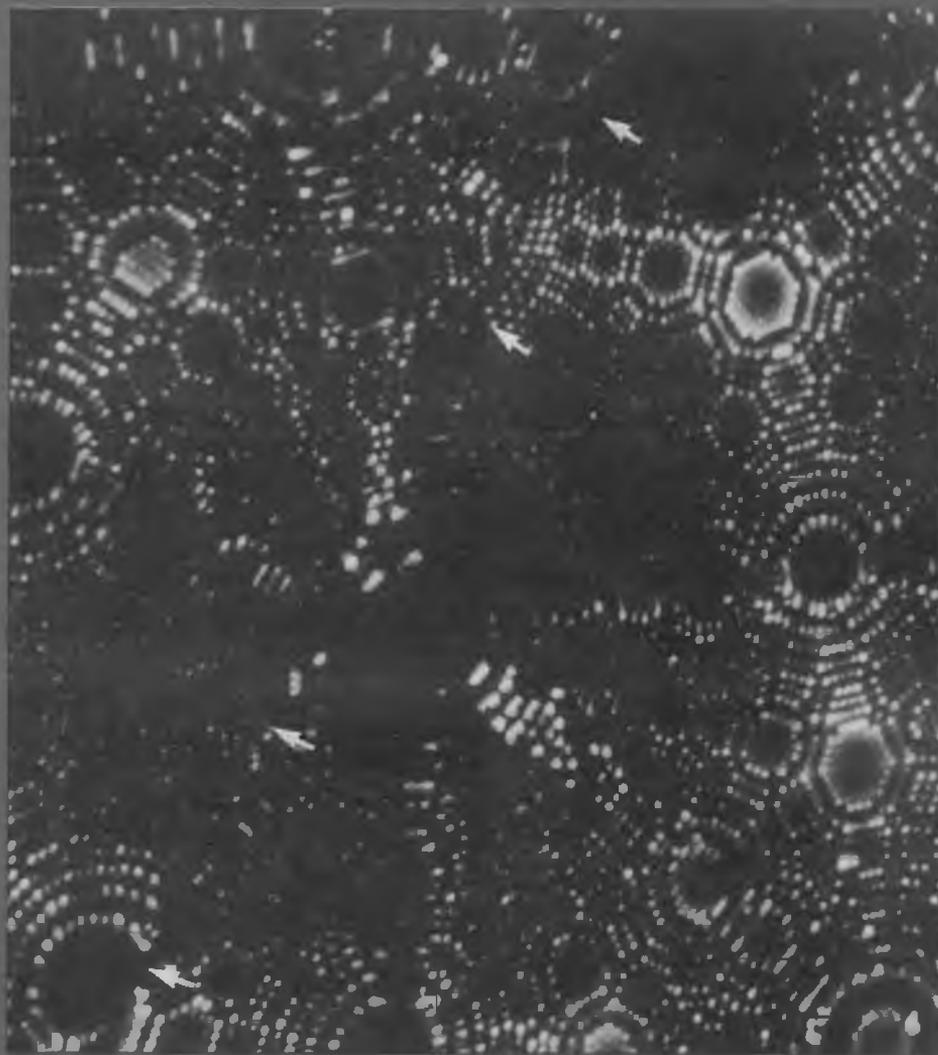


Figura 3.23 Espectro de difracción del tungsteno pulverizado. (Cortesía de Wesley L. Holman.)

- 3.56 Cuando una radiación monocromática de una longitud de onda de 0,1542 nm incide en el níquel FCC, ¿qué conjunto de planos cristalográficos hace aparecer los picos de primer orden con un ángulo de difracción de 44,53°?
- 3.57 La Figura 3.20 muestra un espectro de difracción de rayos x del plomo, utilizando radiación monocromática de longitud de onda de 0,1542 nm. Se han anotado los índices de cada pico. Calcular la distancia interplanar de cada conjunto de planos indexados. Determinar también el parámetro de red del Pb para cada pico.
- 3.58 Los índices de los picos del espectro de difracción de la Figura 3.20 cumplen las reglas de la difracción para FCC (p.ej. h , k y l deben ser todos pares o impares). Enumerar los índices h , k y l de los cuatro primeros picos de difracción para cristales BCC con $h + k + l$ par.
- 3.59 La Figura 3.23 muestra los cinco primeros picos del espectro de difracción de rayos X del tungsteno, que tiene estructura cristalina BCC. Se ha utilizado radiación monocromática con una longitud de onda de 0,1542 nm.
- Determinar los índices h , k y l de los picos.
 - Determinar la distancia interplanar para cada uno de los picos.
 - Determinar el radio atómico del W para cada uno de los picos y comparar estos resultados con el valor de la Tabla 3.1.
- 3.60 Un material con enlace atómico predominantemente de naturaleza iónica, ¿es más o menos propicio que un material covalente a formar un sólido no cristalino después de la solidificación? ¿Por qué? (Ver Sección 2.6.)

4

IMPERFECCIONES EN SÓLIDOS



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

4.1 INTRODUCCIÓN

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

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

DEFECTOS DE PUNTO

4.2 VACANTES Y AUTOINTERSTICIALES

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

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

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

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

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

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

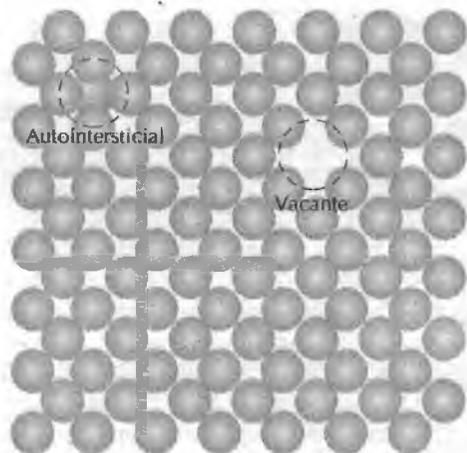


Figura 4.1 Representación bidimensional de una vacante y de un átomo en posición autointersticial. (Adaptada de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 77. Copyright 1964 John Wiley & Sons, Nueva York. Reproducida con permiso de John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

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

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

PROBLEMA RESUELTO 4.1

Calcular el número de vacantes por metro cúbico en el cobre en equilibrio a 1000°C. La energía de activación para la formación de vacantes es 0,9 eV/átomo; el peso atómico del cobre es 63,5 g/mol y la densidad, 8,4 g/cm³.

SOLUCIÓN

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

$$\begin{aligned}
 N &= \frac{N_A \rho}{A_{\text{Cu}}} \\
 &= \frac{(6,023 \times 10^{23} \text{ átomos/mol}) (8,4 \text{ g/cm}^3) (10^6 \text{ cm}^3/\text{m}^3)}{63,5 \text{ g/mol}} \quad (4.2) \\
 &= 8,0 \times 10^{28} \text{ átomos/m}^3
 \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
 N_v &= N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right) \\
 &= (8,0 \times 10^{28} \text{ átomos/m}^3) \exp\left[-\frac{(0,9 \text{ eV})}{(8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}) (1273 \text{ K})}\right] \\
 &= 2,2 \times 10^{25} \text{ vacantes/m}^3
 \end{aligned}$$

4.3 IMPUREZAS EN SÓLIDOS

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

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

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

4.3.1 Disoluciones sólidas

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

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

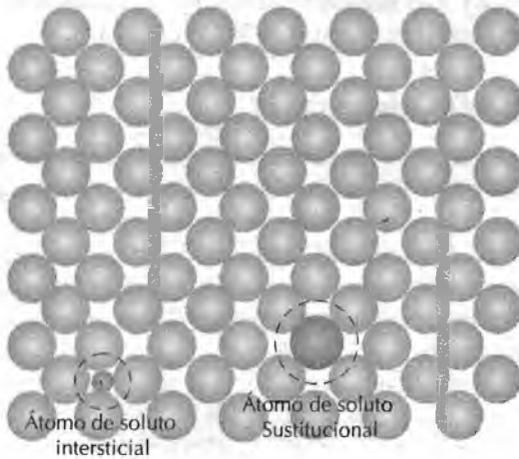


Figura 4.2 Representación esquemática bidimensional de átomos de soluto en posiciones sustitucional e intersticial. (Adaptada de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 1, *Structure*, p. 77. Copyright 1964 John Wiley & Sons, Nueva York. Reproducida con permiso de John Wiley & Sons, Inc.).

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

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

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

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

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

4.3.2 Unidades de concentración

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

$$C_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} \times 100 \quad (4.3)$$

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

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

$$N_m(D) = \frac{m'_D}{A_D} \quad (4.4)$$

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

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

$$C'_D = \frac{N_m(D)}{N_m(D) + N_m(E)} \times 100 \quad (4.5)$$

De manera análoga se determina el porcentaje de E.

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

IMPERFECCIONES

4.4 DISLOCACIONES. DEFECTOS LINEALES

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

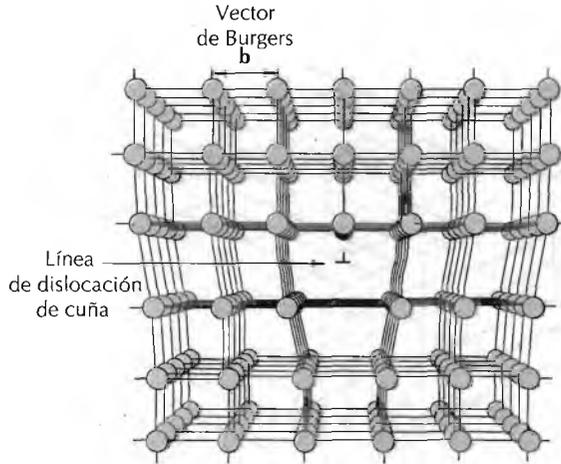


Figura 4.3 Posiciones atómicas a lo largo de una dislocación de cuña. El semiplano atómico extra se muestra en perspectiva. (Adaptado de A.G. Guy, *Essentials of Materials Science*, McGraw-Hill Book Company, Nueva York, 1976, p. 153.)

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

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

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

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

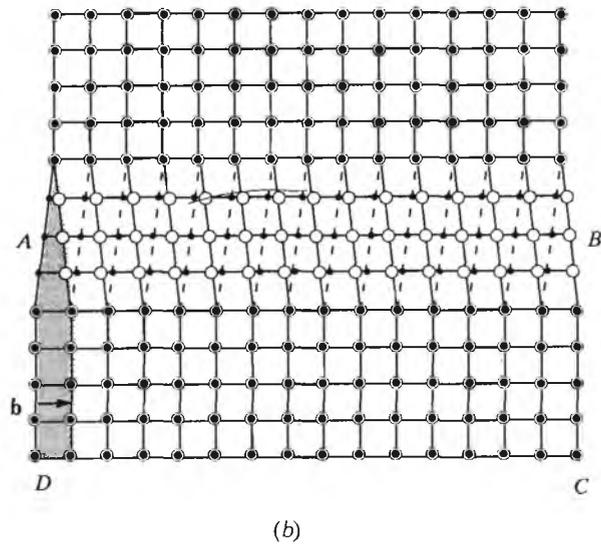
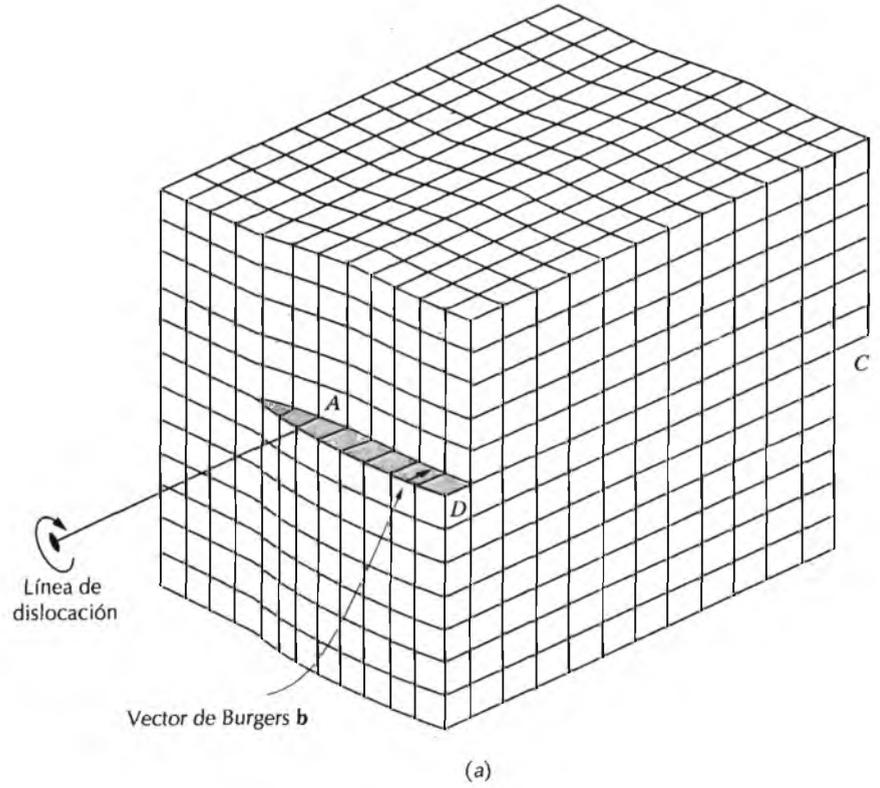


Figura 4.4 (a) Una dislocación helicoidal dentro de un cristal. (b) La dislocación helicoidal de (a) vista desde arriba. La línea de la dislocación se extiende a lo largo del segmento AB. Las posiciones atómicas del plano de deslizamiento se representan con círculos huecos, los círculos oscuros son posiciones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

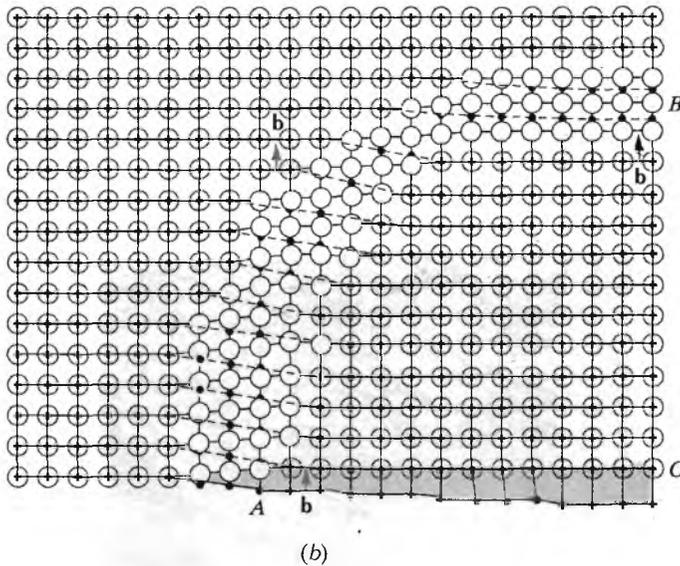
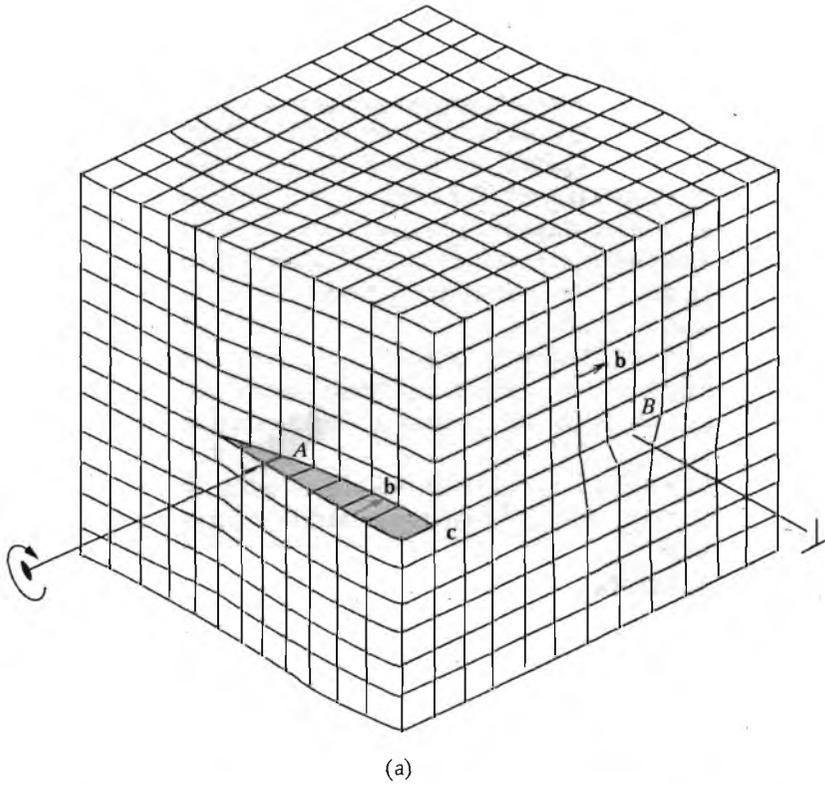


Figura 4.5 (a) Representación esquemática de una dislocación que tiene carácter de cuña, helicoidal y mixta. (b) Vista desde arriba, los círculos huecos denotan posiciones atómicas del plano de deslizamiento. Los círculos oscuros son posiciones atómicas situadas por debajo. En el punto A la dislocación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

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

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

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

4.5 DEFECTOS INTERFACIALES

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

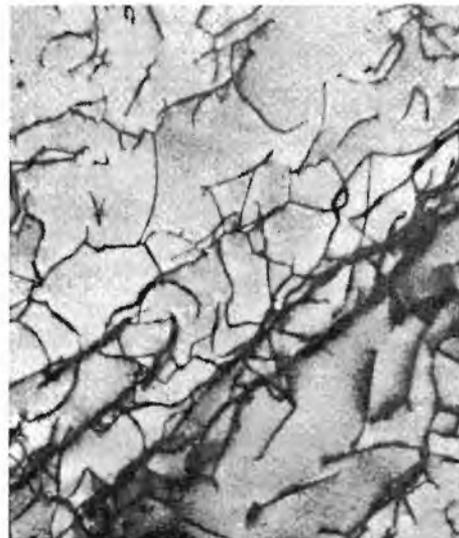


Figura 4.6 Micrografía de una aleación de titanio, obtenida mediante un microscopio electrónico de transmisión. Las líneas oscuras que se ven en la micrografía son dislocaciones. $\times 51\,450$. (Cortesía de M. R. Plichta, Michigan Technological University.)

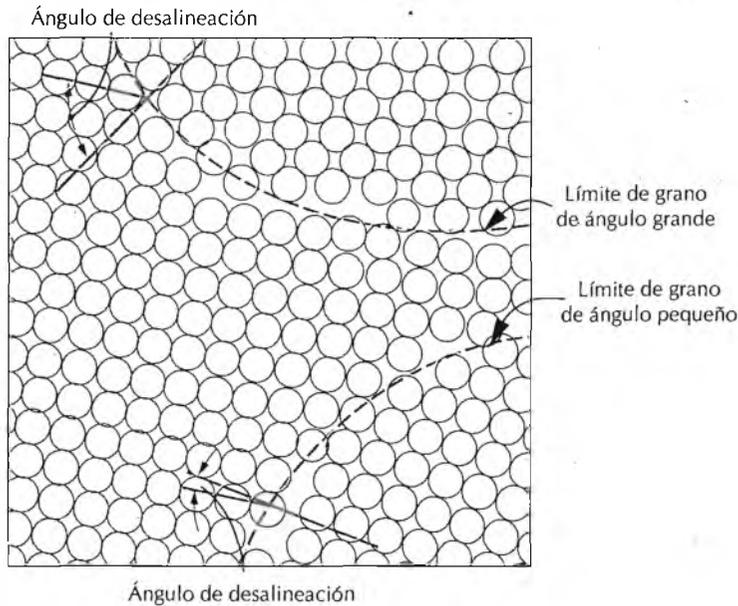


Figura 4.7 Esquema de límites de grano de ángulos pequeño y grande y posiciones atómicas adyacentes.

4.5.1 Superficies externas

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

4.5.2 Límites de grano

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

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

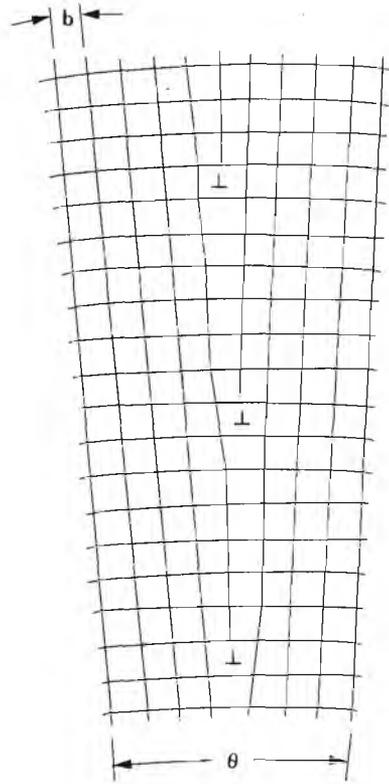


Figura 4.8 Al alinearse varias dislocaciones de cuña se genera un límite de grano de ángulo pequeño (límite de inclinación) que tiene un ángulo de desorientación θ .

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

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

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

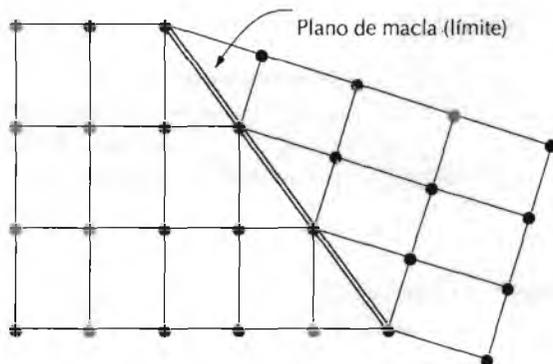


Figura 4.9 Representación esquemática mostrando el plano o límite de macla y la posición de los átomos vecinos (círculos oscuros).

4.5.3 Límites de macla

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

4.5.4 Otros de defectos interfaciales

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

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

4.6 DEFECTOS DE VOLUMEN

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

4.7 VIBRACIONES ATÓMICAS

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

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

OBSERVACIÓN MICROSCÓPICA

4.8 GENERAL

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

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



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

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

4.9 MICROSCOPIA

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

4.9.1 Microscopia óptica

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

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

¹Un micrómetro (μm) es 10^{-6}m .

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

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

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

4.9.2 Microscopia electrónica

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

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

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

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

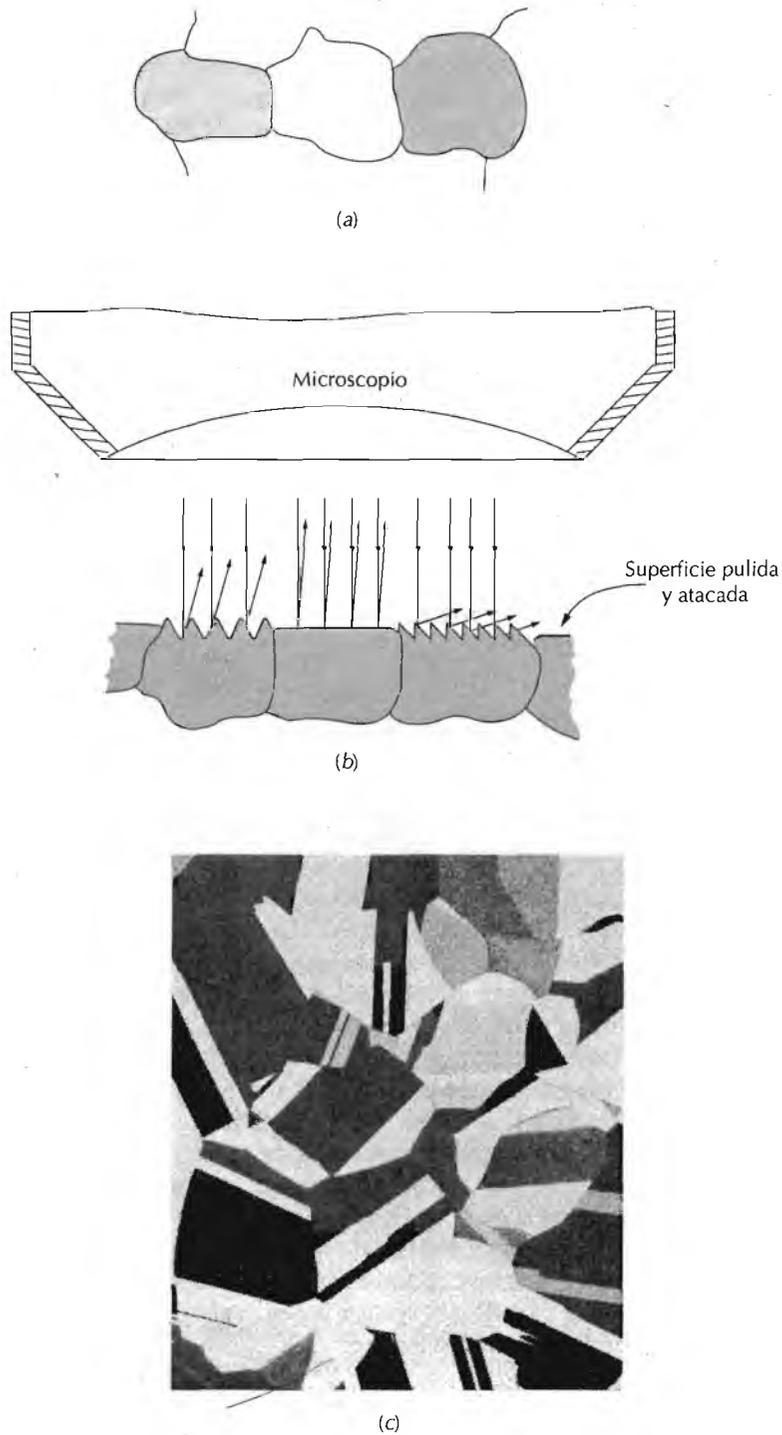


Figura 4.11 (a) Aspecto que ofrecen, al ser observados mediante microscopio óptico, los granos pulidos y atacados. (b) Sección transversal de estos granos mostrando la variación del ataque y de la textura superficial como consecuencia de las diferentes orientaciones cristalográficas. (c) Fotomicrografía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

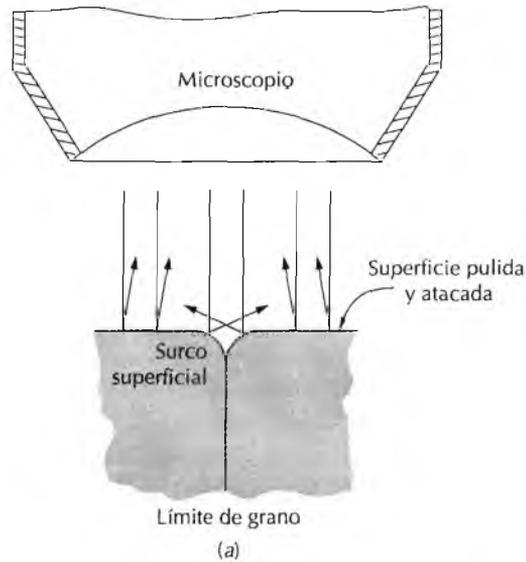
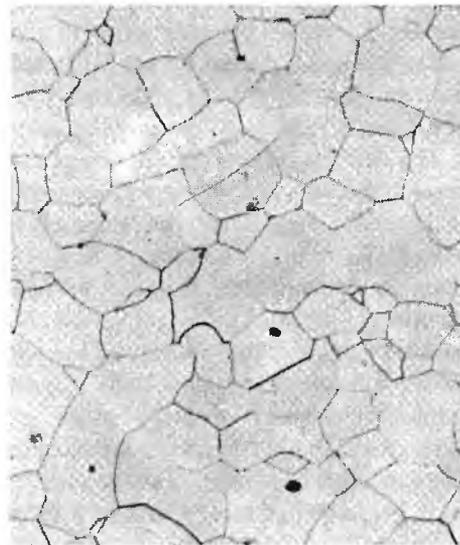


Figura 4.12 (a) Sección de un límite de grano y el surco superficial producido por ataque; se muestran las características de la luz reflejada en la vecindad del surco. (b) Fotomicrografía de la superficie, pulida y atacada, de una probeta policristalina de una aleación de hierro-cromo, cuyos límites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



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

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

4.10 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE GRANO

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

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

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

$$N = 2^{n-1} \quad (4.6)$$

RESUMEN

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

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

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

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

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

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

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

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

TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES

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

- KELH, G. L., *Principles of Metallographic Laboratory Practice*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1949.
- MOFFATT, W. G. W. PEARSALL, and J. WULFF, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 1, *Structure*, John Wiley & Sons, New York, 1964.
- PHILLIPS, V. A., *Modern Metallographic Techniques and Their Applications*, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- VAN BUEREN, H. G., *Imperfections in Crystals*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (Wiley-Interscience, New York), 1960.
- VANDER VOORT, G. F., *Metallography, Principles and Practice*, McGraw-Hill Book Co., New York 1984.

PROBLEMAS Y CUESTIONES

- 4.1 Calcular la fracción de lugares atómico vacantes que tiene el cobre a su temperatura de fusión de 1084°C (1357K). Suponer una energía de activación de 0,90 eV/átomo.
- 4.2 Calcular el número de vacantes por metro cúbico para el oro a 900°C. La energía de activación para la formación de vacantes es de 0,98 eV/átomo. Además, la densidad y el peso atómico del Au son 19,32 g/cm³ y 196,9 g/mol, respectivamente.
- 4.3 Calcular la energía de activación para la formación de vacantes en el aluminio, sabiendo que el número de vacantes en equilibrio a 500°C (773 K) es de $7,57 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$. El peso atómico y la densidad (a 500°C) del aluminio son 26,98 g/mol y 2,62 g/cm³, respectivamente.
- 4.4 En la siguiente tabla se dan el radio atómico, la estructura cristalina, la electronegatividad y la valencia más común de varios elementos. Para los no metálicos sólo se ha indicado el radio atómico.

Indicar cuáles de estos elementos pueden formar con el níquel:

- (a) Una disolución sólida sustitucional con solubilidad total.
- (b) Una disolución sólida sustitucional con solubilidad parcial.
- (c) Una disolución sólida intersticial.

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

- 4.5 Para la estructura cristalina FCC, los lugares intersticiales que pueden ocupar los átomos de soluto están situados en el centro de las aristas de las celdillas unidad. Calcular el radio r de un átomo de soluto que pueda colocarse en uno de estos lugares en función del radio R del átomo del disolvente. Consultar la Sección 3.4.
- 4.6 Calcular la composición en porcentaje en peso de una aleación que contiene 218,0 kg de titanio, 14,6 kg de aluminio y 9,7 kg de vanadio.
- 4.7 ¿Cuál es la composición, en porcentaje atómico, de una aleación que contiene 98 g de estaño y 65 g de plomo?
- 4.8 ¿Cuál es la composición, en porcentaje atómico, de una aleación que contiene 99,7 lb_m de cobre, 102 lb_m de zinc y 2,1 lb_m de plomo?
- 4.9 ¿Cuál es la composición, en porcentaje atómico, de una aleación que contiene 97 % de Fe y 3 % de Si en peso?
- 4.10 Convertir la composición del Problema 4.8 pasando el porcentaje atómico a porcentaje en peso.
- 4.11 Calcular el número de átomos por metro cúbico del plomo.
- 4.12 El carburo de silicio, SiC, tiene una densidad de 3,22 g/cm³. ¿Cuántos átomos de Si y C hay en 1,0 cm³ de SiC?
- 4.13 El níquel forma una disolución sólida sustitucional con el cobre. Calcular el número de átomos de níquel por centímetro cúbico en una aleación cobre-níquel, que contiene 1,0 % Ni y 99,0 % Cu en peso. Las densidades del níquel y del cobre puros son de 8,90 y 8,93 g/cm³, respectivamente.
- 4.14 El zinc forma una disolución sólida sustitucional con el cobre. Calcular el porcentaje en peso de zinc que debe añadirse al cobre para conseguir una aleación que contenga $1,75 \times 10^{21}$ átomos de Zn por centímetro cúbico. Las densidades del zinc y del cobre puros son de 7,13 y 8,93 g/cm³, respectivamente.
- 4.15 Calcular el número de átomos de que hay en 1 m³ de una aleación cobre-zinc, que contiene 1,0 % Zn y 99,0 % Cu en peso.
- 4.16 Citar las orientaciones relativas entre el vector de Burgers y la línea de dislocación para las dislocaciones de arista, helicoidal y mixta.
- 4.17 Para las estructuras cristalinas FCC y BCC, el vector de Burgers \mathbf{b} se puede expresar como

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

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

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

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

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

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

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

- 4.19 (a) En un material determinado, ¿la energía superficial es mayor, igual o menor que la energía de límite de grano? ¿Por qué? (b) La energía de un límite de grano de ángulo pequeño es menor que la de un límite de grano de ángulo grande. ¿Por qué?
- 4.20 (a) Describir brevemente una macla y un límite de macla. (b) Citar la diferencia entre maclas mecánicas y de recocido.
- 4.21 Citar el tipo de defecto planar que existe en cada una de las siguientes secuencias de apilamiento en metales FCC:
(a)... ABCABCBCACBA...
(b)... ABCABCBCABC...
- Copiar las secuencias de apilamiento e indicar las posiciones de los defectos planares mediante asteriscos a lo largo de una línea vertical
- 4.22 Determinar el tamaño medio de grano, en milímetros, de las probetas, cuyas microestructuras se reproducen en la Figura 4.12b. Suponer que está aumentada $\times 100$ y utilizar al menos siete segmentos de recta.
- 4.23 Determinar el tamaño medio de grano, en milímetros, de las probetas cuyas microestructuras se reproducen en la Figura 9.21a. Emplear al menos siete segmentos de recta.
- 4.24 (a) Para un tamaño de grano ASTM 6, ¿cuántos granos hay aproximadamente en una pulgada cuadrada de una microestructura a 100 aumentos? (b) Determinar el número ASTM para el tamaño de grano de la fotomicrografía de la Figura 4.12b, suponiendo 100 aumentos.
- 4.25 En una fotomicrografía de un metal $\times 100$ se calculó que el número medio de granos por pulgada cuadrada era 24. Calcular el número ASTM para el tamaño de grano de esta aleación.