

Unidad 4

INTRODUCCIÓN:

Aclaracion inicial: Al hablar de **granos** estamos hablando de los **cristales** que conforman la estructura cristalina.

Una sustancia se considera en **estado amorfo** cuando sus átomos se encuentran mezclados de una forma desordenada sin relación específica con sus vecinos.

**La estructura amorfa es típica de todos los líquidos**, ya que los átomos se pueden mover fácilmente con respecto a los demás átomos. Aunque existe un material muy común que es amorfo y se encuentra en estado sólido. Un ejemplo de este material es el vidrio: Un silicato de sílice amorfo. El cual se forma a partir de la fundición de sílice que se encuentra en estado amorfo y solidifica manteniendo su estructura.

**Una estructura amorfa no posee elasticidad, posee plasticidad.**

Una sustancia se considera **cristalina** cuando **sus átomos conforman una estructura dispuesta según un orden geométrico regular que se repite a lo largo del espacio tridimensional.**

**Se considera que todos los sólidos son de naturaleza cristalina. Esto es útil porque debido a esto se puede explicar la rigidez de cada material.**

Decimos que la sustancia es elástica si cualquier distorsión producida por un esfuerzo en un sólido es temporal y el mismo recupera su forma original una vez que cesa la carga.

En estado gaseoso, los átomos se encuentran totalmente desordenados y con gran energía cinética, las fuerzas de cohesión son prácticamente nulas por lo que el gas tiende a ocupar el volumen del recipiente que lo contiene.

MECÁNICA DE LA SOLIDIFICACIÓN

**Se llama SOLIDIFICACIÓN a la formación de una fase sólida en el seno de un líquido.** La solidificación es el principal proceso de fabricación de los materiales, ya que de este proceso depende el tamaño o la orientación de los cristales que forman el policristal, lo que implica que **las propiedades y características del material dependen directamente del proceso de solidificación.**  
**El volumen de sólido formado se acompaña de un desprendimiento de energía libre ΔFv.** Esto se debe a que el sólido se encuentra en un estado de equilibrio más estable que el líquido. Es decir, que el líquido se encuentra en un estado de mayor energía y para poder solidificarse debe liberar energía, generalmente en forma de calor.

La solidificación consta de dos etapas principales:

**Etapla primaria o La colada: Cuando el material liquido solidifica en un molde, como un lingote.**

**Etapla secundaria: Lingote o pieza sometida a un mecanizado, como la forja.**

Además:

En la solidificación, suponemos un recipiente con líquido. Cuando la T de líquido alcanza la T de fusión comienzan a formarse los primeros cristales en el seno de la masa liquida. Si los cristales son relativamente pequeños entonces no son estables y se llaman embriones (Conjunto de partículas). Una vez que el cristal alcanza la estabilidad entonces la cadena de cristales comienza a crecer en direcciones principales, secundarias y terciarias. Es decir, cuando los núcléolos son estables empiezan a crecer por unión entre ellos según direcciones principales, secundarias y terciarias. Se dice que tiene una forma arbolescete la cual recibe el nombre de dendrito. Un dendrito forma parte de un cristal y en una estructura cristalina se dice que cada dendrito da lugar a un cristalito. Cada cristal tendrá una ubicación diferente. Un dendrito deja de crecer cuando las ramas más externas de cada dendrito entran en contacto con las ramas de los dendritos adyacentes. Los puntos de contacto son los que se definen como BORDE DE GRANO, lo que dan lugar al policristal.

Los dendritos de eje primeria se orientan en la direccion de extraccion del calor.

**Generalmente preferimos que el grano sea fino por la resistencia que nos otorga y por lo general, nos genera poca interfaz por lo que obtiene cierta tenacidad.** En general **el grano es una imperfección planar.**

**Las zonas de borde de grano** son las zonas de mayor energía. En esta zona los átomos están desordenados o están en posiciones físicas pero sin ordenamiento atómico, lo que significa que el borde es amorfo y por lo tanto con mayor energía. **El borde es amorfo, no el material.** La zona liquida suele solidificar por último es la que se encuentra en el borde de grano, el líquido arrastra impurezas y por lo tanto **esta zona de bode es la que contiene mayor impurezas**

Cuando una **dislocación** llega a un borde de grano ya no puede seguir desplazándose, por lo tanto en el borde de grano se produce un apilamiento de dislocaciones. **Las dislocaciones son las responsables de que un material se pueda doblar.**

Al tener área de borde de grano tengo mayor impedimento u obstáculos para las dislocaciones. Es decir que, a **un grano más fino**, y mayor área de borde de grano **puedo obtener un material mas duro con mayor resistencia mecánica** debido a que impido el deslizamiento de dislocaciones.

El grano fino me sirve cuando no tengo interfaces. Es decir, que obtener **un grano fino me permite obtener una gran dureza y resistencia mecánica pero obtengo menor capacidad de deformación.** Si tuviera más de una fase tendría más fragilidad debido a baja cohesión entre dos fases distintas.

Un material de grano fino es un material que tiene mas energía, esto es útil porque en caso de corrosión, el punto de ataque químico es el área de borde de grano, por lo tanto se produciría un una descohesión de los granos.

Un borde de grano es un defecto planar, es de gran utilidad en aleaciones, ya que en aleaciones suelen poseer granos finos.

Volviendo a los núcléolos:

Cabe destacar que es fundamentan que cada nucleolo tenga un tamaño considerable para alcanzar la estabilidad. Esto se debe a que:

**La formación de una partícula de cristal dentro del líquido implica que el sistema desprenderá una cantidad de energía proporcional al cubo del radio (volumen)**

$$\Delta F_v = -\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \epsilon$$
; **ε**: coeficiente. Energía liberada por la formación de una unidad de volumen de fase condensada.  
y **absorberá una energía proporcional al cuadrado del radio (superficie).**

$$\Delta F_s = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \delta$$
; **δ**: coeficiente. Energía necesaria para crear una unidad de superficie de interfase.

Con partículas de tamaño pequeño prevalecerá el valor de la energía superficial, o sea que el sistema absorbe energía.

Con partículas cada vez mayores, el valor de ΔFv va influyendo cada vez más ya que éste aumenta proporcionalmente al cubo del radio, por lo tanto el sistema libera energía.

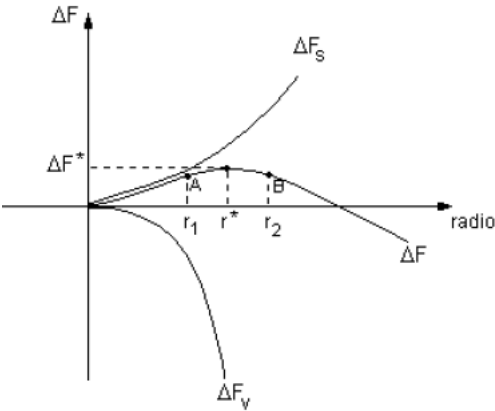
Si sumamos las funciones de energía, tendremos una curva resultante **ΔFtotal**, que pasa por un valor máximo y luego disminuye.

$$\Delta F = \Delta F_v + \Delta F_s$$

Un sistema físico progresa en sentido tal que le permita llegar a un estado de mayor equilibrio. Esto se logra disminuir su energía interna.

Por ejemplo:  
Sea una partícula de radio r1, con una energía libre correspondiente al **punto A**. Esta partícula disminuye su energía libre cuando avanza hacia el punto O, o sea disminuye su radio. **Esta partícula tiene probabilidades de desaparecer.**

Sea una partícula de radio r2, 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 núcléolo (r >r\*) y crece.



Por lo tanto es muy importante saber el valor del radio crítico:

Previamente recordamos que la energía libre de Gibbs se define como  $G_x = H_x - T S_x$

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**.

Esto implica que:  $\Delta G = G_s - G_v$

Se puede realizar en 3 pasos.

**PASO 1**

Si la temperatura es la solidificación:  $G_s = G_l$

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

Donde L es el calor latente liberado para el cambio de fase

L es positivo si pasa de líquido a sólido

L es negativo si pasa de sólido a líquido

TE es la temperatura de fusión o solidificación.

Podemos notar que si pasamos de líquido a sólido el calor latente L es positivo. Por lo tanto necesitamos mucha energía para pasar de un estado de desorden a un estado ordenado. Además, si bien la temperatura de fusión depende de la presión, a mayor temperatura de fusión se necesita mayor energía de calor latente para producir un cambio a fase sólida.

**PASO 2: Analizamos la energía que desprendería una esfera dentro del líquido al pasar a estado sólido**

$\Delta F_v = -\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \varepsilon$       Donde  $\varepsilon = \Delta G$       Energía liberada por la formación de una unidad de volumen de fase condensada.  
Recordamos que debe quedar **en función de L y T fusión**.

Así:

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

**PASO 3: Finalmente analizamos la energía libre total**

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

Observamos que el radio crítico se encuentra en un punto de inflexión. Por lo tanto Si derivamos la expresión con respecto a r y luego igualamos a 0 encontraremos el Rc

Así:

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

Finalmente, despejando:

$$r_c = \frac{2 \cdot T_E \cdot \delta}{L \cdot \Delta T}$$

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”, como se muestra en la imagen.

Los dendritas de eje primaria se orientan en la dirección de extracción del calor.

Recordamos que una vez que el nucléolo alcanza la estabilidad entonces la cadena de cristales comienza a crecer por adición de átomo en direcciones principales, secundarias y terciarias. Es decir, cuando los nucléolos son estables empiezan a crecer por unión entre ellos según direcciones principales, secundarias y terciarias. Se dice que tiene una forma arbolescente la cual recibe el nombre de dendrita.

Se dice que cada dendrita da lugar a un cristalito o grano.

Cada cristal tendrá una ubicación diferente. Una dendrita deja de crecer cuando las ramas más externas de cada dendrita entran en contacto con las ramas de los dendritas adyacentes. Los puntos de contacto son los que se definen como BORDE DE GRANO, lo que dan lugar al policristal.

La formación independiente de cada cristal, conduce a la forma irregular de los cristales.

El crecimiento dendritas es más evidente cuando hay impurezas ya que estas “Se quedan entre las ramas”, dejando en evidencia el crecimiento dendrítico.

También se suelen usar impurezas para ayudar a la formación del núcleo inicial y poder formar la fase solida con menor dificultad.

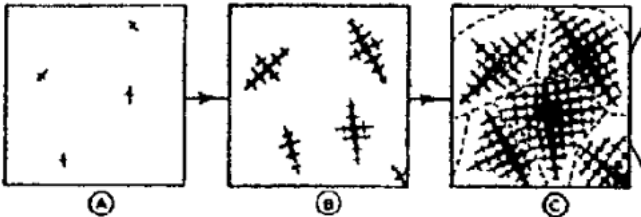
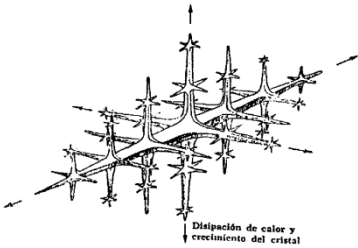
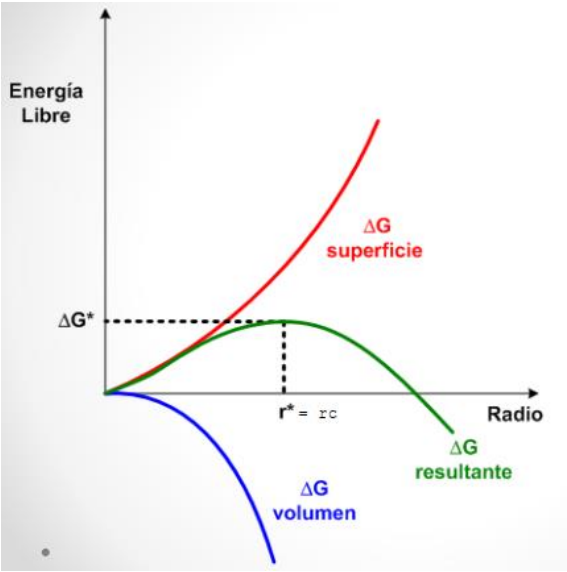
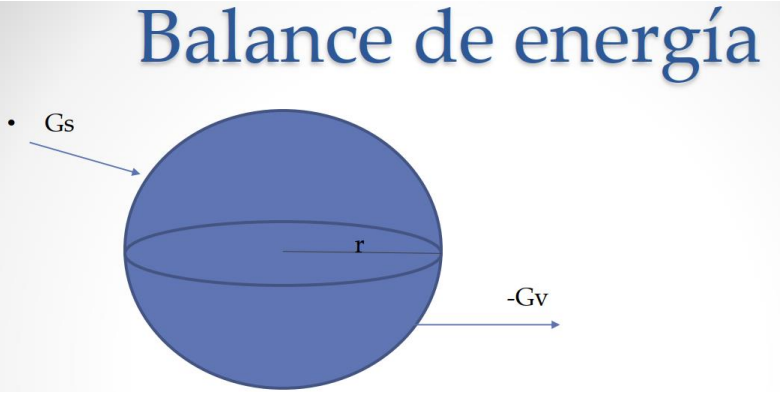
Esto es de gran utilidad si buscamos formar un material con granos finos ya que la formación de muchos núcleos se relaciona con la formación de muchos cristales dando una estructura de grano fino.

Recordamos que los materiales con grano fino tienen mayor capacidad de deformación.

Por ejemplo: Usualmente se suele decir que “El aluminio afina el grano del acero” esto se debe a que el aluminio sirve como impureza para obtener mayor cantidad de centros de nucleación y por lo tanto obtener un material de grano fino en la colada.

En los líquidos puros ocurre lo contrario, ya que al tener muy pocos centros de nucleación la estructura solidificara con una estructura de grano grueso.

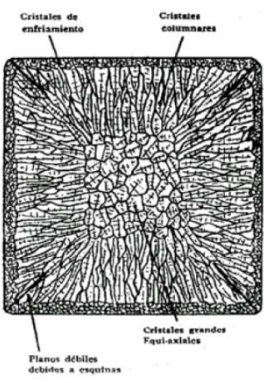
El tamaño de los granos se debe a que las dendritas crecen ampliamente si no entran en contacto con otras dendritas y el número de dendritas está directamente relacionado con la cantidad de centros de nucleación.



La rapidez de enfriamiento de un metal fundido también afecta en la cantidad de centros de nucleación 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 RAPIDO estimula la formación de un número ALTO de núcleos, de manera que los cristales resultantes muy pequeñas dando como resultado una estructura de grano fino. Es usual decir que “el enfriamiento rápido causa vaciados de grano fino”

En un lingote de gran tamaño el tamaño de grano no es uniforme ya que la velocidad de enfriado puede variar considerablemente de la superficie hacia el centro.

Generalmente en los bordes de la lingotera se produce un enfriamiento rápido produciendo un grano fino, mientras que en el centro se produce un enfriamiento lento dando como resultado una estructura con granos gruesos.



Estructura cristalina de una sección de un lingote grande

Debemos destacar dos tipos de nucleaciones:

**Nucleación homogénea:** Ocurre cuando el metal líquido proporciona por sí mismo los átomos que se requieren para formar los núcleos. Es decir, sin impurezas, generalmente el resultado de este tipo de nucleación son estructuras con granos gruesos.

**Nucleación heterogénea:** Tiene lugar sobre la superficie de un agente de nucleación: molde o impurezas insolubles. Generalmente los resultados de este tipo de nucleación son estructuras de grano fino.

Esto se debe a que las impurezas generan que la energía superficial para formar el núcleo estable sea inferior a que si el núcleo se formara en el líquido puro. Gracias a esto hay más sitios de nucleación y entonces se afina el grano.

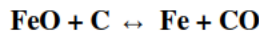
La energía liberada para crear una unidad de volumen de fase condensada también se ve disminuida en la nucleación heterogénea con respecto a la nucleación homogénea. Dicha energía liberada también se suele llamar barrera energética.

Defectos En Las Estructuras Vaciadas

Los defectos más importantes que podemos encontrar en estructuras vaciadas o coladas son:

**a) Burbujas (SOPLADURAS):** Generalmente para formar estructuras vaciadas de hierro trabajamos con Óxido de Hierro. Para reducir el óxido y producir un lingote de hierro se suele recurrir a la adición de carbono.

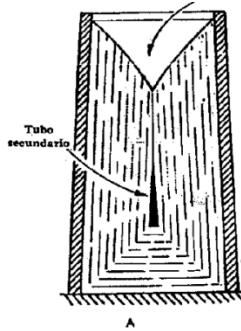
Debido a las propiedades químicas el Carbono tiene a tomar el lugar del hierro por lo que nos da como resultado hierro puro y monóxido de carbono.



El hierro puro comienza a producir los primeros nucléolos. En este punto la mayor parte es hierro líquido y monóxido de carbono en estado gaseoso. El monóxido se diluye en la fundición de hierro en estado líquido pero como bien sabemos, el gas no es soluble en una solución sólida. Por lo tanto una vez que se producen las primeras dendritas el gas que estaba diluido se queda “Atrapado” en forma de burbujas entre las dendritas. Estas burbujas son el defecto en la estructura conocido como **SOPLADURA**.

**b) Rechupe:** La causa fundamental de este defecto es que: **Cuando un metal se solidifica su volumen disminuye**. Como ya vimos previamente, el material de las paredes de la lingotera será el que solidifique más rápido, así el material que se encuentra en el centro sufrirá un enfriamiento más lento y a su vez una disminución de volumen, que se puede observar fácilmente por la variación de altura del mismo. El hueco producido por la variación de volumen suele llamarse Tubo.

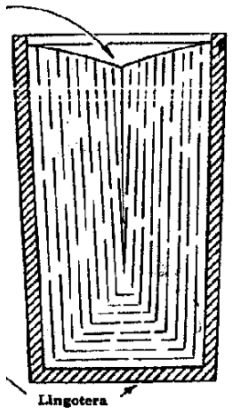
En la siguiente imagen “a” se pueden observar los efectos de rechupe en una lingotera de gran tamaño:



Podemos ver que a diferencia de una lingotera de menor tamaño el efecto de rechupe es mucho más evidente ya que el tubo es muy mas grande, además, debido a la gran diferencia de velocidad de solidificación se suele formar un tubo secundario en el centro de la lingotera. Esto se debe a que las zonas que están más cercanas a la pared se enfrían rápidamente.

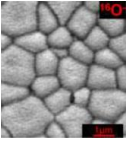
Se puede resumir el efecto de rechupe como el efecto contracción debido a la velocidad de enfriamiento y a la variación del volumen cuando se pasa de fase líquida a sólida.

**Una forma de evitar el rechupe** es vaciar el metal en la lingotera con relativa lentitud, de manera que la solidificación se presente casi al mismo ritmo que el vaciado.



c) Segregación de impurezas:

Como vimos previamente en la zona de borde de granos, **existe una tendencia en las impurezas disueltas a permanecer en aquella posición del metal está en estado líquido**, es decir, en la zona 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.



Este efecto local, se conoce como **SEGREGACION MENOR**.



Además, se produce otro efecto en los lingotes: Las impurezas igual se desplazan hacia la zona que solidifica al final, esto indica que la mayor parte de las impurezas se encontrara en los granos grandes del centro por ser los que solidifican al final. Este tipo de segregación se conoce como **SEGREGACION MAYOR**

En lingoteras de tamaño reducir podemos observar que las impurezas se ubican hacia el centro dando la impresión de tener forma de v. Se las define como **segregación mayor en v**

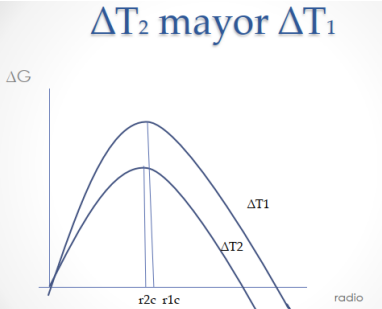
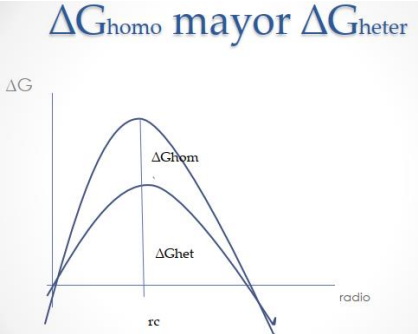
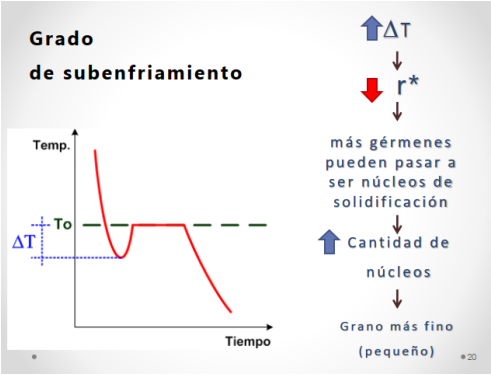
Con las lingoteras de mayor tamaño ocurre un fenómeno ligeramente distinto.



Como vimos anteriormente en el defecto de rechupe, la zona de mayor rapidez de solidificación son las paredes, esto se provoca que la gran cantidad de material fundido en estado líquido se encuentre en el centro del lingote.

La gran cantidad de impurezas provocan que el material solidifique más lento que un hierro en estado puro, es decir que poseen un punto de solidificación mayor.

Al tener tanto material ocurre algo interesante. La formación de cristales columnares provoca que la zona que posterior a estos cristales contenga muchas impurezas, esto se debe a que la zona líquida se va desplazando al centro de la lingotera. Estas impurezas provocan que esta zona tenga una temperatura de solidificación menor que el metal fundido puro que se encuentra al centro, y debido al paso del tiempo, cuando se llegue a cierta temperatura el centro va a tender a solidificar antes que la zona posterior a los cristales columnares. La fundición se va a quedar atrapada entre las zonas solidas debido a que su temperatura de solidificación es menor y como resultado las impurezas también permanecerán en esta zona provocando que la última zona de solidificación sea la que contiene impurezas en forma de v invertida. Este fenómeno se conoce como **SEGREGACION MAYOR EN V INVERTIDA**





IMPERFECCIONES CRISTALINAS

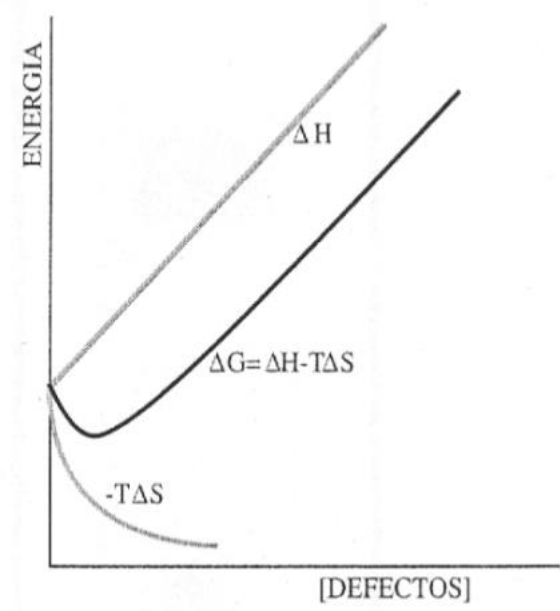
Para nuestros análisis hicimos la hipótesis de que trabajamos con cristales perfectos. Esto no ocurre en la realidad, ya que:

Un cristal perfecto sólo puede, hipotéticamente, ser obtenido a la temperatura del cero absoluto. (0°K)

Esto se debe a que solo a esa temperatura se consigue el máximo ordenamiento, fuera de esta temperatura siempre existirá defectos tales como una cierta cantidad de átomos desaparecidos o fuera de su posición teórica.

La existencia de defectos en los cristales es debido a que la presencia se defectos origina una disminución de la energía libre (G). Como bien sabemos, la naturaleza encuentra el equilibrio en el estado de menor energía. En la siguiente grafica podemos observar los efectos de la relación entre la energía libre, la entalpia y los defectos.

Recordamos que la energía libre viene dada por  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$



Podemos observar que:

La energía  $\Delta H$  para generar defectos es muy pequeña en valores cercanos al eje de la ordenada y la energía libre liberada es mayor, lo que provoca que la el cristal tienda a generar defectos y a ganar entropía.

Luego, si buscamos generar aún más defectos (>10%) podemos observar que también vamos a requerir mayor energía  $\Delta H$ . De tal forma que la energía requerida se hace más grande que la ganancia de entropía y el cristal se desestabiliza.

Por esta razón los defectos son parte de un equilibrio termodinámico.

Asumimos que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son independientes de la temperatura, notamos que al aumentar la temperatura, el termino  $T\Delta S$  aumentará y podremos encontrar el equilibrio para una abscisa mayor de defectos. Por lo tanto, el número de defectos presentes en un cristal aumentará con la temperatura.

En ciertos cristales los defectos son muy pequeños, pero en otros casos supera el 1%. En los casos de los casos en que supera 1% surge una cuestión importante. Como bien sabemos, los defectos son parte de un equilibrio termodinámico, por lo tanto en estos casos se podría considerar que estos defectos son un constituyente fundamental en ese tipo de cristales.

Como bien sabemos, muchas propiedades de gran utilidad de los cristales dependen del número de impurezas que contengan.

Por ejemplo, se pueden obtener aceros más resistentes, imanes de mayor potencia, células solares de mayor capacidad, vidrios con colores o propiedades luminiscentes diferentes, etc.

Por lo tanto los defectos no siempre son negativos y muchas veces nos ayudan a mejorar propiedades utiles, pero introducir un defecto implica “introducir” desorden y aumentar el estado final de entropía.

Existen diferentes posibles esquemas de clasificación de los defectos. Por ejemplo, los defectos pueden ser divididos en estequiométricos y no estequiométricos, o en base a su forma y tamaño, como defectos puntuales y defectos extendidos.

A su vez, los defectos extendidos pueden ser clasificados en defectos en línea (o dislocaciones), defectos de plano y defectos de volumen (poros, grietas, etc.).

Considerando los defectos a acuerdo a su forma y tamaño:

DEFECTOS PUNTUALES:

Los defectos puntuales son aquellos que afectan localmente a pequeños grupos de átomos dentro de la red. Este tipo de defecto consiste en presencias o ausencias de un determinado átomo o ión, pero hay que tener en cuenta que el entorno inmediato también se ve afectado.

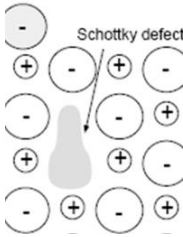
Los defectos puntuales pueden tener su origen en una de las siguientes causas (o en combinación de ellas):

- Ausencia de átomos/iones en algunas posiciones de la red: vacantes  
La vacante es el más simple de los defectos puntuales. Se producen normalmente durante el proceso de solidificación, a altas temperaturas o por la exposición ante ondas de mucha energía. El número de vacantes depende de la energía de los átomos y de la temperatura.

$$N_v = N \cdot e^{-\frac{Q}{R.T}}$$

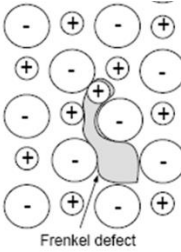
siendo N el número total de posiciones ocupadas en la red  
Nv el número de vacantes por m3,  
Q la energía de activación necesaria para producir el defecto y  
R la constante de los gases (R= 8.31 J.mol-1K-1).

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. Este defecto es muy común debido a que: la vacante positiva atrae a las vacantes negativas y viceversa, y así se restablece la electroneutralidad local



- Presencia de átomos/iones en posiciones intersticiales: autointersticiales  
Autointersticiales: Se originan cuando un átomo o ión emigra desde su posición natural en la red hasta una posición intersticial habitualmente vacía, generalmente el tomo es la misma especie. Habitualmente, son los cationes los que emigran a posiciones intersticiales, debido a su menor tamaño. La colocación de un átomo en un intersticio genera deformaciones importantes en la red. Generalmente el número de este tipo de defectos presentes en un material es inferior al de las vacantes, pero hay que tener en cuenta que su dependencia con la temperatura será mucho mayor.

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. Suponiendo iones intersticiales de un defecto Frenkel, estos estarán 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. Pueden actuar como centros de nucleación para la precipitación de fases de diferente composición en los cristales no estequiométricos.

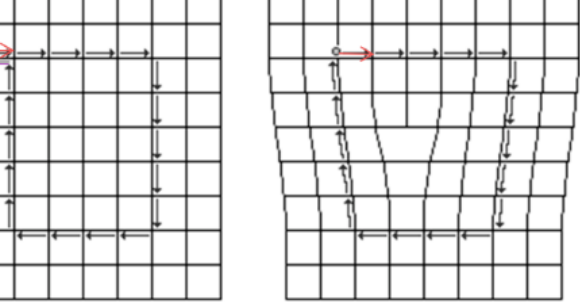


- Presencia de átomos/iones extraños al compuesto: impurezas  
  
Impurezas y Defectos Sustitucionales: Los defectos también pueden ser originados mediante la introducción en la red de un átomo/ión diferente en una posición intersticial o bien reemplazando a uno de los que constituyen el cristal. Los átomos que se incluyen en posiciones intersticiales deben ser obviamente átomos pequeños como el hidrógeno o el carbono, tal como se realiza la preparación de los aceros o en el caso de aleaciones. Un ejemplo muy habitual es 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 sustitucionales se conoce como “valencia controlada”. El proceso de “valencia controlada” consiste en introducir un catión estable con diferente carga en un compuesto con un metal de transición. Recordamos que los metales de transición son aquellos que están situados en la parte central de la tabla periódica, en el bloque D. Y un anión es un ion con carga positiva, es decir que ha perdido electrones.

DEFECTOS DE LÍNEA: DISLOCACIONES

Una **dislocación** o defecto de línea 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 (Es decir, deformaciones plásticas). Se producen sobre todo tipo de sólidos pero son especialmente importante en los metales por sus propiedades y aplicaciones estructurales.



cerrar un circuito realizado paso a paso alrededor del defecto

Definimos la **línea de dislocación** como el límite de penetración de la cuña

Se distinguen habitualmente dos grandes tipos de dislocaciones

- DISLOCACIONES DE ARISTA:**

Las **dislocaciones de arista (o cuña)** pueden ser descritas como el resultado de introducir un **semiplano extra de átomos**, también llamada **cuña**, 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 están comprimidos.

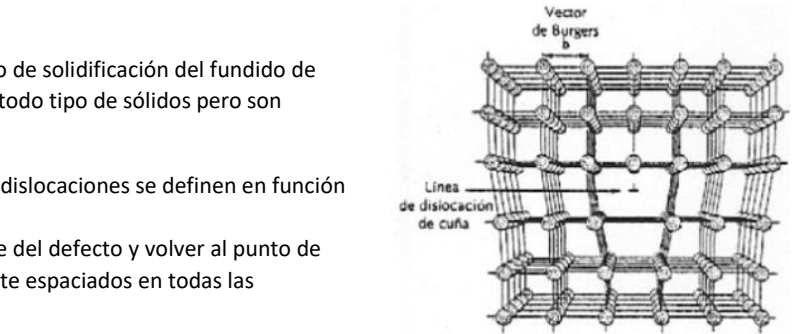
Los átomos situados por debajo de la línea de dislocación sufren un efecto de tracción debido a su alejamiento extra.

También se dice que están bajo tensión.

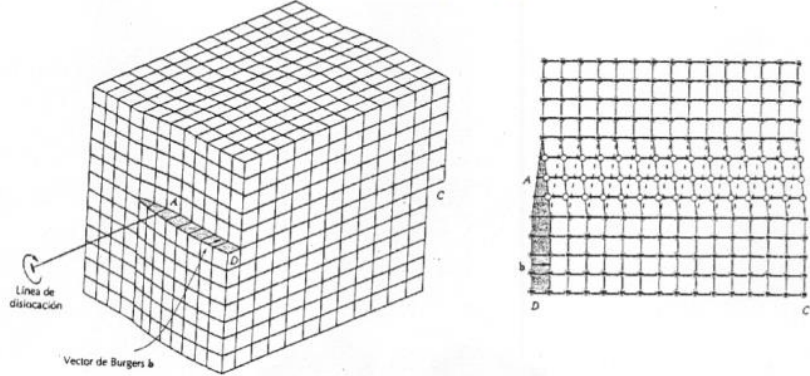
La distorsión de la red se reduce a medida que nos alejamos del defecto.

Estas dislocaciones se indican con los símbolos **⊥** o **T** para representar su posición y efecto.

El vector de Burgers es perpendicular a la dislocación, es decir, es perpendicular al semiplano que se “Introdujo”



Dislocación helicoidal.



Dislocación helicoidal.

Edge dislocation

- DISLOCACIONES HELICOIDALES o de tipo TORNILLO:** El efecto visual es una dislocación producir por una torsión.

Las **dislocaciones helicoidales (o de tornillo)** se producen cuando parte de una capa de átomos se desliza una unidad atómica respecto de su capa vecina (efecto cizalla o efecto de corte).

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.

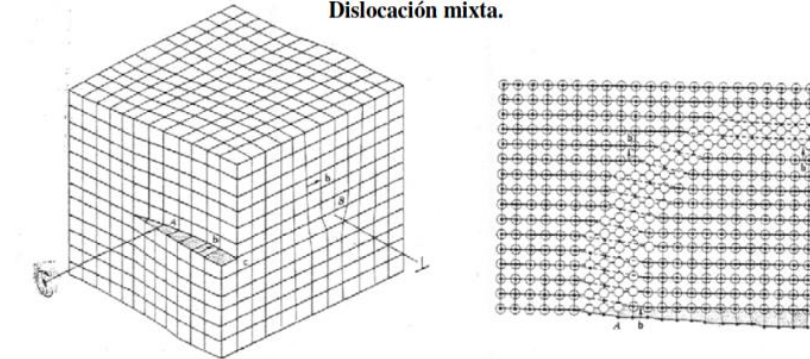
Estas dislocaciones se indican con los símbolos

El vector de Burgers es paralelo al eje de la dislocación.

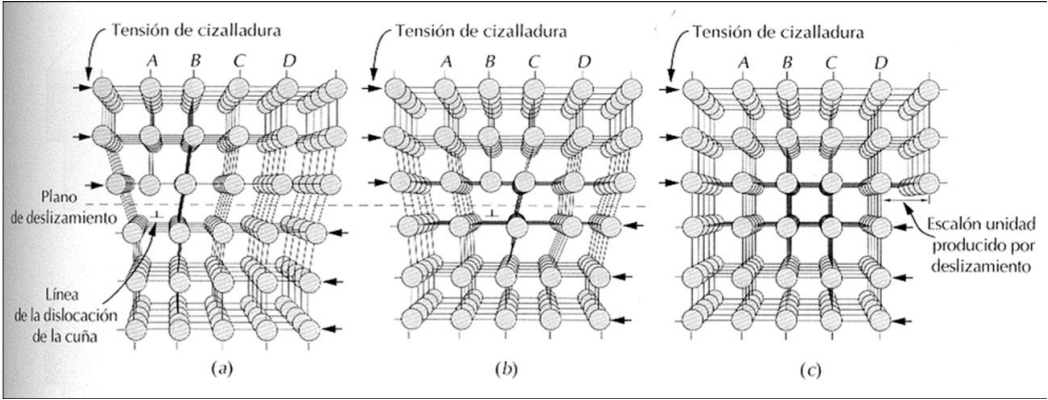
Lo más frecuente es que se presenten dislocaciones mixtas entre ambas. Las deformaciones reticulares en zonas alejadas de ambos defectos tienen características de ambos, y se habla de **DISLOCACIONES MIXTAS**. El vector de Burgers de esta dislocación es una suma vectorial del vector de Burgers de cada dislocación.

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, es decir, cuando hay menor separación de átomos



Dislocación mixta.



Esta propiedad explica el por qué los metales son menos duros de lo esperado por su tipo de enlace, ya que no se necesita romper simultáneamente tantos enlaces como predice la teoría.

Además, **este fenómeno permite explicar la ductilidad de los metales** ya que en caso contrario el material se fracturaría con mucha mayor facilidad, como en el caso de los cerámicos, pero **en cambio rompe un enlace metalico e inmediatamente forma otro**.

**Deslizamiento:** Movimiento de unos átomos sobre otros durante la deformación permanente de un material **sin cambiar la dirección de la red**

**Los procesos de deslizamiento son muy difíciles en los materiales cerámicos** (iónicos o covalentes, muy fuertes), 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 aumento de energía y por lo tanto, los hace átomos mas reactivos.
- Límites de grano:** Un grano es una porción de material con un ordenamiento idéntico de los átomos. Las orientaciones de los diferentes granos cambian, de manera que en la separación entre los granos se genera una región definida como BORDES DE GRANO, en la que los átomos no están igualmente espaciados. El borde de grano es una zona de mayor energía e impurezas. En los bordes de grano se producen constantes esfuerzos de tracción y compresión. Por ser una región de mucha energía también se convierte en una zona muy reactiva, lo cual quiere decir que un material de grano fino tendrá mucha reactividad debido a la gran área de bordes de grano. 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**. Además **los límites de grano también “limitan” el desplazamiento de las dislocaciones**.

Defectos de apilamiento

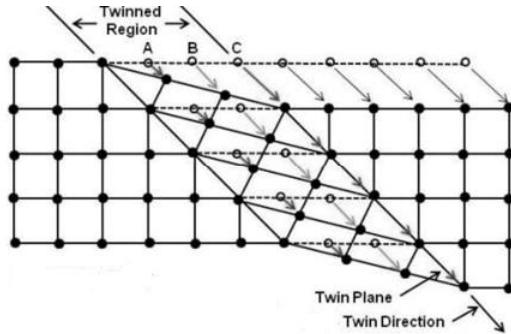
Aparecen fundamentalmente en metales con estructura FCC, donde la secuencia de apilamiento de capas debiera ser ABCABCABC... pero pueden darse situaciones como ABCABABC..., esto es regiones con empaquetamientos diferentes.

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, como en el caso de la austenita cuando se transforma en martensita). **En la macla hay un cambio de dirección en la red cristalina**

Se produce por el efecto de las dislocaciones y el deslizamiento.

Recordamos que: **Deslizamiento:** Movimiento de unos átomos sobre otros durante la deformación permanente de un material **sin cambiar la dirección de la red, a diferencia de la macla**.





La presencia de estos defectos impide también la propagación de las dislocaciones e incrementa la resistencia de los materiales, pero permite la deformación en la dirección de la propia macla.

Retomamos con nucleación:

**DEFECTOS VOLUMETRICOS:** No se ve en el curso.

**NUCLEACIÓN:**

**Nucleación homogénea:**

Como vimos previamente la nucleación homogénea ocurre cuando el metal proporciona por sí mismo los átomos o “Germenés” para poder formar los nucléolos. Es decir, cuando se lleva a cabo la nucleación sin ningún tipo de impureza.

La nucleación homogénea se lleva a cabo 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.

Para que un núcleo estable pueda transformarse en un cristal, debe alcanzar un tamaño crítico (radio crítico).

- Si el tamaño del conjunto de átomos enlazados entre **sí es MENOR que el tamaño crítico se llama EMBRION.**
- Si el tamaño del conjunto de átomos enlazados entre **sí es MAYOR que el tamaño crítico se llama NUCLEO o NUCLEOLO.**

Los embriones son muy inestables, por esta razón se forman y se disuelven constantemente hasta que pueden formar un nucleo.

**Nucleación Heterogénea:**

La nucleación heterogénea es la nucleación que se produce en un líquido sobre las superficies del recipiente que lo contiene realiza **con impurezas insolubles** que reducen la energía libre superficial crítica requerida para formar un núcleo estable, con el objetivo de generar núcleos con mayor facilidad y en consecuencia obtener muchos mas núcleos.

En la industria los sub-enfriamientos se producen de forma lenta o suave, por lo tanto para poder obtener una solidificación rápida y un grano más fino se recurre a la nucleación heterogénea.

Muchas veces el mismo recipiente funciona como impureza. Dicha **impureza se denomina agente de nucleación.**

**Para que se produzca la nucleación heterogénea, el agente de nucleación sólido debe ser humedecido por el metal líquido.**

La razón por la que la nucleación heterogénea se produce a mayor velocidad es debido a que la energía libre superficial total para la formación de un núcleo estable será más baja, y el tamaño crítico del núcleo será menor. Por esta razón la cantidad de subenfriamiento requerido para formar un núcleo estable producido por nucleación heterogénea es mucho menor.

**RECUPERACION Y RECRISTALIZACION DE LOS METALES DEFORMADOS [Explicar en función de las dislocaciones]**

Definiciones importantes:

Cuando se deforma plásticamente un metal a temperaturas bastante inferiores a la de su punto de fusión, se dice que el metal ha sido **trabajado en frío.**

Para trabajar un metal es frio es muy importante que el mismo tenga una buena ductilidad. Esto se puede lograr al calentar un metal. Al trabajar en frio obtenemos una deformación en la estructura granular de los granos.

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.**
- (3) **Crecimiento granular.**

Este tratamiento de recalentamiento que ablanda los metales trabajados en frío es conocido por el nombre de **recocido.**

Los términos recocido parcial y recocido total son de uso común para referirse a grados de reblandecimiento.

**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.

Es decir que: **Un 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 **tensiones internas en el metal se ven reducidas.** Esto se debe a que la energía térmica proporcionada permite que las dislocaciones se reordenen por si mismas en la configuración de energía más baja posible.

La recuperación de algunos metales trabajados en frío produce una estructura de subgrano con bordes de grano de ángulo pequeño y se define como **poligonización.**

**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.**

Esto provoca que la resistencia del metal trabajado en frío se reduzca sólo ligeramente durante la recuperación, pero su ductilidad generalmente aumenta de modo significativo.

**Recristalización:**

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 recristalizada.** Luego de un tiempo lo suficientemente largo se produce un reemplazamiento de la estructura trabajada en frío por una **estructura de granos recristalizados.**

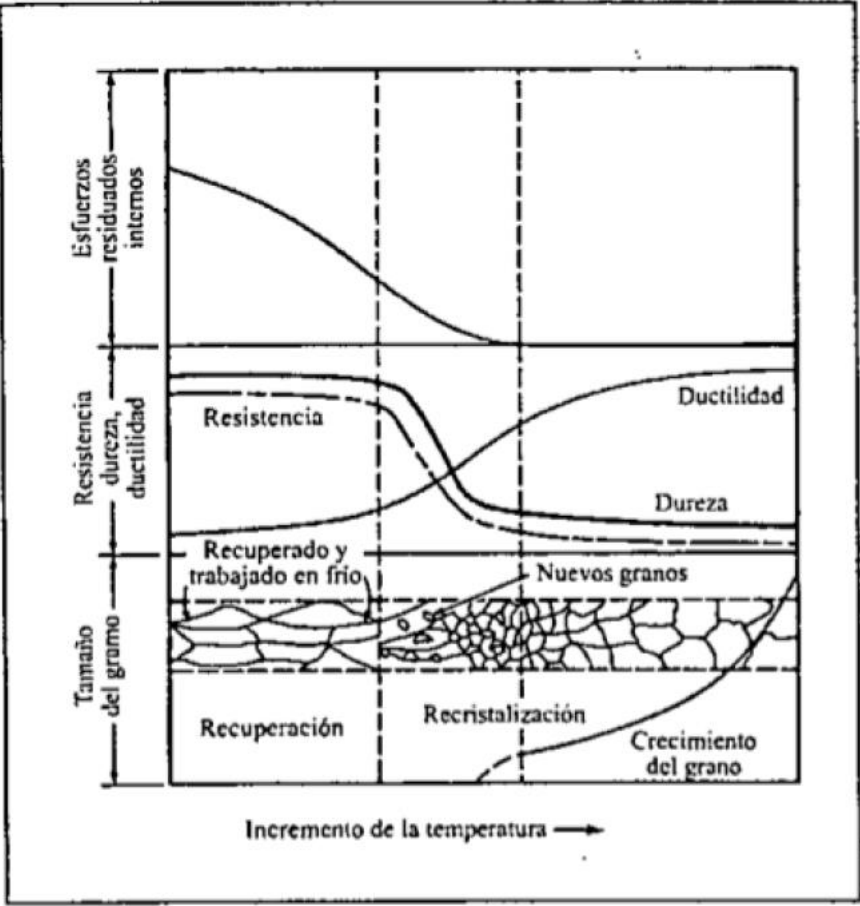
Se define como Temperatura de rescristalizacion a la temeperatura necesaria para que la recristalizacion se complete en una hora.

**Los nuevos granos nacen en los bordes de granos y en los planos de deslizamientos.**

La cristalización en la primera etapa ocurre por dos principales mecanismos:

- (1) un núcleo aislado puede expandirse dentro de un grano deformado (En los planos de deslizamiento)
- (2) un borde de grano de ángulo grande puede introducirse en una región altamente deformada del metal.

El crecimiento de un nuevo grano en expansión, durante la recristalización primaria, conduce a un decrecimiento global en la energía interna del metal, por reemplazamiento de las regiones deformadas con regiones libres de deformaciones.



Existen factores importantes que afectan al proceso de recristalización en los metales y aleaciones como: **[IMPORTANTE]**

- (1) **La cantidad de la deformación previa del metal:** Para que la recristalización sea posible, es necesaria una mínima deformación del metal.
- (2) **La temperatura:** Cuanto más pequeño sea el grado de deformación (por encima del mínimo), más alta es la temperatura que se necesita para provocar la recristalización.
- (3) **El tiempo:** Al incrementar la temperatura para la recristalización, disminuye el tiempo necesario para completada.
- (4) **El tamaño inicial del grano:** Cuanto más grande sea el tamaño original del grano, mayor será la deformación requerida para producir una temperatura de recristalización equivalente. 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 recristalizado**

Recordamos que el crecimiento de grano se produce cuando se continúa el recocido luego de completarse la recristalización.

- (5) **La composición del metal o aleación:** La temperatura de recristalización disminuye ala aumentar la pureza del metal. Las adiciones que conducen a aleado en solución sólida, siempre incrementan la temperatura de recristalización.

Estos factores afectan directamente en el rango de temperaturas que deben utilizarse para poder realizar la recristalizacion.

Grado de deformación: Cantidad de deformación que sufrió el material en el trabajado en frio.

DATO DE COLOR:

La resistividad eléctrica (R) se ve afectada por la recuperación debido a que cuando las vacancias emigran a bordes de granos y disminuyen en número porque su campo de deformaciones interfiere con el flujo de los electrones.

**Relacion de dislocaciones y acritud.**

La aparición de dislocaciones también se anula otras. Las dislocaciones empiezan a concentrarse en los bordes de grano lo que produce que las dislocaciones y no se puedan desplazar produciendo una mayor dureza al material. Se dice que las dislocaciones se ANIQUILAN cuando se anulan entre si.

