

## SOLIDIFICACIÓN METÁLICA

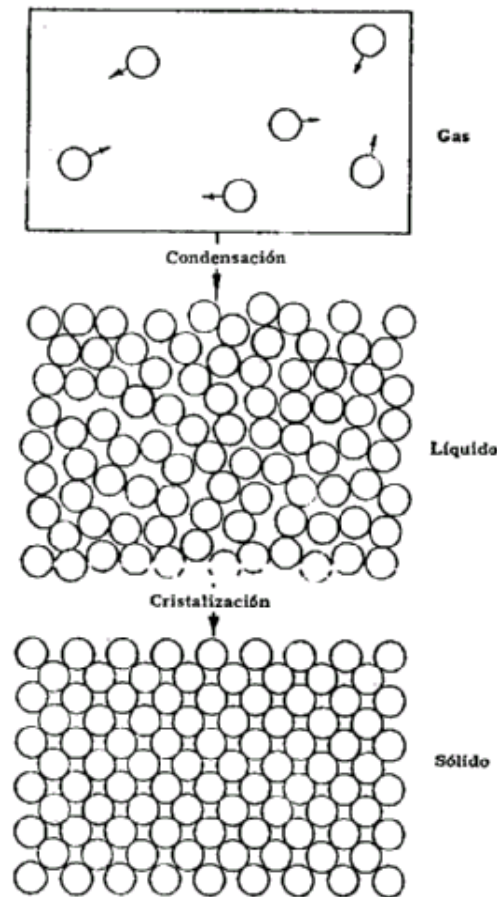
### 1 INTRODUCCIÓN

Las sustancias pueden clasificarse como **amorphas o cristalinas**. En el estado amorfo, los átomos se encuentran mezclados de una manera completamente desordenada, y sus posiciones no guardan una relación específica con la de sus vecinos. La estructura cristalina, por su parte, consiste en átomos dispuestos según un orden geométrico regular. La disposición varía, según veremos, de una a otra sustancia.

Todos los sólidos verdaderos son de naturaleza cristalina. Este hecho explica hasta cierto punto su **rigidez**, ya que el ordenamiento de los átomos, siguiendo un patrón geométrico, hace más difícil la distorsión de la estructura de un sólido. Si un sólido se somete a esfuerzos inferiores a su límite elástico, cualquier distorsión producida es temporal y, cuando se retira el esfuerzo, el sólido retorna a su forma original. Así pues, la remoción del esfuerzo conduce a la remoción de la deformación, y decimos que la sustancia es **elástica**.

La estructura amorfa es típica de todos los líquidos, ya que los átomos se pueden mover fácilmente con respecto a los demás átomos, puesto que no se sujetan a un patrón determinado. **Una estructura amorfa por lo tanto, no posee elasticidad sino sólo plasticidad.**

En estado gaseoso, los átomos se encuentran totalmente desordenados y con gran energía cinética, las fuerzas de cohesión son casi nulas por lo que el gas tiende a ocupar el volumen del recipiente que lo contiene. La disposición atómica de los tres estados de la materia la podemos representar según el esquema lateral:

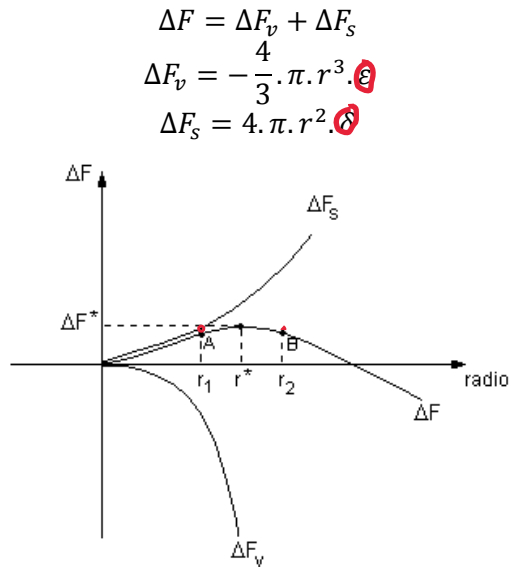


### 2 MECÁNICA DE LA SOLIDIFICACIÓN

Se llama **solidificación** a la formación de una fase sólida en el seno de un líquido. Para formar una porción de fase nueva necesitamos disponer de una cantidad de energía libre. En efecto, para crear esta porción de cristal en el seno del metal líquido debemos crear un volumen nuevo y una superficie de interfase.

El volumen de sólido formado se acompaña de un desprendimiento de energía libre  $\Delta F_v$ , puesto que, según las condiciones físicas ya existentes el material sólido se encuentra en un estado de equilibrio más estable que el líquido. **Por lo tanto, la formación de la partícula sólida va acompañada por un desprendimiento de energía libre que es proporcional al volumen de sólido formado:  $\Delta F_v$ .** Por el contrario, la superficie de interfase que debe formarse es un sitio de mayor energía y, por lo tanto, debemos entregar al sistema una cantidad de energía que es proporcional a la superficie formada:  $\Delta F_s$ .

De este modo, durante la formación de una partícula de cristal dentro del líquido, el sistema desprende una cantidad de energía proporcional al cubo del radio (volumen) y absorbe otra, proporcional al cuadrado del radio (superficie). Con partículas de tamaño pequeño (superficie grande respecto del volumen) prevalecerá el valor de la energía superficial, o sea que el sistema absorbe energía. Pero en partículas cada vez mayores, el valor de  $\Delta F_v$  va influyendo cada vez más, puesto que éste aumenta proporcionalmente al cubo del radio, mientras  $\Delta F_s$  varía con el cuadrado del mismo. Si sumamos ambas funciones, tendremos una curva resultante  $\Delta F_{total}$ , que pasa por un valor máximo y luego disminuye. Esto significa que para que una partícula se transforme en núcleo y siga creciendo, debe poseer un radio mayor que el radio crítico  $r^*$  y una energía crítica mayor que  $\Delta F^*$ . La fórmula siguiente y la figura ilustran el proceso de nucleación:



Donde:

$\Delta F_{(sup)}$ : energía necesaria para crear la interfase.

$\Delta F_{(vol)}$ : energía liberada por el volumen de fase condensado.

$\delta$ : coeficiente. Energía necesaria para crear una unidad de superficie de interfase.

$\epsilon$ : coeficiente. Energía liberada por la formación de una unidad de volumen de fase condensada.

En efecto, sabemos que un sistema físico progresa en sentido tal que le permita disminuir su energía interna. Una partícula de radio  $r_1$ , con una energía libre correspondiente al punto A disminuye su energía libre cuando avanza hacia el punto O, o sea disminuye su radio. Esta partícula tiene probabilidades de desaparecer.

En cambio, una partícula de radio  $r_2$ , con una energía libre correspondiente al punto B, disminuye su energía libre hacia la derecha, o sea aumentando su radio. Esta partícula está destinada a crecer. Se dice que el germen se ha convertido en núcleo ( $r > r^*$ ) y crece.

La forma de calcular el radio crítico es teniendo en cuenta que la energía libre del sólido y del líquido son iguales a la temperatura de solidificación. Matemáticamente:

$$F_{sol} = F_{liq}$$

$$H_{sol} - T_E \cdot S_{sol} = H_{liq} - T_E \cdot S_{liq}$$

$$(S_{liq} - S_{sol}) \cdot T_E = H_{liq} - H_{sol}$$

$$\Delta S \cdot T_E = L$$

$$\Delta S = \frac{L}{T_E}$$

Donde:

H: entalpía

S: entropía

L: calor latente de fusión

Ahora bien, la energía liberada por unidad de volumen debido a la solidificación puede expresarse en función de  $\Delta F$

la diferencia entre la energía libre del líquido y el sólido:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \Delta F_{liq} - \Delta F_{sol} \\ \varepsilon &= (H_{liq} - T \cdot S_{liq}) - (H_{sol} - T \cdot S_{sol}) \\ \varepsilon &= (H_{liq} - H_{sol}) - (T \cdot S_{liq} - T \cdot S_{sol}) \\ \varepsilon &= L - T \cdot \Delta S \\ \varepsilon &= L - T \cdot \frac{L}{T_E} \\ \varepsilon &= L \cdot \left( \frac{T_E - T}{T_E} \right) \\ \varepsilon &= \frac{L \cdot \Delta T}{T_E}\end{aligned}$$

Si reemplazamos esto en la fórmula de energía libre total, obtenemos:

$$\Delta F = -\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \frac{L \cdot \Delta T}{T_E} + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \delta$$

Derivando, igualando a cero y despejando el radio obtenemos el radio crítico:

$$\begin{aligned}\frac{dF}{dr} &= -4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \frac{L \cdot \Delta T}{T_E} + 8 \cdot \pi \cdot r \cdot \delta \\ 0 &= -4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \cdot \frac{L \cdot \Delta T}{T_E} + 8 \cdot \pi \cdot r_c \cdot \delta \\ r_c &= \frac{2 \cdot T_E \cdot \delta}{L \cdot \Delta T}\end{aligned}$$

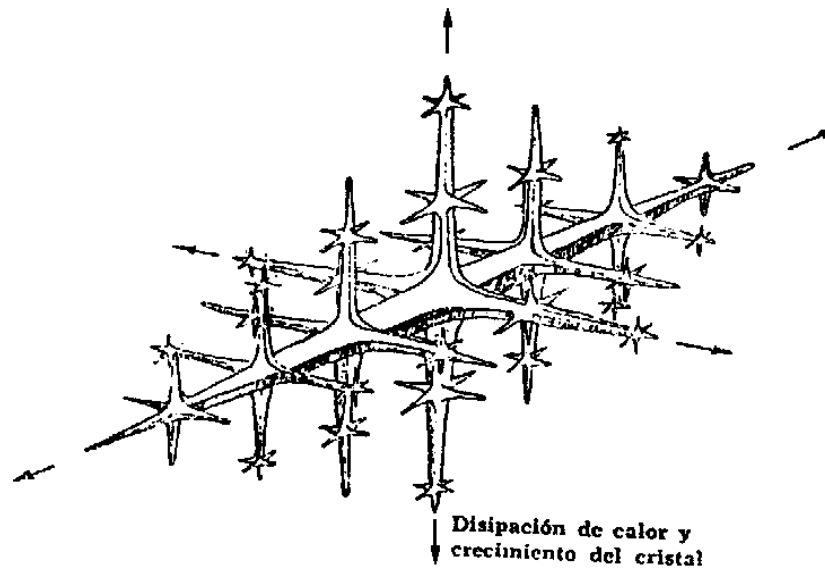
Donde:

$T_E$ : temperatura de equilibrio

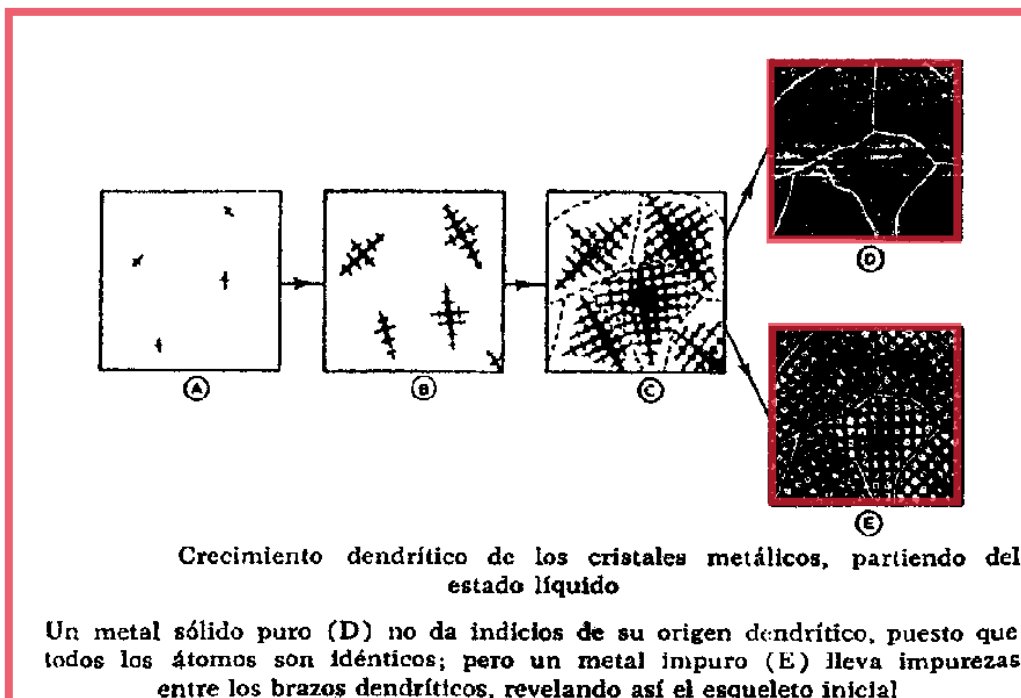
$\Delta T$ : subenfriamiento

$r_c$ : radio crítico

El núcleo será una unidad simple de estructura reticular cristalina apropiada, de la cual crece el cristal. Cada cristal comienza a formarse independientemente de un núcleo o “*centro de cristalización*”. El cristal se desarrolla por adición de átomos, siguiendo el patrón reticular y rápidamente comienza a tomar proporciones visibles en lo que se llama una “*dendrita*”. Ésta es una especie de esqueleto de cristal, algo así como el tronco del cual parten las ramas en otras direcciones. De estas ramas secundarias, comienzan a formarse ramas terciarias, en forma algo similar a las ramas de un árbol. Un cristal metálico crece en esta forma, debido a que el calor se disipa con mayor rapidez de un punto, de manera que en este punto será en el que la temperatura descienda más rápidamente, llevando a la formación de un esqueleto relativamente alargado.



Las ramas dendríticas continúan creciendo y ensanchándose al mismo tiempo, hasta que finalmente el espacio entre ellas se llena con sólido. Mientras tanto, las ramas exteriores comienzan a hacer contacto con dendritas contiguas, que se han desarrollado de forma totalmente independiente y al mismo tiempo. Todos estos cristales vecinos, estarán orientados en forma diferente, debido a su formación independiente; esto es, sus estructuras reticulares se unen formando ángulos variados. Cuando ha tenido lugar el contacto entre las ramas exteriores de cristales adyacentes, no puede haber más crecimiento hacia fuera y la solidificación se completará cuando el líquido remanente se consuma en aumentar el espesor de los brazos dendríticos existentes. Por lo tanto, la formación independiente de cada cristal, conduce a la forma irregular de los cristales. El crecimiento dendrítico de los cristales se ilustra en la figura 4. En estos diagramas, sin embargo, los ejes principales de los cristales se ilustran en el mismo plano horizontal; es decir, en el plano del papel; en la práctica, éste no es necesariamente el caso.



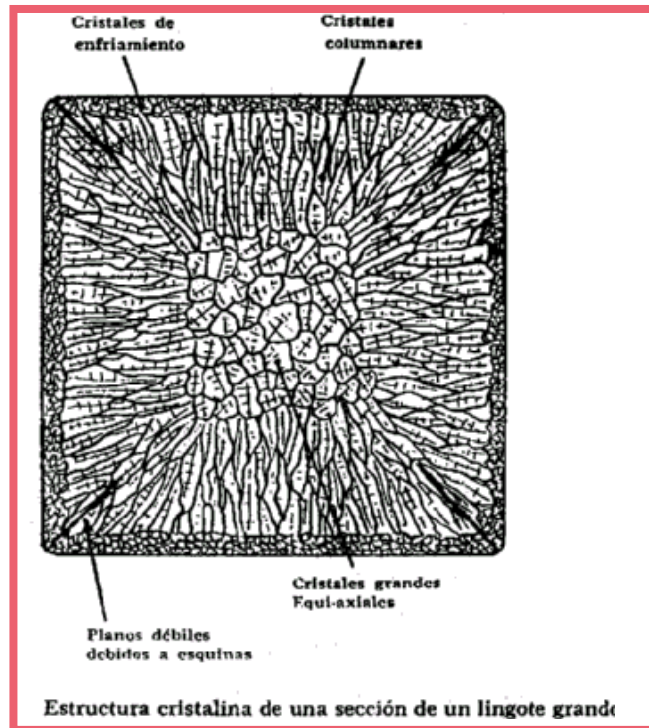
Generalmente se necesitan partículas extrañas de impurezas que proporcionan el núcleo inicial y permiten la formación de una nueva fase.

Con grandes cantidades de impurezas dispersas, se forman muchos núcleos, o sea que el material comienza a cristalizar en muchos sitios dando una estructura de *granos finos*. Con líquidos muy puros, en cambio, se forman muy pocos centros de nucleación. Esto permite un amplio crecimiento de los cristales individuales antes de tocarse mutuamente, es decir, que el material será de *grano grueso*. Por ejemplo, en la colada de acero, cuando se quiere obtener un material de grano fino, se utiliza como desoxidante el baño de aluminio. Esa sustancia tiene dificultad para subir a la escoria, quedando en el baño un sinnúmero de partículas de alúmina finamente divididas. Estas partículas actúan luego durante la solidificación como núcleos de cristalización. Por eso se dice que *“el aluminio afina el grano del acero”*.

La rapidez de enfriamiento de un metal fundido, cuando llega a su punto de solidificación afecta al número de núcleos que se forman. El enfriamiento lento estimula la formación de un número relativamente bajo de núcleos, de manera que los cristales resultantes serán grandes. El enfriamiento rápido, por otra parte, resulta en la formación de núcleos en número más crecido, lo que solamente significa que los cristales finales, al ser muy numerosos, deberán de ser de tamaño más pequeño. Empleando el lenguaje ordinario de la fundición, *“el enfriamiento rápido causa vaciados de grano fino”*.

Así pues, el tamaño de cristal de un vaciado en molde a presión, será muy pequeño en comparado con el de un vaciado en arena. Puesto que este último se enfría relativamente de forma lenta, debido a las propiedades aislantes del molde de arena, y el anterior muy rápidamente, debido al contacto del metal fundido con el borde del metal. En forma semejante, las secciones más delgadas, ya sea en uno o en otro tipo de vaciado, llevan a una mayor rapidez de enfriamiento y por consiguiente a cristales más pequeños.

En un lingote grande el tamaño de grano puede variar considerablemente de la superficie hacia el centro (figura 5). Esto se debe a la variación que existe en el gradiente de temperatura al solidificarse el lingote y transferir el calor del metal al molde. Cuando el metal entra en contacto primeramente con el molde, este último está frío, lo que tiene un efecto de enfriamiento rápido, que resulta en la formación de cristales pequeños en la superficie del lingote. Al calentarse el molde, su efecto enfriador se reduce de manera que la formación de núcleos, se retarda al proceder la solidificación. Así pues, los cristales serán mayores, hacia el centro del lingote. En una posición intermedia, la rapidez de enfriamiento es favorable a la formación de cristales columnares alargados, de manera que frecuentemente, podemos distinguir tres tipos de estructuras cristalinas en un lingote como se muestra en la fig.5.



## 2.1 Defectos En Las Estructuras Vaciadas

Pueden presentarse varios defectos en las estructuras vaciadas. Los más importantes son:

### a) Burbujas (sopladuras):

Éstas son causadas por los gases del horno, disueltos en el metal durante la fusión, o por reacciones químicas que tienen lugar en la masa fundida. El gas que se ha disuelto libremente en el metal fundido, se hace menos soluble en el metal sólido. Por lo tanto, al solidificarse el metal, expulsa el gas de la solución. Puesto que ya se han formado dendritas, las burbujas del gas expulsado, quedan atrapadas en los brazos dendríticos y no pueden subir a la superficie. La dificultad sólo puede resolverse, asegurándose de que no exista gas disuelto en el metal fundido antes del vaciado.

La porosidad se puede presentar en el acero que no ha sido completamente desoxidado, antes de haber sido sangrado. Aún cuando el carbono presente, tenderá a reducir la mayor parte de óxido contenido de acuerdo con la siguiente ecuación:



Puede existir una pequeña cantidad de FeO en equilibrio con el Fe y el C en solución. Al iniciarse la solidificación del lingote, es casi hierro puro, del cual están compuestas las dendritas iniciales. Esto causa un aumento en la concentración del carbono y del FeO; en el metal fundido restante el equilibrio químico, se altera de manera que la reacción anterior comienza de nuevo. Las burbujas de monóxido de carbono formadas, quedan atrapadas por las dendritas que se forman produciendo sopladuras.

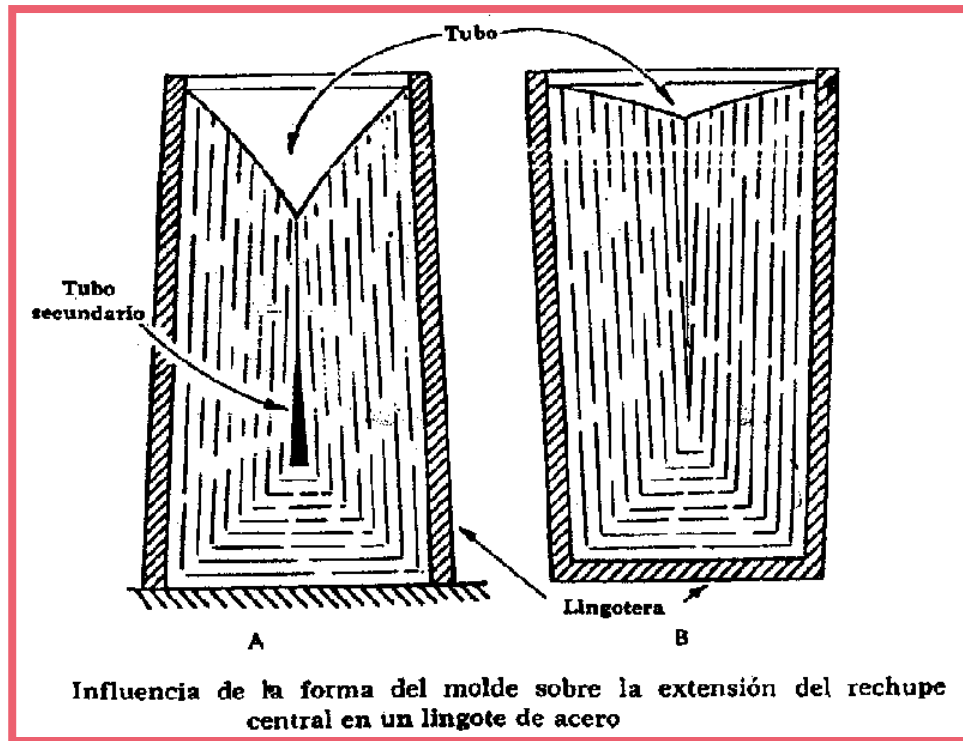
### b) Rechupe:

Cuando un metal se solidifica su volumen disminuye y, si el molde está diseñado de tal manera que queden bolsas de líquido aisladas cuando la superficie de la fundición está sólida se formarán cavidades de rechupe. Por lo tanto, el molde debe diseñarse de tal manera que siempre exista



“columna” de metal fundido, que se solidifique al final y que pueda por tanto, “alimentar” material al cuerpo principal del vaciado, al solidificarse y contraerse.

El rechupado es responsable también del efecto conocido como “**tubificación**” en lingotes fundidos. Considérese que la lingotera (Figura 6.a) se llena instantáneamente con metal fundido.

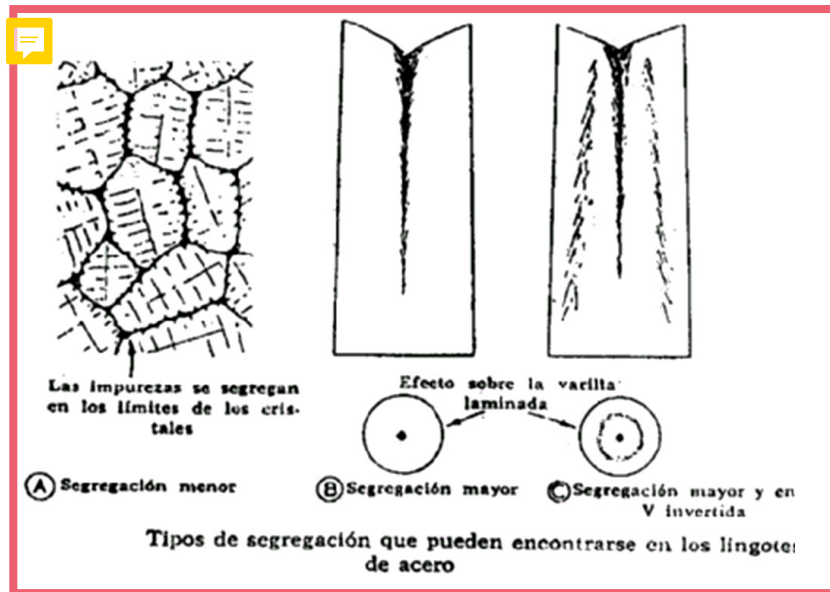


El metal adyacente a la superficie del molde se solidifica casi instantáneamente, contrayéndose en el proceso. Esto hace que el nivel del metal remanente se abata ligeramente y, al tener lugar mayor solidificación, este proceso se repite, reduciéndose cada vez más el nivel de líquido remanente. Esta secuencia continúa repitiéndose hasta que el metal está completamente sólido, permaneciendo una cavidad cónica o “tubo” en la parte superior del lingote. Cuando el lingote tiene la forma ilustrada, es probable que forme un tubo secundario, debido a la contracción de metal fundido atrapado, al solidificarse. Generalmente es necesario dar a los lingotes grandes la forma ilustrada en la figura 6.A; esto es el extremo más pequeño hacia arriba, de modo que pueda sacarse la lingotera del lingote ya solidificado. Por lo tanto hay que recurrir a varios métodos para reducir al mínimo la formación del rechupe. Uno de los más importantes es vaciar el metal en la lingotera con relativa lentitud, de manera que la solidificación se presente casi al mismo ritmo que el vaciado. En esta forma, el metal fundido se alimenta del tubo que se forma por la solidificación y contracción subsecuente del metal. Los lingotes más pequeños pueden vaciarse en moldes, cuyo ahusamiento se encuentre en la dirección opuesta a la mostrada en la fig. 6.A, es decir, el extremo más grande hacia arriba (Figura 6-B), ya que éstos pueden voltearse, para que sea posible la eyección del lingote.

### c) Segregación de impurezas

Existe una tendencia en las impurezas disueltas, a permanecer en aquella posición del metal que se solidifica al final. Las dendritas que se forman primero son casi de metal puro y esto significa que las impurezas se hacen más concentradas, progresivamente en el líquido restante. Así pues, el metal que solidifica al final, contiene en los extremos de los cristales, la mayor parte de las impurezas que estuvieron originalmente disueltas en el metal fundido original. Este efecto local, se conoce como **segregación menor** (Figura 7-A).

Conforme los cristales columnares comienzan a crecer hacia adentro, van empujando algunas de las impurezas que estuvieren disueltas en el metal fundido, del cual se están formando ellos mismos. En esta forma, existe una tendencia a que, muchas de las impurezas contenidas en la masa fundida original se concentren en el tubo central. Si se pule y ataca una sección vertical de un lingote, estas impurezas se acusan como marcas en forma de V en el área del tubo (Figura 7-B). El efecto se llama **segregación mayor**.



En el caso de lingotes muy grandes, el gradiente de temperatura puede ser poco pronunciado hacia el final del proceso de solidificación y es común que la banda de metal que se encuentra altamente cargada con impurezas, inmediatamente al frente de los cristales columnares crecientes, tiene un punto de solidificación menor que el metal fundido relativamente puro, al centro. Puesto que el gradiente de temperatura es ligero, el metal del centro puede comenzar a solidificarse en forma de cristales grandes equi-axiales, de manera que el metal fundido queda atrapado en una posición intermedia. Este metal impuro por lo tanto, se solidifica al final, causando la aparición de marcas en forma de V invertida en la sección atacada de estos lingotes. Se conoce como segregación en “ve-invertida” (Figura 7-C).

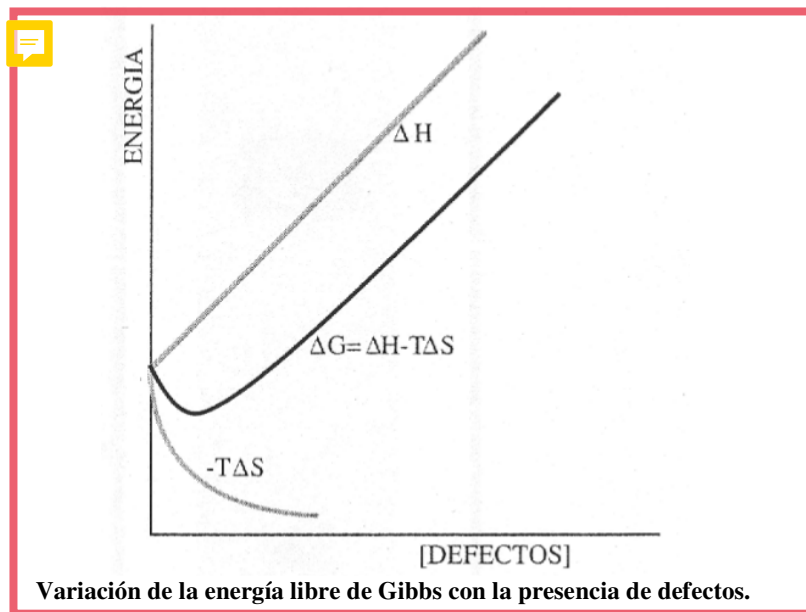
De estos tipos de segregación, la segregación menor es probablemente la de efecto más dañino, ya que causa la fragilidad general del vaciado y, dependiendo de la naturaleza de la impureza, hacen al lingote susceptible de desmoronarse durante los procesos de trabajado en caliente o en frío.



## IMPERFECCIONES CRISTALINAS

Hasta este punto hemos asumido en todo momento que los cristales eran perfectos, definiendo así un cristal como aquel para el que todos sus átomos se encuentran en sus posiciones correctas en la celda. En realidad, un cristal perfecto sólo puede, hipotéticamente, ser obtenido a la temperatura del cero absoluto. A cualquier temperatura real los cristales presentan defectos. En un cristal real siempre encontraremos un cierto número de átomos fuera de su lugar teórico, o desaparecidos.

La existencia de defectos en los cristales es debido a que, hasta cierta concentración, su presencia origina una disminución de la energía libre ( $G$ ). Es evidente que la creación de un defecto requiere una cierta cantidad de energía  $\Delta H$ , pero al mismo tiempo supone un considerable aumento de la entropía dado el gran número de posiciones que ese defecto puede ocupar y al desorden que el efecto induce en las posiciones vecinas de la red. Consecuentemente, la energía libre, dada por  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , disminuye y el cristal gana estabilidad.



Por el contrario, si el número de defectos es ya muy grande ( $> 10\%$ ) la energía requerida para crear un nuevo defecto se hace más grande que la ganancia de entropía y por tanto el cristal se desestabilizaría. La mayoría de los materiales se encuentran entre ambos extremos. Con una determinada concentración de defectos que supone una situación de equilibrio termodinámico. Evidentemente, el número de defectos presentes en un cristal aumentará con la temperatura. Asumiendo que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son independientes de la temperatura, al aumentar ésta el término  $T\Delta S$  aumentará, y por tanto el mínimo de energía libre se desplazará hacia mayores concentraciones de defectos.

En algunos cristales, el número de defectos es pequeño, pero en otros supera el 1%. En estos últimos, la cuestión que surge es si los defectos no son, en sí mismos, un constituyente fundamental de la estructura cristalina, en lugar de una imperfección de una estructura ideal. En cualquier caso es preciso tener en cuenta que muchas de las propiedades de los sólidos dependen precisamente del número de impurezas que contienen. Así, controlando el número de defectos se pueden obtener aceros más resistentes, imanes de mayor potencia, células solares de mayor capacidad, vidrios con colores o propiedades luminiscentes diferentes, etc. Es decir en muchos casos los defectos se introducen; o se provoca su incremento, artificialmente para mejorar una determinada propiedad. Además, durante el procesado de un material se puede mejorar, bien aumentando o bien disminuyendo el número de defectos, sus propiedades.

Existen diferentes posibles esquemas de clasificación de los defectos. Por ejemplo, los defectos pueden ser divididos en estequiométricos y no estequiométricos, según si la formación del defecto supone un cambio o no en la composición del cristal. También pueden ser clasificados, en base a su forma y tamaño, como defectos puntuales y extendidos. Estos últimos a su vez pueden ser clasificados en defectos en línea (o dislocaciones), defectos de plano y defectos de volumen (poros, grietas, etc.).

## DEFECTOS PUNTUALES

Los defectos puntuales afectan localmente a pequeños grupos de átomos dentro de la red. En principio, como su nombre indica consisten en presencias o ausencias de un determinado átomo o ión, pero es preciso tener en cuenta que de alguna forma el entorno inmediato también se ve afectado. Por ejemplo, una vacante catiónica presenta una carga efectiva negativa y ocasiona un desplazamiento de los aniones que le rodean.

Los defectos puntuales pueden tener su origen en una de las siguientes causas (o en combinación de ellas):

- Ausencia de átomos/iones en algunas posiciones de la red: **vacantes**
- Presencia de átomos/iones en posiciones intersticiales: **autointersticiales**
- Presencia de átomos/iones extraños al compuesto: **impurezas**

### Vacantes

La vacante es el más simple de los defectos puntuales. Se producen normalmente durante el proceso de solidificación, a altas temperaturas, o bien por efecto de una radiación de alta energía. Evidentemente, el número de vacantes depende de la energía de los átomos y por tanto de la temperatura, creciendo exponencialmente con ésta:

$$N_v = N \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$

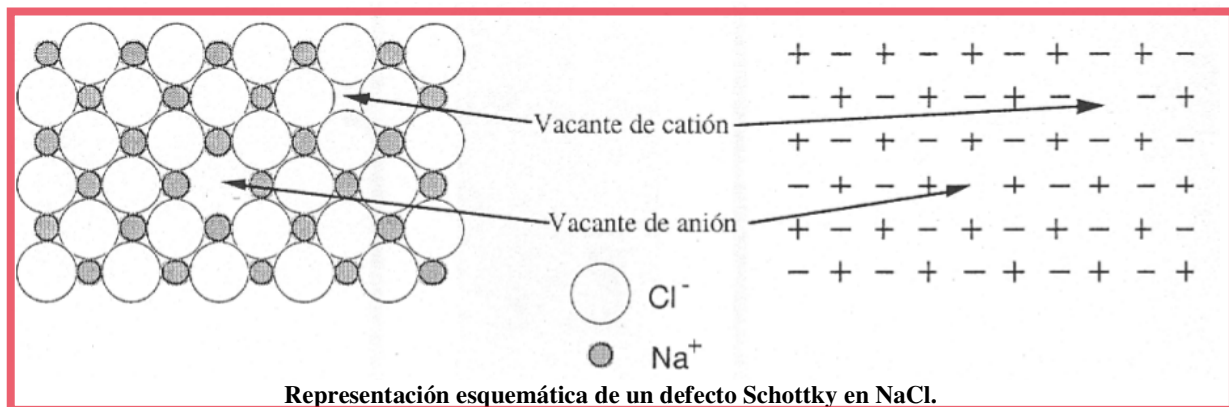
siendo N el número total de posiciones ocupadas en la red

$N_v$  el número de vacantes por  $m^3$ ,

Q la energía de activación necesaria para producir el defecto y

R la constante de los gases ( $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

Un defecto de este tipo muy frecuente en sólidos iónicos es el llamado Defecto de Schottky, que consiste en la formación de un par de sitios vacantes, una vacante de catión y una de anión. Obviamente es un defecto estequiométrico, para preservar la electroneutralidad del cristal debe haber igual número de cationes que de aniones vacantes. Es el principal defecto puntual presente en los haluros alcalinos.

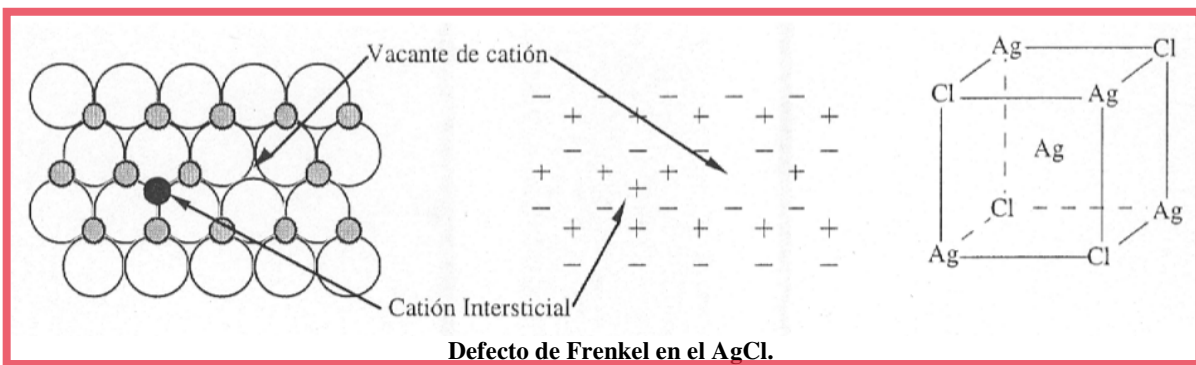


Las vacantes pueden estar distribuidas al azar por el cristal o asociadas formando pares o clusters más grandes. La razón por la que tienden a asociarse es su carga efectiva: una vacante positiva atrae a las vacantes negativas y viceversa, y así se restablece la electroneutralidad local.

### Autointersticiales

Los defectos autointersticiales son también muy frecuentes y se originan cuando un átomo o ión migra desde su posición natural en la red hasta una posición intersticial habitualmente vacía. Dado que las posiciones intersticiales son habitualmente más pequeñas que las normales, la colocación de un átomo en un intersticio genera deformaciones importantes en la red si su número es elevado. En cualquier caso, el número de este tipo de defectos presentes en un material es inferior al de las vacantes, aunque por el contrario su dependencia térmica es mucho mayor.

En los sólidos iónicos, un defecto de este tipo muy frecuente es el llamado Defecto de Frenkel que implica un desplazamiento de un ión desde su posición en la red hasta una posición intersticial normalmente vacía, donde es estabilizado por interacción electrostática con sus vecinos. Este defecto es el predominante en el AgCl (cuya estructura es tipo NaCl).



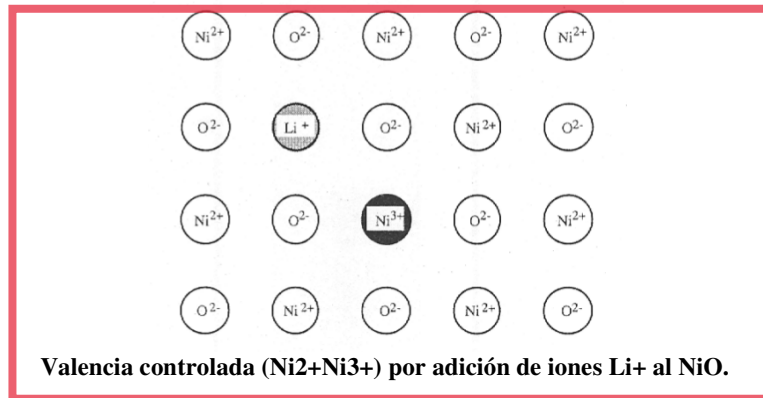
Habitualmente, son los cationes los que emigran a posiciones intersticiales, debido a su menor tamaño que les permite colocarse en otros huecos diferentes de los que habitualmente ocupan. Sin embargo, no es una regla que deba llevarse hasta sus extremos, así por ejemplo el  $\text{CaF}_2$  presenta predominantemente defectos Frenkel, pero es el anión  $\text{F}^-$  el que ocupa las posiciones intersticiales. Evidentemente, y aunque teóricamente es posible, es muy improbable que ambos, cationes y aniones ocupen simultáneamente posiciones intersticiales; normalmente, al menos uno de los defectos será energéticamente desfavorable por razones de tamaño. Como ocurría con los defectos de Schottky, las vacantes y los iones intersticiales de un defecto Frenkel están cargados opuestamente y pueden atraerse mutuamente para formar un par. Estos pares son eléctricamente neutros pero bipolares por lo que pueden atraerse unos a otros para formar agregados superiores. Estos clusters pueden actuar como centros de nucleación para la precipitación de fases de diferente composición en los cristales no estequiométricos.

### Impurezas y Defectos Sustitucionales

Los defectos también pueden ser originados mediante la introducción en la red de un átomo/ión diferente en una posición intersticial o bien reemplazando a uno de los que constituyen el cristal. Los átomos que se incluyen en posiciones intersticiales deben ser obviamente átomos pequeños como el hidrógeno o el carbono, fundamentalmente como veremos posteriormente en la preparación de aceros. Además, en el caso de los metales, la presencia de tamaños y propiedades químicas muy semejantes, implica ya que de forma natural es muy difícil que un metal pueda considerarse puro. Las técnicas de refinado más avanzadas pueden conseguir purezas del 99.9999%, pero ir más allá es prácticamente imposible. Pero en realidad, tampoco es ese generalmente el objetivo. La presencia de diferentes tipos de átomos, formando aleaciones, mejora en muchos casos las propiedades buscadas en los metales. Así por ejemplo, la introducción de cobre en la plata permite mantener la

excelente resistencia a la corrosión de esta última y dotarla además de una buena resistencia mecánica.

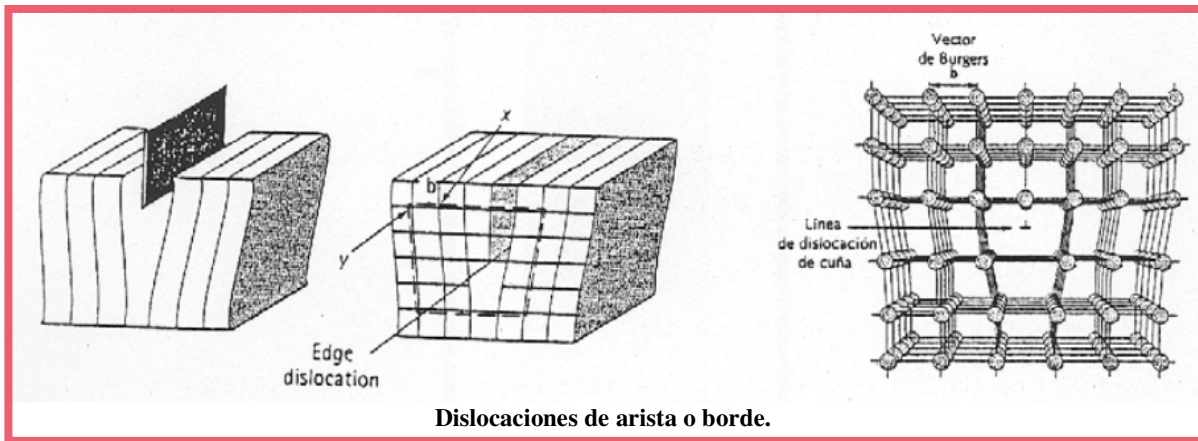
En el caso de los sólidos iónicos el fenómeno de la introducción de nuevos iones como impurezas sustitucionales se conoce como “valencia controlada”, proceso en el que un catión estable con diferente carga se introduce en un compuesto con un metal de transición. Por ejemplo, dopando con  $\text{Li}_2\text{O}$  un cristal de  $\text{NiO}$  se consigue que una pequeña parte de las posiciones catiónicas sean ocupadas por iones  $\text{Li}^+$  en lugar de por iones  $\text{Ni}^{2+}$ . Para preservar la electroneutralidad del cristal algunos iones  $\text{Ni}^{2+}$  se convierten en iones  $\text{Ni}^{3+}$ . El efecto de esta sustitución se traduce en importantes cambios en las propiedades del compuesto: cambia su color de verde a gris y especialmente se hace semiconductor.



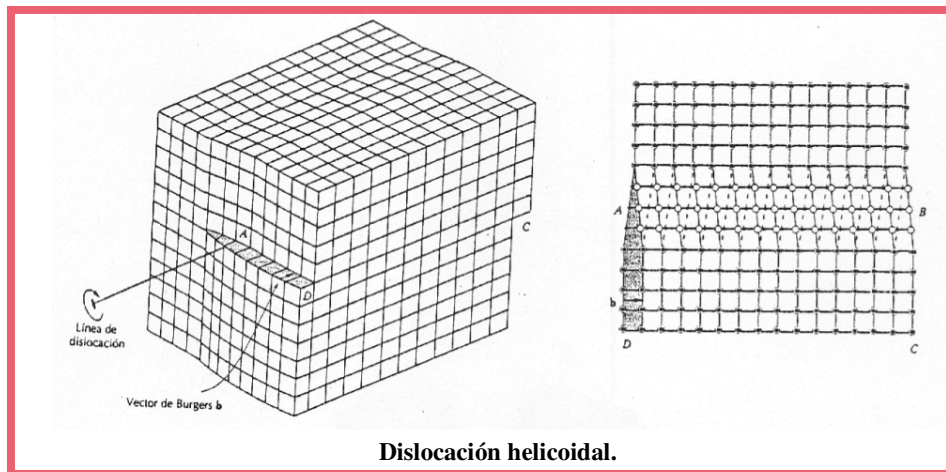
## DEFECTOS DE LÍNEA: DISLOCACIONES

Una dislocación es un defecto extendido unidireccionalmente en un material. Se producen bien durante el proceso de solidificación del fundido de partida o bien por efecto de las fuerzas deformantes ejercidas sobre el material. Se producen sobre todo tipo de sólidos pero son especialmente importantes en metales por sus aplicaciones estructurales. Se distinguen habitualmente dos grandes tipos de dislocaciones, las dislocaciones de arista y las dislocaciones helicoidales. Aunque lo más frecuente es que se presenten dislocaciones mixtas entre ambas. La magnitud y dirección de las distorsiones reticulares inducidas por las dislocaciones se definen en función del llamado vector de Burgers ( $b$ ), que es el vector necesario para completar un ciclo alrededor del eje del defecto y volver al punto de partida siguiendo un camino que transcurra a través de átomos igualmente espaciados en todas las direcciones.

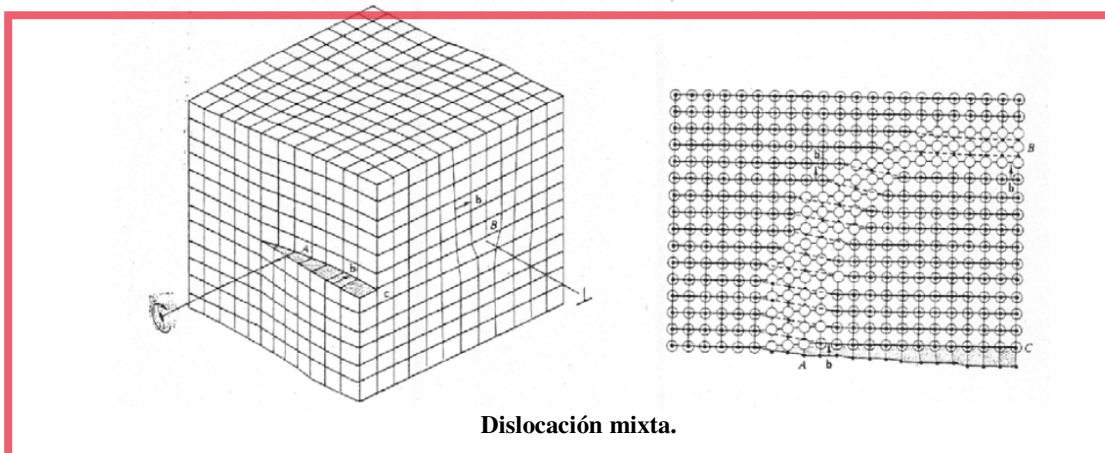
Las dislocaciones de arista (o cuña) pueden ser descritas como el resultado de introducir una cuña (sempi plano extra de átomos) sobre un cristal perfecto, de manera que el espacio entre dos capas consecutivas de átomos se abre parcialmente para permitir el alojamiento de un trozo de una capa extra. Los átomos situados por encima de la línea de dislocación (el límite de penetración de la cuña) están comprimidos, en tanto que los situados por debajo sufren un efecto de tracción debido a su alejamiento extra. Evidentemente, la distorsión de la red se reduce a medida que nos alejamos del defecto. Estas dislocaciones se indican con los símbolos  $\perp$  o  $T$  para representar su posición y efecto. El vector de Burgers es perpendicular a la dislocación.



Las dislocaciones helicoidales (o de tornillo) se producen cuando parte de una capa de átomos se utiliza una unidad atómica respecto de su capa vecina (efecto cizalla). La distorsión atómica producida también es lineal y se sitúa a lo largo de la línea de dislocación. El nombre helicoidal se utiliza para reflejar la disposición de los planos atómicos alrededor de la línea de dislocación. Para describir este defecto se utiliza el símbolo. En este caso, el vector de Burgers es paralelo al eje de la dislocación.

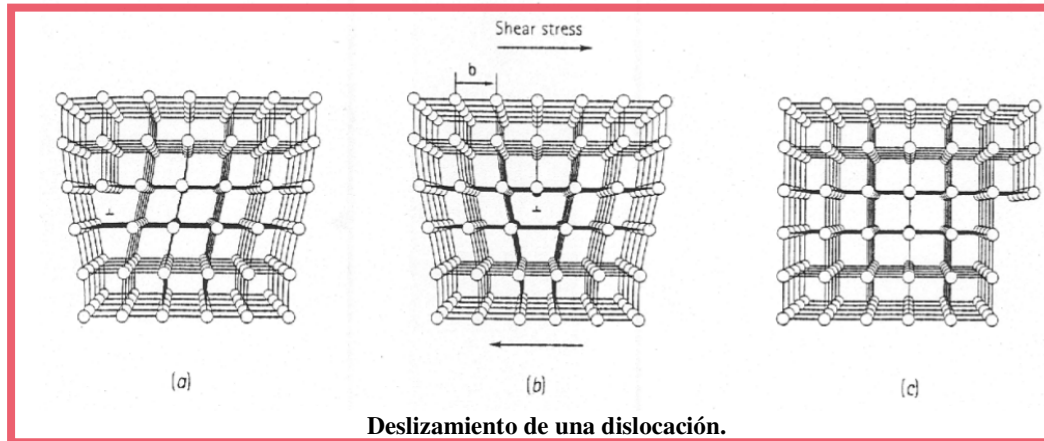


Habitualmente en los metales se presentan simultáneamente ambos tipos de dislocaciones, de manera que las deformaciones reticulares en zonas alejadas de ambos defectos tienen características de ambos, y se habla de dislocaciones mixtas.





Cuando se aplica una fuerza en la dirección del vector de Burgers la dislocación puede desplazarse rompiéndose enlaces en un plano. Este plano se desliza y establece nuevos enlaces con los átomos de la siguiente capa. Si el proceso se repite la dislocación se mueve por todo el cristal hasta originar una deformación externa. Este fenómeno se produce más fácilmente cuanto menor sea el vector de Burgers o lo que es lo mismo cuanto menor sea la separación entre átomos, este es el caso de los metales con empaquetamientos compactos.



Esta propiedad explica el por qué los metales son menos duros de lo esperado por su tipo de enlace (no se necesita romper simultáneamente tantos enlaces como predice la teoría). También puede explicarse así la ductilidad de los metales, que en caso contrario serían más quebradizos. Igualmente hay que tener en cuenta que si calentamos a altas temperaturas un material reducimos drásticamente el número de dislocaciones por lo que incrementamos su resistencia pero disminuimos su ductilidad. Finalmente, es preciso tener en cuenta que los procesos de deslizamiento son muy difíciles en los materiales cerámicos (iónicos o covalentes), lo que explica su carácter quebradizo.

## DEFECTOS PLANARES

Los defectos planares (superficies, interfaciales) son los planos que separan regiones del material que tienen diferente orientación cristalográfica e incluso diferente estructura. Los más importantes los constituyen las superficies externas, los límites de grano, los defectos de apilamiento y los límites de macla.

### Superficies externas

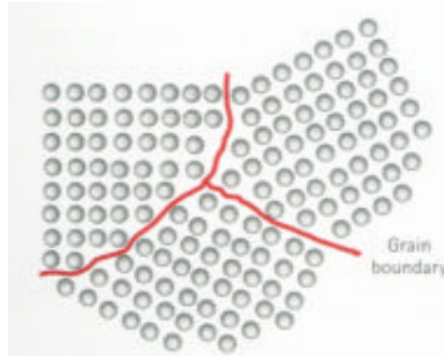
La superficie de los materiales se considera un defecto porque representa el fin brusco de la estructura cristalina. Los enlaces y el número de coordinación de los átomos situados sobre la superficie son necesariamente menores que los de los átomos del interior, lo que provoca un claro aumento de su energía y por tanto de su reactividad.

### Límites de grano

Un grano es una porción de material con un ordenamiento idéntico de los átomos. Pero las orientaciones de los diferentes granos cambian, de manera que en la separación entre los granos se genera una región en la que los átomos no están igualmente espaciados (límites, fronteras o bordes de grano), produciéndose situaciones de compresión y de tensión. Se produce una situación similar a la descrita para la superficie de los materiales, con un claro incremento energético y por tanto con un incremento de la reactividad en esas regiones. Además, los átomos de las impurezas se colocarán fundamentalmente en estas regiones variando ligeramente la composición química del material por zonas. Obviamente el tamaño de los granos va a ejercer por tanto un papel fundamental sobre las



propiedades del material. Si el tamaño de grano es pequeño, aumentará el área de los límites de grano y por tanto la reactividad del material. Por el contrario, la propagación de las dislocaciones se verá dificultada y por tanto aumentará la resistencia del material. Otro factor importante a tener en cuenta es el grado de desalineamiento entre los diferentes granos, ya que cuanto mayor sea el ángulo mayor será el incremento de energía de la región fronteriza. Una situación especial se produce cuando los ángulos son muy pequeños (límites de grano de bajo ángulo). En realidad estos defectos se originan por dislocaciones de arista o helicoidales consecutivas alineadas en una determinada dirección.

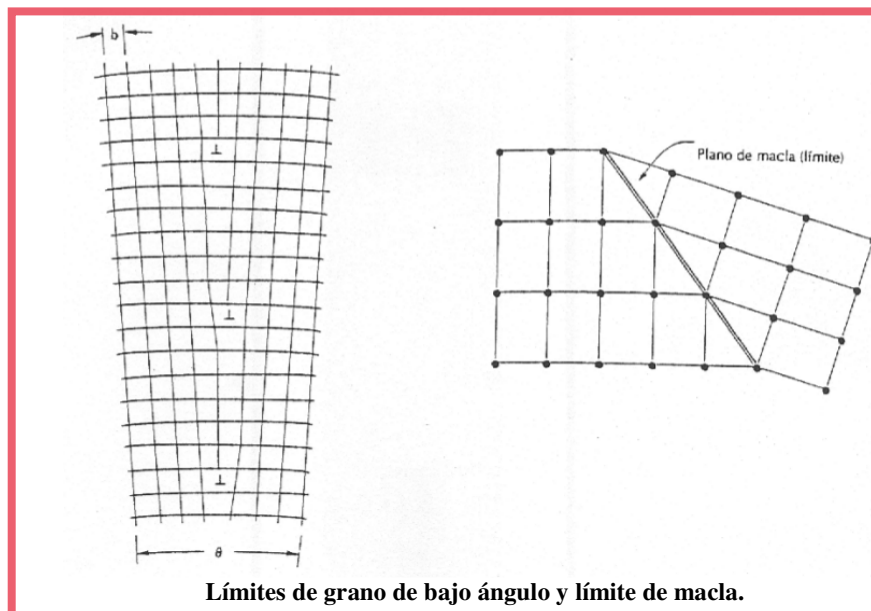


### Defectos de apilamiento

Aparecen fundamentalmente en metales con estructura FCC, donde la secuencia de apilamiento de capas debiera ser ABCABCABC... pero pueden darse situaciones como ABCABABC..., esto es regiones con empaquetamientos diferentes.

### Límites de macla

Este tipo de defecto se caracteriza porque la parte situada a un lado del defecto es una imagen especular de la que se sitúa del otro lado. Las maclas se forman normalmente por desplazamientos atómicos producidos por efecto de fuerzas deformantes, aunque también pueden aparecer durante los tratamientos térmicos a que se someten los materiales (especialmente los FCC). Generalmente se producen a través de una determinada dirección preferente de la estructura cristalina. Evidentemente, la presencia de estos defectos impide también la propagación de las dislocaciones e incrementa la resistencia de los materiales (excepto en la dirección de la propia macla).



## NUCLEACIÓN

### Nucleación homogénea.

La nucleación homogénea se considera en primer lugar, ya que es el caso más simple de nucleación. La nucleación homogénea en el líquido fundido tiene lugar cuando el metal proporciona por sí mismo átomos para formar los núcleos. Vamos a considerar el caso de un metal puro solidificándose. Cuando se enfría un metal líquido puro por debajo de su temperatura de solidificación de equilibrio en un grado suficiente, se crean numerosos núcleos homogéneos por movimiento lento de átomos que se mantienen unidos. La nucleación homogénea requiere usualmente un elevado subenfriamiento que puede llegar a ser de varios cientos de grados centígrados para algunos metales.

Para que un núcleo estable pueda transformarse en un cristal, debe alcanzar un *tamaño crítico*. Un conglomerado de átomos enlazados entre sí que es menor que el tamaño crítico se llama *embrión*, y otro que sea mayor que el tamaño crítico se llama *núcleo*. A causa de su inestabilidad, los embriones están siendo continuamente formados y redissueltos en el metal fundido debido a la agitación de los átomos.

Valores de la temperatura de solidificación, calor de fusión, energía superficial y máximo subenfriamiento para metales seleccionados

Metal	Temperatura de solidificación		Calor de fusión, J/cm <sup>3</sup>	Energía superficial, J/cm <sup>2</sup>	Máximo subenfriamiento observado, °C
	°C	K			
Pb	327	600	280	33,3 x 10 <sup>-7</sup>	80
Al	660	933	1066	93 x 10 <sup>-7</sup>	13
Ag	962	1235	1097	126 x 10 <sup>-7</sup>	227
Cu	1083	1356	1826	177 x 10 <sup>-7</sup>	236
Ni	1453	1726	2660	255 x 10 <sup>-7</sup>	319
Fe	1535	1808	2098	204x 10 <sup>-7</sup>	295
Pt	1772	2045	2160	240 x 10 <sup>-7</sup>	332

Fuente: B. Chalmers, "Solidification of Metals», Wiley, 1964.

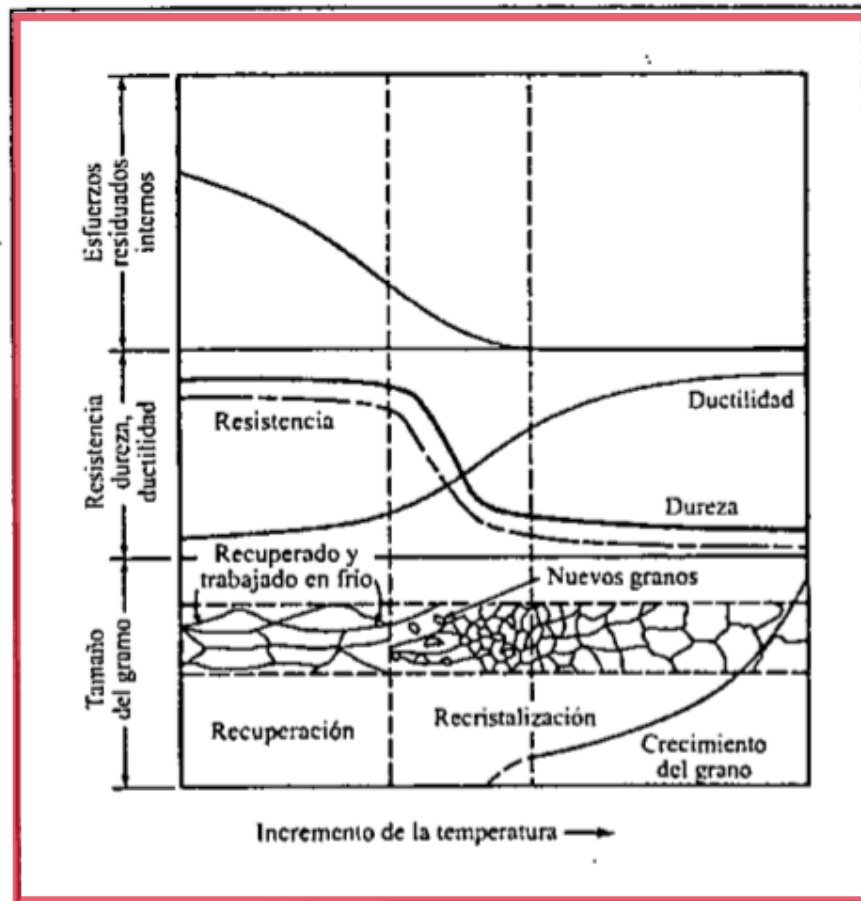
### Nucleación Heterogénea.

La nucleación heterogénea es la nucleación que se produce en un líquido sobre las superficies del recipiente que lo contiene, impurezas insolubles, u otras materias estructurales que reduzcan la energía libre crítica requerida para formar un núcleo estable. Como durante las operaciones industriales de fundición no se dan subenfriamientos fuertes, y normalmente varían entre 0,1 y 10°C, la nucleación debe ser heterogénea y no homogénea.

Para que se produzca la nucleación heterogénea, el agente de nucleación sólido (impureza sólida o recipiente) debe ser humedecido por el metal líquido. Además, el líquido debería solidificar fácilmente en el agente de nucleación. La nucleación heterogénea tiene lugar sobre el agente de nucleación porque la energía superficial para formar un núcleo estable es más baja en este material que si el núcleo estuviera formado en el mismo líquido puro (nucleación homogénea). Puesto que la energía superficial es más baja para la nucleación heterogénea, el cambio de energía libre total para la formación de un núcleo estable será más bajo, y el tamaño crítico del núcleo será menor. De este modo, la cantidad de subenfriamiento requerido para formar un núcleo estable producido por nucleación heterogénea es mucho menor.

## RECUPERACION Y RECRISTALIZACION DE LOS METALES DEFORMADOS

Durante el procesado y fabricación de metales y aleaciones, a veces es necesario recalentar un metal trabajado en frío para ablandarlo, y de este modo incrementar su ductilidad. Si se recalienta el metal a una temperatura suficientemente alta durante bastante tiempo, la estructura del metal trabajado en frío sufrirá una serie de cambios llamados: (1) *recuperación*, (2) *recristalización*, y (3) *crecimiento granular*. La figura muestra esquemáticamente estos cambios estructurales a medida que se va elevando la temperatura del metal, acompañados de los correspondientes cambios en las propiedades mecánicas. Este tratamiento de recalentamiento que ablanda los metales trabajados en frío es conocido por el nombre de *recocido*, y los términos *recocido parcial* y *recocido total* son de uso común para referirse a grados de reblandecimiento. Vamos a examinar ahora estos cambios estructurales con más detalle, comenzando con las estructuras de metales trabajados en frío con gran intensidad.



### Estructura de un metal trabajado en frío con gran intensidad antes de su recalentamiento

Cuando un metal es trabajado en frío con intensidad, la mayoría de la energía gastada en una deformación plástica queda almacenada en el metal en forma de dislocaciones y otras imperfecciones tales como defectos puntuales. De este modo, el metal endurecido por deformación posee una energía interna mayor que uno sin deformar.

### Recuperación

Cuando un metal trabajado en frío es calentado en el intervalo de las temperaturas de recuperación, las cuales están justo debajo del intervalo de las temperaturas de recristalización, las tensiones internas en el metal se ven reducidas. Durante la recuperación, se proporciona suficiente energía

térmica para permitir que las dislocaciones se reordenen por sí mismas en configuraciones de energía más baja. La recuperación de algunos metales trabajados en frío (por ejemplo, aluminio puro), produce una estructura de subgrano con bordes de grano de ángulo pequeño. Este proceso de recuperación se llama **poligonización**, y a menudo se trata de un cambio estructural, el cual precede a la recrystalización. La energía interna del metal recuperado es más baja que la de éste en el estado de trabajado en frío, puesto que algunas dislocaciones son destruidas o pasadas a configuraciones de más baja energía, debido al proceso de recuperación. Durante la recuperación, la resistencia del metal trabajado en frío se reduce sólo ligeramente, pero su ductilidad generalmente aumenta y de modo significativo.

### Recrystalización

Bajo calentamiento de un metal trabajado en frío a una temperatura suficientemente alta, los nuevos granos libres de deformaciones se nuclean en una estructura metálica recuperada y comienzan a crecer formando una estructura recrystalizada. Después de un tiempo suficientemente largo a una temperatura a la que tiene lugar la recrystalización, se produce un reemplazamiento de la estructura trabajada en frío por una estructura de granos recrystalizados.

La primera recrystalización ocurre por dos principales mecanismos: (1) un núcleo aislado puede expandirse dentro de un grano deformado, o (2) un borde de grano de ángulo grande puede introducirse en una región altamente deformada del metal. En cualquier caso, la estructura sobre el lado cóncavo de la frontera en movimiento se encuentra libre de deformaciones y tiene una energía interna relativamente baja, mientras la estructura sobre el lado convexo del movimiento de la interfase se deforma enormemente con una elevada densidad de dislocaciones y una gran energía interna. El movimiento del borde de grano es hacia el exterior del centro de la curvatura de la frontera. De este modo, el crecimiento de un nuevo grano en expansión, durante la recrystalización primaria, conduce a un decrecimiento global en la energía interna del metal, por reemplazamiento de las regiones deformadas con regiones libres de deformaciones.

La resistencia a la tensión de un metal trabajado en frío disminuye considerablemente, y su ductilidad se ve incrementada cuando media un tratamiento de recocido, el cual da lugar a que la estructura del metal experimente recrystalización.

Existen factores importantes que afectan al proceso de recrystalización en los metales y aleaciones como: (1) la cantidad de la deformación previa del metal, (2) la temperatura, (3) el tiempo, (4) el tamaño inicial del grano, y (5) la composición del metal o aleación. La recrystalización del metal puede producirse en un intervalo de temperaturas, y el intervalo es dependiente en alguna magnitud de las variables anteriores. De este modo, uno no puede referirse a la temperatura de recrystalización de un metal en el mismo sentido que a la temperatura de fusión del metal puro. Sobre el proceso de recrystalización se pueden hacer las siguientes generalizaciones:

1. Para que la recrystalización sea posible, es necesaria una mínima deformación del metal.
2. Cuanto más pequeño sea el grado de deformación (por encima del mínimo), más alta es la temperatura que se necesita para provocar la recrystalización.
3. Al incrementar la temperatura para la recrystalización, disminuye el tiempo necesario para completada.
4. El tamaño final del grano depende principalmente del grado de deformación. Cuanto mayor es el grado de deformación, más baja es la temperatura de recocido, y más pequeño el tamaño del grano recrystalizado.
5. Cuanto más grande sea el tamaño original del grano, mayor será la deformación requerida para producir una temperatura de recrystalización equivalente.

6. La temperatura de recrystalización disminuye al aumentar la pureza del metal. Las adiciones que conducen a aleado en solución sólida, siempre incrementan la temperatura de recrystalización.