aportan los átomos que se encuentran en los vértices del cubo ($1/8 \times 8$), y tres átomos los aportan los átomos que se encuentran en el centro de las caras, puesto que cada uno de estos átomos pertenece a dos redes. Por lo tanto: $1/2 \times 6 + 1/8 \times 8 = 4$ (fig. 1-23).

La constante de la red "a" está relacionada al radio atómico r por

$$a = 4r/\sqrt{2} \quad (\text{ver fig. 1-23})$$

En la estructura cúbica a caras centradas cada átomo tiene un vecino geométrico de 12 átomos, correspondiendo al número de coordinación máximo NC = 12, de acuerdo con la relación de los radios atómicos igual a la unidad. La estructura CCaC es típica para los materiales con un verdadero enlace metálico.

El factor de acomodamiento atómico de la estructura CCaC es de 74%, lo que es el mayor F.A.A. posible con átomos iguales, por lo cual la estructura se llama a veces estructura cúbica compacta (cubic close-packed).

c. Estructura hexagonal compacta (hc).

Las estructuras de las figuras 1-25a y 1-25b son dos representaciones de las celdas unitarias hexagonales simples (hs). Tales celdas unitarias no tienen posiciones interias que sean equivalentes a las posiciones de esquina.

Los metales no cristalizan en un patrón hexagonal simple, debido a que el factor de acomodamiento y el número de coordinación son bajos.

La estructura del magnesio se representa en la fig. 1-24. Tal estructura es más densa que la de la fig. 1-25 y se llama estructura hexagonal compacta. Está caracterizada por tener cada átomo en una capa situada directamente arriba ó abajo de los intersticios entre tres átomos de las capas adyacentes. Consecuentemente, cada átomo toca tres átomos del plano inferior; seis átomos de su propio plano y tres átomos del plano superior. Entonces, el número de coordinación de la estructura hc es de 12, igual como la ccac.

El factor de acomodamiento atómico para una estructura hexagonal compacta metálica puede ser fácilmente calculado y se encuentra igual a 74%. Esto es idéntico al F.A.A. de un metal ccac, lo que es predecible debido a que ambas estructuras tienen un NC=12.

NOTA: Solo la red hexagonal de empaquetamiento compacto (hc) con una relación $c/a = 1,633$, tiene un número de coordinación igual a 12, lo que corresponde también a la mayor compacidad de empaquetamiento de los átomos. En la mayoría de los metales que se cristalizan en el sistema hexagonal, la relación c/a se encuentra en los límites de 1,57 a 1,64, es decir, la desviación del epi

paquetamiento compacto ($c/a = 1,633$) es pequeña.

Si la relación c/a difiere significativamente de 1,633 (por ejemplo, para el cinc y el cadmio), entonces el número de coordinación de la red cristalina es 6.

1.3.4. Secuencias de apilamiento.

Como los ordenamientos atómicos CCaC y hc son los más densos posibles (F.A.A. = 74%) para átomos esféricos, otra forma de considerarlos es en función de planos atómicos compactos, apilados para minimizar el volumen que ocupan.

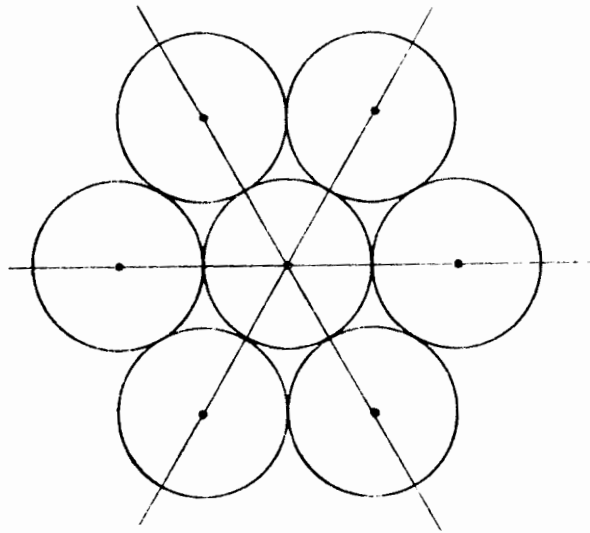


Fig. 1-26: Plano compacto

Un plano compacto es una ordenación bidimensional de átomos agrupados tan estrechamente como sea posible, para minimizar su volumen como nos muestra la figura 1-26, se coloca un segundo plano compacto sobre el primero directamente sobre los huecos entre los átomos del plano inferior, reduciendo así a un mínimo la distancia entre los átomos de los 2 planos. Llamemos la posición ocupada por los átomos del primer plano compacto A y del segundo plano compacto B.

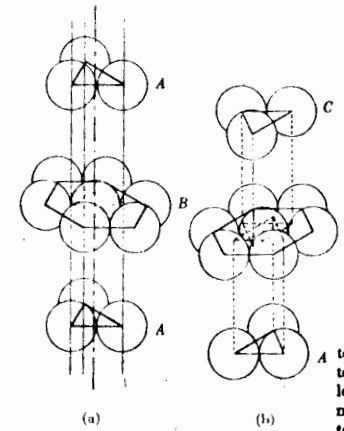


Fig. 1-27

Secuencias de acomodamiento. (a) metal cc con superposición alternada (0001) de cristales planos, (telescopiando en la dirección [0001]). (b) metal ccac con superposición de cada tercer plano cristalino (111) (telescopiando en la dirección [111]).

Si se coloca ahora un tercer plano encima de los primeros dos, de tal manera que sus átomos estén directamente por encima de los átomos del primer plano, ó sea en posición A (ver la fig. 1-27a) y si se continúa esta secuencia, la estructura resultante es hc. Se describe la secuencia de apilamiento de los planos compactos en una estructura cristalina hc comoABABAB.....

Alternativamente, si se coloca el tercer plano de manera que sus átomos estén directamente encima de los "agujeros" entre los átomos del primer y del segundo plano, o sea en posición C (ver fig. 1-27b), y si se continúa esta secuencia, la estructura resultante es CCaC. La secuencia de apilamiento de planos compactos a una estructura cristalina CCaC es descrita comoABCABCABC.....

1.3.5 Indíces de Miller (Sistema cúbico).

a. Indíces de dirección.

Para describir la dirección en el cristal se elige una recta que pasa por el origen de un sistema de coordenadas. Su posición se determina por los índices mnp del primer nudo, por el que ella pasa. Por eso los índices del nudo mnp son al mismo tiempo los índices de dirección. Acordemos en entender por índices cristalográficos

ficos de la recta del nudo (de dirección) tres cifras enteras mutuamente simples que caracterizan la posición del nudo vecino que se encuentra en la dirección dada que se mide en unidades axiales. Los índices cristalográficos de dirección se toman entre corchetes $[mnp]$.

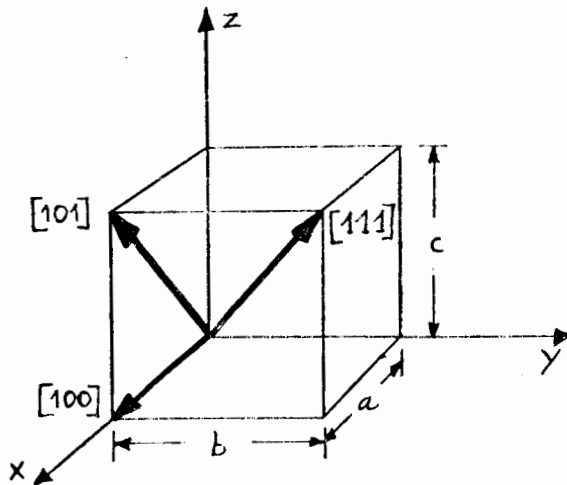


Fig. 1-28 Direcciones principales de la red cúbica

En calidad de ejemplo escribamos los índices de las direcciones principales de la red cúbica (fig. 1-28). Los índices de los ejes de la red son: eje X $[100]$, eje Y $[010]$, eje Z $[001]$. Los índices de las diagonales de las caras son: $[110]$; $[101]$; $[011]$. Los índices de las diagonales espaciales son $[111]$.

En capítulos ulteriores sobre deformación plástica, se utilizará a menudo la densidad de átomos. Calculemos aquí por ejemplo la densidad lineal de átomos a lo largo de la dirección $[110]$ para el cobre.

La densidad lineal es el número de átomos por cm. Como la dirección $[110]$ es una diagonal de cara de la estructura CCaC del cobre y el radio atómico de Cu con $NC=12$ es 1.278 \AA , tenemos

$$\text{densidad lineal} = \frac{2 \text{ átomos}}{4 \times \text{radio atómico}} = \frac{2}{4 \times 1.278 \times 10^{-8}} = 3.9 \times 10^7 \frac{\text{átomos}}{\text{cm}}$$

ya que los átomos de Cu se tocan en la dirección $[110]$. Se llama entonces $[110]$ una dirección compacta.

NOTA: A. Como los índices de dirección se refieren a una celda unitaria, no localizada absolutamente en el espacio, los índices $[mnp]$ representan la totalidad de las direcciones paralelas a la trazada en una celda unitaria. Todas las líneas gruesas de la fig. 1-29 corresponden entonces a $[110]$.

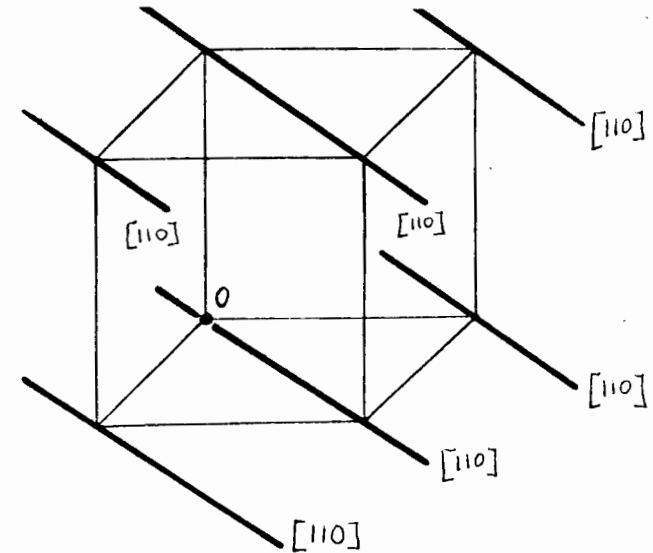


Fig. 1-29. Direcciones $[110]$ en el cubo

B. A veces sólo interesa el tipo de dirección, dentro de la estructura, por ejemplo: eje principal, diagonal de la cara, diagonal del espacio. En este caso se representa la clase de direcciones $[100]$, $[010]$ y $[001]$ por el símbolo único, $\langle 100 \rangle$ - (ejes principales).

Ejemplo: Las diferentes diagonales de cara de un cubo son las siguientes: $[110]$, $[101]$, $[011]$ y $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[\bar{1}0\bar{1}]$, $[0\bar{1}\bar{1}]$.

$[110]$ y $[\bar{1}\bar{1}0]$ son equivalentes, así como lo son $[101]$ y $[\bar{1}0\bar{1}]$, $[011]$ y -

[011].

El símbolo para la clase de diagonales de cara es $\langle 110 \rangle$, representando las 6 diagonales de cara diferentes que hay en un cubo.

b. Índices de planos (sistema cúbico)

Para determinar la posición de los planos atómicos (que pasan a través de los átomos) - en las redes cristalinas espaciales se emplean índices (hkl) que representan tres cifras racionales enteras, que son las recíprocas de los segmentos cortados por el plano dado en los ejes de coordenadas. Las unidades de longitud a lo largo de estos ejes se toman iguales a las aristas de la célula elemental.

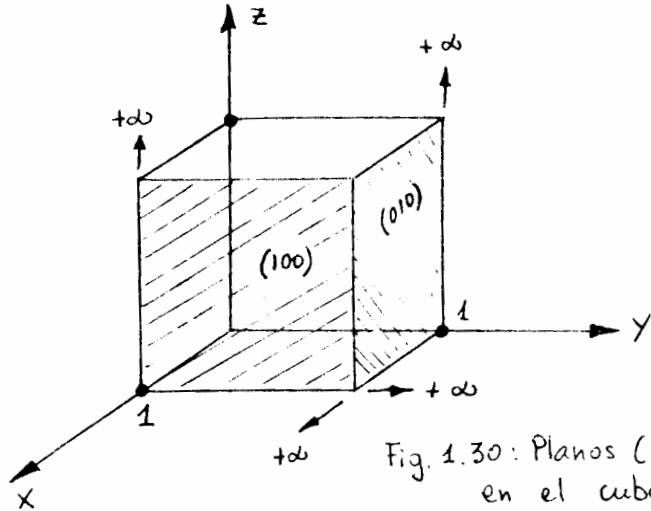
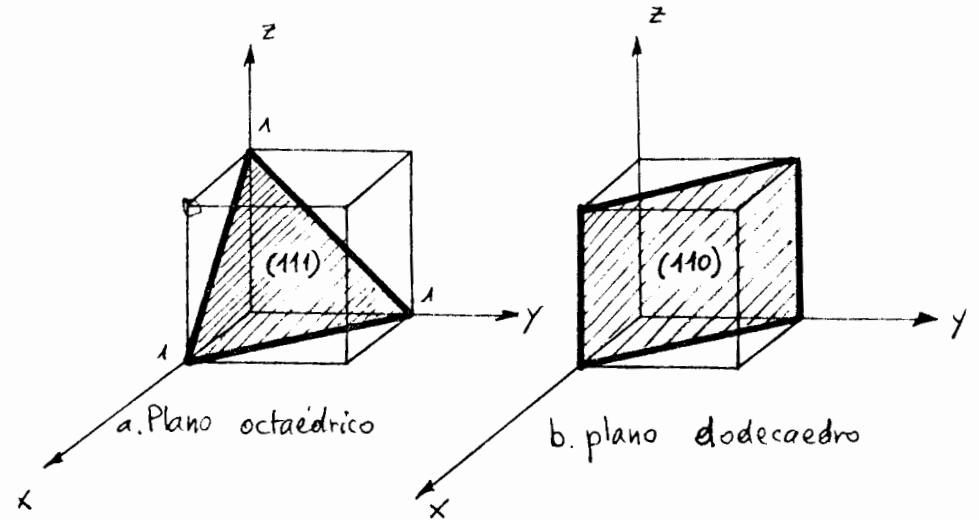


Fig. 1.30: Planos (100) y (010) en el cubo

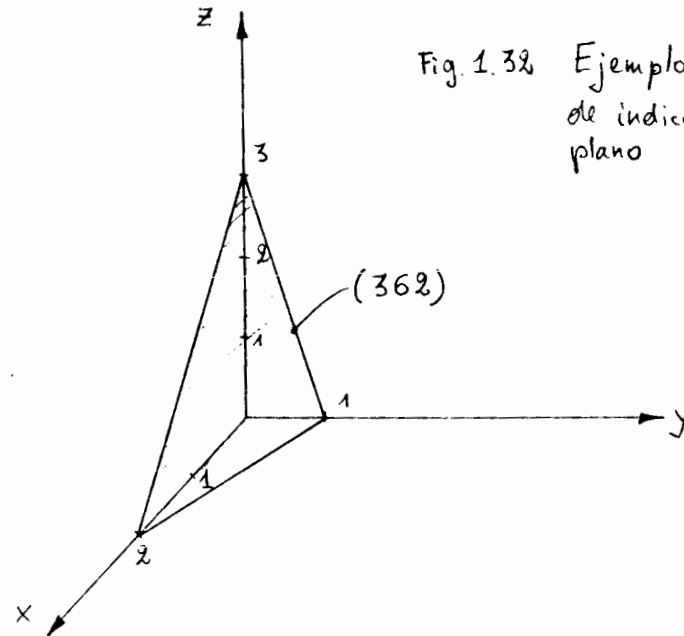
Ponemos algunos ejemplos de designación de los planos del cubo. Como se puede ver en la figura 1-30, cada plano del cubo corta a un solo eje con la particularidad de que los segmentos serán iguales a $(1, \infty, \infty)$; $(\infty, 1, \infty)$; $(\infty, \infty, 1)$. Las recíprocas de los segmentos cortados serán respectivamente iguales a $1, 0, 0$; $0, 1, 0$; $0, 0, 1$. Los índices de los planos se escriben comúnmente entre paréntesis y no se separan con comas: (100), (010), (001).

Fig. 1.31



En la red cúbica, además de los planos del cubo (véase las figuras), se diferencian los planos del octaedro (111) y los planos del dodecaedro (110) (diagonales), fig. 1-31

Fig. 1.32 Ejemplo de determinación de índices de Miller de plano



A veces, se confunden las intersecciones del plano con los índices de Miller. Fijémonos en el ejemplo siguiente: el plano de la fig. 1-32 tiene las intersecciones 2, 1 y 3 con los ejes X, Y y Z, pero sus índices de Miller son:

- intersecciones $x : 2$ $y : 1$ $z : 3$
- recíproco $\frac{1}{2}$ 1 $\frac{1}{3}$
- cifras racionales 3 6 2
- índices: (362)

Los índices no caracterizan a un sólo plano cualquiera, sino que a todo un grupo de planos paralelos.

No es difícil observar, que la densidad de distribución de los átomos es distinta para los diferentes planos. Así, por ejemplo, a la red cúbica de cuerpo centrado del plano (100) le pertenece solamente un átomo ($1/4 \times 4$). Al plano del dodecaedro rómbico (110) en la misma red le pertenecen dos átomos; uno de estos átomos es aportado por los átomos situados en los vértices ($1/4 \times 4$) y el otro se encuentra en el centro del cubo. En la red cúbica de caras centradas el plano de disposición más compacto de los átomos será el plano del octaedro (111), y en la red cúbica de volumen centrado, el plano (110).

Esto es de importancia primordial para el estudio del comportamiento mecánico.

NOTA: Exactamente como en el caso de las direcciones, a menudo sólo es interesante saber de qué tipo de plano se trata, y no de la posición exacta. En este caso, se utiliza otro símbolo para indicar la "clase" de planos equivalentes.

Ejemplos: Las caras del cubo son (100), (010) y (001), la clase de esos planos $\{100\}$, las diagonales son (110), (101), (011), (110), (101) y (011), la clase de esos

planos $\{110\}$.

c. Cálculos con los índices de Miller.

- Para la red cúbica los índices de dirección $[mnp]$ perpendicular al plano (hkl), numéricamente son iguales a los índices de este plano. Así, los índices del eje X son iguales a $[100]$, y los índices del plano perpendicular al eje X son iguales a (100).
- ángulos entre direcciones: el ángulo ϕ entre la dirección $[m_1 n_1 p_1]$ y $[m_2 n_2 p_2]$ se obtiene por

$$\cos \phi = \frac{m_1 m_2 + n_1 n_2 + p_1 p_2}{\sqrt{m_1^2 + n_1^2 + p_1^2} \times \sqrt{m_2^2 + n_2^2 + p_2^2}} \quad (\text{sistema cúbico})$$

- distancia interplanar: la fig. 1-33 revela la distancia entre los planos (111), ó sea d_{111} como un tercio de la diagonal del cuerpo de la celda unitaria. Del mismo modo, la fig. 1-34 muestra los valores de d_{110} y d_{220} . Anotemos aquí que los índices de Miller son reducidos al menor número primo: p.ej. no (330) sino (110). Cuando se indica una distancia interplanar d_{hkl} , hay que distinguir entre d_{220} y d_{110} (ver fig. 1-34)

En el sistema cúbico, la distancia entre los planos es:

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

en donde a es la constante de la red (parámetro de la red) y h, k, l son los índices de Miller de los planos considerados.

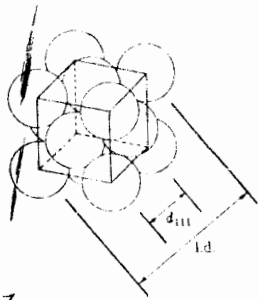


Fig. 1.33

Espacios interplanares (ccac). Hay tres espaciamentos interplanares d_{111} por cada diagonal de una celdilla unitaria en una estructura ccac

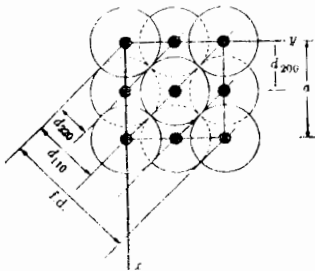


Fig. 1.34

Espaciamentos interplanares (110). Hay cuatro espaciamentos interplanares (220) por cara diagonal de la celdilla ccac. Como las tres distancias unitarias son idénticas en una estructura cúbica, hay otros cinco juegos diferentes de planos comparables. Mostrar el porqué

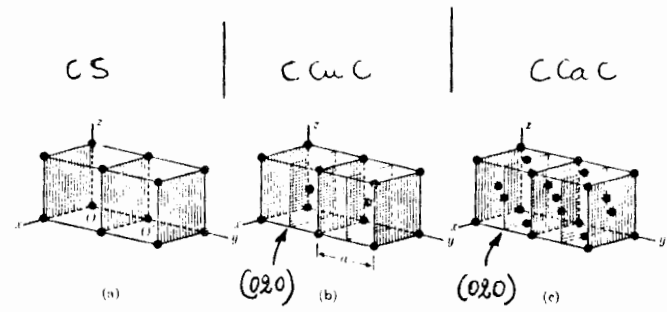


Fig. 1.35

a. b. c.

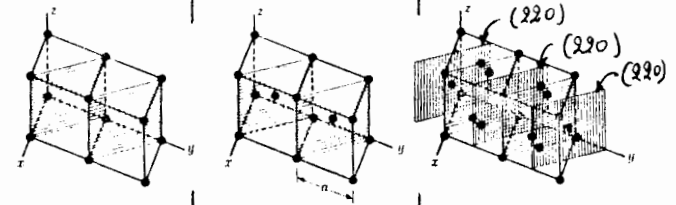


Fig. 1.36

a. b. c.

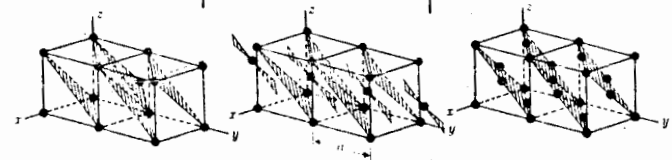


Fig. 1.37

a. b. c.

con planos $(\bar{2}22)$

d. Existencia física de planos en estructuras cúbicas.

Es de importancia para la identificación de un material por medio del análisis por rayos

X saber si existen o no existen algunos planos concretos (ver 1.4).

Las figs. 1-35, 1-36 y 1-37 nos ayudarán a ver si hay existencia física de planos.

-fig. 1-35a : se indican los planos (010) en una estructura cúbica simple. Estos planos contienen todos los átomos de la estructura y un plano trazado por el centro de la celda, paralelo a los planos (010) no tendría existencia física porque no contendría átomos.

-fig. 1-35b : en una estructura cúbica a cuerpo centrado, si hay átomos en el centro de la celda unitaria. Entonces, el plano (020) tiene existencia física.

La distribución de los átomos sobre los planos (010) y (020) es idéntica, de modo que se trata de planos equivalentes. La diferencia radica en la secuencia de repetición, o sea en la distancia entre los planos.

-fig. 1-35c : también existen físicamente planos (020) en la estructura CCaC.

-fig. 1-36 : Sigue de esta figura que en las estructuras cúbicas simple y cúbica a cuerpo centrado, no hay otros planos entre los (110), mientras que existen planos (220) en la estructura CCaC.

fig. 1-37: Esta figura muestra que no hay planos físicos entre los (111) en el caso de estructura cúbica simple (cs) y CCaC, pero que si hay planos (222) en la estructura CCuC.

e. Densidad planar

Cuando se estudia la deformación plástica, se necesita conocer la cantidad de átomos en los planos del cristal. El siguiente ejemplo muestra cómo se calcula esto por medio de la relación:

$$\text{Densidad planar} = \frac{\text{número de átomos}}{\text{área unitaria.}}$$

Ejemplo : ¿ Cuántos átomos de plomo (CCaC) hay por mm^2 en los planos (100) y (111)?

a) radio atómico de plomo con NC 12 : 1.75 \AA parámetro de la celda unitaria:

$$a_{\text{Pb}} = \frac{4r}{\sqrt{2}} = 4.95 \text{ \AA}$$

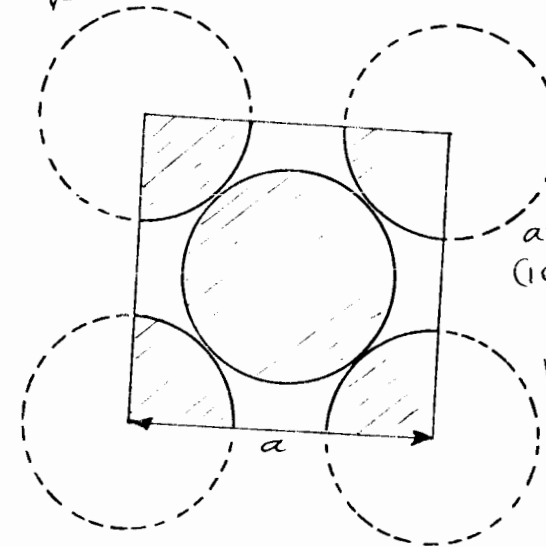


Fig. 1.38
Concentración atómica sobre plano (100) de CCaC. Tiene dos átomos por a^2

La fig. 1-38 muestra que el plano (100) contiene 2 átomos por cara de la celda unitaria

$$(1 + 4 \times \frac{1}{4} = 2) :$$

$$\text{densidad} = \frac{2 \text{ átomos}}{(4.95 \times 10^{-7} \text{ mm})^2} = 8.2 \times 10^{12} \text{ át./mm}^2$$

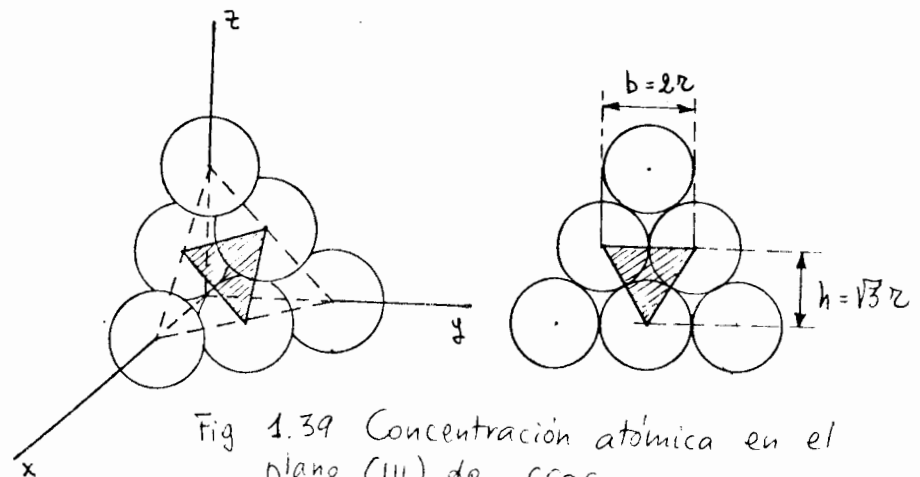


Fig 1.39 Concentración atómica en el plano (111) de CCaC.

b) La fig. 1-39 muestra que el plano (111) contiene $\frac{3}{2} = \frac{1}{2}$ átomos para el área triangular mostrada, entonces:

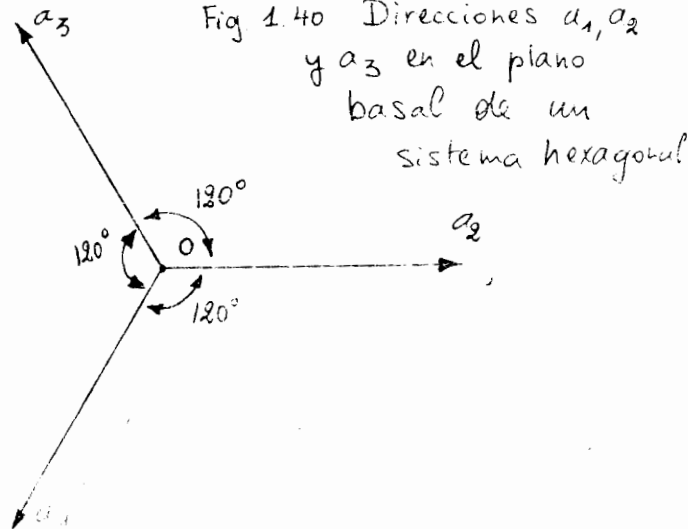
$$\text{densidad} = \frac{\frac{1}{2} \text{ átomo}}{\frac{1}{2} b \times h} = \frac{\frac{1}{2} \text{ átomo}}{\frac{1}{2} \times 2 \times 1.75 \text{ \AA} \times \sqrt{3} \times 1.75 \text{ \AA}}$$

$$= 0.0095 \text{ át./\AA}^2 = 9.5 \times 10^{12} \text{ át./mm}^2$$

El plano (111) de la estructura CCaC es más denso que el plano (100).

1.3.6 Índices de Miller-Bravais (Sistema hexagonal)

Los planos y direcciones en los metales hexagonales son definidos casi universalmente en términos de índices de Miller-Bravais, conteniendo cuatro dígitos en lugar de tres. El índice de planos en uso del sistema de cuatro dígitos da índices similares a planos de la misma forma. Así, en un sistema de cuatro dígitos, los planos (11 $\bar{2}$ 0) y (1 $\bar{2}$ 10) son planos equivalentes (pertenecen a una clase). El sistema de tres dígitos, por otra parte, da índices de planos equivalentes que no son similares. Así, en el sistema de tres dígitos, los dos planos anteriores tendrían índices (110) y (1 $\bar{2}$ 0).



Los índices hexagonales de cuatro dígitos están basados en un sistema de coordenadas que contienen 4 ejes. Tres ejes corresponden a las direcciones compactas y quedan en el plano basal del cristal, formando ángulos de 120° unos con otros (fig. 1-40). El cuarto eje es normal al plano basal y se le nombra eje c, en tanto que a los tres ejes que quedan en el plano basal se les designa ejes a_1, a_2 y a_3 .

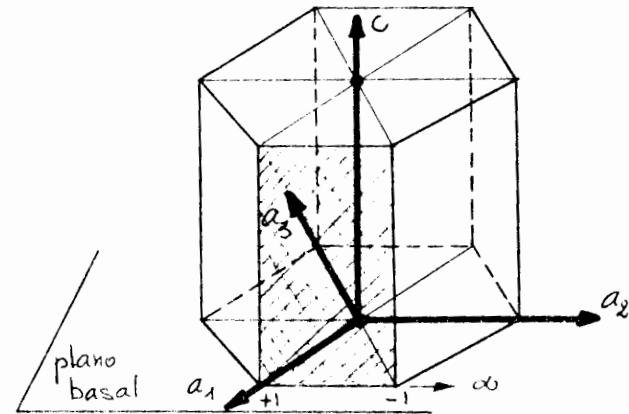


Fig. 1-41: Sistema de ejes para hexagonal

La fig. 1-41 muestra a la celda unitaria hexagonal superpuesta sobre el sistema de coordenadas de cuatro ejes. Es costumbre tomar la unidad de medición a lo largo de los ejes a_1, a_2 y a_3 como la distancia entre átomos en dirección compacta. La magnitud de esta unidad se indica por el símbolo a. La unidad de medición para el eje c es la altura de la celda unitaria que se designa como c.

Determinemos ahora los índices de Miller-Bravais de unos planos importantes de la red hexagonal compacta. El plano superior de la celda unitaria, paralela al plano basal conteniendo los ejes a_1, a_2 y a_3 , debe interceptarlos en el infinito. La intercepción con el eje vertical, c, sin embargo, es igual a 1. Los recíprocos de estas intercepciones son:

$$\frac{1}{\infty}, \frac{1}{\infty}, \frac{1}{\infty}, 1$$

los índices del plano basal son, en consecuencia, (0001).

-Las seis superficies verticales de la celda unitaria se conocen como planos de prisma de Tipo I. Consideremos por ejemplo el plano de prisma que forma la cara frontal de la celda el cual tiene intercepciones como sigue: a_1 en 1, a_2 en ∞ , a_3 en -1 y c en ∞ . Por lo tanto, sus índices de Miller-Bravais son (10T0). (Fig. 1-41)

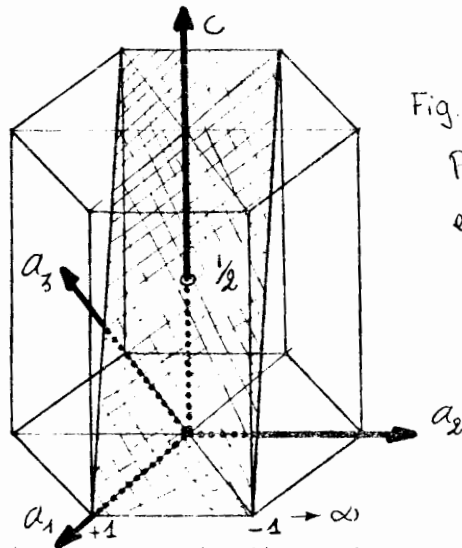


Fig. 1.42
Plano (10T2) en estructura hexagonal

Otro tipo de plano importante en la red hexagonal se muestra en la fig. 1-42. Las intercepciones son a_1 en 1, a_2 en el ∞ , a_3 en -1 y c en $1/2$; los índices son (10T2). Observemos que 4 dígitos para descubrir un sistema tridimensional son demasiado, pero que en realidad sólo tenemos tres dígitos independientes, ya que por razones de geometría el tercer dígito siempre es igual a la suma negativa de los dos primeros dígitos. En forma esquemática: en (h k i l) tenemos siempre $i = -(h + k)$ ó $h + k + i = 0$.

b. Índices de direcciones.

Los índices de Miller-Bravais de las direcciones se expresan en términos de cuatro dígitos, con la misma condición $h + k + i = 0$ como para los planos. Entonces, si los dos primeros dígitos son 3 y 1, el tercero debe ser -4, esto es $[31\bar{4}0]$.

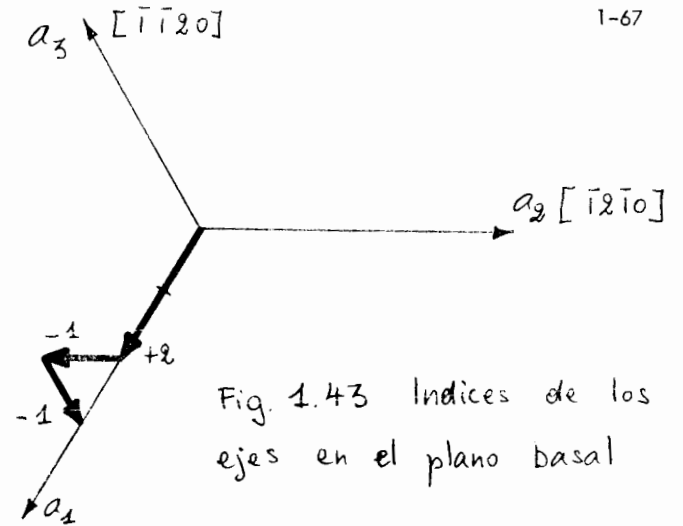
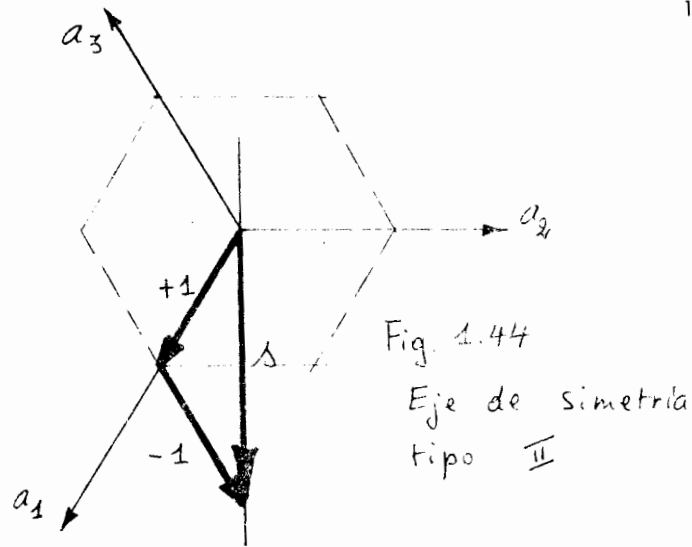


Fig. 1.43 Índices de los ejes en el plano basal

Investiguemos las direcciones que quedan sólo en el plano basal, ya que esto simplificará la presentación. Si una dirección queda en el plano basal, entonces no tendrá componentes a lo largo del eje c, y el cuarto dígito de los índices de Miller-Bravais será cero.

Como primer ejemplo, hallemos los índices del eje a_1 . Este eje tiene la misma dirección que la suma de vector de tres vectores (fig. 1-43), uno de longitud +2 a lo largo del eje a_1 , otro de longitud -1 paralelo al eje a_2 y el tercero de longitud -1 paralela al eje a_3 . Los índices de esta dirección son, de consiguiente $[2T\bar{T}0]$.

Este método incómodo de obtener los índices de dirección es necesario para que se mantenga la relación mencionada anteriormente entre los dos primeros dígitos y el tercero. Los índices correspondientes de los ejes a_2 y a_3 son $[T2T0]$ y $[T\bar{T}20]$. Estas tres direcciones se conocen como los ejes de simetría binarios de tipo I. Otro juego de direcciones importantes que quedan en el plano basal son los ejes de simetría binarios del tipo II; un juego de ejes perpendicular a los ejes de simetría binarios del Tipo I.



La fig. 1-44 muestra uno de los ejes del tipo II e indica cómo se determinan sus índices de dirección. El vector S en la figura determina la dirección deseada e igual a la suma de vector de un vector unitario que queda sobre a_1 , y otro paralelo a a_3 , pero medido en sentido negativo. Los índices del eje de simetría binaria de Tipo II son así $[10\bar{1}0]$. En este caso, el segundo dígito es cero porque la proyección del vector s sobre el eje a_2 es cero.

1.3.7 Anisotropía. ✓

Como resultado de la diferente densidad de átomos en las distintas direcciones, muchas propiedades (químicas, físicas, mecánicas) del cristal dependen de la dirección. Esta desigualdad en las propiedades del monocristal en las distintas direcciones cristalográficas se llama anisotropía.

El cristal es un cuerpo anisótropo a diferencia de los cuerpos amorfos isótropos (vidrio, plástico no estirado, etc.), cuyas propiedades no dependen de la dirección.

Los metales que se emplean en la técnica son policristales, es decir, están compuestos de

una gran cantidad de cristales anisótropos. En la mayoría de los casos las cristalitas están orientadas en forma diferente unas respecto a las otras; por eso, en todas las direcciones, las propiedades son más o menos iguales, es decir, los cuerpos policristalinos son cuerpos isótropos. Esta isotropía imaginaria del metal no se observa si los cristales tienen igual orientación (textura).

1.3.8 Polimorfismo.

Se habla de polimorfismo (alotropismo) cuando una sustancia puede existir con varias estructuras cristalinas.

El ejemplo más importante del polimorfismo de los metales es el hierro, debido a su habilidad en tratamiento térmico de modificar las propiedades del acero, ya que el hierro al calentarse cambia de estructura ccuc a ccac a la temperatura de 910°C . Este cambio es reversible y el hierro se transforma de nuevo a ccuc cuando la temperatura disminuye hasta menos de 910°C .

A temperatura ambiente, el hierro ccuc tiene un número de coordinación de 8, un factor de acomodamiento atómico de 0.68 y un radio atómico de 1.241 \AA . El hierro CCaC tiene un NC=12, un F.A.A. = 0.74 y un radio atómico de 1.292 \AA . A 910°C , el radio atómico del hierro CCuC, debido a la expansión térmica, es de 1.258 \AA .

Muchos otros elementos y compuestos tienen dos ó más formas polimórficas. De hecho, tales como el SiC, tiene más o menos 20 modificaciones cristalinas, sin embargo, esto no es usual. Invariablemente, las formas polimórficas tienen diferencias en densidad y otras propiedades, lo que se estudiará en capítulos subsecuentes.

DIFRACCION DE RAYOS X

1. Introducción

Sabemos que los Rayos X, al igual que la luz ordinaria, son una manifestación de la energía radiante y que junto con otras clases de radiación, constituyen lo que se conoce como ESPECTRO ELECTROMAGNETICO. Los diversos tipos de radiación agrupados en dicho espectro, son similares en naturaleza y pueden distinguirse o clasificarse en base a sus longitudes de onda.

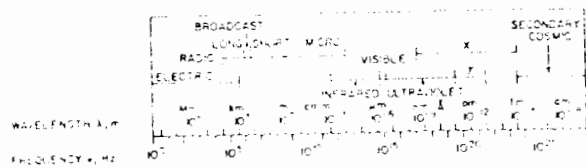


FIG. 1 ESPECTRO ELECTROMAGNETICO.

De acuerdo a esto, la Radiación X se diferencia de la luz ordinaria o de cualquier otro tipo de radiación, en el valor de la longitud de onda o en la frecuencia del movimiento ondulatorio. Las longitudes de onda de los Rayos X, son del orden de 10⁴ veces menores que la radiación visible. La unidad de medición en la región de los Rayos X, es el Angstrom (A°). Las radiaciones X usadas en Difracción, tienen entre 0.5 y 2.5 A°, en tanto la longitud de onda de la luz visible es del orden de 6000 A°. Así pues, los Rayos X ocupan la región existente entre los Rayos gama (γ) y ultravioleta.

Son invisibles, aún cuando se sabe que viajan en línea recta y que afectan películas fotográficas en la misma forma que la luz. Por otro lado, son mucho más penetrantes que ella y pueden atravesar fácilmente el cuerpo humano, madera y algunos otros objetos.

2. Algunas Propiedades de las Ondas Electromagnéticas

La radiación electromagnética por ejemplo, los Rayos X, involucra energía. A la velocidad de flujo de la onda, se le llama intensidad (I). El valor promedio de la intensidad es proporcional al cuadrado de la amplitud de la onda, esto es, A². La mayoría de las mediciones de intensidad de Rayos X, se realiza en base a unidades arbitrarias tales como el grado de oscurecimiento de una película fotográfica expuesta al haz de rayos.

Una carga eléctrica que es acelerada en su movimiento, radia energía. La aceleración puede, por supuesto, ser positiva o negativa y así, una carga oscilante puede actuar como origen de radiación electromagnética. La luz visible por ejemplo, se produce por electrones oscilantes que se encuentran en los átomos de las sustancias que emite la luz. En este caso, la frecuencia de la radiación, es la misma que la del oscilador que la produce.

En el párrafo anterior, hemos considerado a la radiación electromagnética como onda, de acuerdo a la teoría clásica. Sin embargo, debemos aclarar que el carácter de dichas radiaciones, es dual. Pueden actuar como ondas, -el estudio de la difracción de Rayos X en este hecho-, o como partículas.

De acuerdo a la Teoría Cuántica, la radiación electromagnética puede considerarse como constituida por una serie de partículas o cantidades de energía definidas llamadas cuantos. Cada fotón tiene asociado una cantidad de energía hν, donde "h" es la constante de Planck (6.62 X 10⁻²⁷ erg/seg). El enlace entre los dos puntos de vista, está dado por el uso de la frecuencia del movimiento ondulatorio para calcular la energía del fotón.

...#...

...#...

3. Fuentes de Rayos X-

En la naturaleza se producen espontáneamente, Rayos X en los depósitos de substancias radioactivas de la corteza terrestre. Es un fenómeno secundario provocado por la liberación de partículas α o β o de radiación γ , en el proceso de desintegración de las substancias radiactivas.

El procedimiento más común y práctico para producir Rayos X, está basado en el hecho de que cuando una partícula con masa muy pequeña se acelera fuertemente, de forma que posea una considerable energía cinética y se hace incidir sobre un material (un metal, por ejemplo), parte de dicha energía se invierte en la producción de Rayos X, merced a la perturbación que el impacto produce en el estado energético de los átomos de dicho material.

4. Interacción de los Rayos X con la Materia

De modo muy amplio, se dice que ocurren dos tipos de interacciones principales que resultan en la producción de dos tipos de espectros de Rayos X: Continuo o Blanco y Característico.

4.1. El Espectro Continuo

Ya hemos mencionado que los Rayos X se pueden producir cuando electrones moviéndose rápidamente, conteniendo una energía cinética suficiente, chocan con un obstáculo y son rápidamente desacelerados. Los electrones normalmente, son producidos por emisión a través del calentamiento de un alambre metálico, comúnmente de tungsteno. La aplicación de una elevada diferencia de potencial entre el alambre "caliente" y el obstáculo metálico, provee a los electrones de una gran energía cinética y los acelera de modo importante. Los Rayos X se producen en el punto del impacto y radian en todas direcciones. Si "e" representa la carga del electrón (4.8×10^{-10} esu) y "v" el voltaje, la energía cinética de los electrones está dada por la ecuación:

...#...

$$E_c = eV = \frac{1}{2} mv^2$$

donde m es la masa del electrón (9.11×10^{-28}) y "v" su velocidad justo antes del impacto. La mayoría de la energía cinética de los electrones que "chocan" contra el obstáculo, se convierte en calor, siendo transformado menos del 1% a Rayos X.

Cuando se analizan los Rayos X provenientes del impacto con el obstáculo, se encuentra que consisten en una mezcla de diferentes longitudes de onda que se extienden en un amplio intervalo espectral sin ninguna discontinuidad. Este espectro se denomina "Continuo" y se observa que la variación de intensidad respecto a la longitud de onda, depende del voltaje del tubo. En la Fig. 2, se representa un ejemplo del tipo de curvas que se obtienen. Se puede observar que para cada diferencia de potencial, hay una longitud de onda límite por abajo de la cual no se producen Rayos X, que se denomina Longitud de Onda Límite (λ_0) y que solo depende del valor de la diferencia de potencial aplicado. Por arriba de esa longitud, la intensidad se incrementa rápidamente hasta un máximo y entonces decrece, sin llegar a un límite dado, hacia las longitudes de onda largas. Por otro lado, conforme aumenta el valor de la diferencia de potencial aplicada, la curva se va desplazando hacia la zona de longitudes de onda cortas.

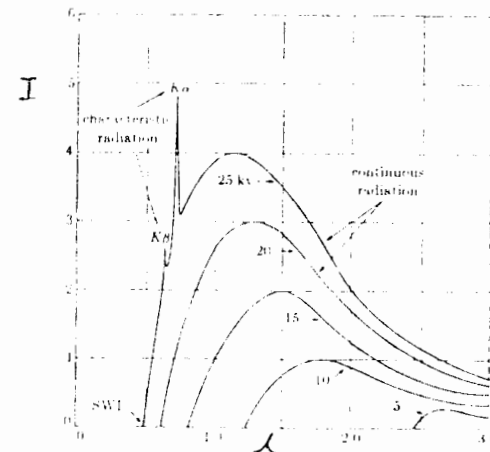


FIG 2 ESPECTRO CONTINUO DE LOS RAYOS X DEL MOLIBDENO

El espectro continuo es debido a la rápida desaceleración de los electrones que chocaron contra el obstáculo, puesto que como se mencionó antes, cualquier carga desacelerada, emite energía. No todos los electrones son frenados del mismo modo. Algunos son detenidos luego del primer impacto y por lo tanto, dan toda su energía en ese contacto. Otros por otro lado, son desviados de su camino original, de modo continuo, de manera que en el transcurso de una serie de choques, van perdiendo sucesivamente, fracciones de su energía cinética total hasta que la pierde definitivamente. Aquellos electrones que son detenidos en el impacto, darán lugar a fotones de máxima energía, esto es, Rayos X de la menor longitud de onda. Tales electrones transfieren toda su energía "eV", de modo que puede escribirse:

$$eV = h\nu_{max} = \frac{hc}{\lambda_0}$$

y luego,

$$\lambda_0 = \frac{hc}{eV}$$

sustituyendo valores, se obtiene:

$$\lambda_0 = \frac{12403.246}{V} \times 10^{-8} \text{ cm}$$

que de modo aproximado puede expresarse:

$$\lambda_0 = \frac{12345}{V} \text{ (A}^\circ\text{)}$$

a lo que se llama Ley de Duane-Hunt. Esta ecuación da el valor de la Longitud de Onda Límite, en función del voltaje aplicado. La energía en Rayos X total emitida en la unidad de tiempo (seg), es proporcional al área bajo la curva y depende también (en cada valor de voltaje dado) del número atómico "Z" del material que sirve como obstáculo y de la corriente "i" del tubo, puesto que éste último parámetro, es una medida del número de electrones por segundo que llegan al obstáculo. La intensidad total de los Rayos está dada por:

$$I_{Total} = A i Z^m$$

A = Constante de Proporcionalidad

m = Constante que varía aproximadamente 2.

4.2. Espectro Característico

Cuando el voltaje aplicado a un tubo de Rayos X adquiere un cierto valor característico del material que funciona como blanco, aparecen superpuestos al espectro continuo, unos máximos de intensidad muy acusados, cuya propiedad más singular es la de presentarse siempre a valores perfectamente fijos y determinados de la longitud de onda para un mismo elemento. Debido a que son muy delgados y puesto que son valores característicos para cada blanco, se les denomina "Líneas Características" y al conjunto de ellas, ESPECTRO CARACTERISTICO. El valor del potencial aplicado al cual aparecen las líneas características, tiene gran importancia y significación física; recibe el nombre de Potencial Crítico de Excitación. En el caso del molibdeno por ejemplo, las líneas características aparecen cuando se sobrepasan los 20 Kv.

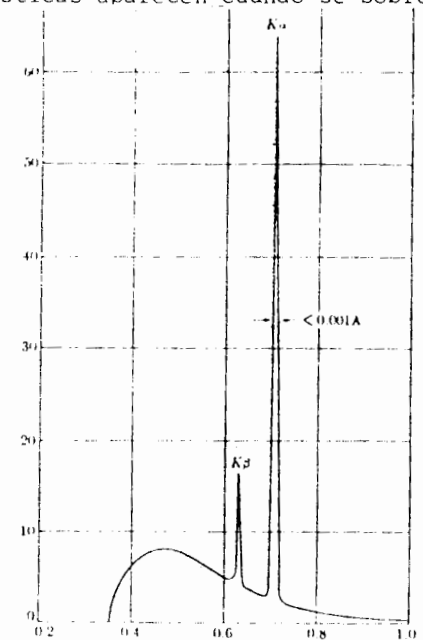


FIG.3
ESPECTRO CARACTERISTICO DEL MOLIBDENO
A 25 KV

Las líneas características aparecen formando grupos o series espectrales; cada uno de estos grupos tienen un potencial de excitación diferente para un mismo elemento y se designan con las letras K, L, M, etc., en el orden creciente de longitudes de onda.

Ordinariamente, solo las líneas K, son útiles en difracción, pues las mayores, generalmente son absorbidas.

La intensidad de cualquier línea característica, medida por arriba del espectro continuo, depende de tanto de la corriente "i" como de la cantidad de voltaje por arriba del valor crítico. Para una línea K, la intensidad está dada por:

$$I_K = B i (V - V_K)^n$$

donde B es la constante de proporcionalidad, V_K el voltaje crítico de excitación para esa línea y "n" una constante cuyo valor está alrededor de 1.5

4.3. Ley de Moseley

H. G. Moseley, encontró que la longitud de onda de cualquier línea particular decrece a medida que el número atómico del emisor aumenta. En particular, encontró una relación lineal entre la raíz cuadrada de la frecuencia de la línea ν y el número atómico "Z".

$$\sqrt{\nu} = C (Z - \sigma)$$

donde C y σ son constantes.

La naturaleza de la radiación característica es diferente de la del espectro continuo. El espectro característico se produce cuando electrones acelerados poseen suficiente energía como para penetrar al interior de los átomos y "sacar" electrones de sus órbitas más internas.

Cuando un electrón de la capa "K" es desprendido de ella, se crea un sitio vacante y el átomo pasa, en ese momento, a un estado excitado. Los electrones localizados en las órbitas más externas, ocupan el sitio que ha quedado vacante en la capa "K", puesto que poseen mayor energía. Para llegar a dicha capa, emiten quantum de energía a fin de redistribuir el balance de cargas.

...#...

Esta cantidad de energía es igual a la diferencia entre la energía de ionización de las capas más externas y la energía de ionización de la capa "K". La evidencia estadística ha mostrado que las 3 órbitas aledañas a la capa "K", pueden proveer electrones que llenen los sitios vacantes de modo que se forman tres líneas características: $K\alpha$, $K\beta$, $K\gamma$.

La probabilidad de que un electrón de la capa "L" ocupe el sitio vacante en "K" es mayor que la que tiene un electrón de la capa "M". El resultado es que la intensidad de la línea $K\alpha$ es mayor que la de $K\beta$ y ésta a su vez, mayor que la de $K\gamma$.

El voltaje de excitación, se puede expresar por ejemplo, para la radiación K:

$$V_K = \frac{12.345}{\lambda_K}$$

4.4. Absorción de los Rayos X en la Materia

Cuando los Rayos X encuentran cualquier otra forma de materia, son parcialmente transmitidos y parcialmente absorbidos. La radiación es más o menos absorbida en función del espesor de la materia atravesada, existiendo un decrecimiento fraccional de la intensidad conforme aumenta el espesor. Dicho decrecimiento está dado por:

$$\frac{dI}{I} = -\mu dx$$

donde dx es el espesor del absorbente, μ = coeficiente de absorción lineal, que está definido por la fracción de energía de radiación absorbida por cm^3 de substancia cuando el haz incidente tiene un área de $1cm^2$. La integración de la ecuación anterior entre I_0 e I, da:

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \quad \mu = cm^{-1}$$

...#...

El coeficiente de absorción lineal es proporcional a la densidad, por lo que su valor variará según el estado físico o químico del absorbente. Si se introduce la relación μ/ρ (coeficiente de absorción másico), las fluctuaciones en poder absorbente debido a las variaciones de densidad, se eliminan y puede entonces escribirse:

$$I = I_0 \exp [(-\mu/\rho) \rho X]$$

$$\mu/\rho = \text{cm}^2 \text{ g}^{-1}$$

Las características de absorción de la materia, son una función de la intensidad y la longitud de onda, así como del material que emite un fotoelectrón e incrementa así, su contenido calorífico. La materia absorbe Rayos X de dos formas distintas, la dispersión y la verdadera absorción.

5. Difracción de Rayos X

Sabemos que los cristales son formaciones de átomos en un orden geométrico dado, de forma que contienen filas y planos. Esta propiedad les permite actuar como redes de difracción. Recordemos que cuando rayos de luz son difractados por una rejilla, el espaciamiento entre las líneas de la rejilla, si se desea que la difracción sea buena, debe ser del orden de la longitud de onda de la luz. Este hecho se aprovecha para la difracción cristalina. Se ha observado que la separación entre planos atómicos, es del orden de unas cuantas unidades Å° . De acuerdo a lo anterior, será posible cubrir dicho orden mediante Rayos X, especialmente de bajo voltaje (20 a 50 mil volts).

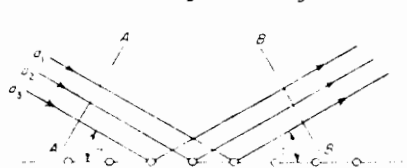


FIG. 6 REFLEXIÓN DE RAYOS X CUANDO REFLECTA LOS ÁNGULOS DE INCIDENCIA Y REFLEXIÓN

Cuando los Rayos X de una frecuencia dada golpean a un átomo, interactúan con sus electrones haciendo que vibren con la

con la frecuencia del haz de los Rayos X. Como los electrones se vuelven cargas eléctricas vibratorias, ellos retransmiten los Rayos X sin cambio en la frecuencia. Estos rayos reflejados, se alejan de los átomos en cualquier dirección. En otras palabras, los electrones de un átomo "dispersan" los haces de Rayos X en todas direcciones.

Cuando los átomos espaciados a intervalos regulares son irradiados por un haz de Rayos X, la radiación dispersada sufre interferencia. En ciertas direcciones se producen interferencias constructivas; en otras se producen interferencias destructivas. Por ejemplo, si un plano atómico simple es golpeado por un haz de Rayos X paralelo, el haz sufre interferencia constructiva cuando el ángulo de incidencia iguala al ángulo de reflexión. Así, en la Fig. 6, los rayos marcados a_1 al a_3 , representan un haz de Rayos X paralelo. La línea AA muestra una onda de este haz, donde todos los rayos están en fase. La línea BB se traza perpendicular a los rayos reflejados por los átomos en una dirección tal que el ángulo de incidencia iguala al ángulo de reflexión. Como BB queda a la misma distancia desde la onda frontal AA cuando se mide a lo largo de cualquier rayo, todos los puntos sobre BB deben estar en fase. En consecuencia, es una onda frontal, y la dirección de los rayos reflejados es una dirección de interferencia constructiva.

5.1. La Ley de Bragg

La discusión anterior no depende de la frecuencia de la radiación. Sin embargo, cuando son reflejados los Rayos X, no desde una formación de átomos dispuestos en un plano solitario, sino desde átomos sobre ciertos números de planos paralelos espaciados igualmente, tal como existen en los cristales, entonces la interferencia constructiva sólo puede ocurrir bajo condiciones de restricción elevadas. La Ley que gobierna este último caso se conoce como ley de Bragg.

...#...

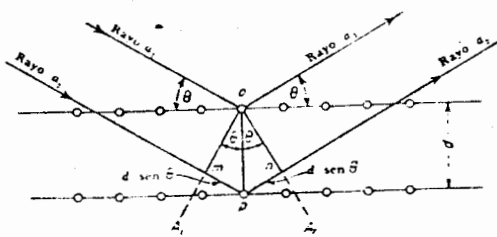


FIG 7. ESQUEMA ILUSTRATIVO DE LA LEY DE BRAGG.

Consideremos cada plano de átomos en un cristal como un espejo semitransparente, esto es, que cada plano refleje una parte de estos rayos a su través. Cuando los Rayos X golpean un cristal, el haz es reflejado no sólo por los átomos de la capa superficial, sino por los átomos bajo la superficie hasta una profundidad considerable. La Fig. 7 muestra un haz de Rayos X que está siendo reflejado simultáneamente desde dos planos reticulares paralelos. En un caso real, el haz sería reflejado no desde dos planos reticulares justamente, sino desde un gran número de planos paralelos. La distancia entre planos, se representa por el símbolo "d". En línea oa_1 se traza perpendicular a los rayos incidentes y por tanto es una onda frontal. Los puntos "o" y "m", que quedan sobre esta onda frontal, deben estar en fase. La línea oa_2 se traza perpendicular a los rayos reflejados a_1 y a_2 , y la condición para oa_2 para ser una onda frontal es que los rayos reflejados deben estar en fase en los puntos "o" y "n". Esta condición sólo puede ser satisfecha si la distancia mpn iguala a un múltiplo de una longitud de onda completa, esto es, es igual a λ o 2λ o 3λ o $n\lambda$, donde λ es la longitud de onda de los rayos X y "n" un número arbitrario.

Un exámen de la Fig. 7, muestra que ambas distancias "mp" y "pn" son iguales a "d" sen θ . La distancia "mpn" es, de consiguiente, $2d$ sen θ . Formando una igualdad con esta cantidad y " $n\lambda$ ", tendremos la ley de Bragg:

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

donde, $n = 1, 2, 3, \dots$

λ = longitud de onda en A°

d = distancia interplanar en A°

θ = ángulo de incidencia o reflexión del haz de Rayos X

Cuando se satisface la relación anterior, estarán en fase los rayos reflejados a_1 y a_2 y resultará una interferencia constructiva. Además, los ángulos a los cuales ocurre la interferencia constructiva cuando un delgado haz de Rayos X golpea un cristal no distorsionado, son definidos en forma muy aguda porque las reflexiones se originan sobre muchos miles de planos reticulares paralelos. Bajo esta condición aún una desviación muy pequeña del ángulo θ satisfaciendo la relación anterior ocasiona interferencia destructiva de los rayos reflejados. Como consecuencia, el haz reflejado deja el cristal como un estrecho haz luminoso capaz de producir imágenes agudas de la fuente sobre una placa fotográfica.

Si se refleja un haz de Rayos X desde un juego de planos cristalográficos, será función sensitiva del ángulo de inclinación del haz de Rayos X con el plano y no debe esperarse que ocurra una reflexión constructiva cada vez que un haz monocromático golpea sobre un cristal.

Supongamos que se mantiene un cristal en una posición fija con respecto a un haz de Rayos X y que este haz no es monocromático, sino que contiene todas las longitudes de onda mayores que un valor mínimo λ_0 determinado. Este tipo de haz de Rayos X se denomina haz de Rayos X blanco puesto que es análogo a la luz blanca, la cual contiene todas las longitudes de onda en el espectro visible. Aunque el ángulo del haz es fijo con respecto a cualquier juego dado de planos en el cristal, y el ángulo θ de la ley de Bragg es por tanto una constante, las reflexiones desde todos los planos pueden ocurrir ahora como resultado del hecho de que el haz de Rayos X es continuo. El punto en cuestión puede ser ilustrado con ayuda de una red cúbica simple.

Dejemos que el haz de Rayos X tenga una longitud de onda mínima de 0.5 \AA y dejemos que forme un ángulo de 60° con la superficie del cristal, el cual, a su vez, se supone que es paralelo a un juego de planos $\{100\}$. Además, dejemos que los planos $\{100\}$ tengan un espaciamiento de 1 \AA . Sustituyendo estos valores en la ecuación de Bragg, se tiene:

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

$$n\lambda = 2 (1) \text{ sen } 60^\circ = 1.732$$

Así, los rayos reflejados desde los planos 100 contendrán las longitudes de onda,

- 1.732 \AA para la reflexión de primer orden
- 0.866 \AA para la reflexión de segundo orden
- 0.546 \AA para la reflexión de tercer orden

Las demás longitudes de onda sufrirán interferencia destructiva. En el ejemplo anterior se supuso que los planos reflectores eran paralelos a la superficie del cristal. Este no es un requisito necesario para la reflexión; es bastante posible obtener reflexiones desde planos que forman toda clase de ángulos con la superficie. Así, en la Fig. 8, se muestra el haz incidente normal a la superficie y a un plano (001) , en tanto que forma un ángulo θ con dos planos $\{210\} - (0\bar{1}2)$ y $(01\bar{2})$.

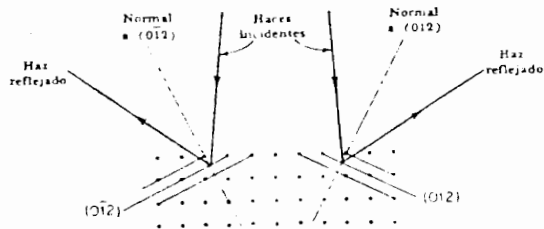


FIG. 8. REFLEXIÓN DE RAYOS X EN PLANOS NO PARALELOS A LA SUPERFICIE DE LA RED.

Las reflexiones desde estos dos planos se muestran esquemáticamente en la Fig. 8. Puede concluirse que cuando un haz de

Rayos X blanco incide sobre un cristal, emergerán del mismo, muchos haces reflejados, correspondiendo cada haz reflejado a una reflexión desde un plano cristalográfico diferente. Además, en contraste con el haz incidente que es continuo en longitud de onda, cada haz reflejado contendrá únicamente longitudes de onda discretas como se prescribe por la ecuación de Bragg.

5.2. Técnicas de Laue

Los métodos de Laue para la difracción de Rayos X, utilizan un cristal con una orientación que es fija con respecto a un haz de Rayos X continuo. Hay dos técnicas de Laue básicas: en una, se estudian los haces reflejados en direcciones cercanas a las del haz de Rayos X incidentes, en la otra, se estudia el haz reflejado que pasa a través del cristal. Es claro que el último método no se puede aplicar a cristales de espesor apreciable (1 mm o más) a causa de la pérdida en intensidad de los Rayos X por su absorción en el metal. El primer método se conoce como la técnica reflectante de Laue; el último se denomina técnica de transmisión de Laue.

El método reflectante de Laue es especialmente valioso para determinar la orientación de la red en el interior de los cristales cuando éstos son grandes y en consecuencia opacos a los Rayos X. Muchas propiedades físicas y mecánicas varían con la dirección en el interior de los cristales. Estos son así, anisotrópicos, en contraste con los materiales isotrópicos cuyas propiedades permanecen constantes en todas direcciones. Un ejemplo típico de la propiedad anisotrópica en un cristal metálico, es la facilidad de magnetización en los cristales de hierro.

Otras propiedades de los cristales anisotrópicos son el punto de cedencia, la ductilidad, y el módulo elástico. El estudio de estas u otras propiedades de los cristales, requiere del conocimiento de la orientación reticular en los mismos.

...#...

La Fig. 9, muestra la disposición de una cámara reflectante Laue típica. Los Rayos X procedentes del electrodo, o anticátodo, de un tubo de Rayos X se coliman en un haz angosto por un tubo de varios centímetros de largo con un diámetro interior de cerca de 1 mm. El angosto haz de Rayos X, incide sobre el cristal a la derecha de la figura donde es difractado como cierto número de haces reflectados que inciden sobre el recipiente que contiene una película fotográfica. El frente del recipiente se cubre con una delgada hoja de material, por ejemplo, papel negro, opaco a la luz visible, pero transparente a los haces de Rayos X reflectados. En esta forma, las posiciones de los haces

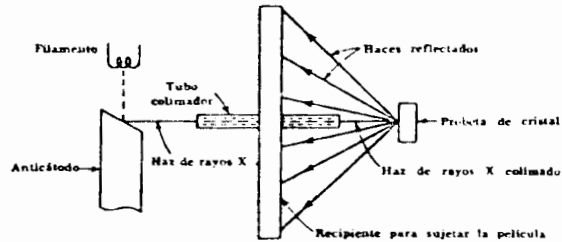


FIG. 9 CÁMARA USADA PARA LA TÉCNICA REFLECTANTE DE LAUE.

se registran sobre la película fotográfica como un conjunto de pequeños puntos oscuros.

La Fig. 10 A, muestra la configuración de los Rayos X reflejados de un cristal de magnesio orientado para que el haz de Rayos X incidente fuese perpendicular al plano basal del cristal. Cada punto corresponde a una reflexión desde un plano cristalográfico simple, y la simetría séxtuple de la red reticular, cuando se mira en dirección perpendicular al plano basal, es aparente. Se se gira el cristal en una dirección que se aleje de la que da la configuración de la Fig. 10 A, cambia la formación de los puntos (Fig. 10 B), no obstante todavía define la orientación de la red reticular en el espacio. En consecuencia, la orientación del cristal se puede determinar en términos de una fotografía de Laue.

...#...

Los diagramas de transmisión de Laue pueden obtenerse con una disposición similar a las configuraciones reflectadas, pero la película se coloca sobre el lado opuesto de la probeta desde el tubo de Rayos X. Las probetas pueden tener la forma de pequeñas barras o placas, pero deben ser pequeñas en su dimensión paralela al haz de Rayos X. Mientras que la técnica reflectante refleja el haz de Rayos X desde planos casi perpendiculares al mismo haz, la técnica de la transmisión registra las reflexiones desde planos casi paralelos al haz, como se puede ver en la Fig. 11.

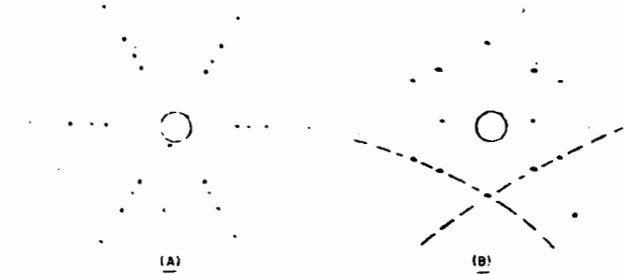


FIG. 10 EJEMPLOS DE FOTOGRAFÍAS OBTENIDAS CON LA TÉCNICA REFLECTANTE DE LAUE

Las fotografías de transmisión Laue, como las fotografías reflectadas, consisten de formaciones de manchas. Sin embargo, las disposiciones de las manchas difieren en los dos métodos: la imágenes de transmisión tienen las manchas dispuestas de ordinario sobre elipses, las reflectadas, sobre hipérbolas.

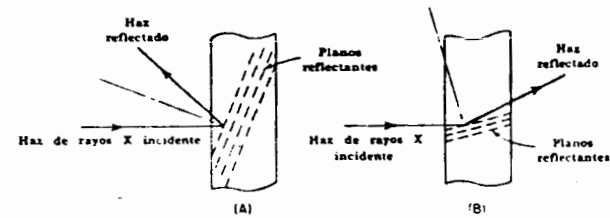


FIG. 11(A) LAS FOTOGRAFÍAS DE REFLECCIÓN DE LAUE OBTENIDAS LAS REFLEXIONES HAY PLANOS CASI PERPENDICULARES AL HAZ DE RAYOS X INCIDENTE (B) LAS DE TRANSMISIÓN REGISTRAN ESTOS PLANOS CASI PARALELOS AL HAZ DE RAYOS X INCIDENTE



FIG. 12 EJEMPLO DEL ASTERISMO

La técnica transmisora de Laue, como la reflectante, se utiliza también para hallar la orientación de las redes cristalinas. Ambos métodos pueden usarse para estudiar un fenómeno llamado asterismo. Un cristal que ha sido doblado, o de formado en alguna otra forma, tendrá planos reticulares curvos que actúan en forma de espejos curvados y forman puntos o manchas alargadas en lugar de pequeñas imágenes circulares del haz de Rayos X. En la Fig. 12 se muestra un diagrama de Laue típico de un cristal deformado. En muchos casos, el análisis del asterismo, o distorsión de los puntos o manchas en las fotografías Laue, proporciona información valiosa concerniente a los mecanismos de la deformación plástica.

En los ejemplos anteriores (Métodos Laue), se mantiene un cristal en una orientación fija con respecto al haz de Rayos X. Las reflexiones se obtienen debido a que el haz es continuo, esto es, la variable es la longitud de onda. Ahora considerare

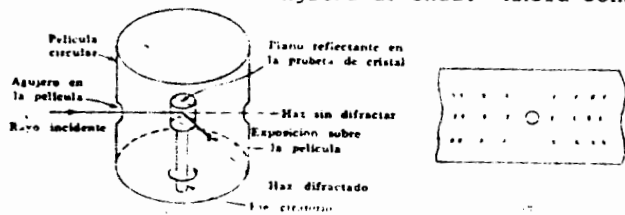


FIG. 13 CAMBIO ROTATORIO E IMAGEN OBTENIDA

mos varias técnicas importante por difracción de Rayos X que utilizan Rayos X de una sola frecuencia o longitud de onda.

En estos métodos, puesto que λ y a no es una variable, es necesario variar el ángulo θ para obtener las reflexiones.

5.3. Método del Cristal Rotatorio

En el método del cristal rotatorio, se llevan los planos cristalográficos a sus posiciones reflectoras girando un cristal sobre uno de sus ejes en tanto que simultáneamente se irradia sobre el mismo un haz de Rayos X monocromático. Las reflexiones se registran de ordinario sobre una película fotográfica que ha sido curvada para que rodee a la probeta. (Fig. 13 para una vista esquemática del método).

5.4. El método de Debye-Scherrer o del Polvo

En este método se debe tener cuidado de que la probeta contenga no un cristal, sino más de varios cientos de cristales orientados al azar. La probeta puede ser bien un pequeño alambre policristalino del metal deseado o polvo finamente molido del metal, contenido en un tubo de plástico, celulosa, o vidrio. En cualquier caso, el agregado cristalino consiste de un cilindro de unos 0.5 mm. de diámetro con cristales de aproximadamente 0.1 mm. de diámetro o menores. En el método de Debye-Scherrer, como en método rotatorio de un solo cristal, el ángulo θ es la variable; la longitud de onda λ permanece constante. En el método del polvo, se obtiene una variación de θ , no por la rotación de un simple cristal sobre uno de sus ejes, sino por la presencia de muchos cristales pequeños orientados al azar en el espacio dentro de la probeta.

La Fig. 14 muestra cómo se hallan las reflexiones Debye-Scherrer. Se muestra cómo un haz paralelo de Rayos X, monocromático, viniendo desde la izquierda de la figura, incide sobre el agregado cristalino. Como la probeta contiene cientos de cristales orientados al azar en la región iluminada por el haz de Rayos X incidente, muchos de éstos tendrán planos $\{100\}$ al

CAPITULO 2 : TERMODINAMICA DE LOS MATERIALES.

Dado que cada material cristalino tiene sus propios ángulos de Bragg característicos, es posible identificar las fases cristalinas desconocidas en los metales con la ayuda de las reflexiones de Bragg. Para este propósito, se ha publicado un sistema de tarjetas de registro (X-ray Diffraction Data Index) que contiene aproximadamente un millar de elementos y compuestos cristalinos, con no sólo el ángulo de Bragg de cada línea de difracción Debye-Schreier importante, sino también su relativa fuerza o intensidad. La identificación de cada fase cristalina desconocida en un metal se puede lograr haciendo coincidir el diagrama de los ángulos de Bragg de la probeta de polvo y las intensidades reflectadas de substancias desconocidas con la tarjeta del índice apropiada. El método es bastante semejante al de un sistema de identificación de huellas digitales y constituye un importante método de análisis químico cualitativo.

2.1. Introducción.

Muchos fenómenos físicos importantes dependen fuertemente de la temperatura a que se producen. Un ejemplo de notable importancia práctica ocurre en la pérdida de dureza causada por el calor en los metales endurecidos. Una probeta de latón endurecida por deformación en frío (p. ejem. martillado), puede ser ablandada a su dureza original en unos cuantos minutos si se la expone a una temperatura de 550° C. A 300° C puede tomar varias horas lograr la misma pérdida de dureza, mientras que a temperatura ambiente podría tardar fácilmente varios cientos de años. Para todos los propósitos prácticos, se puede decir entonces que el latón no se suaviza a temperatura ambiente.

Sin embargo, en el caso del plomo martillado, la pérdida de dureza a temperatura ambiente es muy importante, lo que demuestra la diferencia en comportamiento entre los diversos materiales metálicos.

Otro fenómeno importante dependiente de la temperatura es la llamada fluencia térmica, o sea el flujo plástico lento de los metales que ocurre cuando se les somete a cargas más o menos constantes durante largos períodos de tiempo (inglés: creep). La fluencia térmica no se incluye de ordinario en las consideraciones de diseño para un puente de acero, o de un barco. Por otra parte, si es de primordial importancia en el diseño de objetos metálicos tales como tubos para calderas que funcionan a temperaturas elevadas y para hojas de turbinas de gas, los que deben reportar esfuerzos a temperaturas -- muy altas.

... ##

En fin, los tratamientos térmicos de los aceros nos procuran la posibilidad de obtener materiales de construcción o de herramientas con propiedades muy especiales, las cuales pueden ser variadas en función de las temperaturas y velocidades de enfriamiento adecuadas.

Para comprender por qué y cómo ocurren las diferentes modificaciones dentro de las estructuras metálicas, es necesario estudiar los principios de la termodinámica de los sólidos y de las aleaciones. La termodinámica da respuestas a preguntas como: por qué metales como hierro, estaño y titanio cambian su estructura al calentarse, por qué se funden todos los metales y por qué hoy temperaturas de transformación diferentes al calentar y al enfriar.

En años recientes, se han hecho grandes avances hacia la explicación teórica de estos fenómenos dependientes de la temperatura. Cada una de las tres ciencias sobre el calor; la termodinámica, la mecánica estadística y la teoría cinética, han contribuido a este conocimiento. Cada una de estas tres ciencias se acerca al asunto del calor y de la temperatura en forma diferente.

Es claro que la temperatura es una variable metalúrgica muy importante y es lógico pensar que cuando ocurre un cambio estructural de un metal puro o de una aleación a una temperatura T K (T Kelvin), es que a esa temperatura una forma estructural se vuelve inestable. Por lo tanto, para comprender estas transformaciones, es preciso investigar el efecto de la temperatura sobre la estabilidad estructural de los materiales.

La termodinámica se basa en leyes admitidas de evidencia experimental. Como los ex-

... ##

perimentos que conducen a las leyes de la termodinámica fueron realizadas en cuerpos cuya materia contiene un número muy grande de átomos, la termodinámica no explica directamente lo que sucede a escala atómica, sino concierne mucho más con las propiedades promedio de grandes números de átomos, y se han desarrollado relaciones matemáticas entre tales funciones termodinámicas como temperatura, presión, volumen, entropía, energía interna y entalpía (conceptos que discutiremos más adelante), sin consideración al mecanismo atómico. Este menosprecio del mecanismo atómico en la termodinámica tiene ventajas y desventajas. Esto hace más fáciles y precisos los cálculos, pero, infortunadamente, no dice lo que hace que las cosas ocurran en determinada forma.

Un ejemplo es la ecuación de estado para un gas ideal

$$pV = nRT \quad (2-1)$$

en donde p es la presión en kg/cm^2 (en unidades internacionales $1 \text{ Pascal} = 1 \text{ Newton/m}^2 = 1.02 \times 10^{-5} \text{ Kg/cm}^2$), V el volumen en cm^3 , n el número de moles de gas (1 mol equivale a 6.02×10^{23} átomos o moléculas del gas considerándolo al peso atómico o peso molecular expresado en g), R la constante universal del gas ($R=1.987 \text{ cal/mol} \cdot \text{K} = 8.32 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$) y T la temperatura absoluta en K. En la termodinámica, esa ecuación ha sido derivada de experimentos (Ley de Boyle; Ley de Gay - Lussac y Ley de Avogadro). No se da explicación en cuanto a las razones para la existencia de esta relación.

2.2 La teoría cinética de los gases.

La teoría cinética, en contraste con la termodinámica, intenta derivar tales relaciones

... ##

La masa total de átomos considerados puede ser expresada en número de moles (n' en la fórmula (2-1), de modo que (2-3) se modifica en : $pV = \frac{1}{3} n' \mathcal{M} \bar{v}^2 = n'RT$.

para 1 mol : $\frac{1}{3} \mathcal{M} \bar{v}^2 = RT$

para 1 átomo : $\frac{1}{3} \frac{\mathcal{M}}{N.A.} \bar{v}^2 = \frac{R}{N.A.} T = kT = \frac{1}{3} m \bar{v}^2$

$$\boxed{\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT} \quad (2-4)$$

con \mathcal{M} = masa de 1 mol de gas

$N.A.$ = número de Avogadro = 6.02×10^{23} átomos/mol

k = coeficiente de Boltzmann.

= 1.380×10^{-16} erg/átomo. K = 1.380×10^{-23} J/ átomo. K

= 8.65×10^{-5} eV/átomo. K = 0.33×10^{-23} cal/átomo. K

La relación (2-4) nos demuestra que la energía cinética promedio de los átomos es directamente proporcional a la temperatura absoluta.

La teoría cinética nos proporciona en esta forma un conocimiento profundo del significado de las importantes funciones termodinámicas : temperatura y presión. La termodinámica no nos da esta misma habilidad para comprender el fenómeno gaseoso.

2.3 La distribución de la energía térmica.

La tercera ciencia del calor, la mecánica estadística, aplica el campo de la estadística a los problemas del calor. La teoría cinética se interesa en la explicación del fenómeno del calor en términos de la mecánica de los átomos individuales. La mecánica de los movimientos atómicos desordenados que se atribuyen al fenómeno térmico es atacada desde el punto de vista de la consideración de las probabilidades. Este acercamiento es factible debido a que los problemas más prácticos implican cantidades de ma-

... ##

teria que contienen gran número de átomos, o moléculas. Es posible en esta forma - pensar en términos del comportamiento de grupo como un conjunto tal y como se pensaría de un seguro de vida actuarial que predijera la estadística vital de una población numerosa.

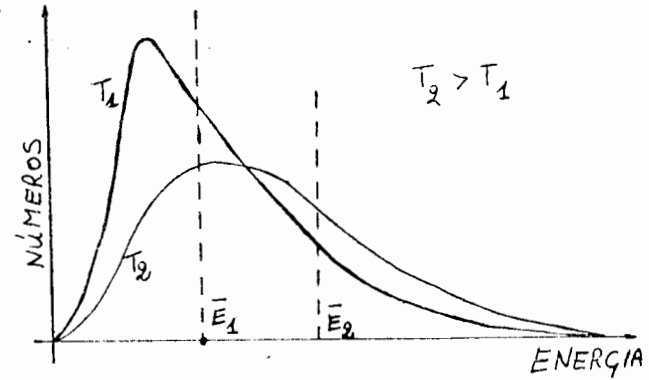


Fig. 2.1 Distribución de la energía en un gas. La energía promedio \bar{E} y el número de átomos con una energía mayor aumentan cuando sube la temperatura (ver texto)

La ecuación (2-4) no implica que todas las moléculas de un gas tengan la misma energía. De hecho habrá una distribución estadística de energías, como se indica en la figura 2-1. En cualquier instante de tiempo en particular, muy pocas partículas tendrán energía casi nula ; muchas partículas tendrán una energía cercana a la energía - promedio, y algunas partículas tendrán energías extremadamente altas. A medida que la temperatura crece, hay :

1. Un aumento en la energía promedio de las moléculas y
2. Un aumento en el número de moléculas con energías en exceso de cualquier valor determinado.

... ##

como la ecuación anterior, pero comenzando con procesos atómicos y moleculares.

En los libros de texto de física pueden hallarse derivaciones clásicas de la ecuación anterior que utilizan un acercamiento cinético simple. En la derivación, se supone que los átomos de gas con masa m se comportan como esferas elásticas, que se mueven a una velocidad " v " incierta y que están separados por distancias que son grandes comparadas con el tamaño de los átomos. Esta última suposición nos permite desestimar la energía potencial de los átomos de un gas a baja densidad.

Consideremos un cubo de arista l , conteniendo N átomos de un gas monoatómico, a temperatura bastante alta. Cada partícula del gas considerado tendrá una velocidad determinada v , con componente v_x en la dirección del eje X de un sistema de coordenadas.

En cambio de momentum o cantidad de movimiento de una partícula chocando con la cara del cubo perpendicular al eje x será de :

$$\Delta p_1 = m v_{x1} - m (-v_{x1}) = 2 m v_{x1}$$

con v_{x1} = velocidad antes del choque

$-v_{x1}$ = velocidad después del choque.

El tiempo entre dos choques elásticos de la partícula sobre la pared considerada se calcula utilizando la velocidad v_{x1} y la distancia para el recorrido ida y vuelta = $2l$, - como sigue :

$$2l = v_{x1} \Delta t$$

$$\Delta t = \frac{2l}{v_{x1}}$$

... ##

La fuerza se obtiene según :

$$F_1 = \frac{\Delta p_1}{\Delta t} = \frac{2m v_{x1}}{2l} v_{x1} = \frac{m v_{x1}^2}{l}$$

y la presión sobre la cara considerada :

$$p = \frac{\sum_{i=1}^n F_i}{l^2} = \frac{m}{l^3} (v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + v_{x3}^2 + \dots)$$

con $v_{x1}, v_{x2}, v_{x3}, \dots$ las velocidades de partículas diferentes.

Pero, considerando $\frac{N}{l^3} = n$ = número de partículas por unidad de volumen, obtenemos :

$$p = m n \left[\frac{v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + v_{x3}^2 + \dots}{N} \right] = m n \bar{v}_x^2$$

con \bar{v}_x^2 = valor promedio del cuadrado de la velocidad en la dirección X .

Como la distribución de las velocidades en el espacio es estadística, vale

$$\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 \text{ y } \bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2$$

de modo que $\bar{v}^2 = 3 \bar{v}_x^2$ ó $\bar{v}_x^2 = \frac{1}{3} \bar{v}^2$

y que la presión total será de

$$p = \frac{1}{3} n m \bar{v}^2 \quad (2-2)$$

Considerando ahora la relación (2-1) de la termodinámica y la relación anterior (2-2) de la teoría cinética, sigue :

$$p V = \frac{1}{3} n m V \bar{v}^2 \quad (2-3)$$

con $n m V = N m$ = masa total de los átomos de gas en consideración.

... ##

Como un ejemplo simple de un sistema en equilibrio, considérese un metal líquido y su vapor de equilibrio en el cual el número promedio de átomos metálicos que dejan al líquido para unirse al vapor es igual al número con correspondiente viajando en la dirección opuesta. La concentración de átomos en el vapor, y en consecuencia la presión del vapor, es una constante con respecto al tiempo. Bajo semejantes condiciones, la termodinámica y la mecánica estadística son capaces de proveer información muy útil, por ejemplo, la forma en que varía la presión de vapor al cambiar la temperatura. Supóngase sin embargo, que el metal líquido es colocado dentro de una campana de vidrio de un sistema de vacío de manera que el vapor sea barrido tan rápidamente como se forme. En este caso, no puede hacer equilibrio porque los átomos dejarán al líquido a una velocidad mucho mayor que a la de retorno al mismo. Debido a que el sistema vapor-líquido ya no está en equilibrio, no se pueden emplear la termodinámica ni la mecánica estadística. Las preguntas relacionadas con la velocidad a que se evaporan los átomos metálicos pertenecen al campo de la teoría cinética. En esta forma, la teoría cinética es más útil cuando se estudia la velocidad a la cual se efectúan los cambios atómicos.

2.4 Energía interna de una estructura cristalina.

En los párrafos precedentes se ha discutido la interrelación de las tres ramas de la ciencia del calor. El objetivo principal de esta discusión fue demostrar el significado físico que se puede dar a las funciones termodinámicas. Consideremos ahora un material cristalino sólido. Una función termodinámica importante que será necesaria en las secciones siguientes es la energía interna, que será por el símbolo U . Esta cantidad representa la energía cinética y potencial total de todos los átomos en un cuerpo material, o

... ##

sistema. En el caso de cristales, una gran parte de esta energía está asociada con la vibración de los átomos en la red. Puede suponerse que cada átomo vibra alrededor de su posición de reposo con tres grados de libertad (direcciones x , y y z). De acuerdo con la teoría de Debye, los átomos no vibran independientemente uno de otro, sino más bien como resultado de ondas elásticas erráticas que viajan de un lado para otro a través de los cristales, y, debido a que tienen tres grados de libertad vibracional, se puede considerar a las ondas reticulares como si fueran tres juegos de ondas independientes viajando a lo largo de los ejes x , y y z , respectivamente. Cuando se eleva la temperatura del cristal, aumenta la amplitud de las ondas elásticas, con un aumento correspondiente en la energía interna. La intensidad de las vibraciones reticulares es por tanto una función de la temperatura.

2.5 Efecto de la temperatura sobre cristales metálicos.

Los dos tipos principales de energía térmica en la mayoría de los sólidos son: la energía de vibración de los átomos alrededor de sus posiciones promedio en la red cristalina, y la energía cinética de los electrones libres. A medida que un sólido absorbe calor (dQ), su temperatura se eleva (dT) y su energía interna aumenta (dU). Por esta razón, propiedades tan importantes como la capacidad de calor, la expansión térmica, la conductividad térmica dependen de los cambios de energía de los átomos y de los electrones libres.

La energía térmica presente en forma de vibraciones de la malla se considera teóricamente como una serie de ondas superpuestas de sonido o de deformación, con un espectro de frecuencia determinado por las propiedades elásticas del cristal. Un quantum de energía elástica recibe el nombre de fonón.

... ##

Lo anterior se aplica a la distribución de la energía cinética de los átomos ó moléculas de un gas. Sin embargo, se aplica el mismo principio a la distribución de la energía vibracional de átomos en un líquido ó sólido. Específicamente, en cualquier instante de tiempo, muy pocos átomos tendrán la energía nula; muchos tendrán energía cercana a la energía promedio y algunos átomos tendrán energías extremadamente altas.

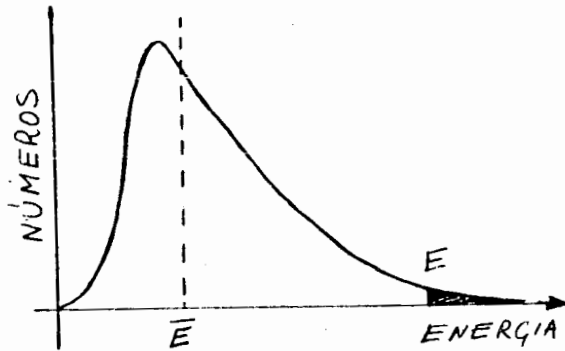


Fig. 2-2. La superficie colorado representa el número de partículas con una energía superior a E (ver texto)

El interés se dirige principalmente hacia aquellos átomos que tienen altas energías. Con frecuencia, es deseable conocer la probabilidad de átomos con energía mayor que una cantidad especificada, por ejemplo, qué fracción de los átomos tiene energía mayor que E en la figura 2-2. La solución estadística a este problema logró Boltzmann como sigue:

$$\frac{n}{N_{\text{tot}}} = f(e^{-(E-\bar{E})/KT}) \quad (2-5)$$

en donde k es la constante de Boltzmann mencionada anteriormente. El número n de átomos con una energía mayor que E , parte del número total N_{tot} que está presente, es una función de la temperatura T . Esta ecuación se aplica cuando E está considerablemente en exceso de la energía promedio \bar{E} , de modo que la ecuación se reduce a:

$$\frac{n}{N_{\text{tot}}} = M \cdot e^{-E/KT} \quad (2.6)$$

en donde M es una constante. Como se presenta, el valor de E debe expresarse en ergs/átomo cuando se utiliza el valor de $k = 1.380 \times 10^{-16}$ erg/átomo K. Cuando se

expresa E en eV, debe ser utilizado el valor de $k = 8.65 \times 10^{-5}$ eV/átomo K. Sin embargo, las conversiones pueden hacerse a partir de otras unidades por medio de la tabla siguiente.

Relaciones de conversión

$$1 \text{ cal} = 4.185 \text{ J} = 4.185 \times 10^7 \text{ erg.}$$

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-12} \text{ erg} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J} \\ = 0.38 \times 10^{-19} \text{ cal.}$$

$$1 \text{ eV/átomo} = 23,100 \text{ cal/mol}$$

$$1 \text{ kcal/mol} = 0.0434 \text{ eV/átomo}$$

Con el empleo de la mecánica estadística, es posible derivar la primera y la segunda leyes de la termodinámica. En tanto que estas dos leyes son la base fundamental de la termodinámica, esta ciencia supone que las leyes se derivan de experimentos y no da explicación en cuanto a su significado mecánico. Sin embargo, la mecánica estadística no sólo explica las leyes básicas de la termodinámica, sino que ^{ex} explica todo el campo de la termodinámica. En una de las secciones siguientes, se dará una interpretación física para la función termodinámica llamada entropía. Cuando se enfoca desde el punto de vista de la mecánica estadística, esta cantidad recibe una importancia real que no es aparente en la termodinámica.

Debe mencionarse ahora que la termodinámica y la mecánica estadística son aplicables únicamente a problemas que impliquen equilibrio, y no pueden predecir la velocidad de una reacción química o metalúrgica. Esto último es de la incumbencia de la teoría cinética.

... ##

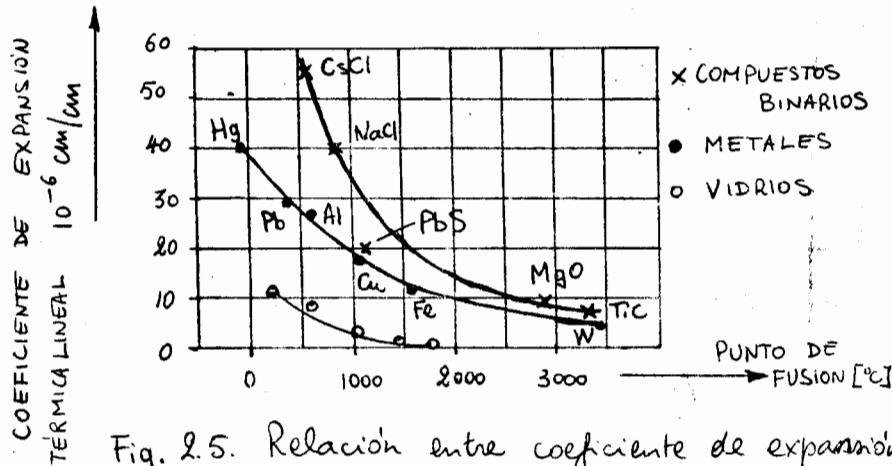


Fig. 2.5. Relación entre coeficiente de expansión térmica y punto de fusión para algunos materiales (ver texto)

2.5.2. Calor específico de los materiales cristalinos.

El concepto de capacidad de calor se introduce en los cursos de termodinámica, con las ecuaciones siguientes:

$$C = \frac{dQ}{dT} = \frac{\text{calor absorbido}}{\text{aumento de temperatura}}$$

$$C_v = \left(\frac{dU}{dT}\right) = \text{calor específico medido a volumen constante, } dU = \text{cambio de energía interna.}$$

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT}\right) = \text{calor específico medido a presión constante, } dH = dU + pdv = \text{cambio de entalpía } H = U + pv \text{ con } U = \text{energía interna y } pv = \text{trabajo mecánico de expansión a } p = \text{constante.}$$

... ##

El calor específico se define como la capacidad de calor por unidad de masa y se le designa por c_v y c_p si la unidad de masa es 1 mol, expresado en las unidades convencionales de calorías por mol y por Kelvin.

La capacidad de calor de los sólidos es cero a 0/K, y aumenta rápidamente a medida que sube la temperatura, hasta llegar a un valor aproximadamente constante a temperaturas más elevadas. El aumento en la capacidad de calor o calor específico corresponde a un aumento de la habilidad de los electrones y de los fonones para incrementar su energía promedio. Debido al principio de exclusión de Pauli, la habilidad de un electrón para aumentar su energía depende de la disponibilidad de estados vacantes a energías más elevadas. Generalmente, sólo los electrones cercanos al nivel de Fermi tienen acceso a los estados vacíos, y la contribución electrónica al calor específico es relativamente pequeña.

La teoría clásica del calor específico está basada en la ley de Dulong y Petit (1819): el calor específico es el mismo para todas las sustancias sólidas elementales, alrededor de 6 cal/mol K. Cincuenta años más tarde, Boltzmann hizo ver que este resultado podía explicarse en términos de la energía de los átomos en vibración en el sólido.

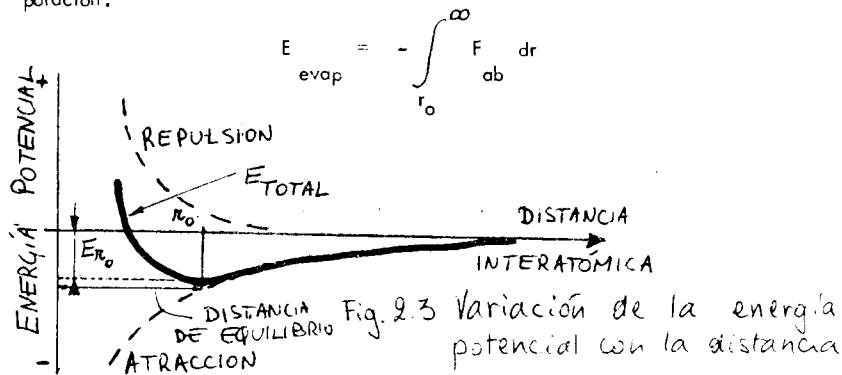
Vimos en 2.2 que la energía cinética promedio por átomo, $\overline{E.C.}$ para un gas monoatómico, está expresado por la ecuación 2-3:

$$\overline{E.C.} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

... ##

2.5.1. Expansión térmica.

La expansión térmica de los sólidos se produce por la vibración inducida por la energía comunicada al sistema en forma de calor. Como ya sabemos, a la temperatura del cero absoluto ($0K = -273^{\circ}C$), los cationes de la estructura metálica están ubicados en vados de potencial de profundidad E_{min} debajo del nivel de energía del átomo libre (figura 2-3). Aumentando la temperatura del cristal, provocamos una oscilación del ión en el vado de potencial asimétrico muy adelante de su posición media. Por consecuencia, este movimiento ocasiona un aumento de la energía del sistema, como se ve en la figura 2-3 y la magnitud del aumento de energía se incrementa con la amplitud de vibración. Además, el aumento de amplitud de vibración provoca una extensión del cristal, ya que la forma de la curva de energía potencial no es simétrica, y por tanto la energía de los iones, al reducir sus distancias recíprocas, aumenta mucho más que al alargar las distancias recíprocas. Cuando se aumenta aún más la distancia entre los iones, se alcanza por fin el punto donde los iones no interactúan más y el metal se transforma en su fase gaseosa, consumiendo la energía de evaporación.



... ##

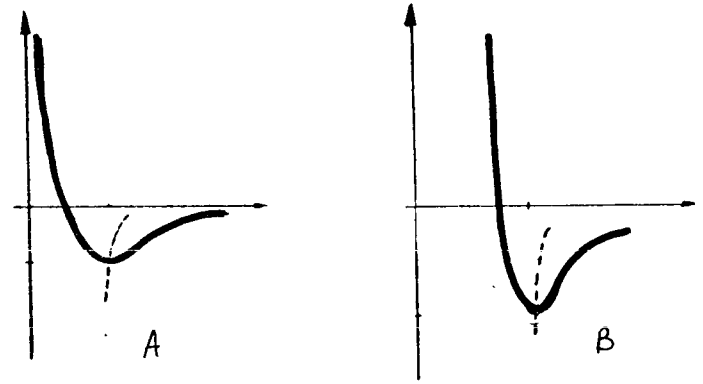


Fig. 2-4 La línea interrumpida representa la posición promedio del átomo cuando sube su energía (térmica).

A para un enlace débil
B para un enlace fuerte

El coeficiente de expansión térmica es una función inversa de la pendiente de la curva para la energía vibracional promedio y la distancia (fig. 2-4). Eso nos permite comparar directamente el coeficiente de expansión térmica y la energía de enlace. Manteniendo los demás factores constantes, las estructuras tridimensionales con fuerza de enlace grande, tienen un vado de energía potencial más profundo y más simétrico que los materiales de enlace débil. Por eso existe una correlación inversa entre los coeficientes de expansión térmica a una temperatura determinada y los puntos de fusión de materiales con estructura comparable. Esta correlación se representa en la figura 2-5.

... ##

tabla anterior, la mayoría de la energía térmica está absorbida por las vibraciones atómicas descritas en el párrafo anterior. Sólidos más complejos como los polímeros pueden tener movimiento de rotación además de su translación de modo que se requiere más energía por mol.

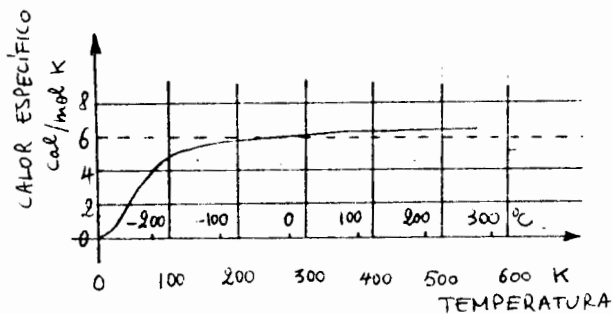


Fig. 2-7: Calor específico de la plata.

Alrededor de la temperatura ambiente, el valor del calor específico corresponde a la teoría (ver texto).

El hecho de que la ecuación (2-7) sólo es aplicable para temperaturas elevadas se ilustra bien con la figura 2-7. Con excepción de algunos sólidos de materiales ligeros, los cuales tienen una alta frecuencia de vibración debido a su masa ligera, el calor específico es bastante constante a temperatura ambiente y a temperaturas superiores. El calor específico disminuye rápidamente para temperaturas inferiores y finalmente se acerca al cero absoluto con una función en T^3 . Un modelo mecánico cuántico explica esa relación para baja temperatura.

... ##

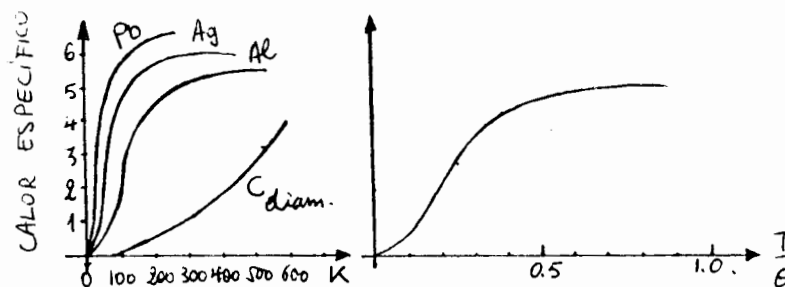


Fig. 2-8: Variación del calor específico con la temperatura

La figura 2-8 nos da más relaciones c_v/T para los materiales siguientes: Pb, Ag, Al, C (diamante). A temperaturas muy bajas, los calores específicos de todos los elementos tienden a cero. Elementos livianos con punto de fusión elevado (enlace muy fuerte) como el C en su forma de diamante, poseen valores muy inferiores a los predichos por la ley de Dulong y Petit a temperatura ambiente. Finalmente, para varios de los metales altamente electropositivos (Na, Cs, Ca y Mg), c_v aumenta con la temperatura hasta valores bastante mayores que 3 R.

Einstein analizó en 1907 con éxito las dos primeras de estas observaciones, aplicando la teoría cuántica al problema de los calores específicos, asumiendo que los átomos vibran en forma independiente. Aunque la teoría predice correctamente la forma de la curva $c_v = T$, a bajas temperaturas hay una discrepancia considerable con los valores medidos. Debye y otros demostraron que el error radica en la suposición de Einstein de que las partículas oscilan en forma independiente. Debye tomó en cuenta la interacción en-

... ##

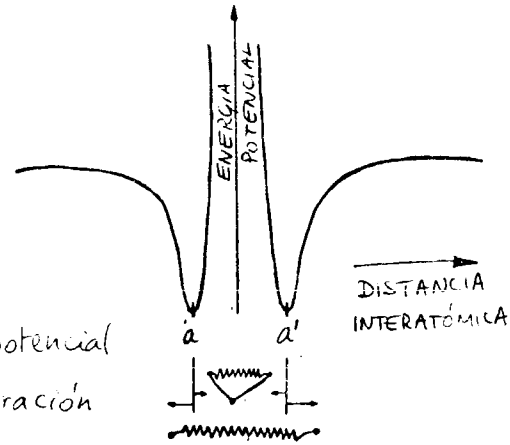


Fig. 2.6 . Energía potencial de átomos en vibración (ver texto)

En un gas monoatómica, ideal para la energía térmica es energía (E.C.), mientras que en un sólido, el término de la energía potencial (E.P.) es importante. De hecho, las vibraciones térmicas de los átomos de un cuerpo sólido pueden ser descritos con un modelo de resortes (fig. 2-6) : las vibraciones introducen una energía potencial así como una energía cinética en la estructura. Al punto extremo de la vibración (distancia máxima entre los átomos) la energía cinética es cero porque los átomos se encuentran en un alta momentáneo ; sin embargo, la energía potencial es máxima en ese punto, porque las distancias de separación no corresponden a aquellas de equilibrio. Cerca de la posición promedio de los átomos en su vibración, la energía potencial disminuye hasta el valor mínimo observado al cero absoluto, pero la velocidad y la energía cinética alcanzan un máximo.

Entonces, en este modelo, los valores promedio de las dos energías tienen que ser igua-

... ##

les, de modo que para un cuerpo sólido simple a temperatura elevada la energía interna total vale

$$E = \overline{E.C.} + \overline{E.P.} = 3 k T \quad (2-7a)$$

Como $R = k \times (6.02 \times 10^{23} \text{ átomos/ mol})$, la energía por mol es :

$$E = 3 R T \quad (2-7b)$$

con R representando la constante de los gases de 1,987 cal/mol . K. El coeficiente - 3 R es el calor específico y tiene un valor de aproximadamente 6 cal/mol K. Esto se representa en la tabla siguiente para algunos sólidos de estructura compacta.

Calor específico de unos sólidos de estructura compacta.

Sólido	c_v a 300 K cal/mol K	C_v a 800 K cal/ mol K
Ag	6.1	6.7
Al	5.8	7.3
Cr	5.8	6.9
Cu	5.8	6.6
Fe	5.9	8.9
Mg	5.7	7.3
P	5.7	
Pb	6.5	
Zn	6.0	
CuO	11.0	12.9
FeO	12.1	13.0
MgO	9.0	11.5
ZnO	10.7	12.1
Ag ₂ S	18.0	21.6
SiO ₂	13.4	17.1
Al ₂ O ₃	20.0	28.8
Cr ₂ O ₃	26.4	29.9

La formulación de la fase conteniendo lo ecuación (2-7a) fue elaborada con cuidado - para contener la palabra de sólido simple y temperatura elevada. En los sólidos de la

... ##

a dicha temperatura, el calor latente es absorbido sin incremento de la temperatura, por lo que se puede considerar que el calor específico (dQ/dT) a la temperatura de transformación es infinito.

Una transformación de segundo orden es una transición de fase que ocurre sobre un rango de temperatura, por ejemplo las TRANSFORMACIONES de orden-desorden en aleaciones, también están asociados con un pico de calor específico en la curva 2. 9b - se muestra una curva típica. Obviamente debido a la estrechez del rango de temperatura $T_1 - T_c$, el pico de calor específico es muy agudo, y en el límite el cambio total ocurre en una temperatura dada, ésto es $T_1 = T_c$ por la que el calor específico tiende al infinito e igual con el calor latente de TRANSFORMACION. En la figura 2.9a, también muestra una transformación de segundo orden, y éste es debido al cambio en las propiedades ferromagnéticas con la temperatura.

2.6 FUNCIONES TERMODINAMICAS.

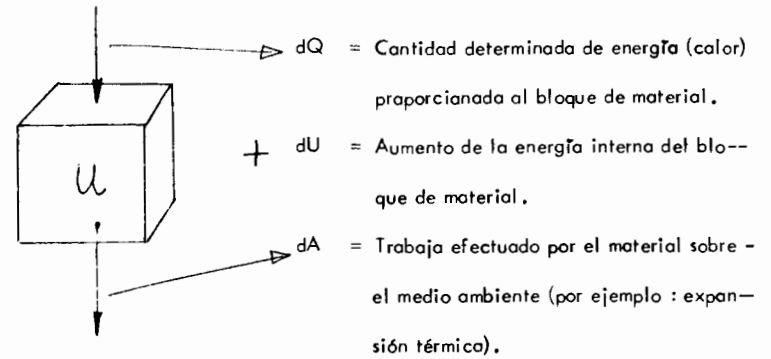
2.6.1. La energía interna de un cristal.

Se considera que la energía interna U de un cristal está compuesta por dos partes, -- primero, la energía reticular que se define como la energía potencial debido a las -- atracciones y repulsiones que ejercen los átomos unos con otros. Segundo, la energía térmica del cristal que está asociada con las vibraciones de los átomos sobre sus posi-- ciones reticulares de equilibrio y con el movimiento de los electrones libres en una es-- tructura metálica.

Si añadimos una cantidad de calor (expresada por ejemplo en calorías o Joules, con $1 - J = 0.239 \text{ cal}$) a un sistema como por ejemplo un bloque de cobre, aumentaremos la --

... ##

energía interna del bloque y efectuaremos eventualmente un trabajo dA sobre el me-- dio ambiente. En representación esquemática, tenemos :



Según la primera ley de la termodinámica, en un sistema cerrado, no se pierde ni se crea energía, de modo que

$$dQ = dU + dA \tag{2-10}$$

a en palabras, la cantidad de energía dada al sistema se utiliza para incrementar la -- energía interna en dU y para efectuar un trabajo dA sobre el medio ambiente.

2.5.2. La entalpia

Definición :

$$H = U + pV \quad dH = dU + pdV + Vdp$$

si $p = c^{te} \quad dH = dU + pdV$

Si se trabaja a presión constante, como casi siempre es el caso en los problemas meta-- lúrgicos y de materiales sólidos o líquidas, el trabajo efectuado por el sistema es el tra-- bajo mecánica de expansión o compresión, representado por pdV ($p =$ presión, $dV =$

... ##

tre las partículas en vibración, avanzando la hipótesis de un espectro de ondas estacionarias elásticas propagándose en el cristal como aproximación de las vibraciones térmicas. La curva $c_v - T$ determinada con este modelo resultó ser una representación tan satisfactoria que por muchos años se usó la extrapolación de Debye para proporcionar valores estándar a temperaturas muy bajas.

La contribución relativamente pequeña de la energía cinética de los electrones libres al calor específico se debe al hecho que casi todos los electrones se encuentran en niveles de energía dentro de una zona totalmente ocupada. El principio de exclusión de Pauli prohíbe las transiciones a los estados ya ocupados con 2 electrones con spin contrario ($+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$). Estados vacantes para los electrones se encuentran solamente sobre el llamada nivel Fermi E_F (energía del nivel superior ocupado a OK), y una fracción relativamente pequeña del número total de electrones puede ser excitado térmicamente a estos estados.

NOTA : Un volumen constante es la condición de frontera más sencilla. Sin embargo en el laboratorio se mide generalmente el calor a presión constante, ya que es sumamente difícil mantener el volumen constante cuando se cambian las condiciones de temperatura.

Para relacionar c_p con c_v se usa la relación termodinámica

$$c_p - c_v = \frac{TV\alpha_v^2}{\beta} \quad (2-8)$$

Donde V es el volumen por mol, α_v y β son los coeficientes de expansión y de compresibilidad determinados experimentalmente :

... ##

$$\alpha_v = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad \text{y} \quad \beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \quad (2-9)$$

2.5.3. Curva de Calor específico y Transformaciones.

La curva del calor específico varía continuamente con la temperatura, si no hay cambios de fase (Fig. 2.8). Por otro lado, si tenemos que si el metal sufre una transformación estructural, la curva de calor específico exhibirá una discontinuidad (Fig. 2.9).

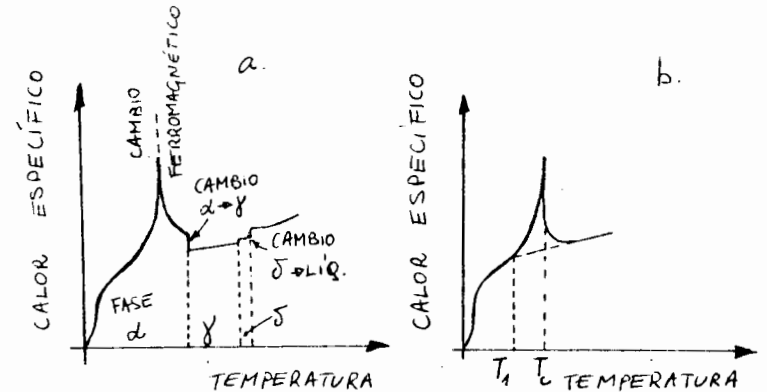


Fig. 2.9 Variación del calor específico con la temperatura
 a para hierro puro
 b. para transformación de segundo orden

Si el cambio de fase ocurre a una temperatura fija, el metal sufrirá lo que se conoce como una transformación de primer orden; por ejemplo : de la fase α a la γ , de la γ a la δ , y de δ a líquido, la curva de calor específico está dada por la Fig. 2.9a. entonces diremos que una transformación de primer orden es aquella transformación de fase que ocurre a una temperatura fija, llamada temperatura de transformación;

... ##

bio de cada propiedad de estado individual, como por ejemplo : presión, temperatura, volumen, masa, etc. sumando por todo el ciclo, debe ser cero. Esto se representa en el caso discutido por :

$$dH = 0 \quad (2-16)$$

Como ya discutimos en 2.5.2, el calor específico c_p depende de la temperatura. En general, la relación c_p/T se expresa en una de las formas siguientes :

$$\begin{aligned} c_p &= a + bT + cT^2 \\ c_p &= a + bT + cT^{-1/2} \\ c_p &= a + bT + cT^{-2} \end{aligned} \quad (2-17)$$

Los parámetros correspondientes se encuentran en las tablas termodinámicas de la literatura específica, como por ejemplo en "Metallurgical Thermochemistry" de O. Kubaschewski y E. Evans.

2.6.3 La Entropía.

Para una reacción determinada, el conocimiento de la cantidad H es importante, pero no representa un criterio para el equilibrio y tampoco determina si un cambio de fase ocurrirá, como ya es aparente por la existencia de ambas reacciones exotérmicas y endotérmicas, con $\Delta H > 0$ y $\Delta H < 0$. Para obtener un criterio de reacción es necesario considerar una segunda propiedad de estado muy importante, conocido bajo el nombre "entropía", S (inglés "entropy"). Como veremos más adelante, la propiedad S puede también servir de medición del estado de desorden de la estructura, pero por ahora basta tratar a ésta como una cantidad normal derivada de la termodinámica clásica.

... ##

Se puede mostrar (ver cursos de termodinámica) que la función $\frac{dQ}{T}$ se comporta como una propiedad de estado, para el caso de $S = S(U, V)$ y $V = C T^{\frac{2}{3}}$ o $T = C \frac{2}{3}$, y por eso es conveniente definir una cantidad S por la relación :

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \text{ó} \quad S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T} \quad (2-19)$$

de la cual sigue $dS = 0$, lo que equivale a definir S como verdadera propiedad de estado. A presión constante $dQ = dH$ y, por consecuencia

$$dS = \frac{dQ}{T} = C_p \frac{dT}{T}$$

de esta relación sigue, integrando :

$$S = S_0 + \int_0^T (C_p/T) \cdot dT = S_0 + \int_0^T C_p \cdot d(\ln T) \quad (2-20)$$

en donde S es la entropía a la temperatura T K, generalmente medida en calorías (joules) por grado y por gramo. La constante de integración S_0 representa la entropía al cero absoluto, que puede ser aceptada como cero para sustancias cristalinas ordenadas ; esta presunción está llamada generalmente tercera ley de la termodinámica.

Como vimos, la entropía al cero absoluto, que puede ser aceptada como cero para sustancias cristalinas ordenadas ; esta presunción está llamada generalmente tercera ley de la termodinámica.

Como vimos, la entropía es una función de estado, o sea depende únicamente del estado del sistema. Esto significa que la diferencia entrópica ($S_B - S_A$) es independiente de la forma en que se lleva al sistema desde el estado A hasta el estado B . Si se mueve el sistema desde A hasta B como resultado de una reacción irreversible, el cambio de la entropía es todavía ($S_B - S_A$). Sin embargo, el cambio en la entropía sólo es igual al

... ##

= cambio volumétrico), por lo tanto la expresión dA de (2-10) que incluía trabajo mecánico se reescribirá dA', sin incluirlo. Así:

$$dQ = dU + pdV + dA' = dH + dA' \quad (2-11)$$

con dH = dU + pdv = cambio de la entalpía H del sistema y dA' trabajo no mecánico efectuado sobre el medio ambiente. De hecho, trabajando con materiales sólidos a presión constante (por ejemplo : condiciones atmosféricas), es más usual utilizar la función termodinámica H (entalpía) que la función termodinámica U (energía interna).

Como se discutió en el párrafo sobre la capacidad de calor y el calor específico, la definición de calor específico molar) es

$$C = \frac{dQ}{dT} \text{ (por mol de material)}$$

Si trabajamos a presión constante y sin otro trabajo más que el mecánico de expansión térmica, dQ = dH y $c_p = \frac{dH}{dT}$ (con c_p = calor específico a presión constante) (2-12)

Esto significa que la variación de la entalpía con la temperatura es igual al calor específico del material medido a presión constante, c_p .

Por integración de (2-12) obtenemos

$$H_2 = H_1 + \int_{T_1}^{T_2} c_p \times dT \quad (2-13a)$$

$$\text{ó } H = H_0 + \int_0^T c_p \cdot dT \quad (2-13b)$$

... ##

en donde H es la entalpía absoluta del material a una temperatura TK, H_0 es la constante de integración, aquí representando la entalpía al cero absoluto y $\int_0^T c_p dT$ puede ser tomado como cantidad de energía de vibraciones térmicas en calentar los átomos de cero a TK.

Si el metal demuestra una transformación a la temperatura T_t , entonces

$$H = H_0 + \int_0^{T_t} c'_p dT + L_t + \int_{T_t}^T c''_p \cdot dT \quad (2-14)$$

en donde c'_p y c''_p son los calores específicos de las dos fases y L_t es el calor latente de transformación. Generalmente, cuando una reacción ocurre en un sistema, está acompañada de un cambio de entalpía, llamado usualmente "calor de reacción", ΔH .

En la práctica, es imposible obtener valores absolutos de la entalpía, ya que no se pueden obtener valores de H_0 (a cero Kelvin).

Sin embargo, ésto es de poca consecuencia, ya que se puede definir un cero convencional. Usualmente se utilizan las entalpías de elementos puros en equilibrio a 25°C.

Entonces tenemos para un elemento :

$$H = H_{298} + \int_{298}^T C_p \cdot dT = \int_{298}^T C_p \cdot dT \quad (2-15)$$

A menudo, se llama la entalpía una "propiedad de estado" (state property), lo que significa por definición que únicamente está definida por el estado del sistema. Entonces, si después de una serie de cambios cíclicos, el estado final de un sistema es el mismo como el estado inicial, la entalpía debe volver a su valor original. Es decir, el cam-

... ##

lado derecho de la ecuación (2-19), si el camino es reversible. La integral de esta misma cantidad sobre un camino irreversible no es igual al cambio de entropía. En efecto, se demuestra en todos los libros de texto sobre termodinámica que

$$\Delta S = S_B - S_A > \int_A^B \frac{dQ}{T} \text{ irrev}$$

Para un camino irreversible entre A y B.

Tenemos entonces como resumen para un cambio infinitesimal :

$$dS = \frac{dQ}{T} \text{ para un cambio reversible y}$$

$$dS > \frac{dQ}{T} \text{ para un cambio irreversible.}$$

Desde luego, cada reacción de transformación en un sistema provoca un cambio de entropía característica dada por

$$dS = S_\beta - S_\alpha$$

en donde dS es la entropía de la transformación y S_α y S_β son los valores de la entropía de la nueva fase β y de la fase anterior α , respectivamente. Es la consecuencia de esto que cada cambio irreversible que ocurre en un sistema (por ejemplo la oxidación de un metal) debe ser acompañado de un aumento de la entropía total del sistema. Esto se llama comúnmente la segunda ley de la termodinámica.

2.6.4. La energía libre.

La cantidad entropía podría ser utilizada como criterio del estado de equilibrio de un sistema, pero es mucho más conveniente trabajar con conceptos de energía. Por tanto, es más usual tratar con la cantidad TS , que tiene la dimensión de una energía, que ---

... ##

directamente con la propiedad de estado S , y de separar la energía interna del sistema U en dos componentes según la relación $U = F + TS$ en donde F representa esta parte de la energía del sistema que provoca que ocurra la reacción y TS la energía necesaria procediendo del cambio estructural. El concepto F está conocida como -- energía libre y definida por la ecuación $F = U - TS$.

Desde luego, F es una propiedad de estado, ya que depende totalmente de propiedades de estado, así que cada material en un cierto estado tendrá un valor característico de F . Además, el cambio de energía libre acompañando una transformación representa la "fuerza de acción" o fuerza actuante" (driving force) de la transformación.

Si, en lugar de trabajar con la energía interna del sistema trabajamos, como es usual en problemas de materiales líquidos y sólidos, con la entalpía H , podemos definir de manera análoga la función termodinámica G o entalpía libre (también llamada energía libre de Gibbs) según la relación

$$G = H - TS \quad \text{o} \quad H = G + TS \quad (2-22)$$

Se demuestra en la termodinámica que todas las transformaciones espontáneas de un sistema deben ser acompañadas de una reducción de la energía libre total de este sistema, y entonces, para que pueda ocurrir un cambio de fase, es preciso que la variación de energía libre G sea negativa. Otra consecuencia será que las condiciones de equilibrio corresponderán a una fuerza de acción cero, o sea $\Delta G = 0$. Ya que los metales se utilizan siempre a temperatura arriba de 0 K, la relación $G = H - TS$ indica el papel importante de la entropía en la determinación de la estabilidad de fases. La ecuación demuestra la tendencia del sistema a adoptar una configuración de baja entalpía o energía, H , y por otro lado, la tendencia de adoptar una entropía alta, S . La fase que

... ##

existirá será entonces la cual satisface mejor a las condiciones a la temperatura considerada.

2.6.5 Reacciones espontáneas.

Es importante entender la diferencia entre una reacción espontánea y una reacción en equilibrio, lo que ilustraremos con un ejemplo.

Consideremos la transformación del agua desde el estado líquido al estado sólido (hielo).

- a) En condiciones de equilibrio : la temperatura de equilibrio para la solidificación (transformación de fase) del agua a presión atmosférica es de 0°C . A la temperatura de equilibrio, es posible mantener agua líquida y hielo en el mismo recipiente aislado por periodo de tiempo indefinido a condición de no añadir ni quitar calor del sistema (sistema en equilibrio).

Ahora, si se aplica lentamente calor al agua, parte del hielo se fundirá y se volverá líquido, al revés, si se extrae calor del recipiente, se formará más hielo a expensas del líquido. En los dos casos, un cambio térmico reversible (calor de fusión) entre el sistema líquido-sólido y sus alrededores cambia la relación de líquido a sólido.

- b) Reacción espontánea : consideremos el caso del sobre enfriamiento del agua líquida por debajo del punto de equilibrio de congelación (0°C). Aún cuando el líquido puede ser aislado térmicamente de sus alrededores, la congelación puede empezar de manera espontánea, sin intercam

... ##

bio de calor con los alrededores. El calor de fusión, liberado por la porción de agua que se congela, puede elevar la temperatura del sistema hasta la temperatura de equilibrio de la congelación.

La diferencia entre la congelación al punto de equilibrio (0°C) y a temperatura inferior (p. ej. -10°C) es muy importante : en un caso, la congelación ocurre en forma espontánea, en el otro, únicamente si se quita calor de fusión del sistema.

Las reacciones que ocurren espontáneamente son siempre irreversibles. El agua líquida se transformará en hielo a -10°C , pero la reacción inversa es, por supuesto, imposible. En metalurgia, se producen a menudo reacciones espontáneas, algunas veces con resultados drásticos, y frecuentemente, con resultados bastante benéficos. La función termodinámica más valiosa para medir la fuerza impulsora de una reacción espontánea es la energía libre de Gibbs, G , como vemos en las consideraciones siguientes : Sea G_2 la energía libre (de Gibbs) de un mol de agua sólido y G_1 la de un mol de agua líquida. Cuando un mol de agua se transforma en hielo, el cambio de energía libre (de Gibbs) es

$$G = G_2 - G_1 = (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1)$$

en donde H_2 y H_1 son las entalpías y S_2 y S_1 las entropías respectivas del agua sólida y líquida. T es la temperatura que permanece constante durante la reacción. La ecuación (2-22) se escribe también :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2-23)$$

En el caso de una reacción de equilibrio, vimos que el cambio de entropía se da por

... ##

$$S = \int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{\Delta Q}{T} \quad (2-24)$$

en donde ΔQ es el calor latente de la congelación del agua. Además, por la primera ley de la termodinámica tenemos

$$\begin{aligned} \Delta Q &= \Delta U + \Delta A \\ dQ &= dU + dA = dU + pdv + dA' \\ &= dH + dA' \end{aligned}$$

El único trabajo externo hecho es contra la presión atmosférica, debido a la expansión por el cambio de fase, de modo que $dA' = 0$ y tenemos

$$dQ = dH \quad \delta \quad \Delta Q = \Delta H$$

Sustituyendo ΔS y ΔH en la ecuación (2-23) nos da

$$\Delta G = \Delta H - T \frac{\Delta H}{T} = \Delta H - \Delta H = 0$$

La energía libre en esta reacción reversible de la congelación de agua a 0°C es cero. La termodinámica demuestra que el cambio de la energía libre de Gibbs es cero para cualquier reacción reversible.

Si ahora se enfría el agua líquida a una temperatura bien por debajo de 0°C y se la permite congelar adiabáticamente, el transformación se hará bajo condiciones irreversibles con

$$\Delta S > \frac{\Delta Q}{T} \quad \delta \quad T \Delta S > \Delta Q = \Delta H$$

de modo que obtenemos ahora

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{con} \quad T \Delta S > \Delta H$$

$$\delta \text{ entonces } \Delta G < 0.$$

... ##

El cambio de la energía libre de Gibbs para una reacción espontánea es negativa, lo cual quiere decir que el sistema reacciona hacia su energía mínima. Este resultado no sólo es cierto en el ejemplo anterior, sino también para todas las reacciones espontáneas.

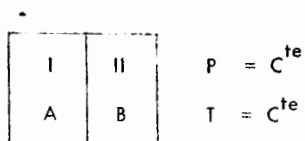
2.6.6. Definición estadística de la entropía.

En términos físicos, la entropía de un sistema puede ser considerada como definiendo el grado de desorden de la estructura atómica. Por ejemplo, a cero Kelvin, cada átomo está ubicado en su lugar de red de manera geoméricamente regular. Entonces en un metal puro donde cada lugar de red es idéntico a los demás y a temperatura donde no hay vibraciones térmicas, no hay ningún grado de desorden y la entropía es cero: $S_0 = 0$ (tercera ley de la termodinámica). Cuando sube la temperatura cada átomo comienza a vibrar cerca de su posición reticular y su verdadera posición es menos cierta. Por tanto, se introduce un cierto grado de desorden y la entropía del sistema sube con la temperatura.

Un segundo ejemplo, bastante importante en la práctica metalúrgica, es el aumento de entropía asociado con la formación de soluciones sólidas desordenadas de los metales puros. Esto ocurre porque además de la entropía de las componentes puras A y B, la solución de B en A tiene una entropía adicional debido a las numerosas posibilidades de distribución de las 2 especies de átomos en la solución.

Ilustremos eso con el ejemplo siguiente: tomemos una caja de dos cámaras, cada cámara llena con un gas ideal monoatómico:

... ##



El gas A está en la cámara I y el gas B en la cámara II. Si quitamos la separación entre las cámaras, los gases se mezclarán por difusión, aún cuando trabajamos a temperatura y presión constante. No se hace trabajo ni se transfiere calor a o desde los gases, por tanto, no cambia la energía interna U del sistema gaseoso, según

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A \quad (2-10)$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta Q = 0 \\ \Delta A = 0 \end{array} \right\} \rightarrow \Delta U = 0 \text{ y } \Delta H = \Delta U = 0$$

El resultado de la difusión de los gases es un cambio fundamental en el sistema, ya que se requiere un esfuerzo considerable para separar una mezcla de gases en sus componentes. El proceso de mezcla de los gases es una reacción espontánea e irreversible, lo que significa que la energía libre debe decrecer.

$$dG = dH - TdS$$

$$dG = -TdS$$

Sin embargo, una disminución en la energía libre sólo puede significar que dS debe ser positiva. En otras palabras, la entropía del sistema ha aumentado por la difusión de los gases. El aumento en la entropía implicado en esta reacción se conoce como entropía de mezclado. Es sólo una de las formas de la entropía. Todas las formas, sin embargo, tienen una cosa en común: Cuando la entropía de un sistema aumenta, el sistema se vuelve más desordenado.

... ##

La pregunta que se presenta ahora es ¿ por qué dos gases sin mezclar buscan una distribución casual? La respuesta descansa en el hecho de que, al quitar la separación, cada átomo de gas es libre de moverse a través de ambos compartimientos y tiene igual probabilidad de encontrarse en cualquiera de ellos. Una vez que se ha quitado la barrera, es extremadamente pequeña la probabilidad de que todos los átomos A se encuentren en el compartimiento I y, al mismo tiempo, todos los átomos B se encuentren en el compartimiento II. Además, la probabilidad de que los átomos mantengan tal segregación es más remota aún. Por otra parte, la probabilidad de hallar una distribución casual a través de la caja es casi una certeza.

Como un cambio de estado de baja probabilidad (dos gases sin mezclarse) a un estado de alta probabilidad (mezcla homogénea) acompaña un aumento de la entropía, parece que hay una estrecha relación entre la entropía y la probabilidad. Esta relación existe y la expresó primero Boltzmann, quien introdujo la ecuación siguiente:

$$S = k \cdot \ln P \quad (2-25)$$

en donde S es la entropía de un sistema en un estado determinada, P es la probabilidad del estado y k es la constante de Boltzmann $= 1.38 \times 10^{-16}$ ergs/K.

El cambio en la entropía (entropía de mezclado) resultante de mezclar los gases A y B puede ser expresado en términos de la ecuación de Boltzmann:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \cdot \ln P_2 - k \cdot \ln P_1 \quad (2-26)$$

en donde S_1 = entropía de los gases sin mezclar

$$= k \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

S_2 = entropía de los gases mezcladas

P_1 = Probabilidad del estado sin mezclar

P_2 = Probabilidad del estado mezclado.

... ##

Otro ejemplo de entropía de mezclado aparece en la mezcla de dos metales A y B para formar una solución sólida cristalina. Aquí también, existe una relación entre la entropía y el grado de desorden.

Como medición del desorden de un estado, se puede considerar, del punto de vista puramente estadístico, el número de distribuciones posibles en el estado. Así, cuando el cristal tiene N sitios, de los cuales n contienen átomos A y $(N-n)$ átomos B, se puede demostrar matemáticamente que el número total de distribuciones posibles de A y B en N sitios es de

$$W = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (2-27)$$

Esta es una medida del desorden adicional de solución, ya que $W = 1$ para el estado del cristal puro porque no hay más de una manera para distribuir N átomos indistinguibles del metal puro A ó B en N sitios.

La cantidad W se comporta como entropía en el sentido que la configuración con el número mayor de distribuciones es la más probable.

La ecuación que expresa la entropía en función del número de distribuciones W es:

$$S = k \cdot \ln W \quad (2-28)$$

La mayor entropía corresponde al mayor número de distribuciones, o sea a la estructura más desordenada y más probable.

Sustituyendo W en la ecuación estadística de la entropía y aplicando la aproximación de Stirling ($\ln N! = N \ln N - N$, cuando N grande) obtenemos:

... ##

$$S = k \ln \left[\frac{N!}{n!(N-n)!} \right] \\ = k \left[N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n) \right] \quad (2-29)$$

para la entropía de desorden o de mezcla. La forma de esta ecuación está representada en la figura 2-10 donde $c = n/N$ es la concentración atómica de A en la solución. Es particularmente interesante observar el aumento rápido de la entropía por adiciones de cantidades muy pequeñas del solvente. Este hecho explica la dificultad de producir metales verdaderamente puros, ya que el factor de entropía $-T\Delta S$, acompañando la adición de impurezas, generalmente sobrepasa el factor de energías dH , de modo que casi siempre una contaminación baja la energía libre del sistema.

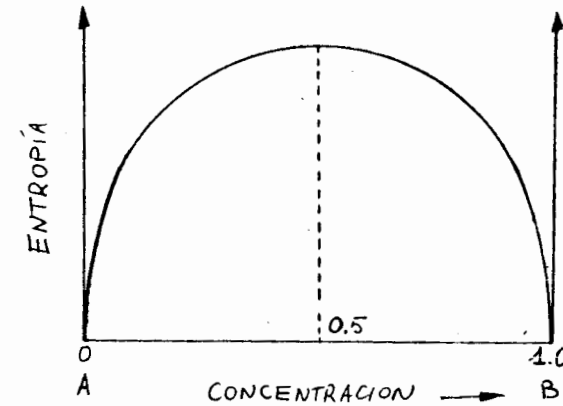


Fig. 2.10. Variación de la entropía de mezclado con la concentración

Ejemplo Concreto.

Calculemos ahora las probabilidades para el ejemplo antes mencionado de dos gases A y B en los compartimientos I y II antes y después de mezclarse.

... ##

Sean V_A = volumen ocupado originalmente por los átomos de gas A, V_B = volumen ocupado originalmente por los átomos de gas B y V = volumen total de la caja.

Si se introduce un átomo de gas A en la caja sin división, la probabilidad de encontrarlo en V_A es V_A/V . Si ahora se introduce un segundo átomo A en la caja, la probabilidad de hallar a ambos al mismo tiempo en V_A es $(V_A/V) \times (V_A/V)$. Un tercer átomo A reduce la probabilidad de hallar los 3 átomos en V_A a $(V_A/V)^3$ y si n_A es el número total de átomos de gas A, la probabilidad de hallar todos los n_A en V_A es $(V_A/V)^{n_A}$.

Si ahora se añade un átomo de B a la caja, la probabilidad de hallarlo en V_B es (V_B/V) , y la probabilidad de hallarlo en V_B y al mismo tiempo hallar a todos los átomos A en V_A , es $(V_A/V)^{n_A} \times (V_B/V)$. Finalmente, la probabilidad de hallar a todos los átomos de gas A en V_A , mientras que todos los átomos de gas B están en V_B es

$$P_1 = \left(\frac{V_A}{V}\right)^{n_A} \times \left(\frac{V_B}{V}\right)^{n_B} \quad (2-30)$$

en donde n_A = número de átomos A

n_B = número de átomos B

Ahora es necesario considerar la probabilidad de la mezcla homogénea. Una mezcla homogénea experimentalmente no es una relación perfectamente constante de átomos A a B, sino una con una relación que no varíe lo suficiente del valor medio para ser detectable. Tal mezcla es extremadamente probable cuando el número de átomos es grande, como en la mayoría de los sistemas reales, donde el número excede usualmente de 10^{20} partículas (10^{-3} moles). Puede suponerse, para propósito de cálculo, que esta probabilidad es igual a uno.

... ##

Como resultado de las consideraciones anteriores, la ecuación mezcla-entropía (2-26) se transforma en

$$\begin{aligned} \Delta S &= k \cdot \ln \frac{1}{P_1} = -k \cdot \ln P_1 \\ &\text{y con (2-30) en} \\ \Delta S &= -k \cdot \ln \left[\left(\frac{V_A}{V}\right)^{n_A} \cdot \left(\frac{V_B}{V}\right)^{n_B} \right] \\ &= -k \cdot n_A \cdot \ln \frac{V_A}{V} - k \cdot n_B \cdot \ln \frac{V_B}{V} \end{aligned}$$

Pero, como hemos supuesto gases ideales a la misma temperatura y presión, los volúmenes ocupados por los gases deben ser proporcionales al número de átomos en los gases.

En esta forma tenemos:

$$\frac{n_A}{n} = \frac{V_A}{V} = C \quad \text{y} \quad \frac{n_B}{n} = \frac{V_B}{V} = 1 - C$$

en donde C es la concentración de A y (1-C) es la concentración de B. La entropía de mezclado puede expresarse ahora en términos de concentración como sigue:

$$\begin{aligned} \Delta S &= -k n \left(\frac{n_A}{n}\right) \times \ln C - k n \left(\frac{n_B}{n}\right) \times \ln (1 - c) \\ &= -k n C \ln C - k n (1 - c) \ln (1 - c) \end{aligned}$$

y para 1 mol de gas, con $n = N$ = número de Avogadro,

$$\begin{aligned} \Delta S &= -k N [c \ln c - (1 - c) \ln (1 - c)] \\ &= -R [c \ln c - (1 - c) \ln (1 - c)] \quad (2-31) \end{aligned}$$

en donde R es la constante de los gases (2 cal por mol).

La misma ecuación (2-31) se obtiene también a partir de la definición (2-28) de la entropía.

... ##

2.7 Consideración energética de una transformación.

Si un material ocurre un cambio estructural de la fase α a la fase β a una temperatura T_f , esto tiene lugar porque encima de esta temperatura la energía libre de la fase β , o sea G_β se vuelve más baja que la energía libre de la fase α , o sea G_α . Para ocurrir esto, las curvas de la energía libre deben variar con la temperatura como se muestra en la figura 2-11. Se puede ver que a la temperatura T_f la energía libre de la fase α es igual a la de la fase β de modo que ΔG es cero; por tanto, T_f es el punto de equilibrio de la transformación.

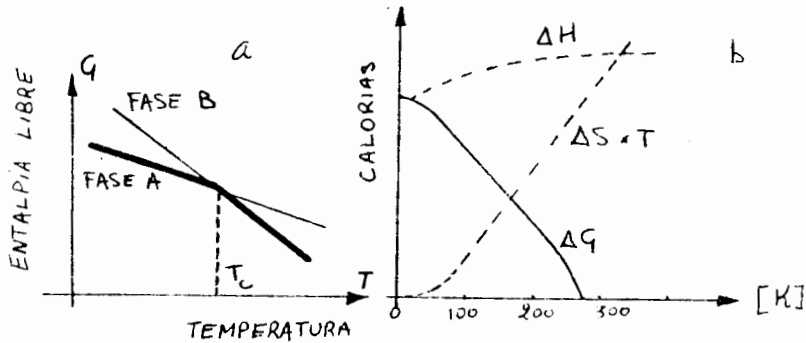


Fig. 2.11: Variación de la energía (entalpía) en función de la temperatura
a. ejemplo
b. para estaño (ver texto)

Para ilustrar esto, consideremos el ejemplo sencillo de la transformación alotrópica del estaño puro, según la reacción:



El estaño blanco, o fase β , tiene una estructura tetragonal centrada en el cuerpo que puede ser considerada como una estructura cúbica centrada en el cuerpo con un eje --prolongado. Esta es la forma ordinaria, a comercial, del estaño y posee un lustro metálico verdadero. La otra, o fase alfa (α), llamada estaño gris, es la fase de equilibrio a temperaturas por debajo de 13.2°C . El estaño gris tiene una estructura cristalina cúbica de diamante con enlace covalente ($\text{NC} = 4$).

La energía libre de la reacción considerada varía con la temperatura como resultado de la dependencia de la temperatura de la energía libre de cada componente (forma alotrópica). Entonces, podemos escribir a cada temperatura T K:

$$\begin{aligned} \Delta G &= G(\text{blanco}) - G(\text{gris}) \\ &= \Delta H - T \Delta S \\ &= \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dt - T \int_0^T \Delta C_p \cdot d(\ln T), \end{aligned}$$

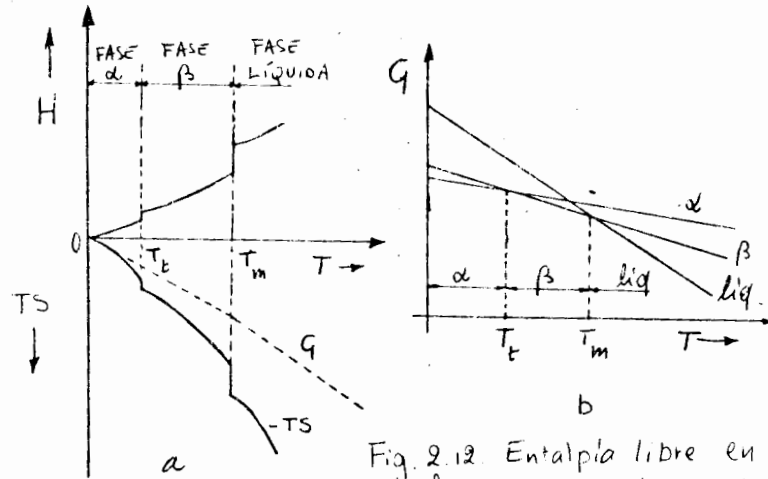
en donde ΔH_{298} es el calor de transformación a 298 K ($\approx 25^\circ \text{C}$) y ΔC_p la diferencia de los calores específicos del estaño blanco y gris, respectivamente. El valor de ΔG a cada temperatura puede ser calculado sencillamente utilizando el calor de --

transformación a una temperatura conocida y los valores del calor específicos de las dos fases en el alcance $0 - T$ K. La figura 2-11 muestra los valores de la entalpía, de la entropía y de la energía libre de la transformación del estaño gris al estaño blanco, obtenidos como se demostró anteriormente. En el diagrama se ve que vale $\Delta G = 0$ a la temperatura de 292 K , de modo que esta temperatura crítica, ΔG de la reacción se vuelve negativa, de modo que el estaño existirá en la modificación blanca porque tiene la menor energía libre.

Es importante ocentuar aquí, que aunque el valor de ΔG indique a qué temperatura la transformación debería ocurrir, la transformación real depende también de la cinética de la reacción y de la formación de núcleos. Por eso, en la práctica, ambas formas del estaño pueden existir para mucho tiempo debajo del punto de equilibrio de la transformación.

2.8 Variación de la energía libre con la temperatura.

El ejemplo que acabamos de tratar es una ilustración sencilla de la aplicación de los principios termodinámicos a una reacción aislada.



Sin embargo, con frecuencia es necesario considerar la posibilidad de transformaciones sucesivas ocurriendo en un alcance preciso de temperaturas, y en este caso, es más conveniente examinar cómo varía el valor absoluto de la energía libre del cristal con la temperatura. Esto es bastante visible en la figura 2-12a en la cual se muestran H y -TS

en función de la temperatura. A una temperatura de transformación, T_t , el cambio de entalpia ΔH es igual al calor latente L, mientras que el cambio de entropía ΔS es igual a L/T_t . Por consecuencia, la curva de $G = H - TS$ no tiene fuerte discontinuidad a la temperatura T_t (ya que $H = T_t \Delta S$) ó T_m sino solamente una discontinuidad de pendiente. Una curva de G en relación con la temperatura para cada una de las fases consideradas, α , β y líquida, sería entonces de la forma mostrada en la figura 2-12b. Aunque fases de alta temperatura no puedan existir a temperaturas bajas, es teóricamente posible calcular H y S a partir de las curvas del calor específico contra temperatura. En cada alcance de temperatura, la fase con el nivel de energía libre más bajo es la fase estable.

La magnitud relativa de la energía libre determina la estabilidad de una fase, y como se ve en la figura 2-12, la energía libre a cualquier temperatura depende de dos factores :

1. El valor de G al cero absoluto OK : G_0
2. La pendiente de la curva G contra T, es decir de la dependencia de temperatura de la energía libre.

Ambas de estos términos están influidos por la frecuencia vibracional y por consecuencia por el calor específico de los átomos, como se puede demostrar matemáticamente.

Por ejemplo : si la temperatura de un sistema se eleva de T a $T + dT$, el cambio de energía libre del sistema dG es

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$= C_p \cdot dT - T \cdot \left(C_p \frac{dT}{T} \right) - SdT = - SdT$$

de modo que la energía libre del sistema a la temperatura T es

$$G = G_0 - \int_0^T S \cdot dT$$

Al cero absoluto de temperatura, la energía libre G_0 es igual a H_0 y entonces

$$G = H_0 - \int_0^T S \cdot dT$$

cambiando S por

$$\int_0^T (C_p/T) \cdot dT \text{ obtenemos}$$

$$G = H_0 - \int_0^T \left[\int_0^T (C_p/T) \cdot dT \right] \cdot dT \quad (2.32)$$

Esta ecuación demuestra que la energía libre de una fase disminuye más rápidamente con aumento de temperatura cuando su calor específico es grande. Entonces, la intersección de las curvas energía libre-temperatura, como en las figuras 2-11 y 2-12 ocurre porque la fase de baja temperatura tiene un calor específico más pequeño que la fase de temperatura superior.

A temperaturas bajas, el segundo término de la ecuación (2-32) es relativamente indiferente, y la fase que está estable es aquella que tiene el valor más bajo de H_0 , es decir la fase más compacta asociada con un enlace fuerte de los átomos. Sin embargo, lo más fuerte, el enlace interatómico, tanto más alta será la constante elástica, tanto más alto la frecuencia vibracional y por consecuencia tanto más bajo el calor específico (véase figura 2.8). Por tanto, la estructura con enlaces menos fuertes, es decir la fase con la energía H_0 más elevada a bajas temperaturas, tenderá a aparecer como una fase estable a alta temperatura. Esta es porque el segundo término de la ecuación se

... ##

vuelve más importante y G disminuye más rápidamente con incremento de temperatura para la fase con el valor mayor de $\int_0^T (C_p/T) \cdot dT$. Con la figura 2-8 es claro que un valor grande de $\int_0^T (C_p/T) \cdot dT$ es asociado a un valor pequeña de la temperatura característica y entonces con una frecuencia vibracional baja como por ejemplo en un metal de estructura abierta y débil fuerza elástica. Por tanto, generalmente, cuando ocurre una transformación de fase la estructura más compacta existirá a las bajas temperaturas y la estructura más abierta en general a las altas temperaturas. Desde este punto de vista un líquido, que no posee una estructura con orden de largo alcance, tiene una entropía más elevada que cualquier fase sólida y por tanto todos los metales deben fundirse a una temperatura suficientemente alta, es decir cuando el término TS sobrepasa el término H en la ecuación (2-23) de la energía libre.

La secuencia de transformaciones de fase en metales como el titanio, zirconio, etc., está de acuerdo con esta transición esperada y además, los metales alcalinos, litio, y sodio, que son normalmente CCUC a temperaturas normales, pueden ser transformados en CCAC a temperaturas debajo de cero Celsius. Sin embargo, es interesante observar que el hierro es una excepción a esa regla, ya que tiene una estructura CCUC a baja temperatura que cambia a CCAC a la temperatura de 910° C. En este caso, se supone que la estabilidad de la estructura CCUC del hierro es asociada a sus propiedades ferromagnéticas. Teniendo una estructura CCUC, las distancias interatómicas son de magnitud correcta para la interacción de los electrones, tomando spins paralelos (condición para el magnetismo). Como este estado es uno de baja entropía y también una de energía interna mínima a las temperaturas bajas la estructura es preferente.

El hierro tiene también interés porque su estructura CCUC que está reemplazada por la

... ##

estructura CCaC a temperaturas arriba de 910°C , reaparece a temperaturas arriba de 1400°C , como fase δ . Seitz atribuye este comportamiento al calor específico grande de los electrones del hierro, lo que es una propiedad característica de la mayoría de los metales de transición.

Capítulo 3 : Imperfecciones estructurales y movimientos atómicos.

En la consideración cristalográfica de estructuras cristalinas se parte en general de cristales ideales que no tengan desviaciones de la estructura regular, es decir, se supone un cristal sin ningún defecto estructural. Pero al contrario, los cristales reales tienen una gran cantidad de defectos estructurales, que determinan decisivamente las propiedades mecánicas así como las propiedades físicas de los materiales.

En el tema 3.2 se tratará de los defectos estructurales, o sea de las desviaciones de los elementos cristalinos referente a la posición ideal. Además existe la desviación química, determinado por la concentración de elementos diferentes del elemento base (ver 3.1) así como la desviación eléctrica, o sea la diferencia en la distribución de las cargas eléctricas en el cristal con respecto al cristal ideal. Defectos químicos y estructurales siempre están acompañados de defectos eléctricos, pero, sin embargo existen defectos eléctricos sin existir defectos químicos o estructurales.

En el tema 3.3 se tratará del movimiento atómico, llamado "difusión" y de algunas de sus aplicaciones en ingeniería.

3.1. Soluciones en metales.

La aplicación práctica de los metales puros es muy limitada : la mayoría de los materiales metálicos son aleaciones, es decir mezclas de dos o más metales diferentes. Ya que las propiedades de una aleación están determinadas en gran parte por el equilibrio entre las componentes que forman la aleación, es muy necesario conocer los estados de equilibrio, por lo menos de los sistemas binarios (= de dos elementos).

Mientras que dos o más elementos siempre son totalmente miscibles en el estado gaseoso

(vapor), no es el caso para todas las combinaciones de metales en el estado líquido y en el estado sólido la solubilidad total solamente ocurre en condiciones muy determinadas.

Las mezclas binarias siguientes de metales o elementos tienen una solubilidad total en estado líquido: Fe + C, Cu + Zn (latón), Cu + Sn, Cu + Ni, Al + Mg, Al + Si, Pb + Sb, Pb + Sn, etc... Una mezcla de esos pares de metales se puede comparar con una mezcla de agua con alcohol: se mezclan en cualquier proporción, formando una sola fase homogénea y líquida.

Algunos metales tienen una solubilidad reducida en estado líquido, por ejemplo: Fe + Cu, Pb + Cu, etc... Según la temperatura, se forman 2 capas de aleación líquida, una rica en metal A, otra rica en metal B. Por ejemplo la mezcla de 50% Cu con 50% de Pb a la temperatura de 970°C se separará en dos capas líquidas: una inferior (más densa) de 80% Pb con 20% Cu y una superior (menos densa) de 60% Cu con 40% Pb.

Una serie muy limitada de pares de metales no tiene ninguna solubilidad en estado líquido por ejemplo: Pb + Fe forman una capa de plomo puro y una capa de Fe casi puro. Se puede comparar este sistema a la mezcla de agua y aceite.

La formación de soluciones sólidas es más difícil de lograr que la formación de soluciones líquidas. Las soluciones sólidas se forman más fácilmente cuando el solvente y el soluto tienen tamaños y estructuras electrónicas similares y el mismo tipo de estructura cristalina. Estas condiciones se llaman a menudo "condiciones de Hume-Rothery para solubilidad en estado sólido".

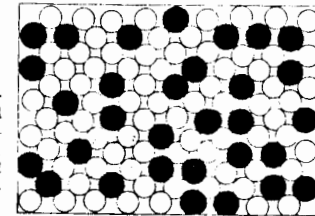
Por ejemplo, el cobre y el níquel, como metales individuales tienen un radio atómico de 1.278 Å y 1.246 Å, respectivamente. En la tabla periódica de los elementos, ocu-

pan sitios vecinos de modo que tienen una electronegatividad parecida y esto sobre todo porque son elementos de transición. La estructura cristalina de ambos metales es CCaC. El sistema Cu-Ni es el ejemplo típico para solubilidad total en estado sólido, como veremos más en detalle en el capítulo 4.

El latón es una aleación de cobre y zinc, los cuales tienen radios atómicos de 1.278 Å y 1.332 Å respectivamente y ambos tienen 28 electrones de subvalencia (capas interiores). El Cu es CCaC y el Zn es hc, sin embargo, ambas estructuras son semejantes, ya que corresponden a un número de coordinación $NC = 12$. Así cuando el zinc se agrega al cobre, puede sustituir a éste dentro de una red cristalina CCaC, pero sólo hasta el máximo de unos 40% de Zn. Esta solución sólida de zinc en cobre tiene una distribución enteramente caótica, como también la mezcla Cu-Ni (Fig. 3-1).

3.4

Solución sólida por sustitución caótica (el zinc está en el cobre, o sea, se forma latón). El patrón del cristal no se ha alterado. (Clyde Mason, *Introductory Physical Metallurgy*. Cleveland: American Society for Metals, 1947)

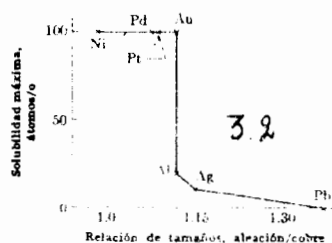


3.1.1. Soluciones sólidas por sustitución.

La solución sólida antes descrita se llama solución por sustitución, o solución sustitucional, debido a que los átomos de zinc sustituyen a los átomos del cobre en la estructura del cristal. Lo mismo ocurre con la solución de Ni en Cu, y ésta desde prácticamente nada de níquel y casi 100% de cobre, hasta prácticamente nada de cobre y casi 100% de níquel.

Por otra parte, hay un límite muy definido para la cantidad de estaño que puede reemplazar el cobre para formar bronce, y aún mantener la estructura cúbica a caras centradas del cobre. El estaño en exceso de la cantidad máxima de solubilidad sólida llega a formar precipitaciones de otra fase. Este límite de solubilidad está considerado en detalle en el capítulo 4.

Para permitir una extensa solubilidad de tipo sustitucional, los átomos deben ser casi del mismo tamaño. El níquel y el cobre tienen un rango completo de soluciones, porque sus estructuras son iguales y sus radios son de 1,246 Å y 1,278 Å. Cuando la diferencia de tamaños aumenta, son menos las sustituciones que pueden ocurrir. Sólo pueden reemplazarse el 20% de átomos de cobre por los de aluminio, porque el último tiene un radio de 1,431 Å en comparación de 1,278 Å para el cobre.



Solubilidad sólida contra tamaños atómicos (aleación a base de cobre)

La tabla de la página 3-6 muestra entre otro la solubilidad sólida máxima en cobre de varios metales con la misma estructura CCaC del cobre. Estos datos están resumidos en la Fig. 3-2. Rara vez ocurre una amplia posibilidad de solución sólida si hay más del 15% de diferencia en los radios de las dos clases de átomos. Hay más restricción en la solubilidad cuando las dos componentes tienen estructuras diferentes.

Se notará en la tabla de la página 3-5 que la solubilidad se da tanto en porcentaje atómico como en porcentaje en peso, abreviado en o/p y o/a, respectivamente. El factor de importancia es el número de átomos sustituidos, más bien que el peso de los átomos que son sustituidos. Sin embargo, los ingenieros generalmente expresan las composiciones por sus porcentajes en peso. Por lo tanto es necesario conocer la manera de expresar el porcentaje en peso en términos de porcentaje atómico y viceversa.

Ejemplo 1 : Una aleación contiene 80 o/p (porcentaje en peso) de aluminio y 20 o/p en Mg. ¿Cuál es el o/a (porcentaje atómico) de cada uno ?

Solución : consideremos una base de cálculo de 100 g de aleación, o sea 80 g de Al y

$$20 \text{ g de Mg, Número de átomos de Al : } \frac{N.A. \times 80}{26.98}$$

$$N.A. = \text{número de Avogadro} = 6.02 \times 10^{23}$$

$$P.A. (Al) = 26.98$$

$$\text{Número de átomos de Mg : } \frac{N.A. \times 20}{24.3}$$

$$P.A. (Mg) = 24.3$$

Número total de átomos en 100 g de aleación :

$$N = N_{Al} + N_{Mg} = \frac{N.A. \times 80}{26.98} + \frac{N.A. \times 20}{24.3}$$

Tabla : Porcentaje de solución sólida contra radio atómico de metales con la misma estructura que el cobre (CCaC).

Soluta	Solvente	Relación de tamaño	Solubilidad máxima	
			% en peso	% atómico
Ni	Cu	1,246 / 1,278 = 0,98	100	100
Al	Cu	1,431 / 1,278 = 1,12	9	19
Ag	Cu	1,444 / 1,278 = 1,14	8	6
Pb	Cu	1,750 / 1,278 = 1,37	0	0
Ca	Cu	1,965 / 1,278 = 1,54	?	?
Ni	Ag	1,246 / 1,444 = 0,86	0,1	0,1
Cu	Ag	1,278 / 1,444 = 0,88	9	11
Al	Ag	1,431 / 1,444 = 0,99	6	20
Pb	Ag	1,750 / 1,444 = 1,21	5	3
Ca	Ag	1,965 / 1,444 = 1,36	0	0
Cu	Ni	1,278 / 1,246 = 1,02	100	100
Al	Ni	1,431 / 1,246 = 1,14	12	22
Ag	Ni	1,444 / 1,246 = 1,16	4	2
Pb	Ni	1,750 / 1,246 = 1,40	?	?
Ca	Ni	1,965 / 1,246 = 1,58	0	0
Ni	Al	1,246 / 1,431 = 0,87	0,05	0,03
Cu	Al	1,278 / 1,431 = 0,90	6	3
Ag	Al	1,444 / 1,431 = 1,01	48	19
Pb	Al	1,750 / 1,431 = 1,22	0,02	0,1
Ca	Al	1,965 / 1,431 = 1,38	0	0

Porcentaje atómico de Al

$$\begin{aligned} \text{o/a Al} &= \frac{N_{\text{Al}}}{N_{\text{Al}} + N_{\text{Mg}}} \times 100 = \frac{\frac{N.A. \times 80}{26,98}}{\frac{N.A. \times 80}{26,98} + \frac{N.A. \times 20}{24,3}} \times 100 \\ &= 78,3 \text{ o/a Al} \end{aligned}$$

Porcentaje atómico de Mg

$$\begin{aligned} \text{o/a Mg} &= \frac{N_{\text{Mg}}}{N_{\text{Al}} + N_{\text{Mg}}} \times 100 = \frac{\frac{N.A. \times 20}{24,3}}{\frac{N.A. \times 80}{26,98} + \frac{N.A. \times 20}{24,3}} \times 100 \\ &= 21,7 \text{ o/a Mg} \end{aligned}$$

Ejemplo 2 : Un bronce de aluminio tiene 20 o/a de Al.

¿Qué porcentaje en peso está presente ?

Solución : consideremos una base de cálculo de 100 átomos de la aleación, o sea 20 -- átomos de Al y 80 átomos de cobre.

$$\text{Peso del Al} = \frac{26,98 \times 20}{N.A.}$$

$$\text{Peso del Cu} = \frac{63,54 \times 80}{N.A.}$$

Peso total de la aleación considerada :

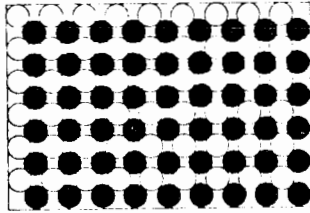
$$\frac{26,98 \times 20}{N.A.} + \frac{63,54 \times 80}{N.A.}$$

Porcentaje en peso de Al :

$$\begin{aligned} \text{o/p Al} &= \frac{\text{peso Al}}{\text{peso total}} \times 100 = \frac{\frac{26,98 \times 20}{N.A.}}{\frac{26,98 \times 20}{N.A.} + \frac{63,54 \times 80}{N.A.}} \times 100 \\ &= 9,6 \text{ o/p Al} \end{aligned}$$

3.1.2. Soluciones sólidas ordenadas.

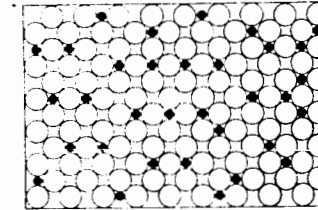
La figura 3-1 muestra una sustitución caótica de un átomo por otro en una estructura cristalina. En tal proceso la probabilidad que tiene un elemento de ocupar un espacio atómico en particular es igual al porcentaje atómico en la aleación. En este caso no hay orden en la sustitución de los dos elementos.



3.3 Solución sólida ordenada por sustitución (Clyde Mason, *Introductory Physical Metallurgy*, Cleveland: American Society for Metals, 1947)

Sin embargo, no es poco usual encontrar un orden de los dos tipos de átomos en un acomodamiento específico. La figura 3-3 muestra una estructura ordenada en la cual cada "átomo" negro está rodeado por "átomos" blancos. Tal orden es más común a bajas temperaturas, puesto que la mayor agitación térmica tiende a destruir los acomodamientos ordenados.

3.1.3. Solución sólida intersticial.



3.4

Solución sólida por intersticios (carbono en hierro estructura ccac). (Clyde Mason, *Introductory Physical Metallurgy*, Cleveland: American Society for Metals, 1947)

En otro tipo de solución sólida ilustrada en la figura 3-4, un átomo pequeño puede situarse en los intersticios entre átomos mayores. El hierro y el carbono son un ejemplo de este tipo de solución: a temperaturas abajo de 910°C , el hierro puro tiene una estructura CCuC , mientras que en el intervalo de temperatura de 910°C a 1400°C , el hierro tiene la estructura CCaC . En esta última red cristalina, existen huecos relativamente grandes y no ocupados en el centro de la celda unitaria. El carbono, siendo un átomo extremadamente pequeño, puede ponerse dentro de este hueco para producir una solución sólida de carbono en hierro. Cuando el hierro cambia de estructura CCaC a CCuC durante el enfriamiento, la forma de los huecos de la estructura se modifica y ya no pueden alojar el carbono, de modo que la solubilidad del carbono en el hierro CCuC es relativamente pequeña.

3.2 Defectos estructurales.

Dependiendo del alcance dimensional de los defectos de la red, solamente teniendo en cuenta desviaciones sobrepasando las dimensiones atómicas, se subdividen los defectos de la red en :

- 1.- Defectos de punto (dimensión cero)
- 2.- Defectos de línea (dimensión uno)
- 3.- Defectos de superficie (dimensión dos)
- 4.- Defectos de volumen (dimensión tres) (véase la tabla página 3-11)

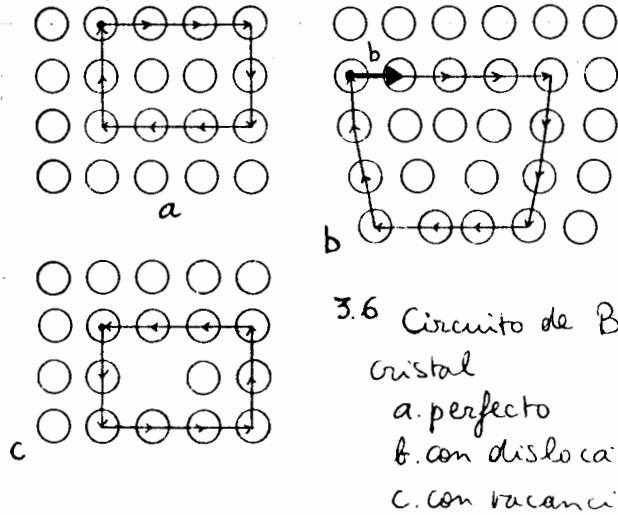
Parte de los defectos de punto son las vacancias (puntos de la red desocupados) así como los átomos intersticiales, o sea átomos ubicados entre los nodos normales de la red. Defectos lineales son los llamados "dislocaciones", mientras que las fronteras de grano presentan la mayoría de los defectos de superficie. Defectos de volumen son por ejemplo : porosidad, grietas e inclusiones.

Los defectos de punto no sólo se distinguen de los otros defectos de red en relación con su dimensión, pero mucho más porque, al contrario de los defectos de línea y de superficie, existen en equilibrio termodinámico. Por eso, se habla a veces de defectos propios o defectos térmicos, ya que la concentración de defectos está determinada por la termodinámica, como veremos más adelante.

En las secciones siguientes se tratará brevemente de las diferentes clases de defectos estructurales. Las propiedades principales están resumidas en la tabla de la página 3-11.

TABLA SINOPTICA DE ALGUNOS DEFECTOS ESTRUCTURALES.

Dimensión (más allá de los alcances atómicos)	cero	uno	dos
en Dominación	1.- Vacancias. 2.- Átomos intersticiales. 3.- Combinación de 1 y 2 defecto FRENKEL.	Dislocaciones 1.- de arista o borde 2.- de hélice, de tornillo o helicoidales.	Límite (frontera) de granos y de fase. 1.- De ángulo grande 2.- De ángulo pequeña.
Vector de BURGERS	$b = 0$	$b \neq 0$	$(b \neq 0)$
Energía	Energía de formación de -- una vacancia : 0,5 - 1eV Energía de formación de -- átomo intersticial : 5eV	Dislocación de hélice $E_{\odot} = \frac{G b^2 L}{4\pi} \ln \frac{r_1}{r_0}$ $E_{\perp} = \frac{7}{3} E_{\odot}$ (7 eV/átomo)	Energía de límite de grano $\sim 1000 \text{ ergs/cm}^2$
Equilibrio termodinámico	Vacancias : en equilibrio $C_V = \exp(-E_V/KT)$ Átomos intersticiales : no están en equilibrio termodinámico.	Dislocaciones no están en equilibrio termodinámico.	Límites de granos no están en equilibrio termodinámico.
Concentración en metales y aleaciones.	$C_V = f(\text{temperatura})$ $\sim 10^{-4} \text{ a } 10^{-7}$	Concentración dislocaciones = f (% deformación) $\sim 10^6 \text{ a } 10^{12} \text{ cm/cm}^3$	Función del tamaño del grano $\sim 10^2 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$



Aunque la formación de defectos de punto de la red sea asociado con un aumento de energía considerable (del orden de importancia de 1 eV por átomo desplazado), los defectos de punto existen con número medible en equilibrio termodinámico. La razón de ésto es - que con la formación de por ejemplo una vacancia, además de un aumento de la energía interna U del sistema, ocurre un aumento de entropía, de modo que un cristal desordenado pueda tener una energía libre F más baja que un cristal ideal. En lo que sigue hacemos una breve evaluación de la concentración de equilibrio de las vacancias.

Si suponemos que de N átomos n dejan sus sitios para producir vacancias, entonces existen

$$\frac{N!}{n!(N-n)!} = W$$

posibilidades diferentes de configurar estas n vacancias. El aumento de entropía ΔS provocado será según (2-28) del capítulo 2 :

$$\Delta S = k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

en donde k es la constante de Boltzmann.

Si caracterizamos la energía necesaria para formar una vacancia con E_V , el aumento de energía interna U para la formación de n vacancias será

$$\Delta U = n \cdot E_V$$

La variación de la energía libre según $F = U - TS$ del cristal será entonces de

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S = n \cdot E_V - KT \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

o, utilizando la aproximación de Stirling :

$$F = n \cdot E_V - KT \left[-(N-n) \cdot \ln(N-n) - n \cdot \ln n + N \cdot \ln N \right]$$

La concentración de equilibrio de las vacancias está determinada por el mínimo de la energía libre, o sea por

$$\frac{\partial (\Delta F)}{\partial n} = 0$$

En el caso presente entonces

$$\frac{\partial (\Delta F)}{\partial n} = 0 = E_V - KT \cdot \ln \frac{N-n}{n}$$

$$E_V = KT \cdot \ln \frac{N-n}{n} \approx KT \cdot \ln \frac{N}{n}$$

(porque $n \ll N$)

La concentración de vacancias será de

$$c_v = \frac{n}{N} = e^{-E/RT} \quad (3.1)$$

Si se utiliza la energía de formación de una mol de vacancias U_v en lugar de la energía para una vacancia, la relación es:

$$c_v = e^{-U_v/RT} \quad (3.2)$$

en donde R es la constante de los gases.

Sigue de esta ecuación sencilla que la concentración de vacancias en equilibrio termodinámico sube con la temperatura según la relación (3.1). Con una energía de formación de 0.75 eV resulta a 500°C una concentración de vacancias $\approx 10^{-4}$ y a 200°C de $\approx 10^{-7}$. La concentración de vacancias de una serie de metales al punto de fusión es de unos 0.1 % atómico (10^{-3}).

En la tabla siguiente se representan los valores de la energía de formación de vacancias en unos metales. También están enumeradas en la misma tabla las energías de migración de las vacancias, o sea la energía necesaria para cambiar una vacancia de sitio.

M E T A L	Energía de formación en eV	Energía de migración (eV)
Au	0.96 - 1.00	0.55 - 0.80
Ag	1.02 - 1.10	0.83 - 0.88
Cu	1.0 - 1.4	0.7 - 1.2
Pt	1.2 - 1.4	1.1 - 1.5
Al	0.74 - 0.79	0.5 - 0.6
Ni	-	1.5
W	3.3	-

De manera análoga como la concentración de vacancias se puede calcular la concentración de equilibrio de los átomos intersticiales. Sin embargo, la energía de formación de un átomo intersticial mucho más alta tiene como consecuencia que su concentración será mínima y por lo tanto casi nula, incluso a alta temperatura.

3.2.1.2. Origen de los defectos puntuales.

Defectos puntuales (de punto) pueden ser producidos por varios mecanismos. Ya que las concentraciones de equilibrio de vacancias y de átomos intersticiales son muy diferentes, no puede existir el mecanismo siguiente: un átomo deja su sitio cristalino y se pone en un lugar intersticial para producir un defecto Frenkel. Por otra parte se podría suponer que la concentración térmica de vacancias aparece mediante la migración de vacancias de la superficie del cristal o de las fronteras de granos hacia el interior del cristal. Sin embargo, en este caso, la cinética de la tendencia al equilibrio de vacancias tendría que depender del tamaño del grano. Como se pudo demostrar por experimentos que esto no ocurre, deben existir otros mecanismos dentro del cristal para producir vacancias. Se puede aceptar hoy como cierto, que las vacancias de equilibrio térmico se forman o se aniquilan de preferencia en dislocaciones y sobre todo en brincos de dislocaciones (ver más adelante). Pero también las fronteras de granos funcionan como fuentes (formación) y huecos (aniquilamiento) para defectos estructurales de punto (véase más adelante).

Ahora bien, es perfectamente posible producir defectos de punto en una concentración desviada del equilibrio térmico. Como una serie de fenómenos, por ejemplo la difusión, dependen de la concentración de vacancias, la producción de una concentración más alta de defectos es muchas veces de gran importancia.

En esencia existen tres posibilidades para la producción de una concentración de vacancias más alta que la del equilibrio térmico :

- 1.- Temple de la probeta desde alta temperatura.
- 2.- Deformación.
- 3.- Irradiación con partículas de alta energía.

Teniendo que la concentración de vacancias sube mucho con la temperatura (ecuación (3.1)), existe la posibilidad por temple desde temperatura de alta concentración de vacancias de obtener una concentración de defectos más elevada que normalmente a baja temperatura. Dependiendo del nivel de temperatura a la cual se temple, se produce una recuperación parcial de los defectos excedentes. No es siempre posible en todos los casos enfriar las vacancias en la forma en la cual están estables a la temperatura inicial. Con frecuencia se forman en el temple aglomeraciones de vacancias, que se condensan en anillos de dislocaciones y reducen así mucho el número de vacancias libres individuales.

Durante la deformación ocurren una serie de procesos que pueden llevar a la formación de vacancias y átomos intersticiales. En esto se trata en parte de reacciones de dislocaciones complicadas, las cuales no vamos a tratar aquí.

Como los átomos intersticiales se recuperan rápidamente arriba de unos $0.05 T_F$ (T_F = temperatura de fusión en Kelvin) y las vacancias arriba de $\approx 0.2 T_F$ un excedente de defectos por las deformaciones sólo se podrá esperar a temperaturas bajas de deformación. Sin embargo, abajo de la temperatura de recuperación se pueden alcanzar por deformación en frío, concentraciones de defectos bastante altas, dependiendo del

grado de deformación en frío y dadas para unos metales ccc en primera aproximación por las relaciones siguientes :

$$\begin{array}{l} \text{vacancias :} \\ \text{átomos intersticiales} \end{array} \begin{array}{l} c_V \\ c_A \end{array} \begin{array}{l} [\%] \\ [\%] \end{array} \begin{array}{l} \approx 5.10^{-4} \\ \approx 5.10^{-5} \end{array} \cdot \epsilon$$

en donde ϵ es la deformación en %.

La tercera posibilidad para producir un excedente en defectos que últimamente se utilizó mucho es la irradiación con partículas energéticas, sobre todo neutrones y electrones. El mecanismo de la formación de defectos por la irradiación es muy sencillo. Si una partícula inicial (neutrón, electrón) entra en colisión con un átomo y transfiere durante el choque una energía más alta que la energía crítica de traslación de un átomo (aproximadamente 20 - 25 eV), el átomo será expulsado de su sitio cristalino y se ubicará en un sitio intersticial, es decir se formará un defecto Frenkel.

Si la energía transferida sobrepasa mucho la energía crítica de traslación, el átomo golpeado podrá por su parte quitar otros átomos de sus posiciones cristalinas.

Así un neutrón único con una energía de 1 MeV puede producir hasta 1 000 defectos Frenkel. El mecanismo se muestra esquemáticamente en la figura 3.7

El número de los defectos producidos depende de la clase de partículas, de su energía y de su flujo (=número de partículas/cm² . seg.). El grado de producción de vacancias por la irradiación con neutrones es de :

$$K = 0.5 \cdot \Phi \cdot \sigma \cdot m$$

en donde Φ es el flujo de neutrones [n/cm² . seg] , σ la sección elástica de -

dispersión y m el número de defectos Frenkel producidos por neutrón.

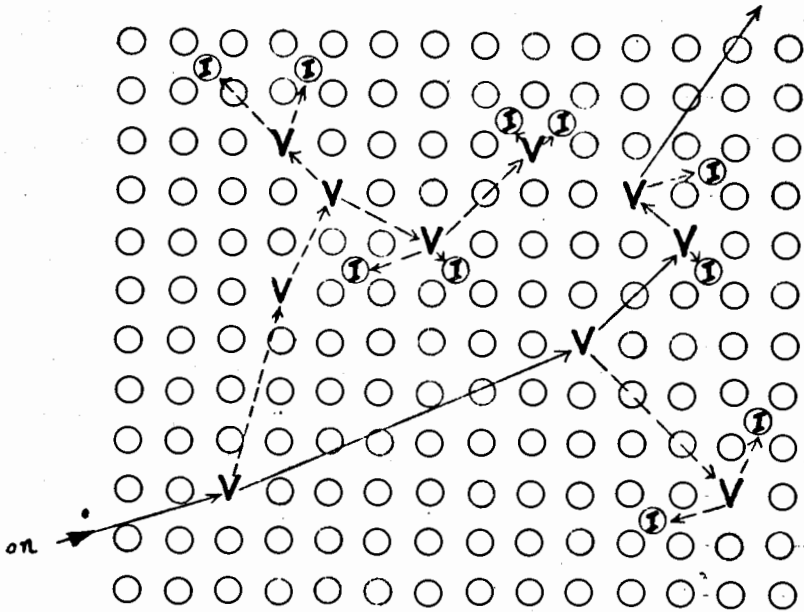


Fig. 3.7: Producción de defectos por irradiación por neutrón:
 → camino del neutrón
 ---→ camino de átomo
 V vacancia
 Ⓢ átomo intersticial

Como los defectos producidos se recuperan al mismo tiempo (a saber por recombinación de vacancias y átomos intersticiales así como por difusión a huecos) y que la velocidad de recuperación no solamente aumenta con la temperatura, sino también con el número de defectos formados, un equilibrio dinámico se presentará entre la formación y la recuperación de defectos y determinará el excedente efectivo de defectos.

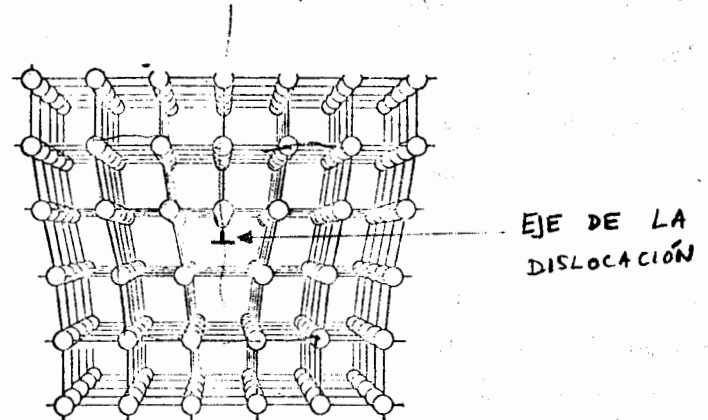
3.2.2. Dislocaciones

La segunda clase de defectos estructurales son los defectos de dimensión uno o lineales, llamados "dislocaciones". Estas dislocaciones son de primera importancia para el estudio del comportamiento mecánico de los metales, sobre todo de su deformación plástica, como se estudiará en detalle en el capítulo 6. Aquí, nos limitaremos principalmente al estudio descriptivo de las dislocaciones.

Se pueden distinguir dos tipos básicos de dislocación, la dislocación de borde o arista (inglés: "edge dislocation") y la dislocación de tornillo, de hélice o helicoidal (inglés: "screw dislocation").

3.2.2.1. Dislocación de borde

La figura 3-8 representa esquemáticamente una dislocación de borde, la cual se obtiene por la intercalación de un medio plano adicional en una estructura metalográfica.

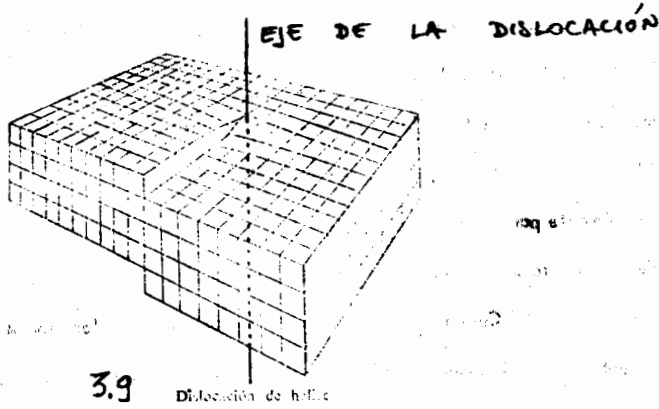


3.8 Dislocación de arista.

EJE DE LA
DISLOCACIÓN

Los planos superiores e inferiores del cristal que se muestran en la ilustración ya no coinciden, de manera que la dislocación se extiende a lo largo de una línea perpendicular al plano del papel. Es evidente que el cristal se ensancha en las proximidades de la dislocación para poder acomodar los átomos extra. La estructura de los átomos se restablece en ambas direcciones a una distancia de varias veces superior a la constante de la red a partir de la dislocación.

3.2.2.2. Dislocación de tornillo

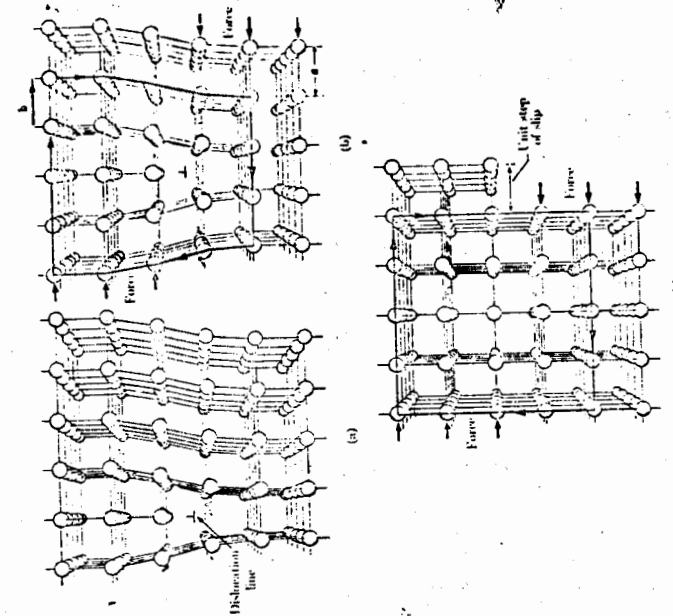


La figura 3-9 representa una dislocación de tornillo. Es posible imaginarse el efecto de una dislocación de tornillo con el modelo siguiente: un bloque de hule se corta según un plano perpendicular a su superficie, pero sólo hasta la mitad de la profundidad. Después se desplazan las dos partes del hule que ahora tienen una posibilidad (restringida) de movimiento sobre una distancia que en los cristales será un múltiplo de las distancias interatómicas. Si ahora se pegan las dos partes del hule, obtenemos un modelo bastante realístico de una dislocación de tornillo y se ve claramente la superficie supe-

rior en forma de plano helicoidal, el cual seguirá en el interior del cuerpo de hule, para reaparecer finalmente en la superficie inferior del bloque.

3.2.2.3. Vector de Burgers

Ya se mencionó el vector de Burgers en el tema 3.2.1.1. El vector de Burgers (Fig. 3-10) da una descripción cuantitativa de la dislocación. Como sabemos, este vector se define utilizando el circuito de Burgers que es una trayectoria de átomo a átomo y que es cerrada en las zonas de la red cristalina libres de dislocaciones (Fig. 3-10 c). Si se utiliza el mismo circuito de Burgers para cercar una dislocación, Fig. 3-10 b, la trayectoria no se cierra. El vector necesario para cerrarla (el vector trazado desde el extremo final del circuito de Burgers a su punto de comienzo) es el vector de Burgers que describe la dislocación.



3.10 The motion of an edge dislocation and the production of a unit step of slip at the surface of the crystal. (a) An edge dislocation in a crystal structure. (b) The dislocation has moved one lattice spacing under the action of a shearing force. (c) The dislocation has reached the edge of the crystal and produced unit slip. The use of a Burgers circuit is also illustrated in (b) and (c).

Este vector se describe convenientemente expresando sus componentes en parámetros - reticulares : en el caso de la Fig. 3-10-b, son $a, 0, 0$, para la dirección x indicada. Una representación más concisa del mismo vector es : $a [100]$, donde las cifras entre paréntesis cuadradas son los componentes del vector como número de distancias de la red a lo largo de cada uno de los tres ejes coordenados (índices de Miller), el valor situado fuera del corchete indica la fracción del parámetro de la celda unitaria que - corresponde al vector de Burgers. En el ejemplo de la Fig. 3-10, la longitud del vector de Burgers sería :

$$a_x \sqrt{1^2 + 0^2 + 0^2} = a$$

En una estructura cúbica, tendremos siempre para el vector de Burgers $\frac{a}{n} [h k l]$

$$b = \frac{a}{n} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Ejemplo : si el vector de Burgers de una dislocación en cobre es $\frac{a}{2} [1 1 1]$, la longitud del vector será :

$$b = \frac{a}{2} \times \sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2} = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

$$a = 3.61 \text{ \AA} \text{ (parámetro de la estructura cúbica a cara centrada del cobre).}$$

$$b = \frac{3.61 \text{ \AA} \times \sqrt{3}}{2} = 3.126 \text{ \AA}$$

Como podemos observar en la Fig. 3-10, el vector de Burgers de una dislocación corresponde a la cantidad de desplazamiento de la parte superior del cristal con respecto a la parte inferior.

Otra observación importante en la Fig. 3-10 es la posición del vector de Burgers con res-

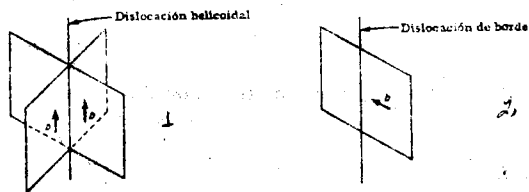
pecto al eje de la dislocación (también llamada "línea de la dislocación", ver Fig. 3-8) : para una dislocación de borde, el vector de Burgers es perpendicular al eje de la dislocación, mientras que para la dislocación de hélice (Fig. 3-9), el vector de Burgers es paralelo a la línea de la dislocación. Esto tiene consecuencias importantes para el movimiento de las dislocaciones.

3.2.2.4 Movimiento de dislocaciones.

Las dislocaciones de borde pueden moverse a través del cristal, y este movimiento origina un deslizamiento (inglés : slip). La deformación de un cristal no sucede normalmente con la ruptura simultánea de todos los enlaces entre dos planos. Los cálculos de la fuerza requerida para tal proceso demuestran que es mucho mayor que los valores observados experimentalmente para el esfuerzo cortante crítico (véase el capítulo 6). El proceso real de deslizamiento sucede más bien por movimiento de las dislocaciones, como se muestra en la Fig. 3-10. Cuando un cristal se somete a un esfuerzo, los átomos sufren un deslizamiento plano, de manera que los átomos de una parte se desplazan progresivamente en relación con los demás ; de esta forma, cuando aparece una dislocación, se mueve progresivamente cruzando el cristal y saliendo por la parte opuesta, quedando consiguientemente un desplazamiento de la mitad superior del cristal en relación a la mitad inferior. Debido a que, en el movimiento de dislocaciones, las fuerzas requeridas para separar una línea de los átomos más próximos son muy próximas a las atractivas de sus vecinos a una distancia ligeramente superior, el movimiento requiere unas fuerzas externas pequeñas. Esta clase de movimiento, repetido muchas veces, es la causante de la plasticidad de los metales (véase más adelante).

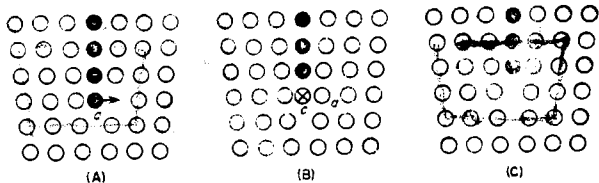
Es importante observar que en el caso del deslizamiento (simple) de una dislocación de -

borde, esta dislocación se queda siempre en un plano llamado "plano de deslizamiento", y determinado por la línea de la dislocación y el vector de Burgers. Como el vector de Burgers es perpendicular al eje de una dislocación de borde, estas dislocaciones sólo tienen un plano único de deslizamiento (fig. 3-11-1).



3.11 (Izquierda). Cualquier plano conteniendo la dislocación es un plano de deslizamiento para una dislocación helicoidal. (Derecha). Para una dislocación de borde sólo hay un plano de deslizamiento. Este contiene tanto el vector de Burgers como la dislocación

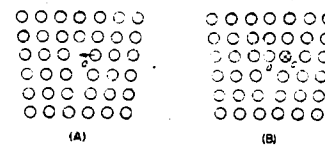
Sin embargo, hay otro método, que se diferencia fundamentalmente del deslizamiento, por el cual se puede mover una dislocación de borde. Este proceso se llama ascenso e implica movimiento en una dirección perpendicular al plano de deslizamiento (inglés : climb, alemán : Kletteren).



3.12

Ascenso positivo de una dislocación de borde

La figura 3-12-a representa una vista de una dislocación de borde con un plano extra perpendicular al plano del papel y que se designa por círculos llenos. En este diagrama, un lugar vacante de la red se ha movido hacia arriba a una posición justamente a la derecha del átomo "a", uno de los átomos que forma el borde o límite del plano extra. Si el átomo "a" salta dentro del lugar desocupado, el borde de la dislocación pierde un átomo, como se muestra en la Fig. 3-12-b, donde el átomo "c", designado con un círculo cruzado, representa el átomo próximo del borde (quedando justamente por debajo del plano del papel). Si el átomo "b" y todos los otros que forman el borde original de los planos extra se separan por interacción con los lugares desocupados, la dislocación de borde ascenderá una distancia atómica en una dirección perpendicular al plano de deslizamiento. Esta situación se muestra en la Fig. 3-12-c. La ascensión, tal como se ilustra en el ejemplo anterior, se designa como una ascensión positiva y resulta en una disminución de tamaño del plano extra. La ascensión negativa corresponde a lo opuesto de lo anterior en que el plano extra crece en tamaño en lugar de contraerse. En las figuras 3-13-a y 3-13-b se ilustra un mecanismo para la ascensión negativa.



3-13

Ascenso negativo de una dislocación de borde

En este caso, supongamos que el átomo "a" de la figura 3-13-a se mueva a la izquierda y se une al plano extra, dejando un lugar vacante a su derecha, como se muestra en la figura 3-13-b. Este lugar vacante se mueve entonces dentro del cristal. Obsérvese que éste es de nuevo un procedimiento de átomo por átomo y no un movimiento cooperativo de toda la fila de átomos que queda detrás del átomo "a". Así, el átomo "c" (círculo cruzado), mostrado en la figura 3-12-b, representa al átomo que originalmente estaba detrás de "a". Un movimiento cooperativo de todos los átomos en la fila detrás de "a" corresponde a un deslizamiento y no a un ascenso.

Debido a que estamos removiendo material del interior del cristal según se contrae el plano extra, el efecto del ascenso positivo sobre el cristal es el de causar su contracción en una dirección paralela al plano de deslizamiento (perpendicular al plano extra). El ascenso positivo está asociado por lo tanto con una deformación compresiva perpendicular al plano extra. Similarmente, un esfuerzo de tensión aplicado perpendicular al plano extra de una dislocación de borde promueve el crecimiento del plano y así el ascenso negativo. En consecuencia, existe una diferencia fundamental entre la naturaleza del esfuerzo que produce deslizamiento y el que produce ascenso. El deslizamiento ocurre como resultado de esfuerzo cortante, el ascenso como resultado de un esfuerzo normal (de tensión o de compresión).

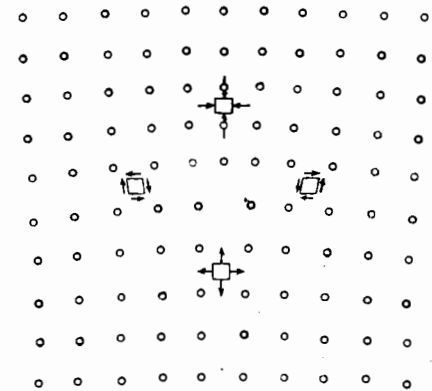
Tanto el ascenso positivo como el negativo requieren que los lugares vacantes se muevan a través de la red, hacia la dislocación en el primer caso y opuesta a ella en el segundo. Si la concentración de lugares vacantes y su grado de salto es muy bajo, entonces no se espera que asciendan las dislocaciones de borde. Como sabemos, los lugares vacantes en la mayor parte de los metales son prácticamente inmóviles a bajas temperaturas (un salto en once días en el cobre a temperatura ambiente), pero a temperaturas elevadas se

mueven con gran rapidez y su número de equilibrio aumenta por muchas potencias de diez. Por lo tanto, el ascenso es un fenómeno que se vuelve más importante cada vez según aumenta la temperatura (véase más adelante el problema de la termofluencia). Por otra parte, el deslizamiento sólo es influido ligeramente por la temperatura.

Ahora bien, en el caso de la dislocación de hélice, el vector de Burgers es paralelo al eje de la dislocación, de modo que cualquier plano que contenga a la línea de la dislocación es un posible plano de deslizamiento (Fig. 3-11-b). Un deslizamiento de este tipo se llama deslizamiento transversal (inglés: "cross slip", alemán "Quergleitung").

3.2.2.5. Energía de las dislocaciones.

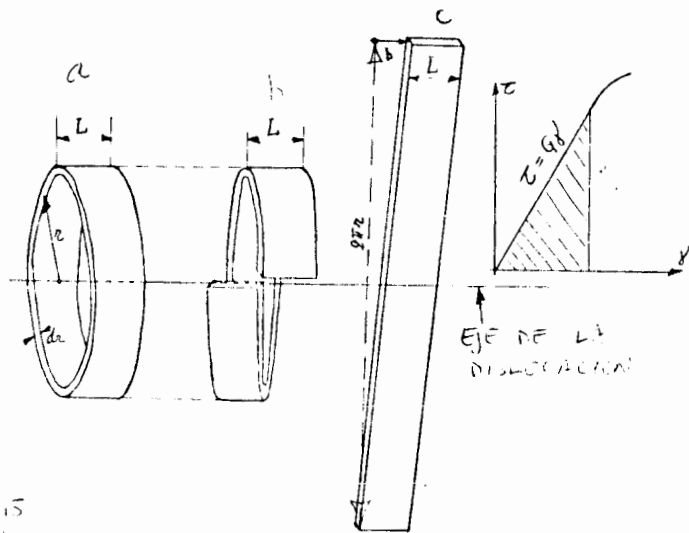
Cada dislocación en un cristal provoca tensiones elásticas en la zona cristalina adyacente, las cuales pueden interactuar con otras dislocaciones o con átomos disueltos. En el caso de una dislocación de borde (Fig. 3-14), la tensión elástica arriba del plano de deslizamiento es de compresión, abajo del plano es de tensión y en el plano es de corte.



3.14 Tensiones elásticas en la zona adyacente a una dislocación

Para entender mejor el comportamiento de las dislocaciones, es necesario considerar con más detalle el campo de tensión de la dislocación así como la energía de deformación elástica de esta zona. Esto se calcula en principio con la teoría elástica del medio continuo, a condición de no considerar la zona directamente alrededor de la línea de dislocación, sobre la cual no se puede aplicar la teoría elástica.

Es relativamente fácil deducir el campo de esfuerzo y la energía de deformación de una dislocación de hélice, como haremos en lo siguiente.



3.15

Figura explicativa para deducir el campo de tensión de una dislocación de hélice

Consideremos un anillo de radio r y ancho L , como representado en la Fig. 3-15-a. Suponemos que una dislocación de hélice, con eje coincidiendo con el eje de anillo, tenga un vector de Burgers b . Esta dislocación deformará el cilindro como representado en

la figura 3-15-b. Si ahora desarrollamos el anillo, vemos en la Fig. 3-15-c que la tira de una longitud $2\pi r$ fue cortada a un extremo por un valor b igual al vector de Burgers.

Calculando la deformación de corte $\gamma' = \tan \alpha$, obtenemos

$$\gamma' = \tan \alpha = \frac{b}{2\pi r}$$

El esfuerzo de corte resultante será entonces

$$\tau = \gamma' G \quad \text{con } G = \text{módulo de corte.}$$

A partir de la deformación y del esfuerzo, es fácil calcular la energía de deformación, ya que esta energía corresponde al área debajo de la línea recta (Ley de Hooke) en el diagrama esfuerzo-deformación $\tau - \gamma'$:

$$E_{\text{def}} = \frac{1}{2} \tau \gamma' = \frac{G \gamma'^2}{2} \quad \text{utilizando (Hooke) } \tau = G\gamma'$$

Esta energía de deformación se representa para un volumen unitario y puede ser transformado en

$$\frac{\tau \gamma'}{2} = \frac{G \gamma'^2}{2} = \frac{G}{2} \left(\frac{b}{2\pi r} \right)^2$$

Como queremos calcular la energía de deformación de la dislocación en total, hay que considerar el volumen: supongamos que el anillo tenía un espesor dr (ver Fig. 3-15), entonces su volumen es:

$$V_{\text{anillo}} = 2\pi r \times dr \times L$$

y la energía de deformación en este volumen

$$\begin{aligned} (E_{\text{def}})_{\text{anillo}} &= 2\pi r \, dr \, L \, \frac{G}{2} \left(\frac{b}{2\pi r} \right)^2 \\ &= \frac{G b^2 L}{4\pi} \left(\frac{dr}{r} \right) \end{aligned}$$

La energía total de la dislocación se obtiene ahora por una integración sobre r como variable :

$$E = \frac{Gb^2L}{4\pi} \int_{r_0}^{r_1} \frac{dr}{r} = \frac{Gb^2L}{4\pi} \ln \frac{r_1}{r_0} \quad (3.3)$$

Conclusión : la energía de deformación de una dislocación de hélice es proporcional al cuadrado de su vector de Burgers y disminuye con el logaritmo de la distancia del eje de la dislocación.

La consecuencia de esto es que las dislocaciones tienen una zona de influencia mecánica muy extendida en comparación con otros campos de esfuerzos que disminuyen con el cuadrado inverso de la distancia. Esto servirá más adelante para explicar varios fenómenos.

Para lograr una evaluación semicuantitativa de la energía de deformación elástica de una dislocación, es preciso determinar los límites de la integración r_0 y r_1 . Como -- una dislocación no puede terminar en el interior del cristal, la dimensión r_1 corresponderá a la dimensión del cristal. Es más difícil determinar el valor de r_0 , el cual indica la distancia desde la línea (eje) de la dislocación a partir de la cual se puede aplicar la teoría elástica. Para las evaluaciones se toma en general $r_0 = 10^{-7}$ cm, ya -- que debido a la dependencia logarítmica un error en r_0 no es tan grave.

Ejemplo de cálculo : Si ponemos $r_1 = 1$ cm, $G = 4 \times 10^{11}$ dinas/cm² (Valor para el Cu) y $b = 2.5 \times 10^{-8}$ cm (vector de Burgers = distancia entre átomos en una dirección compacta), encontremos para la energía de una línea de dislocación de 1 cm. de longitud ($L = 1$ cm) :

$$\begin{aligned} E &= \frac{c_1 b^2 L}{4 \pi} \ln \frac{r_1}{r_0} \\ &= \frac{4 \times 10^{11} \text{ dinas/cm}^2 \times (2.5 \times 10^{-8})^2 \text{ cm}^2 \times 1 \text{ cm}}{4 \pi} \ln \frac{1 \text{ cm}}{10^{-7} \text{ cm}} \\ &= 1.989 \times 10^{-5} \ln 10^7 = 3.2 \times 10^{-4} \text{ ergs} \\ &= 2 \times 10^8 \text{ eV} \end{aligned}$$

Si calculamos la energía para un solo átomo de la línea de la dislocación, hay que calcular primero el número de átomos/cm. Ya que la distancia entre los átomos es igual -- al vector de Burgers (desplazamiento respectivo de los átomos), tendremos :

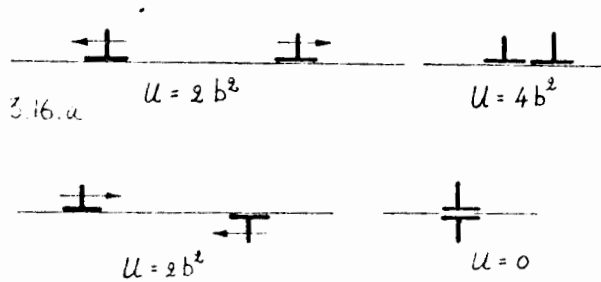
$$\begin{aligned} \text{número de átomos/cm} &= \frac{1}{b} = \frac{1}{2.5 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 4 \times 10^7 \\ E/\text{átomo} &= \frac{2 \times 10^8 \text{ eV}}{4 \times 10^7} = 5 \text{ eV/átomo} \end{aligned}$$

En general se obtienen valores para la energía por átomo de la línea de la dislocación -- de unos 6 - 7 eV, lo que es muy superior a la energía de formación de una vacancia -- (1eV) y explica entonces por qué las dislocaciones no pueden existir en equilibrio -- termodinámico (ver tabla de la página 3-11).

Los cálculos para obtener la energía de deformación de una dislocación de borde son al -- go más complicados (ver p. ej. Dieter : "Mechanical Metallurgy", pág. 171) pero dan resultados parecidos con $E \approx \frac{3}{2} E_0$, o sea : la energía de una dislocación de -- borde es mayor que la energía de una dislocación de hélice.

Muchas reacciones de las dislocaciones pueden ser explicadas fácilmente por medio de --

sencillas consideraciones energéticas. Por ejemplo, dos dislocaciones del mismo signo (o sea dos medios planos intercalados al mismo lado del plano de deslizamiento formado por el eje de la dislocación y su vector de Burgers) ejercerán una fuerza de repulsión una sobre otra porque su energía se aumentaría de $2 \times b^2$ a $(2b)^2 = 4b^2$ en el caso de una adición de dislocaciones, resultando en una dislocación con vector de Burgers $2b$ (ver Fig. 3-16-a). Al contrario, dislocaciones de signo opuesto (ver fig. 3-16-b) ejercerán una fuerza de atracción una sobre otra, ya que su energía se anula en el caso de que coincidan.



3.16. a



3.16. b

Atracción y repulsión entre dislocaciones de borde.

Como mencionamos en los párrafos anteriores, la alta energía de deformación asociada a una línea de dislocación explica por qué las dislocaciones no pueden existir en condiciones de equilibrio termodinámico. Sin embargo, en todos los materiales metálicos, algunas propiedades mecánicas, como el límite elástico mucho inferior al valor teórico (ver capítulo 6) sólo pueden ser explicados por medio de mecanismos utilizando dislocaciones. Entonces, hoy que admitir la existencia de dislocaciones en los cristales, las

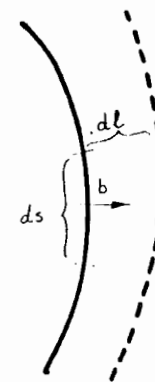
cuales se formaron durante el fenómeno de crecimiento de los cristales (por ejemplo en la solidificación). Se pudo comprobar esta teoría por muchos experimentos que permiten la demostración de la existencia de dislocaciones, por ejemplo microscopía electrónica de transmisión. Los metales recocidos (pobres en dislocaciones) poseen p. ej. una concentración en dislocaciones de 10^6 hasta 10^8 dislocaciones por cm^2 . Se expresa una concentración de dislocaciones por el número de líneas de dislocación pasando a través de un área de 1 cm^2 & la longitud total en cm. de dislocaciones en un cubo de 1 cm^3 .

Sólo los cristales perfectos llamados "whiskers" (bigotes de gato) casi no tienen dislocaciones, con la consecuencia que tienen una resistencia a la deformación plástica muy cerca del valor teórico (ver capítulo 6).

3.2.2.6. Efecto de esfuerzos exteriores sobre las dislocaciones.

A. En el capítulo 6 se tratarán en detalle los mecanismos de deformación plástica de los materiales metálicos y veremos que un esfuerzo bastante reducido ya puede ser suficiente para poner una dislocación en movimiento y producir así una deformación plástica. La fuerza necesaria para arrancar el movimiento de una dislocación se denomina "fuerza de Peierls-Nabarro"

3.17 Deducción de la fuerza de PEIERLS-NABARRO



Consideremos una sección ds de una línea de dislocación, la cual se mueve una cantidad dl en la dirección de su vector de Burgers bajo la influencia de una tensión exterior de corte τ (Fig. 3-17). La superficie de la zona sobrepasada por la dislocación en movimiento será en esas condiciones $ds \times dl$. Si el área total del plano de movimiento de la dislocación fuera F , el desplazamiento total de la parte superior del cristal con respecto a la parte inferior sería b (= vector de Burgers) y entonces el desplazamiento promedio correspondiendo al movimiento antes descrito de la sección ds de la línea de dislocación :

$$\frac{ds \times dl}{F} \times b$$

El trabajo efectuado (o la energía consumida) durante este desplazamiento será :

$$\begin{aligned} dE &= \text{fuerza} \times \text{deformación} \\ &= \tau F \times \frac{ds \times dl}{F} \times b = \tau ds \cdot dl \cdot b \end{aligned}$$

La fuerza actuando por unidad de longitud de la línea de dislocación ($ds = 1$) será entonces :

$$F = \frac{dE}{dl} = \tau b. \quad (3.4)$$

B. Como vimos en 3.2.2.5. la energía de una dislocación es directamente proporcional a la longitud L de la dislocación [ver fórmula (3.3)], lo que significa que hay que proporcionar energía para aumentar la longitud de una línea de dislocación, lo que a su vez significa que una línea de dislocación se comporta como una liga de hule bajo tensión, o sea que tiende a reducir su longitud y llegar a una longitud mínima. Entonces es posible atribuir a una dislocación una tensión lineal Γ (gama mayúscula), comparable a la tensión superficial γ de los líquidos, la cual funciona contra la deforma-

ción de una dislocación por el efecto de una fuerza exterior que trata de doblarla. La fuerza de reacción en cuestión es proporcional a $\frac{\Gamma}{R}$ con R = radio de curvatura de la línea de dislocación. Entonces si tratamos de doblar una línea de dislocación, llegaremos a una condición de equilibrio entre la fuerza exterior τ y la reacción $\frac{\Gamma}{R}$, de modo que se puede calcular el esfuerzo τ requerido para deformar una dislocación hasta el grado de curvatura de R :

$$\tau = \frac{\Gamma}{Rb} \quad (3.5)$$

Ahora bien, la energía de tensión lineal de una dislocación corresponde en algo a la energía de deformación discutida en 3.2.2.5. Para valores correspondientes de R_0 y R_1 (por ejemplo : $R_0 = 2\text{Å}$ y $R_1 = 1000\text{Å}$) se obtiene

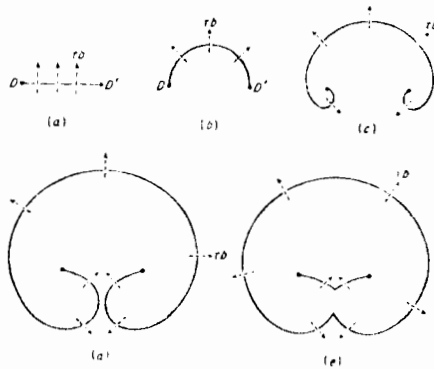
$$\Gamma \approx 0.5 G b^2$$

de modo que aproximadamente

$$\tau \approx \frac{Gb}{2R} \quad (3.6)$$

3.2.2.7. Multiplicación de dislocaciones : Foco de Frank-Read.

Se sabe que la concentración de dislocación en materiales recocidos es de 10^6 hasta 10^8 cm^{-2} . Una deformación plástica en frío aumenta la concentración hasta valores de 10^{12} cm^{-2} después de una importante deformación en frío. Entonces deben de existir mecanismos que permitan una generación y multiplicación de dislocaciones durante la deformación plástica. Frank y Read propusieron un mecanismo llamado ahora "fuente o foco de Frank-Read".



3.18

Schematic representation of the operation of a Frank-Read source. (W. T. Read, Jr., "Dislocations in Crystals," McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1953.)

Foco de dislocaciones según FRANK y READ

Este mecanismo se describe en lo siguiente con la ayuda de la Fig. 3-18 : supongamos - que se vayan a formar nuevas dislocaciones a partir de una dislocación existente en un plano de deslizamiento correspondiendo al plano del papel. La línea DD' representa - una línea de dislocación con el vector de Burgers b, anclada en los puntos D y D' (por ejemplo por átomos de impureza o por nudos de otras dislocaciones). Si ahora aplica- mos un esfuerzo τ , se doblará la línea de la dislocación como discutimos en 3.2.2.6, y aumentando el valor del esfuerzo llegaremos finalmente a la configuración (b). En - este momento, el valor del esfuerzo de corte será según (3.6) :

$$\tau = \frac{G b}{l} \quad \text{ya que} \quad l = 2 R \quad DD'$$

Si sobrepasamos este valor del esfuerzo cortante, la dislocación se vuelve inestable, o - sea se extiende de la manera representada en la Fig. 3-18 (c) y (d), hasta que las dos partes inferiores del bucle se toquen, cerrando así un círculo entero de dislocación (e), - el cual se extenderá sobre todo el plano de deslizamiento, deformando (desplazando) así la parte superior del cristal con un vector b con respecto a la parte inferior del cristal. Entre A y B existe ahora una nueva línea de dislocación, la cual, bajo el esfuerzo τ , puede repetir el mecanismo anterior deformando otra vez el cristal y ésta hasta que las dislocaciones producidas se apilen antes de un obstáculo (partícula ajena, límite de gr^o no, ...) e impiden así la obtención de la configuración (b) de la Fig. 3-18, debido a su acción de repulsión sobre las nuevas dislocaciones, como veremos en el tema 3.2.2.8.

En 1957, Dash descubrió focos de Frank-Read muy claros en cristales de Si dopados con Fe. Más tarde, se pudo demostrar la existencia de los focos F.R. por técnicas de preci- pitación en aleaciones de aluminio y en cristales iónicos y por medio de la microscopia electrónica de hojas muy delgadas de acero-inoxidable.

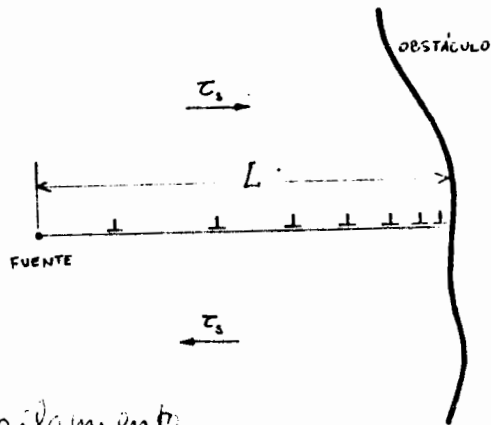
3.2.2.8 Apilamiento de dislocaciones.

Si impedimos el movimiento libre de una serie de dislocaciones por un obstáculo, la dis- tancia entre cada una de las dislocaciones pasadas aumentará con la distancia del obs- táculo, como se representa esquemáticamente en la Fig. 3-19. El número Z de dislo- caciones apiladas sobre una distancia L entre una fuente de dislocaciones y un obstácu- lo es :

$$Z = \frac{\pi k \tau L}{G b} \quad (3.7)$$

con $k = 1$ para dislocaciones de tornillo y

$k = 1 - \mu$ para dislocaciones de borde, siendo μ el coeficiente de Poisson $\mu = \frac{-\epsilon_x}{\epsilon_z}$



3.1 Apilamiento de dislocaciones

Para varias aplicaciones es práctico considerar el apilamiento de dislocaciones como una dislocación total con vector de Burgers Zb , la cual se encontraría a una distancia $\frac{L}{4}$ antes del obstáculo. Esto se aplica por ejemplo en el cálculo de las tensiones a gran distancia del grupo de dislocaciones.

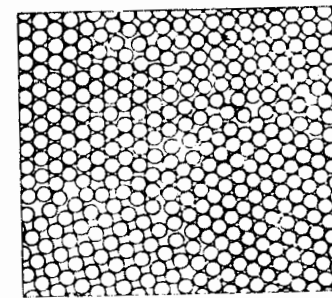
NOTA : Los defectos de línea no necesitan ser líneas rectas, sino que pueden presentarse como prominencias (inglés : jogs) y muescas (inglés : kinks). Las dislocaciones reales son, a menudo una mezcla de dislocaciones de borde y helicoidales. En el capítulo 6 expondremos el papel crítico de las dislocaciones en la determinación de las propiedades mecánicas de los sólidos.

3.2.3. Defectos de superficie o defectos en planos.

Muchos de los defectos estructurales de los sólidos comprenden planos de átomos, o más bien superficies, ya que el defecto no necesita estar sobre un plano.

3.2.3.1. Materiales monofásicos.

La manifestación más evidente de los defectos geométricos extendidos sobre superficies completas es la aparición de granos o fronteras de granos en los materiales policristalinos. Un sólido policristalino típico consiste en un gran número de pequeños granos o cristalitas trabados y orientados al azar. Los ángulos entre las orientaciones de los granos vecinos son a menudo grandes y la estructura de las fronteras de los granos muy compleja, ajustándose a los detalles de la forma y orientación de los cristales adyacentes, como se muestra en la Fig. 3-20. Los átomos en la capa límite presentan una región de organización, del grosor de unas cuantas capas de átomos, la cual sirve como transición entre los dos regiones cristalinas adyacentes con diferente orientación.



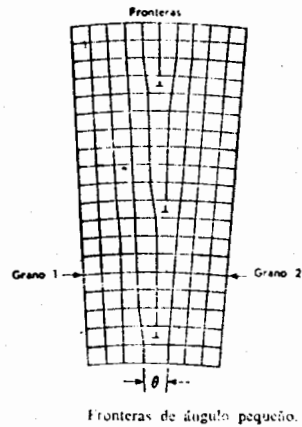
3.20

Límites de granos. Nótese el área de desorden en los límites. (Clyde Mason, *Introductory Physical Metallurgy*. Cleveland: American Society for Metals, 1947)

En general, la forma de los granos de un metal policristalino no está relacionada con la estructura del cristal, quedando sus superficies al azar en lugar de en los planos bien definidos del cristal. A elevada temperatura se aumentan las movibilidades atómicas y algunos granos pueden crecer a expensas de otros (recristalización secundaria). Este es un proceso de gran importancia en la tecnología de los metales y lo discutiremos más adelante (capítulo 5).

Los detalles de la estructura de los granos influyen en las propiedades mecánicas de los metales y pueden tener una gran importancia sobre otras propiedades, tales como la reactividad química, ya que el material en la frontera de los granos es más reactivo químicamente, o incluso puede diferir químicamente de los granos en sí mismos, como resultado de la exclusión o inclusión preferente de las impurezas en estas regiones.

Aunque es posible hacer ciertas observaciones sobre los efectos en las fronteras de los granos, su variedad hace difícil un análisis cuantitativo. Esto ha dificultado la comprensión de muchos fenómenos importantes, dado que la mayor parte de los sólidos son policristalinos.

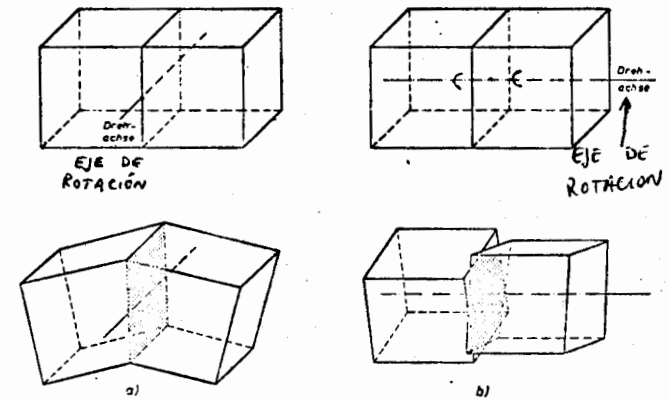


3.21 Límite de grano de ángulo pequeño

Cuando las fronteras de los granos no son en ángulo grande, sino que muestra diferencias de orientación con ángulos no superiores a unos pocos grados, son más fáciles de estudiar. En la Fig. 3-21 aparece una inclinación en ángulo pequeño, apreciándose que consiste en una serie de dislocaciones de borde. Se ha podido calcular la energía superficial de las fronteras de este tipo, la cual está asociada con las distorsiones elásticas de la red cristalina en las proximidades de la frontera y que aparece por la falta de igualdad de orientación sobre las dos partes. Alrededor de una dislocación aislada existe un campo de esfuerzo elástico, y el total para las fronteras será la suma de todas las dislocaciones existentes. Los resultados de tales cálculos están de acuerdo con los experimentales.

Si las dos partes del cristal se giran un ángulo pequeño sobre un eje perpendicular a la frontera del grano, en vez de respecto a uno que permanece en el límite, como en el caso de una frontera inclinada, el resultado es una frontera de torsión (inglés: twist). De forma análoga a como la inclinación de la frontera a ángulo pequeño se origina en una serie de dislocaciones de borde, la frontera de torsión conduce a un conjunto de dislocaciones helicoidales (Fig. 3-22).

3.22 Límites de grano de ángulo pequeño
a) por flexión
b) por torsión

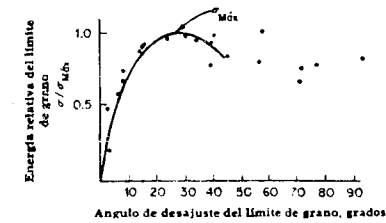


Cuando dos secciones del cristal mal orientado son idénticas y están unidas de tal forma que la frontera constituye un plano de reflexión de simetría, el par constituye unos gemelos. Un efecto similar puede existir respecto al eje de rotación. Hay varias posibilidades de que esto suceda. El crecimiento de gemelos puede originarse en el crecimiento del cristal. La transformación entre las modificaciones a alta y a baja temperatura de un cristal puede suceder por medio de unos gemelos. También se pueden producir por deformación mecánica del metal, como por ejemplo, por esfuerzo.

Por último, las faltas de apilamiento (inglés: stacking fault) constituyen otra clase de defectos en planos de la geometría del cristal. Consideremos un cristal formado por capas sucesivas con ordenaciones atómicas A, B y C, pero que contiene un plano en el que se ha producido una falta en las ordenaciones de máximo empaquetamiento cúbico (...ABCABC...) o hexagonal (...ABABAB...). Si la secuencia de las dos capas es ...ABABBCBCBC..., se ha producido una falta en la capa donde el empaquetamiento es cúbico en vez de hexagonal, debido a un error de este plano en la selección de la posición para las capas debajo de los átomos. El orden en los planos subsiguientes es normal. Otra clase de error de empaquetamiento aparece en la secuencia ...ABCABCBCABCA... con dos capas hexagonales entre una secuencia total de capas cúbicas de máximo empaquetamiento. En todos los casos, las estructuras sobre las dos partes de las fronteras son idénticas y se forma un plano gemelo.

3.2.3.2. Energía de los defectos de plano.

Como sabemos que hay energía asociado en cada dislocación, debe haber también energía asociada con un conjunto de dislocaciones que forman un límite de ángulo pequeño y a fortiori en un límite de ángulo grande.



3.23

Energía relativa de límite de grano como función del ángulo de desajuste entre los cristales que bordean al límite. La línea sólida representa la curva teórica; los puntos, a los datos experimentales de Dunn para hierro-silicio. (Reproducido de *Dislocations in Crystals*, por Read, W. T., Jr. Copyright 1953, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York. Utilizado con permiso)

Debido a la naturaleza bidimensional de un límite de grano, esta energía se expresa generalmente en energía por unidad de área. Algunas teorías matemáticas han sido desarrolladas para calcular el valor de la energía de límites de ángulo pequeño (por ejemplo por Read y Shockley). La fig. 3-23 representa la energía relativa de límites de grano como función del ángulo de desajuste entre los cristales que bordean al límite. La línea sólida representa la curva teórica y los puntos datos experimentales para Fe-Si. Podemos concluir de esta figura que la concordancia entre teoría y práctica es muy buena para ángulos hasta de 20°. Para ángulos de valor superior ya no pueden hacerse cálculos a base de una serie de dislocaciones de borde o de hélice como se utilizó en los cálculos de Read y Shockley.

3.2.3.3. Tensión superficial del límite de grano.

Como cada límite de grano tiene bastante energía, esos límites no son termodinámicamente estables y siempre tendrán la tendencia de reducirse (por ejemplo por crecimiento de granos). Esto tiene semejanza con la que vimos sobre una línea de dislocación: - también esa línea quiere reducir su energía disminuyendo de tamaño (longitud).

En el caso de los límites de grano aparece la energía en forma de una tensión superficial que trata de reducir el tamaño y la cantidad de los límites de grano de la estructura.

Esto también sigue de la consideración siguiente sobre las unidades para la energía de la superficie:

$$[\gamma] = \frac{\text{ergs}}{\text{cm}^2} = \frac{\text{dinas} \times \text{cm.}}{\text{cm}^2} = \frac{\text{dinas}}{\text{cm.}}$$

pero las unidades dinas/cm son las de una tensión superficial.

Los límites de grano sólidos poseen así una tensión superficial equivalente a la de las superficies de líquidos. La tensión superficial de los límites de los cristales es un fenómeno metalúrgico importante.

Los valores absolutos de la tensión superficial de los límites de grano son difíciles de medir (superficies exteriores: 1200 a 1800 dinas/cm., superficies interiores 300 a 500 --- dinas/cm). Sin embargo, se pueden estimar los valores relativos de la energía superficial del límite con la ayuda de una relación simple. La Fig. 3-24 representa los límites de grano entre tres cristales que pueden ser diferentes (representación esquemática en dos dimensiones). Los tres vectores γ_α , γ_β , γ_γ , originados

en el punto O, intersección de los tres límites, representan por sus direcciones y magnitudes las tensiones superficiales de los límites considerados.

La condición de equilibrio estático será:

$$\frac{\gamma_\alpha}{\text{sen } \alpha} = \frac{\gamma_\beta}{\text{sen } \beta} = \frac{\gamma_\gamma}{\text{sen } \gamma} \quad (3-8)$$

en donde α, β y γ son los ángulos diedros entre límites.

Ahora bien, los límites de granos son regiones de alta energía y no se debe pensar que - estos límites están fijos en el espacio: se ocasiona un movimiento por el proceso de difusión (ver tema 3.4) por el cual los átomos dejan un cristal y se unen a otro cristal sobre el lado del límite. Es lógico que el grado de movimiento (difusión) debe aumentar rápidamente con la elevación de la temperatura, sin embargo, el límite de grano está relativamente fijo en el espacio, ya que el número de átomos que cruce en una dirección y en la opuesta es casi idéntico (equilibrio dinámico), y un movimiento real del límite ocurrirá solo si puede bajar la energía del conjunto metálico, por ejemplo dejando detrás un cristal libre de deformación o reduciendo el área total de límites de grano (crecimiento de grano).

Una de las consecuencias del movimiento de los límites de granos es que si un metal es calentado a una temperatura suficientemente elevada por un tiempo bastante largo, se podrá observar realmente la relación de equilibrio entre las tensiones superficiales según la ley (3-8). En metales puros con cristales orientados al azar los límites de grano son prácticamente todos de ángulo grande y entonces de igual energía (Ver Fig. 3-23). La condición de equilibrio de tres vectores iguales y coplanares es que los ángulos diedros sean todos de 120° , lo que se observa a menudo en estructuras metalográficas. Si 4 granos se tocan en un sólo punto, los vectores de tensión superficial tendrán ángulo

los de 109.5° (como por ejemplo en el enlace covalente CH_4).

3.2.3.4. Límites entre cristales de fases diferentes.

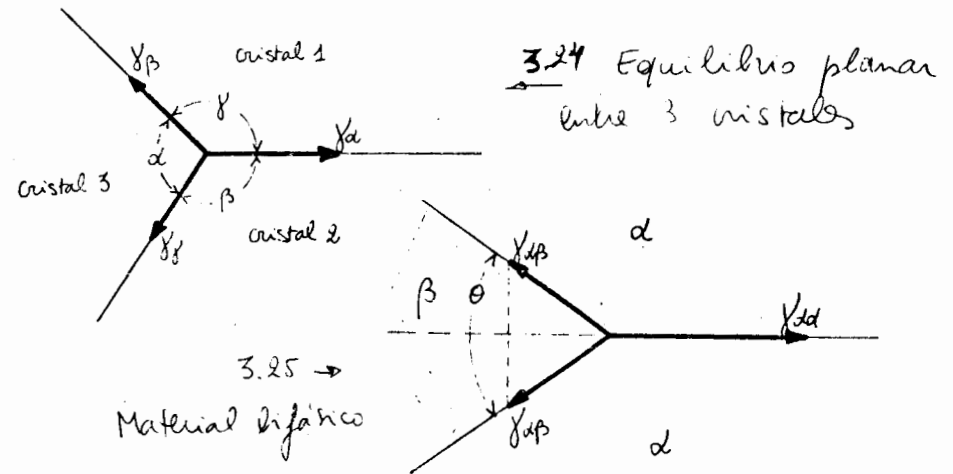
Antes de hablar de la energía superficial entre fases diferentes, hay que entender el término "fase".

Por "fase" se entiende un cuerpo homogéneo de una materia que es físicamente distinta. Por ejemplo, los tres estados de la materia (líquido, sólido y gaseoso) corresponden a tres fases diferentes. En esta forma, un metal puro por ejemplo el cobre, puede existir en la fase sólida, líquida o gaseosa, cada una estable en un rango de temperatura diferente.

Además, el polimorfismo (ver 1-3-8) de algunos materiales de otros casos de límites de fase. Cada estructura cristalina de estos materiales (por ejemplo metálicos) corresponde a una fase separada. Además de esto, cuando se combinan metales puros para formar aleaciones, pueden resultar estructuras cristalinas adicionales en cierta composición y rangos de temperatura, cada una constituyendo una fase separada. Finalmente debe indicarse que una solución sólida (ver 3.1) satisface también la definición de una fase.

Se estudiarán los equilibrios entre las diferentes fases en el capítulo 4.

Ahora bien, en aleaciones de dos fases son posibles dos tipos de límites: límites entre cristales de la misma fase y límites que separan fases diferentes. Es por ejemplo posible encontrar dos granos de una fase en contacto con un grano de una fase diferente, lo que se representa esquemáticamente en la Fig. 3-25).



En estas condiciones, la ley de equilibrio entre las fases puede fácilmente ser deducida de la figura, dando:

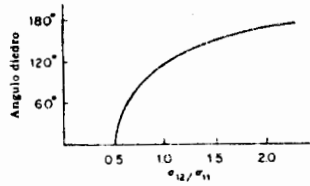
$$\gamma_{\alpha\alpha} = 2 \gamma_{\alpha\beta} \times \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3-9)$$

en donde $\gamma_{\alpha\alpha}$ es la tensión superficial entre las dos fases iguales (α y α) y $\gamma_{\alpha\beta}$ es la tensión superficial entre las fases α y β . El ángulo entre las 2 fases α es θ , ángulo diedro.

Si resolvemos la expresión anterior para obtener la relación entre las tensiones superficiales y el ángulo diedro, obtenemos:

$$\frac{\gamma_{\alpha\beta}}{\gamma_{\alpha\alpha}} = \frac{1}{2 \cos \frac{\theta}{2}} \quad (3-10)$$

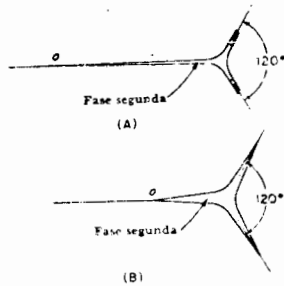
lo que se grafica en la Fig. 3-26. Hay que observar que si la relación de la tensión superficial α - β entre tensión superficial α - α tiende al valor 0.5, el ángulo diedro cae rápidamente a cero.



3.26

La dependencia del ángulo diedro bifásico sobre la relación de la tensión superficial bifásica a la tensión superficial de una sola fase

La consecuencia de un ángulo diedro pequeño sobre la forma de intersección se muestra esquemáticamente en la Fig. 3-27. Es bastante aparente que según el ángulo se acerca a cero, la segunda fase se mueve para formar una delgada película entre los cristales de la primera fase. Además, si el valor de ángulo diedro Θ cae a cero no es posible - el equilibrio estático de las fases y la segunda fase penetra totalmente en los límites de fase simple y aísla a los cristales de la primera fase, también si la segunda fase no existe en gran cantidad.



3.27

Cuando el ángulo diedro es pequeño, la fase segunda (aun si está presente en pequeñas cantidades) tiende a separar cristales de la fase primera. (A) ángulo diedro 120°; (B) ángulo diedro 10°

Las consecuencias de esto pueden ser muy importantes para el comportamiento de los materiales, como veremos en los ejemplos siguientes :

a. bismuto en el cobre.

La tensión superficial de la intercara Bi-Cu (γ_{Bi-Cu}) es tan baja, que $\Theta = 0$ y una cantidad diminuta de bismuto es capaz de formar una película delgada entre los granos de cobre. El Bi es un metal muy frágil, y cuando forma una película continua alrededor de los cristales de cobre, destruye la ductilidad del cobre a partir de muy bajas - concentraciones (desde 0.05%). Esta pérdida de ductilidad se observa a todas las temperaturas a las que se trabaja el Cu.

b. azufre en el hierro.

El azufre en el acero proviene sobre todo de impurezas de los minerales y del material de combustión utilizados para la elaboración del arrabio en el alto horno. El azufre reacciona con el hierro, formando sulfuro de hierro que es líquido a temperaturas - por debajo del punto de solidificación del hierro puro. Además puede formar un eutéctico Fe-FeS (mezcla de dos fases como se describirá en el capítulo 4) con un punto de fusión aún inferior, incluido a la zona de temperaturas utilizadas normalmente para el conformado en caliente del acero. Infortunadamente la energía superficial del sulfuro de hierro en los límites del hierro es muy cercana a la mitad de la del límite entre los cristales de hierro, de modo que según (3-10) el ángulo diedro será muy pequeño y el sulfuro (eventualmente líquido) formará una película separando casi completamente a los cristales de hierro, lo que hará muy frágil al acero o hierro e impedirá su trabajo en caliente. Se habla de "fragilización en caliente" o "quebradizo en caliente" (inglés : hot shortness).

3.2.4. Defectos de volumen.

El origen de los defectos de volumen (inglés "bulk defects") puede ser :

- Introducción durante la elaboración del material (por ejemplo formación de sulfuro de hierro en la producción de acero a partir del mineral de hierro) e
- Introducción durante la manufactura del producto (por ejemplo colada, forjada, laminado, ...).

Los defectos de volumen más comunes e introducidos en el proceso de producción del material son las partículas no deseadas de una segunda fase, llamadas "inclusiones". Se encuentran inclusiones en casi todos los materiales con una gran variedad de formas y tamaños. Las inclusiones más usuales de los materiales metálicos son partículas de óxido, pero también de sulfuros, hidruros, etc..... En general, esas partículas se originan durante las últimas operaciones de afino del metal todavía líquido y como no son solubles se atrapan a menudo en la matriz metálica durante la solidificación. Las inclusiones pueden tener consecuencias graves para el comportamiento mecánico de los materiales metálicos, como veremos más adelante.

Los defectos de volumen introducidos en el proceso de fabricación de materiales pueden tener varias formas, como principalmente las siguientes :

- defectos de colada (rechupe, microporosidad, macroporosidad)
- defectos de conformado (grietas)
- defectos de soldadura

Se deben los defectos de colada sobre todo a la contracción volumétrica la cual acompaña la solidificación y a la liberación de gases disueltos en el metal líquido (ya que

siempre disminuye la solubilidad durante la transformación líquido-sólido). En el capítulo 5 de los apuntes, se estudiarán los mecanismos de solidificación de los metales.

Los defectos introducidos por el conformado de los metales (deformación plástica) o por la operación de soldadura son generalmente grietas, las cuales se forman en las zonas de alto grado de deformación, como por ejemplo en esquinas agudas o en lugares con irregularidades de la estructura (por ejemplo entalladura de la superficie, inclusiones, porosidad, ...). Esas grietas, también si son muy pequeñas (microgrietas), pueden reducir mucho la resistencia del material a la fractura, como se discutirá en el capítulo 9.3 : "Mecanismos de fractura de los materiales metálicos".

Las grietas en las soldaduras se deben en general a las fuertes tensiones térmicas inducidas en la zona adyacente a la soldadura por la solidificación y el enfriamiento rápido del metal depositado. En cursos especiales como "Metalurgia de la Soldadura" (DESFI) se estudian los problemas de agrietamiento y fragilización de las soldaduras.

3.3 Movimientos atómicos.

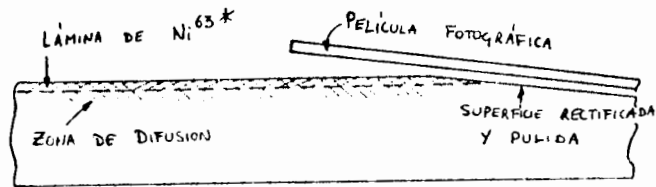
El interior de un cristal metálico no es un ambiente estático, sino más bien una combinación de movimientos energéticos y dinámicos. Los átomos no se quedan necesariamente en un lugar determinado : además de su vibración térmica (calor) pueden moverse de una posición reticular a otra o de una posición intersticial a otra. Átomos diferentes pueden mezclarse en estado sólido. Pueden ocurrir cambios de estructura, de composición y de forma de los cristales. Este fenómeno se llama difusión.

El movimiento de los átomos de un metal puro se llama difusión propia, la difusión de un metal como elemento de aleación en otro metal de base se llama difusión sustitucio

nal (si la solución es sustitucional) o difusión intersticial (si la solución es intersticial) (ver tema 3.1).

3.3.1. Difusión propia.

Para estudiar la difusión propia, hay que utilizar isótopos radiactivos. En el ejemplo siguiente se coloca una lámina delgada del isótopo Ni 63 (radiactivo) sobre una placa de níquel normal, no-radiactivo (mezcla de los isótopos naturales Ni58 y Ni60). Como el isótopo Ni63 se transforma emitiendo rayos β , es posible observar la difusión de los átomos de Ni por medio de una película fotográfica o de procedimientos físicos de detección de radiación (Fig. 3-28).



3.28 Estudio de la difusión propia en níquel por isótopos radiactivos.

El níquel radiactivo y el níquel normal tienen el mismo comportamiento químico y sólo difieren ligeramente en peso. Podemos entonces hablar de una solución sólida perfecta y según las leyes de la termodinámica, el sistema tenderá de distribuir homogéneamente los átomos radiactivos en la masa del níquel normal, porque así aumentará el desorden y

entonces la entropía (como se discutió en el capítulo 2 y se comprobará en el capítulo 4).

En lo que sigue se deducirá la primera ley de difusión. Sin entrar por ahora en detalles de los mecanismos de movimiento (ver más adelante), podemos suponer que el movimiento de los átomos ocurre por saltos de átomos de un lugar ocupado a un lugar vacante o sea desocupado y que esos saltos son completamente al azar, o sea, que la probabilidad del salto es la misma para todos los átomos que rodean a un lugar vacante (vacancia) determinado. Esta aseveración implica que la proporción de los saltos no depende de la concentración.

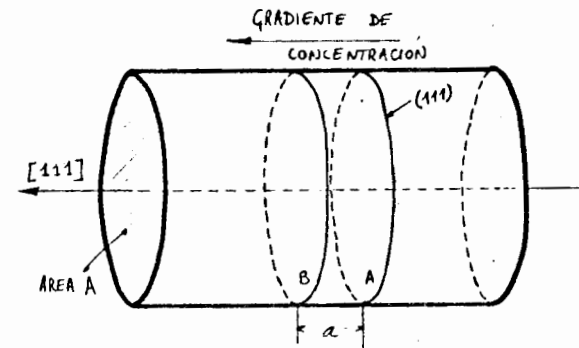


Fig. 3-29 Figura para deducir la 1ª ley de Fick.

La Fig. 3-29 representa una barra de Ni (monocristalino) conteniendo átomos radiactivos en una concentración variando continuamente a lo largo de la longitud de la barra,

pero uniforme en la sección transversal. Supongamos que la dirección del eje de la barra es $[111]$, de modo que los planos transversales serán del tipo (111) y que la concentración es mayor en el extremo izquierdo de la barra y menor en el extremo derecho. Si el gradiente de concentración macroscópica $\frac{dC}{dX}$ se aplica sobre una escala atómica, la diferencia en composición entre dos planos atómicos transversales adyacentes será $a \cdot \frac{dC}{dX}$ en donde a es la distancia interplanar, en este caso $a = d_{111} = \frac{a_0}{\sqrt{3}}$ con a_0 parámetro de la red cristalina del Ni.

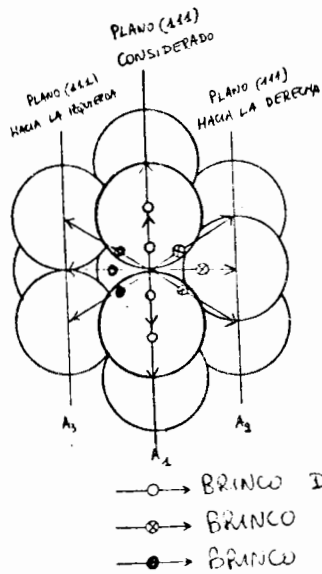


Fig. 3-20 Deducción de la primera ley de FICK

Pongamos ahora τ como tiempo medio de permanencia de un átomo en un lugar de la

estructura, de modo que la frecuencia promedio de los saltos será $\frac{1}{\tau}$. En la red cúbica del Ni, cada átomo tiene 12 vecinos ($NC=12$) y puede entonces saltar en 12 direcciones diferentes, 6 dentro del plano A_1 de la Fig. 3-30, 3 hacia el plano a la izquierda de A_1 y 3 hacia el plano A_2 a la derecha de A_1 , de manera que la frecuencia promedio de que un átomo salte desde A_1 hasta A_3 es de $\frac{1}{4\tau}$ en nuestro caso particular, o $\frac{d}{4\tau}$ en general. El número de átomos radiactivos que pueden saltar por segundo desde el plano A_1 hasta el plano A_3 es igual al número total de átomos radiactivos en el plano A_1 multiplicado por la frecuencia promedio de los saltos de A_1 a A_3 . El número de átomos radiactivos en el plano A_1 se obtiene multiplicando la concentración (= número de átomos/unidad de volumen) por el "volumen" del plano A_1 , o sea Aa si A es el área considerada.

El flujo de átomos radiactivos de A_1 a A_3 o de A a B en la figura 3-29 será entonces :

$$J_{A \rightarrow B} = \frac{d}{4\tau} C_A a A$$

en donde $J_{A \rightarrow B}$ = flujo de los átomos de Ni ⁶³ (radiactivo) desde el plano A al plano B (Fig. 3-29).

d = factor de frecuencia dependiendo de la geometría (aquí $d = 1/4$).

τ = tiempo promedio de permanencia de un átomo en un lugar reticular.

C_A = concentración de átomos radiactivos en el plano A.

A = área de la sección transversal de la probeta.

a = distancia interplanar en la dirección del flujo (aquí $a = d_{111}$).

Como supusimos una función de concentración $C(X)$ continua, la concentración en el plano B puede escribirse:

$$C_B = C_A + a \frac{dC}{dX}$$

en donde C_B = concentración en plano B

C_A = concentración en plano A.

La velocidad a que se mueven los átomos radiactivos desde el plano B al plano A es de esta manera

$$J_{B \rightarrow A} = \left[C_A + a \frac{dC}{dX} \right] \frac{a}{\bar{v}} aA$$

Debido a que el flujo de átomos radiactivos desde la derecha hacia la izquierda no es el mismo que desde la izquierda hacia la derecha, hay un flujo neto J que se puede expresar como

$$\begin{aligned} J &= J_{A \rightarrow B} - J_{B \rightarrow A} = C_A \frac{a}{\bar{v}} aA - \left[C_A + a \frac{dC}{dX} \right] \frac{a}{\bar{v}} aA \\ &= - \frac{a}{\bar{v}} a^2 A \frac{dC}{dX} \end{aligned}$$

Hay que observar que esta fórmula nos da un flujo negativo si el gradiente de concentración es positivo, o en otras palabras, que el flujo siempre es en dirección opuesta al gradiente de concentración, lo que es normal en cada solución perfecta.

Si ahora sustituimos el factor $\frac{a}{\bar{v}} a^2$ por D , con una dimensión de $[cm^2/seg]$, la ecuación para el flujo da

$$J = -DA \frac{dC}{dX} \quad \text{con} \quad [J] = \frac{\text{átomos radiactivos}}{cm^2 \times \text{seg}} \quad (3-11a)$$

$$\text{o para área unitaria} \quad J = -D \frac{dC}{dX} \quad [J] = \frac{\text{átomos radiactivos}}{\text{seg}} \quad (3-11b)$$

Esta ecuación se llama "primera Ley de Fick" e indica que el flujo de átomos J es directamente proporcional al gradiente de concentración $\frac{dC}{dX}$, pero que ocurre en dirección opuesta. El factor de proporcionalidad D es conocido como difusibilidad o coeficiente de difusión.

3.3.2. Difusión (mixta)

El fenómeno de la difusión propia, explicado en los párrafos anteriores por la presencia de átomos radiactivos en un cristal no-radiactivo, también puede ser aplicado a una solución sólida de un elemento B en el metal de base A. Por ejemplo, si aplicamos una hoja de níquel sobre la superficie de una placa de cobre, la difusión atómica llevará níquel adentro del cobre y cobre adentro del níquel, hasta que finalmente (función de tiempo y temperatura) llegemos a una estructura homogénea de aleación Ni - Cu (difusión mixta).

Sin embargo, la rapidez de difusión del níquel en el cobre será mayor que la rapidez de difusión del níquel en el níquel (difusión propia), porque la energía de activación necesaria para mover un átomo de níquel entre átomos de cobre es inferior a aquella necesaria para mover un átomo de níquel entre otros átomos de níquel. Esta diferencia es natural, ya que el punto de fusión del Ni (1455° C) es bastante superior al punto de fusión del Cu (1083° C), lo que indica que el enlace Ni - Ni es más fuerte que el enlace Cu-Cu.

La misma primera Ley de Fick sirve también para describir la difusión mixta, pero no hay que olvidar que en la deducción de la Ley se supuso que la frecuencia de los saltos no dependía de la concentración. Esto no es siempre el caso de modo que el coeficiente de difusión D depende bastante de la concentración. Sin embargo, en varios cálculos

los prácticos es usual trabajar con un coeficiente fijo (ver ejemplos más adelante).

3.3.3 Mecanismos de difusión

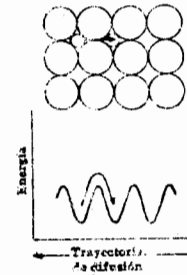
Lo que se entiende por difusión es un transporte macroscópico de materia, producido por la migración de átomos independientes sobre distancias mayor que la distancia lata atómica. Entonces, deformaciones producidas por movimientos de dislocaciones (tema 3.2.2.4) no son fenómenos de difusión, ya que el movimiento de cada átomo no sobre pasa una distancia interatómica.

En un cuerpo sólido, hay que distinguir varios tipos de difusión:

- difusión volumétrica,
- difusión por límites de grano,
- difusión superficial.

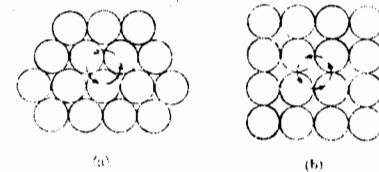
Desde luego, la difusión volumétrica es la más importante y a continuación se discutirán algunos mecanismos atómicos posibles para explicar el fenómeno de la difusión en volumen.

Considerando la difusión mixta, habrá que ver primero si se trata de una solución intersticial o sustitucional. En el caso de una solución intersticial, el mecanismo es bastante sencillo: como sólo una fracción reducida de los lugares intersticiales está ocupada por los átomos del elemento de aleación, cada átomo intersticial tendrá muchos lugares intersticiales vecinos libres y podrá pasar de una posición a otra. Sin embargo, el movimiento sólo será posible si se dispone de la energía de activación necesaria, como se representa esquemáticamente en la Fig. 3-31.



3.31 Representación esquemática de la difusión intersticial y de su energía de activación.

Si tenemos una solución sustitucional (lo que también vale para la difusión propia), no sirve un mecanismo tan sencillo, ya que la gran mayoría de los lugares reticulares está ocupada por átomos de uno de los dos o más tipos (para difusión mixta).

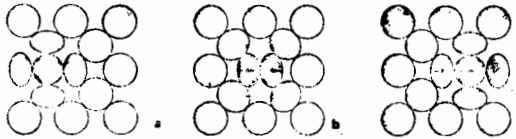


3.32 Mecanismos de difusión por anillos
a. de 3 átomos
b. de 4 átomos

Se pueden imaginar mecanismos teóricos. El mecanismo más sencillo sería el intercambio directo de dos átomos, llamado intercambio por anillo. Para reducir las tensiones de

deformación de la red cristalina, es mejor utilizar anillos de tres, cuatro o más átomos (ver Fig. 3-32). Sin embargo, el papel del mecanismo de difusión por anillo no es muy importante en la práctica.

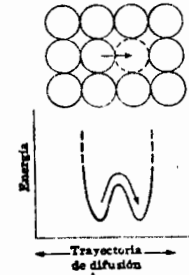
Otro mecanismo imaginable para explicar la difusión sustitucional, sería que un átomo deje su lugar reticular para moverse a través de la estructura como átomo intersticial (ver Fig. 3-33), hasta que se quede finalmente en un lugar reticular desocupado. Este mecanismo tampoco ocurre en casos de difusión normal, pero puede ocurrir en difusión inducida por irradiación, después de un bombardeo con partículas rápidas, como por ejemplo neutrones.



3.33 Mecanismo de difusión por átomos intersticiales

Ahora se sabe que el mecanismo principal de la difusión propia en metales puros y de la difusión mixta en aleaciones sustitucionales es el mecanismo de las vacancias, representado esquemáticamente en la Fig. 3-34: un átomo brinca en un lugar vacante vecino, dejando una nueva vacancia detrás de él, en la cual otro átomo puede saltar, o sea que al mismo tiempo que la difusión de átomos ocurre una migración de vacancias en la

dirección opuesta. La condición para tal mecanismo es desde luego la existencia de un número suficiente de vacancias, pero como calculamos en el tema 3.2.1.1., siempre existen vacancias en equilibrio termodinámico, sobre todo a temperaturas superiores.



3.34 Mecanismo de difusión por vacancias y su energía de activación

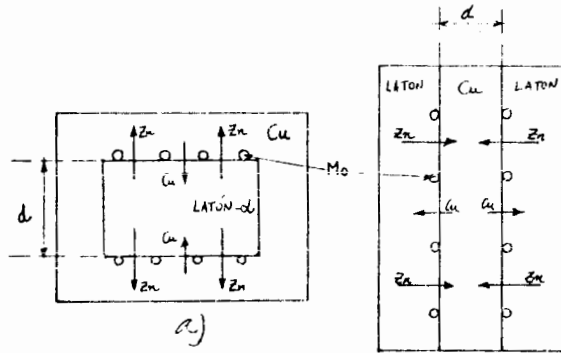
El mecanismo de difusión por vacancias es el proceso más probable, no sólo desde el punto de vista de la teoría y de los cálculos, pero también para explicar el efecto llamado "Kirkendall", descrito en el tema siguiente.

3.3.4. Efecto Kirkendall.

Si se aceptara el mecanismo de difusión por anillo en una aleación binaria A-B, entonces el número de átomos A moviéndose en una dirección tendría que ser igual al número de átomos B moviéndose en la dirección opuesta, de modo que si se trabaja con ^{UV} juncción A y B puro, la superficie A-B nunca podría moverse durante el tratamiento de difusión.

Ahora bien, Kirkendall fue el primero a demostrar que la superficie entre los 2 elementos de un par de difusión (el trabajo con Cu y latón) sí se mueve durante la difusión.

El puso alambres muy delgados de Mo entre los 2 metales para indicar la posición inicial de la superficie (ver Fig. 3-35).



3.35 Efecto Kirkendall b)
 caso a) d disminuye
 b) d aumenta

La prueba de Kirkendall demuestra que en el caso Cu-latón, ocurre un flujo de masa con respecto a la superficie original, el cual indica que el zinc del latón sale más rápidamente que entra el cobre o sea que la difusión de Zn en una dirección es mayor que la difusión del Cu en la dirección opuesta.

Este fenómeno se explica fácilmente con el mecanismo de difusión por vacancias discutido en 3.3.3. Se supone que si en una solución sólida intersticial, un átomo A y un átomo B son vecinos de una vacancia, las dos no tienen la misma probabilidad de brincar en esta vacancia. Si por ejemplo es más fácil para el átomo B ocupar la vacancia que para el átomo A, entonces B difundirá con mayor rapidez que A. La mayor velocidad de difusión de B en A produce un flujo de vacancias en la dirección opuesta, lo que puede llevar a una supersaturación tan importante que ocurra una precipitación de vacancias en forma de poros.

3.3.5. Coeficiente de Difusión.

Deducimos en el tema 3.3.1. que el número de átomos difundiendo por segundo a través de una área determinada (flujo J) es proporcional al gradiente de concentración:

$$J = -D \frac{dC}{dX} \quad (3-11b)$$

Ahora bien, ¿cuáles son los parámetros que determinan la difusibilidad o coeficiente de difusión D ?

Según los cálculos de 3.3.1., pusimos $D = \frac{d}{\tau} a^2$, en donde α fue un factor de geometría dependiendo del tipo de estructura, τ el tiempo medio de permanencia de un átomo en una posición y "a" la distancia interplanar.

En lugar de utilizar el tiempo de permanencia τ , es más práctico trabajar con la frecuencia de los saltos $\Gamma = \frac{1}{\tau}$. Esta frecuencia a su vez depende de varios factores que determinarán la dependencia de D de la temperatura. La frecuencia depende desde luego del mecanismo de difusión y se explicará en lo siguiente para la difusión propia por vacancias.

Existe una proporcionalidad entre Γ y la frecuencia vibracional ν del átomo. Para que un átomo pueda brincar de una posición reticular en una vacancia, se requiere una determinada energía de activación que es exactamente la misma energía como para mover una vacancia: U_{MV} (energía para el movimiento de 1 mol de vacancias). La probabilidad de un salto a un lugar vacante depende entonces de la disponibilidad de la energía crítica U_{MV} . En el capítulo 2 se discutió la probabilidad de tener partículas con una energía superior a un determinado valor crítico. Obtenemos así para la probabilidad del salto $e^{-U_{MV}/RT}$.

Sin embargo, no cada átomo es vecino de un lugar vacante, de modo que la probabilidad de un salto depende además de la concentración de vacancias, la cual a su vez depende de la temperatura según (3-2) :

$$C_V = \exp \left[\frac{-U_{FV}}{RT} \right] \quad (3-12)$$

en donde U_{FV} = energía para la formación de 1 mol de vacancias.

Entonces, si cada átomo tiene Z vecinos (N.C.), la probabilidad para un átomo de tener una vacancia vecina es $Z \cdot C_V$, de modo que obtenemos para la frecuencia de brinco :

$$\Gamma = Z \sqrt{\frac{\alpha}{\sigma}} \exp \left[\frac{-(U_{FV} + U_{MV})}{RT} \right] = \frac{1}{\sigma}$$

y

$$D = \frac{\alpha}{\sigma} a^2 Z \sqrt{\frac{\alpha}{\sigma}} \exp \left[\frac{-(U_{FV} + U_{MV})}{RT} \right] \quad (3-13)$$

Los resultados experimentales de mediciones de la dependencia entre D y T se dejan describir en la forma :

$$D = D_0 \exp \left[\frac{-Q_D}{RT} \right] \quad (3-14)$$

en donde D_0 es una constante.

Q_D la llamada energía de activación para difusión.

Esta fórmula tiene mucha semejanza con la fórmula anterior (3-13) si ponemos $D_0 = \alpha \frac{\alpha}{\sigma} Z \sqrt{\frac{\alpha}{\sigma}}$ y $Q_D = U_{FV} + U_{MV}$, lo que significa que la energía de activación de la difusión tiene que ser igual a la suma de la energía de formación y de movimiento de una vacancia. En la tabla siguiente se demuestran la concordancia de los resultados para algunos metales. Esta concordancia es otra prueba de la exactitud de la teoría del mecanismo de difusión por vacancias.

DATOS DE DIFUSION PROPIA DE ALGUNOS METALES.

Metal	D_0 [cm ² /seg]	Q_D [kcal/kmol]	$U_{MV} + U_{FV}$ [Kcal/mol]	$\frac{Q_D}{T_F}$
Ag	0,40	44,1	44	35,6
Al	1,30	35,5	30	35,9
Au	1,09	41,7	38	31,2
Co	0,83	67,7	--	38,2
Cu	0,20	47,1	49	34,7
Fe- α	5,8	59,7	--	33,0
Fe- γ	0,58	67,9	--	37,5
Mg	1,10	32,2	--	34,9
Mo	0,10	92,2	--	31,8
Na	0,24	10,5	--	28,2
Ni	1,3	66,8	--	38,5
W	--	136,0	--	37,4
Zn	0,13	21,8	--	31,5

Analizando los mecanismos de difusión descritos en los párrafos anteriores, se espera que la energía de activación para difusión tenga una relación con la energía de enlace de los átomos en la red cristalina (ver capítulo 1). Esta se confirmó por lo menos de modo cualitativo cuando se comparan la energía de activación para la difusión con un parámetro dependiendo de la energía de enlace, como por ejemplo el punto de fusión T_F . Existe la siguiente relación empírica entre los factores Q_D y T_F :

$$Q_D \approx 34 T_F$$

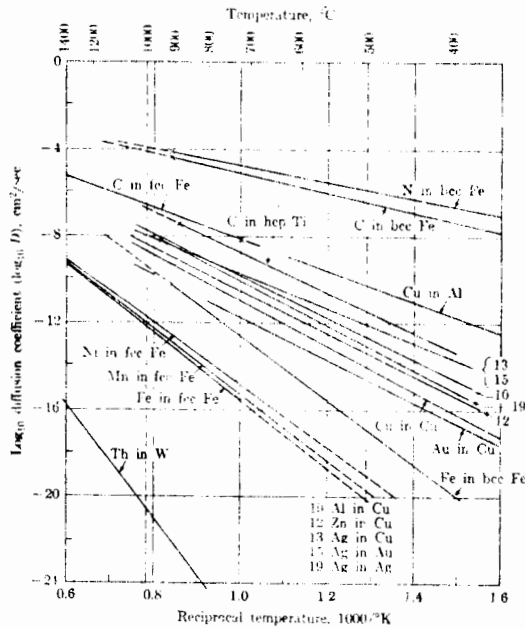
En la tabla anterior se dan valores de Q_D / RT_F , los cuales se acercan a un valor promedio de 34.

Es mucho más difícil comparar el valor teórico de D_0 con valores experimentales, ya que no se conocen bien los parámetros teóricos de D_0 . En el caso de difusión propia, el valor de D_0 se encuentra generalmente entre 10^{-1} y $10 \text{ cm}^2/\text{seg}$.

La ecuación (3-14) se escribe a menudo en la forma siguiente :

$$\lg D = \lg D_0 - \frac{Q}{2.3 RT} \quad (3-15)$$

en donde el factor 2.3 sirve para transformar en \lg .



Diffusion coefficients versus temperature.

3.36
 Coeficiente de difusión en función de la temperatura para algunos sistemas.

En una gráfica de $\lg D$ en función de $\frac{1}{T}$ se obtienen entonces líneas rectas, como - representado en la fig. 3.36 para algunos sistemas de difusión propia y mixta. La tabla siguiente dá unos datos adicionales para difusión mixta :

DATOS DE DIFUSION EN ALGUNOS SISTEMAS

Difusión de	en	D_0 [cm ² /seg]	Q_D [kcal/mol]
C	Fe- δ	0.25	34.5
C	Fe- α	0.2	20.1
N	Fe- α	0.14	17.7
Ni	Fe- γ	0.5	66.0
Mn	Fe- γ	0.35	67.5
C	Ti (hc)	5.06	43.5
Cu	Al	0.08	32.6
Al	Cu	0.38	43.0
Zn	Cu	0.34	45.6
Ag	Cu	0.012	35.6
Au	Cu	0.01	44.9
Ag	Au	0.024	37.0
Au	Ag	0.26	45.5
Cu	Ag	1.23	46.1
Zn	Ag	0.54	41.7
Th	W	1.0	120.0

Las diferencias entre los coeficientes de difusión para diferentes pares de elementos apa-

rece claramente en la figura 3.36. Esta diferencia puede ser hasta de un factor de 10^{10} y se explica como sigue :

- a) La energía de activación para difusión Q_D es menor para un pequeño átomo en solución sustitucional ; ejemplo : comparación de la difusión de C (radio = $0,75 \text{ \AA}$) en $\text{Fe}-\gamma$ con la difusión de Ni (radio = $1,24 \text{ \AA}$) o de Fe (radio = $1,27 \text{ \AA}$) en $\text{Fe}-\gamma$.
- b) La energía de activación Q_D es inferior en un metal de base con bajo punto de fusión que en un metal de base con alto punto de fusión; ejemplo : comparación de la difusión de Cu en Al ($T_F = 660^\circ \text{ C}$) y de Cu en Cu ($T_F = 1083^\circ \text{ C}$).
- c) Q_D es inferior para difusión a través de una estructura con bajo factor de llenado que para difusión a través de una estructura con alto factor de llenado, ejemplo : comparación de la difusión de C en $\text{Fe}-\alpha$ (CCuC, F.A.A. = 0.68) con la difusión de C en $\text{Fe}-\gamma$ (CCaC, F.A.A. = 0.74) y además de Fe en $\text{Fe}-\alpha$ y Fe en $\text{Fe}-\gamma$.

En los párrafos anteriores ya se mencionó que D depende además de la concentración -- (si la concentración del elemento de aleación es muy baja, entonces, el efecto no es -- tan importante). Esto se entiende fácilmente considerando el ejemplo siguiente : la ve -- locidad de difusión de Cu en Al disminuye con la concentración de Cu presente, ya que los átomos de Cu en movimiento tendrán que moverse cada vez más a menudo que entren átomos de Cu, lo que requiere más energía de activación.

Ejemplos de Cálculos.

a) Aplicación de la primera ley de Fick.

Supongamos que la superficie de una lámina de níquel contiene 50% Ni^{63} (radiactivo) y 50% de níquel no-radiactivo (porcentaje atómico). A una profundidad de $4 \mu\text{m}$ debajo de la superficie, la relación sea de 48/52. Si consideramos un gradiente de concentración lineal entre los 2 puntos, cuál será el flujo de átomos de Ni^{63} a través de un plano a $2 \mu\text{m}$ de la superficie, si la temperatura es de 1000° C y $D = 1.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{seg.}$, a esa temperatura y $a = 3,6 \text{ \AA}$ para Ni a esa temperatura.

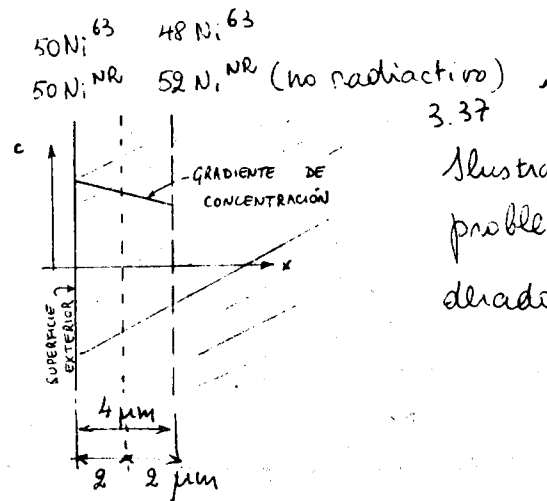


Ilustración del problema considerado

La figura 3.37 representa esquemáticamente la situación. Calculamos primero la concentración de átomos radiactivos en los planos A y B.

$$C_A = \frac{(4 \text{ Ni/celda unitaria}) (0.50 \text{ Ni}^{63}/\text{Ni})}{(3.6 \times 10^{-8} \text{ cm})^{-3}/\text{celda unitaria.}}$$

$$= 4.29 \times 10^{22} \text{ Ni}^{63} / \text{cm}^3$$

$$C_B = \frac{(4 \text{ Ni/celda unitaria}) (0.48 \text{ Ni}^{63}/\text{Ni})}{(3.6 \times 10^{-8})^3 / \text{celda unitaria}}$$

$$= 4.12 \times 10^{22} \text{ Ni}^{63} / \text{cm}^3$$

Según la primera ley de Fick, el flujo será :

$$J = -D \frac{dc}{dx} = -D \frac{(C_B - C_A)}{dx}$$

$$= \frac{(1.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{seg}) (4.12 - 4.29) (10^{22} \text{ Ni}^{63} / \text{cm}^3)}{4 \times 10^{-4} \text{ cm}}$$

$$= 0.7 \times 10^{16} \text{ Ni}^{63} / \text{cm}^2 \text{ seg.}$$

Como el área de una celda unitaria de Ni a 1000 ° C es $a^2 = [3.6 \times 10^{-8} \text{ cm}]^2$
 $= 1.3 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$, el flujo corresponde al pasaje de

$$0.7 \times 10^{16} \frac{\text{Ni}^{63}}{\text{cm}^2 \text{ seg.}} \times 1.3 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \cong 9 \text{ Ni}^{63}/\text{seg.}$$

Este ejemplo demuestra claramente que no hay que considerar un cristal sólido como si fuera un cuerpo sin movimiento.

b) Aplicación de la ecuación (3-14)

¿Cuál es el coeficiente de difusión de Zn en Cu a la temperatura de 500 ° C si $D_0 = 0.34 \text{ cm}^2/\text{seg}$ y $Q = 45.6 \text{ kcal/mol}$ (valores de la tabla de la pag. 3-69).

$$D = D_0 \exp \left[-\frac{Q_D}{RT} \right]$$

$$= 0.34 \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}} \exp \left[\frac{-45,600 \text{ cal/mol}}{2 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} (273 + 500) \text{ K}} \right]$$

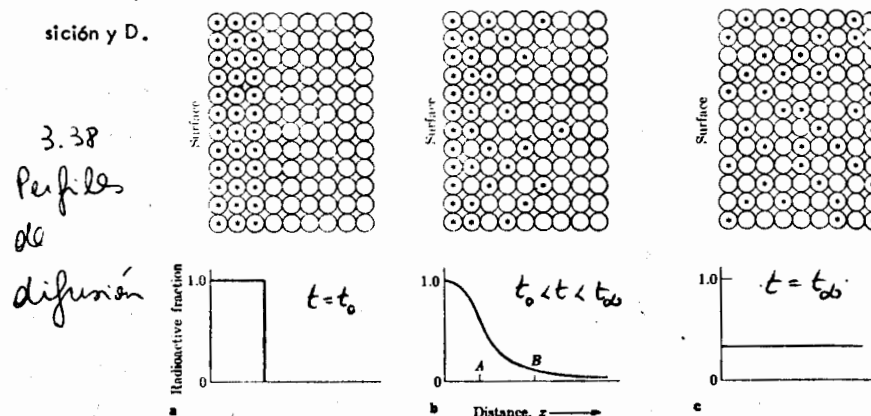
$$= 0.34 \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}} \exp \left[\frac{-45,600}{2 \times 773} \right]$$

$$= 0.34 \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}} \times 1.55 \times 10^{-13} = 5.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{seg.}$$

3.3.6. Perfiles de difusión.

Con excepción de algunos casos especiales, la difusión no es un proceso de tipo "steady-state", o sea que la concentración depende de la posición en el espacio y en esta posición depende además del tiempo, o sea $C = f(x, y, z, t)$. La figura 3.38 muestra esquemáticamente la dependencia de la concentración de x y t .

La segunda ley de Fick expresa la relación que existe entre tiempo, concentración, posición y D .



Consideremos la fig. 3.39 para deducir la segunda ley de Fick, tomando un volumen elemental de espesor dx y sección unitaria en la posición x de una barra cilíndrica de material. Como hay un flujo de partículas entrando y saliendo de este volumen elemental, el aumento en concentración $\frac{\partial C}{\partial t}$ en este volumen será :

$$\text{acumulación} = \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right) dx$$

Este grado de acumulación también se obtiene considerando la diferencia de flujo entrando desde la izquierda (J_x) y saliendo hacia la derecha J_{x+dx} , o sea

$$\text{acumulación} = J_x - J_{x+dx}$$

pero $J_{x+dx} = J_x + \left(\frac{\partial J_x}{\partial x} \right) dx$ (función continua) de modo que la acumulación

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right) dx = - \left(\frac{\partial J_x}{\partial x} \right) dx$$

y considerando la relación (3-12) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \partial(D \partial c / \partial x) / \partial x \quad (3-16 a)$$

Si suponemos D independiente de la concentración, obtenemos

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3-16 b)$$

la segunda ley de Fick.

Aplicación de la segunda Ley de Fick.

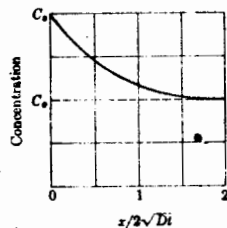
Barra semi-infinita.

La ecuación (3-16) es una ecuación diferencial de segundo grado cuya solución dará la dependencia de $c = f(x, t)$ o $c = f(x, y, z, t)$ según el caso.

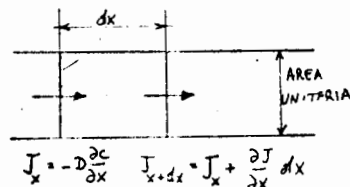
La literatura especializada da los resultados de la ecuación para varios casos especiales. Nos limitaremos aquí a unos pocos ejemplos de solución, como se encuentran por ejemplo en L. S. Darken y R. W. Gurry : "Physical Chemistry of Metals", Mc Graw-Hill, 1953.

3.40 a

Diffusion profile (infinite source).



3.39



La figura 3.40 a muestra el caso de una barra semi-infinita hacia la derecha de la gráfica, con una concentración superficial c_s constante, llamada a veces fuente infinita, porque teóricamente nunca se agota. Los átomos del elemento de solución difunden desde la superficie hacia el interior del material, el cual tenía una concentración original c_0 .

La solución de la ecuación (3-16 b) bajo estas condiciones es :

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \text{fer} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (3-17)$$

en donde C_x es la concentración a la distancia x de la superficie. El valor $\text{fer} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$ es la llamada función gaussiana de error cuyos valores se encuentran en tablas matemáticas.

A continuación se dan algunos valores :

Función de error.	
argumento $y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	función = fer y
0	0
0.10	0.113
0.20	0.223
0.40	0.428
0.50	0.521
0.60	0.604

0.80	0.742
1.00	0.843
1.25	0.923
1.50	0.966
2.00	0.995
∞	1.000

Además, $\text{erf}(-y) = -\text{erf} y$. La función de error se utiliza mucho en estudios estadísticos y también en difusión, ya que este fenómeno tiene características de movimiento estadístico.

Ejemplo (según Van Vlack) :

Si exponemos la punta de una barra de un acero con 0.1% C a 1000°C a un gas carburizante, el cual mantiene la concentración superficial $C_s = 0.93\% C$, dibujar el perfil de concentración en C detrás de la superficie después de 10 minutos y después de 100 min., suponiendo que D no depende de la concentración cuando C = 1.0% (carburización).

Utilizando los datos de la tabla pag. 3-76 se obtiene el valor de D a 1000°C : $0.31 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg.}$

-después de 10 min = 600 seg., $\sqrt{Dt} = 0.0137 \text{ cm.}$

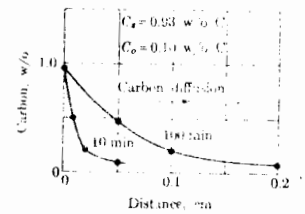
$y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$x = y \cdot 2\sqrt{Dt}$	erf y	$C_x = C_s - (C_s - C_0) \text{erf} y$
2.0	$4\sqrt{Dt} = 0.0548 \text{ cm}$	0.995	0.104 %
1.0	$2\sqrt{Dt} = 0.0274$	0.843	0.23 %

0.5	$\sqrt{Dt} = 0.0137$	0.521	0.50 %
0.0	0 = 0	0.000	0.93 %

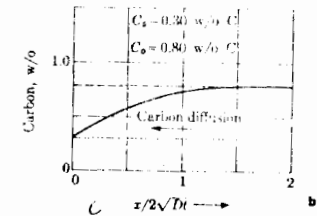
-después de 100 min = 6000 seg., $\sqrt{Dt} = 0.0431 \text{ cm.}$

$y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$x = y \cdot 2\sqrt{Dt}$	erf y	$C_x = C_s - (C_s - C_0) \text{erf} y$
2.0	$4\sqrt{Dt} = 0.1724 \text{ cm}$	0.995	0.104 %
1.0	$2\sqrt{Dt} = 0.0862$	0.843	0.23 %
0.5	$\sqrt{Dt} = 0.0431$	0.521	0.50 %
0.0	0 = 0	0.000	0.93 %

Estos datos se grafican en la fig. 3.40 b.



Carbon profiles: (a) During carburization (see Example 9-3). (b) During decarburization.



3.40 b

3.40 c

ver texto

La solución de la ecuación (3-16 b) para una barra con una concentración superficial constante pero inferior a la concentración original de la barra (llamada pozo infinito) es idéntica a (3-17). Un ejemplo de esto se presenta cuando se expone la superficie de un acero p. ej. con 0.8% C a una atmósfera oxidante, con un potencial superficial en carbono de 0.3% C, como se representa esquemáticamente en la fig. 3-40 c (decarburización).

Capítulo 4:

SISTEMAS MULTIFASICOS4.1 Definiciones Básicas.-

En el tema 3.2.3.4., se discutieron los conceptos de fase en un sistema de un componente o de varios componentes. Como el capítulo 4 trata de sistemas de varias fases, es bueno revisar aquí algunas definiciones básicas.

Una fase se define como un cuerpo de materia macroscópicamente homogénea. Considerando un sistema simple como por ejemplo un elemento metálico simple, o sea un sistema de un componente (p. ej. cobre puro), el cobre sólido conforma a esta definición de una fase, también cuando se encuentra en forma líquida o en forma gaseosa.

Sin embargo, sólido, líquido y gas tienen características muy diferentes si coexisten las dos formas (p. ej. líquido y sólido a la temperatura de fusión), hay dos tipos de materias homogéneas en lugar de una y entonces dos fases separadas y distintas.

Por otro lado, algunos metales (p. ej. Fe, Sn, Si,...) tienen polimorfismo (tema 1.3.8: tienen transformaciones alotrópicas), formando cristales de estructura diferente con zonas específicas de temperatura de existencia. En este caso, cada estructura cristalina define una fase separada, por lo que esos metales polimorfos pueden existir en más de una fase sólida.

La tabla siguiente proporciona por ejemplo todas las fases existentes del hierro puro con sus zonas de temperatura.

Tabla : Fases del Hierro Puro

Zona de temperatura estable (°C)	Estado de la materia	Fase	Símbolo
> 2740	gaseosa	gas	-
1539 - 2740	líquida	líquida	-
1400 - 1539	sólida	cúbica a cuerpo centrado	δ
910 - 1400	sólida	cúbica a caras centradas	γ
< 910	sólida	cúbica a cuerpo centrado	α

NOTAS:

a) en realidad, el hierro - α y el hierro - δ no son dos fases diferentes, sino una sola fase pero existiendo en dos intervalos diferentes de temperatura.

b) Hace varios años se creía que el hierro tenía una tercera fase sólida en el intervalo 791-910°C, que llamaron entonces hierro - β (beta).

Ahora se sabe que el llamado hierro - β tiene la estructura cúbica a cuerpo centrado y que es entonces hierro - α . La única diferencia es que el hierro - α cambia paulatinamente de ferromagnético a paramagnético en el intervalo de temperatura de 500 a 791°C (transformación de segundo orden, como se mencionó en el tema 2.5.3.)

Consideremos ahora mezclas de metales (aleaciones) en lugar de metales puros. Los sistemas de dos componentes se llaman aleaciones binarias, los de tres componentes aleaciones ternarias. Los términos "sistema" y "componente" se definen como sigue:

- sistema: cuerpo de materia aislado, como empleado usualmente en termodinámica y
- componente: elemento metálico, no-metálico o compuesto formando parte del sistema; a veces los componentes de un sistema forman compuestos que se consideran como componente del sistema (p. ej. $\text{Fe} + \text{C} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$, cementita o carburo de hierro)

Cuando se forman aleaciones, mezclando metales (componentes) diferentes, el estado gaseoso es de poco interés práctico. De cualquier manera, en el estado gaseoso sólo hay una fase (de dos componentes), ya que todos los gases se mezclan para formar soluciones uniformes.

En el estado líquido sucede algunas veces (p. ej. en Pb + Fe) que los componentes líquidos no son miscibles y se forman varias fases líquidas. Sin embargo, en la mayoría de las aleaciones de interés comercial los dos componentes líquidos se disuelven uno en otro para formar una sola solución líquida:

A continuación, consideremos la naturaleza de las fases sólidas que ocurren en las aleaciones. Ciertas combinaciones de metales, como p. ej. plomo y hierro, casi no se disuelven en el estado líquido ni en el estado sólido,

formando así dos fases sólidas, cada una extremadamente cerca de ser un metal absolutamente puro (o sea un componente).

Sin embargo, las fases sólidas de la mayoría de los sistemas de aleación son soluciones sólidas de cualquiera de los dos elementos (compuestos) de base. Existen a veces llamadas "soluciones extremas", o sea fases que conservan la estructura cristalina de los elementos (componentes) de base, pero con un determinado porcentaje de elemento de aleación. Por ejemplo: en aleaciones binarias de cobre y plata, hay una solución sólida extrema de Cu (CCaC) conteniendo hasta 8% de Ag (a 779°C) y una solución sólida extrema de Ag (CCaC) conteniendo hasta 8.8% de Cu (a 779°C).

Además existen las llamadas "fases intermedias", las cuales tienen zonas de composiciones entre los extremos. Por ejemplo en el latón (Cu + Zn) ocurren varias fases intermedias, llamadas β (de 47% Zn a 50%), γ (de 60% Zn a 70%), δ (cerca de 75% Zn) y ϵ (de 80 a 88% Zn). Así el sistema binario Cu-Zn contiene un total de 6 fases, 2 soluciones sólidas extremas y cuatro fases intermedias.

En algunas aleaciones se forman estructuras cristalinas intermedias que tienen una composición muy exacta. En este caso es preferible hablar de "compuesto intermetálico" o "compuesto". Uno de los compuestos que ya mencionamos es el carburo de hierro Fe₃C.

4.2. Sistemas de un componente

4.2.1. Regla de fases.

Las variables determinando los cambios de fase en un material puro (de un componente) son la presión y la temperatura, de modo que se usan diagramas de fase con los ejes presión y temperatura.

Como se discutió en el capítulo 2 (propiedades termodinámicas), los materiales puros como por ejemplo estaño, agua, alcohol etílico, SiO₂, tienen puntos de fusión y de ebullición muy determinados. Estas temperaturas de transformación dependen de la presión y corresponden a las condiciones de equilibrio entre las dos fases, lo que ocurre cuando la entalpía libre G o la energía libre F de las dos fases son iguales (fig. 2-11-a). Una variación de la temperatura o de la presión cambia las condiciones de equilibrio y a menudo hace desaparecer una fase. Estos cambios se estudian por medio de la regla de fases de Gibbs, la cual se deduce en los libros de texto de termodinámica.

La regla de fases de Gibbs expresa:

$$F + V = C + A \quad (4-1)$$

en donde F = número de fases

V = variabilidad del sistema conservando el estado de equilibrio

C = número de componentes

A = variables del ambiente (en general 2: p y T)

ilustremos el término de variabilidad de un sistema con un ejemplo: consideremos un material puro, como agua, conteniendo entonces un componente único: C = 1. Si mantenemos la presión constante (p. ej. igual a la presión atmosférica) y sólo variamos la temperatura ambiente, tendremos A = 1. Para una sola fase, por ej. agua líquida el grado de variabilidad es:

$$V = C + A - F \quad (4.2) \\ = 1 + 1 - 1 = 1$$

Esto significa que cuando existe una sola fase en el sistema, podemos variar libremente la temperatura (en un rango limitado, aquí de 0°C hasta 100°C) sin formar otra fase o cambiar la configuración.

Sin embargo, si consideramos la existencia simultánea de dos fases (agua y hielo), el grado de variabilidad es

$$V = C + A - F \\ = 1 + 1 - 2 = 0$$

Lo que significa que no hay ningún grado de libertad (variabilidad): la temperatura se queda constante durante todo el intervalo de tiempo de existencia simultánea de las 2 fases.

En el ejemplo anterior, la regla de las fases puede parecer algo trivial. Sin embargo, cuando a continuación se trabaje con más componentes y más fases, nos será de gran utilidad.

4.2.2 Curva de enfriamiento y de calentamiento.-

Las curvas de enfriamiento (y de calentamiento) nos serán útiles para entender bien el sentido de los diagramas de equilibrio.

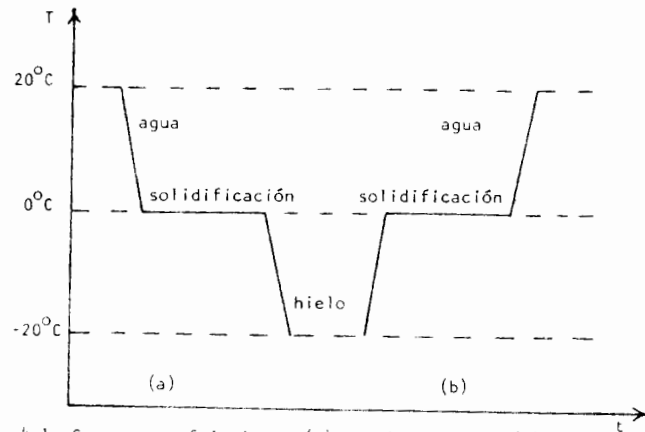


Fig. 4.1 Curva de enfriamiento (a) y calentamiento (b) de agua pura.

Una curva de enfriamiento representa la variación de la temperatura de un sistema en función del tiempo, si le extraemos continuamente calor. La fig. 4-1a representa por ejemplo la curva de enfriamiento de agua desde 20°C (estado líquido) hasta -20°C (estado sólido: hielo). Observamos que a la temperatura de 0°C , la temperatura del sistema ya no baja, aunque todavía se está extrayendo calor. La razón de esto es obvia: según la regla de las fases (tema 4.2.1.), si existen las dos fases agua y hielo simultáneamente, la temperatura ya no es variable. Como la transformación de agua en hielo requiere tiempo (hay que extraer el calor y esto no ocurre con una velocidad infinita), aparece un alto en la curva de enfriamiento T-t.

Un razonamiento parecido, pero inverso, nos da la curva de calentamiento, en la cual también aparece un alto en la temperatura de 0°C (fig.4-1b).

Segundo ejemplo: La fig. 4-2 representa la curva de enfriamiento de hierro puro. El primer alto en la curva corresponde al punto de fusión del hierro (1539°C). Después aparecen dos altos más cortos (menos calor latente), los cuales corresponden a la transformación alotrópica del hierro δ al hierro γ y del hierro γ a hierro α . Se trata aquí de transformaciones de primer orden (ver tema 2.5.3): el calor específico se vuelve infinito, o sea la transformación ocurre a una temperatura constante.

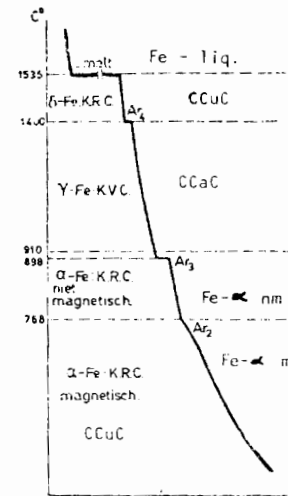


Fig. 4.2 Curva de enfriamiento de hierro puro.

Bajando aún más la temperatura encontramos un codo (y no un alto como aparece en varios libros de metalurgia física), el cual corresponde a la transformación magnética del hierro - α paramagnético a hierro - α ferromagnético. Esta transformación es de segundo orden, ya que no ocurre a una temperatura constante, sino en un intervalo de temperatura, como se ve claramente en la fig. 2-9a.

Más adelante en el curso, se tratará con mucho más detalle de la curva de enfriamiento (y de calentamiento) del hierro puro o aleado, ya que esto es la base para el estudio de los tratamientos térmicos de los aceros.

4.2.3. Efecto de la presión.-

La presión puede ser una segunda variable del ambiente y modificar los puntos de fusión y ebullición de los materiales puros. Cuando aumenta la presión se favorece la formación de la fase más densa (principio de Le Chatelier): por ejemplo un aumento en presión reduce el punto de fusión de agua por que la densidad de agua líquida es mayor que la densidad de hielo, y aumenta el punto de ebullición porque la densidad del vapor es inferior a la densidad del agua líquida.

En términos cuantitativos se utiliza la ley de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \Delta V}{\Delta H} \quad (4-3)$$

en donde dT = variación de la temperatura de transformación en función de dp la presión.

T = temperatura de equilibrio de la transformación.

ΔV = cambio volumétrico por la transformación.

ΔH = cambio de entalpía debido a la transformación (= calor latente)

Se puede transformar (4-3) en

$$\Delta T = \frac{T \Delta V}{\Delta H} \Delta p \quad (4-4)$$

Si el cambio en temperatura ΔT no es muy grande en comparación con los demás términos.

NOTA: Para la mayoría de los materiales, disminuye la densidad en el proceso de fusión, ya que generalmente aumenta la distancia entre partículas.

En estos casos, $\Delta V > 0$; además, la entalpía siempre aumenta en la fusión, o sea $\Delta H > 0$. Entonces, con un aumento de presión sube la temperatura de fusión.

El agua, tiene $\Delta V < 0$ y es una excepción.

Ejemplo de cálculo. Vimos en el capítulo 2 que el estaño existe en dos formas alotrópicas: Sn- α (estructura cúbica de diamante) y Sn- β (estructura tetragonal a cuerpo centrado). La temperatura de transformación a 1 atm es de 13°C, el cambio de entalpía $\Delta H = 500$ cal/mol, la densidad de Sn- α es 5.75 g/cm³ y de Sn- β 7.3 g/cm³,

¿Cuál es la temperatura de transformación si la presión es de 100 atm?

$$\Delta V = \frac{1}{7.3 \text{ g/cm}^3} - \frac{1}{5.75 \text{ g/cm}^3} = -0.037 \text{ cm}^3/\text{g}$$

1 mol Sn = 118.69 g (P.A.)

$$\Delta V = -0.037 \text{ cm}^3/\text{g} = -4.38 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\Delta p = 100 \text{ atm} - 1 \text{ atm} = 99 \text{ atm} = 99 \text{ kg/cm}^2 \\ = 9.7 \times 10^7 \text{ dinas/cm}^2$$

$$\Delta T = \frac{T \Delta V}{\Delta H} \Delta p \\ = \frac{(273+13) \text{ K} (-4.38 \text{ cm}^3/\text{mol}) (9.7 \times 10^7 \text{ dinas/cm}^2) (0.239 \times 10^7 \text{ cal/kg})}{500 \text{ cal/mol}} \\ = -5.8 \text{ K} = -5.8^\circ\text{C}$$

La temperatura de equilibrio bajo una presión de 100 atm es 13-5.8 = 7.2°C

4.2.4 Diagrama de fases de material puro.

La figura 4-3 representa un diagrama de fases para agua pura. Como ΔV para la transformación de hielo a agua es negativo, $\frac{dT}{dp}$ es negativo para el punto de fusión, como aparece en la figura. Sin embargo, $\frac{dT}{dp}$ es positivo para el punto de ebullición y para el punto de sublimación (transformación directa de sólido a gas).

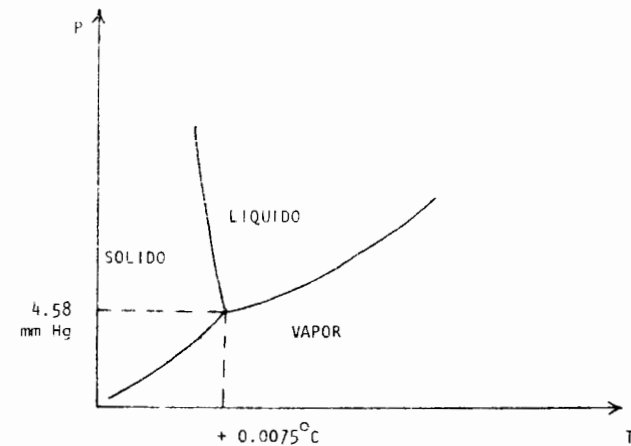


Fig. 4.3 Diagrama de fases para el agua pura.

Las curvas de la figura 4-3 son curvas univariadas, como consecuencia de la regla de las fases: si tenemos la temperatura y la presión como variables del ambiente ($A=2$) y dos fases en equilibrio para los puntos de las curvas ($F=2$), el grado de variabilidad según (4-2) es:

$$\begin{aligned} V &= C + A - F \\ &= 1 + 2 - 2 = 1 \end{aligned}$$

Esto significa que si ocurren simultáneamente dos fases en un sistema de un componente, se puede variar ó la temperatura ó la presión sin eliminar la segunda fase. Sin embargo, si elegimos un valor determinado a una de las dos variables, ya no se puede elegir la segunda, la cual ahora está completamente determinada.

Ahora bien, cada una de las tres zonas de la fig. 4-3 es bivariable, ya que una variación independiente de la temperatura y de la presión es posible, sin alterar la fase estable. Finalmente existe un punto único en el diagrama, en el cual pueden coexistir las tres fases ($F=3$) al mismo tiempo. Este punto es invariable ya que

$$\begin{aligned} V &= C + A - F \\ &= 1 + 2 - 3 = 0 \end{aligned}$$

y se denomina punto triple. El punto triple del agua se encuentra a 0.0075°C y 4.58 mm Hg .

4.3 Sistemas de dos componentes

4.3.1. Introducción

Se describe una mezcla de dos componentes como un sistema binario. Las variables de tal sistema pueden ser: presión, temperatura y composición. En un sistema de dos componentes, las concentraciones de los dos elementos, C_A y C_B , no son variables independientes, ya que siempre $C_A + C_B = 1$

$$\delta \quad C_A + C_B = 100\% \quad \}$$

En algunos sistemas metalúrgicos de metales que pueden reaccionar con un gas (por ejemplo H, N, O, ...), es necesario indicar claramente la presión de trabajo o utilizar la presión como variable del sistema. En el último caso se representan los 3 parámetros en un diagrama en 3 dimensiones: T, P y C.

Normalmente, los procesos prácticos de aleación y de estudio metalográfico de aleaciones se llevan a cabo a presión constante e igual a una atmósfera. Entonces, sólo nos quedan las dos variables temperatura y concentración, en un diagrama de dos dimensiones (plano). La temperatura se representa como ordenada (eje vertical) y la composición sobre el eje horizontal (abscisa), con el metal puro A a un lado (100% A) y el metal puro B a otro lado (100% B). En la práctica no es usual indicar los dos porcentajes, ya que uno sigue automáticamente de otro porque $C_A + C_B = 100\%$.

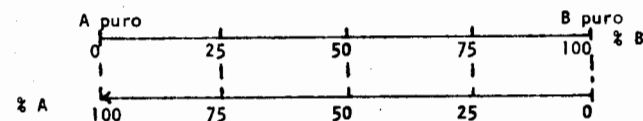


Fig. 4.4 Eje de concentraciones para diagrama binario.

Cada punto del diagrama T-C representa entonces una aleación de determinada composición a una temperatura determinada. La posición del punto en el diagrama nos indicará las fases existentes y sus composiciones.

4.3.2. Sistema binario de solubilidad total en estado líquido y en estado sólido. (Diagrama Tipo I)

Vimos en párrafos anteriores que es bastante normal poder mezclar metales líquidos en cualquier proporción, pero que al solidificar se forman a menudo fases diferentes. En algunos casos existe una solubilidad total en estado sólido y el primer tipo de diagrama que estudiamos es el diagrama de solubilidad total en ambos estados líquido y sólido. El ejemplo típico de tal sistema es la mezcla (aleación) Ni-Cu.

Al enfriarse una aleación líquida de Cu-Ni, se forman cristales sólidos de solución sólida sustitucional de Cu-Ni. Sin embargo, la solución sólida que se forma a partir de la solución líquida tiene otra composición: en general, tendrá más átomos del elemento de mayor punto de fusión.

En el caso de Cu-Ni, el punto de fusión del Cu es 1083°C y del níquel es 1455°C ; la solución sólida Cu-Ni tendrá entonces más Ni que la fase líquida en la cual se formó el cristal.

Ejemplo: Una solución líquida de 47% Ni-53% Cu empieza a formar cristales sólidos a la temperatura de 1300°C . La composición de la solución líquida en equilibrio con la solución sólida a esa temperatura es 64% Ni-36% Cu (porcentaje en peso).

Entonces, a cada temperatura entre los 2 puntos de fusión de Cu y Ni, existe una fase sólida en equilibrio con una fase líquida. Las composiciones de las fases líquidas forman la línea llamada "línea de líquidus" y de las fases sólidas la línea llamada "línea solidus".

A continuación desarrollaremos el diagrama de equilibrio de un sistema binario A + B con solubilidad total en ambos estados líquido y sólido a partir de las curvas de enfriamiento (4.2.2) y después a partir de las fases líquida y sólida coexistentes.

A. A partir de las curvas de enfriamiento.

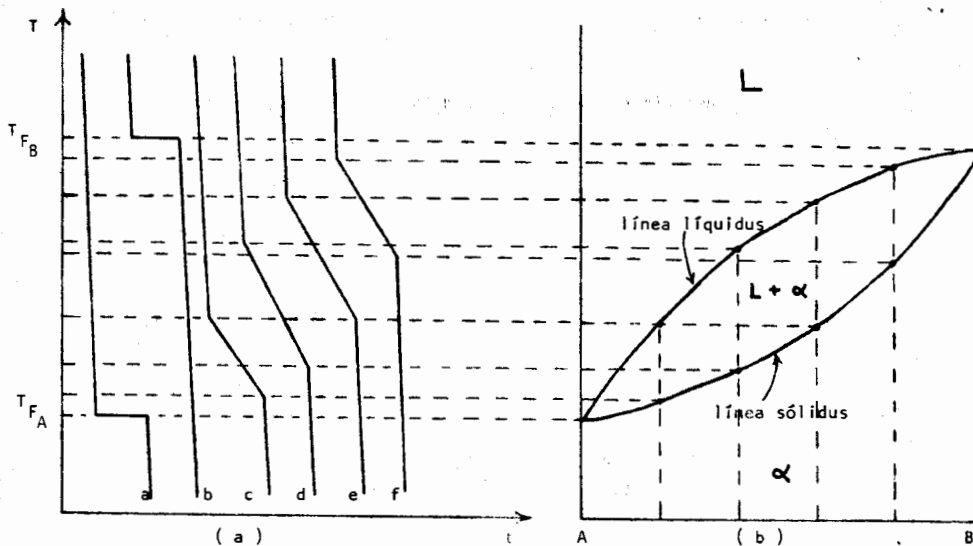


Fig. 4.5 (a,b) Deducción del diagrama de equilibrio de solubilidad total.

Ya sabemos del tema 4.2.2 que los metales puros tienen un determinado punto de fusión. Esto sigue también de la regla de las fases de Gibbs, con

$$V = C + A - F = 1 + 1 - 2 = 0$$

o sea, cuando coexisten las dos fases (líquida y sólida) del metal puro, la temperatura se queda invariable (equilibrio invariable). Para el sistema binario A + B, las curvas de enfriamiento para A puro y para B puro se representan en la Fig. 4.5.a y 4.5.b. Los altos corresponden a la temperatura de fusión de A (T_{FA}) y de B (T_{FB}).

Para una mezcla binaria A + B, durante su proceso de solidificación (el cual no puede ser instantáneo), tendremos inevitablemente la coexistencia de una fase líquida y de una fase sólida. La regla de fases nos da:

$$V = C + A - F = 2 + 1 - 2 = 1,$$

o sea, la temperatura no se quedará invariable. En consecuencia, la aleación no tendrá un punto de fusión, sino un intervalo de fusión, como se muestra en la Fig. 4.5.a las curvas c, d, e, f, para las aleaciones A + 20% B, A + 40% B, A + 60% B y A + 80% B respectivamente. La curva de enfriamiento tiene una parte de menor inclinación, la cual corresponde al intervalo de solidificación durante el cual debido al calor latente de solidificación la temperatura baja más lentamente. Los dos codos de la curva T-t corresponden al principio y a la terminación del proceso de solidificación.

En la figura 4.5 se muestra como pasar esos puntos de las curvas T-t al diagrama de equilibrio T-composición. La línea que junta los puntos de principio de solidificación se llama "línea de líquidus" ya que delimita la zona de fase líquida. La línea inferior, juntando los puntos de terminación de solidificación se llama "línea solidus" y delimita la zona de fase sólida. Cualquier punto encontrado entre las dos líneas representa una mezcla bifásica denominada L+S (líquido + sólido) o $L + \alpha$ (α = solución sólida de A y B).

Así, con la ayuda del diagrama de fase, podemos encontrar el intervalo de solidificación de cualquier aleación binaria A + B.

B. A partir de las composiciones de las fases.

Cuando en una solución líquida de A + B se forma el primer cristal sólido de aleación, su composición difiere ligeramente de la composición del

líquido con el cual existe en equilibrio. En general, el sólido tendrá más átomos del elemento de mayor punto de fusión. Esto se debe a las diferencias en la energía de enlace en estado sólido y líquido.

Como vimos en el párrafo anterior, la solidificación ocurre en un intervalo de temperatura. A cualquier temperatura dentro de este intervalo, coexistirán una fase líquida y una fase sólida, cada una con una composición determinada. El equilibrio termodinámico de estas 2 fases se estudiará en el tema 4.4.

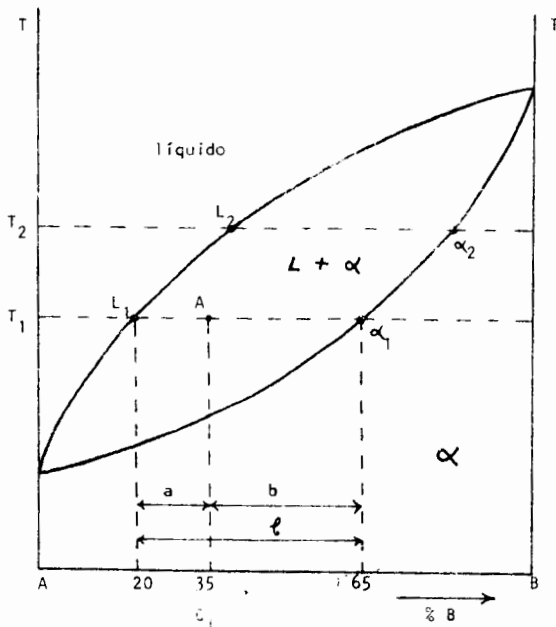


Fig. 4.6 Diagrama de equilibrio.

La fig. 4.6 indica en un diagrama T-composición una temperatura T_1 y una composición C_1 . El punto A corresponde a estos datos y se encuentra dentro de la zona bifásica $L + \alpha$, lo que significa que la aleación que estamos considerando se compone de las fases L y α . La línea horizontal isotérmica se llama una "cónode". Sobre esta línea indicamos la composición de

las dos fases existiendo en equilibrio: α_1 para la fase sólida y L_1 para la fase líquida (la composición se lee sobre la abscisa). Para otra temperatura T_2 tendríamos otro equilibrio y las composiciones α_2 y L_2 .

Juntando todos los puntos de las composiciones de las fases líquidas (L_1, L_2, \dots) obtenemos la línea de "liquidus" y uniendo las composiciones $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ logramos la línea de "solidus".

C. Regla de la Palanca.

Una relación muy importante que se aplica a cualquier región de cualquier diagrama de equilibrio binario es la llamada "regla de la palanca". Utilizaremos la Fig. 4.6 para su aplicación en la cual se ve que la aleación representada por el punto A (o sea de composición C_1 y a la temperatura T_1) se compone de las fases sólida de composición α_1 y líquida de composición L_1 . Las composiciones del líquido y del sólido son fijas en tanto la temperatura se quede constante, la cantidad que sí cambia, cuando se desplaza el punto A a lo largo de la línea $L_1 \alpha_1$, es, sin variar la temperatura, es la cantidad relativa de líquido y de sólido: si A se acerca a L_1 o sea a la zona líquida, representará una mayor cantidad de líquido, mientras que si se acerca a α_1 , o sea a la zona sólida, representará una mayor cantidad de sólido.

Explicemos ahora la ley de la palanca por medio de un ejemplo: tomemos 100 g. de la aleación correspondiente al punto A con la composición C_1 (65% A + 35% B), o sea que tenemos:

peso total de la aleación	=	100 g.
peso total de A	=	65 g.
peso total de B	=	35 g.

Representemos ahora por w el peso de la fase sólida de la aleación expresada en gramos, y $(100-w)$ el peso de la fase líquida. Vemos en la figura 4.6 que la fase líquida tiene la composición 20% B + 80% A y la fase sólida 65% B + 35% A. La cantidad de metal A en la fase sólida de la aleación es igual al peso de esta fase multiplicado por el porcentaje de A

que contiene (35% A). Similarmente, el peso de A en la fase líquida es igual al peso del líquido multiplicado por el porcentaje de A en el líquido (80% A). Por tanto:

$$\text{peso de A en la fase sólida} = 0.35 w.$$

$$\text{peso de A en la fase líquida} = 0.80 (100 - w)$$

El peso total de A en la aleación debe ser igual a la suma de su peso en las fases líquida y sólida, o

$$65 = 0.35 w + 0.80 (100 - w)$$

Pasando términos similares

$$80 - 65 = (0.80 - 0.35) w$$

y resolviendo para w, el peso de la fase sólida,

$$w = \frac{80 - 65}{0.80 - 0.35} = 33.3 \text{ g.}$$

Como el peso total de la aleación es de 100 g., el porcentaje en peso de la fase sólida es 33.3% y el porcentaje en peso correspondiente de la fase líquida es de 66.7%.

Volvamos a examinar la ecuación dada anteriormente:

$$80 - 65 = (0.80 - 0.35) w$$

$$\text{ó } 80 - 65 = (80 - 35) \frac{w}{100}$$

$$\text{ó } w = \frac{80 - 65}{80 - 35} \times 100$$

en donde w es el por ciento de la fase sólida.

Vale la pena considerar cuidadosamente la ecuación anterior. En esta expresión, el denominador es la diferencia en composición de las fases sólida y líquida (expresada en por ciento de A), ésto es, exactamente la diferencia en composición entre los puntos α_1 y L_1 . Por otra parte, el numerador es la diferencia entre la composición de la fase líquida y la composición promedio (diferencia en composición de los puntos α_1 y A). La cantidad de fase sólida (expresada en peso por ciento de la aleación total) es dada:

$$\text{porcentaje de sólido} =$$

$$= \frac{\text{composición del sólido} - \text{composición promedio}}{\text{composición del líquido} - \text{composición del sólido}}$$

Similarmente, puede ser demostrado que:

$$\begin{aligned} & \text{porcentaje de líquido} = \\ & = \frac{\text{composición promedio} - \text{composición del sólido}}{\text{composición del líquido} - \text{composición del sólido}} \end{aligned}$$

Las ecuaciones anteriores representan la regla de la palanca, según se aplica a un problema específico. La misma relación se puede expresar en una forma más sencilla, pues en la fig. 4.6 a, b y c representan diferencias en composición entre los puntos L_1 , A, α_1 y $L_1\alpha_1$, respectivamente, por lo que

$$\text{porcentaje sólido} = \frac{a}{\ell}$$

$$\text{porcentaje líquido} = \frac{b}{\ell}$$

Ahora resumiremos la información anterior. Dado un punto tal como A en la Fig. 4.6, el cual queda dentro de una región de dos fases de un diagrama de equilibrio binario:

a. Hallar la composición de las dos fases.

Trazar una línea isotérmica (línea de enlace o cónode), a través del punto dado. La intersección de la línea de enlace con los límites de la región bifásica determina la composición de las fases. (En el ejemplo anterior, los puntos L_1 y α_1 determinan la composición de las fases, líquida y sólida, respectivamente.

b. Hallar las cantidades relativas de las dos fases.

Determinar las tres distancias a, b y ℓ (en unidades de por ciento de composición en una de las componentes, A ó B), como se indica en la Fig. 4.6. La cantidad de la fase correspondiendo al punto L_1 está dada por la relación b/ℓ , mientras que la correspondiendo al punto α_1 está dada por a/ℓ . Obsérvese cuidadosamente que la cantidad de fase a la izquierda (L_1) es proporcional a la longitud del segmento de línea (b) que queda a la derecha de la composición promedio (punto A), mientras que la fase que queda a la derecha (α_1) es proporcional al segmento de línea (a) que queda a la izquierda del punto A.

4.3.3 Diagramas Tipo I modificados.

Las aleaciones incluídas dentro del Tipo I funden a una temperatura comprendida entre los puntos de fusión de A y de B. Sin embargo, en algunos sistemas, puede darse el caso de que las líneas de liquidus y de solidus pasen por un máximo o un mínimo (Fig. 4.7a y b). En tal caso, las aleaciones, cuya composición corresponde a la indicada por dichos puntos, tal como la aleación de composición x de la Fig. 4.7a, tienen un comportamiento análogo al de un metal puro; en ellas, no existe ninguna diferencia entre las composiciones de las soluciones sólida y líquida. La solidificación comienza y termina a temperatura constante, no existiendo ningún cambio en su composición y su curva de enfriamiento presenta un tramo horizontal. Estas aleaciones se conocen como aleaciones de fusión congruente. En el caso de la aleación x, como su punto de fusión es el menor de todos los de la serie, y su diagrama de equilibrio se asemeja al de las aleaciones de tipo eutéctico que explicaremos dentro de poco, esta aleación se conoce también a veces como seudoeutéctica. Entre las aleaciones, cuyos diagramas presentan un mínimo, podemos citar los sistemas Cu-Au y Ni-Pd. El caso de que las líneas de solidus y liquidus presenten un máximo no es corriente, no conociéndose ningún sistema metálico de este tipo.

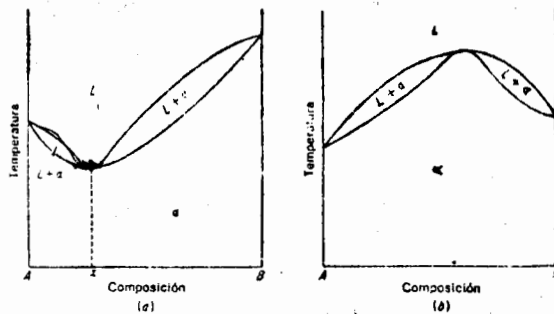


Fig. 4.7 Diagramas correspondientes a un sistema de aleación que forma solución sólida que presentan, (a) un mínimo y (b) un máximo.

4.3.4 Solubilidad total en estado líquido e insolubilidad total en estado sólido (Tipo II)

Técnicamente no existe ningún par de metales que sean totalmente insolubles uno en otro. Sin embargo, en algunos casos la solubilidad es tan limitada que prácticamente pueden considerarse como insolubles.

La ley de Raoult dice que si a una sustancia pura se le adiciona otra, soluble en ella en estado líquido e insoluble en el sólido, su punto de solidificación disminuirá en una cantidad proporcional al peso molecular del soluto (lo mismo para el punto de ebullición).

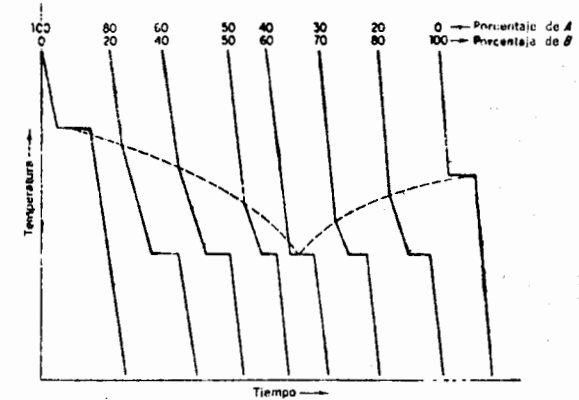


Fig. 4.8 Curvas de enfriamiento de un sistema de aleaciones de dos metales totalmente insolubles en estado sólido. La línea de trazos indica la forma de la línea de liquidus.

La Fig. 4.8 representa las curvas de enfriamiento de dos metales puros y de algunas de sus aleaciones. Cuando se adiciona a A una pequeña cantidad de B, el punto de solidificación de la aleación disminuye, y si la cantidad de B aumenta, el descenso de este punto es todavía mayor. Por consiguiente, puesto que cada metal disminuye el punto de solidificación del otro, la línea que une estos puntos presentará un mínimo, tal como se ve en la Fig. 4.8. Si sobre un gráfico de temperaturas y composiciones llevamos los puntos singulares de las curvas de enfriamiento, se obtiene un diagrama de equilibrio análogo al de la Fig. 4.9.

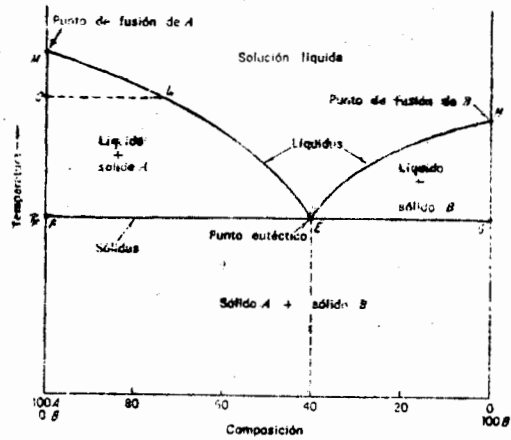


Fig. 4.9 Diagrama de equilibrio de dos metales totalmente insolubles que muestra la formación de eutéctico.

El punto de intersección de las líneas de liquidus, es decir el punto mínimo E, se denomina punto eutéctico. La temperatura correspondiente a este punto, T_E , se llama temperatura de solidificación del eutéctico. La composición 40 A - 60 B, correspondiente a ese punto, composición eutéctica. La línea del solidus es siempre una línea continua que une los puntos de fusión de los metales puros, por lo que la línea de solidus cumple MFCN.

Al designar en los diagramas de equilibrio las distintas regiones conviene empezar a hacerlo por las regiones monofásicas, con lo que asegura que toda línea horizontal que atraviese una región bifásica tenga sus extremos en regiones monofásicas. Por tanto, si en la Fig. 4.9 se quiere determinar las fases que coexisten en la región bifásica MFE, hay que trazar la línea de enlace horizontal OL. Esta recta corta a la línea de liquidus en L, lo que indica que una de las fases presentes en esta región es la solución líquida, y corta también al eje de la izquierda en el punto O. En el punto O se presenta una sola fase, el metal puro A, el cual, por debajo de su punto de fusión, se presenta en estado sólido. Por tanto, las dos fases que coexisten en la región MFE son la solución líquida y el sólido A. Estas normas de

bamos de exponer son aplicables a cualquier diagrama de equilibrio, y pueden ser de gran ayuda a los lectores a la hora de designar las distintas regiones de diagramas más complejos.

Como se supone que los dos metales son totalmente insolubles en el estado sólido, es evidente que cuando comience la solidificación, el único sólido que puede formarse es un metal puro, por lo que toda aleación, completamente solidificada, cualquiera que sea su composición, estará formada por una mezcla de dos metales puros. Normalmente, las aleaciones cuya composición se encuentra sobre el gráfico, a la izquierda de la composición del eutéctico, se denominan aleaciones hipoeutécticas, y las situadas a la derecha de dicho punto, aleaciones hipereutécticas. Seguidamente, y con objeto de estudiar el proceso de solidificación de estas aleaciones, vamos a considerar el enfriamiento lento de algunas aleaciones.

Veamos cómo solidifica la aleación 1 de la Fig. 4.10 cuya composición es la eutéctica, 40A-60B. Por encima del punto E, a la temperatura T_0 , la aleación se halla en estado líquido formando una solución homogénea. Al alcanzar en su enfriamiento el punto E, intersección de las líneas de liquidus y solidus, situado sobre la horizontal correspondiente a la temperatura del eutéctico, se inicia la solidificación del líquido, la cual se lleva a cabo por completo sin que disminuya la temperatura. Este se comprueba fácilmente con la regla de Gibbs: $V = C + A - F$

$C = 2$ componentes: metal A y metal B

$A = 1$: sólo dejamos la temperatura como variable libre

$F = 3$: en el eutéctico se forman simultáneamente, pero físicamente separadas (o sea: no se disuelven) dos fases: metal A puro y metal B puro; durante el proceso de solidificación existe todavía la fase líquida

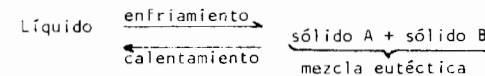
La variabilidad del sistema es entonces:

$$V = 2 + 1 - 3 = 0$$

y la solidificación empieza y termina a la misma temperatura eutéctica.

El líquido solidificará dando lugar a una mezcla de dos fases. Estas fases son siempre las que corresponden a los extremos de la línea hori-

zontal que pasa por la temperatura de solidificación del eutéctico, en este caso los puntos F y G situados respectivamente sobre las verticales representativas del metal puro A y del metal puro B. Supongamos que ha solidificado una pequeña cantidad de metal puro A. Esto hace que el líquido residual se enriquezca en el metal B y que la composición del líquido se desplace ligeramente hacia la derecha. Para que el líquido recupere su composición de equilibrio tiene que solidificar metal B. Si la cantidad de B que solidifica excede ligeramente de la requerida para que se restaure el equilibrio, la composición del líquido se desplazará hacia la izquierda, lo que obliga a que solidifique cierta cantidad de A para que se restablezca el equilibrio. Por tanto, a temperatura constante, solidifican alternativamente metal puro A y metal puro B, obteniéndose una mezcla extraordinariamente fina de estos metales, denominada mezcla eutéctica, que normalmente sólo es visible al microscopio. La transformación a temperatura constante de este líquido de composición E en dos sólidos se conoce como reacción eutéctica, la cual puede escribirse en la forma



Como la solidificación de la aleación eutéctica se verifica a temperatura constante, la forma de su curva de enfriamiento es igual a la de un metal puro o a la de cualquier otra aleación de fusión congruente. Sin embargo, la solidificación eutéctica es incongruente, puesto que las composiciones de la fase líquida y de cada una de las fases sólidas son distintas.

Una aleación hipoeutéctica, tal como la aleación 2 de composición 80A-20B, constituye una solución líquida homogénea hasta que, al alcanzar la línea de liquidus, a la temperatura T_1 , se inicia la solidificación. En este punto el líquido L_1 , se encuentra saturado de metal A, y al disminuir ligeramente la temperatura, el exceso de metal A tiene que solidificar. Al precipitarse los cristales de metal puro A, el líquido se enriquece en B. Si aplicamos a la temperatura T_2 la Regla I, vemos que la fase sólida está constituida por metal puro A y que la composición del líquido L_2 es 70A-30B. La cantidad que hasta alcanzar esta temperatura ha solidificado se obtiene aplicando la regla de la palanca:

$$A \text{ (porcentaje)} = \frac{X_2 L_2}{T_2 L_2} \times 100 = \frac{10}{30} \times 100 = 33$$

$$L_2 \text{ (porcentaje)} = \frac{T_2 X_2}{T_2 L_2} \times 100 = \frac{20}{30} \times 100 = 67$$

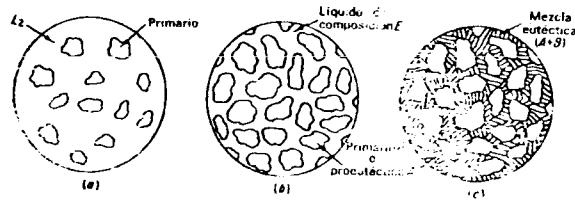


Fig. 4.11 Fases del enfriamiento lento de una aleación 30A-20B.

La microestructura de la aleación presentará un aspecto similar al representado en la Fig. 4.11.a. Conforme avanza la solidificación, la cantidad de A va aumentando gradualmente al precipitarse éste de manera continua desde el líquido. Entretanto la composición de éste, cada vez más rica en B, recorrerá lentamente en sentido descendente y hacia la derecha la curva de liquidus, al mismo tiempo que disminuye gradualmente la cantidad de líquido presente. Cuando la aleación alcanza el punto x_E , sobre la línea eutéctica, la composición del líquido es la correspondiente al punto E. A una temperatura inmediatamente superior a T_E las condiciones existentes son:

Fases	Líquido	Sólido A
Composición	40A - 60B	100 A
Cantidad relativa	$\frac{T_E X_E}{T_E} \times 100 = 33\%$	$\frac{X_E E}{T_E} \times 100 = 67\%$

La microestructura presentará un aspecto similar al representado en la Fig. 4.11.b. El líquido residual (33%), una vez alcanzado el punto eutéctico, empezará a solidificar apareciendo la fina mezcla íntima de A y B

descrita al tratar del enfriamiento de la aleación 1. Al terminar la solidificación, la aleación estará formada por un 67% de granos primarios de A o proeutécticos (los cuales se forman en el intervalo de temperaturas comprendido entre T_1 o T_E o antes de que se realice la reacción eutéctica), y por un 33% de mezcla eutéctica (A + B) (Fig. 4.11.c.). La constitución que presentarán las aleaciones situadas a la izquierda del punto eutéctico E será granos proeutécticos de A y mezcla eutéctica, diferenciándose unas de otras solamente en las cantidades relativas de cada constituyente presentes. Cuanto más próxima sea la composición de la aleación a la composición eutéctica, mayor será la cantidad de mezcla eutéctica presente en la aleación una vez solidificada.

Consideremos ahora la solidificación de la aleación 3, una aleación hipereutéctica de composición 10A - 90B. El proceso de enfriamiento de esta aleación es similar al de la aleación 2, con la diferencia de que al alcanzar la línea de liquidus, los cristales precipitados son de metal puro B en vez de ser de metal puro A. Al disminuir la temperatura, va solidificando cada vez más cantidad de B, al mismo tiempo que el líquido se enriquece en A. La cantidad de este último va disminuyendo gradualmente, y su composición varía al recorrer en sentido descendente y hacia la izquierda la línea de liquidus, hasta alcanzar el punto E, cuya temperatura es la de solidificación del eutéctico. En este instante, el líquido restante solidificará apareciendo la mezcla eutéctica (A + B).

Finalizada la solidificación, la aleación estará formada en un 75% por granos primarios o proeutécticos de B, y en un 25% por la mezcla eutéctica (A + B). Al llegar a este punto sería conveniente que el lector comprobara estas cifras y dibujara un esquema del aspecto que presentaría la microestructura a la temperatura ambiente. La constitución que presentarán las aleaciones situadas a la derecha del punto eutéctico al solidificar será granos proeutécticos de B y mezcla eutéctica, diferenciándose entre sí únicamente en las cantidades relativas existentes de cada uno de los constituyentes. La relación que existe entre la composición de la aleación y su microestructura en estado sólido puede determinarse considerando la composición eutéctica como una línea divisoria imaginaria. La región situada por debajo de la línea de solidus y a la izquierda de la composición eutéctica estará formada por metal A +

mezcla eutéctica, y la situada a la derecha de la frontera imaginaria que hemos supuesto, por metal B + mezcla eutéctica (Fig. 4.10). La Fig. 4.12 muestra la relación existente entre la composición de la aleación y las cantidades relativas de los constituyentes.

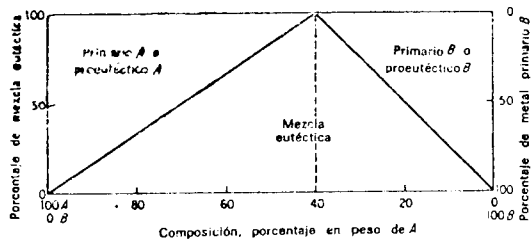
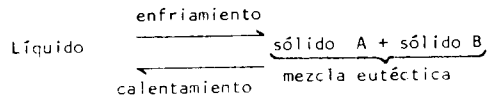
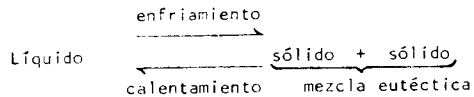


Fig. 4.12 Diagrama correspondiente al sistema eutéctico de la Fig. 4.10 en el que se muestra la relación lineal que existe entre los constituyentes de la microestructura y la composición de la aleación.

Vemos pues que, independientemente de la composición de la aleación, al alcanzar la línea correspondiente a la temperatura de solidificación del eutéctico, se verifica siempre la siguiente reacción:



Esta reacción, tal como está escrita, se refiere concretamente a este diagrama; sin embargo, la forma general de la reacción eutéctica es la siguiente:



teniendo en cuenta que la mezcla eutéctica está formada por dos fases sólidas distintas, pudiendo ser éstas dos metales puros, dos soluciones sólidas, dos fases intermedias o cualquier combinación binaria de las fases citadas.

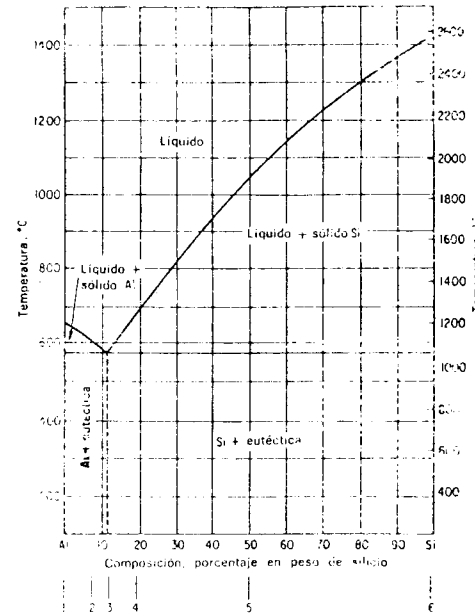


Fig. 4.13 Diagrama de equilibrio simplificado del sistema aluminio-silicio.

La Fig. 4.13 corresponde al diagrama de equilibrio simplificado del sistema de aleaciones de silicio-aluminio, ya que en su trazado no se ha tenido en cuenta la ligera solubilidad del silicio en el aluminio.

4.3.5 Solubilidad total en estado líquido y solubilidad parcial en estado sólido (Tipo III)

Este tipo podemos considerarlo como un caso intermedio entre los dos explicados anteriormente porque, en el estado sólido, las soluciones de un metal en otro tienen a menudo un límite de saturación.

En lo que sigue suponemos conocido ya el procedimiento para trazar un diagrama de equilibrio, por lo que prescindiremos del estudio de la serie de curvas de enfriamiento. Por ello, en los restantes tipos, el estudio lo efectuaremos directamente sobre los diagramas ya trazados.

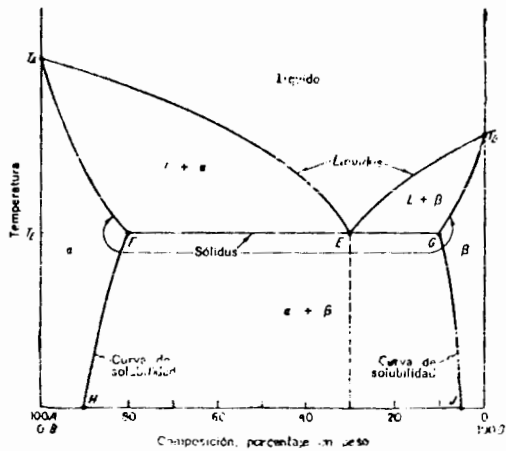


Fig. 4.14 Diagrama de equilibrio correspondiente al caso de solubilidad parcial en estado sólido.

El diagrama de equilibrio correspondiente a este tipo es el representado en la Fig. 4.14. Los puntos de fusión de los dos metales puros vienen indicados en el diagrama por los puntos T_A y T_B , respectivamente. La línea de liquidus es la $T_A E T_B$ y la de solidus $T_A F E G T_B$. Conforme hemos indicado anteriormente, designaremos en primer lugar las zonas del diagrama representativas de una sola fase, comenzando por la región situada por encima de la línea de liquidus que corresponde a una solución líquida monofásica. En los puntos de fusión, que a su vez son puntos de encuentro de las líneas solidus y de liquidus, el diagrama adquiere una forma de huso similar a la del diagrama del Tipo I (solubilidad total), lo cual es lógico que ocurra, puesto que, como estos metales son parcialmente solubles en el estado sólido, tienen que formarse soluciones sólidas. Al solidificar las aleaciones pertenecientes a este sistema, nunca se forman cristales puros de A o de B sino que siempre tiene lugar la formación de una solución sólida o de una mezcla de soluciones sólidas. Por tanto, a continuación se designan por α (alfa) y β (beta) las regiones correspondientes a las soluciones sólidas monofásicas, las cuales, como se forman en las regiones contiguas a los ejes, se denominan soluciones sólidas finales. Las tres zonas

bifásicas que quedan por designar las nombraremos por líquido + α , líquido + β y $\alpha + \beta$. Al descender la temperatura y alcanzarse T_E , la solución sólida α disuelve un máximo de un 20% de B, correspondiente al punto F de la figura, y la solución sólida β un máximo de 10% de A, dado por el punto G de la misma figura. Conforme desciende la temperatura, disminuye la cantidad máxima de soluto que puede disolverse según indican las líneas FH y GJ. Estas líneas se denominan líneas de transformación o de cambio de solubilidad, e indican la solubilidad máxima (solución saturada) de B en A (solución α) o de A en B (solución β) en función de la temperatura. El punto E, donde la línea de liquidus presenta un mínimo, se denomina, como en el Tipo II, punto eutéctico. A continuación vamos a considerar el enfriamiento lento de varias aleaciones.

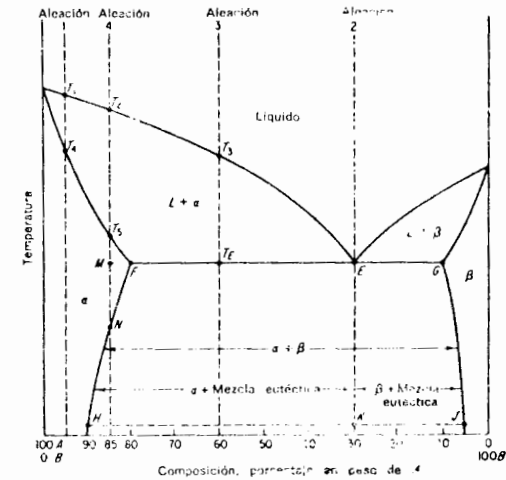
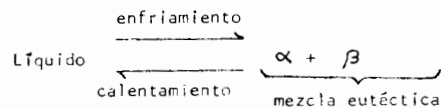


Fig. 4.15

Una aleación de composición 95A - 5B, tal como la 1 (Fig. 4.15), seguirá en su solidificación un proceso exactamente igual al de cualquier aleación del Tipo I. Empezará a solidificar cuando la ordenada 1 corta en T_1 a la línea de liquidus, dando cristales de solución sólida α , sumamente ricos en A. A medida que desciende la temperatura, el líquido se enriquece en B, siendo su composición la indicada por la línea de liquidus, la cual recorre en sentido descendente. Al mismo tiempo, la solución sólida también se enriquece en B, de acuerdo con las composiciones dadas por la línea de solidus.

A la temperatura T_4 termina la solidificación y si las velocidades de difusión y de crecimiento cristalino son iguales, la fase sólida formada será homogénea, conservando esta homogeneidad hasta su enfriamiento a la temperatura ambiente.

Veamos cómo solidifica una aleación tal como la 2, de composición eutéctica, 30A - 70B. Por encima del punto E, correspondiente a la temperatura de solidificación del eutéctico, la aleación se halla en estado líquido. Al alcanzar el punto E que pertenece a la línea del liquidus y del solidus, el líquido solidifica de acuerdo con la reacción eutéctica, apareciendo una mezcla muy fina de ambos sólidos. Las composiciones de los dos constituyentes del eutéctico son las indicadas por los extremos de la horizontal que pasa por E, es decir, solución sólida α de composición F y solución sólida β de composición G. La reacción eutéctica que tiene lugar puede escribirse en la forma



Esta reacción es igual a la que se verifica en el diagrama del Tipo II, con la diferencia de que, en este caso, los constituyentes del eutéctico no son metales puros sino soluciones sólidas. La cantidad de cada una de ellas, presente en la mezcla eutéctica, puede determinarse aplicando la regla de la palanca:

$$\alpha \text{ (porcentaje)} = \frac{EG}{FG} \times 100 = \frac{20}{70} \times 100 = 28,6$$

$$\beta \text{ (porcentaje)} = \frac{EF}{FG} \times 100 = \frac{50}{70} \times 100 = 71,4$$

Como la solubilidad de B en A varía de acuerdo con la línea FH, y la de A en B según la línea GJ, las cantidades relativas de α y β que componen el eutéctico a la temperatura ambiente, difieren ligeramente de las obtenidas, y son:

$$\alpha \text{ (porcentaje)} = \frac{KJ}{HJ} \times 100 = \frac{25}{85} \times 100 = 29,4$$

$$\beta \text{ (porcentaje)} = \frac{HK}{HJ} \times 100 = \frac{60}{85} \times 100 = 70,6$$

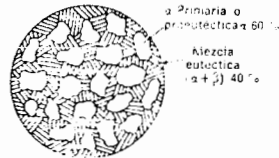
Consideremos ahora la solidificación de la aleación 3, de composición 60A-40B. Al alcanzar la temperatura T_3 que pertenece a la línea de liquidus, comienzan a formarse cristales primarios o proeutécticos, de solución sólida α muy ricos en A. A medida que desciende la temperatura, el líquido se enriquece cada vez más en B, siendo su composición la indicada por la línea de liquidus, la cual recorre en sentido descendente y hacia la derecha hasta alcanzar el punto E. Cuando la temperatura alcanza un valor ligeramente superior al de solidificación del eutéctico, las condiciones existentes son:

Fases	Líquida	α primaria
Composición química	30A-70B	80A-20B
Cantidades relativas	40 %	60 %

Como el líquido que queda sin solidificar tiene la composición correspondiente al punto E y se encuentra a la temperatura de solidificación del eutéctico, solidificará formándose alternativamente cristales de α y β , cuya composición será la correspondiente a los extremos de la línea horizontal que pasa por E (puntos F y G). Esta solidificación se lleva a cabo a temperatura constante, siendo la microestructura que aparece una vez completada ésta, la representada en la Fig. 4.16. Obsérvese la similitud que existe entre esta microestructura y la representada en la Fig. 4.11.c. Al enfriarse

esta aleación hasta alcanzar la temperatura ambiente, como la solubilidad α según la curva FH, el exceso de β existente en la solución se precipita.

Fig. 4.16 Representación esquemática de la microestructura, una vez solidificada, de la aleación 3 de la Fig. 4.15



Una aleación como la 4, de composición 85A-15B vemos que solidifica siguiendo el mismo proceso que la aleación 1, formándose una solución sólida homogénea monofásica, solución sólida α , entre las temperaturas T_2 y T_5 , comienzo y final de la solidificación respectivamente, la línea de cambio de solubilidad FH muestra la disminución de la solubilidad de B en A al descender la temperatura. Por tanto, cuando al enfriarse la aleación alcanza esta línea de transformación en el punto N, la solución α se encuentra saturada de B. Al descender todavía más la temperatura, manteniéndose las condiciones de enfriamiento lento, la solución quedará sobresaturada debiendo precipitar el constituyente B en exceso. Como A es soluble en B, la solución va liberando el metal B en exceso, no como metal puro sino en forma de solución sólida β . A la temperatura ambiente, la aleación quedará por tanto, constituida en gran parte por solución sólida α y por una pequeña cantidad de la solución β en exceso, depositada principalmente a lo largo de los contornos de grano. La determinación de la cantidad de solución sólida β en exceso puede hacerse aplicando la regla de la palanca en el segmento HJ.

Si la fase β es relativamente frágil, la aleación será poco dúctil y presentará una resistencia pequeña. La resistencia de una aleación depende en gran medida de la fase que se presente en forma continua en su microestructura. Así, en este caso, aunque la cantidad de solución β existente en la aleación representa sólo un 5%, forma una red continua a lo largo de los contornos de grano. Esto hace que la rotura de la aleación tienda a producirse en estas mismas zonas. Sin embargo, sometiendo la aleación a un tratamiento

térmico, sus características mecánicas de resistencia y dureza pueden experimentar un cambio significativo.

La Fig. 4.17 muestra el diagrama de equilibrio de varias aleaciones del sistema plomo-antimonio.

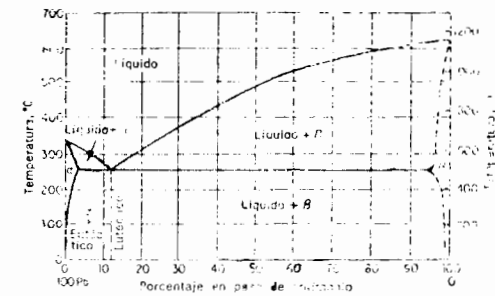


Fig. 4.17 Diagrama de equilibrio del sistema plomo-antimonio.

En la Fig. 4.18 se ve el diagrama de equilibrio de algunas aleaciones del sistema plomo-estaño.

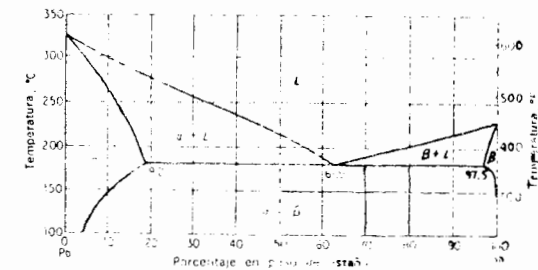


Fig. 4.18 Diagrama de equilibrio del sistema plomo-estaño.

Nota: Las propiedades en los sistemas con eutéctico. Las propiedades de una aleación compuesta de varias fases dependen de las características particulares de las fases componentes y de la distribución que tengan éstas en la microestructura. Esto es lo que ocurre en los sistemas de aleación con formación de eutéctico. Muchas propiedades físicas, tales como la densidad, la conductividad eléctrica y el coeficiente de dilatación varían linealmente en las zonas de equilibrio bifásico. La resistencia, dureza y ductilidad dependen del tamaño, número, distribución y propiedades de los cristales de ambas fases. En muchos sistemas de aleaciones comercialmente importantes, una de las fases componentes es relativamente blanda y plástica, mientras que la otra es relativamente dura y frágil. Cuando en este tipo de aleaciones va variando la composición, acercándose a la eutéctica desde la región de la fase plástica, la resistencia de la aleación experimenta un rápido incremento. Pasada la composición eutéctica, la resistencia disminuye debido al mayor número de partículas pequeñas de eutéctico existentes, y al aumento en tamaño y cantidad de la fase primaria o proeutéctica frágil presente. Por tanto, en esta clase de sistemas, la composición eutéctica es la que presenta una resistencia mayor.

Como ya hemos indicado anteriormente en una mezcla de dos metales, la fase físicamente continua, es decir, la que constituye la matriz o red en la que se encuentran dispersas las partículas de la otra, es la que más influye en las propiedades de la aleación, de tal modo que éstas se asemejan más a las propiedades de la primera fase que a las de la segunda. La mezcla eutéctica es siempre una fase continua ya que procede de la solidificación de la última porción del líquido y rodea a los granos primarios. También suele ocurrir que, por lo general, la fase que se encuentra en la eutéctica en mayor proporción, sea la fase continua de la mezcla. Por todo ello, si esta fase es plástica, toda la serie de aleaciones del sistema mostrará cierta plasticidad; por el contrario, si esta fase es frágil, la serie entera participará en cierto grado de este carácter. Además de los factores indicados, un incremento de la velocidad de enfriamiento durante la solidificación puede dar lugar a una mezcla eutéctica más fina y en mayor cantidad, y a unos granos primarios de menor tamaño, todo lo cual puede ejercer una influencia considerable en las propiedades mecánicas.

4.3.6. Diagrama con compuestos intermedios de fusión congruente (tipo IV)

Cuando una fase se transforma en otra isotérmicamente (a temperatura constante) sin que su composición química sufra ninguna variación, se dice que ha experimentado un cambio de fase o transformación congruente. Este tipo de transformación es el que se presenta en la solidificación de todos los metales puros. Cuando la solidificación de una fase intermedia es congruente, se puede considerar ésta como otro componente del diagrama de equilibrio. Si esta fase intermedia se presenta en un intervalo de composiciones más o menos grande, se trata por lo general de un compuesto electrónico y se suele designar con una letra griega. En los últimos años, algunos autores tienden a designar todas las fases intermedias con letras griegas. Si el intervalo de composiciones en que se presenta la fase intermedia es muy pequeño, como ocurre con los compuestos intermetálicos o intersticiales, se representa en el diagrama mediante una línea vertical y se designa por su fórmula química.

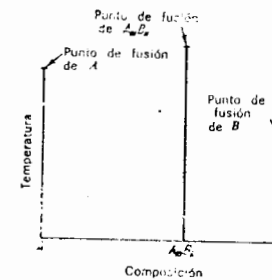


Fig. 4.19 Composición y punto de fusión de los metales puros A y B y del compuesto químico A_mB_n .

Como se indica en la Fig. 4.19 el sistema A-B puede separarse en dos partes independientes, una que comprende todas las aleaciones entre A y el compuesto A_mB_n , y la otra, que incluye a las formadas entre A_mB_n y B. Cada una de estas dos partes puede representar cualquiera de los tipos de sistemas estudiados hasta ahora. Si los metales puros son totalmente insolú

bles en el compuesto, y éste es parcialmente soluble en aquéllos, el diagrama de equilibrio será similar el representado en la Fig. 4.20.

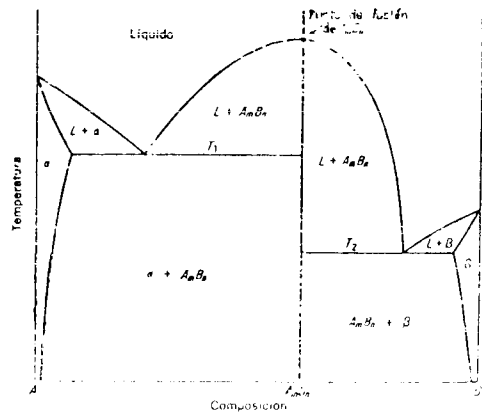
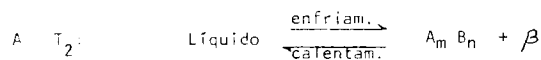
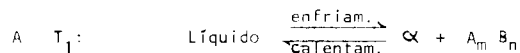


Fig. 4.20 Metales parcialmente solubles con formación de un compuesto intermetálico, dos soluciones sólidas y dos eutécticas.

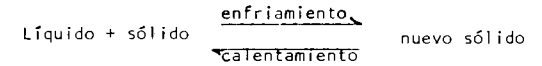
En este diagrama se forman dos mezclas eutécticas distintas. Sus ecuaciones respectivas pueden escribirse en la forma siguiente:



El estudio de muchos sistemas reales en los que se forman varias fases intermedias de fusión congruente puede simplificarse tal como hemos dicho, subdividiéndolos en una serie de sistemas parciales.

4.3.7 Diagrama peritético (tipo V)

Cuando dos fases, una líquida y otra sólida, reaccionan isotérmicamente entre sí, dando lugar a la formación de una nueva fase sólida, se dice que han sufrido una reacción peritética, la cual, en general, puede expresarse por:



El nuevo sólido formado suele ser una fase intermedia (Fig. 4.21), pero en algunos casos puede ocurrir que sea una solución sólida final (Fig. 4.22). En el diagrama de la Fig. 4.21 vemos que cuando la temperatura del compuesto A_mB_n , de composición 70A-30B, se eleva hasta alcanzar la correspondiente a la reacción peritética, punto G, se descompone en dos fases, una líquida, y la sólida A. Así pues esta aleación intermedia constituye un ejemplo de fusión incongruente. Si nos fijamos bien vemos que la reacción peritética es exactamente una reacción inversa de la eutéctica, ya que ésta consiste en la formación durante el enfriamiento, de dos nuevas fases a partir de una sola. La línea de liquidus es la $T_A D E T_B$, mientras que la de solidus es la $T_A T_P G J T_B$, siendo la línea $T_P D$ la de reacción peritética. Obsérvese que solamente una parte de esta línea, el segmento $T_P G$ coincide con la línea de solidus. A continuación estudiaremos las transformaciones que tienen lugar durante el enfriamiento lento de varias aleaciones.

Una aleación tal como la 1, de composición 90A-10B, permanece en estado líquido hasta que su ordenada corta en T_1 a la línea de liquidus, momento en el cual se inicia la solidificación, formándose cristales de metal puro A. Al descender la temperatura, la cantidad de líquido que queda sin solidificar va disminuyendo, variando al mismo tiempo su composición de acuerdo con los valores correspondientes a la línea de liquidus. A una temperatura inmediatamente superior a la que se verifica la reacción peritética T_P , las condiciones existentes son:

Fases	Líquida	Sólida A
Composición	60A-40B	100A
Cantidades relativas	$\frac{T_P F}{T_P D} \times 100 = 25\%$	$\frac{F D}{T_P D} \times 100 = 75\%$

A una temperatura inmediatamente inferior a la de reacción peritética, las condiciones existentes son:

Fases	$A_m B_n$	Sólida, A
Composición	70A-30B	100A
Cantidades relativas	$\frac{T_F}{T_P} \times 100 = 33\%$	$\frac{FG}{T_P G} \times 100 = 67\%$

A primera vista, un examen de las condiciones existentes a estas dos temperaturas parece indicar que al alcanzar la aleación la línea horizontal el líquido desaparece, formándose en su lugar el compuesto químico $A_m B_n$. Sin embargo, si consideramos las composiciones químicas vemos que esto no es posible que ocurra. En efecto, el líquido contiene un 60% de A, mientras que el líquido contiene un 70, lo que nos indica que la cantidad de A que contiene el líquido no es la suficiente para el compuesto químico pueda formarse por simple transformación del primero. El líquido tiene por tanto que reaccionar con la cantidad de sólido A precisa para que su composición sea la del compuesto químico $A_m B_n$. Por consiguiente, a la temperatura de la reacción peritética tiene que cumplirse la ecuación:

Composición:	60 A	100 A	70 A
Ecuación:	Líquido + sólido A	→	sólido $A_m B_n$
Cantidades relativas:	25%	8%	33%

La reacción se verifica alrededor de la superficie de cada grano de sólido A en contacto con el líquido. Cuando se alcanza la composición correcta, el líquido solidifica formando una capa de material $A_m B_n$ alrededor de cada uno de los granos de A. Una vez formada esta capa la reacción prosigue lentamente, puesto que, para que continúe, los átomos tienen que difundirse a través de la capa peritética de $A_m B_n$ (véase la Fig. 4.23)

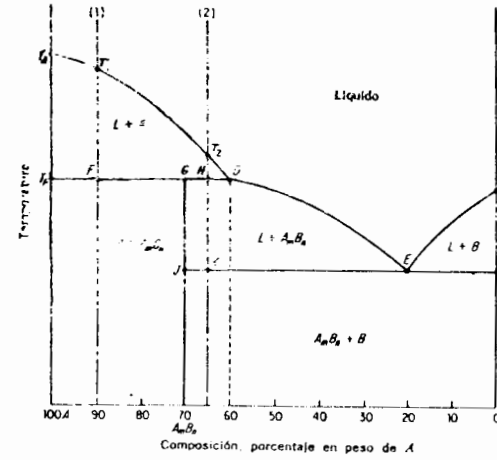


Fig. 4.21 Diagrama de equilibrio en el cual se forma una fase intermedia de fusión incongruente como consecuencia de una reacción peritética.

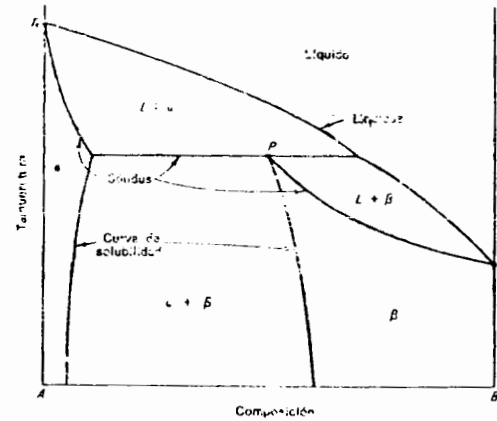


Fig. 4.22 Diagrama de equilibrio en el cual se forma una solución sólida final como consecuencia de una reacción peritética.

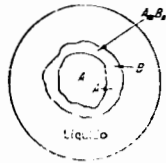


Fig. 4.23 Representación esquemática de la reacción peritética. El espesor de la capa de $A_m B_n$ aumenta al difundirse a través de ella, los átomos de A hacia la periferia y los de B hacia el interior.

Al terminar la difusión habrá desaparecido todo el líquido y, como en la reacción sólo se habrá consumido un 8% de metal puro A, quedará un 67% de este metal. En la microestructura final aparecerán granos de metal primario A, rodeados del compuesto químico $A_m B_n$. Este proceso es el mismo para todas las aleaciones situadas a la izquierda del punto G. La única diferencia estriba en la cantidad de metal A que queda en exceso al terminarse la reacción peritética, siendo tanto menor esta cantidad de metal primario cuanto más próxima sea la composición de la aleación a la eutéctica.

La aleación 2, de composición 65A-35B, empieza a solidificarse en T_2 , dando cristales de metal puro A. Entre T_2 y H la solidificación continúa, formándose nuevos cristales de A y enriqueciéndose el líquido en B, siendo la composición de éste al alcanzar el punto H 60A-40B. Aplicando la regla de la palanca a esta aleación encontramos que está formada por $35/40 \times 100$ ó 87,5% de líquido, 12,5% de metal A. Como el segmento GD no forma parte de la línea de solidus, cuando termina la reacción debe quedar todavía cierta cantidad de líquido, parte de la cual reacciona nuevamente con el metal A formando nuevas cantidades del compuesto químico $A_m B_n$. Esta reacción es la misma que ya hemos indicado:

Composición :	60A	100A		70A
Reacción	Líquido + sólido A $\xrightarrow{\text{enfriamiento}}$ $A_m B_n$			

La cantidad de líquido que interviene en esta reacción puede determinarse aplicando la regla de la palanca a temperaturas inferiores a la de reacción:

$$\text{Líquido (porcentaje)} = \frac{G H}{D G} \times 100 = \frac{10}{20} \times 100 = 50\%$$

Como la cantidad de líquido que existía antes de la reacción era un 87,5% y después de realizada ésta un 50%, quiere decir que un 37,5% del líquido ha reaccionado a la temperatura de transformación peritética con un 12,5% de sólido A, formando un 50% del compuesto $A_m B_n$. Al continuar el enfriamiento se separan ahora del líquido cristales de $A_m B_n$, mientras que el líquido residual continúa enriqueciéndose en B de acuerdo con las composiciones indicadas por la línea de liquidus, hasta alcanzar el punto E sobre la línea de temperatura de solidificación del eutéctico. A esta temperatura solo queda sin solidificar un $5/50 \times 100$ ó 10% del líquido, el cual lo hace en este momento formándose la mezcla eutéctica $A_m B_n + B$. Esta aleación estará constituida a la temperatura ambiente por un 90% de $A_m B_n$ primario o proeutéctico, y por un 10% de mezcla eutéctica ($A_m B_n + B$) que rodea a la fase anterior.

4.3.8 Solubilidad parcial en estado líquido (tipo VI). Reacción monotética.

Hasta ahora, en todos los tipos explicados hemos supuesto que la solubilidad en el estado líquido era completa. Sin embargo, puede ocurrir que en algunos intervalos de composición se formen dos soluciones líquidas insolubles una en otra. La solubilidad también suele conocerse como miscibilidad, y así los líquidos, como el agua y el aceite, que son insolubles uno en otro, se dice que son inmiscibles.

La Fig. 4.24 representa el diagrama de equilibrio correspondiente a este tipo de aleaciones, siendo $T_A C F E T_B$ la línea de liquidus y $T_A E J T_B$ la de solidus. Las aleaciones cuya composición se encuentre comprendida entre C y F estarán formadas a una temperatura inmediatamente superior a T_H por dos soluciones líquidas. Las líneas CD y FG muestran la composición de las fases líquidas que coexisten en equilibrio a temperaturas más elevadas. En la mayoría de los casos estas líneas no son continuas sino de trazos, ya que su determinación exacta encierra normalmente dificultades experimentales prácticamente insalvables. Como estas líneas son convergentes, puede que, a temperaturas más elevadas, se unan, formándose una sola solución líquida homogénea.

La zona ocupada por esta solución se considera para todos los efectos como cualquier otra región bifásica, aplicándose las mismas reglas para determinar la composición química de L_1 y de L_2 y de las cantidades relativas presentes a cualquier temperatura.

El estudio de este diagrama revela que a temperaturas inferiores a la temperatura monotéctica T_M no existe la solución L_1 , rica en A.

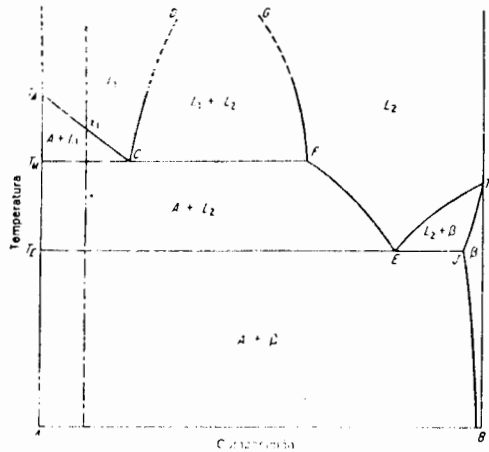
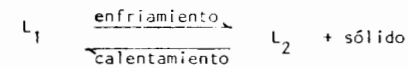


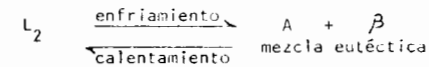
Fig. 4.24 Diagrama de equilibrio correspondiente a dos metales parcialmente solubles en estado líquido; reacción monotéctica.

Veamos que sucede cuando se enfría lentamente una aleación tal como la x . Hasta que la temperatura no alcanza el valor x_1 sobre la línea de líquidos la aleación permanece en estado líquido, pero al llegar a dicho punto empiezan a solidificar cristales de metal puro A. A medida que la temperatura descende, el líquido se enriquece en B, siendo su composición la indicada por la línea de líquidos al recorrerla en sentido descendente. Cuando se alcanza

la temperatura monotéctica T_M , la composición de L_1 viene dada por el punto C. A temperaturas inferiores a ésta las fases existentes son sólido A y L_2 . A primera vista cabría pensar que L_2 no es sino una transformación de L_1 , pero, tras un estudio más detenido, se llega a la conclusión de que esto no puede suceder, puesto que a la temperatura T_M la composición de L_2 es la correspondiente al punto F, cuyo contenido en A es inferior al existente en L_1 . Por tanto, a T_M , L_1 experimenta una reacción monotéctica, en la cual precipita metal puro A de L_1 , hasta que la composición del líquido residual es igual a la de L_2 . En general esta reacción puede escribirse en la forma



Durante la reacción se forma sólido A, por lo que la cantidad de éste que existe al finalizar la reacción es superior a la que había antes de que se verificara. Los sucesivos descensos de temperatura darán lugar a que se precipite sólido A de la solución líquida L_2 , de tal modo que, al alcanzarse la temperatura de solidificación del eutéctico T_E , la composición del líquido residual será la del punto E. La reacción eutéctica que al llegar a esta temperatura se desarrolla es:



La microestructura final estará formada por granos primarios de A, rodeados por la mezcla eutéctica ($A + \beta$).

4.3.9 Insolubilidad total en ambos estados sólido y líquido (tipo VII).

La Fig. 4.24 representa el diagrama de equilibrio correspondiente a este tipo de aleaciones, aunque en realidad, en este caso, los metales no forman propiamente tales aleaciones. Este diagrama es realmente el caso límite de la reacción monotéctica. Si en la Fig. 4.24 los puntos C y F se desplazan en sentidos opuestos, aumentando el intervalo de insolubilidad de las soluciones líquidas, llegará un momento en que abarquen todo el campo de variación de las composiciones, transformándose el diagrama en el de la Fig. 4.25. Cuando se funden juntos plomo y aluminio, el aluminio líquido se encon-

trará sobre el plomo fundido, debido a su menor densidad. Al solidificar se forma una aleación compuesta de dos capas distintas unidas por una lámina muy fina, ya que prácticamente no existe difusión.

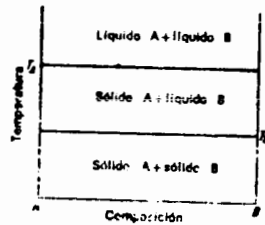
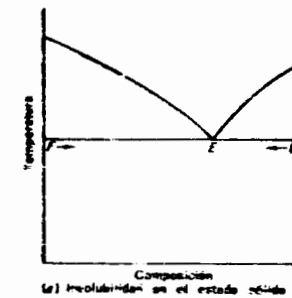


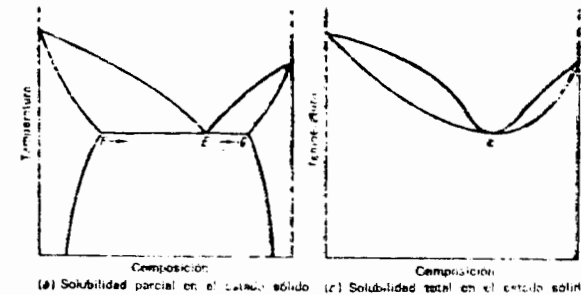
Fig. 4.25 Diagrama de equilibrio de dos metales insolubles en los estados sólido y líquido.

4.3.10 Tipos fundamentales.

Los diagramas reales no son sino combinaciones de los distintos tipos de diagramas de equilibrio que hemos estudiado. El estudio de las relaciones que existen entre los tipos fundamentales encierra gran interés, ya que permitirá simplificar en gran medida el estudio de los diagramas complejos. Los tres primeros tipos difieren únicamente en el grado de solubilidad en el estado sólido. Así, si los extremos F y G de la línea que pasa por el punto eutéctico del diagrama correspondiente a un sistema de dos metales insolubles, o sea del Tipo II (Fig. 4.26.a), se desplazan sobre dicha línea aproximándose, lo que equivale a decir que la solubilidad en estado sólido aumenta, se obtiene un diagrama correspondiente al Tipo III, o de solubilidad parcial en estado sólido (Fig. 4.26.b). Si en su desplazamiento coinciden en el punto eutéctico E se obtiene el diagrama correspondiente a los sistemas con solubilidad total (Fig. 4.26.c). Los Tipos IV y V se caracterizan por la existencia de una fase intermedia. Si esta fase se descompone en el calentamiento (fusión incongruente), el diagrama presentará una reacción peritética. En cambio cuando la fase intermedia presenta un punto de fusión verdadero (fusión congruente) en el diagrama puede aparecer una reacción eutéctica.



(a) Insolubilidad en el estado sólido



(b) Solubilidad parcial en el estado sólido

(c) Solubilidad total en el estado sólido

Fig. 4.26 Relación entre los diagramas de equilibrio al variar la solubilidad en el estado sólido.

4.4 Transformaciones en el estado sólido.

En el estado sólido pueden ocurrir también varias transformaciones y reacciones de equilibrio, las cuales se realizan en su totalidad en dicho estado.

4.4.1 Alotropía.

Al tratar en el Cap. I de los metales y estructuras cristalinas, decíamos que hay metales que pueden presentar diversas variedades dependiendo de la que adopten una u otra de la temperatura a que se encuentren. Esta propiedad se denomina alotropía, y entre los metales que la poseen se encuentran el hierro, estaño, manganeso y cobalto. Sobre un diagrama de equilibrio

una transformación alotrópica viene indicada por uno o varios puntos situados en la vertical que representa el metal puro, tal como se indica en la Fig. 4.27. En este diagrama la zona en que se presenta la solución sólida gamma se encuentra encerrada en un "lazo". El metal puro A y las aleaciones ricas en A experimentan dos transformaciones alotrópicas. Muchos de los diagramas de equilibrio, en los que uno de los componentes es el hierro, tales como los diagramas Fe-Si, Fe-Mo y Fe-Cr presentan zonas de solución sólida en forma de lazo. Como el tipo de hierro que existe entre estos límites de temperatura es el hierro gamma, esta zona se conoce generalmente como lazo gamma.

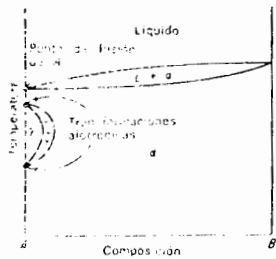


Fig. 4.27 Diagrama de equilibrio en el cual el metal A experimenta dos transformaciones alotrópicas.

4.4.2 Orden y desorden en las soluciones sólidas.

Normalmente, en las soluciones sólidas por sustitución, los átomos del soluto se distribuyen arbitrariamente en la estructura cristalina del disolvente, no ocupando unas posiciones determinadas. Estas aleaciones se dice que se presentan en forma "desordenada". En algunas de estas soluciones sólidas, cuando se enfrían lentamente, aparece cierta reagrupación atómica, en virtud de la cual los átomos del soluto pasan a ocupar posiciones definidas dentro de la red. Estas nuevas estructuras se conocen como soluciones sólidas ordenadas o super redes (Fig. 4.28). Las super-redes suelen producirse en las aleaciones formadas por metales totalmente solubles en estado sólido y, por lo general, la máxima ordenación se presenta cuando la proporción entre los átomos de disolvente y de soluto es sencilla. Por esta razón la fase ordenada responde algunas veces a fórmulas químicas tales como AuCu y AuCu₃. En

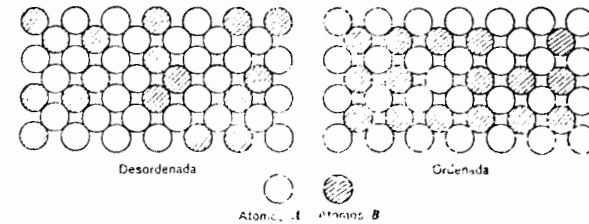


Fig. 4.28 Distribución atómica en las soluciones sólidas ordenadas y desordenadas.

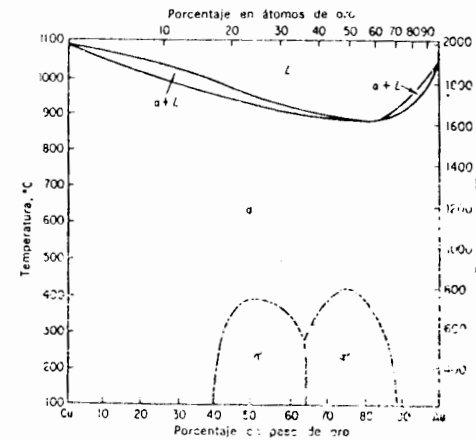


Fig. 4.29 Diagrama de equilibrio oro-cobre.

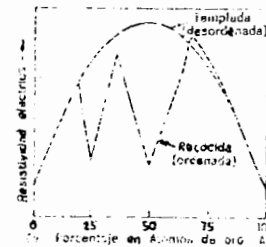


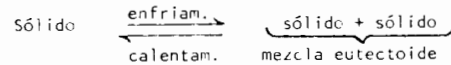
Fig. 4.30 Sistema oro-cobre. Variación de la resistividad eléctrica en función de la composición.

el diagrama de equilibrio las soluciones ordenadas se suelen designar por α' , β' , etc., y las regiones en que se presentan vienen limitadas por líneas de puntos y trazos. La Fig. 4.29 representa el diagrama de equilibrio real del sistema Au-Cu.

Cuando las dos fases; ordenada y desordenada, presentan la misma estructura cristalina, la influencia que ejerce la ordenación sobre las propiedades mecánicas es despreciable. Sin embargo, en los sistemas en los que la forma de la celdilla fundamental se modifica en el proceso de ordenación se produce un aumento de dureza. Independientemente de que la celdilla fundamental se distorsione o no, la ordenación siempre da lugar a una notable disminución de la resistividad eléctrica (Fig. 4.30)

4.4.3 La reacción eutectoide.

Esta reacción se produce frecuentemente en el estado sólido y representa en este estado lo que la reacción eutéctica en la solidificación. En este caso, una solución sólida formada en la solidificación se descompone durante el enfriamiento en dos nuevas fases sólidas. La ecuación general puede escribirse en la forma



La mezcla eutectoide resultante es sumamente fina, presentando un aspecto exactamente igual al de la mezcla eutéctica, de tal modo que, al microscopio, generalmente se confunden, no pudiéndose determinar si la mezcla observada procede de una reacción eutéctica o de una eutectoide. La Fig.4.31 representa un diagrama de equilibrio en el que se produce una reacción eutectoide.

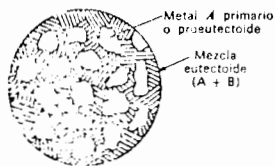


Fig. 4.32 Microestructura de una aleación hipoeutectoide enfriada lentamente.

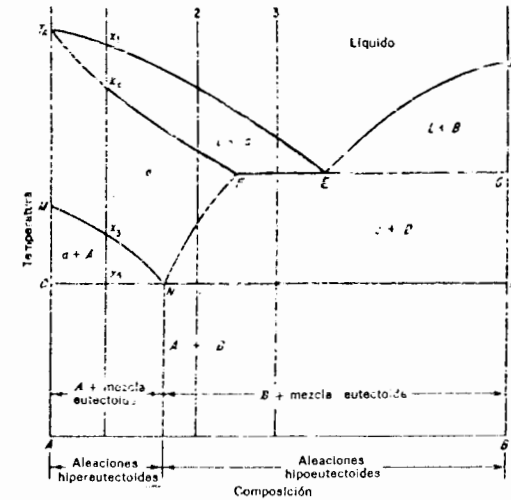
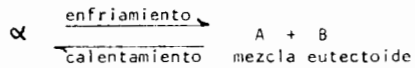


Fig. 4.31 Diagrama de equilibrio en el que se desarrolla una reacción eutectoide.

La línea de liquidus es la $T_A E T_B$ y la de solidus $T_A F G T_B$. La mezcla eutéctica está formada por las fases existentes en los extremos de la línea correspondiente a la temperatura de solidificación del eutéctico, es decir, solución sólida (punto F) y sólido B (punto G). El punto M indica una transformación alotrópica del metal puro A. La línea de variación de solubilidad MN indica que, a medida que aumenta la concentración de la aleación en B, la transformación alotrópica se presenta a temperaturas inferiores, siendo la temperatura mínima a que puede presentarse N. La línea FN indica la disminución que experimenta la solubilidad de B en A al descender la temperatura. El punto N se denomina punto eutectoide; la composición correspondiente a este punto, composición eutectoide, y la horizontal que pasa por él, OP, corresponde a la temperatura de formación del eutectoide. Las aleaciones situadas a la izquierda de la composición eutectoide se suelen llamar, por analogía con el diagrama eutéctico, aleaciones hipoeutectoides, y las situadas a la derecha del punto N aleaciones hipereutectoides.

Si enfriamos lentamente una aleación hipoeutectoide tal como la 1, ésta empieza a solidificar al alcanzar su temperatura el valor x_1 sobre la línea de liquidus, dando cristales de solución sólida α . La solidificación prosigue al descender la temperatura, formándose nuevas cantidades de α y terminando cuando su ordenada corta a la línea de solidus en x_2 . La solución sólida formada conserva su homogeneidad al continuar el enfriamiento hasta que su ordenada corta a la línea de variación de solubilidad en x_3 , en cuyo momento el metal puro A comienza su transformación alotrópica. Como en la región situada por debajo de M, la insolubilidad es total, la nueva estructura cristalina de A no puede disolver nada de B, por lo que los átomos de este metal tienen que salir por difusión de la zona de transformación alotrópica. Una vez desembarazada la solución de los átomos de B, los átomos de A pueden reagruparse de acuerdo con la nueva estructura cristalina. El exceso de B se disuelve en la solución α restante, la cual se enriquece por tanto en este metal al descender la temperatura, siendo su composición la indicada por la línea MN. Cuando la aleación se encuentra a la temperatura de formación del eutectoide, la composición de la solución residual α es la indicada por el punto eutectoide N. A esta temperatura se verifica la reacción eutectoide descomponiéndose la solución α residual en cristales alternativos de los dos metales puros A y B, dispuestos en forma de una mezcla sumamente fina. La reacción puede escribirse en la forma



La microestructura a la temperatura ambiente está constituida por metal A primario o proeutectoide formado entre x_3 y x_4 , rodeado por la mezcla eutectoide (A + B) (Fig. 4.32). Compárese esta microestructura con la representada en la Fig. 4.11.c. La curva de enfriamiento de esta aleación hipoeutectoide es la representada en la Fig. 4.33. El estudio de las transformaciones que tienen lugar durante el enfriamiento lento de las aleaciones hipereutectoides 2 y 3 se deja como ejercicio a desarrollar por el alumno.

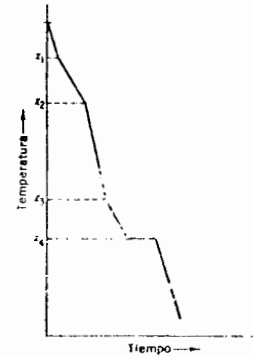


Fig. 4.33 Curva de enfriamiento de la aleación 1 de la Fig. 4.31.

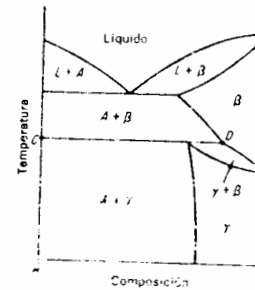


Fig. 4.34 Diagrama de equilibrio en el que la solución sólida final se obtiene como consecuencia de una reacción peritectoide.

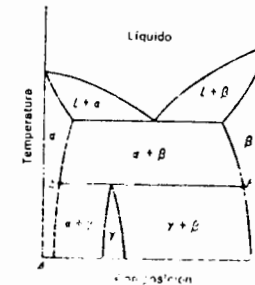


Fig. 4.35 Diagrama de equilibrio en el que el compuesto electrónico se obtiene como consecuencia de una reacción peritectoide.

4.4.4 La reacción peritectoide.

Esta reacción, que se desarrolla también en el estado sólido, se presenta con menos frecuencia que la eutectoide. Las Figs. 4.34 y 4.35 representan dos diagramas de equilibrio en los que tiene lugar esta reacción. En la primera de ellas reaccionan dos fases sólidas, el metal puro A y la solución sólida β , al alcanzarse la línea CD correspondiente a la temperatura de reacción peritectoide, formándose una nueva fase sólida, la solución sólida final γ . La ecuación puede escribirse en la forma

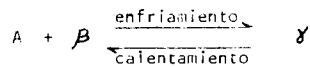
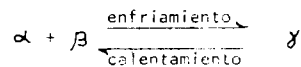


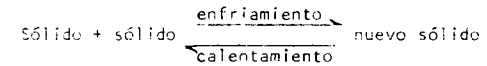
Tabla I Reacciones en los diagramas de equilibrio

Número de la reacción	Ecuación general	Forma que adopta en el diagrama	
Misción	$L_1 + L_2 \xrightarrow[\text{calentamiento}]{\text{enfriamiento}} L_3 + \text{sólido}$	L_1 ↓ $L_2 + \text{sólido}$	
	Eutectica	$L \xrightarrow[\text{calentamiento}]{\text{enfriamiento}} \text{sólido} + \text{sólido}$	L ↓ sólido + sólido
		$\text{sólido} \xrightarrow[\text{calentamiento}]{\text{enfriamiento}} \text{sólido} + \text{sólido}$	sólido ↓ sólido + sólido
Peritectica	$L + \text{sólido} \xrightarrow[\text{calentamiento}]{\text{enfriamiento}} \text{nuevo sólido}$	Líquido + sólido ↓ nuevo sólido	
	$\text{sólido} + \text{sólido} \xrightarrow[\text{calentamiento}]{\text{enfriamiento}} \text{nuevo sólido}$	sólido + sólido ↓ nuevo sólido	
Sintética	$L + L \xrightarrow[\text{cal}]{\text{enf}} \text{nuevo sólido}$	Líquido + líquido ↓ nuevo sólido	

En la Fig. 4.35 las fases sólidas α y β reaccionan a la temperatura de reacción peritectoide, indicada por la línea EF, dando lugar a la formación de una fase intermedia γ . La ecuación de esta reacción viene dada por

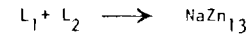


En general, la reacción peritectoide puede expresarse en la forma



La Tabla anterior resume las distintas reacciones estudiadas, indicando también la forma que adoptan en los diagramas de equilibrio. En la tabla se observa que las ecuaciones generales de las reacciones peritectica y peritectoide, y la forma que adoptan, coinciden con las indicadas para las reacciones eutéticas y eutectoide.

En la figura 4.36 se ilustra la reacción sintética en el sistema Na-Zn: los dos metales presentan una solubilidad limitada en estado líquido y además se forma un compuesto intermetálico NaZn_{13} con punto de fusión incongruente. La reacción sintética consiste precisamente en la formación de dicho compuesto a partir de las dos soluciones líquidas L_1 y L_2 , según:



ó, en forma general

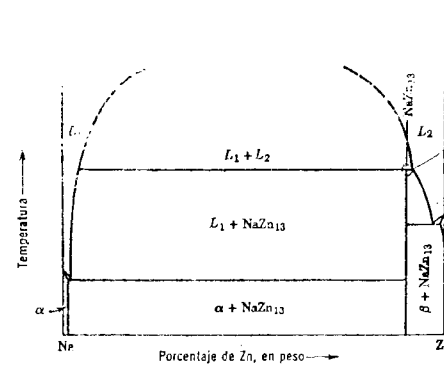


Fig. 4.36 Diagrama sintético. Realmente, las regiones α y β en ambos diagramas son muy estrechas pero se las ha representado con anchos finitos por razones de claridad.

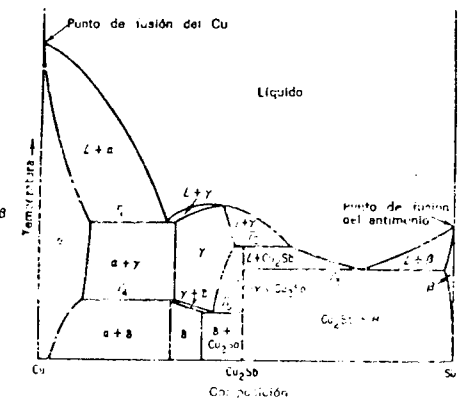
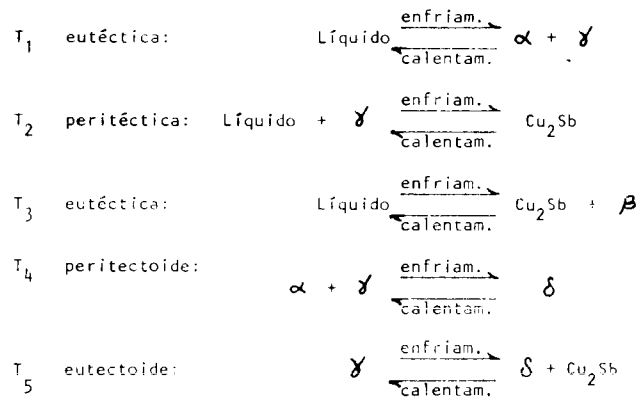


Fig. 4.37 Sistema cobre-antimonio.

4.4.5 Diagramas complejos.

Algunas aleaciones presentan unos diagramas de equilibrio similares a los explicados al tratar de los tipos simples, pero otros sistemas de aleaciones responden a diagramas de equilibrio, en los que se desarrollan varios tipos de reacciones, lo cual los hace por lo general más complejos que los anteriores. Sin embargo, incluso en los diagramas más complicados, las reacciones que se desarrollan son similares a las explicadas. Por ello el alumno está ahora en condiciones de designar cada una de las zonas del diagrama y de conocer el significado de todos los puntos, líneas y zonas que en él aparecen, así como de determinar las distintas reacciones que tienen lugar a las temperaturas indicadas por las líneas horizontales, todo lo cual permite estudiar por medio del diagrama el enfriamiento lento y microestructura de cualquier aleación binaria. La Fig. 4.37 representa el diagrama de equilibrio del sistema de aleaciones Cu-Sb, en el cual aparecen designadas todas sus zonas. Las reacciones que se verifican en las líneas horizontales responden a las ecuaciones siguientes:



4.5 Aspectos termodinámicos de los diagramas de fase.

Los diagramas de fase que se describieron en el párrafo anterior representan las fases existentes en función de la temperatura y de la composición. En estos diagramas no se considera la presión p como variable, ya que esto complicaría mucho la representación (en 3 dimensiones). De todos modos en la práctica, es usual trabajar a presión constante = 1 atmósfera.

Como ya se discutió en el capítulo 2, la existencia de una fase o la coexistencia de 2 ó más fases depende del criterio termodinámico siguiente: la configuración estable de una mezcla de componentes será la configuración con la energía libre ($F = U - TS$) mínima (si se trabaja a volumen constante) o la configuración con la menor entalpía libre ($G = H - TS$) si se trabaja a presión constante como es usual en la práctica.

Así vemos que los diagramas de fase son en realidad diagramas termodinámicos indicándonos la zona de existencia estable de las diferentes fases. A continuación se demostrará cómo obtener el diagrama de fases a partir de las entalpías libres G .

4.5.1. Termodinámica de las soluciones.

Supongamos que se forma una solución sólida entre átomos de dos clases, A y B y que cualquier átomo dado, bien de A o de B, no exhibe preferencia en cuanto a si sus vecinos son de la misma clase o de la opuesta. En este caso, no habrá tendencia de que los átomos A o B se agrupen o para que tipos de átomos opuestos se atraigan unos a otros. Esto significa que A y B se mezclarán de manera homogénea y no habrá ninguna segregación de A ni B y tampoco formación de algún compuesto intermetálico ni de una fase intermedia (ver 4.3.2). Se dice que tal solución es una solución perfecta. Un ejemplo práctico que se acerca bastante a la solución perfecta es el sistema Cu-Ni.

La entalpía libre de una mezcla como acabamos de describir se compone de una fracción de entalpía libre debido a la componente A, una fracción debido a la componente B y un término de entropía de mezcla $-T\Delta S$, ya que cuando se mezclan las componentes, aumenta la entropía según la fórmula (2-21) de

2.6.6.:

$$S = -kN \left[c \ln c + (1-c) \ln (1-c) \right]$$

$$= -R \left[c \ln c + (1-c) \ln (1-c) \right] \quad (\text{por mol})$$

con $k = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg/K} = 0.33 \times 10^{-23} \text{ cal / K}$

N = número total de partículas en proceso de mezclado

c = concentración de los 2 productos

$R = k \times N.A. = k \times (\text{número de Avogadro})$

$= 1.987 \text{ cal / mol K}$

A continuación se trabajará para cantidades totales de una mol de aleación (de solución sólida), utilizando fracciones molares como medida de la composición. Ejemplo: si mezclamos n_A moles de A con n_B moles de B, tendremos un total de $(n_A + n_B)$ moles de aleación con las fracciones molares:

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \text{y} \quad N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (4.5)$$

En forma general, si tenemos N componentes, cada uno en una cantidad de n_A, n_B, \dots, n_N moles, las fracciones molares serán

$$N_i = \frac{n_i}{n_A + n_B + \dots + n_N} = \frac{n_i}{\sum_{j=A}^N n_j}$$

Si la entalpía libre por mol de la componente A puro se representa por \bar{g}_A^0 (en cal/mol) y de B por \bar{g}_B^0 , la entalpía libre de la solución sólida será:

$$G = \bar{g}_A^0 N_A + \bar{g}_B^0 N_B - T \Delta S_M \quad (4.7)$$

$$= \bar{g}_A^0 N_A + \bar{g}_B^0 N_B + RT (N_A \ln N_A + N_B \ln N_B)$$

$$= N_A (\bar{g}_A^0 + RT \ln N_A) + N_B (\bar{g}_B^0 + RT \ln N_B)$$

$$= N_A \bar{g}_A + N_B \bar{g}_B \quad (4.8)$$

con $\bar{g}_A = \bar{g}_A^0 + RT \ln N_A$ y $\bar{g}_B = \bar{g}_B^0 + RT \ln N_B$ (4.9)

Los términos \bar{g}_A y \bar{g}_B se denominan entalpía libre molar parcial y dependen, además de p y T , de la composición de la aleación. Así vemos también que la entalpía libre G de una solución a p y T constante depende de la composición de la aleación:

$$G = G(N_A, N_B, N_C, \dots) \quad \text{para } p \text{ y } T = \text{cte}$$

Por diferenciación parcial, la diferencial de la entalpía libre de una solución simple (homogénea) de tres componentes a temperatura y presión constante, es:

$$dG = \frac{\partial G}{\partial N_A} \times dN_A + \frac{\partial G}{\partial N_B} \times dN_B + \frac{\partial G}{\partial N_C} \times dN_C \quad (4.10)$$

en donde las derivadas parciales, tales como $\frac{\partial G}{\partial N_A}$, representan el cambio en entalpía libre cuando sólo varía una de las componentes por una cantidad infinitesimal. Así, para variaciones muy pequeñas de A, mientras que las cantidades de B y C se mantienen constantes, tenemos

$$G = N_A \bar{g}_A + N_B \bar{g}_B + N_C \bar{g}_C \quad (4.8)$$

$$\frac{\partial G}{\partial N_A} = \bar{g}_A \quad \text{y} \quad \frac{\partial G}{\partial N_B} = \bar{g}_B \quad \text{y} \quad \frac{\partial G}{\partial N_C} = \bar{g}_C \quad (4.11)$$

En el caso presente las derivadas parciales son las entalpías libres molares parciales de la solución, por lo que la ecuación (4.10) puede escribirse también:

$$dG = \bar{g}_A dN_A + \bar{g}_B dN_B + \bar{g}_C dN_C \quad (4.12)$$

La entalpía libre total de una solución compuesta de N_A fracción molar de componente A, N_B fracción molar de fracción molar de componente B y N_C fracción molar de componente C se puede obtener por la integración de la ecuación (4.12), con la precaución siguiente: cada vez que añadimos cantidades infinitesimales de A, B y C hagamos que las cantidades añadidas tengan la misma proporción que los números finales de las fracciones molares, de manera que:

$$\frac{dN_A}{N_A} = \frac{dN_B}{N_B} = \frac{dN_C}{N_C}$$

Si se forma la solución en esta manera, la composición será constante durante la integración y los valores de \bar{G}_A , \bar{G}_B y \bar{G}_C también. La integración de (4.12) comenzando desde una cantidad de solución cero, nos da:

$$G = N_A \bar{G}_A + N_B \bar{G}_B + N_C \bar{G}_C \quad (4.8) \text{ y} \quad (4.13)$$

Equilibrio entre dos fases:

Consideremos un sistema binario (o sea de dos componentes) con dos fases en equilibrio (en coexistencia). La entalpía libre total para la primera fase (α), es:

$$G^\alpha = N_A^\alpha \bar{G}_A^\alpha + N_B^\alpha \bar{G}_B^\alpha$$

y para la fase β es:

$$G^\beta = N_A^\beta \bar{G}_A^\beta + N_B^\beta \bar{G}_B^\beta$$

Como estamos en condición de equilibrio, podemos transferir una cantidad infinitesimal dN_A de componente A de la fase alfa a la fase beta. Como resultado de eso, la entalpía libre de la fase alfa disminuirá, mientras que la de la fase beta aumentará. El cambio total de entalpía libre del sistema será:

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = \bar{G}_A^\alpha (-dN_A) + \bar{G}_A^\beta (dN_A)$$

$$dG = (\bar{G}_A^\beta - \bar{G}_A^\alpha) dN_A$$

Pero como tenemos equilibrio, G está a un mínimo y entonces $dG = 0$

Como $dN_A \neq 0$, podemos deducir la importante conclusión:

$$\bar{G}_A^\alpha = \bar{G}_A^\beta \quad (4.14.a)$$

y de la misma manera

$$\bar{G}_B^\alpha = \bar{G}_B^\beta \quad (4.14.b)$$

Estos resultados no están restringidos a sistemas de dos componentes o sistemas conteniendo únicamente dos fases. En efecto, se puede demostrar que, en el caso general de μ componentes con μ fases en equilibrio, la entalpía libre molar parcial de cualquier componente es la misma en todas las fases:

$$\bar{G}_A^\alpha = \bar{G}_A^\beta = \bar{G}_A^\gamma = \dots = \bar{G}_A^\mu \quad (4.14.c)$$

$$\bar{G}_B^\alpha = \bar{G}_B^\beta = \bar{G}_B^\gamma = \dots = \bar{G}_B^\mu$$

$$\bar{G}_\mu^\alpha = \bar{G}_\mu^\beta = \bar{G}_\mu^\gamma = \dots = \bar{G}_\mu^\mu$$

4.5.2 Equilibrio entre las fases.

En el capítulo 2 se estudió la transformación de fase para los materiales puros, por ejemplo para la transformación de estaño-alfa a estaño-beta. Para materiales aleados, tendremos que comparar la entalpía libre de las diferentes fases, las cuales podemos calcular con la teoría de la sección 4.5.1.

Sistema de 2 componentes con 1 fase.

El tipo más sencillo de sistema multicomponente es, por supuesto, uno binario, y la estructura menos compleja en tal sistema es una solución simple.

La entalpía libre para una mol de solución sólida se escribe.

$$G = N_A \bar{G}_A + N_B \bar{G}_B$$

$$G = N_A G_A^0 + N_B G_B^0 + RT (N_A \ln N_A + N_B \ln N_B)$$

Los dos primeros términos ($N_A G_A^0 + N_B G_B^0$) sobre el lado derecho de la ecuación anterior pueden ser considerados como representantes de

la energía libre de una mol de los dos componentes si no se mezclan los mismos. El término $RT (N_A \ln N_A + N_B \ln N_B)$ es la contribución de la entropía de mezclado a la entalpía libre de la solución. Obsérvese que este término es directamente proporcional a la temperatura y que aumenta en importancia según aumenta la temperatura.

Ejemplo: Consideremos la solución sólida A + B a la temperatura de 500 K. La figura 4.38 muestra las curvas de entalpía libre en función de la temperatura para los dos metales puros A y B. Allí encontramos los valores $G_B^0 = 2000$ cal/mol para el metal B puro y $G_A^0 = 1500$ cal/mol para el metal A puro.

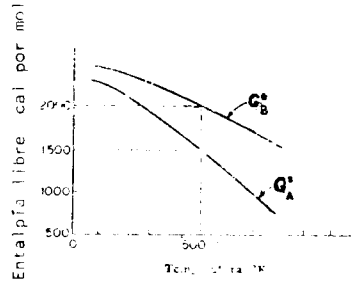


Fig. 4.38 Las Entalpías libres de los elementos son funciones diferentes de la temperatura absoluta.

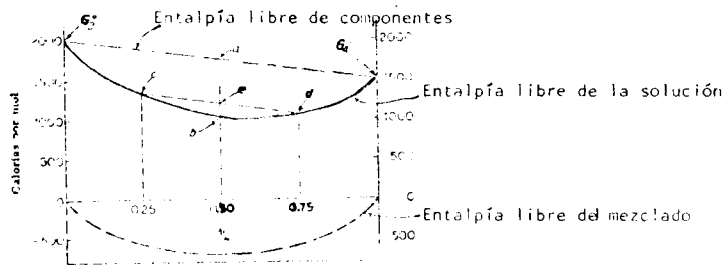


Fig. 4.39 Entalpía libre hipotética para una solución perfecta.

En la figura 4.39 se indica la entalpía libre de la solución sólida A + B para la temperatura de 500 K y presión constante (= atmosférica) en función de su composición, esta última expresada en fracción molar N_A y N_B con $N_A + N_B = 1$.

Trazamos primero los valores de G_B^0 y G_A^0 a la izquierda y derecha de la figura respectivamente. La línea de trazos que conecta estos puntos representa los términos $N_A G_A^0 + N_B G_B^0 = 2000 N_B + 1500 N_A$, o sea la entalpía libre de la solución menos el término de la entropía de mezclado.

En la tabla siguiente calculamos algunos valores para la entropía de mezclado:

Fracción Molar		$N_A \ln N_A + N_B \ln N_B$	-TΔS
N_A	N_B		
0.00	1.00	0.000	000 cal/mol
0.10	0.90	-0.325	-325 cal/mol
0.20	0.80	-0.500	-500 cal/mol
0.30	0.70	-0.611	-611 cal/mol
0.40	0.60	-0.673	-673 cal/mol
0.50	0.50	-0.690	-690 cal/mol
0.60	0.40	-0.673	-673 cal/mol
0.70	0.30	-0.611	-611 cal/mol
0.80	0.20	-0.500	-500 cal/mol
0.90	0.10	-0.325	-325 cal/mol
1.00	0.00	0	000 cal/mol

Los datos de la última columna se trazan en la figura 4-39 como la curva de trazos en el fondo de la figura. La entalpía libre de la solución propia se muestra como curva llena en la misma figura y es la suma de las dos curvas de trazos.

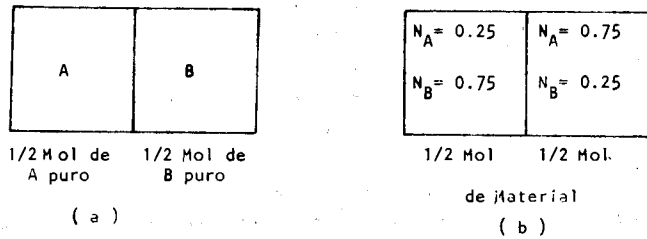


Fig. 4.40

Supongamos ahora que tenemos un par difusor, consistiendo de media mol de A puro en contacto con media mol de B puro, como representado esquemáticamente en la figura 4-40-a. La composición promedio de este par de metales en fracción molar es: $N_A = N_B = 0.5$ y la entalpía libre de los dos metales separados corresponde al punto a de la figura 4-39 y es de 1750 cal/mol. La misma cantidad de A y B, pero ahora mezclado en forma de una solución sólida homogénea, tiene la entalpía libre del punto b o sea 1060 cal/mol. Se ve claramente que el proceso de mezcla de 0.5 mol de A + 0.5 mol de B reduce la entalpía libre del sistema en 690 cal, los cuales son, por tanto, la fuerza impulsora capaz de causar la difusión de las componentes en el par (capítulo 3).

Con un razonamiento análogo, se puede demostrar que el par difusor de la figura 4-40-b compuesto de una parte de aleación con $N_B = 0.25$ y una parte igual con $N_B = 0.75$ se transformará en una solución sólida homogénea con $N_A = 0.50$. La entalpía libre representada por el punto c de la figura 4-39 y de $G = 0.25 \times 1500 + 0.75 \times 2000 - 2 \times 500 (0.25 \ln 0.25 + 0.75 \ln 0.75) = 1312$ cal/mol, la parte derecha tiene una entalpía libre representada por el punto d de la figura 4-5 con $G = 0.75 \times 1500 + 0.25 \times 2000 - 2 \times 500 (0.75 \ln 0.75 + 0.25 \ln 0.25) = 1062$ cal/mol.

El conjunto de los 2 bloques metálicos sin difundir tiene una entalpía libre representada por el punto e de la figura 4-39 con $G = 0.5 \times 1312 + 0.5 \times 1062 = 1187$ cal/mol. Una simple solución sólida homogénea con $N_A = N_B = 0.5$ tendría la entalpía libre del punto b, o sea $G = 1060$ cal/mol.

Aquí nuevamente vemos que la solución sólida homogénea tiene la energía libre menor y representa al estado estable.

Con argumentos similares a los utilizados con anterioridad, es posible demostrar que cualquier falta de uniformidad macroscópica de la composición en la fase de la solución representa un estado de entalpía libre más elevada que una solución homogénea, de modo que si la temperatura lo permite ocurrirá una difusión que tendrá, como resultado final, una solución sólida homogénea.

Determinación gráfica de \bar{G}_A y \bar{G}_B

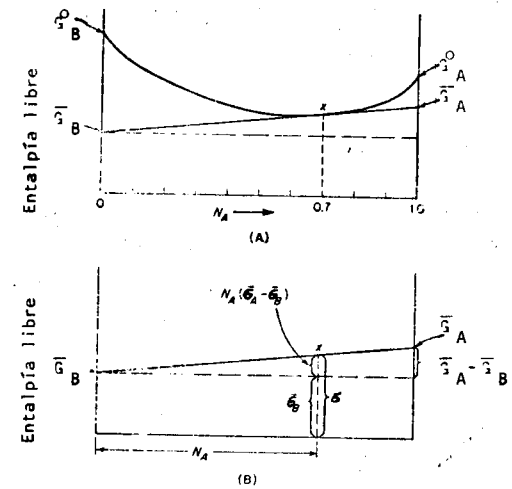


Fig. 4.41 Determinación gráfica de las entalpías libres molales parciales

En la figura 4-41 se muestra un método gráfico para determinar las entalpías libres molares parciales \bar{G}_A y \bar{G}_B de una solución binaria simple. Supóngase que se desea determinar las entalpías libres molares parciales de los dos componentes A y B de la solución para una composición de por ejemplo $N_A = 0.7$ ($N_B = 0.3$). Una línea vertical a través de esta composición intersecta la curva $G = f(N_A)$ en un punto X, el cual nos da el valor de $G = N_A \bar{G}_A + N_B \bar{G}_B$. Ahora, si se traza una tangente a la curva de la entalpía libre en el punto X, la intersección de esta tangente con los lados verticales (ordenadas) del diagrama (en las composiciones $N_A = 0$ y $N_A = 1$) da las entalpías libres molares parciales. La intersección sobre la izquierda es \bar{G}_B y sobre la derecha \bar{G}_A . Por la geometría de la figura se demuestra fácilmente que estas relaciones son ciertas como se ve en la figura 4-41-B:

$$G = \bar{G}_B + (\bar{G}_A - \bar{G}_B) \frac{N_A}{N_A + N_B} = \bar{G}_B + N_A \bar{G}_A - N_A \bar{G}_B$$

$$G = N_A \bar{G}_A + (1 - N_A) \bar{G}_B = N_A \bar{G}_A + N_B \bar{G}_B$$

Coexistencia de dos fases.

Cuando en una mezcla binaria coexisten dos fases a una temperatura y presión determinadas y constantes, entonces son fijas las composiciones de esas fases. Esto aparece claramente con la ayuda de los diagramas de entalpía libre de las dos fases en función de su composición, sabiendo que la condición de equilibrio es:

$$\bar{G}_A^\alpha = \bar{G}_A^\beta \quad \text{y} \quad \bar{G}_B^\alpha = \bar{G}_B^\beta \quad (4-13)$$

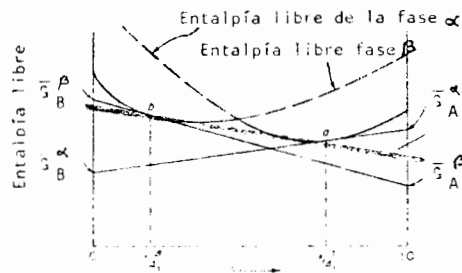


Fig. 4.42 Dos fases conteniendo composiciones de N_{A2}^α y N_{A1}^β respectivamente no pueden estar en equilibrio.

La figura 4-42 muestra dos curvas hipotéticas G_α y G_β de un sistema binario a una temperatura donde se intersectan las dos curvas. Esta intersección de las curvas es una condición para la existencia de dos fases simultáneamente, ya que si una de las curvas queda enteramente por debajo de otra, la inferior será siempre la más estable en todo el rango de composición. Además es importante observar que las curvas $G = f(\text{comp.})$ son funciones de la temperatura: cada una de esas curvas tendrá un movimiento diferente en función de la temperatura, y un punto de intersección puede ocurrir en algún rango de temperatura, pero desaparecer según variamos la temperatura.

Supongamos ahora que tenemos una aleación conteniendo dos fases α y β , en la que la composición de alfa es N_{A1}^α y de beta N_{A1}^β . Los puntos a y b sobre las curvas de la figura 4-42 dan la entalpía libre de las dos fases. Encontramos las entalpías libres molares parciales de las dos fases trazando tangentes a los puntos a y b. Su intersección con las ordenadas del diagrama determinan los valores de \bar{G}_A^α , \bar{G}_A^β , \bar{G}_B^α y \bar{G}_B^β . Como se puede ver en la figura, las composiciones elegidas en forma arbitraria de las dos fases nos dan entalpías libres molares parciales de cada componente diferente en las dos fases, o sea:

$$\bar{G}_A^\alpha \neq \bar{G}_A^\beta \quad \text{y} \quad \bar{G}_B^\alpha \neq \bar{G}_B^\beta$$

Esto significa entonces que las fases α y β con las composiciones N_{A1}^α y N_{A2}^β no pueden coexistir en condición de equilibrio. La única manera de que dos fases puedan coexistir (o sea: tener $\bar{G}_A^\alpha = \bar{G}_A^\beta$ y $\bar{G}_B^\alpha = \bar{G}_B^\beta$) es que ambas fases tengan la misma tangente. En otras palabras, como se muestra en la figura 4-9, la composición de las dos fases se obtiene por la intersección de una tangente común a las dos curvas G_α y G_β . Como a las curvas de la figura 4-43 solamente se puede trazar una tangente común, las composiciones de las fases α y β deben ser N_{A2}^α y N_{A2}^β .

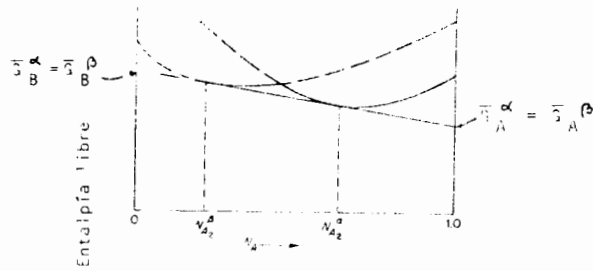


Fig. 4.43 Dos fases en equilibrio

4.5.3 Deducción termodinámica de los diagramas de fase.

Las propiedades básicas de los diagramas de equilibrio pueden explicarse fácilmente a partir de los principios termodinámicos discutidos antes. Como ya mencionado, el diagrama de equilibrio representa en una gráfica los límites de composición de las fases estables determinadas por las posiciones relativas de las curvas de entalpía libre de las fases a varias temperaturas.

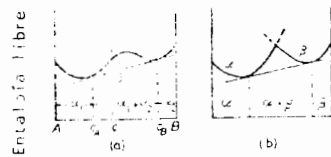


Fig. 4.44

Una curva de energía libre en forma de "U" simple da una solución homogénea. Si existe un alcance de curvatura negativa, la fase estable será una mezcla de fases y no una solución sólida homogénea, como se ve en la figura 4.44.a. Una aleación de composición c tiene una energía libre G_c menor si existe como mezcla de una fase rica en A (α_1) de composición c_A y una fase rica en B (α_2) de composición c_B en las proporciones dadas por la ley de la palanca, o sea

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{c_B - c}{c - c_A}$$

Aleaciones con una composición $c < c_A$ o $c > c_B$ existen en forma de soluciones sólidas homogéneas y se llama fase α_1 y α_2 respectivamente. Una solubilidad parcial en estado sólido puede ocurrir también cuando las estructuras de los cristales de las componentes metálicas son diferentes. Entonces, la curva de energía libre toma la forma mostrada en la figura 4.44.b, las fases llamadas α y β .

Para ilustrar la deducción del diagrama de equilibrio, examinemos las posiciones relativas de las curvas de energía libre a diferentes temperaturas para el sistema binario sencillo de solubilidad total en ambos estados sólido y líquido, por ejemplo el sistema Cu-Ni.

En el sistema Cu-Ni sólo pueden ocurrir 2 fases: una solución líquida homogénea a alta temperatura y una solución sólida homogénea a baja temperatura.

La fig. 4.45.a muestra las curvas de entalpía libre de las 2 fases para una temperatura T_1 arriba del punto de fusión de la componente con mayor punto de fusión, en este caso el metal A.

Para cualquier composición, la fase líquida tiene una entalpía libre más baja que la fase sólida y, por eso, a la temperatura T_1 todas las aleaciones del sistema son líquidas. Cuando baja la temperatura, el valor absoluto de la energía libre de ambas fases aumenta, pero, como la energía de la fase sólida varía menos rápidamente (ya que tiene un calor específico inferior) el valor de la energía libre del líquido se acerca al valor del sólido. Entonces, a una temperatura T_2 (figura 4.45.b) el líquido está en equilibrio con el sólido de composición A, lo que representa el punto de fusión de la componente A pura.

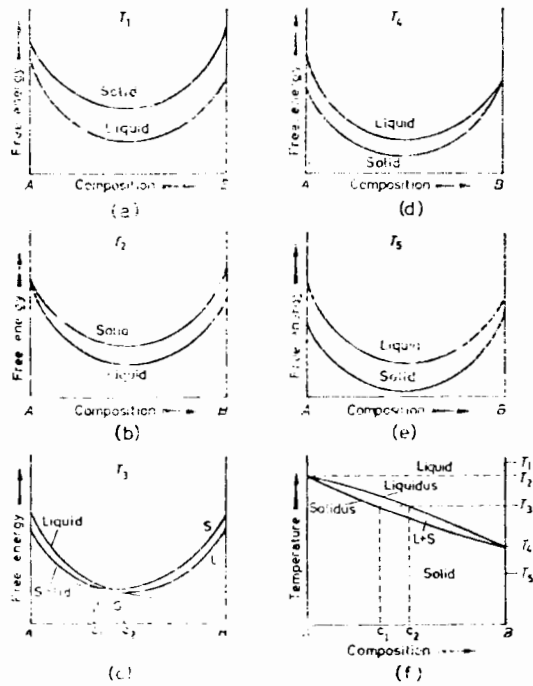


Fig. 4.45 (a-e) Curvas de Entalpía libre-composición a temperaturas T_1, T_2, T_3, \dots para las fases sólida y líquida del diagrama Cu-Ni (f)

Free energy = G = entalpía libre.

A temperaturas aún más bajas, cada vez más aleación se vuelve estable en la fase sólida y, como, se muestra en la figura 4.45.c., la fase sólida es más estable que la fase líquida, a condición que la composición de la aleación no sobrepase c_1 . Entre c_1 y c_2 la mezcla (L + S) de las fases líquidas y sólidas es más estable que el líquido o el sólido solo. Es

to es porque la energía libre de tal mezcla de fase, dada por el punto apropiado de la tangente común trazada a las dos curvas para la fase sólida y la fase líquida, es más baja que para la fase sólida α o la fase líquida. La temperatura T_4 (figura 4.45.d) representa la temperatura más baja a la cual el líquido está en equilibrio con alguna fase sólida, o sea el punto de fusión de B.

A todas las temperaturas más bajas la curva de la energía libre de la fase sólida está más baja que la de la fase líquida, lo que significa que la aleación existe como solución sólida a través de todo el alcance de composición.

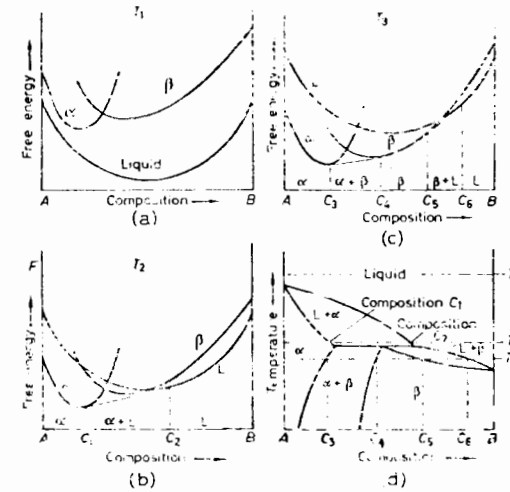


Fig. 4.46 (a-c) Curvas de entalpía libre-composición para las fases sólido y líquido de un diagrama peritético (d).

En sistemas más complejos, la posición relativa de las curvas de energía libre de varias fases (líquidas, sólidas, α , β y γ) debe ser considerada.

La figura 4.46 muestra las posiciones relativas de las curvas de energía libre para sistemas de aleaciones peritéticas simples. Es claro en la figura 4.46.b que a T_2 las aleaciones de composición entre c_1 y c_2 existirán como mezcla de fases (α + líquido), porque esta mezcla tiene una energía libre más baja que cualquiera de las demás fases. Una situación semejante ocurre a T_3 (figura 4.46.c), entre las composiciones de c_3 a c_4 y de c_5 a c_6 .

Los ejemplos anteriores nos mostraron cómo se obtienen los límites de existencia de alguna fase para alguna temperatura determinada. Repitiendo esto para varias temperaturas y graficando los resultados en un diagrama T - composición, podemos obtener cualquier diagrama de fases.

CAPITULO 5

RECOCIDO

INTRODUCCION

Como resultado del trabajo en frío, aumenta la dureza, la resistencia a la tensión y la resistencia eléctrica, en tanto que disminuye la ductilidad. Hay también un gran aumento en el número de dislocaciones, y ciertos planos en la estructura cristalina se distorsionan severamente. Se destaca que mientras la mayor parte de la energía utilizada para trabajar en frío el metal, se disipa en calor, una cantidad finita se almacena en la estructura cristalina como energía interna -- asociada con los defectos de la red creados por la deformación. La energía almacenada del trabajo en frío es aquella fracción, en general de 1 a aproximadamente 10 por ciento, de la energía introducida en el material mientras se produce un estado de -- trabajo en frío, la cual se retiene en el material. La figura 1 muestra la relación entre la energía almacenada y la cantidad de deformación en cobre de alta pureza.

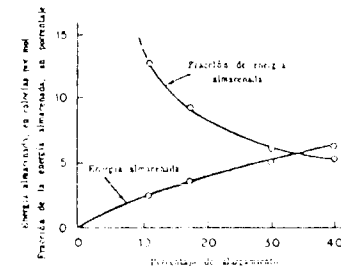


Fig. 1. Energía almacenada por trabajo en frío y fracción del trabajo total de deformación que queda como energía almacenada en cobre de alta pureza, graficada en función del % de alargamiento en tensión.

El recocido es el proceso mediante el cual la estructura distorsionada de la red trabajada en frío retorna a un cuyo estado se halle libre de tensiones por medio de la aplicación de calor. Este proceso se efectúa totalmente en el estado sólido y generalmente le sigue un enfriamiento lento en el horno desde la temperatura deseada. El proceso de recocido puede dividirse en tres etapas: recuperación, recristalización y crecimiento de grano.

RECUPERACION

En principio, éste es un proceso a baja temperatura, y los cambios producidos en las propiedades no dan lugar a un cambio apreciable en la microestructura. Parece que el principal efecto de la recuperación es el alivio de esfuerzos internos debidos al trabajo en frío. Esto se muestra en la figura 2.

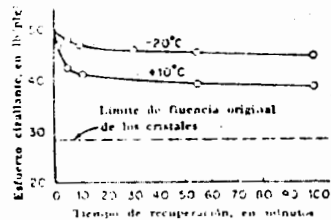


Fig. 2 . Recuperación del límite de fluencia (proporcional a la dureza) de monocristales de Zinc a dos temperaturas diferentes.

A una temperatura dada, la rapidez de decremento del endurecimiento por deformación residual es más intensa al principio y decae para periodos más largos. También la cantidad de reducción del esfuerzo residual que ocurre en un tiempo práctico aumenta con el incremento de temperatura.

Cuando se suprime la carga que ha producido la deformación plástica en un material policristalino, no desaparece toda la deformación elástica. Esto se debe a la diferente orientación de los cristales, que no permitirá que algunos de ellos retrocedan cuando se suprime la carga. Conforme la temperatura aumenta,

hay algún rápido retroceso de estos átomos desplazados elásticamente, lo cual elimina la mayor parte de la tensión interna. En algunos casos puede haber una ligera cantidad de flujo plástico, que podría causar un ligero incremento en dureza y resistencia. La conductividad eléctrica también se incrementa en forma apreciable durante la etapa de recuperación.

Como las propiedades mecánicas del metal no experimentan esencialmente cambio alguno, la principal aplicación del calentamiento en la etapa de recuperación es la de aliviar tensiones internas de las aleaciones trabajadas en frío para impedir el agrietamiento por la tensión de corrosión o para hacer mínima la distorsión producida por esfuerzos residuales. Comercialmente, este tratamiento a baja temperatura en la etapa de recuperación se conoce como recocido para aliviar tensiones.

POLIGONIZACION

El fenómeno de la recuperación esta asociado con una forma simple de deformación. La deformación por corrimiento fácil aumenta ciertamente la densidad de las dislocaciones en un metal, y la recuperación en este caso se considera primordialmente un asunto de dislocaciones por exceso aniquilador. Tal aniquilación puede ocurrir al juntarse dos segmentos de dislocación de signo opuesto (esto es, bordes negativos con bordes positivos y helicoidales de mano izquierda con helicoidales de mano derecha). No se han determinado los detalles de este proceso, pero es probable que ambos mecanismos de deslizamiento y ascenso estén implicados.

Otro proceso de recuperación recibe el nombre de poligonización. Este se encuentra asociado con cristales que han sido flexionados plásticamente.

El fenómeno de poligonización puede explicarse con dibujos tales como los de la figura 3.

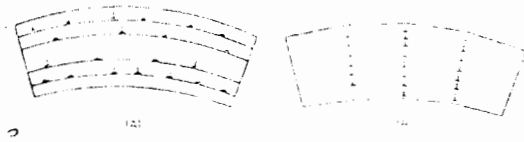


Fig. 3. Alineación de dislocaciones de arista durante la poligonización. (A) Las dislocaciones en exceso que permanecen sobre planos de deslizamiento activos después de que se flexiona el cristal. (B) Se muestra la reubicación de las dislocaciones después de la poligonización.

La figura de la izquierda representa una porción de un cristal flexionado plásticamente. Para simplicidad, el plano de deslizamiento activo se ha supuesto paralelo a la superficie superior e inferior del cristal. Un cristal deformado plásticamente, como se muestra en la figura, debe contener un exceso de dislocaciones de borde positivas que quedan a lo largo de planos deslizantes activos en la manera sugerida en la figura. La configuración de la dislocación en la figura 3.A es una de energía de deformación elevada. En la figura 3.B se muestra una disposición de la misma dislocación que posee una energía de deformación más baja. En este caso, el exceso de dislocaciones de borde se encuentra en formaciones que corren en una dirección normal a los planos de deslizamiento. Las configuraciones de esta naturaleza constituyen límites de grano de ángulo pequeño. Cuando las dislocaciones de borde del mismo signo se acumulan sobre el mismo plano de deslizamiento, sus campos de deformación son aditivos, como se indica en la figura 4 en donde la naturaleza local del campo de deformación de cada dislocación es sugerido por la letra apropiada, C para compresión y T para tensión.

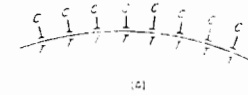


Fig. 4A. Explicación sencilla mostrando por qué una formación vertical de dislocaciones de arista corresponde a un estado mas bajo de energía de deformación, que una formación de las mismas dislocaciones, todas sobre un plano de deslizamiento simple. Vee la fig. 4B.
(T) Tensión (C) Compresión.

Obviamente, las regiones justamente por encima y por debajo de los planos de deslizamiento en la figura 3.A - son áreas de intenso esfuerzo de tensión y de compresión respectivamente. Sin embargo, si se disponen las dislocaciones en una secuencia vertical (perpendicular al plano de deslizamiento), - como se muestra en la figura 3.B, los campos de deformación de las dislocaciones adyacentes se cancelan parcialmente unos a otros, pues la deformación traslapa el campo de deformación en compresión de la dislocación más baja siguiente. Esta disposición se muestra esquemáticamente en la figura 4.B

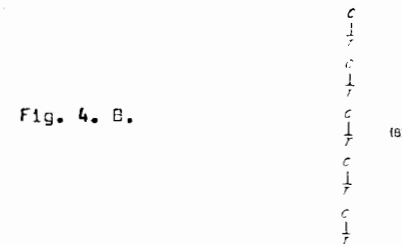


Fig. 4. B.

Además de bajar la energía de deformación al reagrupamiento de las dislocaciones de borde en límites de ángulo pequeño tiene un segundo efecto importante. Este es la remoción de la curvatura reticular general. Como resultado de la poligonización, los segmentos cristalinos que quedan entre un par de límites de ángulo pequeño se acercan al estado de cristales de energía libre con planos sin curvar. Sin embargo, cada cristalino posee una orientación ligeramente diferente de la de sus vecinos - debido a los límites de ángulo pequeño que separan a unos de otros.

Es costumbre llamar sublímites a los límites de ángulo bajo, tales como los que se producen en la poligonización, y subgranos a los cristales separados por los mismos. El tamaño, forma y disposición de los subgranos constituye la subestructura del metal. Es importante la diferencia entre los conceptos de granos y subgranos: los subgranos quedan en el interior de los granos. Debido a que la diferencia de orientación entre los subgranos es usualmente muy pequeña (menos de 1°), su presencia en un cristal no evita que consideremos al cristal como una entidad. Sin embargo, la presencia de subgranos afecta la resistencia y otras propiedades físicas de los metales.

Cuando todas las dislocaciones se han disociado de los planos de deslizamiento y se han alineado en límites de ángulo bajo, el proceso de poligonización no está completo. El paso siguiente es una coalescencia de los límites de ángulo pequeño en donde dos o más sublímites se combinan para formar un límite debe, por supuesto, crecer en este proceso.

En los metales policristalinos deformados por métodos complejos puede ocurrir todavía la poligonización. El proceso se complica por el hecho de que el deslizamiento ocurre sobre cierto número de planos de deslizamiento intersectantes, y las curvaturas reticulares son complejas y varían de posición en el cristal.

En metales policristalinos deformados, la recuperación a temperatura elevada se considera que es esencialmente un asunto de poligonización. A temperaturas más bajas son de mayor importancia otros procesos. A estas temperaturas, las teorías corrientes describen al proceso de recuperación primordialmente como un asunto de reducir el número de defectos de punto a su valor de equilibrio. El defecto de punto más importante es un lugar vacante, el cual puede tener una movilidad limitada aun a temperaturas relativamente bajas.

RECRISTALIZACION

Conforme se alcanza la temperatura superior del intervalo de recuperación, aparecen nuevos cristales en la microestructura, los cuales tienen la misma composición y estructura reticular que los granos originales no deformados y no están alargados, sino que son aproximadamente uniformes en sus dimensiones (ejes iguales). Los nuevos cristales suelen aparecer en las porciones del grano más drásticamente deformadas, por lo general en los límites de grano y los planos de deslizamiento. El agrupamiento de átomos del que se forman los nuevos granos se llama núcleo. La recrystalización tiene lugar mediante una combinación de nucleación de granos libres de deformación y el crecimiento de estos núcleos para abarcar todo el material trabajado en frío.

La figura 5 muestra una curva típica de recrystalización, o sea, una gráfica del porcentaje del material recrystalizado contra el tiempo de recocido a temperatura constante para determinada composición e intensidad de trabajo en frío.

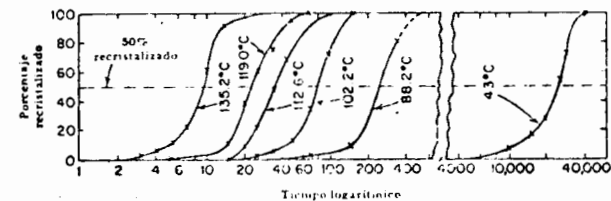


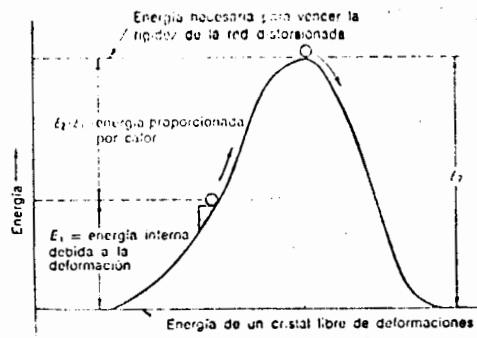
Fig. 5.- Curvas de transformación isoterma (recrystalización) para cobre puro laminado en frío en un 98%

Esta curva es típica de cualquier proceso que ocurra por nucleación y crecimiento. Inicialmente, hay un periodo de incubación durante el cual se desarrolla suficiente energía para iniciar el proceso. En este caso, tal periodo es con el fin de permitir que los núcleos libres de deformación alcancen un tamaño microscópico visible. Es importante notar que el crecimiento del embrión recrystalizado es irreversible. Durante el estudio de la cristalización, se observó que la solidificación del líquido se inicia cuando un grupo de átomos alcanza un tamaño crítico para formar un agrupamiento estable. Los embriones, es decir, agrupa-

mientos menores que el tamaño crítico, se redisolverían o desaparecerían; sin embargo, como no hay una forma simple para reconstruir la estructura distorsionada, poblada de dislocaciones, el embrión de recristalización no puede redisolverse. Por tanto, estos embriones simplemente esperan ganar energía adicional para poder atraer más átomos a su estructura reticular. Eventualmente se excede el tamaño crítico y se inicia una recristalización apreciable. El periodo de incubación corresponde al crecimiento irreversible de los embriones.

La forma en que tiene lugar exactamente la recristalización no ha sido entendida aún con claridad; sin embargo, se puede tener alguna idea del proceso, si se examina en términos de la energía de la red. Al estudiar la deformación plástica, se recalcó que los planos de deslizamiento y límites de grano eran puntos localizados de alta energía interna como resultado del apilamiento en esos puntos de las dislocaciones. Debido a la naturaleza del endurecimiento por deformación, para las dislocaciones o para los átomos no es posible retroceder con el fin de formar una red libre de tensión a partir de la red distorsionada. En la figura 6 se ofrece una analogía simplificada.

Fig. 6



Considérese que algunos átomos, en los límites de grano o planos de deslizamientos, han sido impulsados hacia arriba en una colina de energía hasta un valor de E_1 mayor a la energía interna de los átomos de la red distorsionada es igual a E_2 . Los átomos no pueden alcanzar la energía del cristal libre de tensión por la misma trayectoria con que subieron a la colina; en

vez de ello deben llegar a la cima, de la cual pueden bajar rodando fácilmente. Esta diferencia en energía, $E_2 - E_1$, se proporciona con calor. Cuando se alcanza la temperatura a la que estas áreas localizadas adquieren un contenido de energía igual a E_2 , ceden parte de su energía como calor de recristalización y forman núcleos de nuevos granos, libres de tensión. Parte de este calor de recristalización lo absorben los átomos vecinos, de modo que adquieren suficiente energía para vencer la rigidez de la red distorsionada y ser atraídos en la estructura reticular de los granos libres de tensión, iniciando el crecimiento de grano. El número y contenido de energía de estos puntos de alta energía depende en mucho, de la intensidad de la deformación previa, cuyo número será mayor mientras más aumente la deformación.

TEMPERATURA DE RECRISTALIZACION

El término temperatura de recristalización se refiere no a una temperatura definida debajo de la cual el proceso de recristalización no ocurrirá, sino a la temperatura aproximada a la que un material altamente trabajado en frío se recristaliza por completo en una hora. En la tabla 1 se enlista la temperatura de recristalización de varios metales y aleaciones.

TABLA 1. Temperaturas aproximadas de recristalización para varios metales y aleaciones.

MATERIAL	TEMPERATURA DE RECRISTALIZACION °C
Cobre (99.999%)	121
Cobre, 5% de zinc	315
Cobre, 5% de aluminio	288
Cobre, 2% de berilio	371
Aluminio (99.999%)	79
Aluminio (99.0% +)	288
Aleaciones al aluminio	315
Níquel (99.99%)	371
Metal Monel	593
Hierro (electrolítico)	398
Acero al bajo carbono	538
Magnesio (99.99%)	65
Aleaciones al magnesio	232
Zinc	10
Estaño	- 44
Plomo	- 4

Nótese que los metales muy puros parecen tener bajas temperaturas de recristalización en comparación con los metales - y aleaciones impuras. El zinc, el estaño y el plomo tienen temperaturas de recristalización inferiores a la ambiente. Esto significa que estos metales no pueden trabajarse en frío a temperatura ambiente, ya que se recristalizan espontáneamente, reconstruyendo una estructura reticular libre de tensión.

A mayor cantidad de deformación previa, menor la temperatura necesaria para iniciar el proceso de la recristalización (figura 7.) ya que habrá mayor distorsión y más energía interna disponible.

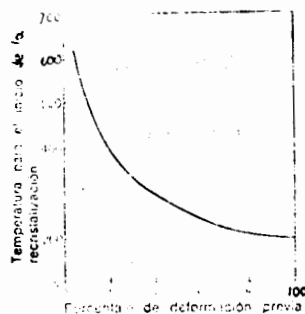


Fig. 7 Efecto de la deformación sobre la temperatura para el inicio de la recristalización del cobre.

Al aumentar el tiempo de recocido disminuye la temperatura de recristalización. El proceso de recristalización es sensible a cambios en temperatura, más que a variaciones de tiempo a temperatura constante. La figura 8 muestra la influencia del tiempo y la temperatura sobre la resistencia a la tensión de cobre muy trabajado en frío. La recristalización se indica por la aguda caída en la resistencia a la tensión. Si se calienta la pieza durante 12 hr. a 300°F; 6 hr. a 320°F; 2 hr. a 340°F; 1 hr. a 370°F; ó 1/2 hr. a 390°F, se puede obtener una resistencia a la tensión de 40000 lbs/plg².

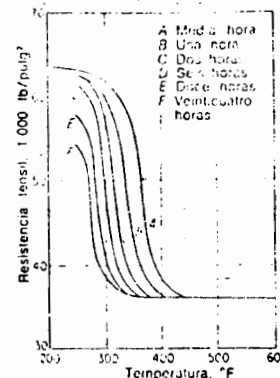


Fig. 8. Efecto del tiempo y la temperatura sobre el recocido.

Para igual intensidad de trabajo en frío, se introduce más endurecimiento por deformación en los metales que tienen inicialmente granos finos que los metales que tienen inicialmente granos gruesos. Por ende, cuanto más fino sea el tamaño de grano inicial menor será la temperatura de recristalización. Mediante el mismo razonamiento, cuanto menores sean las temperaturas de trabajo en frío, mayor será la cantidad de deformación introducida, disminuyendo efectivamente la temperatura de recristalización para un cierto tiempo de recocido.

Para que la recristalización sea posible, se necesita cierta cantidad mínima de trabajo en frío (generalmente el 2 al 8%). En la figura 9, se observa que es necesaria una deformación de aproximadamente 7% antes de que suceda cualquier cambio en el tamaño de grano. Esto se conoce como deformación crítica. En aquellos grados de deformación menores que ésta, el número de núcleos de recristalización no pasa de ser muy pequeño.

Los factores que determinan el tamaño final de los granos recristalizados son:

Grado de deformación previa. Este es el factor más importante. Si se aumenta la cantidad de deformación previa, se favorecerá la nucleación y disminuirá el tamaño final del grano (ver figura 9.)

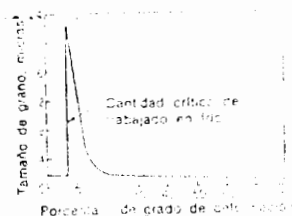


Fig. 9. Efecto del trabajo en frío sobre el tamaño de grano desarrollado en un acero de bajo carbono después de recocido.

Es interesante notar que, a la deformación crítica, los granos crecerán a un tamaño muy grande durante el recocido. La formación de granos grandes durante la recristalización - en materiales con mínima deformación se debe a los muy pocos núcleos de recristalización que se forman durante el tiempo disponible para el proceso de recristalización. Si la deformación se controla cuidadosamente a la intensidad crítica, dará como resultado, al continuar el proceso de recocido, granos muy grandes o monocristales. Esta es la base del método de deformación-recocido para producir monocristales. A mayores grados de deformación, estará presente un mayor número de puntos altamente reforzados - o de alta energía, dando lugar a una recristalización desde un mayor número de núcleos y, por último, a un mayor número de granos, obteniendo continuamente un tamaño de grano menor.

CRECIMIENTO DE GRANO

Los granos grandes tienen menor energía libre que los pequeños. Esto se asocia con la menor cantidad de área de frontera de grano; por tanto, en condiciones ideales, el menor estado de energía para un metal sería aquel que tendría si estuviera formado por un solo cristal. Esta es la fuerza que impulsa el crecimiento de grano. Oponiéndose a esta fuerza se encuentra la rigidez de la red disminuye y la rapidez de crecimiento de grano es mayor. A cualquier temperatura dada hay un tamaño de grano máximo, punto donde estos dos efectos están en equilibrio (figura 8)

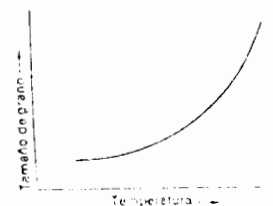


Fig. 10. Efecto de la temperatura sobre el tamaño de grano de recristalización.

En consecuencia, teóricamente es posible que crezcan muy grandes, manteniendo una muestra durante largo tiempo en la región de crecimiento de grano.

TAMAÑO DE GRANO

Como el recocido comprende la nucleación y el crecimiento de grano, los factores que favorecen la nucleación rápida y el lento crecimiento darán como resultado material de grano fino, y aquellos que favorecen la nucleación lenta y el crecimiento rápido darán como resultado material de grano grueso.

Tiempo a la temperatura de recocido. Aumentar el tiempo a cualquier temperatura superior a la de recristalización favorece el crecimiento de grano e incrementa el tamaño final del grano.

Temperatura de recocido. Cuanto menor sea la temperatura por encima de la temperatura de recristalización, más fino será el tamaño final de grano (ver figura 8).

Tiempo de calentamiento. Cuanto menor sea el tiempo de calentamiento a la temperatura de recocido, más fino será el tamaño final de grano. El calentamiento lento formará muy pocos núcleos, favoreciendo el crecimiento de grano y dando lugar a grano grueso.

Impurezas insolubles. Cuanto mayor sea la cantidad y más fina la distribución de impurezas insolubles, más fino será el tamaño final de grano. No sólo aumentan la nucleación, sino que también actúan como barreras al crecimiento de los granos. En la tabla 1 se mostró que al añadir elementos de aleación (como el zinc en el cobre) o impurezas insolubles se elevaba la temperatura de recristalización. Las impurezas insolubles, como Cu_2O en cobre, no afectan notablemente la temperatura de recristalización, pero disminuyen el tamaño de grano recristalizado. Este último efecto se utiliza comercialmente para obtener estructura de grano fino en metales recocidos.

La cantidad de endurecimiento mediante deformación, producida por una cantidad de alargamiento dada, aumenta conforme el tamaño de grano disminuye. Si tanto al material de grano grueso como al de grano fino se les da la misma cantidad de endurecimiento por deformación, sus comportamientos en el tratamiento de recocido serán muy similares.

La rapidez de enfriamiento desde la temperatura de recocido tiene un efecto despreciable sobre el tamaño final de grano. Este factor será de interés sólo si el material se ha calentado hasta un punto muy adentro en el intervalo de crecimiento de grano y enfriado lentamente. Al ser enfriado con lentitud, el material puede tener la suficiente energía para continuar el crecimiento de grano y causar algún engrosamiento de los granos.

EFFECTO SOBRE LAS PROPIEDADES

Como el recocido total devuelve al material a una estructura reticular libre de tensiones internas, es esencialmente un proceso de reblandecimiento. Los cambios en propiedades producidos por la deformación plástica se eliminan y el material

vuelve casi a adquirir sus propiedades originales. Por ende, durante el recocido, la dureza y la resistencia disminuyen, mientras que la ductilidad aumenta. El cambio en propiedades se muestra esquemáticamente en la figura 11 y para latón un 70-30 en la tabla 2.

TABLA 2. Recocido de un latón 70-30 después de una reducción en frío del 50% con tiempo constante en 30 min.

TEMPERATURA DE RECOCIDO °C	DUREZA ROCKWELL X	RESISTENCIA A LA TENSION Kg/mm ²	ELONGACION, % EN 2 PULG.
Ninguno (trabajo en frío)	97	56.24	8
149	98	56.96	8
200	100	57.64	8
250	101	57.64	8
300	98	53.43	12
350	89	42.10	28
450	58	32.34	51
600	34	30.93	66
700	14	29.63	70

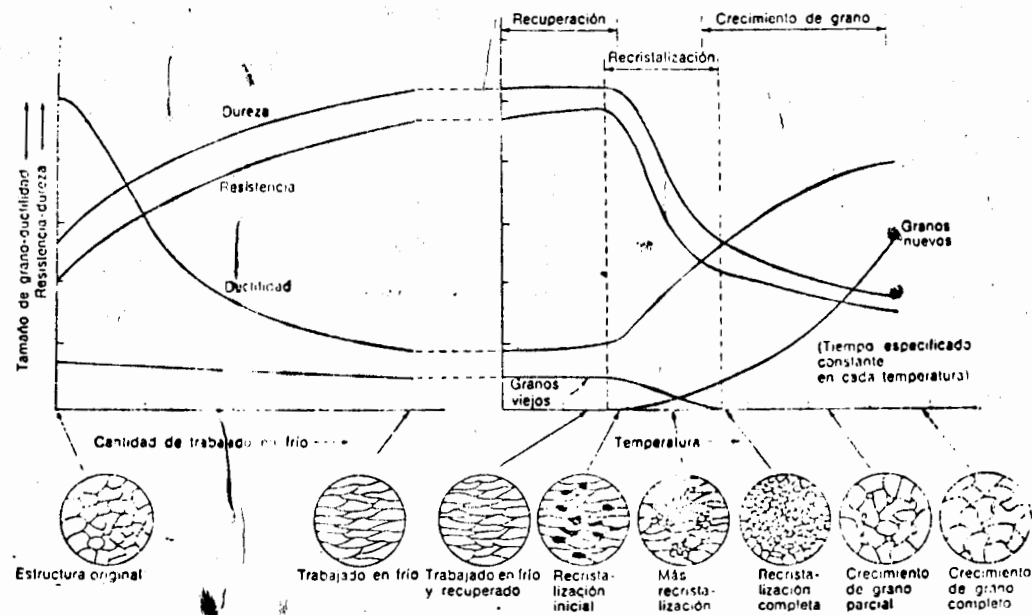


Fig. 11. Esquema del ciclo de recocido - trabajo en frío que muestra los efectos sobre las propiedades mecánicas y la microestructura.