

620.112 /
M 617
V. 2
C. 40

UNIVERSIDAD DE ATACAMA

FACULTAD DE INGENIERIA



UNIVERSIDAD DE ATACAMA
BIBLIOTECA CENTRAL
INVENTARIO 25.340 *



donación 16/4/98

APUNTES II

Ingeniería de los materiales

Dr. Meza
N 10

Dr. Mario Meza M.
Dr. José Palacios G.

Endurecimiento por dispersión a través de transformación de fase y de tratamiento térmico

9-1 Introducción

En este capítulo se tratará el endurecimiento por dispersión con mayor profundidad, presentando una variedad de procesos de transformación en estado sólido, incluyendo el endurecimiento por envejecimiento y la reacción eutectoide. Además se examinará cómo las transformaciones de fase fuera de equilibrio, en particular la reacción martensítica, proporcionan una mayor resistencia. Estas técnicas de endurecimiento por dispersión requieren de un tratamiento térmico.

Cuando se estudien estos mecanismos de endurecimiento, se deben tener presentes las características que generan el endurecimiento por dispersión más conveniente, como se refirió en el Capítulo 8. La matriz debe ser relativamente suave y dúctil, y el precipitado o segunda fase debe ser duro y frágil; el precipitado debe ser redondeado y discontinuo; las partículas del precipitado deben ser pequeñas y numerosas; y en general cuanto más precipitado se tenga, tanto más resistente será la aleación.

9-2 Nucleación y crecimiento de granos en las reacciones de estado sólido

Para que se forme un precipitado a partir de una matriz sólida, deben ocurrir tanto la nucleación como el crecimiento. El cambio total en la energía libre requerido para la nucleación de un precipitado sólido esférico a partir de la matriz es

$$\Delta F = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta F_v + 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3} \pi r^3 \varepsilon \quad (9-1)$$

Los dos primeros términos incluyen el cambio en la energía libre volumétrica y el cambio en la energía superficial, como en la solidificación [Ecuación (8-1)]. Sin embargo, el tercer término toma en cuenta la *energía de deformación* ε e interviene cuando se forma el precipitado en una matriz rígida sólida. El precipitado no ocupa el mismo volumen que desplaza, de modo que se requiere energía adicional para permitir que el precipitado se acomode en la matriz.

EJEMPLO 9-1

Calcular la cantidad de θ que se forma a temperatura ambiente cuando se enfría lentamente una aleación Al-4% Cu.

Respuesta:

De una isoterma a 25°C

α : 0.02% de Cu

θ : 53.5% de Cu

$$\% \theta = \frac{4 - 0.02}{53.5 - 0.02} \times 100 = 7.4\%$$

Aun esta cantidad de θ es capaz de proporcionar un endurecimiento considerable por dispersión efectivo si se controla adecuadamente.

EJEMPLO 9-2

Calcular la cantidad de θ en el microconstituyente eutéctico aluminio-cobre. Explicar por qué la mayoría de las aleaciones aluminio-cobre están diseñadas para evitar la reacción eutéctica.

Respuesta:

Obtenemos un eutéctico completo cuando la aleación contiene Al-33.2% Cu. Por lo que

$$\% \theta = \frac{33.2 - 5.65}{52.5 - 5.65} \times 100 = 58.8\%$$

La mayor parte del eutéctico está formado del compuesto θ duro y frágil. El microconstituyente eutéctico será quebradizo y, puesto que el eutéctico es continuo, toda la aleación será frágil.

Desafortunadamente, no siempre es posible controlar la precipitación de la segunda fase de modo que se satisfagan las condiciones apropiadas para un endurecimiento por dispersión. La segunda fase, como θ en el sistema aluminio-cobre, puede no tener un tamaño, forma o distribución deseables. Diversos factores influyen en la forma del precipitado.

Estructura Widmanstatten. La segunda fase puede crecer de tal modo que ciertos planos y direcciones en el precipitado sean paralelos a planos y direcciones preferenciales en la matriz. Este mecanismo de crecimiento minimiza las energías de deformación y de superficie y permite mayores velocidades de crecimiento. El crecimiento Widmanstatten produce una apariencia característica del precipitado, a manera de placas, agujas, barras o incluso cubos (Figura 9-2). Particularmente cuando se produce una estructura acicular, el precipitado Widmanstatten puede fragilizar la aleación.

Relaciones de energía interfacial. Es conveniente que el precipitado tenga una forma esférica a fin de minimizar la energía superficial. Sin embargo, la forma del precipitado está influenciada también por la *energía interfacial* asociada tanto con la energía superficial entre los granos de la matriz (γ_m) como con la energía superficial entre la matriz y el precipitado (γ_p). Las energías interfaciales de superficie determinan un *ángulo diedro* θ entre la

EJEMPLO 9-3

Calcular la relación entre γ_m y γ_p , que se requiere para producir un precipitado continuo en los límites de grano.

Respuesta:

Obtenemos un precipitado continuo cuando $\theta = 0^\circ$.

$$\frac{\gamma_m}{2\gamma_p} = \cos(0) = 1$$

$$\frac{\gamma_p}{\gamma_m} = \frac{1}{2}$$

EJEMPLO 9-4

En la fotomicrografía de la aleación cobre-plomo de la Figura 9-3(b), determinar el ángulo diedro y calcular la energía interfacial entre la matriz de cobre y el precipitado de plomo. La energía de los límites de grano en el cobre es de 646 erg/cm^2 .

Respuesta:

El precipitado de plomo es redondo, así que $\theta = 180^\circ$. De la Ecuación (9-2)

$$\gamma_m = 2\gamma_p \cos \frac{\theta}{2} = 2\gamma_p \cos \frac{180}{2} = 2\gamma_p \cos 90 = 0$$

$$\gamma_p = \frac{646}{0} = \infty$$

Realmente la energía no es infinita. Este peculiar resultado significa que la energía de la interficie cobre-plomo es tan grande que el plomo producirá la menor área superficial posible, o será esférica.

Rapidez de enfriamiento. La velocidad a la cual la aleación se enfría pasando la línea de solvus determina el tiempo disponible para la difusión, y en consecuencia, afecta la forma del precipitado. Las velocidades de enfriamiento altas sirven para compensar el efecto de ángulos diedros muy pequeños y permiten que se formen límites de grano discontinuos en lugar de continuos. La Figura 9-4 compara la microestructura de la aleación Al-4% Cu para dos velocidades diferentes de enfriamiento. El enfriamiento lento permite a la fase θ dura y frágil formarse como una película delgada casi continua en los límites de grano α . El enfriamiento rápido produce un precipitado más fino, más disperso, aunque aún no se desarrollan propiedades óptimas.

Precipitado coherente. Aun si se genera una distribución uniforme del precipitado θ discontinuo, el precipitado puede interrumpir de manera no apreciable la estructura de la matriz circundante. En consecuencia, el precipitado impide el deslizamiento sólo si se encuentra directamente en la trayectoria de las dislocaciones [Figura 9-5(a)].

Pero cuando se forma un *precipitado coherente*, los planos de átomos en la red del precipitado están relacionados continuamente con los planos en la red de la matriz [Figura 9-5(b)]. Ahora se crea una interrupción extensa en toda la red de la matriz y se obstaculiza el movimiento de una dislocación, aun si la misma sólo pasa cerca del precipitado coherente. Puede requerirse de un tratamiento térmico especial, como el endurecimiento por envejecimiento, para producir el precipitado coherente.

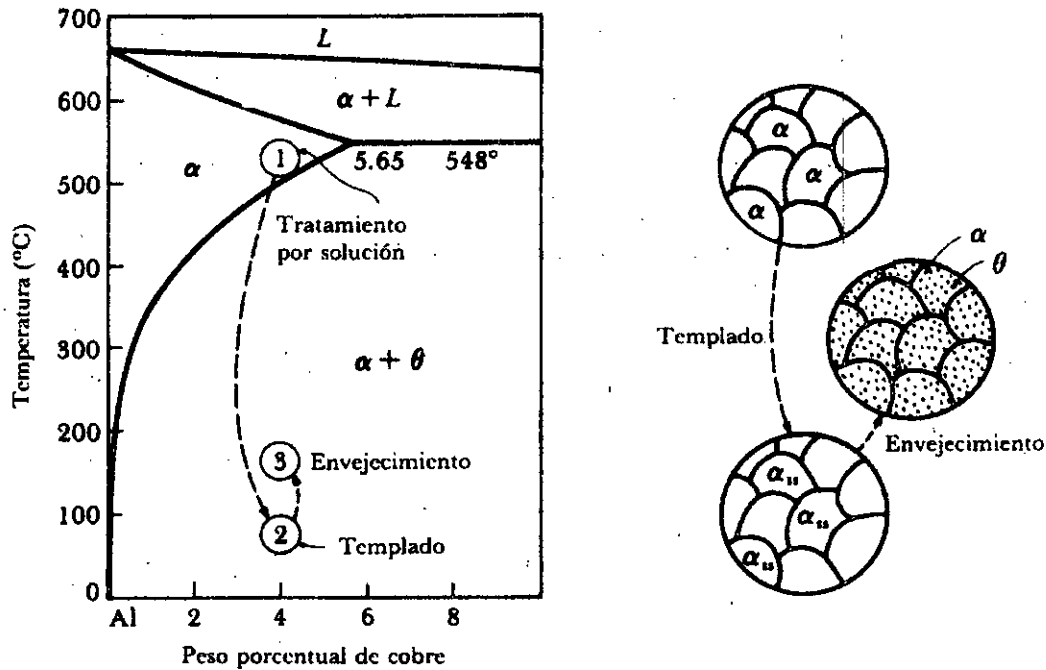


FIG. 9-6 Extremo rico en aluminio en el diagrama de fases aluminio-cobre que muestra los tres pasos en el tratamiento térmico por envejecimiento y las microestructuras producidas.

de equilibrio en la aleación. En la aleación Al-4% Cu, este tratamiento se hace entre 500°C y 548°C.

Paso 2: Templado. Después del tratamiento de solución, la aleación, que sólo contiene α en su estructura, se enfría rápidamente o se temple. Los átomos no tienen tiempo de difundir a lugares potenciales de nucleación y entonces se forma la fase θ . Después del templado, la estructura contiene aún sólo α . La fase α es una *solución sólida sobresaturada*, que contiene cobre en exceso y no es una estructura en equilibrio.

Paso 3: Envejecimiento. Finalmente, la fase α sobresaturada se calienta a una temperatura menor que la de solvus. A esta temperatura de envejecimiento, los átomos son capaces de difundirse a distancias cortas. Debido a que la fase α sobresaturada no es estable, los átomos adicionales de cobre se difunden hacia numerosos sitios de nucleación y se forma y crece un precipitado. Finalmente, si mantenemos la aleación durante un tiempo suficiente a la temperatura de envejecimiento, se produce el equilibrio entre la estructura α y θ .

EJEMPLO 9-5

Comparar la composición de la solución sólida α en la aleación Al-4% Cu a temperatura ambiente cuando la aleación se enfría en condiciones de equilibrio y cuando la aleación se temple.

Respuesta:

De la Figura 9-6 se puede trazar una isoterma a temperatura ambiente. La composición de α determinada por la isoterma es de aproximadamente 0.02% de Cu. Sin embargo, la

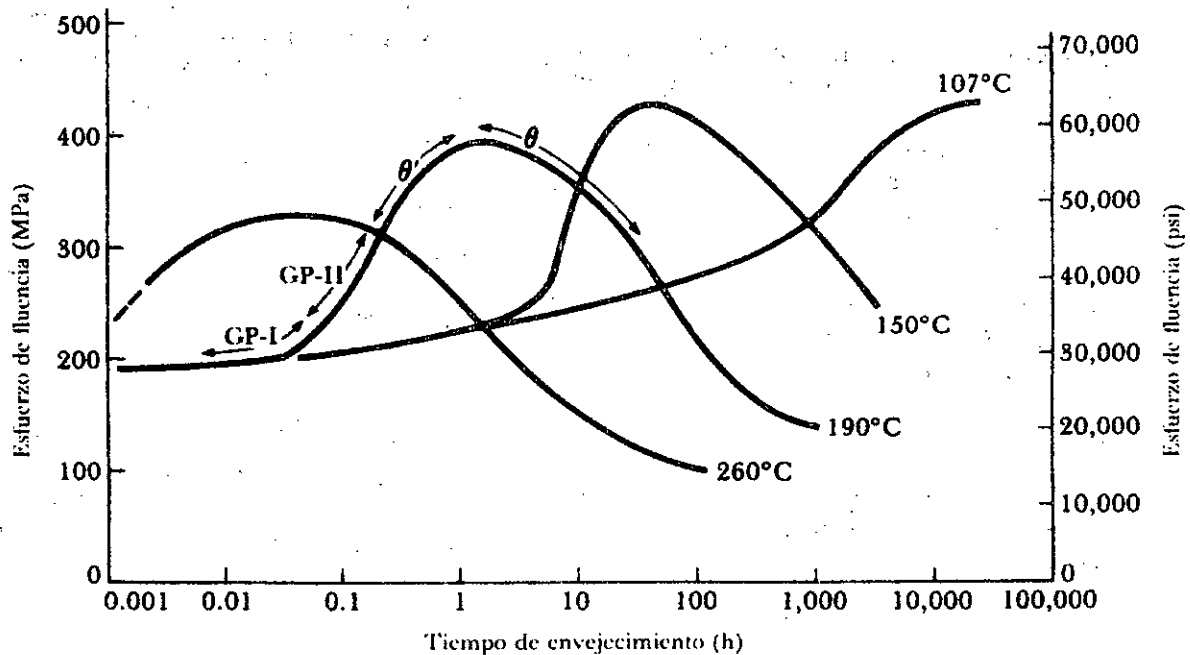


FIG. 9-8 Efecto de la temperatura y del tiempo de envejecimiento en el esfuerzo de fluencia de una aleación Al-4% Cu.

incrementa al decrecer la temperatura de envejecimiento. Segundo, la resistencia mantiene su máximo por un periodo mayor. Este pico ancho permite realizar el tratamiento térmico con tolerancias pequeñas en el cálculo de temperatura o tiempo para producir las propiedades requeridas. Tercero, las propiedades son más uniformes. Si la aleación envejece tan sólo por 10 min a 260°C, la superficie de la pieza alcanza la temperatura apropiada y se endurece, pero el centro permanece frío y envejece sólo muy levemente.

EJEMPLO 9-6

El operador de un horno se va a almorzar sin retirar la aleación Al-4% Cu del horno de envejecimiento. Comparar el efecto en el esfuerzo de fluencia de una hora adicional de envejecimiento con temperaturas de envejecimiento de 190°C y 260°C.

Respuesta:

A 190°C, el pico del esfuerzo de fluencia de 400 MPa ocurre a las 6 h (Figura 9-8). Después de 7 h, el esfuerzo es aún esencialmente el mismo.

A 260°C, el pico del esfuerzo de fluencia de 340 MPa ocurre a 0.06 h. Sin embargo, después de 1.06 h, el valor decrece a 250 MPa.

De modo que la mayor temperatura de envejecimiento proporciona un pico de esfuerzo menor y hace a tal esfuerzo más sensible al tiempo de envejecimiento.

El envejecimiento tanto a 190°C como a 260°C se denomina *envejecimiento artificial*, debido a que la aleación se calienta para producir una precipitación. Algunas aleaciones tratadas por solución y templadas envejecen a temperatura ambiente y esto es llamado *envejecimiento natural*. El envejecimiento natural requiere tiempos prolongados, a menudo

- Aleación 3: Esta aleación presenta una sola fase hasta la temperatura del sólido. No puede ocurrir un endurecimiento por envejecimiento.
- Aleación 4: Esta es una aleación bifásica por encima de la temperatura de fusión o eutéctica. Puede ocurrir una leve respuesta al envejecimiento en este tipo de aleación pero el efecto será sólo muy pequeño.
- Aleación 5: Ahora tenemos una solubilidad sólida decreciente al disminuir la temperatura siendo el precipitado un compuesto intermetálico duro y frágil. Esta aleación es un candidato potencial para el endurecimiento por envejecimiento.

Uso a temperaturas elevadas. De acuerdo con la explicación anterior, no se selecciona una aleación Al-4% Cu endurecida por envejecimiento para utilizarse a temperaturas elevadas. A temperaturas de operación entre la ambiente y hasta 500°C, la aleación sobrevejece y pierde rápidamente su resistencia. Por encima de los 500°C, la segunda fase se redissuelve en la matriz y no obtenemos siquiera un endurecimiento por dispersión. En general, las aleaciones de aluminio endurecidas por envejecimiento son aconsejables para usarse sólo a temperaturas cercanas a la ambiente. Sin embargo, algunas aleaciones de magnesio pueden mantener su resistencia hasta aproximadamente los 250°C y ciertas superaleaciones de níquel resisten el sobrevejecimiento a 1000°C.

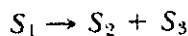
También es problemático soldar aleaciones endurecidas por envejecimiento (Figura 9-10). Durante la soldadura el metal adyacente al cordón se calienta y el área afectada por el calor contiene dos zonas principales. La zona de menor temperatura cercana al metal base afectado está expuesta a temperaturas justo por debajo de la de solvus y puede sobrevejecerse. La zona de mayor temperatura es tratada por solución, eliminándose los efectos del endurecimiento por envejecimiento. Si la zona tratada por solución se enfría lentamente, se puede formar una fase θ estable en los límites de grano, fragilizando el área soldada. Los procesos rápidos de soldadura tales como la soldadura por haz electrónico, el tratamiento térmico completo del área después de la soldadura, o el soldar la aleación en su condición de tratada por solución, mejoran la calidad de la soldadura.

Esfuerzos residuales durante el templeado. Cuando una aleación endurecida por envejecimiento es templada, el centro de la pieza se enfría más lentamente que la superficie. La superficie enfriada rápidamente se contrae aplicando un esfuerzo de compresión al centro, el cual se deforma por estar aún caliente, blando y dúctil. Posteriormente se enfría el centro y tiende a contraerse, siendo esta contracción impedida por la superficie fría y dura. El centro queda bajo tracción, mientras que la superficie está en compresión. En consecuencia, se produce un patrón de esfuerzos residuales en la pieza templada (Figura 9-11). Los esfuerzos residuales provocan distorsiones, e incluso agrietamientos en las piezas.

A fin de minimizar los problemas ocasionados por los esfuerzos residuales, las aleaciones endurecidas por envejecimiento no se templan más rápido de lo necesario. Las aleaciones a base de aluminio son templadas normalmente en agua caliente a unos 80°C, en lugar de agua fría.

9-5 La reacción eutectoide

En el Capítulo 8, definimos a la eutectoide como una reacción de estado sólido en la que una fase sólida se transforma en otras dos fases sólidas.



(9-3)

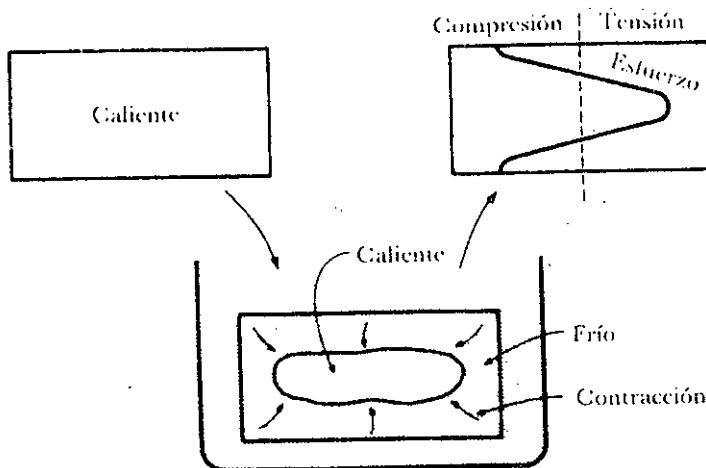


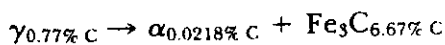
FIG. 9-11 Patrón de esfuerzos residuales producido en una aleación tratada por solución y templada durante el proceso de endurecimiento por envejecimiento. Nótese que la superficie está en compresión y el centro en tensión.

Diagrama de fases hierro-cementita. La Figura 9-12 muestra el diagrama de fases Fe-Fe₃C, donde deben distinguirse las características siguientes.

Soluciones sólidas. El hierro pasa por dos transformaciones alotrópicas durante el calentamiento o el enfriamiento. Inmediatamente después de la solidificación, el hierro forma una estructura CC llamada *ferrita-δ*. A un enfriamiento mayor, el hierro se transforma en una estructura CCC llamada *λ* o *austenita*. Finalmente, el hierro vuelve a transformarse en la estructura CC a temperaturas más bajas; esta estructura se denomina *α* o *ferrita*. Tanto la ferrita como la austenita son soluciones sólidas de átomos intersticiales de carbono en hierro. Debido a que los huecos intersticiales en la red CCC son algo mayores que los huecos en la red CC, puede acomodarse un mayor número de átomos de carbono en el hierro CCC. Así, la máxima solubilidad del carbono en austenita es 2.11% de C mientras que la máxima solubilidad del carbono en el hierro CC es mucho menor —0.0218% de C en *α* y 0.09% de C en *δ*. Las soluciones sólidas son relativamente blandas y dúctiles, pero más fuertes que el hierro puro debido al endurecimiento por solución sólida mediante carbono.

Compuestos intermetálicos. Se forma un compuesto Fe₃C intermetálico estequiométrico o *cementita*, cuando se excede la solubilidad del carbono en el hierro sólido. El Fe₃C contiene 6.67% de C, es extremadamente duro y frágil y está presente en todos los aceros comerciales. Controlando adecuadamente la cantidad, tamaño y forma del Fe₃C, se controla el grado de endurecimiento por dispersión y las propiedades del acero.

Reacción eutectoide. Si se calienta una aleación que contiene la composición eutectoide de 0.77% de C encima de los 727°C, se produce una estructura que contiene solamente granos de austenita. Cuando la austenita se enfría a 727°C, se inicia la reacción eutectoide.



Como ocurre en la reacción eutéctica, las dos fases que se forman tienen una composición diferente de modo que los átomos deben difundir durante la reacción (Figura 9-13). La mayoría del carbono en la austenita difunde a la Fe₃C, pero un porcentaje mayor de átomos de hierro difunde hacia *α*. Esta redistribución de átomos es más fácil si las distancias de difusión son cortas, que es el caso cuando *α* y Fe₃C crecen como laminillas delgadas.

Perlita. La estructura laminar de α y Fe_3C que se desarrolla en el sistema hierro-carbono es llamada *perlita*. La perlita es un microconstituyente en el acero. Las laminillas en la perlita son mucho más finas que las que ocurren en el eutéctico plomo-estaño debido a que los átomos de hierro y de carbono deben difundirse a través de austenita sólida en vez de líquida.

EJEMPLO 9-8

Calcular las cantidades de ferrita y cementita que están presentes en la perlita.

Respuesta:

Puesto que la perlita debe contener 0.77% de C, y usando la regla de la palanca

$$\% \text{ de } \alpha = \frac{6.67 - 0.77}{6.67 - 0.0218} \times 100 = 88\%$$

$$\% \text{ de } \text{Fe}_3\text{C} = \frac{0.77 - 0.0218}{6.67 - 0.0218} \times 100 = 12\%$$

Del Ejemplo 9-8, se encuentra que la mayoría de la perlita está compuesta de ferrita. De hecho, si se examina detenidamente la perlita se encuentra que las laminillas de Fe_3C están rodeadas de α . La estructura perlítica produce consecuentemente un endurecimiento efectivo por dispersión —la fase continua de ferrita es relativamente blanda y dúctil, y la cementita dura y frágil está dispersa.

Microconstituyentes primarios. Los aceros hipoeutectoides contienen menos de 0.77% de C y los aceros hipereutectoides contienen más de 0.77% de C. La ferrita es el microconstituyente primario o proeutectoide en las aleaciones hipereutectoides, siendo la cementita el microconstituyente primario o proeutectoide de las aleaciones hipereutectoides. Si se calienta una aleación hipoeutectoide que contiene 0.60% de C por encima de 750°C, sólo permanece la austenita en la microestructura. La Figura 9-14 muestra lo que ocurre cuando se enfría la austenita. Justo por debajo de los 750°C, la ferrita se precipita y crece, usualmente en los límites de grano austeníticos. La ferrita primaria continúa creciendo hasta que la temperatura disminuye a 727°C. La austenita restante a esa temperatura se encuentra ahora rodeada por ferrita y ha cambiado su composición de 0.60% de C a 0.77% de C. El enfriamiento posterior por debajo de los 727°C provoca que la totalidad de la austenita restante se transforme en perlita por la reacción eutectoide. La estructura final contiene dos fases —ferrita y cementita— distribuidas como dos microconstituyentes —ferrita primaria y perlita.

EJEMPLO 9-9

Calcular las cantidades y composiciones de las fases y microconstituyentes en una aleación Fe-0.60% de C a 726°C.

Respuesta:

Las fases son ferrita y cementita. Utilizando una isoterma y aplicando la regla de la palanca a 726°C:

$$\% \text{ de } \alpha: 0.0218\% \text{ C} \quad \% \alpha = \frac{6.67 - 0.60}{6.67 - 0.0218} \times 100 = 91.3\%$$

$$\text{Fe}_3\text{C}: 6.67\% \text{ C} \quad \% \text{Fe}_3\text{C} = \frac{0.60 - 0.0218}{6.67 - 0.0218} \times 100 = 8.7\%$$

La microestructura final contiene islas de perlita rodeadas por la ferrita primaria [Figura 9-15(a)]. Esto permite a la aleación ser resistente, debido a perlita endurecida por dispersión, a la vez que dúctil debido a la ferrita primaria continua.

Sin embargo, en las aleaciones hipereutectoides, la fase primaria es Fe_3C , la cual de nuevo se forma en los límites de grano de la austenita. Después que la austenita se enfría a través de la reacción eutectoide, el acero contiene cementita dura y frágil rodeando islas de perlita [Figura 9-15(b)]. Ahora, debido a que el microconstituyente duro y frágil es continuo, el acero también es frágil. Afortunadamente, es posible mejorar la microestructura y las propiedades de los aceros hipereutectoides mediante un tratamiento térmico.

9-6 Control de la reacción eutectoide

Es posible controlar el endurecimiento por dispersión en las aleaciones eutectoides casi de la misma forma que para las aleaciones eutécticas.

Control de la cantidad del eutectoide. Cambiando la composición de la aleación, se modifica la cantidad de la segunda fase dura. Conforme el contenido de carbono de un acero se incrementa hacia la composición eutectoide de 0.77% de C, las cantidades de Fe_3C y de perlita se incrementan, aumentando así la resistencia (Figura 9-16). Sin em-

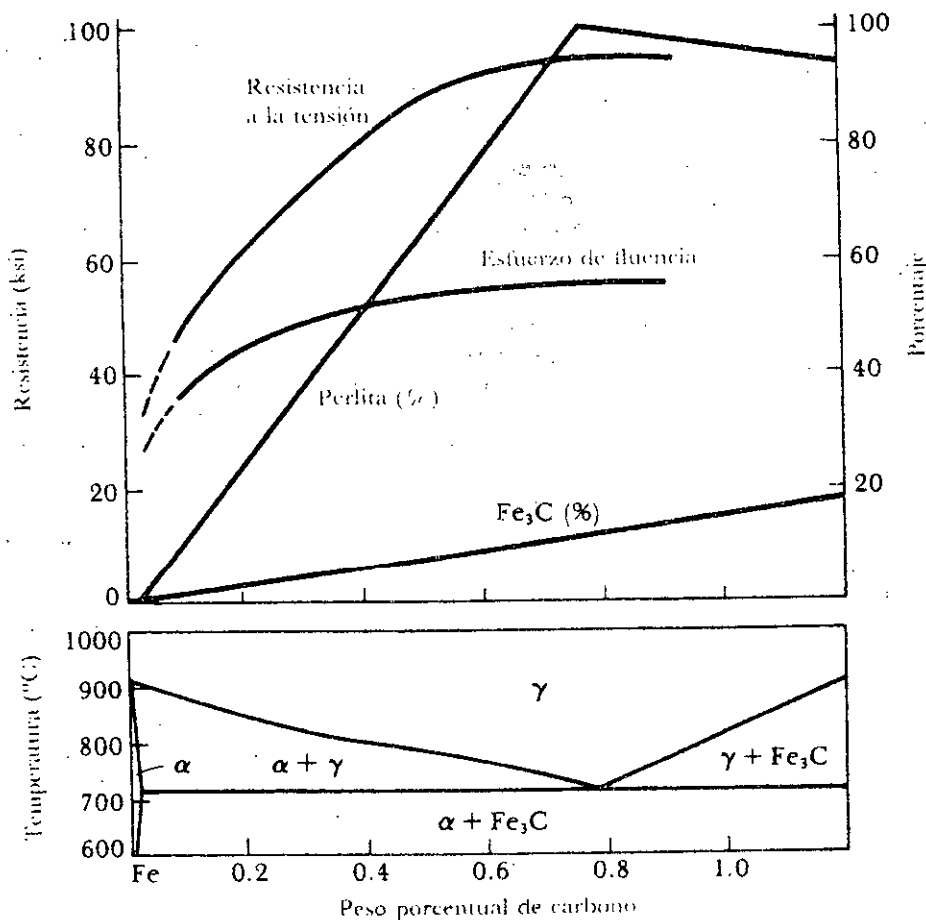


FIG. 9-16 Resistencia, % de Fe_3C , y % de perlita contra el contenido de carbono en aceros enfriados lentamente.

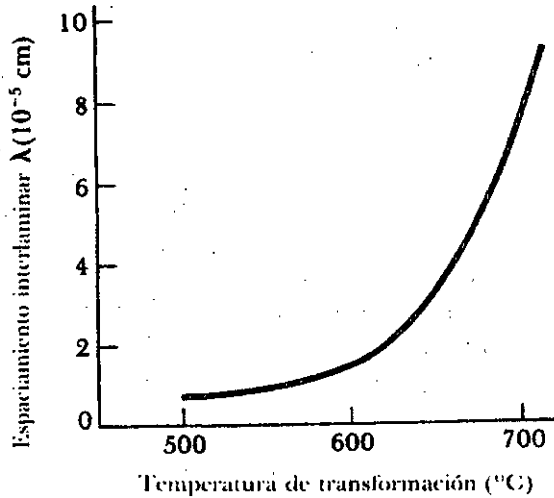


FIG. 9-18 Efecto de la temperatura de transformación de la austenita en el espaciado interlaminar en la perlita.

Control de la temperatura de transformación. La reacción eutectoide de estado sólido es más bien lenta y el acero puede enfriarse por debajo de la temperatura eutectoide de equilibrio antes de que se inicie la transformación. La temperatura de transformación afecta la finura de la estructura (Figura 9-18), el tiempo requerido para la transformación e incluso el ordenamiento de las dos fases. Esta información está contenida en el diagrama tiempo-temperatura-transformación (*TTT*) (Figura 9-19). Este diagrama, llamado también diagrama de *transformación isotérmica (T-I)* o bien curva *C*, nos permite predecir la estructura, las propiedades y el tratamiento térmico requerido en los aceros.

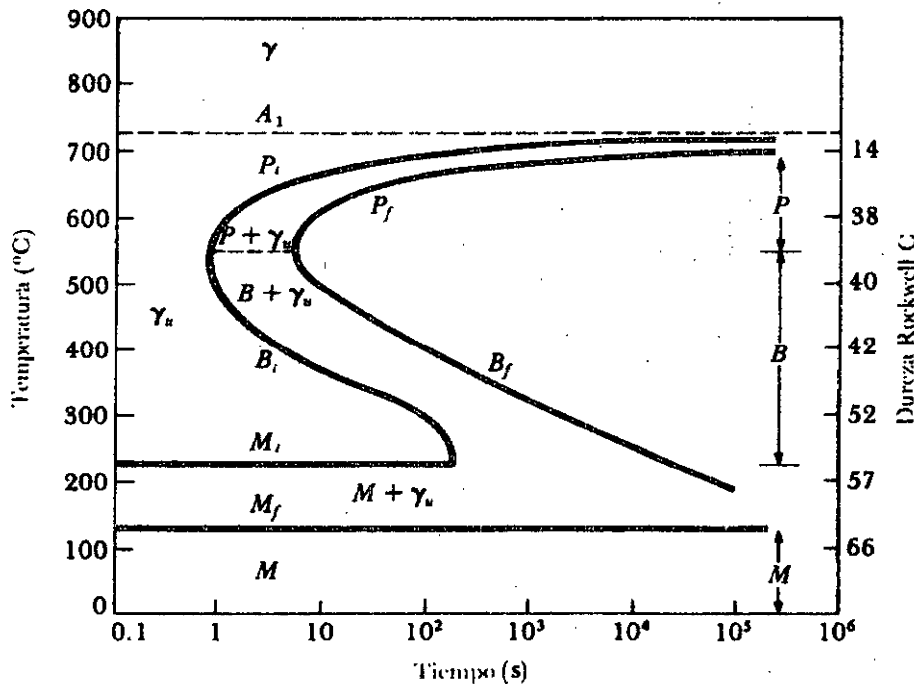


FIG. 9-19 Diagrama tiempo-temperatura-transformación (*TTT*) para un acero eutectoide.

250°C durante 15 min, y finalmente enfriado a temperatura ambiente. ¿Se produce la estructura bainítica requerida?

Respuesta:

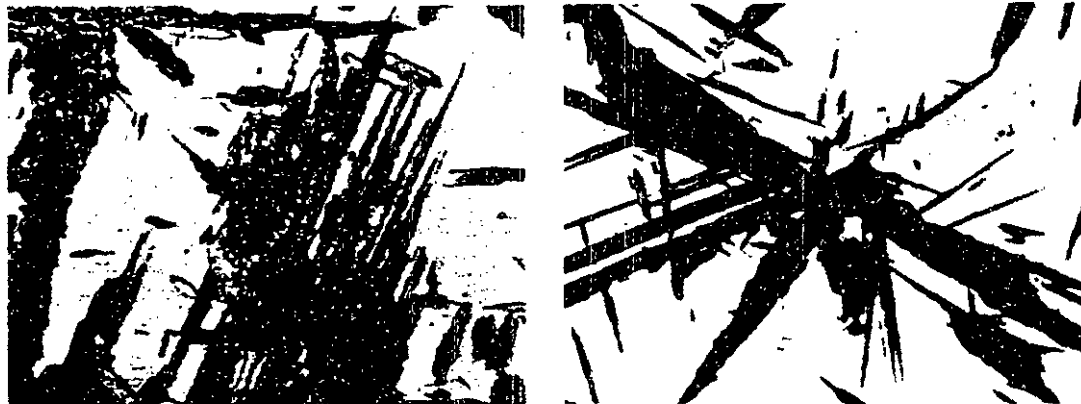
Se examina el tratamiento térmico usando la Figura 9-19. Después de un calentamiento a 750°C, la microestructura es 100% γ . Después de templar a 250°C permanece la austenita inestable por un poco más de 100 s, cuando empieza a crecer la bainita. Después de 15 min, o sea 900 s, se ha formado aproximadamente un 50% de bainita fina y el resto del acero contiene aún austenita inestable. Como se verá posteriormente, la austenita inestable se transforma en martensita cuando el acero se enfría a temperatura ambiente y la estructura final es una mezcla de bainita y martensita. El tratamiento térmico no fue correcto. Se debió haber dejado el acero a 250°C por al menos durante 10⁴ s.

Los tiempos requeridos para que la austenita inicie y termine su transformación a bainita se incrementan y la bainita se vuelve más fina conforme la temperatura de transformación continúa decreciendo. La bainita que se forma justo por debajo de la saliente de la curva se denomina *bainita gruesa*, *bainita superior* o *bainita tipo pluma*. La bainita que se forma a temperaturas más bajas se llama *bainita fina*, *bainita inferior* o *bainita acicular*. La Figura 9-20 muestra las microestructuras típicas de la bainita.

La Figura 9-21 muestra el efecto de la temperatura de transformación en las propiedades de un acero eutectoide. Cuando decrece la temperatura, hay una tendencia general hacia una mayor resistencia y una ductilidad menor debido a la microestructura más fina que se produce.

9-7 La reacción martensítica

La *martensita* es una fase que se forma como resultado de una transformación de estado sólido sin difusión. El cobalto, por ejemplo, se transforma de una estructura cristalina CCC a una HC por un leve desplazamiento en las posiciones atómicas, el cual altera la secuencia de apilamiento de los planos compactos. Debido a que la reacción no depende de la difusión, la reacción martensítica es *alérmica*, o sea que la reacción depende sólo de la tempera-



(a)

(b)

FIG. 9-20 (a) Bainita superior (placas grises en forma de pluma). (b) Bainita inferior (agujas oscuras). De *Metals Handbook*, vol. 8, 8a. ed., American Society for Metals (ASM), 1973.

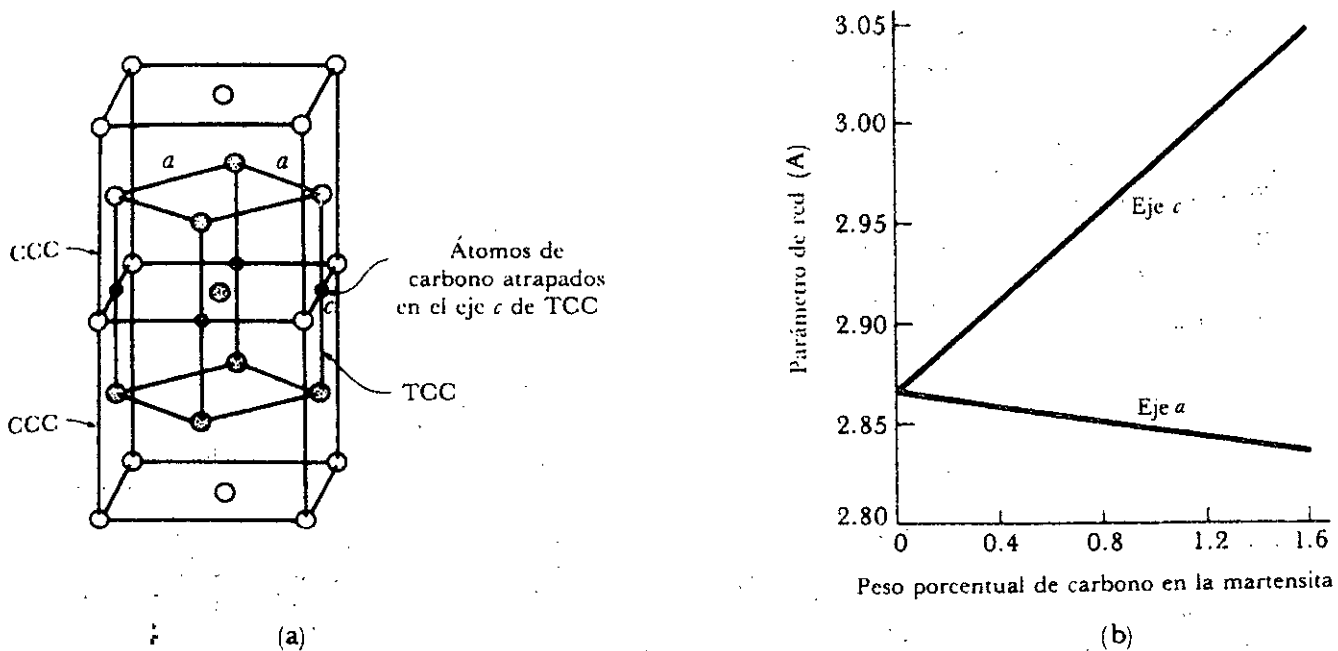


FIG. 9-22 (a) La celda unitaria TCC de la martensita está relacionada con la celda unitaria CCC de la austenita. (b) Cuando se incrementa el porcentaje de carbono, los átomos de carbono ocupan más sitios intersticiales y se forma la estructura tetragonal de la martensita.

EJEMPLO 9-13

Un acero que contiene 0.40% de C es calentado a 740°C y después templado. Determinar la cantidad y composición de la martensita que se forma.

Respuesta:

Cuando el acero se calienta a 740°C, se forma una mezcla de ferrita y austenita (Figura 9-12). Podemos utilizar la isoterma y la regla de la palanca para determinar la cantidad y composición de la austenita en la región bifásica, igualando entonces la austenita con la martensita. La Figura 10-11 muestra la región eutectoide en mayor detalle.

$$\text{Composición austenítica} = \text{Composición martensítica} \quad \text{Fe-0.68\% de C}$$

$$\% \text{ de martensita} = \% \text{ de austenita} = \frac{0.40 - 0.021}{0.68 - 0.021} \times 100 = 58\%$$

Propiedades de la martensita en el acero: La martensita en los aceros es muy dura y frágil. La estructura TCC tiene planos no compactos de deslizamiento en los que las dislocaciones pueden moverse fácilmente. La martensita está altamente sobresaturada con carbono, puesto que el hierro contiene normalmente menos de 0.0218% de C a temperatura ambiente, pero la martensita contiene toda la cantidad de carbono que está presente en el acero. Finalmente, la martensita tiene un tamaño de grano fino y una subestructura aún más fina dentro de los granos. En consecuencia, la martensita tiene poca o ninguna ductilidad y resulta tan dura que puede cortarse únicamente con herramientas especiales. Debido a este comportamiento no suele utilizarse la martensita del acero. En la siguiente sección presentamos cómo podemos "revenir" la martensita para producir propiedades más deseables.

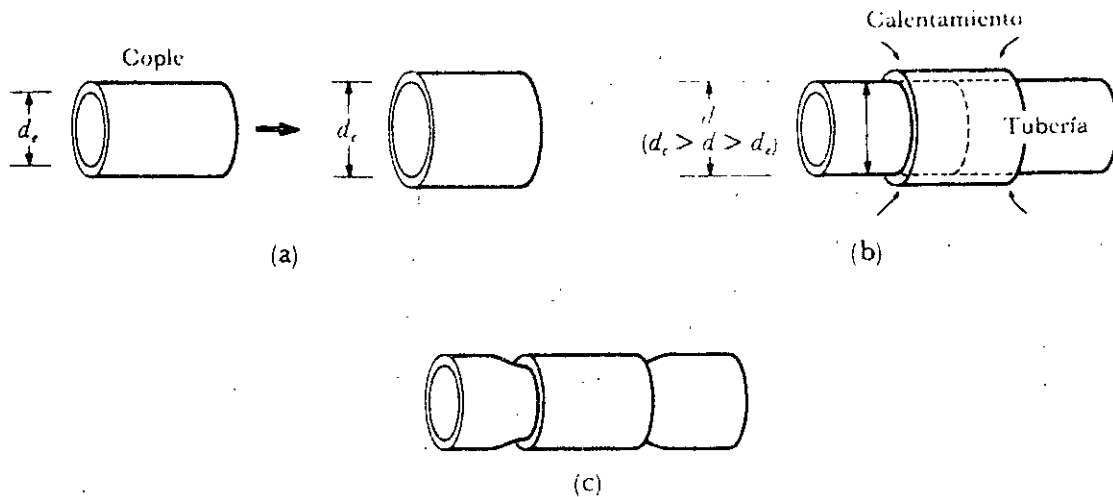


FIG. 9-25 Aplicación de las aleaciones con memoria en el acoplamiento de tubería. Un cople de aleación con memoria se expande (a) de modo que ajuste sobre la tubería. (b) Cuando se calienta el cople se contrae a su diámetro original (c).

transforma en una estructura martensítica durante el templado. Sin embargo, la martensita en el titanio es más blanda y débil que la estructura original.

Aleaciones martensíticas con memoria. Una propiedad singular que poseen algunas aleaciones que experimentan la reacción martensítica es el efecto de "memoria". A la aleación Ni-50% Ti y a muchas otras a base de cobre se les aplica un tratamiento termomecánico sofisticado para producir una estructura martensítica. Al final del tratamiento, el metal ha sido deformado en una forma predeterminada. El metal puede entonces ser deformado en un segundo modo; pero el metal recupera la forma original cuando se incrementa la temperatura. El metal recuerda su forma predeterminada. Una aplicación comercial del efecto memoria en estas aleaciones martensíticas es el acoplamiento de tuberías (Figura 9-25). El acoplamiento se efectúa con un diámetro pequeño, y después se deforma a un diámetro mayor. El cople, que se desliza sobre el tubo, se contrae a su forma predeterminada al calentarse. Se produce entonces una unión firme entre los tubos.

9-8 Revenido de la martensita

La martensita no es una estructura en equilibrio. Cuando la martensita en un acero se calienta a temperatura inferior a la eutectoide, se forman la fase α estable y Fe_3C . Este proceso se denomina *revenido*. La descomposición de la martensita ocasiona que decrezcan su resistencia y dureza (Figura 9-26), mientras mejoran su ductilidad y propiedades de impacto.

A bajas temperaturas de revenido, la martensita puede formar dos fases de transición —una martensita de bajo carbono y un carburo fuera de equilibrio muy fino, o Fe_{24}C . El acero es aún resistente, frágil y quizá más duro que antes del revenido. A temperaturas mayores se forman la fase α estable y el Fe_3C , y el acero se vuelve más suave y dúctil. Si el acero se reviene justo por debajo de la temperatura eutectoide, el Fe_3C se vuelve muy grueso y el efecto de endurecimiento por dispersión se reduce considerablemente. Seleccionando la temperatura adecuada de revenido, puede obtenerse una gran variedad de propiedades. El producto del proceso de revenido es un microconstituyente denominado *martensita revenida* (Figura 9-27).

El control cuidadoso de las temperaturas en el tratamiento térmico, así como sus tiempos, es esencial para obtener la microestructura apropiada. Los diagramas de fases sirven para seleccionar las temperaturas apropiadas, pero se necesitan datos experimentales para lograr finalmente la combinación óptima de tiempos, temperaturas y composiciones.

Finalmente, puesto que se obtienen propiedades óptimas a través del tratamiento térmico, debemos tener presente que la estructura y las propiedades pueden modificarse cuando el material se utiliza en altas temperaturas. El sobre-envejecimiento, el sobre-revenido y la pérdida de coherencia pueden ocurrir como una ampliación natural del fenómeno que rige estas transformaciones cuando el material es puesto en servicio.

Glosario

- Ángulo diedro** (*dihedral angle*) Ángulo que define la forma de una partícula de precipitado en la matriz. Está determinado por las energías superficiales relativas. Se le llama también diedro, a secas.
- Austenita** (*austenite*) Denominación de la estructura cristalina CCC del hierro.
- Bainita** (*bainite*) Microconstituyente bifásico que contiene ferrita y cementita, se forma en aceros transformados isotérmicamente a relativamente bajas temperaturas.
- Cementita** (*cementite*) Compuesto intermetálico duro y frágil, Fe_3C , que cuando se dispersa apropiadamente proporciona el endurecimiento en los aceros.
- Endurecimiento por envejecimiento** (*age hardening*) Tratamiento térmico especial de endurecimiento por dispersión. Se forma un precipitado coherente a través de un tratamiento por solución, un templado y un envejecimiento. El precipitado proporciona un efecto de endurecimiento sustancial. También es conocido como endurecimiento por precipitación.
- Energía de deformación** (*strain energy*) Energía requerida para que un precipitado se ajuste en la matriz circundante durante la nucleación y el crecimiento del precipitado.
- Energía interfacial** (*interfacial energy*) Energía relacionada con el límite (interficie o interfaz) de dos fases.
- Envejecimiento artificial** (*artificial aging*) Recalentamiento de una aleación tratada por solución y templada a una temperatura debajo de solvus para proporcionar la energía térmica requerida para que se forme un precipitado.
- Envejecimiento natural** (*natural aging*) Formación de un precipitado coherente de una aleación endurecible por envejecimiento tratada por solución y templada a temperatura ambiente, proporcionando un endurecimiento óptimo.
- Estructura Widmanstätten** (*Widmanstätten structure*) Precipitación de una segunda fase a partir de la matriz cuando hay una relación cristalográfica fija entre el precipitado y las estructuras cristalinas de la matriz. A menudo se forman estructuras aciculares o en forma de placas en la estructura Widmanstätten.
- Ferrita** (*ferrite*) Denominación de la estructura cristalina CC del hierro.
- Martensita** (*martensite*) Fase metaestable formada en el acero y otros materiales a través de una transformación atómica sin difusión.
- Perlita** (*pearlite*) Microconstituyente laminar bifásico, que contiene ferrita y cementita, formado en los aceros que son enfriados de una manera normal o que son transformados isotérmicamente a temperaturas relativamente altas.
- Precipitado coherente** (*coherent precipitate*) Precipitado cuya estructura cristalina y arreglo atómico tienen una relación continua con la matriz de la cual se formó. El precipitado coherente proporciona una excelente interrupción del arreglo atómico en la matriz y un excelente endurecimiento.
- Revenido** (*tempering*) Tratamiento térmico de baja temperatura utilizado para reducir la dureza de la martensita, permitiendo a ésta descomponerse en las fases de equilibrio.
- Solución sólida sobresaturada** (*supersaturated*)

18 Cuando se examina la microestructura de un acero, se encuentra que la estructura contiene aproximadamente un 35% en volumen de α primaria y 65% en volumen de perlita. Estimar el % de C en el acero. (Véase la respuesta del Problema 9-17.)

19 Cuando se examina la microestructura de un acero, se encuentra que la estructura contiene aproximadamente un 10% en volumen de Fe_3C primario y 90% en volumen de perlita. Estimar el % de C en el acero. (Véase la respuesta del Problema 9-17.)

20 Determinar las cantidades de composiciones de cada fase en el producto eutectoide Cu-11.8% Al (Figura 10-6) a 560°C. ¿Se espera que sea dúctil o frágil el producto eutectoide? Explique su respuesta.

21 Calcular las cantidades de cada fase y microconstituyente en una aleación Cu-14% Al a 560°C (Figura 10-6).

22 Describir el tratamiento térmico que se aplicaría para controlar las reacciones en una aleación Cu-10% Al (Figura 10-6). (a) ¿Qué temperatura debería alcanzar para obtener una aleación de una sola fase? (b) Calcular la cantidad de cada fase y microconstituyente que se forma inmediatamente después de la reacción eutectoide. (c) ¿Cuál microconstituyente será continuo?

23 Un acero que contiene 0.77% de C se transforma a 625°C en perlita. Determinar el espaciamiento interlaminar y el esfuerzo de fluencia que se esperaría.

24 Un acero eutectoide se calienta a 800°C, y luego se temple a las siguientes temperaturas. Para cada temperatura, determinar el microconstituyente que se produce y el tiempo mínimo requerido para transformar completamente la austenita.

- (a) 700°C (b) 600°C (c) 500°C
(d) 300°C (e) 100°C

25 Determinar la microestructura que se encuentra presente después de los siguientes tratamientos térmicos en un acero eutectoide.

- (a) Calentamiento a 780°C durante 2 horas
(b) Calentamiento a 780°C durante 1 hora, templado a 600°C y sostenido durante 5 s
(c) Calentamiento a 780°C durante 1 hora, templado a 600°C y sostenido durante 10 s
(d) Calentamiento a 780°C durante 1 hora, templado a 400°C y sostenido durante 10 s
(e) Calentamiento a 780°C durante 1 hora, templado a 400°C y sostenido durante 1 h
(f) Calentamiento a 780°C durante 1 hora, templado a 100°C y sostenido durante 10 s
(g) Calentamiento a 780°C durante 1 hora, templado a 100°C y sostenido durante 10⁵ s

26 La Figura 9-22 muestra el efecto del contenido de carbono en los parámetros de red de la martensita TCC. Calcular el cambio volumétrico que ocurre durante la reacción martensítica para una aleación Fe-0.2% C, para una aleación Fe-0.6% C y para una aleación Fe-1.0% C. Supóngase que el parámetro de red del hierro CCC es de 3.60 Å en cada caso.

27 Calcular la cantidad y la composición de la martensita que se forma en una aleación Fe-0.3% C templada a las siguientes temperaturas. (a) 850°C. (b) 780°C. (c) 740°C. (d) 700°C. Véase la Figura 10-11 para los cálculos.

28 Calcular la cantidad y la composición de la martensita en una aleación Fe-1.2% C templada a las siguientes temperaturas. (a) 950°C. (b) 850°C. (c) 800°C. (d) 730°C. Véase Figura 10-11.

29 El acero sostenido por encima de los 727°C durante cierto tiempo, es templado para producir 64% de martensita y 36% de ferrita. La martensita contiene 0.58% de C. Estimar el porcentaje de C en la aleación a la temperatura a la que se mantiene el acero antes del templado. Véase Figura 10-11.

30 El acero mantenido por encima de los 727°C durante 2 h, es templado para producir un 97% de martensita y un 3% de cementita. La martensita contiene 0.95% de C. Estimar el porcentaje de C en la aleación y la temperatura a la cual el acero es sostenido antes del templado. Véase Figura 10-11.

31 El cobalto CCC tiene un parámetro de red de 3.5441 Å y el cobalto HC tiene los parámetros de red de $a_0 = 2.5071$ Å y $c_0 = 4.0686$ Å. Determinar el cambio volumétrico cuando el cobalto cambia de CCC a HC durante la transformación martensítica.

32 En las aleaciones eutécticas, el microconstituyente eutéctico es por lo general el continuo. Pero en las estructuras eutectoides, el microconstituyente primario es normalmente continuo. Explicar la diferencia, puesto que las reacciones eutectoide y eutéctica parecen estar estrechamente vinculadas.

33 La perlita parece tener un espaciamiento interlaminar diferente en sitios diferentes del mismo acero. ¿Puede explicarse esto, si realmente es lo mismo?

34 Un acero eutectoide se temple para producir martensita, revenido a 400°C. (a) ¿Cómo afecta el revenido la resistencia a la tensión, el esfuerzo de fluencia y el número de dureza Rockwell C? (b) Supóngase que el acero se pone en servicio a una temperatura de 600°C. ¿Qué pasará con las propiedades del acero?

35 Se desea producir un acero eutectoide que tenga un esfuerzo de fluencia mínimo de 100,000 psi con una dureza máxima de R40. ¿Qué temperatura de revenido sería recomendable?

MATERIALES PARA INGENIERÍA

Aunque hay una enorme variedad de materiales para ingeniería, las propiedades mecánicas de cada uno pueden preverse y controlarse interpretando el enlace atómico, la estructura atómica y los mecanismos de endurecimiento tratados en las secciones anteriores. Esto es particularmente evidente en el Capítulo 10, en el que se revisan las características de metales y aleaciones específicas. Utilizaremos ampliamente las nociones de endurecimiento por solución, por deformación y por dispersión para las aleaciones ferrosas y no ferrosas.

En los cerámicos y los polímeros, Capítulos 11 y 12, la importancia del enlace atómico y de la estructura atómica será también evidente. Aunque los mecanismos de endurecimiento que son aplicables a los metales lo son en menor grado a estos materiales, podremos establecer muchas similitudes entre ellos. Por ejemplo, la deformación de ciertos polímeros produce una microestructura fibrosa que confiere resistencia, como en los metales, pero debido a procesos diferentes. Mediante la producción de copolímeros se proporciona, en cierto modo, un endurecimiento por solución sólida. Los diagramas de fases desempeñan una función importante en la comprensión del comportamiento de los cerámicos, aunque a menudo se utilizan los diagramas de modo diferente que en los metales. Se explican y controlan las propiedades mecánicas de los cerámicos y de los polímeros por medio de mecanismos en los que no intervienen movimientos de dislocación.

Los materiales compuestos (o compósitos), en el Capítulo 13, son aún más difíciles de categorizar debido a los muchos tipos y variados usos de los materiales. El comportamiento de algunos de los compuestos puede explicarse en términos del endurecimiento por dispersión. Sin embargo, muchos compuestos son diseñados para proporcionar características especiales que van más allá de los métodos convencionales para el control de la relación estructura-propiedades.

Metales y aleaciones

10-1 Introducción

Los metales y las aleaciones suelen dividirse en dos categorías: ferrosos y no ferrosos. Las aleaciones ferrosas están basadas en el hierro como el constituyente principal e incluyen aceros, aceros inoxidable y diversas clases de hierro fundido. En las aleaciones no ferrosas intervienen metales diferentes al hierro. En este capítulo trataremos las aleaciones para ingeniería más importantes, señalando de qué manera los mecanismos de endurecimiento presentados en la Parte II del texto se aplican a los tipos específicos de aleaciones.

ALEACIONES NO FERROSAS

10-2 Aleaciones de aluminio

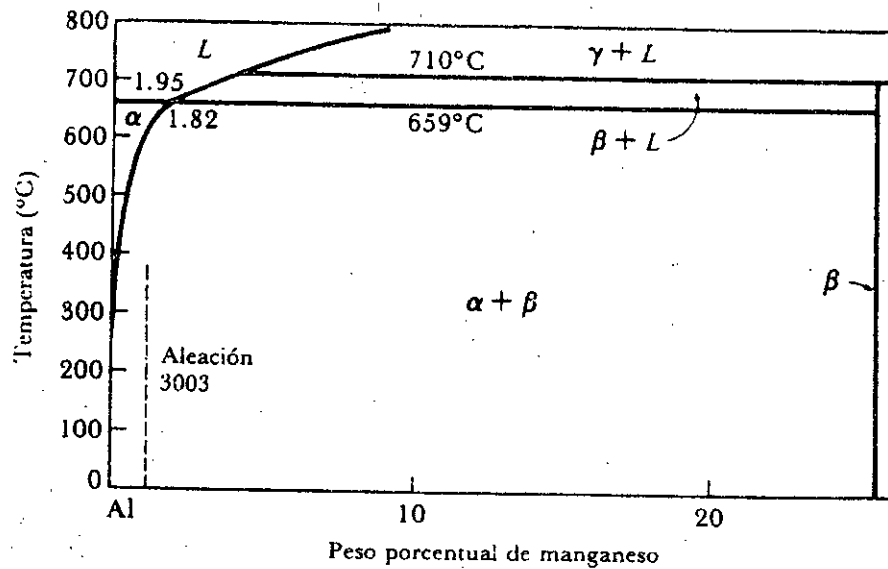
El aluminio es un metal ligero, con una densidad de 2.70 g/cm^3 , o sea con un tercio de la densidad del acero. Aunque las aleaciones de aluminio tienen propiedades a la tensión relativamente bajas comparadas con las de acero, su *relación resistencia-peso*, como se define enseguida, es excelente.

$$\text{Relación resistencia-peso} = \frac{\text{resistencia a la tensión}}{\text{densidad}} \quad (10-1)$$

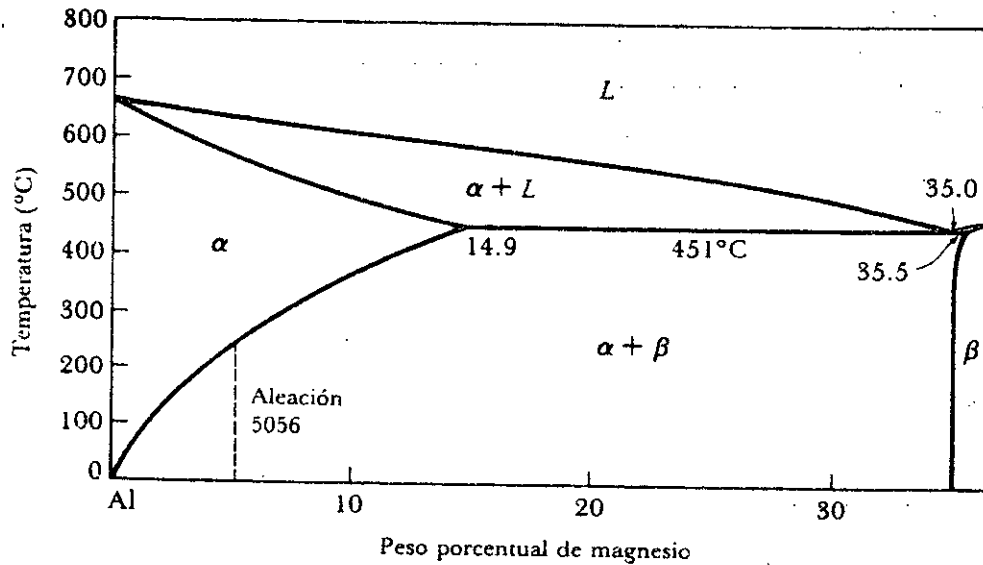
El aluminio se utiliza cuando el peso es un factor importante, como ocurre en las aplicaciones aeronáuticas y de automotores.

El aluminio también responde fácilmente a los mecanismos de endurecimiento. La Tabla 10-1 compara la resistencia del aluminio puro recocido con aleaciones endurecidas mediante diversas técnicas. Las aleaciones pueden ser 30 veces más resistentes que el aluminio puro.

Por otra parte, el aluminio no suele presentar un límite de resistencia a la fatiga bien definido, de modo que la falla ocurre incidentalmente aun a esfuerzos muy bajos. Debido a su bajo punto de fusión, el aluminio no se comporta bien a temperaturas elevadas. Finalmente, las aleaciones de aluminio tienen escasa dureza, lo que origina poca resistencia al desgaste abrasivo en muchas condiciones.



(a)



(b)

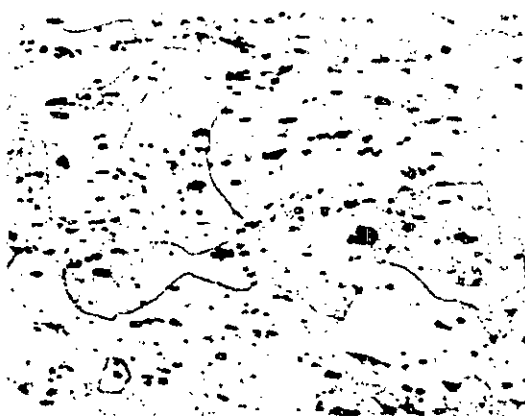
FIG. 10-1 Porciones de los diagramas de fases para (a) aluminio-manganeso y (b) aluminio-magnesio.

Las aleaciones de aluminio se clasifican mediante el sistema de enumeración de la Tabla 10-2. El primer número especifica los principales elementos de aleación y los números restantes se refieren a la composición específica de la liga o aleación. Las composiciones y las propiedades de aleaciones típicas se dan en la Tabla 10-3. Los diagramas de fases representativos de las aleaciones se muestran en las Figuras 8-31, 9-1 y 10-1.

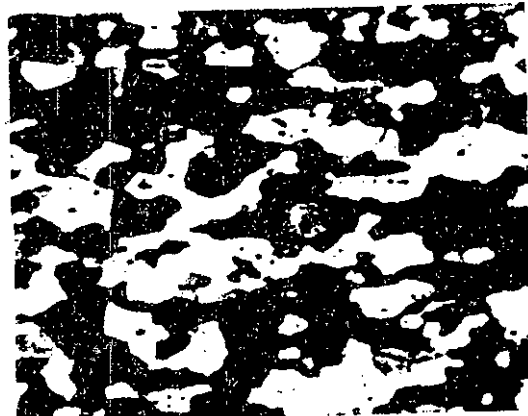
El grado de endurecimiento está dado por la designación T o H, dependiendo de si la aleación es tratada térmicamente o endurecida por deformación (Tabla 10-4). Otras clasificaciones indican si la aleación es recocida (O), tratada por solución (W), o usada en su condición de fabricación (F). Los números que siguen a la T o a la H indican la cantidad de endurecimiento por deformación, el tipo exacto de tratamiento térmico u otros aspectos especiales del procesamiento de la aleación.

TABLA 10-4 Designaciones de grado de endurecimiento para aleaciones de aluminio

- F Tal como se fabricó (trabajo en caliente, forja, fundición, etc.)
 O Recocida (en la condición más blanda posible)
 H Trabajada en frío
 H1x—trabajada en frío solamente, (x se refiere a la cantidad de trabajo en frío y endurecimiento.)
 H12—proporciona una resistencia a la tensión intermedia entre O y H14.
 H14—proporciona una resistencia a la tensión intermedia entre O y H18.
 H16—proporciona una resistencia a la tensión intermedia entre H14 y H18.
 H18—proporciona una reducción de aproximadamente 75%.
 H19—proporciona una resistencia a la tensión mayor en 2000 psi respecto de la obtenida por H18.
 H2x—trabajada en frío y parcialmente recocida.
 H3x—trabajada en frío y estabilizada a una temperatura baja para evitar el endurecimiento por envejecimiento.
 W Tratada por solución
 T Endurecida por envejecimiento
 T1—enfriada desde la temperatura de fabricación y envejecida naturalmente.
 T2—enfriada desde la temperatura de fabricación, trabajada en frío y envejecida naturalmente.
 T3—tratada por solución, trabajada en frío y envejecida naturalmente.
 T4—tratada por solución y envejecida naturalmente.
 T5—enfriada desde la temperatura de fabricación y envejecida artificialmente.
 T6—tratada por solución y envejecida artificialmente.
 T7—tratada por solución y estabilizada por sobre-envejecimiento.
 T8—tratada por solución, trabajada en frío y envejecida artificialmente.
 T9—tratada por solución, envejecida artificialmente y trabajada en frío.
 T10—enfriada desde la temperatura de fabricación, trabajada en frío y envejecida artificialmente.



(a)



(b)

FIG. 10-2 (a) Inclusiones de FeAl, en aluminio recocido 1100; (b) precipitados de Mg_2Si en una aleación recocida de aluminio 5457. De *Metals Handbook*, Vol. 7, 8a. ed., American Society for Metals, 1972.

EJEMPLO 10-1

Comparar la relación resistencia-peso del aluminio comercialmente puro con la de una aleación de aluminio endurecida por envejecimiento de la serie 7xxx.

ciones aeroespaciales, maquinaria de alta velocidad, y equipo de transporte y manejo de materiales.

Sin embargo, el magnesio tiene un bajo módulo de elasticidad y una escasa resistencia a la fatiga, a la termofluencia y al desgaste abrasivo. El magnesio representa también un riesgo durante la fundición y el maquinado, puesto que se combina fácilmente con el oxígeno y arde. Finalmente, la respuesta del magnesio a los mecanismos de endurecimiento es relativamente deficiente (Ejemplo 10-2).

EJEMPLO 10-2

De los datos en la Tabla 10-6, (a) estimar la relación mediante la que puede incrementarse el esfuerzo de fluencia del magnesio a través de la aleación y el tratamiento térmico, y (b) comparar la relación resistencia-peso de las aleaciones de magnesio de alta resistencia con la de las aleaciones de aluminio también de alta resistencia.

Respuesta:

- (a) El esfuerzo de fluencia del magnesio recocido puro es de 13,000 psi, y el de la aleación AZ80A-T5 endurecida por envejecimiento es de 40,000 psi.

$$\text{Relación} = \frac{40,000}{13,000} = 3$$

Cuando se la compara con una relación de 30 en el aluminio, la respuesta del magnesio al endurecimiento es más bien débil.

- (b) La relación resistencia-peso de una aleación AZ80A-T5 comparada con la de la aleación de aluminio 7075-T6 en la Tabla 10-3, es

$$\text{AZ80A-T5: } \frac{40,000 \text{ psi}}{1.74 \text{ g/cm}^3} = \frac{40,000 \text{ psi}}{0.063 \text{ lb/plg}^3} = 6.3 \times 10^5 \text{ plg}$$

$$7075\text{-T6: } \frac{73,000 \text{ psi}}{2.70 \text{ g/cm}^3} = \frac{73,000 \text{ psi}}{0.097 \text{ lb/plg}^3} = 7.5 \times 10^5 \text{ plg}$$

Clasificación. Las aleaciones de magnesio pueden ser tanto forjadas como fundidas, y ambas presentan gradaciones de tratabilidad y de no tratabilidad térmicas. Las aleaciones se designan normalmente por una combinación de letras y números (Tabla 10-5). Las letras se refieren a los dos elementos de aleación más importantes, y los números señalan las cantidades aproximadas de estos elementos. Designaciones como T y H son las mismas que para las aleaciones del aluminio. Las composiciones y propiedades se indican en la Tabla 10-6.

TABLA 10-5 Sistema de clasificación para las aleaciones de magnesio

A. Dos letras indican los elementos de aleación principales.

A—Al	Q—Ag
E—Ce	S—Si
H—Th	T—Sn
K—Zr	Z—Zn
M—Mn	

B. Dos (y a veces tres) números indican las cantidades aproximadas de elementos de aleación, redondeadas al porcentaje entero más próximo.

C. Una letra final indica variaciones de la aleación normal.

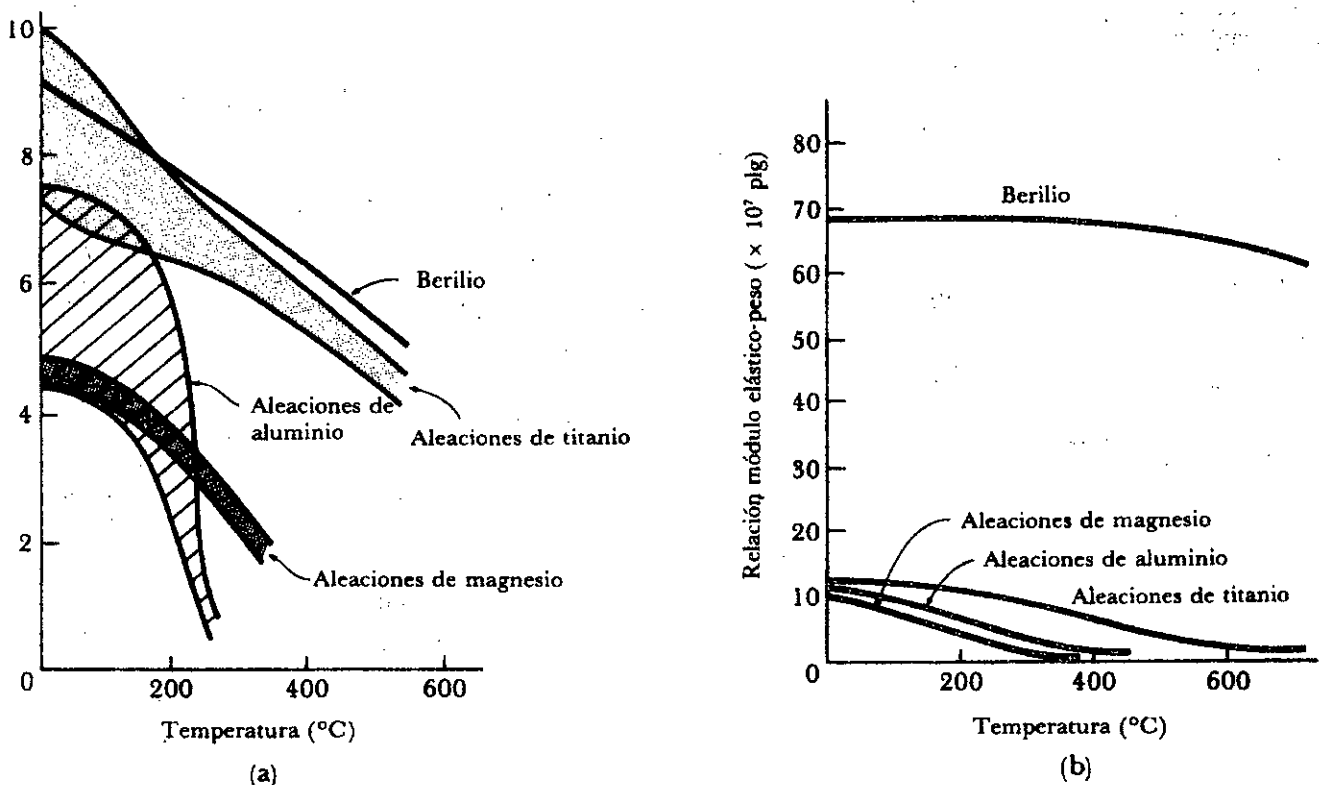


FIG. 10-4 Comparación de (a) relaciones resistencia-peso y (b) módulo elástico-peso de varias aleaciones no ferrosas.

10-5 Aleaciones de cobre

Hay muchísimas aleaciones a base de cobre que utilizan todos los mecanismos de endurecimiento ya considerados. En la Tabla 10-7 se muestran propiedades típicas de aleaciones que presentan estos mecanismos de endurecimiento, y además su designación, que es diferente a la del aluminio, se muestra en la Tabla 10-8.

Las aleaciones a base de cobre son más pesadas que el hierro. Si bien es alto el punto de fluencia de algunas aleaciones, la relación resistencia-peso es típicamente inferior a la de las aleaciones de aluminio y de magnesio. Las aleaciones tienen mayor resistencia a la fatiga, a la termofluencia y al desgaste abrasivo que las ligeras aleaciones de aluminio y de magnesio; presentan una excelente ductilidad, resistencia a la corrosión, conductividades eléctrica y térmica, y respuesta al endurecimiento por deformación.

Las aleaciones de cobre son únicas también en cuanto a que pueden seleccionarse para producir un valor decorativo apropiado. El cobre puro es rojizo. Las adiciones de zinc producen un color amarillo dorado y el níquel un color plateado.

Cobre comercialmente puro. Los cobres que contienen menos de 1% de impurezas se usan para aplicaciones eléctricas. Algunos cobres son endurecidos por dispersión con pequeñas cantidades de alumina (Al_2O_3), lo cual mejora la dureza del cobre sin disminuir significativamente su conductividad. Cualquiera de estos cobres puede endurecerse por deformación, produciendo grandes incrementos en su resistencia con disminuciones relativamente pequeñas en la conductividad.

Aleaciones endurecidas por solución sólida. Un buen número de aleaciones a base de cobre contiene grandes cantidades de elementos de aleación y se conserva como fase simple. En la Figura 10-5 se muestran dos importantes diagramas de fases binarios.

Las aleaciones cobre-zinc, o sea el latón, con menos de 40% de Zn forman soluciones sólidas unifásicas de zinc en cobre. Las propiedades mecánicas, incluso la elongación, aumentan conforme se eleva el contenido de zinc. Estas aleaciones pueden conformarse en frío en componentes complejos resistentes a la corrosión. La aleación *bronce al manganeso* es una con resistencia particularmente alta, que contiene manganeso y zinc para el endurecimiento por solución sólida.

Los *bronces al estaño*, a menudo llamados *bronces fosfóreos*, pueden contener más de 10% de Sn y conservar una sola fase. El diagrama de fases determina que la aleación contendrá el compuesto Cu_3Sn (ϵ). Sin embargo, la cinemática de la reacción es tan lenta que el precipitado puede no formarse, particularmente en aleaciones de bajo estaño.

EJEMPLO 10-4

Se afirma que el cobre puede contener más de 40% de Zn y seguir siendo una sola fase. ¿Cómo podemos explicar este estado considerando el diagrama de fases de la Figura 10.5?

Respuesta:

De acuerdo con los diagramas de fases, la solubilidad del zinc en el cobre a la temperatura ambiente es aproximadamente de 30% en peso. Sin embargo, el precipitado de equilibrio no se forma, debido a las bajas velocidades de difusión a esas temperaturas, como en las aleaciones cobre-estaño.

EJEMPLO 10-5

Comparar el incremento porcentual en el esfuerzo de fluencia del aluminio comercialmente puro recocido, del magnesio y del cobre por el endurecimiento por deformación.

Respuesta:

De las Tablas 10-3, 10-6 y 10-7 encontramos que en el

Al se incrementa de 5000 psi a 22.000 psi

Mg se incrementa de 13,000 psi a 17.000 psi

Cu se incrementa de 10,000 psi a 53,000 psi

Los incrementos porcentuales son

$$\text{Al: } \frac{22,000 - 5,000}{5,000} \times 100 = 340\%$$

$$\text{Mg: } \frac{17,000 - 13,000}{13,000} \times 100 = 31\%$$

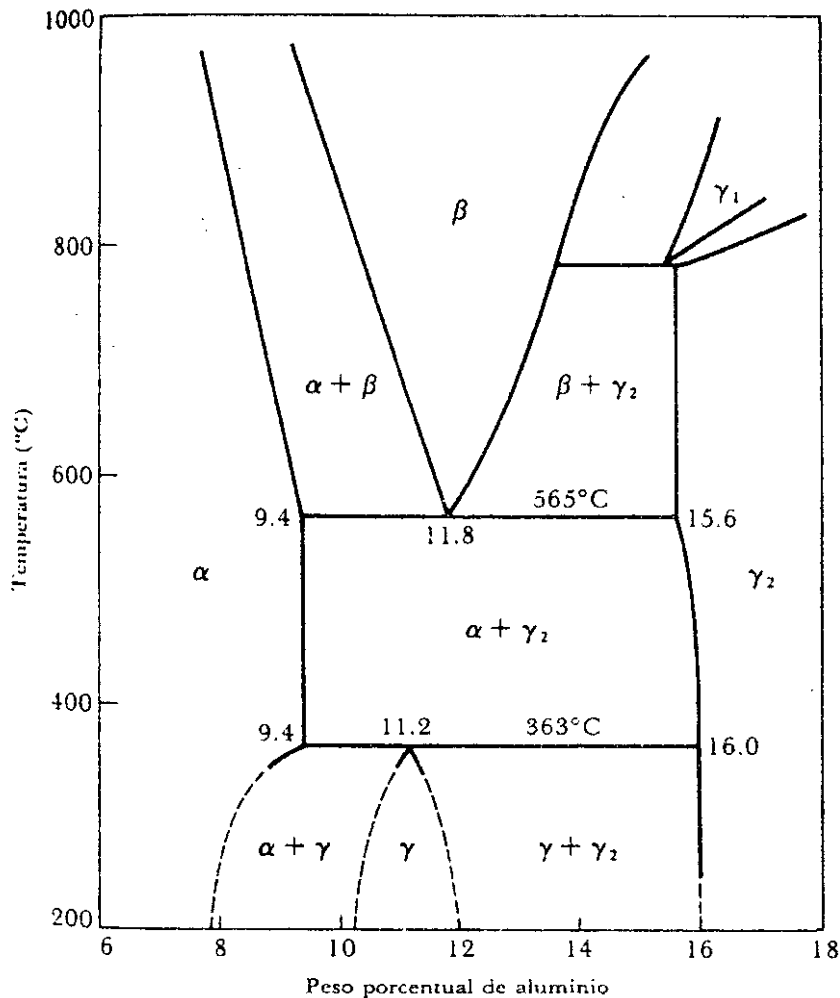
$$\text{Cu: } \frac{53,000 - 10,000}{10,000} \times 100 = 430\%$$

El endurecimiento por deformación es un modo efectivo de endurecer el cobre y el aluminio, pero tiene poco efecto en el magnesio HC.

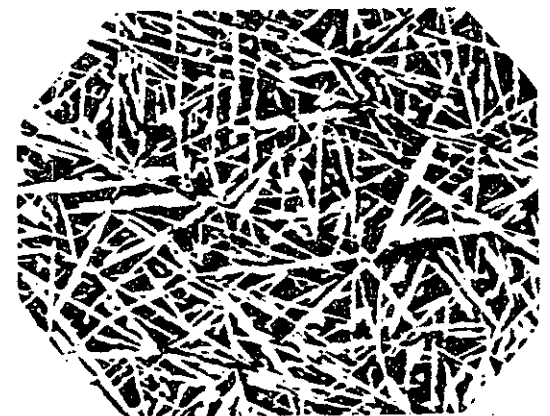
Aleaciones endurecibles por envejecimiento. Varias aleaciones a base de cobre desarrollan una respuesta de endurecimiento por envejecimiento, incluyendo las de berilio

y cobre. Las aleaciones cobre-berilio son usadas por su alta resistencia mecánica, alta rigidez (se utilizan como resortes), y cualidades anticentellantes (se aplican en herramientas que se usan cerca de gases y fluidos inflamables y que pueden ser encendidos por chispas).

Transformaciones de fase. Los bronce de aluminio que contienen más de 9% de Al pueden formar al menos algo de fase β al calentarse por encima de 565°C , la temperatura eutectoide [Figura 10-6(a)]. En un enfriamiento subsecuente, la reacción eutectoide produce una estructura laminar, o perlita, que contiene un compuesto frágil γ_2 . Por lo común, no ocurre la reacción peritectoide de baja temperatura, $\alpha + \gamma_2 \rightarrow \gamma$. El producto eutectoide es relativamente débil y frágil. Sin embargo, la aleación puede ser calentada aproximadamente a 900°C , y luego templada rápidamente para producir martensita, o sea β' , la cual tiene alta resistencia mecánica y baja ductilidad. Cuando la β' es revenida entre 400°C y 650°C , se obtiene una combinación de alta resistencia, buena ductilidad y excelente tenacidad, ya que α se precipita a partir de β' en una estructura fina de placas [Figura 10-6(b)].



(a)



(b)

FIG. 10-6 Porción eutectoide del diagrama de fases cobre-aluminio. (b) Microestructura de un bronce de aluminio templado y revenido que contiene placas alfa en una matriz beta. De *Metals Handbook*, Vol. 7, 8a. ed., American Society for Metals, 1972.

pequeñas cantidades de aluminio y de titanio. Estas aleaciones se endurecen por envejecimiento mediante la precipitación de γ' , un precipitado de Ni_3Al o Ni_3Ti coherente que casi duplica las propiedades mecánicas a la tensión.

Superalaciones. Las superaleaciones contienen grandes cantidades de elementos de aleación con el fin de producir una combinación de alta resistencia a altas temperaturas, resistencia a la termofluencia a temperaturas superiores a 1000°C , y resistencia a la corrosión.

Hay tres categorías de superaleaciones —a base de níquel, a base de hierro-níquel y a base de cobalto— que a menudo tienen nombres peculiares de acuerdo con su aplicación. Las aplicaciones típicas son en aspas y álabes para turbinas de gas y motores a reacción, cambiadores de calor, elementos para recipientes de reacciones químicas y equipo para tratamientos térmicos. A fin de obtener altas resistencias a las cargas y a la termofluencia, los elementos de aleación deben producir una microestructura sólida y estable a temperaturas altas. Esto se logra de tres maneras.

1. Grandes adiciones de cromo, molibdeno y tungsteno, y pequeñas adiciones de tantalio, zirconio, niobio y boro que proporcionan un endurecimiento por solución sólida. Puesto que durante el calentamiento no ocurren procesos de ablandamiento metalúrgico desastrosos, los efectos del endurecimiento por solución sólida son estables y no existe deslizamiento en los bordes de grano. En consecuencia, esto hace a la aleación resistente a la termofluencia.
2. Todas las aleaciones contienen pequeñas cantidades de carbono, el cual, en combinación con otros elementos de aleación, produce una red de partículas finas y estables de carburo. Los carburos son TiC , BC , ZrC , TaC , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , Mo_6C y W_6C , que tienen alta dureza. La estelita 6B, una superaleación a base de cobalto, tiene normalmente gran resistencia al desgaste abrasivo y a la erosión a elevadas temperaturas debido a estos carburos.
3. Algunas de las superaleaciones de níquel y de níquel-hierro que contienen aluminio y titanio forman el precipitado coherente γ' (Ni_3Al o bien Ni_3Ti) durante el envejecimiento. Las partículas γ' (Figura 10-7) incrementan la resistencia mecánica y a la termofluencia.

10-7 Aleaciones de titanio

El titanio proporciona excelente resistencia a la corrosión, alta relación resistencia-peso y propiedades favorables a temperaturas altas. Resistencias hasta de 200,000 psi aunadas a una densidad de 4.505 g/cm^3 proporcionan las excelentes propiedades mecánicas, mientras que una capa protectora adherente de TiO_2 confiere una excelente resistencia a la corrosión y a la contaminación por debajo de 535°C . A más de 535°C , la capa de óxido se

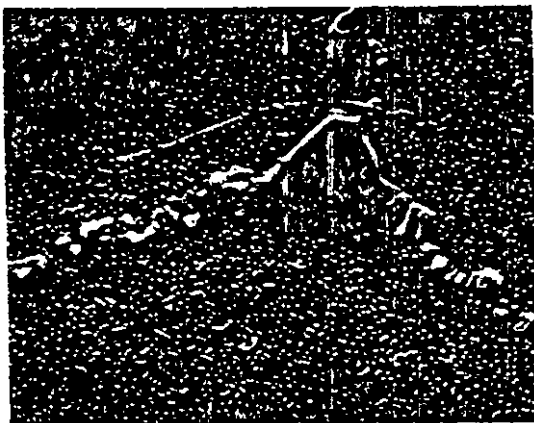


FIG. 10-7 Microestructura de una superaleación típica, que muestra una red de límites de grano de carburo y el precipitado γ' disperso; 15,000 x. De *Metals Handbook*, Vol. 7, 8a. ed., American Society for Metals, 1972.

TABLA 10-10 Propiedades de algunas aleaciones de titanio

Material	Resistencia a la tensión (psi)	Esfuerzo de fluencia (psi)	Elongación (%)
Titanio comercialmente puro			
99.5% Ti	35,000	25,000	24
99.0% Ti	80,000	70,000	15
Aleaciones Ti alfa			
5% Al-2.5% Sn	125,000	113,000	15
Aleaciones Ti beta			
13% V-11% Cr-3% Al	187,000	176,000	5
Aleaciones Ti casi alfa			
8% Al-1% Mo-1% V	140,000	120,000	14
6% Al-4% Zr-2% Sn-2% Mo	146,000	144,000	3
Aleaciones Ti alfa-beta			
8% Mn	140,000	125,000	15
6% Al-4% V	150,000	140,000	8

Datos de *Metals Handbook*, Vol. 3, 9a. ed., American Society for Metals, 1980.

el niobio abaten la temperatura de transformación, causando incluso que la fase β sea estable a temperatura ambiente. Finalmente, el manganeso, el cromo y el hierro producen una reacción eutectoide, reduciendo la temperatura a la cual ocurre la transformación α - β , y produciendo una estructura difásica a temperatura ambiente. Hay varias categorías para el titanio y sus aleaciones, las cuales se resumen en la Tabla 10-10.

Titanio comercialmente puro. Este metal es relativamente débil, pierde su resistencia a temperaturas elevadas, pero tiene una gran resistencia a la corrosión. Las aplicaciones incluyen cambiadores de calor, tuberías, reactores, bombas y válvulas, para las industrias química y petroquímica.

Aleaciones de titanio alfa. Las aleaciones usuales totalmente alfa contienen 5% de Al y 2.5% de Sn, ambos endurecedores de alfa por solución. Estas aleaciones tienen adecuada resistencia a la corrosión y a la oxidación, mantienen bien su resistencia a elevadas temperaturas, tienen conveniente soldabilidad y normalmente poseen aceptable ductilidad y conformabilidad a pesar de su estructura HC. Las aleaciones alfa se recuecen a temperaturas elevadas en la región β y luego se enfrían. El enfriamiento rápido proporciona una estructura α de grano acicular fino, en tanto que un enfriamiento en horno proporciona una estructura de placas (Figura 10-9).

Aleaciones de titanio beta. Aunque las adiciones excesivas de vanadio o de molibdeno producen una estructura enteramente β a temperatura ambiente, ninguna de las llamadas aleaciones beta están realmente aleadas a tal grado. En lugar de esto, abundan en estabilizadores de β , de modo que el enfriamiento rápido produce una estructura metaestable compuesta en su totalidad de β . En la condición recocida, donde sólo existe β en la microestructura, la resistencia proviene del endurecimiento por solución sólida. Las aleaciones también pueden ser envejecidas para producir resistencias mayores. Sus aplicaciones incluyen los sujetadores de alta resistencia, vigas y otros elementos para uso aeroespacial.

Aleaciones de titanio alfa-beta. Las aleaciones alfa-beta pueden tratarse térmicamente para obtener altas resistencias. La aleación es tratada por solución cerca de la tem-

Durante el envejecimiento, las fases α y β finalmente dispersas y el precipitado de la fase β' o α' , incrementan la resistencia de la aleación.

Normalmente, la martensita de titanio se forma en las aleaciones alfa-beta con menos porcentaje de elementos aleantes, mientras que la beta sobresaturada es retenida más fácilmente en las aleaciones más cercanas a las aleaciones enteramente de fase β . La martensita de titanio tiene típicamente una apariencia acicular. Durante el envejecimiento, la fase α se precipita en una estructura Widmanstätten que mejora las propiedades a la tensión así como la tenacidad de la aleación. Las componentes para estructuras aeroespaciales, motores a reacción y trenes de aterrizaje son aplicaciones típicas de las aleaciones alfa-beta tratadas térmicamente. La aleación Ti-6% Al-4% V es también superplástica; y combinando la deformación lenta con la soldadura simultánea por difusión, se pueden fabricar elementos complicados.

EJEMPLO 10-6

Una aleación Ti-8% Mn es tratada térmicamente sosteniéndola a 705°C, templándola en agua y recalentándola a 480°C. Describir la microestructura después de (a) sostenerse a 705°C, y de (b) un recalentamiento a 480°C.

Respuesta:

- (a) Realicemos un cálculo por la regla de la palanca a 705°C, la cual está justo por debajo de la temperatura de β -transus a 730°C, utilizando la Figura 10-8(c).

$$\beta = \frac{8 - 0.5}{12 - 0.5} \times 100 = 65.2\%$$

$$\alpha = \frac{12 - 8}{12 - 0.5} \times 100 = 34.8\%$$

La aleación es tratada por solución por debajo de 730°C para poder retener algo de α en la microestructura, lo cual evita el crecimiento de grano de β . Después del templado, la microestructura seguirá siendo la misma.

- (b) Después del envejecido a 480°C, la aleación está por debajo del eutectoide y las fases estables son α y θ . Si el paso de envejecimiento es lo bastante prolongado, se precipitará la fase θ a partir de la β y se incrementa así la resistencia mecánica.

EJEMPLO 10-7

Comparar la relación aproximada de esfuerzo de fluencia y peso de la aleación de titanio beta 13% V-11% Cr-3% Al a la aleación de aluminio 7075-T6.

Respuesta:

De las Tablas 10-3 y 10-10, encontramos que los puntos de fluencia son 176,000 psi para la aleación de titanio y 73,000 psi para la de aluminio. Las relaciones son

$$\text{Ti: } \frac{176,000 \text{ psi}}{4.505 \text{ g/cm}^3} = \frac{176,000 \text{ psi}}{0.163 \text{ lb/plg}^3} = 10.8 \times 10^5 \text{ plg}$$

$$\text{Al: } \frac{73,000 \text{ psi}}{2.70 \text{ g/cm}^3} = \frac{73,000 \text{ psi}}{0.096 \text{ lb/plg}^3} = 7.6 \times 10^5 \text{ plg}$$

La alta resistencia y moderada densidad del titanio le confieren una excelente relación resistencia-peso.

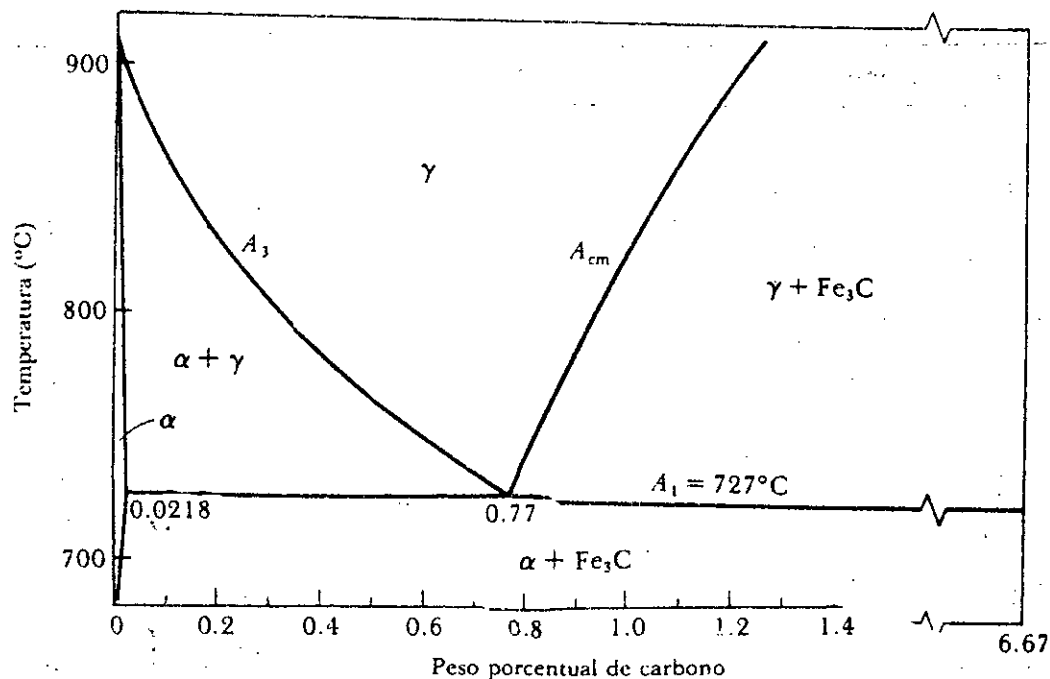


FIG. 10-11 Porción eutectoide del diagrama de fases Fe-Fe₃C.

mediante las cuales es posible tener control sobre los aceros no aleados, o sea aleaciones de Fe y C solamente.

Nos concentraremos en la porción eutectoide del diagrama de fases Fe-C (Figura 10-11). Las líneas de solubilidad y la isoterma eutectoide son identificadas como A_3 , A_{cm} y A_1 . La A_3 muestra la temperatura a la cual la ferrita empieza a formarse en el enfriamiento; la A_{cm} señala la temperatura a la cual empieza a formarse la cementita y la A_1 es la temperatura eutectoide.

Los aceros suelen clasificarse mediante los sistemas AISI y SAE (Tabla 10-12), los cuales usan una cantidad de cuatro o cinco dígitos. Los primeros dos números se refieren a los dos elementos de aleación más importantes y los dos o tres últimos números indican el porcentaje de carbono. Un acero AISI 1040 es un acero con 0.40% de C, sin otros elementos aleantes. Igualmente, un acero SAE 10120 es un acero que contiene 1.20% de C. Un acero AISI 4340 es un acero aleado que contiene 0.40% de C. El 43 indica la presencia de otros elementos aleantes.

Comúnmente se aplican cuatro tratamientos térmicos para los aceros. Tales tratamientos térmicos (Figura 10-12) se usan para lograr uno de tres objetivos.

Recocido en proceso —eliminación del trabajo en frío. La ferrita en aceros con menos de 0.25% de C se endurece mediante labrado en frío. El tratamiento térmico de recristalización utilizado para eliminar el efecto del trabajo en frío se denomina *recocido en proceso*. El recocido se efectúa entre 80°C y 170°C por debajo de la temperatura A_1 (temperatura del eutectoide).

Recocido y normalizado —control del endurecimiento por dispersión. Los aceros de bajo carbono son endurecidos por dispersión mediante el control de la cantidad, tamaño, forma y distribución de Fe₃C. Cuando se incrementa el carbono, se encuentra más Fe₃C presente y en este punto, se incrementa la resistencia del acero (Figura 10-13).

Es posible refinar el Fe₃C controlando la velocidad de enfriamiento cuando la austenita se transforma en perlita. Si permitimos un enfriamiento muy lento desde la tempera-

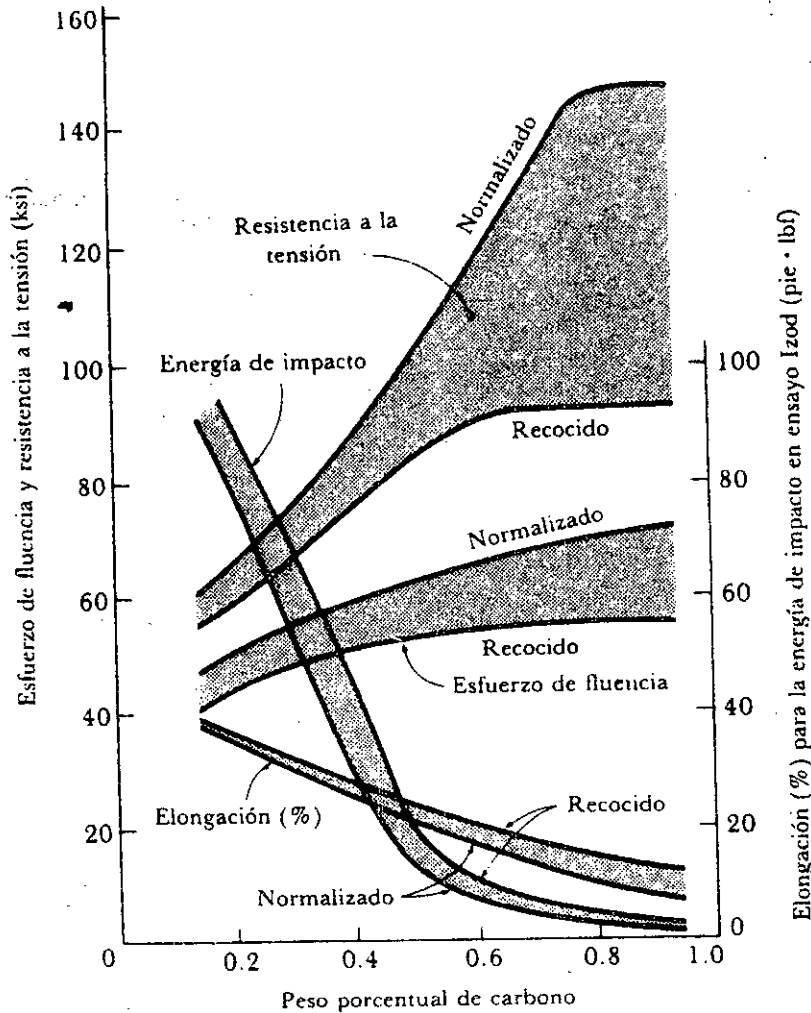


FIG. 10-13 Efecto del carbono y del tratamiento térmico en las propiedades de los aceros al bajo carbono.

2. Los aceros hipereutectoides son recocidos calentándolos primero 30°C por encima de A_1 . El acero no se calienta más allá de A_{cm} para reducirlo todo a austenita debido a que, en un enfriamiento lento, el Fe_3C formaría una capa continua en los bordes de grano de la austenita y causaría fragilización. La austenitización justo por encima de A_1 permite la formación de carburos (Fe_3C) redondeados. Después del austenitizado, el acero se enfría en el horno para producir Fe_3C discontinuo y perlita gruesa.

3. Los aceros se normalizan calentándolos hasta 55°C por encima de A_3 o de A_{cm} , dependiendo de la composición del metal. Después del austenitizado, el acero se saca del horno y se enfría al aire. Tal enfriamiento proporciona mayores velocidades de enfriamiento y perlita más fina. El acero hipereutectoide puede ser normalizado por encima de A_{cm} porque, debido a la mayor rapidez de enfriamiento, el Fe_3C tiene menor oportunidad de formar una capa continua en los límites de grano de la austenita.

Esferoidización —mejoramiento de la maquinabilidad. Los aceros de alto carbono, que contienen una gran cantidad de Fe_3C , tienen características de maquinabilidad deficientes. Durante el tratamiento de esferoidización, lo que requiere tiempos prolongados (12 a 15 h) a unos 30°C por debajo de A_1 , el Fe_3C se aglomera en partículas esféricas para reducir el área de frontera. La microestructura, conocida como *esferoidita*, tiene ahora

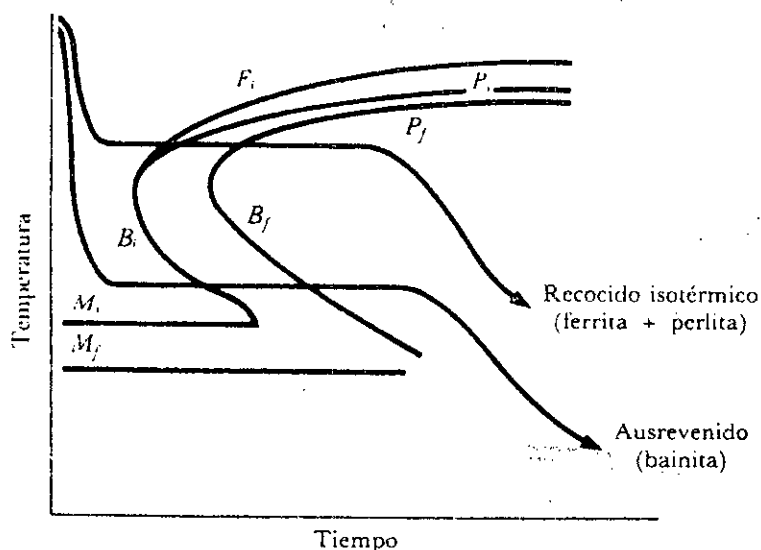


FIG. 10-15 Tratamientos térmicos de ausrevenido y recocido isotérmico.

se obtiene martensita. Cuando se afina la microestructura de un acero 1080, se obtiene un mejor endurecimiento por dispersión. También la fina microestructura redondeada de la bainita produce resistencias y durezas mayores que las estructuras perlíticas, manteniendo entre tanto, ductilidad y tenacidad adecuadas.

Ausrevenido y recocido isotérmico. El tratamiento térmico de transformación isotérmica utilizado para producir bainita se denomina *ausrevenido*, y simplemente consiste en la austenitización del acero, el templeado a cierta temperatura por debajo del saliente de la curva TTT, y mantenimiento a esa temperatura hasta que toda la austenita se transforme en bainita (Figura 10-15).

El recocido y el normalizado se utilizan comúnmente para controlar la finura de la perlita. Sin embargo, la perlita formada por un *recocido isotérmico* (Figura 10-15) puede dar propiedades más uniformes, puesto que las velocidades de enfriamiento y la microestructura obtenidas durante el recocido y el normalizado varían a través de la sección transversal del acero.

Transformaciones isotérmicas en aceros hipoeutectoides e hipereutectoides. Tanto para un acero hipoeutectoide como en uno hipereutectoide, el diagrama TTT debe representar la posible formación de una fase primaria. Los diagramas de transformación isotérmica para un acero 1050 y para uno 10110 se muestran en la Figura 10-16. El cambio más notable es la presencia de un "ala", la cual se inicia en la saliente de la curva y se vuelve asintótica con la temperatura A_3 o con la A_{cm} . Dicha ala representa el tiempo de inicio de la ferrita (F_i) en los aceros hipoeutectoides o el tiempo de inicio de la cementita (C_i) en los aceros hipereutectoides.

Cuando un acero 1050 es austenitizado, templeado y mantenido a una temperatura entre la A_1 y la A_3 , la ferrita primaria nuclea y crece; finalmente resultan las cantidades proporcionales de equilibrio de ferrita y austenita. Asimismo, la cementita primaria se nucleará y crecerá hasta su cantidad de equilibrio en un acero 10110 mantenido entre las temperaturas A_{cm} y A_1 .

Si un acero 1050 austenitizado se temple a una temperatura entre las temperaturas de la saliente y A_1 , la ferrita primaria nuclea nuevamente y crece hasta alcanzar la cantidad de equilibrio. El resto de austenita se transforma en perlita. Una situación similar ocurre en el acero hipereutectoide.

Si el acero es templeado a una temperatura por debajo de la saliente de la curva y se mantiene allí, sólo se forma bainita, sin importar el contenido de carbono del acero.

Respuesta:

De la Figura 10-11, la temperatura A_3 es de 755°C . La dureza deseada se obtiene transformando el acero a 590°C , donde $F_t = 0.9$ s, $P_t = 1.1$ s y $P_f = 5$ s.

1. Austenitizar a $755 + (30 \text{ a } 55) = 785^\circ\text{C}$ a 810°C y mantener aquí por quizá 1 h. La microestructura es 100% γ .
2. Templar y mantener a 590°C durante al menos 5 s. La ferrita primaria empieza a precipitar a partir de la austenita inestable después de 0.9 s. Después de 1.1 s empieza a crecer la perlita y la austenita se transforma completamente en ferrita y perlita a los 5 s. De la regla de la palanca

$$\alpha \text{ primaria} = \frac{0.77 - 0.5}{0.77 - 0.0218} \times 100 = 36\%$$

$$\text{perlita} = \frac{0.5 - 0.0218}{0.77 - 0.0218} \times 100 = 64\%$$

3. Se enfría al aire a la temperatura ambiente. La estructura contendrá las cantidades de equilibrio de ferrita primaria y perlita.

Interrupción de la transformación isotérmica. Las microestructuras complicadas son producidas interrumpiendo el tratamiento isotérmico. Por ejemplo, podemos austenitizar el acero 1050 (Figura 10-17) a 800°C , templarlo a 650°C y sostenerlo por 10 s (lo que permite que se forme algo de ferrita y perlita), luego templarlo a 350°C y sostenerlo por 1 h (3600 s). Cualquier austenita inestable remanente antes del temple a 350°C se transforma en bainita. La estructura final es ferrita, perlita y bainita.

Podríamos complicar aún más el tratamiento interrumpiéndolo a 350°C después de 1 min (60 s) y procediendo a templar. La austenita remanente después de 1 min a 350°C

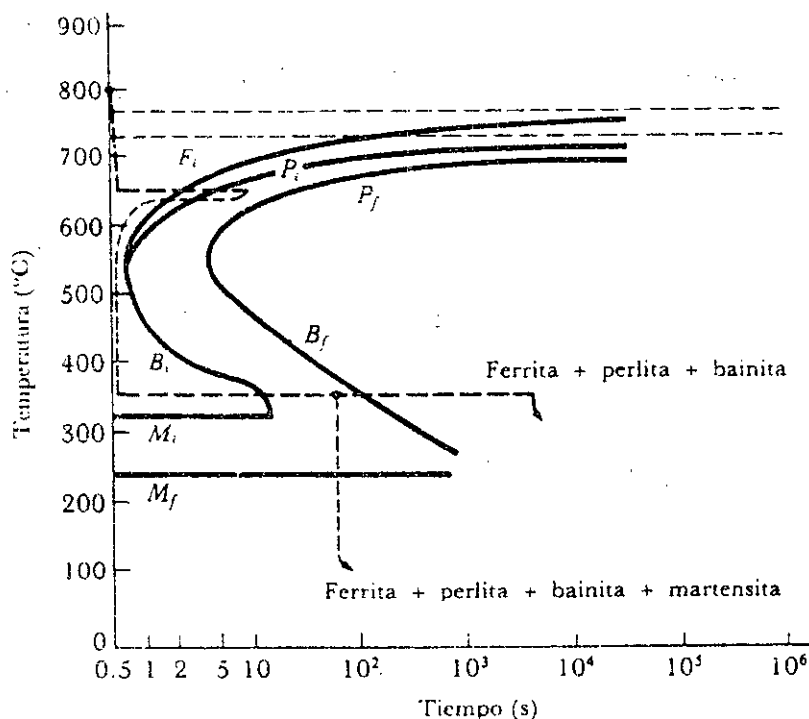


FIG. 10-17 Producción de estructuras complicadas mediante la interrupción del tratamiento isotérmico de un acero 1050.

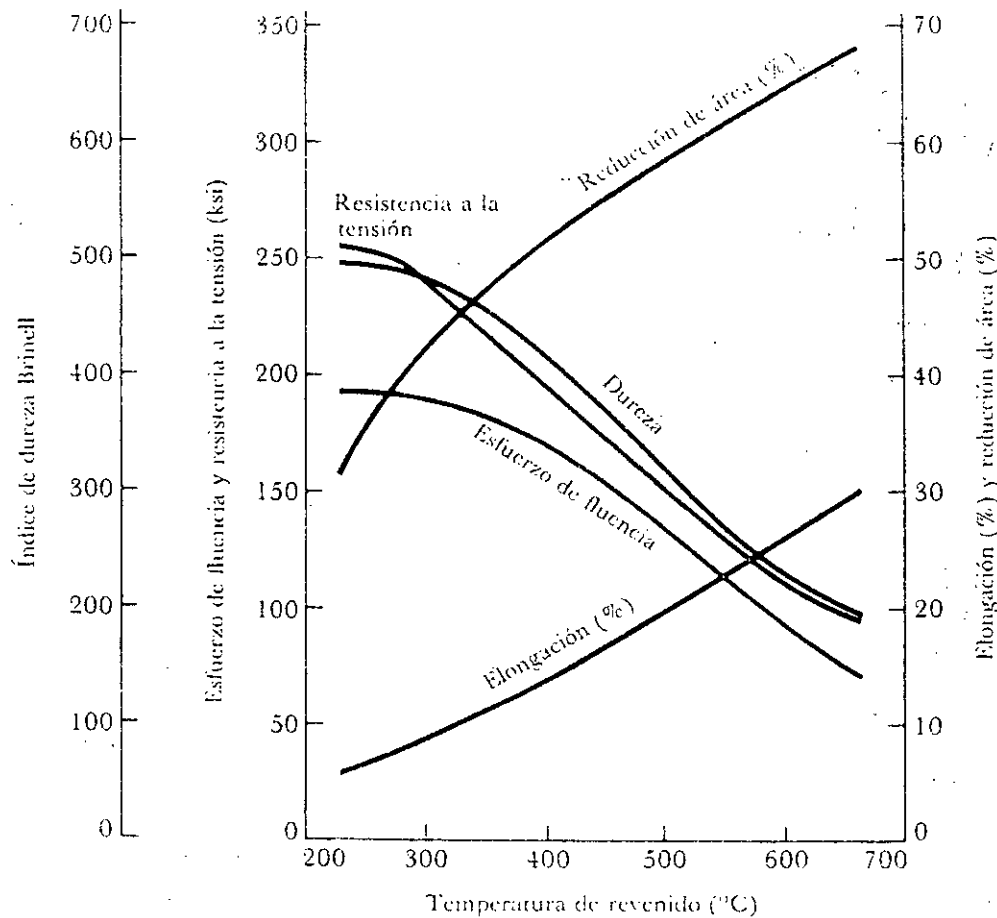


FIG. 10-18 Efecto de la temperatura de revenido sobre las propiedades mecánicas de un acero 1050.

Efecto del carbono sobre M_s y M_f . Las temperaturas de inicio y finalización de la transformación martensítica se abaten cuando aumenta el contenido de carbono. Los aceros al alto carbono deben refrigerarse para que se transformen en su totalidad a martensita.

Austenita retenida. Cuando se forma la martensita a partir de la austenita durante el templeado, ocurre una gran expansión volumétrica. Las primeras placas de martensita que se forman rodean y aíslan pequeños depósitos de austenita. Para que se transforme la austenita restante, debe deformarse la martensita circundante permitiendo la expansión de la austenita, pero la martensita dura se resiste a ser deformada. Si no se fractura la martensita, la austenita permanece en la estructura como *austenita retenida*.

Esfuerzos residuales y agrietamiento. Esfuerzos residuales se producen también debido al cambio volumétrico. La superficie dura es puesta en tensión, mientras que la parte central es comprimida. Si los esfuerzos residuales son suficientemente altos, se forman grietas de templeado en la superficie. Sin embargo, si se enfría primero justo por encima de M_s y se sostiene hasta que la temperatura sea igual en toda la pieza de acero, entonces el templeado posterior permite que todo el acero se transforme a martensita aproximadamente al mismo tiempo. Este tratamiento térmico se llama *martempleado* o *marrevenido* (Figura 10-19).

Rapidez de templeado. En el diagrama TTT, suponemos que podría enfriarse desde la temperatura de austenitización hasta la de transformación de manera instantánea.

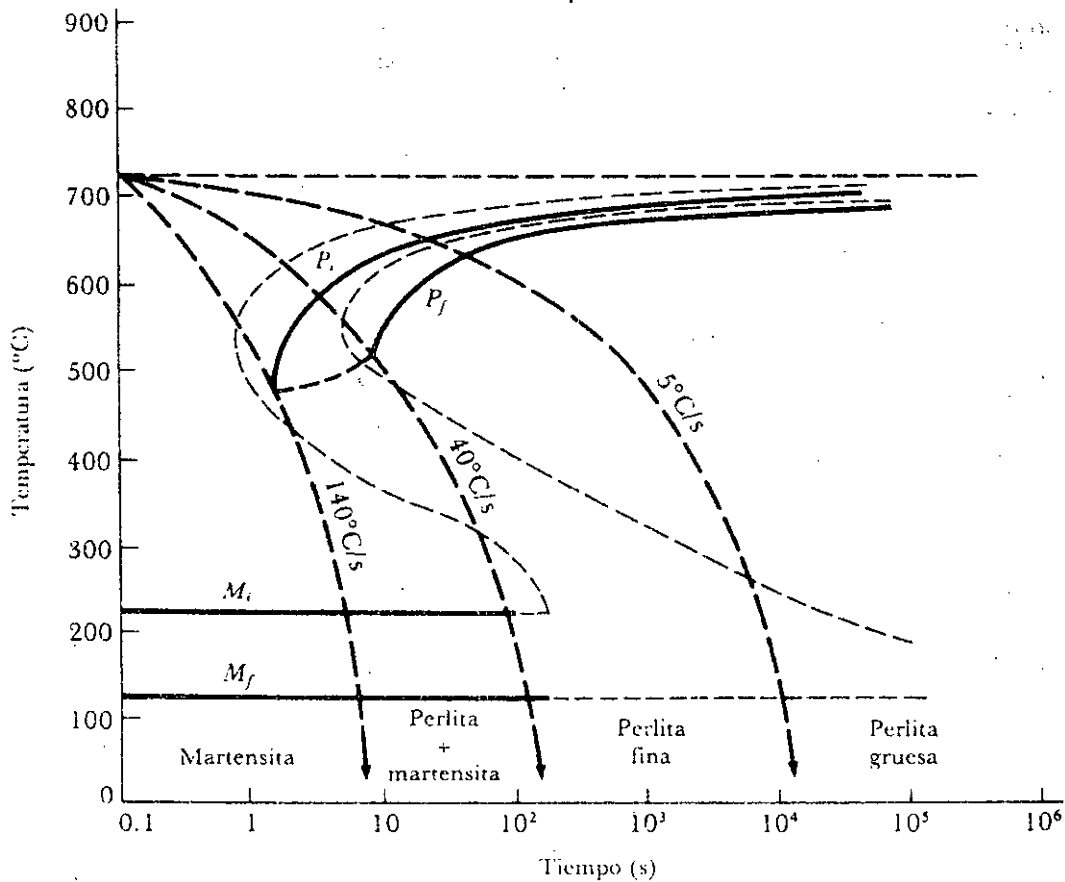


FIG. 10-20 Diagrama TEC (o CCT) (línea llena) para un acero 1080 comparado con el diagrama TTT (línea punteada).

ACEROS DE ALEACIÓN

10-12 Efecto de los elementos de aleación en los diagramas TTT y TEC (o CCT)

Los elementos de aleación se agregan a los aceros (a) para proporcionar un endurecimiento por solución sólida de la ferrita, (b) causar la precipitación de carburos de aleación en lugar de Fe_3C , (c) mejorar la resistencia a la corrosión y otras características especiales del acero, y (d) mejorar la templabilidad. Esto último es de la mayor importancia en los aceros aleados y para herramientas. Una aplicación importante de los elementos de aleación en los aceros inoxidables es producir mejor resistencia a la corrosión.

En los aceros de bajo carbono, la saliente en las curvas TTT y TEC ocurre en tiempos muy cortos, por lo que se requieren altas velocidades de enfriamiento para producir una totalidad de martensita. En secciones delgadas de acero, el templado rápido produce distorsión y agrietamiento. En piezas de acero gruesas, no es posible producir martensita.

Templabilidad. Todos los elementos de aleación en los aceros desplazan los diagramas TTT y TEC a periodos o tiempos más largos, lo que permite obtener totalmente martensita aún en secciones gruesas con bajas velocidades de enfriamiento. La Figura 10-21 muestra las curvas TTT y TEC para un acero 4340.

La *templabilidad*, o capacidad para el templado, de un acero, se refiere a la facilidad con que se forma la martensita. Los aceros de bajo carbono tienen baja templabilidad; sólo muy altas velocidades de enfriamiento permiten que toda la austenita se transforme en martensita. Los aceros aleados tienen una alta templabilidad —aun el enfriamiento al aire produce martensita. La templabilidad *no* se refiere a la dureza del acero. Un acero de bajo carbono y alta aleación puede formar martensita fácilmente, pero debido al bajo contenido de carbono, la martensita no es dura.

EJEMPLO 10-12

Utilizando los diagramas TTT y TEC, comparar las templabilidades de aceros 4340 y 1050, determinando los tiempos requeridos para que ocurra la transformación isotérmica a 650°C.

Respuesta:

Los tiempos de transformación de los dos aceros determinados a partir de las Figuras 10-16 y 10-21, se listan a continuación.

	1050	4340
F_s	2 s	200 s
P_s	5 s	3.000 s
P_f	20 s	10.000 s

Los elementos de aleación en el acero 4340 incrementan substancialmente la templabilidad.

Efecto en el diagrama de fases. Cuando se añaden al acero elementos de aleación, como el manganeso, se modifica el diagrama de fases binario Fe-Fe₃C (Figura 10-22). Primero, los elementos de aleación reducen el contenido de carbono al cual ocurre la reacción eutéctode. De esta manera un acero de bajo carbono que contiene 0.6% de C es hipoeu-

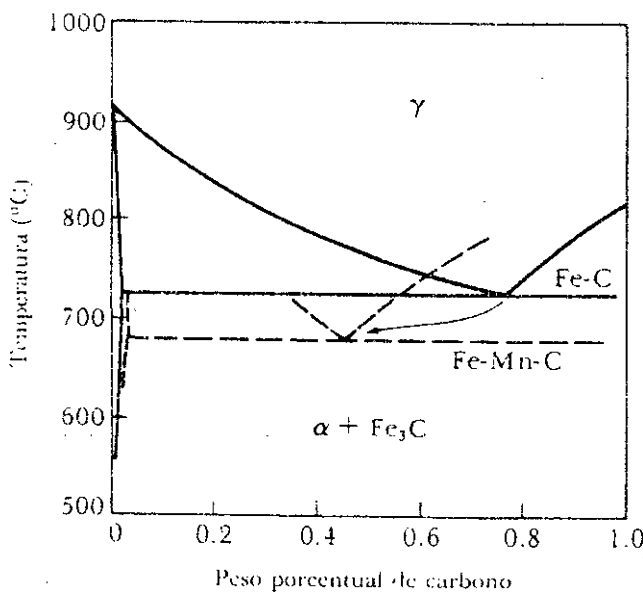


FIG. 10-22 Efecto de 6% de manganeso en la porción eutéctode del diagrama de fases Fe-Fe₃C.

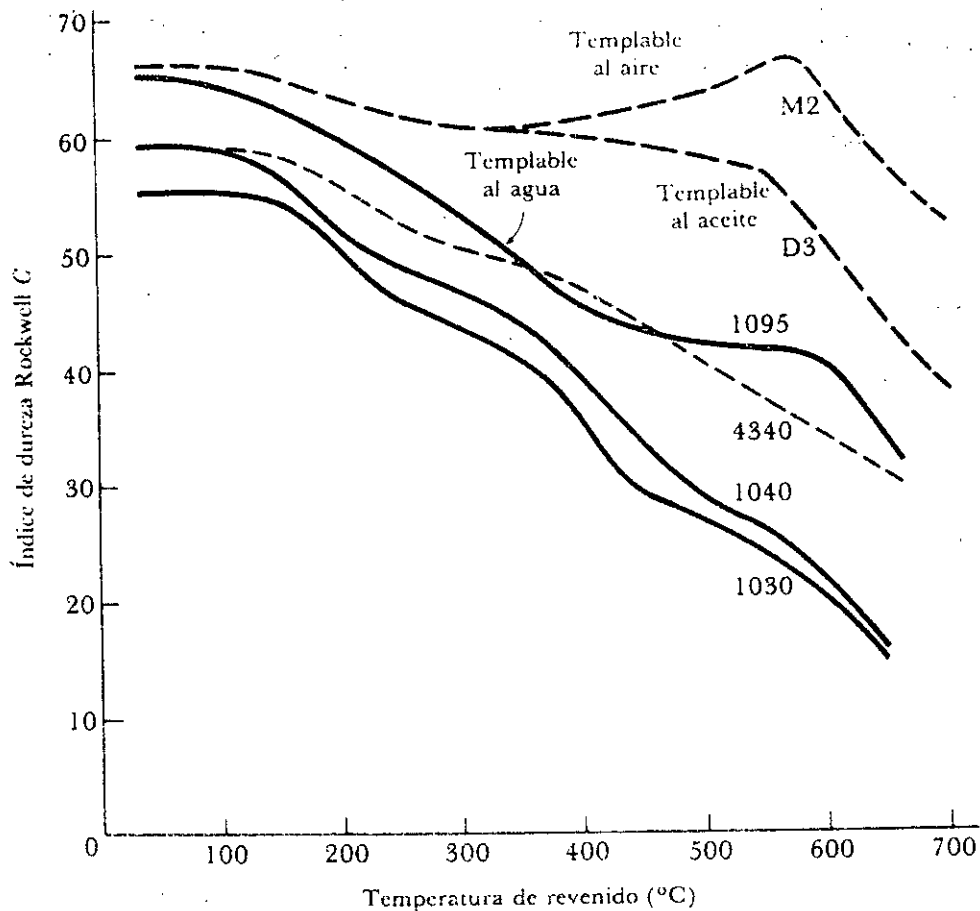


FIG. 10-24 Efecto de los elementos de aleación en las curvas de revenido del acero. M2 y D3 se refieren a aceros para herramientas.

10-13 Curvas de templabilidad

Los diagramas TEC no se encuentran disponibles para muchos aceros; incluso son difíciles de determinar con precisión las velocidades de enfriamiento. En lugar de esto, se usa la *prueba Jominy* (Figura 10-25) para comparar la templabilidad de los aceros. Una barra de acero de 4 plg de longitud y 1 plg de diámetro es austenitizada, puesta en un dispositivo de fijación y rociada en uno de sus extremos con agua. Este procedimiento produce una variación de velocidades de enfriamiento —muy alta en el extremo templado, casi enfriamiento al aire en el extremo opuesto. Después de la prueba, se hacen mediciones de dureza a lo largo de la muestra y se grafican para obtener una *curva de templabilidad* (Figura 10-26). La distancia desde el extremo templado es la *distancia Jominy* y se relaciona con la velocidad de enfriamiento (Tabla 10-13).

Prácticamente cualquier acero se transforma en martensita en el extremo templado al agua. De modo que la dureza a una distancia Jominy cero está determinada sólo por el contenido de carbono del acero. A mayores distancias Jominy, las velocidades de enfriamiento son menores y existe mayor probabilidad de que se formen bainita o perlita en lugar de martensita. Un acero de aleación con alta templabilidad mantiene una curva de templabilidad más bien plana; un acero de bajo carbono tiene una curva que declina rápidamente.

TABLA 10-13 Relación entre la rapidez de enfriamiento y la distancia Jominy

Distancia Jominy (plg)	Rapidez de enfriamiento (°C/s)
1/16	315
2/16	110
3/16	50
4/16	36
5/16	28
6/16	22
7/16	17
8/16	15
10/16	10
12/16	8
16/16	5
20/16	3
24/16	2.8
28/16	2.5
32/16	2.2

EJEMPLO 10-13

Se encuentra que una rueda de un engranaje hecha de acero 9310 se desgasta con rapidez excesiva. La dureza en el lugar crítico es de $R_c 40$. Se decide que se necesita una dureza de al menos $R_c 50$ en tal punto para resistir el desgaste. ¿Cuál(es) acero(s) de la Figura 10-26 sería(n) el(los) más apropiado(s)?

Respuesta:

Una dureza de $R_c 40$ en un acero 9310 corresponde a una distancia Jominy de $\frac{19}{16}$ plg. Los otros aceros se enfrían a la misma velocidad, por lo que tienen las siguientes durezas en el punto crítico.

1040	$R_c 24$
4320	$R_c 31$
8640	$R_c 52$
4340	$R_c 60$

Tanto el acero 8640 como el 4340 resultan apropiados. El acero 4320 tiene un contenido de carbono demasiado bajo como para alcanzar $R_c 50$; el 1040 tiene suficiente carbono pero su templabilidad es demasiado baja.

También podemos usar los datos de templabilidad para predecir propiedades y microestructuras. Se expondrá una técnica simplificada usando los datos de la Figura 10-27 que muestra la distancia Jominy obtenida en puntos seleccionados de una placa templada de acero.

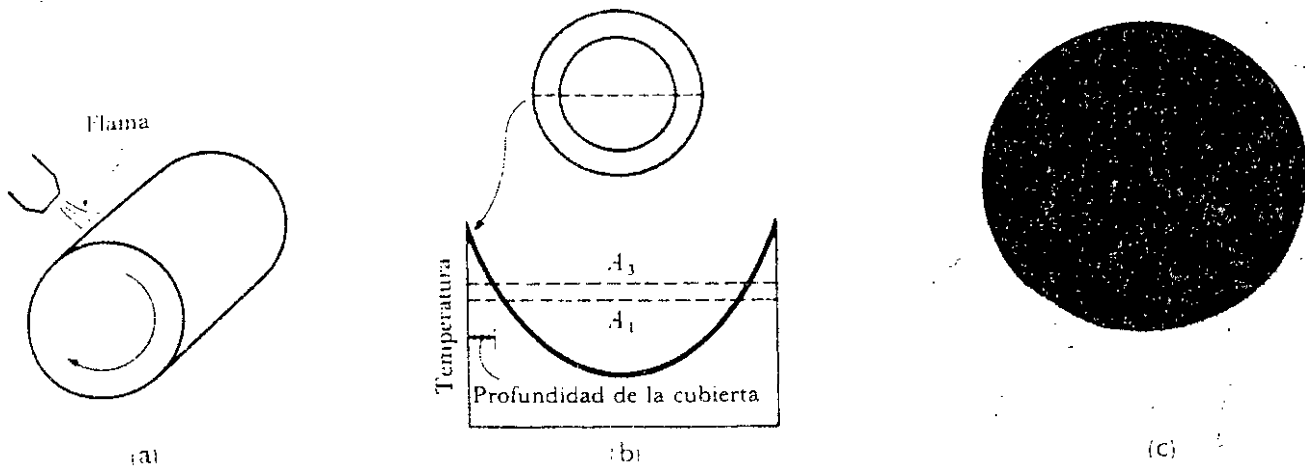


FIG. 10-28 (a) Endurecimiento superficial mediante calentamiento localizado. (b) Sólo la superficie se calienta por encima de la temperatura A_1 y es templada para producir martensita. (c) La fotografía muestra la profundidad de la cubierta en un eje de transmisión de acero 1050 endurecido superficialmente.

Carburizado y nitrurizado. Para obtener mayor tenacidad, se utiliza un acero de bajo carbono, que normalmente contiene elementos de aleación para mejorar su templabilidad, y se difunde carbono en la superficie del acero a una temperatura por encima de A_3 (Figura 10-29). Se produce un alto contenido de carbono en la capa superficial debido a la rápida difusión y alta solubilidad de carbono en la austenita. Cuando el acero es así templado y revenido, la superficie se convierte en martensita revenida de alto carbono, mientras que el centro permanece blando y dúctil. El espesor de la superficie endurecida, también llamada *profundidad de corteza cubierta*, se incrementa al aumentar las temperaturas o el tiempo de carburizado. La profundidad de corteza es mucho menor en los aceros carburizados que en los aceros endurecidos por llama o por inducción.

La *cementación* requiere que el acero se rodee con material de alto contenido de carbono (carbón vegetal), que al quemarse produce una atmósfera de monóxido de carbono desde la cual se difunden átomos de carbono en el acero. En el *carburizado con gas*, el acero es colocado en un horno sellado que contiene monóxido de carbono. El *carburizado en líquido* requiere que el metal se coloque en un baño de cianuro fundido, que contiene carbono.

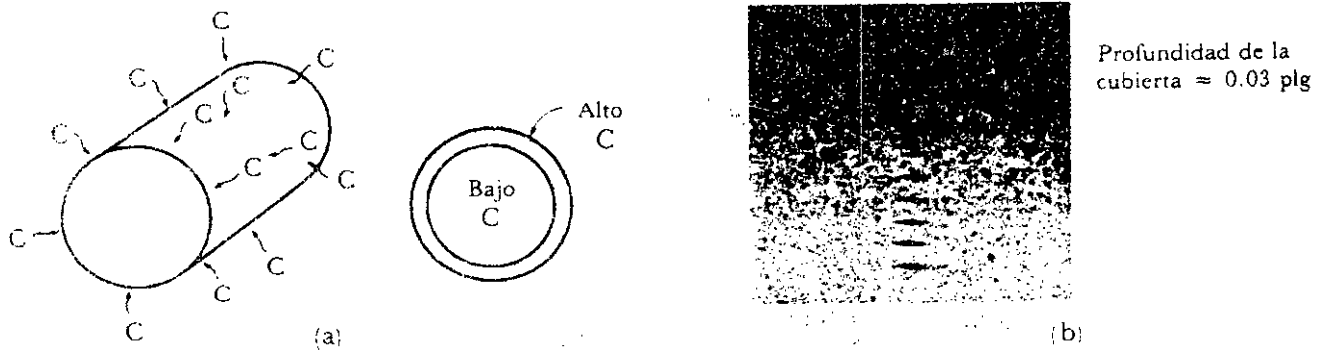


FIG. 10-29 (a) Carburizado de un acero de bajo carbono para producir una superficie de alto carbono resistente al desgaste. (b) Cubierta (o corteza) carburizada en un acero 1010. Las indentaciones de microdureza muestran que la cubierta de alto carbono es más dura que el interior de bajo carbono. Profundidad de la cubierta ≈ 0.03 plg

El nitrógeno proporciona un efecto de endurecimiento similar al del carbono. En la *cianuración* el acero se sumerge en un baño de cianuro líquido que permite que tanto el carbono como el nitrógeno se difundan en el acero. En la *carbonitruración* se genera un gas que contiene monóxido de carbono y amoníaco, difundiéndose en el acero tanto el carbono como el nitrógeno. Finalmente, en la *nitruración* sólo el nitrógeno se difunde en la superficie a partir de un gas. La nitruración se lleva a cabo por debajo de la temperatura A_1 .

10-15 Soldabilidad del acero

Durante el proceso de soldadura, el metal cercano al cordón de soldadura se calienta por encima de la temperatura A_1 y se forma austenita (Figura 10-30). Durante el enfriamiento, la austenita en esta zona afectada por el calor se transformará en una nueva estructura, dependiente de la rapidez de enfriamiento y del diagrama TEC para ese acero. Los aceros de bajo carbono tienen una templabilidad baja tal que las velocidades normales de enfriamiento rara vez producen martensita. Sin embargo, un acero aleado puede requerir ser precalentado para disminuir la rapidez de enfriamiento, o bien postcalentado para revenir cualquier martensita que se forme.

EJEMPLO 10-15

Comparar la estructura en las zonas afectadas por el calor en la soldadura de aceros 1080 y 4340, si la velocidad de enfriamiento en la zona afectada por el calor es de 5°C/s .

Respuesta:

De los diagramas TEC y las Figuras 10-20 y 10-21, la rapidez de enfriamiento en la soldadura produce las siguientes estructuras.

1080: 100% de perlita

4340: Bainita y martensita

La alta templabilidad del acero de aleación reduce la soldabilidad, permitiendo la formación de martensita y fragilizando la soldadura.

10-16 Aceros inoxidables

Los aceros inoxidables se seleccionan por su excelente resistencia a la corrosión. Todos los verdaderos aceros inoxidables contienen un mínimo de 12% de Cr, lo que permite la formación de una delgada capa protectora de óxido de cromo cuando el acero se expone al oxígeno.

Hay cuatro categorías de aceros inoxidables basadas en la estructura cristalina y el mecanismo de endurecimiento. En la Tabla 10-14 se incluyen ejemplos y propiedades de cada tipo, y se muestran microestructuras típicas en la Figura 10-31.

La Figura 10-32 ilustra el efecto del cromo en el diagrama de fases hierro-carbono. Pequeñas adiciones de cromo causan contracción de la región austenítica, mientras que la región de ferrita incrementa su tamaño. Para las composiciones de alto cromo, bajo carbono, la ferrita se encuentra presente como una sola fase por encima de la temperatura sólida. El cromo es un *elemento estabilizador de la ferrita*.

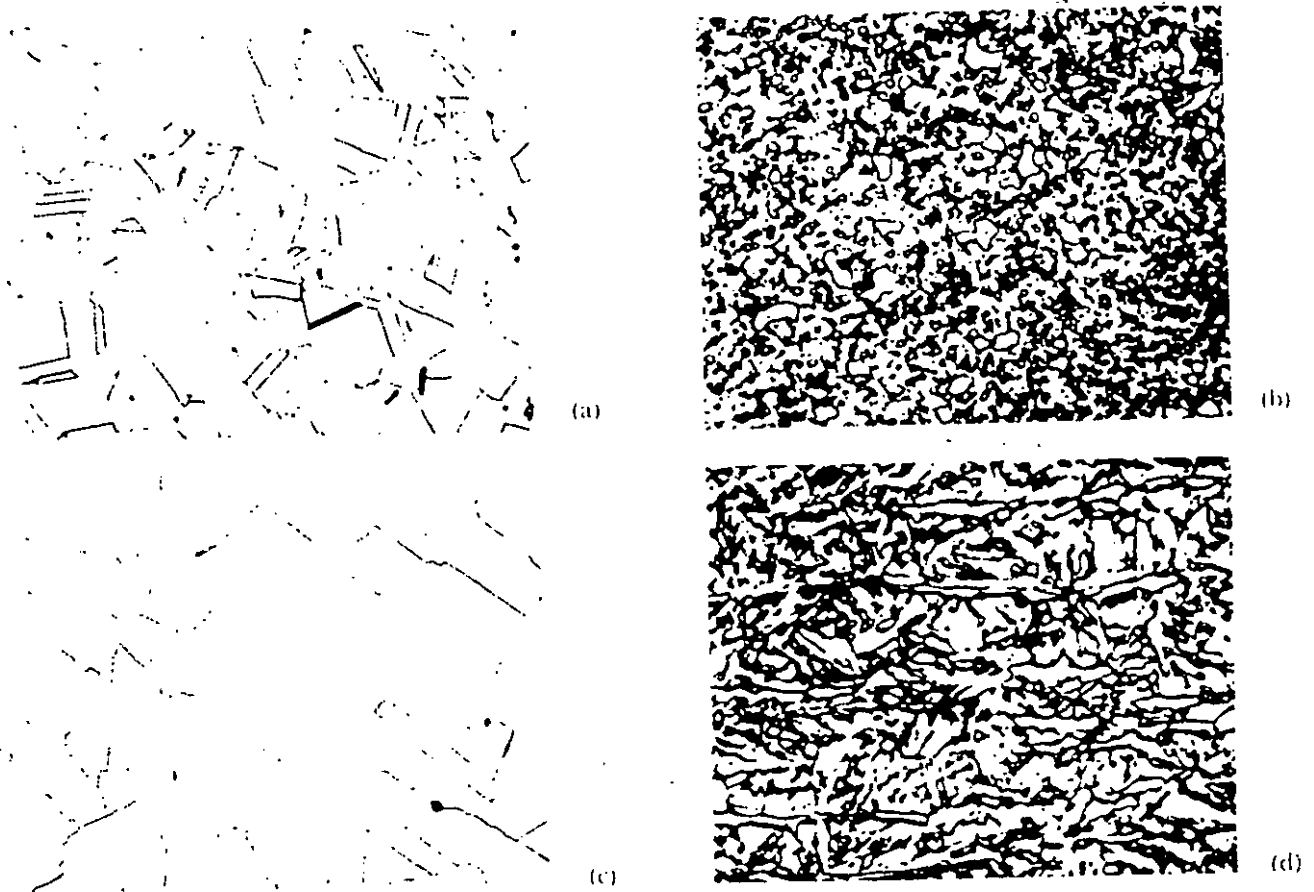


FIG. 10-31 (a) Acero inoxidable ferrítico recocido. (b) Acero inoxidable martensítico que contiene carburos primarios grandes y carburos pequeños formados durante el revenido. (c) Acero inoxidable austenítico. (d) Acero inoxidable endurecido por precipitación con placas de ferrita en una matriz martensítica. De *Metals Handbook*, Vols. 7 y 8, 8a. ed., American Society for Metals, 1972, 1973

EJEMPLO 10-16

- (a) Comparar el intervalo de temperatura en el cual sólo la austenita es estable cuando el porcentaje de cromo se incrementa en un acero inoxidable con 0.5% de C.
- (b) Determinar la máxima solubilidad del carbono en γ cuando se incrementa el porcentaje de cromo.

Respuesta:

- (a) De las Figuras 9-12 y 10-32, podemos determinar las temperaturas superior e inferior a las cuales sólo se encuentra presente γ :

$$\text{Fe-0.5\% C: } 1435 - 760 = 675^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Fe-0.5\% C-5\% Cr: } 1360 - 870 = 490^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Fe-0.5\% C-17\% Cr: } 1300 - 1170 = 130^{\circ}\text{C}$$

- (b) El máximo de carbono que puede disolverse en γ es

$$\text{Fe-0\% Cr: } 2.11\% \text{ C a } 1148^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Fe-5\% Cr: } 1.25\% \text{ C a } 1195^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Fe-17\% Cr: } 0.65\% \text{ C a } 1250^{\circ}\text{C}$$

Ambos resultados indican que el cromo es un elemento estabilizador de la ferrita.

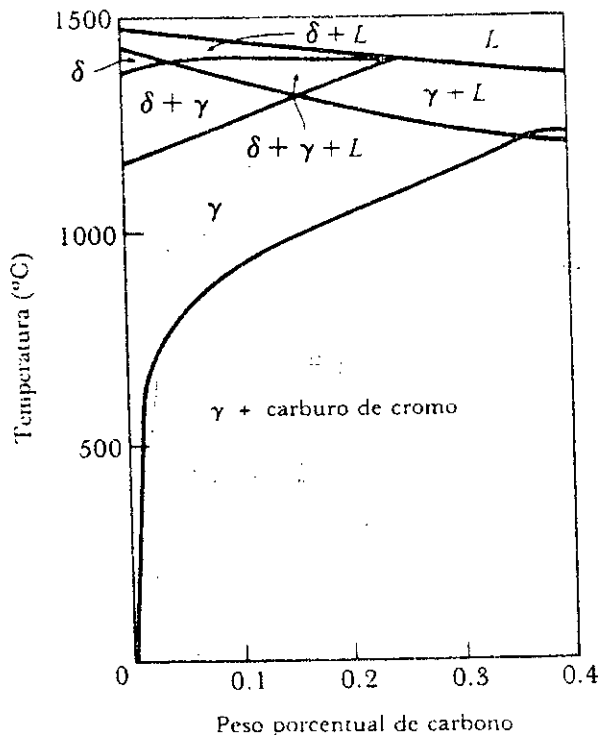


FIG. 10-33 Sección del diagrama de fases hierro-cromo-níquel-carbono a un contenido constante de 18% de Cr-8% Ni.

sólida, y los aceros inoxidable austeníticos pueden ser trabajados en frío para obtener resistencias mayores que las de los aceros inoxidable ferríticos. Estos aceros tienen excelentes propiedades al impacto a bajas temperaturas, puesto que no presentan temperatura de transición frágil-dúctil. Más aún, los aceros inoxidable austeníticos no son ferromagnéticos como los ferríticos y martensíticos. Desafortunadamente, los altos contenidos de níquel y de cromo hacen costosas a estas aleaciones.

EJEMPLO 10-17

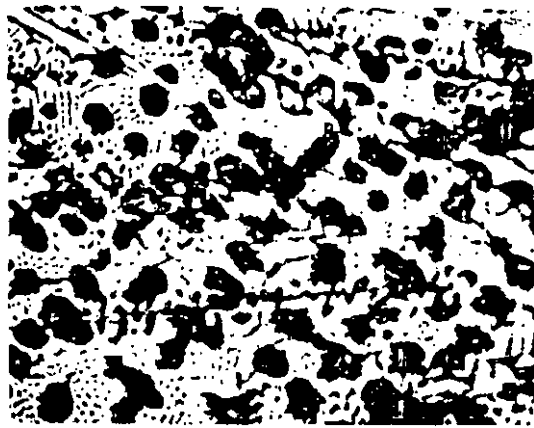
Describir una prueba simple para separar el acero inoxidable de alto contenido de níquel respecto del acero inoxidable de bajo níquel.

Respuesta:

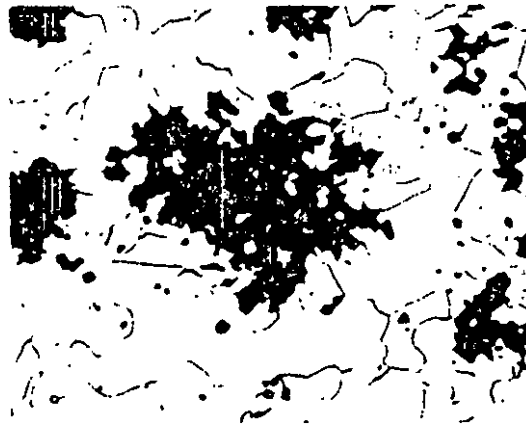
Los aceros inoxidable de alto níquel son austeníticos, mientras que los de bajo níquel son probablemente ferríticos o martensíticos. Un imán ordinario sería atraído por los aceros ferríticos y martensíticos de bajo níquel, pero no por el acero austenítico de alto níquel.

Aceros inoxidable endurecidos por precipitación (EP). La composición de los aceros inoxidable endurecidos por precipitación (EP o PH, de *precipitation hardening*) es similar a la de los aceros inoxidable austeníticos, a excepción de la presencia de aluminio, niobio o tantalio. Los aceros inoxidable EP deben sus propiedades al endurecimiento por solución sólida, al endurecimiento por deformación, al endurecimiento por envejecimiento y a la reacción martensítica. Se obtienen excelentes propiedades mecánicas aún con bajos contenidos de carbono.

El tratamiento térmico para un acero inoxidable 17-7 PH típico requiere de tres pasos. Primero, el acero es acondicionado entre 760°C y 955°C, preparando la austenita para



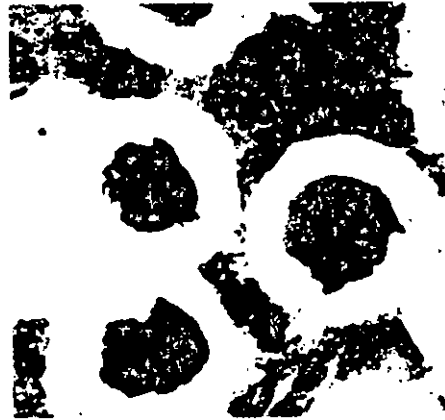
(a)



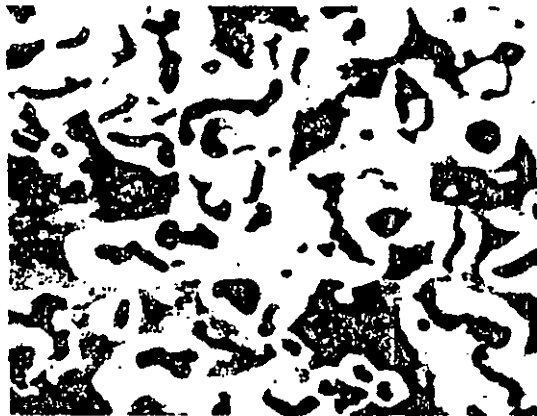
(b)



(c)



(d)



(e)

FIG. 10-35 Microestructuras típicas del grupo de fundiciones o hierros fundidos. (a) Fundición blanca, que contiene cementita (blanca) y perlita (obscura). (b) Fundición maleable, con nódulos irregulares de grafito en una matriz ferrítica. (c) Fundición gris, con hojuelas de grafito. (d) Hierro fundido dúctil tal como se fundió, con nódulos de grafito rodeados por una matriz de ferrita (blanca) y perlita (obscura). (e) Fundición de grafito compacta, con formas irregulares de grafito en una matriz de ferrita y perlita.

La composición eutéctica es siempre cercana a 4.3% CE; las fundiciones hipoeutécticas tienen un CE inferior a 4.3%, mientras que las fundiciones hipereutécticas tienen un CE mayor que 4.3%.

EJEMPLO 10-18

Determinar si una fundición que contiene 3.6% de C y 2.4% de Si es hipoeutéctica o hipereutéctica.

Respuesta:

$$CE = \% C + \frac{\% Si}{3} = 3.6 + \frac{2.4}{3} = 4.4$$

Puesto que CE es mayor que 4.3, el hierro es hipereutéctico.

EJEMPLO 10-19

Estimar la cantidad de grafito y la cantidad de Fe_3C en los microconstituyentes eutécticos estables y metaestables.

Respuesta:

Si suponemos una aleación hierro-carbono pura, las reglas de la palanca dan

$$\text{Grafito} = \frac{4.26 - 2.08}{100 - 2.08} \times 100 = 2.2\%$$

$$Fe_3C = \frac{4.30 - 2.11}{6.67 - 2.11} \times 100 = 48.0\%$$

Cuando se forma Fe_3C , se convierte en la fase continua en el microconstituyente eutéctico, haciendo a la fundición blanca dura y frágil.

10-18 Características y producción de las fundiciones o hierros fundidos

Para producir cada tipo de fundición se debe controlar cuidadosamente la solidificación eutéctica; a menudo, añadiendo modificadores para promover el crecimiento eutéctico adecuado, así como la transformación eutectoide o el tratamiento térmico del hierro. Las propiedades de las fundiciones típicas se presentan en la Tabla 10-15.

Fundición gris. Es la más común de las fundiciones. La solidificación produce hojuelas entrelazadas de grafito, que parecen rebanadas de papas unidas en un solo lugar. La fundición gris contiene muchos de estos aglomeramientos, o *celdas eutécticas*, de hojuelas de grafito; cada celda representa un punto de nucleación. La inoculación o las velocidades altas de enfriamiento ayudan a producir hojuelas más finas de grafito con un tamaño menor de la celda eutéctica, mejorando así la resistencia.

Las hojuelas de grafito, que parecen pequeñas grietas dentro de la estructura del hierro fundido, concentran los esfuerzos de modo que la fundición gris posee una baja resistencia a la tensión y se comporta de una manera frágil, con una elongación de sólo 1% o menos.

Las fundiciones grises suelen especificarse mediante un número de clasificación que indica la resistencia nominal a la tensión del hierro. Una fundición gris 20 tiene una resis-

Las características de absorción de vibraciones son excepcionales, particularmente cuando las hojuelas son gruesas. Debido a esta característica, la fundición gris se usa para los monobloques de motores y bases para máquinas herramienta.

Fundición blanca. Los hierros fundidos blancos con bajo equivalente en carbono y que contienen aproximadamente 2.5% de C y 1.5% de Si, son un producto intermedio en la manufactura del hierro maleable. Cierta grupo de hierros blancos altamente aleados se usan por su dureza y resistencia al desgaste. Elementos como cromo, níquel y molibdeno se añaden de modo que, además de los carburos de aleación formados durante la solidificación, la martensita puede producirse durante un tratamiento térmico posterior.

Fundición maleable. El hierro fundido maleable se produce al tratar térmicamente la fundición blanca no aleada. La cementita formada durante la solidificación se descompone y se producen nódulos o aglomeraciones de grafito. La forma redondeada del grafito permite que el hierro fundido maleable tenga una buena combinación de resistencia y ductilidad.

La producción de la fundición maleable requiere de varios pasos (Figura 10-38).

1. Debe producirse fundición blanca de modo que se descomponga fácilmente durante el tratamiento térmico. Un equivalente en carbono de aproximadamente 3% evita que se formen hojuelas de grafito durante la solidificación y que el Fe_3C se descomponga en tiempos cortos.

2. La nucleación de los nódulos de grafito ocurre cuando la fundición blanca es calentada lentamente hasta la temperatura de maleabilización.

3. La *primera etapa de grafitación* (PEG) a unos 925°C descompone la cementita en austenita estable y fases grafiticas. El carbono en Fe_3C se difunde en el núcleo de grafito producido durante el calentamiento, dejando una matriz austenítica.

4. La austenita se descompone durante el enfriamiento subsecuente. Para obtener *fundición maleable ferrítica*, la pieza fundida se enfría entre $5^\circ\text{C}/\text{h}$ y $15^\circ\text{C}/\text{h}$ a través del intervalo de temperatura eutéctico, de entre 760°C y 700°C , para causar una *segunda etapa de grafitación* (SEG). La austenita se transforma en ferrita, y el exceso de carbono se difunde a los nódulos de grafito existentes. El hierro maleable ferrítico tiene una excepcional tenacidad comparado con otros hierros, debido a que su bajo contenido de silicio reduce la temperatura de transición por debajo de la temperatura ambiente.

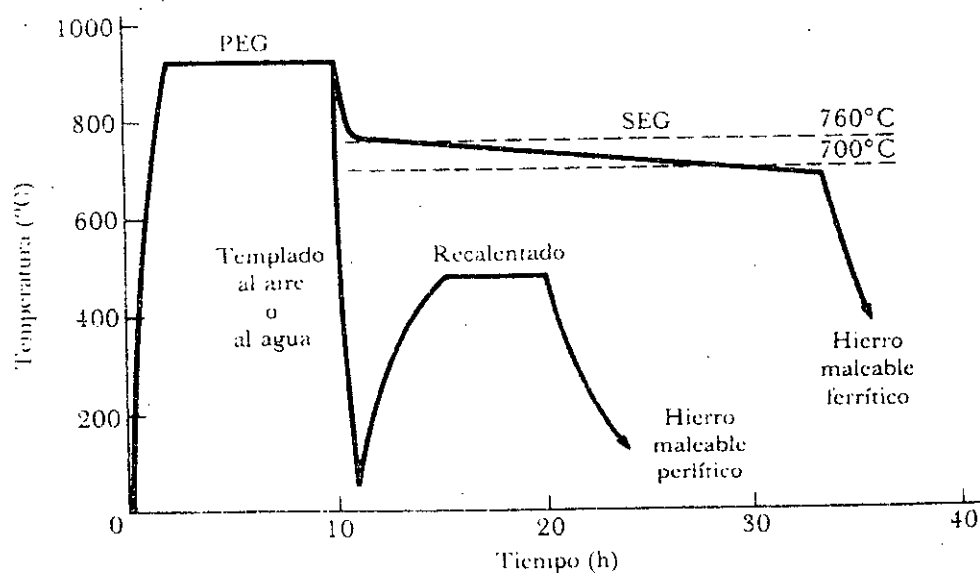


FIG. 10-38 Tratamiento térmico para las fundiciones maleable ferrítica y maleable perlítica.

Resumen

Las aleaciones no ferrosas toman ventaja de todos los mecanismos de endurecimiento en los materiales. Dependiendo de las características del material base, puede obtenerse una gran variedad de propiedades, incluyendo materiales ligeros y resistentes como el aluminio, el berilio, el magnesio y los materiales para alta temperatura, como el titanio, el níquel, el cobalto y los metales refractarios. Los aceros son un grupo de aleaciones excepcionalmente variado y complejo. Sin embargo, las propiedades de los aceros están primariamente determinadas por la cantidad, tamaño, forma y distribución de la cementita, las que a su vez están controladas por el tratamiento térmico. La esferoidización, que produce cementita grande y esférica, proporciona el acero más blando y dúctil. El recocido proporciona una estructura perlítica gruesa que contiene cementita laminar. El normalizado produce una perlita más fina y una mejor resistencia. El ausrevenido (que proporciona bainita) o los tratamientos térmicos de templado y revenido (que proporcionan martensita revenida) producen dispersiones excepcionalmente finas de cementita. La más importante función de los elementos de aleación es la de mejorar la capacidad para llevar a cabo estos tratamientos, o contribuir a obtener estructuras más estables a elevadas temperaturas.

Los aceros inoxidables, que deben contener un mínimo de 12% de Cr, se seleccionan por excelente resistencia a la corrosión. Mediante un control apropiado de los elementos de aleación y de los tratamientos térmicos, puede producirse una gran diversidad de propiedades y estructuras.

Las fundiciones o hierros fundidos sufren la reacción eutéctica durante la solidificación. Dependiendo de la reacción, se forman tanto cementita y austenita como grafito y austenita. La forma del grafito se controla mediante la adición de modificadores, como el magnesio y los inoculantes, produciendo fundiciones con grafito esferoidal, compacto o en hojuelas. La cementita se descompone mediante tratamientos térmicos para producir hierro maleable. Controlando aún más la descomposición de la austenita en ferrita, perlita, bainita o martensita, puede obtenerse una gran variedad de propiedades a partir del grupo de hierros fundidos.

Glosario

Aceros inoxidables (*stainless steels*) Grupo de aleaciones ferrosas que contienen al menos 12% de Cr, proporcionando una extraordinaria resistencia a la corrosión.

Aceros para herramientas (*tool steels*) Grupo de aceros de alto carbono que tienen una combinación de alta dureza, alta tenacidad o alta resistencia mecánica a temperaturas elevadas.

Aleaciones para forja (*wrought alloys*) Aleaciones que son conformadas mediante procesos de deformación plástica.

Ausformado (*ausforming*) Tratamiento termomecánico en el cual la austenita es deformada plásticamente por debajo de la temperatura A_1 , permitiendo así la transformación a bainita o martensita.

Ausrevenido (*austempering*) Tratamiento térmi-

co isotérmico mediante el cual la austenita se transforma en bainita.

Austenita retenida (*retained austenite*) Austenita que no es posible transformar en martensita durante el templado debido a la expansión volumétrica asociada a la reacción.

Austenitizado (*austenitizing*) Calentamiento de un acero o hierro fundido a una temperatura donde puede formarse austenita homogénea. El austenitizado es el primer paso de los tratamientos térmicos para los aceros y hierros fundidos.

Carbono equivalente (*carbon equivalent*) Carbono más un tercio de silicio en una fundición o hierro fundido.

Carburizado (*carburizing*) Conjunto de técnicas de endurecimiento superficial por las cuales el carbono se difunde en el acero.

Recocido (acero) [*annealing (steel)*] Tratamiento térmico para producir una perlita blanda y gruesa en un acero mediante austenitizado y después enfriamiento en horno.

Recocido de temple (*quench anneal*) Tratamiento térmico para controlar la precipitación de carburos y la corrosión intergranular en los aceros inoxidable austeníticos. El hierro se calienta para disolver los carburos, y se le enfría rápidamente para evitar su reformación.

Recocido en proceso (*process anneal*) Tratamiento térmico de baja temperatura utilizado para eliminar total o parcialmente el efecto del trabajo en frío.

Recocido (hierro fundido) [*annealing (cast iron)*] Tratamiento térmico usado para producir una matriz de ferrita en una fundición o hierro fundido mediante austenitizado y después enfriamiento en horno.

Recocido isotérmico (*isothermal annealing*) Tratamiento térmico de un acero austenitizado

y enfriado rápidamente a una temperatura de entre A_1 y la saliente de la curva TTT, sosteniéndola ahí hasta que la austenita se transforma en perlita.

Segunda etapa de grafitación (*second stage graphitization*) Segundo paso en el tratamiento térmico de las fundiciones maleables con matriz ferrítica. El hierro es enfriado lentamente desde la temperatura de la primera etapa de grafitación, de modo que la austenita se transforme en ferrita y grafito en vez de perlita.

Superalaciones (*superalloys*) Grupo de aleaciones de níquel, hierro-níquel y cobalto que presentan extraordinaria resistencia térmica, a la termofluencia y a la corrosión.

Templabilidad (*hardenability*) Facilidad con la que un acero puede ser templado para formar martensita. Los aceros con alta templabilidad forman martensita aún con enfriamientos lentos.

Problemas

1 Se desea hacer un cable que pueda soportar una carga de 10,000 lb sin sufrir deformación permanente. Determine el diámetro aproximado del cable y el peso por pie si está hecho de los siguientes materiales. Utilice la densidad de los metales puros para estimar el peso.

- | | |
|----------------------|------------------|
| a. Aluminio 3003-O | f. Cu-2% de Be |
| b. Aluminio 3003-H18 | endurecido por |
| c. Aluminio 7075-T6 | envejecimiento |
| d. Magnesio AZ80A-T5 | g. Titanio 99.0% |
| e. Cu-35% Zn | h. Ti-13% V-11% |
| recocido | Cr-3% Al |

2 La Figura 7-20 muestra el efecto del trabajo en frío en las propiedades a la tensión de una aleación de aluminio 3105. De esta figura y de la Tabla 10-4 determine el porcentaje de trabajo en frío y las propiedades que esperaría para las aleaciones O, H12, H14 y H18.

3 Suponga que una aleación de aluminio 6061 es trabajada en caliente a 600°C; es rápidamente enfriada y se permite luego su endurecimiento a temperatura ambiente. ¿Cuál es la designación de la aleación?

4 Tres aleaciones de aluminio: 1100-H18, 3003-O y 7075-T6, son puestas en servicio a 300°C durante 36 h. Describa los cambios en la estructura para cada aleación. ¿Cuál de las tres aleaciones retendrá el mayor porcentaje de su resistencia original? Explique.

5 Determine la fórmula Al_xMn_y del compuesto intermetálico β que se forma en las aleaciones aluminio-

manganeso. (Convierta el peso porcentual en porcentaje atómico.) ¿Cuánto β está presente normalmente en una aleación 3003-O en condiciones de equilibrio?

6 Las aleaciones de aluminio que contienen magnesio primario (aleaciones de la serie 5xxx) nunca contienen más de 15% de Mg. Del diagrama de fases de la Figura 10-1, explique por qué es necesario este límite. (Revise los requisitos para un buen endurecimiento por dispersión que se dan en el Capítulo 8.)

7 Las aleaciones de aluminio para fundir tienen ductilidades más bajas que las de aleaciones para forja. Explique en términos de microestructura el motivo para prever esto.

8 Explique por qué las fundiciones de aluminio en coquilla son más resistentes que las fundiciones de aluminio en arena. (Véase Tabla 10-3.)

9 ¿Cómo se designaría una aleación de magnesio que contiene 3.2% de Ce y 1.6% de Zn?

10 Una aleación de magnesio tiene la designación AK111. Estime la composición aproximada de la aleación.

11 Compare la relación resistencia-peso del latón Cu-35% Zn recocido, del Cu-2% Be envejecido y del aluminio 7075-T6 (utilice las unidades pulgadas).

12 Dos latones de Cu-35% Zn con designaciones de OS025 y OS100. ¿Cuál tendrá la mayor resistencia? Explique.

- (a) Calentamiento a 820°C durante 1 h, templado a 650°C y mantenimiento por 600 s, enfriamiento lento a temperatura ambiente.
- (b) Calentamiento a 820°C durante 1 h, templado a 700°C y mantenimiento por 100 s, templado a 400°C y mantenimiento por 1000 s, enfriamiento a temperatura ambiente.
- (c) Calentamiento a 820°C por 1 h, templado a 700°C y mantenimiento por 100 s, templado a 400°C y mantenimiento por 100 s, templado a temperatura ambiente.
- (d) Calentamiento a 820°C por 1 h, templado a 700°C y mantenimiento por 100 s, templado a temperatura ambiente.
- (e) Calentamiento a 820°C por 1 h, templado a 400°C y mantenimiento por 1000 s, enfriamiento a temperatura ambiente.
- (f) Calentamiento a 820°C por 1 h, templado a 400°C y mantenimiento por 10 s, enfriamiento a temperatura ambiente.
- 33 Describa la microestructura final obtenida en un acero 10110 después de cada uno de los siguientes tratamientos térmicos. (Véase Figura 10-16.)
- (a) Calentamiento a 920°C durante 1 h, templado a 750°C y mantenimiento por 10 s, templado a temperatura ambiente.
- (b) Calentamiento a 920°C durante 1 h, templado a 500°C y mantenimiento por 10 s, templado a temperatura ambiente.
- (c) Calentamiento a 920°C por 1 h, templado a 600°C y mantenimiento por 10 s, templado a temperatura ambiente.
- (d) Calentamiento a 920°C durante 1 h, templado a 300°C y mantenimiento por 1000 s, templado a temperatura ambiente.
- (e) Calentamiento a 920°C durante 1 h, templado a 750°C y mantenimiento por 10 s, templado a 400°C y mantenimiento por 10 s, templado a temperatura ambiente.
- (f) Calentamiento a 920°C por 1 h, templado a temperatura ambiente.
- 34 (a) Un acero 1050 es austenitizado, templado a 600°C y mantenido por 100 s antes del enfriamiento a temperatura ambiente. ¿Cuál es el tratamiento térmico y cuál es la estructura? (b) El mismo acero es austenitizado, templado a 400°C y mantenido a 100 s antes de enfriar a temperatura ambiente. ¿Cómo se llama este tratamiento térmico y qué microestructura se obtiene?
- 35 (a) Un acero 10110 es austenitizado, templado a 600°C y mantenido por 100 s antes de enfriar a temperatura ambiente. ¿Cómo se llama a este tratamiento y cuál es la estructura? (b) El mismo acero es austenitizado, templado a 400°C y mantenido por 1000 s antes de enfriar a temperatura ambiente. ¿Cómo se llama este tratamiento térmico y qué microestructura se obtiene?
- 36 Compare los tiempos mínimos requeridos para ausrevenir los siguientes aceros a 350°C: 1050, 1080, 10110, 4340.
- 37 Para un acero AISI 4340 (Figura 10-21), describa los tratamientos térmicos requeridos para producir las siguientes microestructuras: (a) ferrita y perlita fina; (b) ferrita, perlita fina y martensita; (c) bainita; (d) ferrita y martensita; (e) ferrita y bainita baja.
- 38 Para un acero AISI 4340 (Figura 10-21), describa la microestructura obtenida para los siguientes tratamientos térmicos.
- (a) Austenitizado a 800°C durante 1 h, templado a 600°C y mantenimiento por 10⁵ s, templado a temperatura ambiente.
- (b) Austenitizado a 800°C durante 1 h, templado a 400°C y mantenimiento durante 10⁶ s; enfriamiento a temperatura ambiente.
- (c) Austenitizado a 800°C por 1 h, templado a 600°C y mantenimiento por 10⁴ s, templado a temperatura ambiente.
- (d) Austenitizado a 800°C durante 1 h, templado a 400°C y mantenimiento por 10³ s, templado a temperatura ambiente.
- (e) Austenitizado a 800°C por 1 h, templado a 300°C y mantenimiento por 10 s, templado a temperatura ambiente.
- (f) Austenitizado a 800°C por 1 h, templado a 100°C, calentamiento a 350°C y mantenimiento por 10⁴ s, templado a temperatura ambiente.
- 39 ¿Cuánta martensita se formará si un acero 1040 es templado desde 750°C? ¿Cuánta se formará si un acero 10150 se temple desde 800°C? ¿Cuál es el porcentaje de carbono en la martensita en cada caso?
- 40 Suponga que se austenitizan y temple las siguientes aleaciones: 1020, 1040, 4340 y 5160. Determine el porcentaje de carbono y la dureza en la martensita que se forma en cada caso. (Véase Figura 9-23.)
- 41 Suponga que después de un enfriamiento de 800°C a 400°C en 15 s, un acero se temple en agua. ¿Qué microestructura se espera si el acero es (a) un 1080 y (b) un 4340?
- 42 Suponga que después de un enfriamiento de 800°C a 400°C en 3 min, un acero se temple en agua. ¿Qué microestructura es de esperar si el acero es (a) 1080 y (b) 4340?
- 43 De la Figura 10-24, describa el efecto del níquel y del cromo en la rapidez de suavización de un acero con 0.4% de C durante el revenido.
- 44 Un acero 1040 se temple para producir una dureza superficial de R_c50, y de R_c25 en el centro, lo que es demasiado blando. ¿Cuáles serán las durezas correspondientes en los mismos sitios si usamos un acero (a) 9310 o uno (b) 8640?
- 45 La rapidez de enfriamiento en el centro de cierto engrane hecho de acero 1040 es de 10°C/s, mientras que en la superficie es de 110°C/s. ¿Cuál es la dureza si se trata de un acero 8640 templado en las mismas condiciones?
- 46 Compare el perfil de dureza en una placa de acero de 3 plg de espesor templada en agua si (a) el acero es 4340, o (b) si es uno 1040.

Materiales cerámicos

11-1 Introducción

Los materiales cerámicos, que se encuentran unidos por enlaces iónicos o covalentes, son compuestos y soluciones complejos que contienen elementos tanto metálicos como no metálicos. Comúnmente los cerámicos son duros, frágiles, con alto punto de fusión y bajas conductividades eléctrica y térmica, adecuadas estabildades química y térmica, y altas resistencias a la compresión.

Los materiales cerámicos (o cerámicas) tienen una gran variedad de aplicaciones que van desde la alfarería, fabricación de ladrillos, azulejos, loza y tubos de albañal hasta materiales refractarios, imanes, artículos para la industria eléctrica y abrasivos. Las losetas que protegen un transbordador espacial son de sílice, un material cerámico. En este capítulo examinaremos la estructura de los materiales cerámicos tanto cristalinos como vítreos, resumiendo su procesamiento, propiedades mecánicas y aplicaciones. En capítulos posteriores se estudiarán las propiedades eléctricas, magnéticas, térmicas y ópticas, y se compararán con las de otros materiales.

11-2 Ordenamiento de corto alcance en los materiales cerámicos cristalinos

Prácticamente todas las cerámicas, incluyendo los vidrios, tienen al menos un ordenamiento de corto alcance entre los átomos de la estructura. Varios factores afectan este tipo de ordenamiento y el número de coordinación para cada átomo.

Enlace atómico. El número de enlaces covalentes necesarios en un compuesto cerámico covalente, determina el número de vecinos más cercanos a un átomo dado. En la sílice cristalina (SiO_2), por ejemplo, el enlace covalente requiere que los átomos de silicio tengan cuatro vecinos próximos —cuatro átomos de oxígeno— creando así una estructura tetraédrica (Figura 11-1). Los tetraedros de silicio-oxígeno son las unidades fundamentales para las estructuras más complicadas de silicatos.

Cuando los materiales cerámicos contienen un enlace iónico, la distribución de la carga eléctrica alrededor de los iones debe ser balanceada y uniforme. Si las cargas en el anión (negativo) y en el catión (positivo) son idénticas, el compuesto cerámico tiene la fórmula

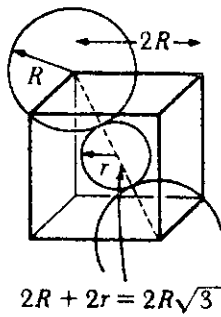


FIG. 11-3
Ilustración para el
Ejemplo 11-2.

Respuesta:

La Figura 11-3 muestra el ordenamiento de los iones cuando el ion más pequeño se sitúa en el centro del cubo:

$$2R + 2r = 2R\sqrt{3}$$

$$r = \sqrt{3}R - R = (\sqrt{3} - 1)R$$

$$\frac{r}{R} = 0.732$$

TABLA 11-1 Número de coordinación y relación de radios

Número de coordinación	Ubicación de intersticios	Relación de radios	Representación
2	Lineal	0-0.155	
3	Vértices del triángulo	0.155-0.225	
4	Vértices del tetraedro	0.225-0.414	
6	Vértices del octaedro	0.414-0.732	
8	Vértices del cubo	0.732-1.000	

EJEMPLO 11-4

Las celdas unitarias de cristobalita y de blenda de zinc se muestran en las Figuras 11-2 y 11-5. ¿Cuál de las celdas puede representar al BeO ? ¿Cuál al SiO_2 ?

Respuesta:

En la de blenda de zinc encontramos cuatro intersticios de anión dentro de la celda unitaria y cuatro sitios de catión que representan las posiciones normales de la red CCC. Por esto, el BeO , que tiene número igual de cationes y aniones, puede tener tal estructura.

La estructura de la cristobalita tiene 16 sitios de anión dentro de la celda unitaria. Los sitios de catión incluyen cuatro lugares dentro de la celda más los cuatro lugares normales de la CCC, o sea un total de ocho. De modo que el SiO_2 , que tiene el doble de aniones de oxígeno que de cationes de silicio, puede tener la estructura de la cristobalita.

11-3 Ordenamiento de largo alcance en los materiales cerámicos cristalinos

Con base en las restricciones impuestas por este ordenamiento, es posible ahora justificar algunas de las estructuras cristalinas simples en los materiales cerámicos (Figura 11-5). El ordenamiento atómico o iónico exacto depende de cuáles sitios intersticiales son ocupados y la fracción de sitios que lo están.

Estructura del cloruro de cesio. El cloruro de cesio es CS, con el sitio intersticial "cúbico" ocupado por el anión. La relación de radios establece que el cloruro de cesio tiene un número de coordinación igual a 8.

EJEMPLO 11-5

Determinar si el CsCl puede tener la estructura del cloruro de cesio.

Respuesta:

Del Apéndice B, $r_{\text{Cs}} = 1.67 \text{ \AA}$, y $r_{\text{Cl}} = 1.81 \text{ \AA}$; así que

$$\frac{r_{\text{Cs}}}{r_{\text{Cl}}} = \frac{1.67}{1.81} = 0.92$$

Puesto que $0.732 < 0.92 < 1.000$, el número de coordinación es 8 y el cloruro de cesio tiene una estructura posible.

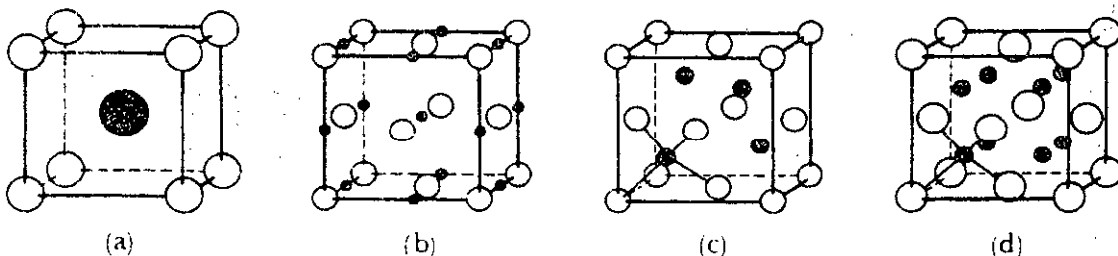


FIG. 11-5 Estructuras cristalinas típicas para los compuestos cerámicos. (a) Cloruro de cesio, (b) cloruro de sodio, (c) blenda de zinc y (d) fluorita.

EJEMPLO 11-7

La estructura perovskita del TiCaO_3 se muestra en la Figura 11-6. ¿Es el ión Ti^{4+} en el centro de la celda, menor o mayor que el radio del sitio intersticial? Calcular el tamaño de la celda unitaria del TiCaO_3 .

Respuesta:

Supongamos que el ion de titanio no se encuentra presente y determinemos el tamaño del hueco intersticial. En este caso, los iones se tocarán a lo largo de una diagonal en la cara. El parámetro de red es

$$a_0 = \frac{2r_{\text{Ca}} + 2r_{\text{O}}}{\sqrt{2}} = \frac{2(0.99) + 2(1.32)}{\sqrt{2}} = 3.27 \text{ \AA}$$

El tamaño del hueco intersticial es

$$2r_{\text{hueco}} = a_0 - 2r_{\text{O}} = 3.27 - 2(1.32) = 0.63$$

$$r_{\text{hueco}} = 0.315 \text{ \AA}$$

Pero el tamaño del hueco, 0.315 Å, es menor que el del ion de titanio, 0.68 Å. Dicho ion debe empujar a los iones circundantes, separándolos.

En consecuencia, cuando el ion de titanio está acomodado, los iones se tocan entre los de oxígeno y los de titanio, y el parámetro reticular real es

$$a_0 = 2r_{\text{Ti}} + 2r_{\text{O}} = 2(0.68) + 2(1.32) = 4.00 \text{ \AA}$$

Grafito. El grafito, una de las formas cristalinas del carbono, es considerado algunas veces como un material cerámico, aunque está formado por átomos de un solo elemento (carbono) y no es una combinación de un metal y un no metal. El grafito tiene estructura hexagonal tipo laminar (Figura 11-7).

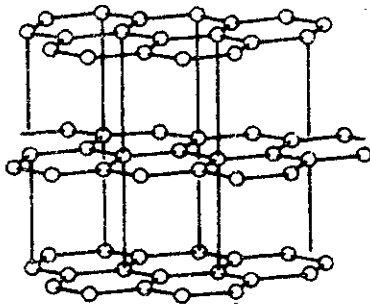


FIG. 11-7 Estructura hexagonal (pero no HC) del grafito cristalino.

11-4 Estructuras de silicato

Las estructuras de silicato están basadas en el tetraedro de sílice. El citado tetraedro, SiO_4^{4-} , se comporta como un grupo iónico; los iones de oxígeno situados en las esquinas del tetraedro están ligados a otros iones o grupos iónicos para satisfacer el balance de cargas. La Figura 11-8 resume estas estructuras.

Compuestos de silicato. Cuando dos iones Mg^{2+} se encuentran disponibles para combinarse con un tetraedro, se produce un compuesto Mg_2SiO_4 , o forsterita. Los dos iones

y la mica. La caolinita, una arcilla común, está compuesta de una lámina de silicato enlazada iónicamente a una lámina compuesta de $\text{AlO}(\text{OH})_2$, produciendo delgadas plaquetas de arcilla con la fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. La montmorilonita, o sea $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$, contiene dos láminas de silicato emparedadas a una capa central de $\text{AlO}(\text{OH})_2$. Las plaquetas están unidas entre sí por enlaces débiles de Van der Waals.

Sílice. Finalmente, cuando se comparten los cuatro vértices del tetraedro, se obtiene la sílice, o SiO_2 . Este material puede existir en muchas formas alotrópicas. Cuando se incrementa la temperatura, la sílice cambia de cuarzo α , a cuarzo β , a tridimita β , a cristobalita β , a líquido. El diagrama de equilibrio presión-temperatura de la Figura 11-10 muestra las formas estables de la sílice.

Hay un cambio brusco en las dimensiones del cristal cerámico durante las transformaciones de fase. Tales variaciones se muestran en la Figura 11-11 para el cuarzo. Altos esfuerzos, e incluso agrietamiento, acompañan a estos grandes cambios volumétricos en la sílice.

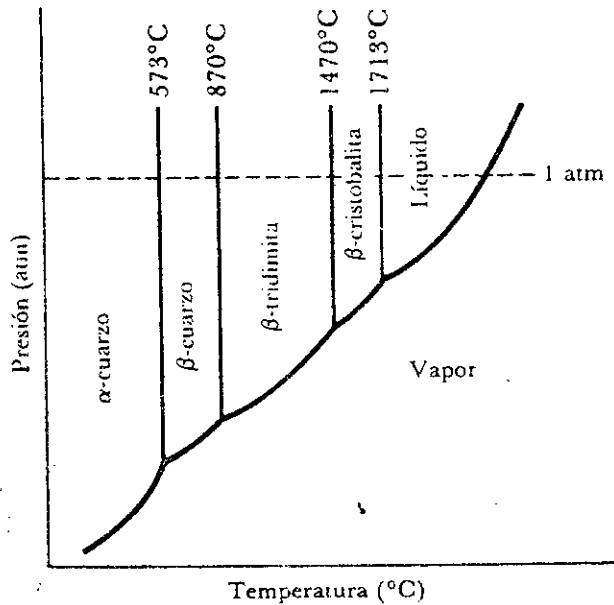


FIG. 11-10 Diagrama de fases presión-temperatura para el SiO_2 .

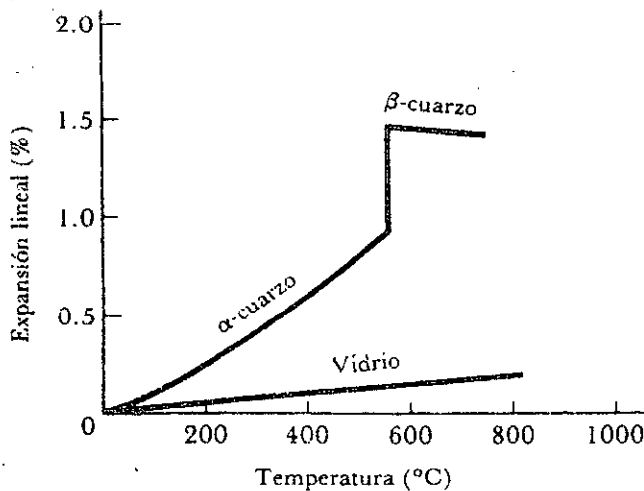


FIG. 11-11 Dilatación o expansión del cuarzo. Además de la expansión regular casi lineal, una gran y súbita dilatación acompaña a la transformación de fases. Sin embargo, los vidrios se expanden uniformemente.

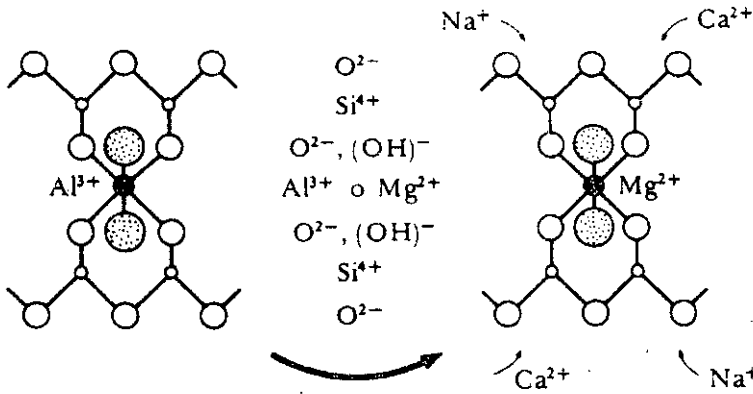


FIG. 11-13 Reemplazo de un ion Al^{3+} por uno Mg^{2+} en una plaqueta de arcilla montmorilonita; se produce un desbalance de cargas que permite a cationes como el sodio o el calcio, ser atraídos a la arcilla.

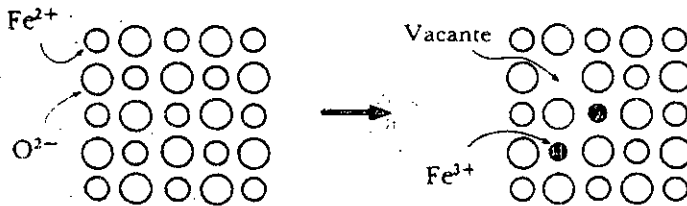


FIG. 11-14 Formación de vacantes en el FeO cuando los iones con una valencia diferente son sustituidos dentro de la estructura. Para mantener una carga igual, deben crearse vacantes (o vacancias).

Respuesta:

(a) Si no hay vacantes el FeO debe contener 50% at de Fe, y 50% at de O.

$$\% \text{ at O} = \frac{(50 \% \text{ at})(16 \text{ g/g} \cdot \text{mol})}{(50 \% \text{ at})(16 \text{ g/g} \cdot \text{mol}) + (50 \% \text{ at})(55.847 \text{ g/g} \cdot \text{mol})} \times 100$$

$$\% \text{ p O} = 22.3\%$$

(b) Si se tiene 25% p de O, el porcentaje atómico es

$$\% \text{ at O} = \frac{\frac{25}{16 \text{ g/g} \cdot \text{mol}}}{\frac{25}{16 \text{ g/g} \cdot \text{mol}} + \frac{75}{55.847 \text{ g/g} \cdot \text{mol}}} \times 100 = 53.8\%$$

$$\% \text{ at Fe} = 100 - 53.8 = 46.2\%$$

Supóngase que consideramos 100 iones de oxígeno. El número de iones Fe^{2+} y Fe^{3+} es

$$\frac{x}{46.2} = \frac{100}{53.8}$$

$$x = 86$$

El número de vacantes es $100 - 86 = 14$, de modo que la fracción de las vacantes en el hierro es $\frac{14}{100} = 0.14$.

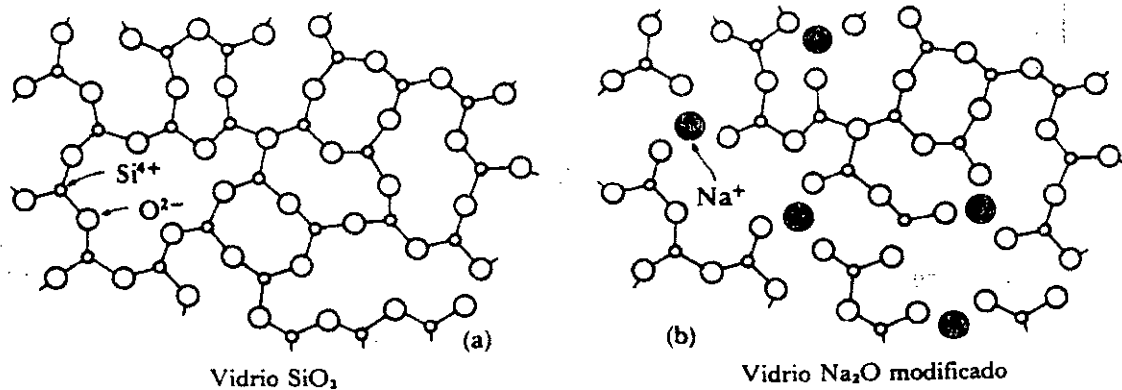


FIG. 11-17 Efecto del Na₂O en la red vítrea de sílice. El sodio es un modificador, que interrumpe la red vítrea y reduce la capacidad de formar vidrio.

se producen uniendo los tetraedros de sílice u otros grupos iónicos para formar una estructura reticular no cristalina [Figura 11-17(a)].

También podemos encontrar estructuras no cristalinas en polvos excepcionalmente finos, como en gels o coloides. En estos materiales, los tamaños de partícula pueden ser de 100 Å o menos. Estos materiales amorfos, que incluyen algunos cementos y adhesivos, se producen por condensación de vapores (electrodeposición) o reacciones químicas.

Vidrios de silicato. Son los vidrios más usados. La sílice fundida, formada a partir de SiO₂ puro, tiene un alto punto de fusión y los cambios dimensionales durante el calentamiento y el enfriamiento son pequeños (Figura 11-11). Sin embargo, por lo común, los vidrios de silicato contienen óxidos adicionales que actúan como formadores de vidrio, intermediarios o modificadores. Óxidos tales como la sílice se comportan como *formadores de vidrio*. Un óxido *intermediario*, como el óxido de plomo o el óxido de aluminio, no forman vidrios por sí mismos, sino que se incorporan a la estructura reticular de los formadores de vidrio. La adición de *modificadores* como el óxido de calcio o el óxido de sodio, provocan la desvitrificación, o cristalización.

Vidrios modificados de silicato. Los modificadores rompen la red de sílice si la relación oxígeno-silicio se incrementa significativamente. Cuando se añade por ejemplo Na₂O, los iones sodio ocupan los huecos dentro de la red en lugar de ser parte de la misma. Sin embargo, el ion oxígeno que entra en el Na₂O se convierte en parte de la red [Figura 11-17(b)]. Cuando ocurre esto, no hay suficientes iones silicio para combinarse con los iones adicionales de oxígeno y mantienen la red intacta. Eventualmente, una alta relación O : Si provoca que los restantes tetraedros de sílice formen cadenas, anillos o compuestos, y la sílice ya no se transforma en un vidrio. Cuando la relación O : Si es mayor que 2.5, es difícil que se formen vidrios de silicato, y con una relación superior a 3, se forma un vidrio solamente cuando se toman precauciones especiales.

EJEMPLO 11-9

¿Cuánto Na₂O puede ser añadido al SiO₂ antes de que la relación O : Si pase de 2.5 y se debiliten las tendencias a formar vidrio?

Respuesta:

Sea $f_{\text{Na}_2\text{O}}$ la fracción molar de Na₂O añadida al vidrio. Entonces

$$\frac{\left(1 \frac{\text{ion O}}{\text{Na}_2\text{O}}\right) (f_{\text{Na}_2\text{O}}) + \left(2 \frac{\text{iones O}}{\text{SiO}_2}\right) (1 - f_{\text{Na}_2\text{O}})}{\left(1 \frac{\text{ion Si}}{\text{SiO}_2}\right) (1 - f_{\text{Na}_2\text{O}})} = 2.5$$

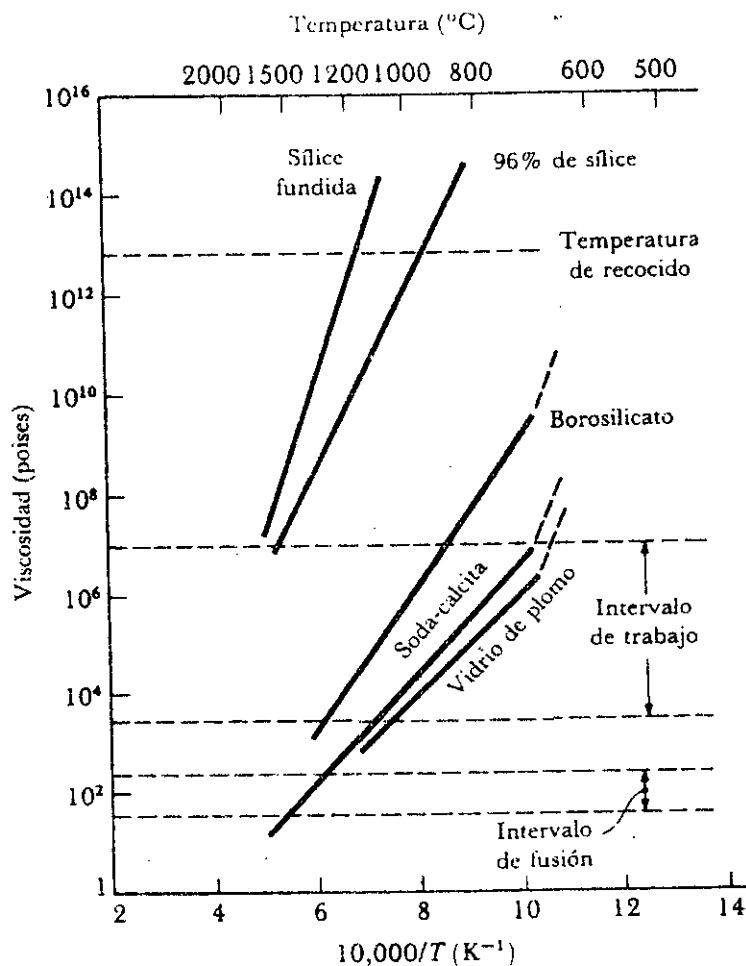


FIG. 11-18 Efecto de la temperatura y la composición sobre la viscosidad de los vidrios.

Conforme aumenta la temperatura, disminuye la viscosidad, el flujo viscoso es más fácil y el vidrio se deforma más fácilmente. La energía de activación E_a se relaciona con la facilidad que los grupos de átomos tienen para moverse uno sobre otro. La adición de modificadores, como el Na_2O , rompe la estructura reticular, permite que los grupos de átomos se muevan más fácilmente, reduce la E_a y reduce la viscosidad y la resistencia del vidrio (Figura 11-18).

EJEMPLO 11-11

Estimar la energía de activación para el flujo viscoso en vidrio de sílice fundido.

Respuesta:

De la Figura 11-18, podemos determinar la viscosidad a dos temperaturas.

$$\eta = 10^{10} \text{ a } \frac{1000}{T} = 0.6 \quad \text{o bien } T = 1667 \text{ K}$$

$$\eta = 10^{13} \text{ a } \frac{1000}{T} = 0.7 \quad \text{o bien } T = 1429 \text{ K}$$

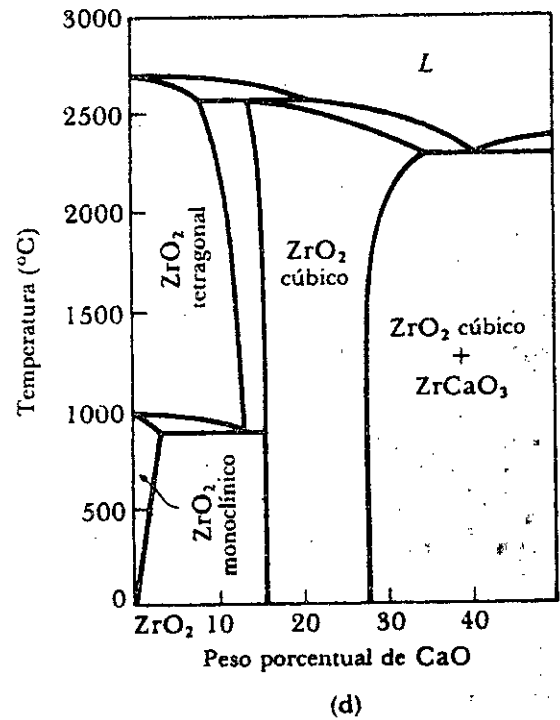
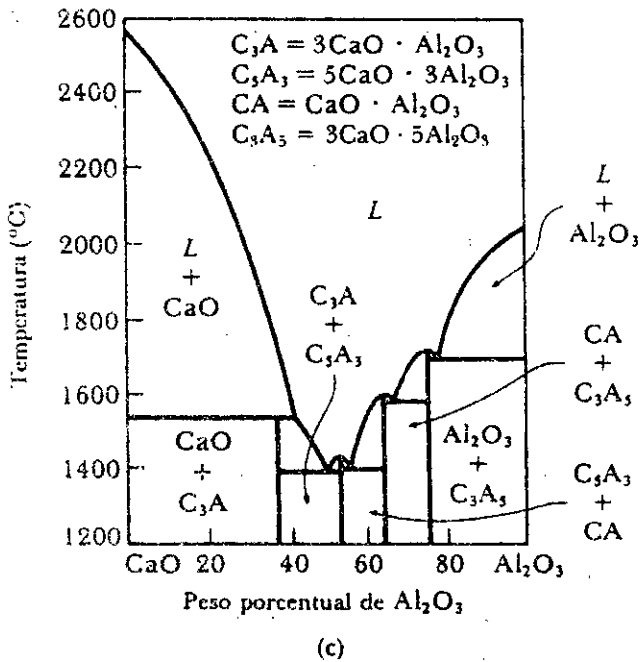
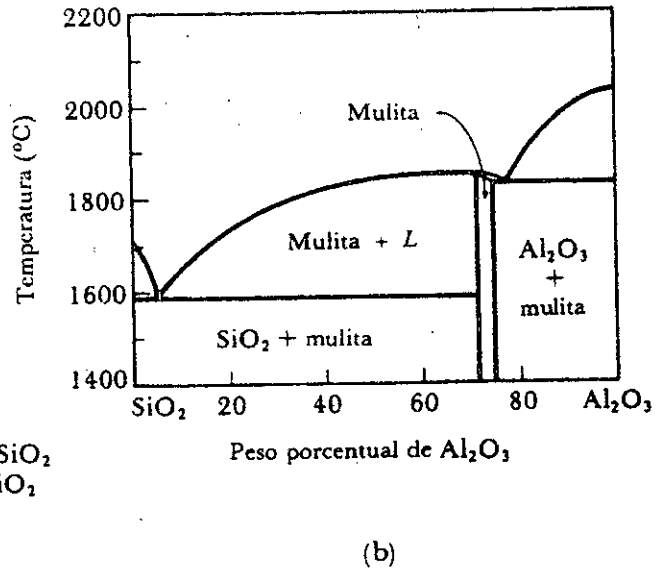
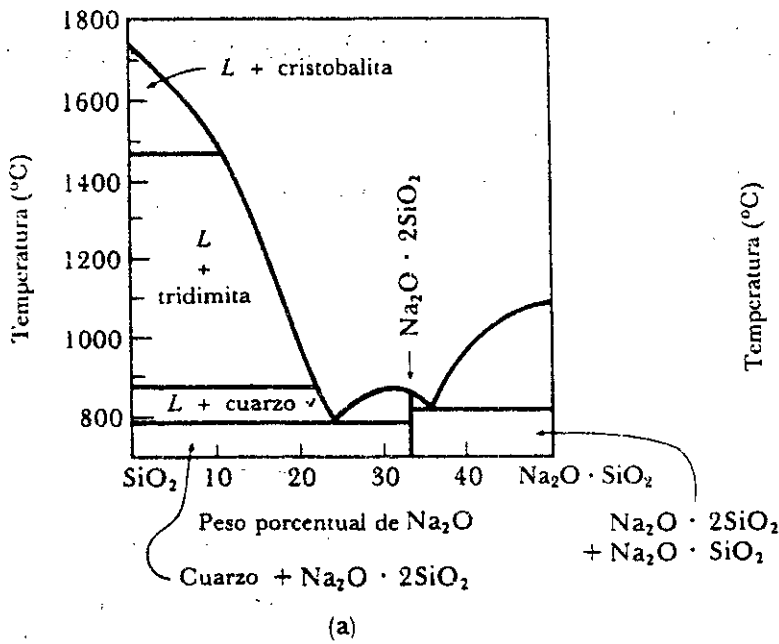


FIG. 11-19 Diagramas de fases de cerámicos binarios típicos. (a) $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, (b) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, (c) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, y (d) $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$.

EJEMPLO 11-13

Encontramos que un ladrillo refractario de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se comporta satisfactoriamente a 1700°C si no más de 20% de líquido rodea a la mulita que está presente en la microestructura. ¿Cuál es el porcentaje mínimo de Al_2O_3 que debe haber en el refractario?

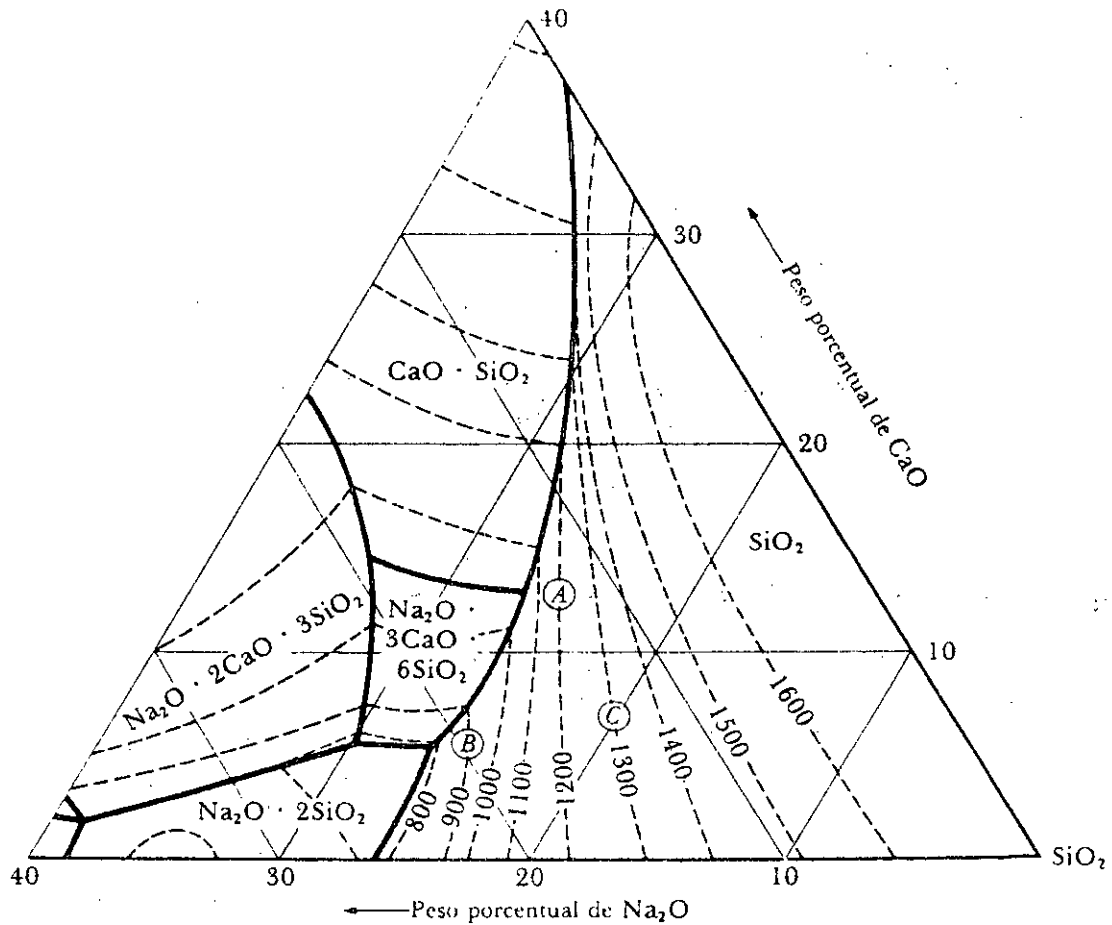


FIG. 11-21 Gráfica de líquidus para el diagrama $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$.

$\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este sistema terciario incluye a los cerámicos utilizados como fundentes y escorias para fabricar acero, cementos y muchos esmaltes y vitrificantes. Para mostrar completo el diagrama de fases para un sistema de tres componentes se requeriría una gráfica tridimensional. Sin embargo, podemos construir una *gráfica de líquidus* bidimensional que muestre la temperatura a la cual cualquier combinación de las tres componentes empieza a solidificarse y, además, identifique el primer sólido que se forme. La Figura 11-20 muestra la gráfica de líquidus para el sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las líneas punteadas representan las temperaturas de líquidus. Temperaturas de líquidus tan bajas como 1170°C se pueden producir cuando la cerámica contiene 15% de Al_2O_3 , 23% de CaO y 62% de SiO_2 .

$\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$. Este sistema terciario es la base para los vidrios soda-calcita, los más comunes de los vidrios en hoja y en placa. El extremo rico en sílice del diagrama de fases se muestra en la Figura 11-21. En la práctica, la secuencia de solidificación no sigue la curva de líquidus; en lugar de esto, el efecto modificador de la soda causa que el líquido se enfríe como un vidrio.

EJEMPLO 11-14

Comparar las temperaturas de líquidus de los vidrios soda-calcita de las siguientes composiciones:

Vidrio A:	74% SiO_2 -13% CaO -13% Na_2O
Vidrio B:	74% SiO_2 -7% CaO -19% Na_2O
Vidrio C:	80% SiO_2 -7% CaO -13% Na_2O

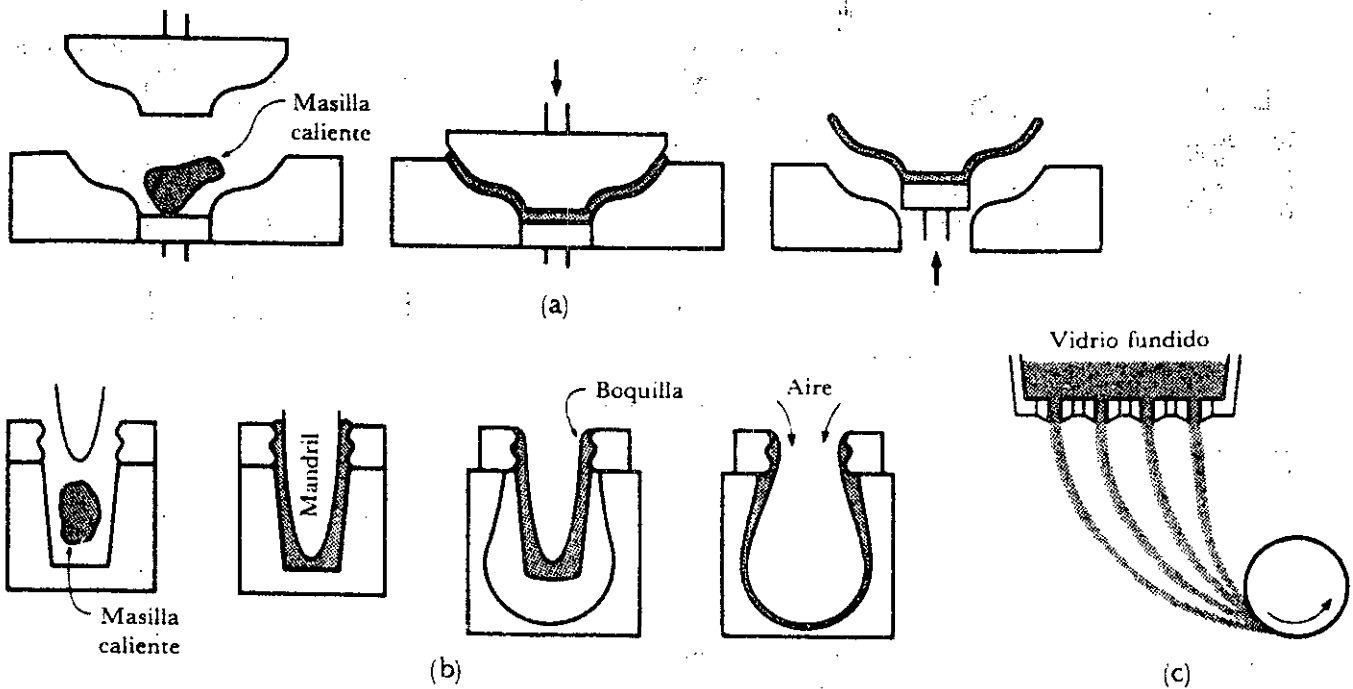


FIG. 11-23 Técnicas para el conformado de productos vítreos. (a) Compresión, (b) presionado y soplado y (c) trefilado de fibras.

EJEMPLO 11-15

Comparar las temperaturas típicas de conformado para placas de vidrio y para botellas de vidrio hechas a partir de sílice fundida y de vidrio de soda-calcita.

Respuesta:

De la Figura 11-18, encontramos que los vidrios de soda-calcita pueden conformarse en botellas en un intervalo de temperatura que corresponde a:

$$0.72 < \frac{1000}{T} < 1.0 \quad \text{o bien} \quad 1000 \text{ K (727°C)} < T < 1389 \text{ K (1116°C)}$$

Para hacer placas de vidrio con soda-calcita el intervalo de temperatura de fusión corresponde a

$$0.55 < \frac{1000}{T} < 0.62 \quad \text{o bien} \quad 1613 \text{ K (1340°C)} < T < 1818 \text{ K (1545°C)}$$

Extrapolando la curva en la Figura 11-18, la sílice fundida puede trabajarse aproximadamente a

$$\frac{1000}{T} = 0.5 \quad \text{o sea} \quad T = \frac{1000}{0.5} = 2000 \text{ K} = 1727^\circ\text{C}$$

Sin embargo, se necesitarían temperaturas excepcionalmente altas para producir placas de vidrio a partir de SiO_2 fundida. Es evidente la ventaja de la soda y la calcita.

Técnicas de conformado para las cerámicas cristalinas. Los polvos cerámicos que tienen un tamaño de partícula controlado, se entremezclan, a menudo con agua, y posteriormente son conformados (Figura 11-24). Se comprimen mezclas semisecas (húmedas) para producir compactos de resistencia adecuada. Mayores contenidos de humedad per-

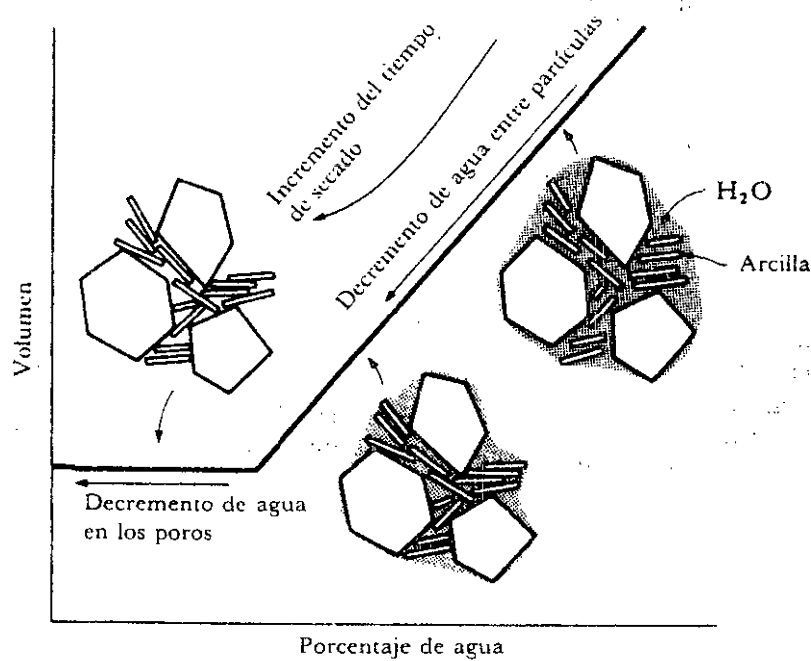


FIG. 11-25 Cambio de volumen en un cuerpo cerámico conforme la humedad es eliminada durante el secado. Los cambios dimensionales cesan después de que se ha eliminado el agua entre las partículas.

Durante el sinterizado, los iones se difunden primero a lo largo de los límites y superficies de grano, y hacia los puntos de contacto entre las partículas, proporcionando una conexión y un puente entre los puntos de contacto entre los granos individuales (Figura 11-26). Una mayor difusión de los límites de grano cierra los poros e incrementa la densidad, mientras que los poros se hacen más redondeados. Los tamaños más finos de partículas iniciales y las temperaturas mayores aceleran la velocidad de contracción de los poros.

Cuando los poros se reducen tanto que no sujetan a los límites de grano, ocurre un crecimiento. Una mayor contracción de los poros requiere de difusión volumétrica, la cual

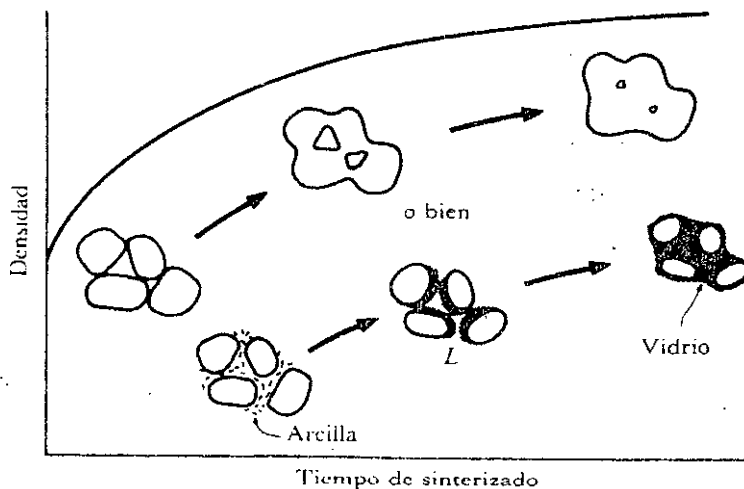


FIG. 11-26 Durante el sinterizado, la difusión proporciona puentes entre las partículas, y finalmente hace que los poros se cierren. La formación de vidrio puede también proporcionar unión.

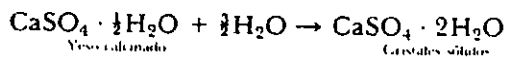


FIG. 11-27 Fotografía de granos de arena de sílice unidos con silicato de sodio por medio de un mecanismo de cementación.

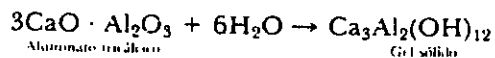
Cementación. Mediante la *cementación* se unen las materias primas cerámicas usando un aglutinante que no requiere de horneado o sinterizado. Una resina líquida como el silicato de sodio, el fosfato de aluminio, o el cemento Portland, recubren las partículas cerámicas y proporcionan puentes (Figura 11-27). La reacción química produce un sólido que mantiene unidas las partículas. Algunas reacciones típicas de cementación se muestran en la Tabla 11-2. Las ubicaciones de algunos cementos típicos en el diagrama de fases $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se muestran en la Figura 11-28.

TABLA 11-2 Reacciones típicas de cementación en sistemas cerámicos

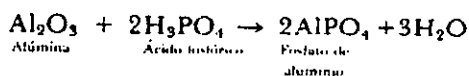
Yeso



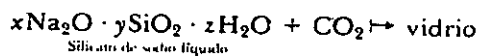
Cemento de aluminato de calcio



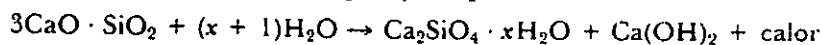
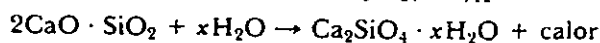
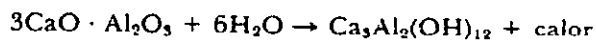
Cemento de fosfato de aluminio



Cemento de silicato de sodio



Cemento Portland



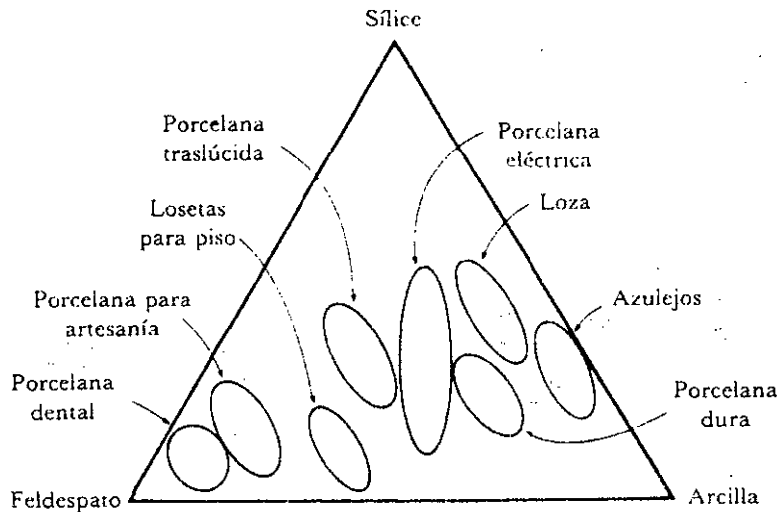


FIG. 11-29 Ubicación de productos de arcilla típicos en el diagrama de fases silice-arcilla-feldespato.

Los ladrillos y las losetas o mosaicos son comprimidos o extruidos para darles forma; después se secan y hornean para producir una aglutinación de cerámico. Las temperaturas de horneado más altas, o los tamaños originales de las partículas menores, producen una mayor vitrificación, una menor porosidad y una mayor densidad. La más alta densidad mejora las propiedades mecánicas pero reduce las cualidades aislantes del ladrillo o de la loseta.

La loza de barro está conformada por cuerpos de arcilla porosa horneada a temperaturas relativamente bajas; tiene poca vitrificación, la porosidad es muy alta e interconectada, y la citada loza es permeable. Tales productos deben recubrirse con un vidriado impermeable.

A temperaturas elevadas de horneado, se producen materiales que tienen mayor vitrificación y menor porosidad, tales como la loza pétreo. Esta loza, que contiene sólo de 2% a 4% de porosidad, se utiliza para tuberías de albañal.

La porcelana requiere de temperaturas de horneado aún mayores para lograr una vitrificación completa, y prácticamente ninguna porosidad.

Refractarios. Estos materiales deben soportar elevados esfuerzos a altas temperaturas. La mayoría de los materiales cerámicos puros de alto punto de fusión se califican como materiales refractarios; sin embargo, los refractarios de óxido puro son caros y difíciles de conformar como productos útiles. En lugar de esto, los refractarios típicos están compuestos de gruesas partículas de óxido, o *grog*, unidas por un material refractario más fino. Este material se funde durante el horneado proporcionando la aglutinación. Los ladrillos refractarios típicos contienen aproximadamente de 20% a 25% de porosidad, mejorando el aislamiento térmico.

Los materiales refractarios a base de óxido pueden ser clasificados en tres tipos: ácidos, básicos y neutros (Tabla 11-3).

Los refractarios ácidos comunes incluyen a la arcilla refractaria, o sean los cerámicos de sílice-alúmina. La sílice pura es un buen material refractario y se usa para contener metal derrétilo. En algunas aplicaciones, la sílice puede ser aglutinada con pequeñas cantidades de óxido de boro, el cual se funde y produce el enlace cerámico.

Cuando se añade de 3% a 8% de alúmina a la sílice, el material cerámico tiene una temperatura de fusión muy baja y no es útil para aplicaciones como material refractario. Al incrementar el contenido de alúmina, utilizando quizás arcilla de caolinita, se mejora la refractariedad de la arcilla de esta clase.

ron obtenidos en el Ejemplo 11-16. Supóngase que x son los gramos de $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Los pesos de los óxidos en el refractario final son

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = (x) \frac{101.96}{101.96 + 2(60.09)} = 0.459x$$

$$\text{SiO}_2 = 100 + (x) \frac{2(60.09)}{101.96 + 2(60.09)} = 100 + 0.541x$$

Entonces,

$$30\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{0.459x}{0.459x + 100 + 0.541x} \times 100$$

$$(0.3)(x + 100) = 0.459x$$

$$x = \frac{30}{0.159} = 188.7 \text{ g } 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$$

La cantidad de arcilla, que incluye el agua, es

$$\text{Caolinita} = (188.7) \frac{222.14 + 2(18)}{222.14} = 219.3 \text{ g}$$

Cerámicas eléctricas y magnéticas. Los materiales cerámicos presentan una gran variedad de propiedades eléctricas y magnéticas útiles. Algunas cerámicas, incluyendo al SiC, pueden servir como resistores y elementos calefactores para hornos. Otros materiales cerámicos tienen un comportamiento semiconductor y se usan como termistores y rectificadores.

Otro grupo de cerámicas que incluyen al titanato de bario, muestran un excelente comportamiento dieléctrico, piezoeléctrico y ferroeléctrico. En particular, las propiedades piezoeléctricas del titanato de bario lo hacen un material conveniente para capacitores y transductores.

Muchas de las arcillas tienen excelentes características aislantes. Generalmente, los aislantes eléctricos deben tener poca porosidad; por eso las arcillas que están completamente vitrificadas, como la porcelana o el vidrio, se usan como aislantes eléctricos para altos voltajes. Sin embargo, cuando se necesita una alta resistencia eléctrica a altas temperaturas y altas frecuencias, como en las bujías de los automóviles, la alúmina cristalina es más eficaz como aislador.

Vidrios. La mayoría de los vidrios comerciales se basa en la sílice, con modificadores, tales como la soda o sosa, para romper la estructura reticular y reducir el punto de fusión. El óxido de calcio se añade para contrarrestar la mayor solubilidad del vidrio en el agua, también causada por la soda. El vidrio más común y comercial es el vidrio soda-calita (o sosa-cal), que contiene aproximadamente 75% de SiO_2 , 15% de Na_2O y 10% de CaO .

Se obtienen calidades ópticas mejoradas cuando el vidrio contiene aproximadamente un 30% de PbO . Los vidrios de borosilicato, que contienen un 15% de B_2O_3 , tienen excelente estabilidad; su uso incluye vidriería para laboratorio o sea Pyrex. El vidrio de aluminosilicato, con 20% de Al_2O_3 y 12% de MgO , y los vidrios de alta sílice, con un 3% de B_2O_3 , son excelentes para resistir altas temperaturas y para protección contra el calor o el choque térmico. Las composiciones de vidrios típicos se muestran en la Tabla 11-4.

Materiales pirocerámicos. Algunas características poco usuales se obtienen cuando la desvitrificación de un vidrio puede controlarse para hacer que nucleen y crezcan muchos pequeños cristales. La primera etapa del tratamiento es la de calentar el vidrio a una temperatura baja, de modo que se formen muchos núcleos dentro del vidrio. Después de que ha ocurrido la nucleación, la temperatura se eleva para promover el crecimiento de los núcleos en forma de cristales.

Respuesta:

De la Figura 11-20 vemos que las adiciones de CaO reducen la temperatura líquidus del refractario, la cual normalmente es de 1850°C. Una línea recta dibujada en el diagrama de fase de la mulita al CaO muestra que la temperatura líquidus cae a unos 1790°C cuando se disuelve 10% de CaO en el refractario, a 1650°C para un 20% de CaO, a 1550°C para un 30% de CaO, y a 1480°C para un 50% de CaO. La acción fundente del CaO básico puede eventualmente hacer que falle el refractario SiO₂-Al₂O₃ ácido.

Resumen

La estructura y las propiedades de los materiales cerámicos cristalinos pueden ser interpretadas en términos de sus complejas estructuras cristalinas y sus diagramas de fase. Debido a su comportamiento frágil, son manufacturados normalmente en componentes útiles a través de la compresión de agregados húmedos de polvo, seguida de secado y horneado. Esto permite a las partículas sinterizarse y volverse sólidas. Por lo común las cerámicas cristalinas tienen altas temperaturas de fusión, altas durezas y son adecuadas para aplicaciones de resistencia a elevadas temperaturas o a la corrosión.

Las cerámicas vítreas tienen una estructura fuera de equilibrio, que debido al efecto en la viscosidad, permite darle forma al material en componentes útiles por medio de procesos de conformado.

La modificación de la estructura de los materiales cerámicos no puede interpretarse en términos de deslizamiento, como ocurre en los metales y en las aleaciones. En lugar de esto, las adiciones a las cerámicas cambian las temperaturas de fusión, influyen sobre la cantidad de vidrio que se forma durante el sinterizado, o afecta las propiedades físicas del material cerámico.

Glosario

Cementación (cementation) Unión de materias primas cerámicas en un producto de utilidad usando pegamentos que forman un vidrio o gel sin necesidad de hornear a altas temperaturas.

Desvitrificación (devitrification) Precipitación de un producto cristalino a partir del producto vítreo, usualmente a elevadas temperaturas.

Enlace cerámico (ceramic bond) Aglutinación de los materiales cerámicos que permite que se forme un producto vítreo o vidrioso a las altas temperaturas de horneado.

Escoria (slag) Producto adicional que se forma en un metal fundido durante la fusión o la refinación. La escoria está formada por óxidos metálicos y puede usarse en la fabricación de vidrios, entre otras cosas.

Flujo viscoso (viscous flow) Deformación de un material vítreo a elevadas temperaturas.

Formadores de vidrio (glass formers) Óxidos que fácilmente producen un vidrio durante el procesamiento.

Fundente (flux) Material que se adiciona a las materias primas cerámicas para reducir la temperatura de fusión.

Grog (grog) Partículas gruesas de óxido que se unen con minerales más finos para producir productos refractarios.

Horneado (firing) Calentamiento de un material cerámico a una alta temperatura para provocar la formación de un enlace cerámico.

Intermediarios (intermediates) Óxidos que, cuando son añadidos al vidrio, ayudan a extender la red vítrea, aunque los óxidos normalmente no forman un vidrio por sí mismos.

Metasilicatos (metasilicates) Grupo de estructuras de silicato que tienen una estructura de anillo o de cadena.

20 Suponga que $\frac{1}{6}$ de los iones Al^{3+} en la montmorilonita es reemplazado por iones Mg^{2+} . ¿Cuántos gramos de iones Na^+ serán atraídos a la arcilla por 100 gramos de arcilla?

21 Suponga que se añade 10% at de Na_2O al SiO_2 . Calcule la relación O : Si. ¿Es capaz esta combinación de proporcionar tendencias de buen conformado al vidrio?

22 Suponga que se añade 50% at de Na_2O al SiO_2 . Calcule la relación O : Si. ¿Es capaz esta combinación de generar un buen vidrio?

23 ¿Cuánto CaO puede añadirse a 100 g de SiO_2 antes de que la relación O : Si exceda de 2.5?

24 La wolastonita, $CaSiO_3$, está constituida de anillos de Si_3O_9 . Estime el número de anillos en cada celda unitaria. La densidad de la wolastonita es de 2.905 g/cm^3 y los parámetros de red son $a_0 = 7.88 \text{ \AA}$, $b_0 = 7.27 \text{ \AA}$, $c_0 = 7.03 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 95.3^\circ$ y $\gamma = 103.4^\circ$. El volumen de una celda unitaria triclinica es

$$V_{\text{triclínica}} = \frac{a_0 b_0 c_0}{\sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}}$$

25 La viscosidad del vidrio Pyrex es de 10^{10} poises a $1400^\circ C$, y de 10^{14} poises a $840^\circ C$. (a) ¿Cuál es la energía de activación para el flujo viscoso? (b) ¿Qué temperatura se requiere antes de que el vidrio alcance una viscosidad de 16^6 poises, lo que permite el fácil conformado del material?

26 (a) Identifique las tres reacciones de tres fases en el diagrama de fases de ZrO_2 - $ZrCaO_3$. (b) ¿Es la zirconia cúbica un compuesto estequiométrico o no estequiométrico? (c) ¿Son soluciones sólidas las zirconias tetragonal y monoclinica?

27 (a) En condiciones de equilibrio, calcule la cantidad de sólido en una mezcla de SiO_2 -10% Na_2O a $1600^\circ C$, $1400^\circ C$, $1200^\circ C$, $1000^\circ C$ y $800^\circ C$. (b) ¿Se

espera más o menos sólido en condiciones de equilibrio? ¿Qué significado tiene esto para la tecnología de conformado de vidrio?

28 El material refractario hecho de un material SiO_2 -45% Al_2O_3 se usa para contener acero fundido a $1600^\circ C$. (a) ¿Qué porcentaje del refractario se fundirá en estas condiciones? (b) ¿Es esta una buena elección de un material refractario?

29 Un refractario de alta alúmina sinterizado para producir una estructura en equilibrio contiene 35% de mulita y 65% de Al_2O_3 . ¿Cuál es la composición del refractario?

30 Se produce un refractario combinando 200 kg de $3CaO \cdot Al_2O_3$ con 500 kg de $3CaO \cdot 5Al_2O_3$. Determine (a) la composición del refractario en peso porcentual de Al_2O_3 , (b) la temperatura de líquidus, y (c) las fases presentes a $1500^\circ C$.

31 Determine la temperatura líquidus de una cerámica 40% CaO 35% SiO_2 -25% Al_2O_3 .

32 Determine la temperatura líquidus de una cerámica 40% CaO -35% SiO_2 -25% Al_2O_3 .

33 Suponga que 50 kg de montmorilonita, $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$, se combinan con 50 kg de anortita, $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, para producir una arcilla. La arcilla es secada y después horneada a $1500^\circ C$. Determine la composición y la temperatura líquidus del producto final.

34 Suponga que 20 lb de arcilla de caolinita, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, se combinan con 100 lb de $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ para producir una arcilla. La arcilla se seca y se hornea a $1450^\circ C$. Determine la composición y la temperatura líquidus del producto final.

35 Diez libras de aluminato tricálcico se combinan con agua para producir un cemento de aluminato de calcio. (a) ¿Cuántas libras de cemento se producen? (b) ¿Cuánta agua se requiere?

ras elevadas, enfriados, y después, recalentados o reconformados sin afectar el comportamiento del polímero. Los polímeros termoplásticos son lineales.

Los *polímeros termoestables* son polímeros de red formados por una reacción de condensación. Estos polímeros no pueden ser reprocesados después de que han sido conformados, debido a que parte de las moléculas —producto secundario de la reacción de condensación— ha salido del material.

Los *elastómeros* (cauchos o hules) tienen un comportamiento intermedio pero, lo más importante, tienen la capacidad de deformarse elásticamente en alto grado sin cambiar permanentemente su forma.

12-3 Representación de la estructura de los polímeros

La Figura 12-1 muestra cuatro formas en las que podemos representar un segmento de polietileno, un polímero termoplástico por adición lineal simple. El modelo bidimensional

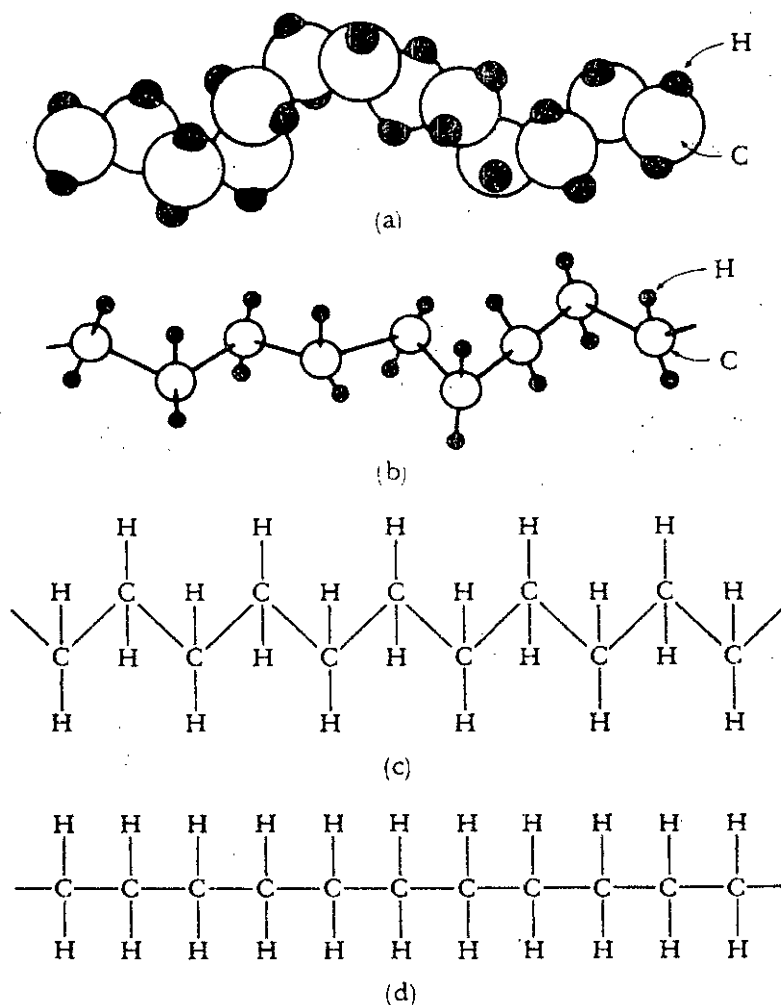
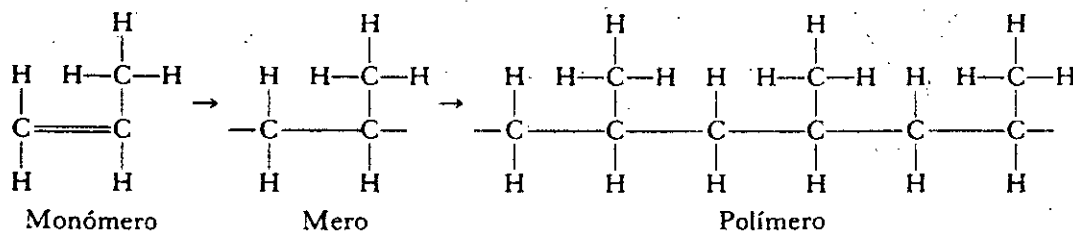


FIG. 12-1 Cuatro formas de representar la estructura del polietileno. (a) Modelo sólido tridimensional, (b) modelo "espacial" tridimensional, (c) modelo bidimensional que muestra la forma de la cadena polimérica, y (d) modelo bidimensional simple.

Respuesta:

El polipropileno se forma cuando la doble unión covalente en el monómero es reemplazada por una unión simple entre los átomos de carbono. La estructura es entonces



Enlaces no saturados. La polimerización por adición ocurre debido a que la molécula original contiene un doble enlace covalente entre los átomos de carbono. El doble enlace es un *enlace no saturado*; cambiando a un enlace simple, los átomos de carbono están aún unidos pero pueden añadirse moléculas adicionales.

Estructura tetraédrica del carbono. La estructura de las cadenas poliméricas por adición está basada en la naturaleza del enlace covalente en el carbono. El carbono, al igual que el silicio, tiene valencia 4. El átomo de carbono comparte sus electrones de valencia

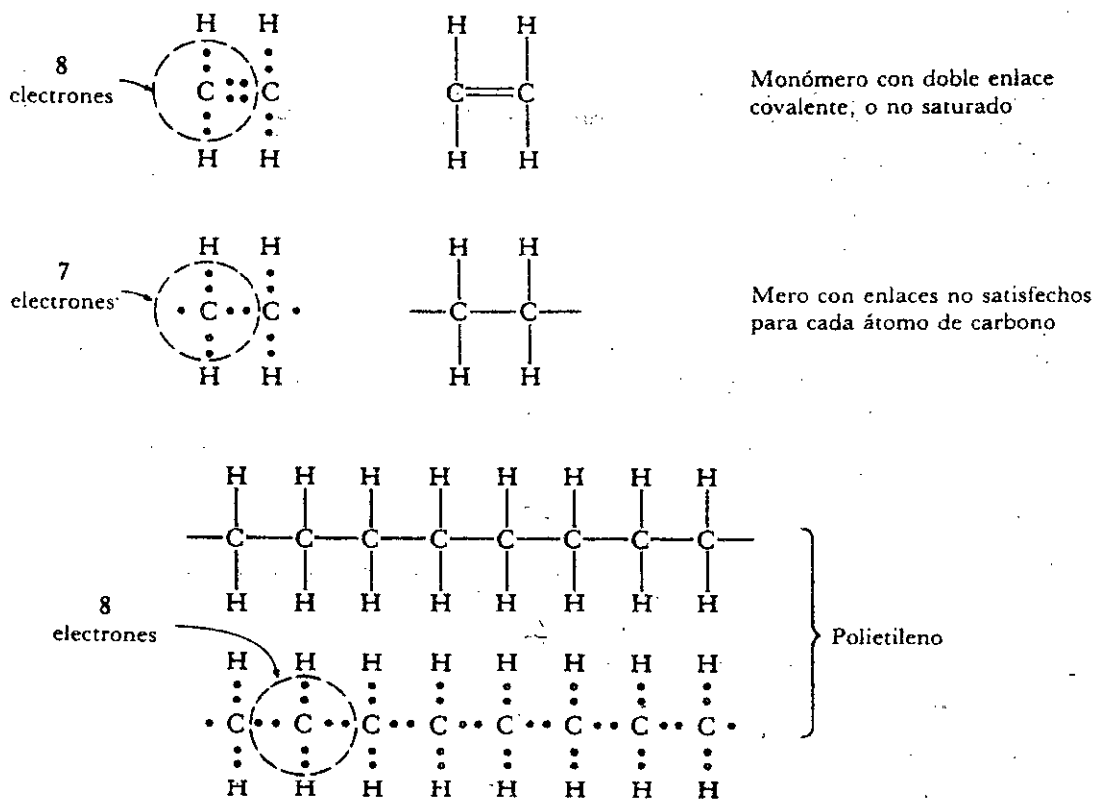


FIG. 12-3 Reacción de adición para producir polietileno a partir de moléculas de etileno. El doble enlace no saturado en el monómero se rompe para producir un mero, que puede entonces atraer meros adicionales en cada extremo para producir una cadena.

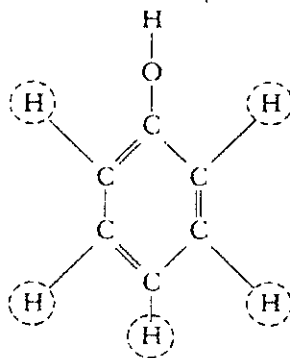
Si hay tres sitios a los cuales se pueden unir las moléculas, el mero es trifuncional y se puede formar una red tridimensional. Normalmente, los meros trifuncionales producen polímeros más resistentes que los meros bifuncionales.

EJEMPLO 12-2

Las moléculas de fenol tienen la estructura que se muestra a continuación. Tales moléculas pueden unirse unas a otras cuando se elimina un átomo de hidrógeno del anillo y participa en una reacción de condensación. ¿Cuál es la máxima funcionalidad del fenol? ¿Se espera que se produzca una estructura de cadena o de red?

Respuesta:

La molécula de fenol cederá un átomo de hidrógeno de cualquiera de las cinco esquinas que contienen únicamente átomos de hidrógeno. El sexto hidrógeno en el grupo OH está unido muy estrechamente al anillo. De aquí, la funcionalidad es 5. Sin embargo, debido a limitaciones geométricas —si los cinco sitios funcionales participan en la reacción de condensación, las moléculas involucradas se amontonarían— la máxima funcionalidad es realmente sólo de tres. Puesto que el fenol es al menos trifuncional, se produce una estructura de red.



Crecimiento de cadenas por adición. Para comenzar el proceso de polimerización por adición, un iniciador, como el peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , se añade al etileno (Figura 12-5). Los enlaces covalentes entre los átomos de oxígeno en el peróxido y entre los átomos de carbono en el etileno se rompen y un grupo OH se une a un extremo del mero de etileno. Situado en un extremo del mero, el grupo OH actúa como el núcleo de una cadena.

Una vez que se inicia la cadena, la reacción procede espontáneamente. El crecimiento es inicialmente lento pero se acelera notoriamente después del inicio. Ya que se libera energía durante la polimerización, la temperatura puede elevarse, incrementando la velocidad de crecimiento aún más. Cuando la polimerización es casi completa, los meros libres restantes pueden difundirse lejos antes de alcanzar un extremo activo de una cadena. En consecuencia, la velocidad de crecimiento disminuye nuevamente.

Las cadenas pueden concluirse mediante dos mecanismos (Figura 12-6). Primero, los extremos de dos cadenas en crecimiento pueden unirse para producir una sola cadena larga. Segundo, el extremo activo de la cadena puede atraer a un grupo iniciador, OH, el cual termina la cadena. Es posible regular la longitud de la cadena mediante el control de la cantidad de iniciador —si se añaden pequeñas cantidades de iniciador, hay menos disponible para terminar las cadenas y éstas son más largas.

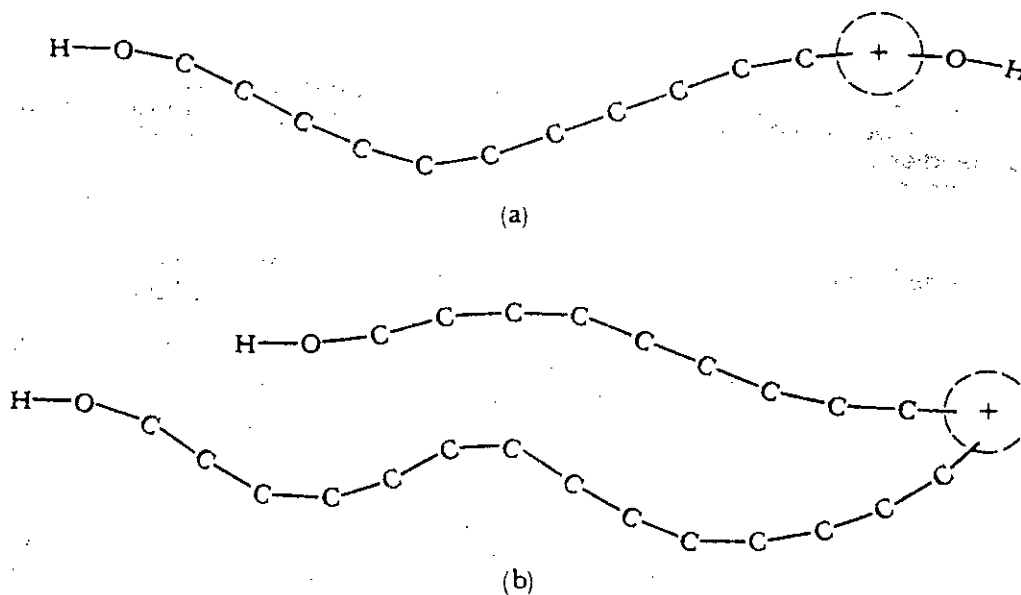


FIG. 12-6 La terminación de las cadenas por adición ocurre cuando (a) los grupos OH se unen al extremo de las cadenas, o (b) cuando se combinan dos cadenas.

EJEMPLO 12-3

Se añade 1 g de peróxido de hidrógeno a 10,000 g de etileno para servir como iniciador y terminador. Calcular el peso molecular promedio del polímero si se consume todo el peróxido de hidrógeno.

Respuesta:

Cada molécula de peróxido de hidrógeno iniciará y terminará una cadena polimérica, puesto que el peróxido de hidrógeno cambia a dos grupos OH. El peso molecular del peróxido de hidrógeno es

$$\begin{aligned} \text{P. mol. de H}_2\text{O}_2 &= 2(M_{\text{H}}) + 2(M_{\text{O}}) \\ &= 2(1) + 2(16) = 34 \text{ g/g} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Número de moléculas de H}_2\text{O}_2 &= \frac{1}{34} (6.02 \times 10^{23}) \\ &= 1.77 \times 10^{22} \end{aligned}$$

Para el etileno

$$\text{P. mol. de C}_2\text{H}_4 = 2(12) + 4(1) = 28 \text{ g/g} \cdot \text{mol}$$

$$\begin{aligned} \text{Número de moléculas de C}_2\text{H}_4 &= \frac{10,000}{28} (6.02 \times 10^{23}) \\ &= 2.15 \times 10^{26} \text{ meros de C}_2\text{H}_4 \end{aligned}$$

$$\text{Número de meros por cadena} = \frac{2.15 \times 10^{26}}{1.77 \times 10^{22}} = 12,147$$

Por lo que,

$$\text{P. mol. de polímero} = 12,147(28) = 340,116 \text{ g/g} \cdot \text{mol}$$

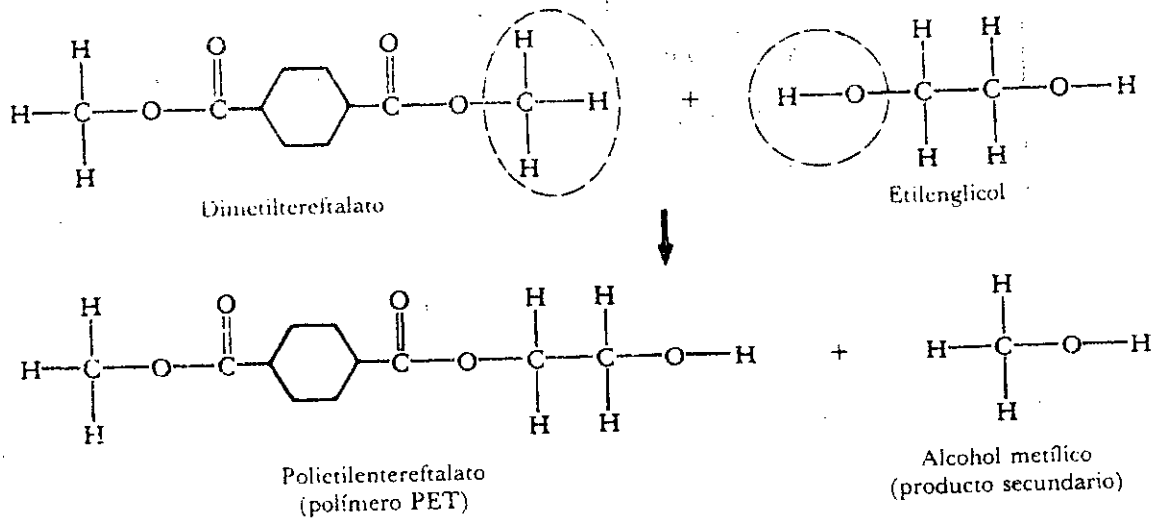
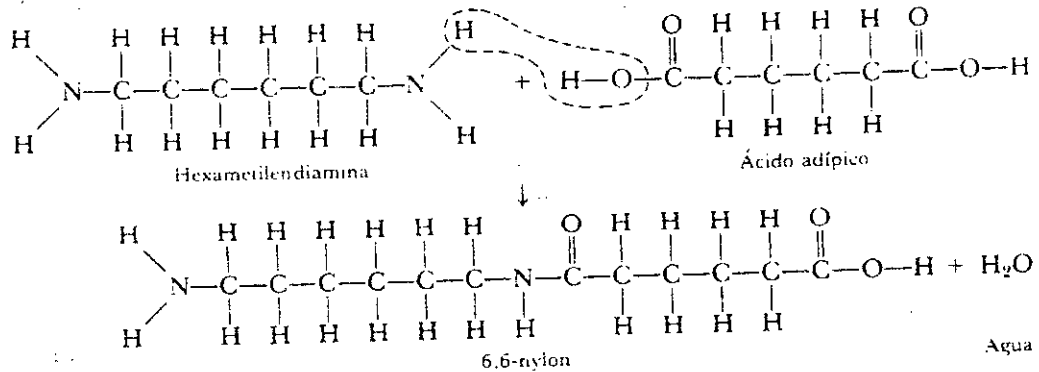


FIG. 12-8 Reacción de condensación del polietilenterefthalato (PET), más comúnmente conocido como dacrón. Un grupo CH₃ y un OH son retirados de los monómeros, produciendo alcohol metílico como producto secundario.

Respuesta:

Las estructuras moleculares de los monómeros se muestran abajo. La cadena lineal del nylon se produce cuando un átomo de hidrógeno del hexametildiamina se combina con un grupo OH del ácido adípico para formar una molécula de agua.



Nótese que la reacción puede continuar en ambos extremos de la nueva molécula; en consecuencia, pueden formarse cadenas largas. Este polímero es llamado 6,6-nylon debido a que ambos monómeros contienen seis átomos de carbono.

EJEMPLO 12-5

Supóngase que 1000 g de dimetilterefthalato se combinan con etilenglicol para producir dacrón. Determinar cuántos gramos de etilenglicol se requieren y el peso total del polímero después de que completa la polimerización.

Respuesta:

Se necesita igual número de moles de los dos monómeros.

$$\begin{aligned}
 P. \text{ mol. de dimetilterefthalato} &= (10 \text{ átomos de C})(12) + (4 \text{ átomos de O})(16) \\
 &\quad + (10 \text{ átomos de H})(1) \\
 &= 194 \text{ g/g} \cdot \text{mol}
 \end{aligned}$$

Respuesta:

El peso molecular del mero de etileno es

$$P. \text{ mol. del mero} = 2(12) + 4(1) = 28 \text{ g/g} \cdot \text{mol}$$

$$\text{Grado de polimerización} = \frac{100,000}{28} = 3571$$

EJEMPLO 12-7

Calcular el grado de polimerización si el 6.6-nylon tiene un peso molecular de 120,000 g/g · mol.

Respuesta:

El nylon se forma cuando el hexametildiamina y el ácido adípico se combinan y liberan una molécula de agua. Cuando se forma una cadena larga, hay en promedio una molécula de agua liberada por cada molécula reactiva. Los pesos moleculares de las moléculas son

$$\begin{aligned} P. \text{ mol. de la diamina} &= (6 \text{ átomos de C})(12) + (2 \text{ átomos de N})(14) \\ &\quad + (16 \text{ átomos de H})(1) \\ &= 116 \text{ g/g} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P. \text{ mol. del ácido adípico} &= (6 \text{ átomos de C})(12) + (4 \text{ átomos de O})(16) \\ &\quad + (10 \text{ átomos de H})(1) \\ &= 146 \text{ g/g} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P. \text{ mol. del agua} &= (2 \text{ átomos de H})(1) + (1 \text{ átomo de O})(16) \\ &= 18 \text{ g/g} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

$$P. \text{ mol. promedio del mero} = 0.5(116) + 0.5(146) - 18 = 113 \text{ g/g} \cdot \text{mol}$$

$$\text{Grado de polimerización} = \frac{120,000}{113} = 1062$$

El grado de polimerización se refiere al número total de monómeros en la cadena. La mitad de los 1062 meros es de hexametildiamina y la otra mitad es de ácido adípico.

12-7 Comportamiento de los polímeros termoplásticos

Al igual que los metales, los polímeros pueden soportar deformación tanto elástica como plástica cuando se aplica un esfuerzo. La deformación elástica se debe a dos mecanismos —estiramiento y distorsión de los enlaces dentro de la cadena y movimiento recuperable de segmentos completos de las cadenas—. La deformación plástica de los polímeros ocurre cuando las cadenas en el polímero se deslizan una sobre otra rompiendo los débiles enlaces de Van der Waals (Figura 12-9). Cuando se retira el esfuerzo, las cadenas permanecen en sus nuevas posiciones y el polímero se deforma permanentemente.

La facilidad con la que ocurre deformación permanente está relacionada con la viscosidad del polímero. Los polímeros con una alta viscosidad requieren mayores esfuerzos para causar deformación plástica.

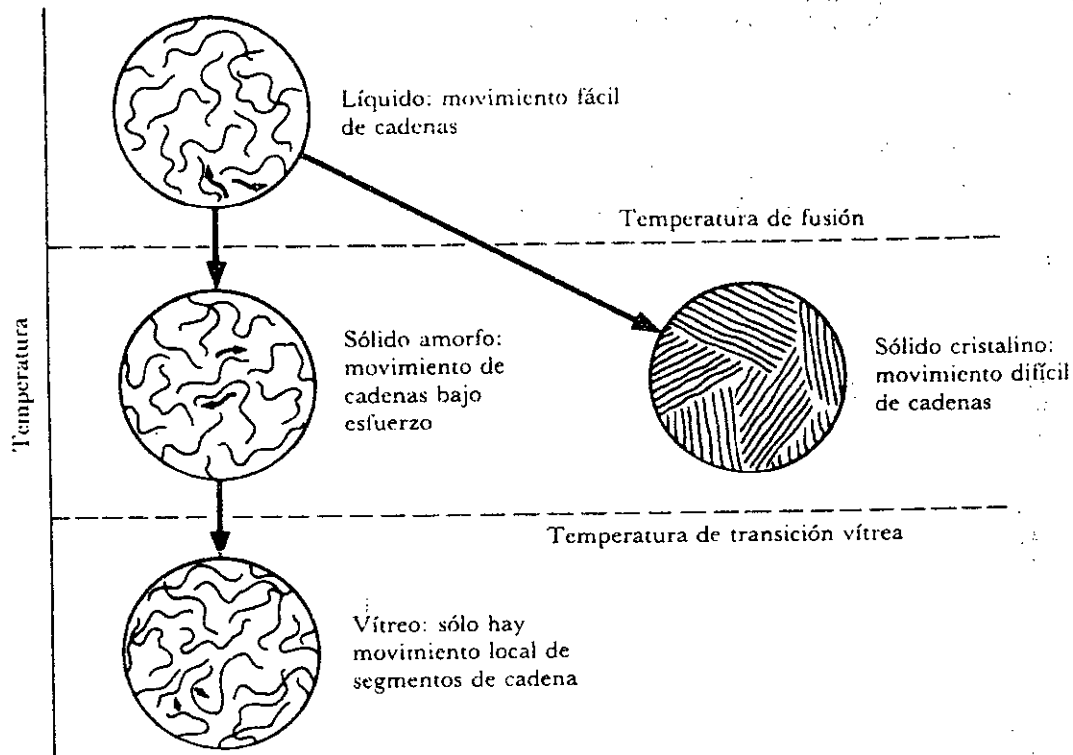


FIG. 12-10 Efecto de la temperatura en la estructura y comportamiento de los polímeros termoplásticos.

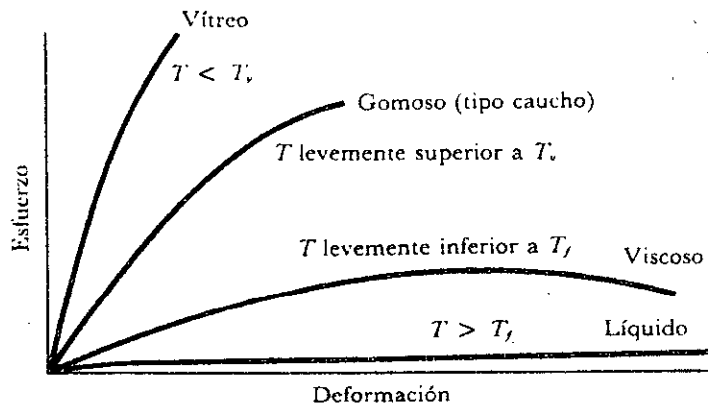


FIG. 12-11 Efecto de la temperatura sobre el comportamiento esfuerzo-deformación del polímero termoplástico.

Polímeros amorfos (el estado plástico). Por debajo de la temperatura de fusión, el polímero es rígido y mantiene su forma, aunque las cadenas están aún altamente torcidas y enroscadas. Sin embargo, las cadenas se mueven y causan deformación cuando se aplica un esfuerzo. Cuando se retira dicho esfuerzo, sólo se recupera la parte elástica de la deformación. La resistencia y el módulo de elasticidad son bajos pero el alargamiento

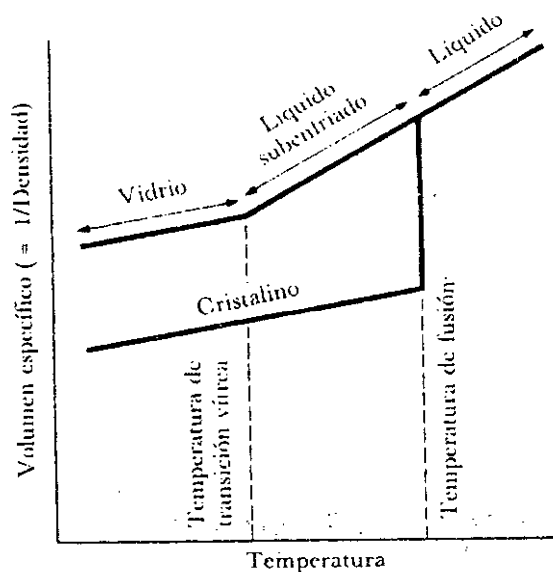


FIG. 12-12 Relación entre el volumen específico (recíproco de la densidad) y la temperatura del polímero, que muestra las temperaturas de fusión y de transición vítrea.

ción simple que no tienen moléculas grandes o grupos de átomos sustituyentes que puedan romper la simetría de la cadena o impedir la compactación de las cadenas. Dos modelos que describen la forma de las cadenas en los polímeros cristalinos se muestran en la Figura 12-13. Estos esquemas de acomodamiento producen densidades mayores en los polímeros cristalinos en comparación con los polímeros amorfos o vítreos.

Los polímeros cristalinos tienen una celda unitaria que describe el acomodamiento de las cadenas. La estructura cristalina del polietileno se muestra en la Figura 3-23. Algunos polímeros pueden ser alotrópicos; un nylon tiene tres estructuras cristalinas diferentes.

Varios factores influyen sobre la cristalización. La cristalización es más difícil cuando el polímero está compuesto de más de un tipo de monómero o moléculas no simétricas. El enfriamiento rápido evita la cristalización y facilita la estructura vítrea. Finalmente, la deformación del polímero entre las temperaturas de fusión y de transición vítrea puede propiciar la cristalización enderezando las cadenas y conduciéndolas a una estructura paralela. Las velocidades pequeñas de deformación son más efectivas que las altas velocidades de deformación para provocar la cristalización.

En los polímeros cristalinos la deformación elástica es baja, ya que las cadenas son casi rectas y paralelas entre sí. Las temperaturas mayores permiten un mayor alargamiento

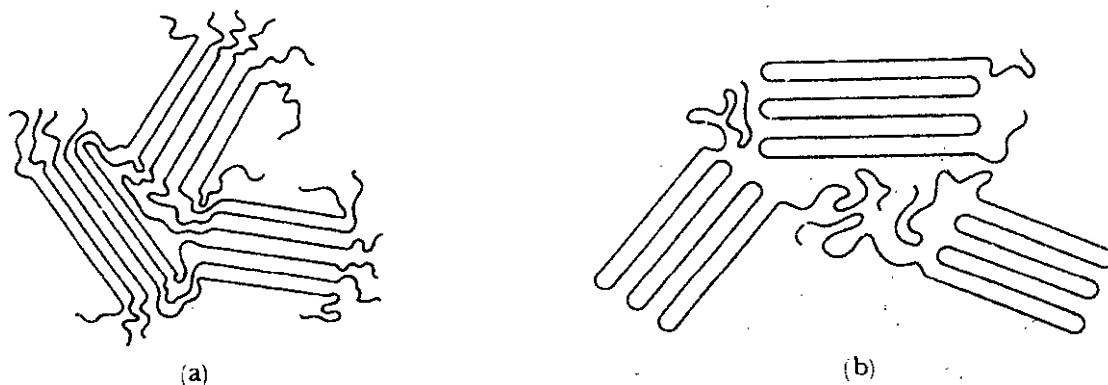
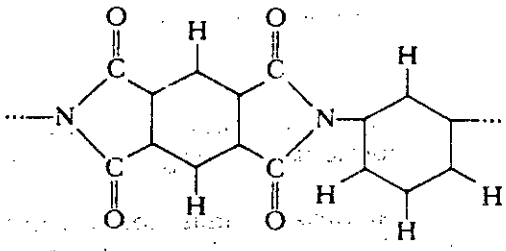


FIG. 12-13 Modelos de micela con franjas (a) y de cadena doblada (b) para la estructura de los polímeros cristalinos.

TABLA 12-2 Meros y las propiedades de algunos termoplásticos producidos mediante polimerización por adición

Polímero	Estructura	Resistencia a la tensión (psi)	Elongación (%)	Módulo de elasticidad (ksi)	Densidad (g/cm ³)
Poliétileno baja densidad (BD) alta densidad (AD)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \cdots \text{C} - \text{C} \cdots \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	600-3,000 3,000-5,500	50-800 15-130	15-40 60-180	0.92 0.96
Cloruro de polivinilideno	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \cdots \text{C} - \text{C} \cdots \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	5,000-9,000	2-100	300-600	1.40
Polipropileno	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \cdots \text{C} - \text{C} \cdots \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$	4,000-6,000	10-700	160-220	0.90
Poliestireno	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \cdots \text{C} - \text{C} \cdots \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	3,200-8,000	1-60	380-450	
Polimetilmetacrilato (Plexiglass acrílico)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \cdots \text{C} - \text{C} \cdots \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$	6,000-12,000	2-5	350-450	
Cloruro de polivinilo	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \cdots \text{C} - \text{C} \cdots \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$	3,500-5,000	160-240	50-80	1.15
Policlorotrifluoroetileno	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \cdots \text{C} - \text{C} \cdots \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	4,500-6,000	80-250	150-300	2.15
Politetrafluoroetileno (teflón)	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \cdots \text{C} - \text{C} \cdots \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	2,000-7,000	100-400	60-80	2.17

TABLA 12-3 (continuación)

Polímero	Estructura	Resistencia a la tensión (psi)	Elongación (%)	Módulo de elasticidad (ksi)	Densidad (g/cm ³)
Poliimida		11,000-17,000	8-10	300	1.39

Ramificaciones. La ramificación ocurre cuando un átomo unido a la principal cadena lineal es removido y reemplazado por otra cadena lineal (Figura 12-15). Normalmente, la ramificación reduce la tendencia a la cristalización y evita el acomodamiento compacto de las cadenas. El polietileno de baja densidad (BD), que tiene ramas largas, es más débil que el polietileno de alta densidad (AD), que carece de ramificaciones.

Copolímeros. Las cadenas de adición lineal compuestas de dos o más tipos de moléculas son llamadas *copolímeros*. Por ejemplo, el cloruro de vinilo y el acetato de vinilo pueden copolimerizarse (Figura 12-16). Ambos tienen enlaces no saturados de carbono, que

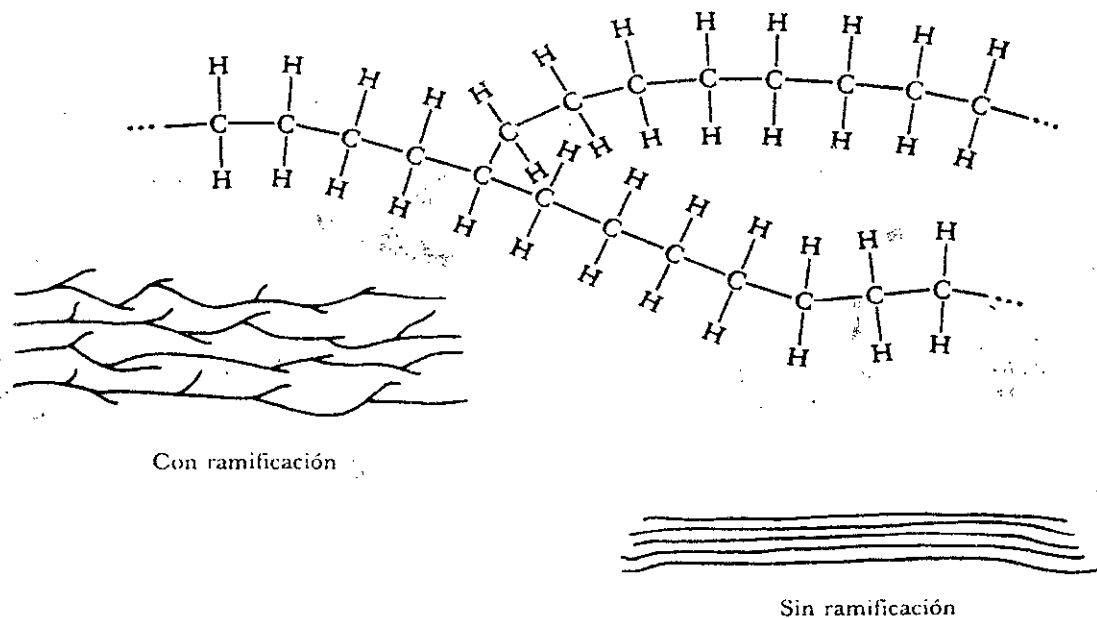


FIG. 12-15 Ramificación que ocurre en los polímeros lineales. La ramificación hace más difícil la cristalización.

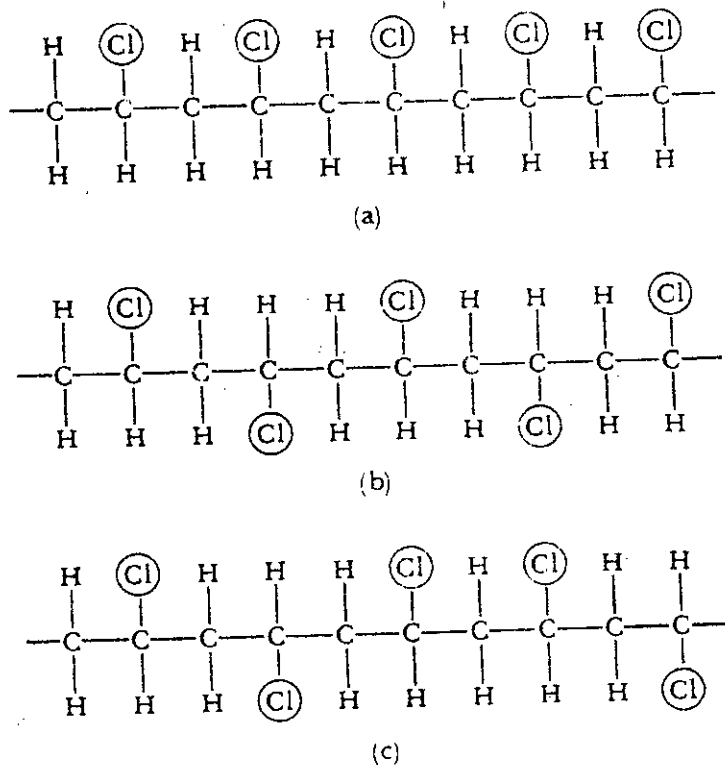


FIG. 12-18 Tres posibles ordenamientos de los meros no simétricos. (a) isotáctico, (b) sindiotáctico y (c) atáctico.

los átomos es aleatorio en los polímeros *atácticos* (Figura 12-18). El arreglo isotáctico normalmente proporciona una temperatura de transición vítrea más baja.

Cuando ocurre la polimerización por adición en el isopreno [(Figura 12-19(a)), se rompe un doble enlace y otro se reestablece. Los enlaces en la forma *trans* del isopreno provocan que la cadena se forme en una línea relativamente recta. Sin embargo, los enlaces no saturados en la forma *cis* del isopreno originan cadenas muy enroscadas. Los químicos no pudieron producir caucho (o hule) sintético hasta que se dieron cuenta de que se requería de la estructura *cis*. La forma *trans* del butadieno produce por sí misma un termoplástico que no es adecuado como sustituto del hule natural.

Las cadenas de polímeros pueden hacerse uniendo meros no simétricos tanto "cabeza con cabeza", o "cabeza con cola", como ocurre en el cloruro de polivinilo [Figura 12-19(b)].

Cristalización. Normalmente, los polímeros cristalinos tienen mayores densidades y mejores propiedades mecánicas comparados con los polímeros amorfos o vítreos. Las cadenas simples y las velocidades bajas de enfriamiento propician la cristalización. Además, la deformación endereza y alinea las cadenas, produciendo una orientación preferencial e incrementando el grado de cristalinidad. Esto es el equivalente del endurecimiento por deformación en los polímeros.

EJEMPLO 12-8

Comparar las propiedades mecánicas del polietileno BD, el polietileno AD, el cloruro de polivinilo, el polipropileno y el poliestireno, explicando sus diferencias en términos de sus estructuras.

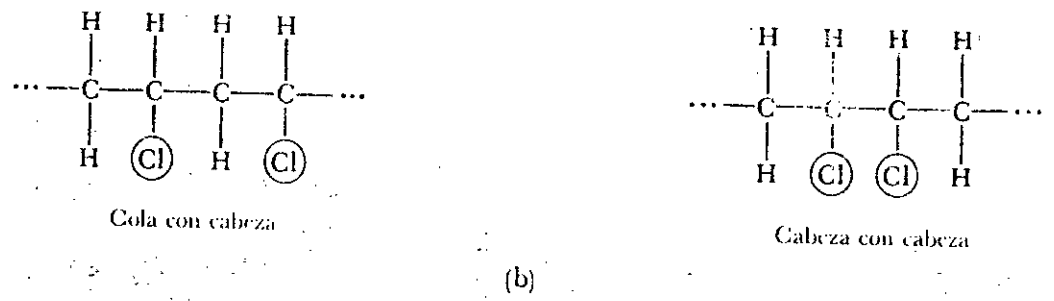
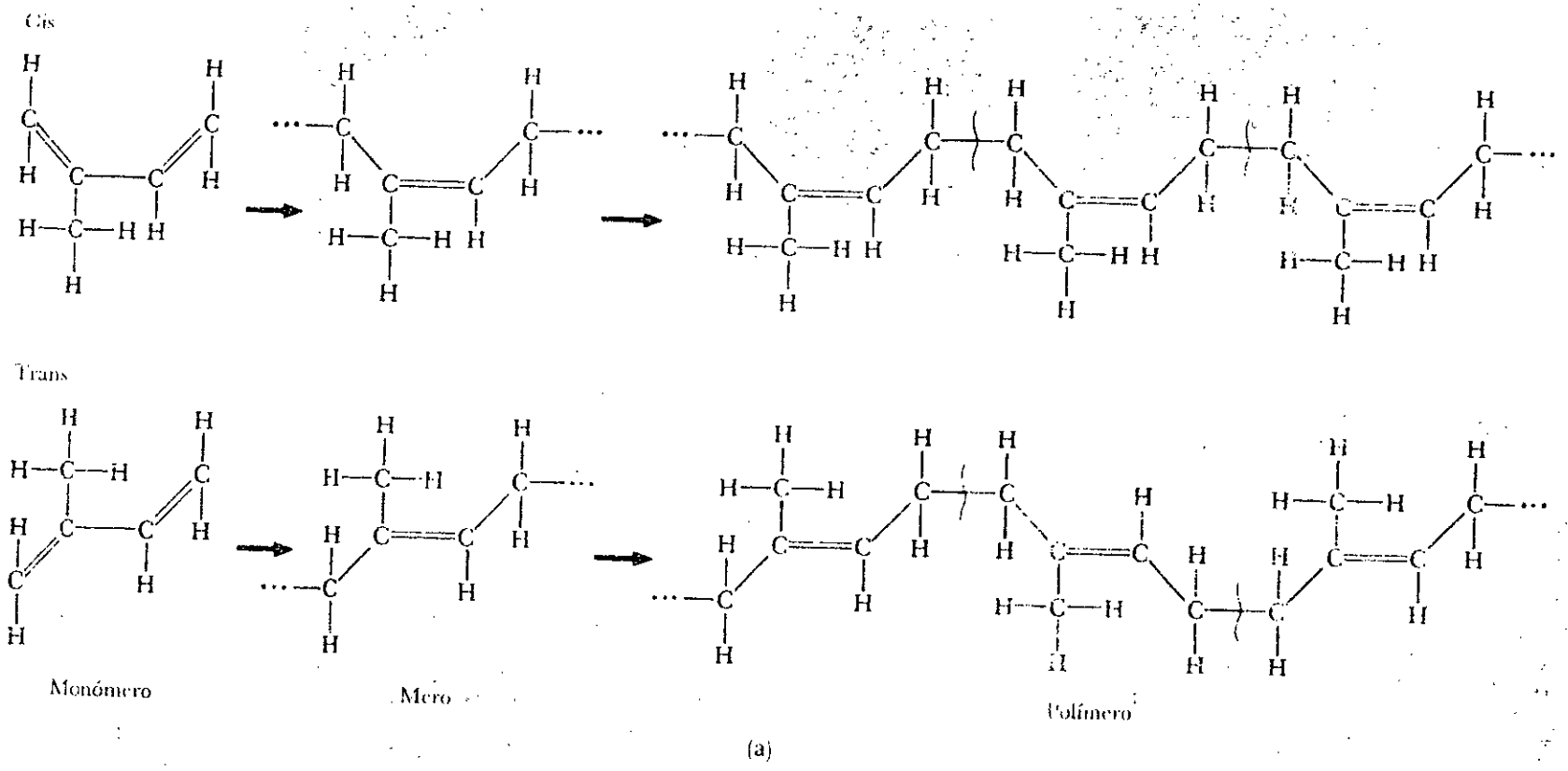


FIG. 12-19 (a) Estructuras *cis* y *trans* del isopreno. (b) Ordenamiento "cabeza con cabeza" comparado con el "cola con cabeza" de los monómeros en el cloruro de polivinilo.

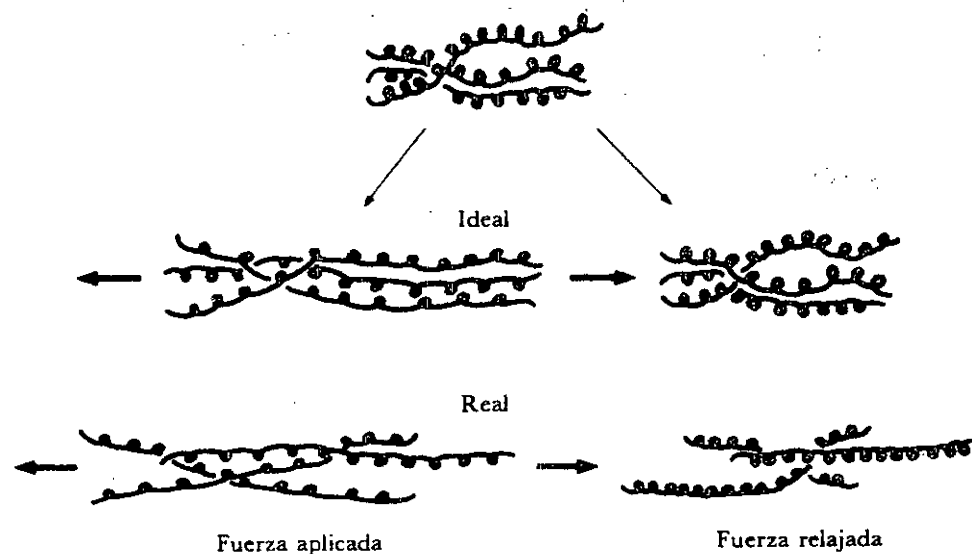


FIG. 12-20 Esquema que muestra el reentrosamiento de un elastómero ideal comparado con el comportamiento real.

de azufre, causando una adición de tipo de ligadura cruzada. La vulcanización del butadieno se muestra en la Figura 12-21.

La elasticidad o la rigidez del caucho o hule está determinada por el número de ligamentos cruzados o la cantidad de azufre. Las adiciones bajas de azufre dejan al hule suave y flexible. Al incrementarse el contenido de azufre se restringe el desenrosamiento de las cadenas y el hule se hace más duro, más rígido y más frágil. Se puede añadir de 30% a 40% más de azufre para proporcionar un entrelazamiento cruzado en los elastómeros.

Un poliisopreno es un caucho natural y ha sido reproducido sintéticamente. Un sintético común es el hule BS (o BE). El hule BS se inicia como un copolímero lineal de meros de butadieno y estireno; ya que el butadieno tiene un enlace de carbono no saturado adicional, puede llevarse a cabo el ligamiento cruzado.

EJEMPLO 12-9

Si se usa el 20% de posibles lugares de ligamiento cruzado en el poliisopreno para vulcanización, calcular el % p de S que debe añadirse al hule.

Respuesta:

Inspeccionando el proceso de ligamiento cruzado mostrado en la Figura 12-21, se encuentra que se requeriría en promedio un máximo de un átomo de azufre por monómero para producir un entrelazamiento cruzado completo.

$$P. \text{ mol. del isopreno} = (5 \text{ átomos de C})(12) + (8 \text{ átomos de H})(1) = 68 \text{ g/g} \cdot \text{mol}$$

$$P. \text{ mol. de azufre} = 32 \text{ g/g} \cdot \text{mol}$$

$$\% \text{ de S} = \left(\frac{20}{100} \right) \frac{(1 \text{ átomo de S})(M_S)}{(1 \text{ átomo de S})(M_S) + (1 \text{ mero})(M_{\text{isopreno}})} \times 100$$

$$= (0.2) \frac{32}{32 + 68} \times 100 = 6.4\%$$

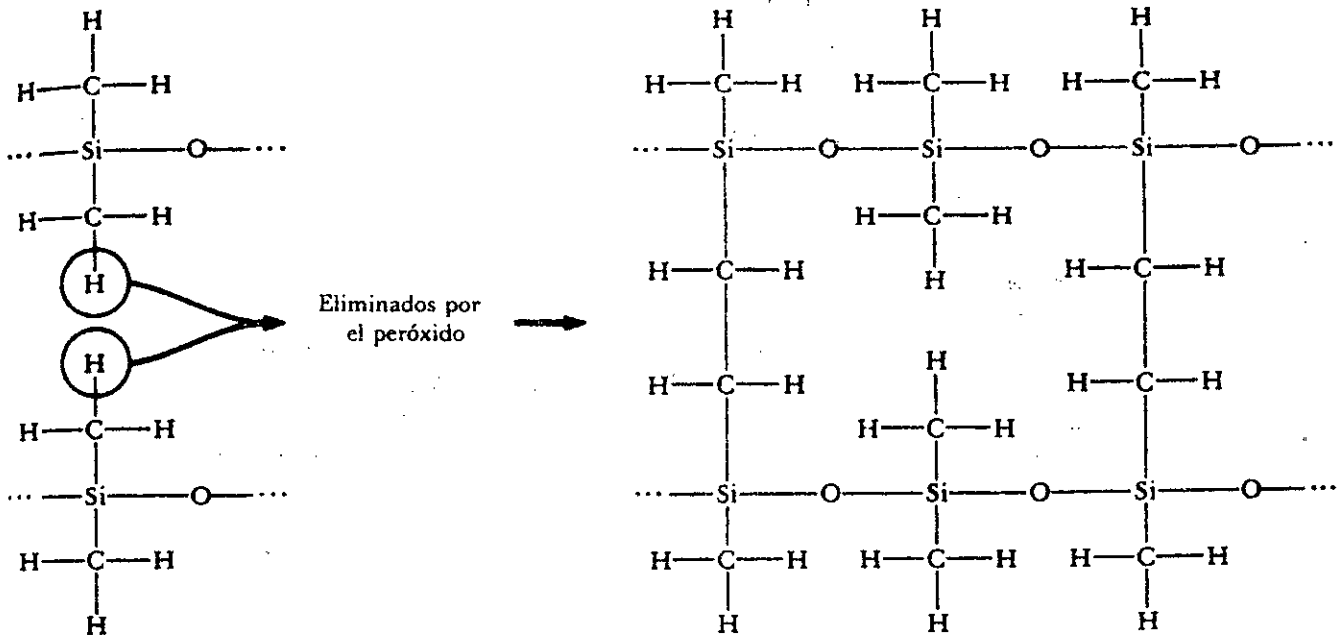


FIG. 12-22 Ligaduras cruzadas en los cauchos de silicón.

ginales o al ser ligadas en forma cruzada. A menudo, los materiales poliméricos termoestables se obtienen en forma de dos resinas líquidas. Cuando las dos partes son mezcladas, se inicia la reacción de ligamiento cruzado. Cuando se mezclan las dos partes se inicia la reacción de entrelazamiento. En otros casos se emplean calor y presión para iniciarla.

Los grupos funcionales para varios polímeros termoestables se resumen en la Tabla 12-5. La mayoría de los polímeros termoestables tienen alta resistencia, baja ductilidad, alto módulo de elasticidad y baja resistencia al impacto en comparación con otros polímeros. Cuando la temperatura se incrementa, las propiedades decrecen debido al gran estiramiento de los enlaces y a la degradación del polímero.

Fenólicos. La reacción de condensación que une las moléculas de fenol y formaldehído proporciona la base para las resinas fenólicas (Figura 12-23). El átomo de oxígeno en la molécula de formaldehído reacciona con un átomo de hidrógeno en una de cada dos moléculas de fenol, liberándose agua como producto secundario. Las dos moléculas de fenol son unidas entonces por el átomo de carbono restante en el formaldehído. Puesto que el fenol es trifuncional, la misma reacción puede ocurrir en otros lugares en cada uno de los anillos, uniendo cada molécula de fenol con muchas otras.

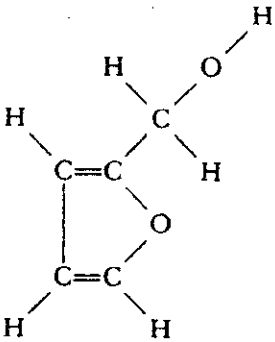
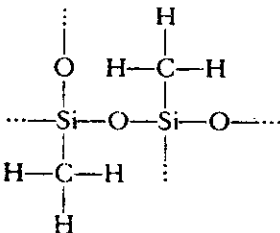
Inicialmente, se produce una cadena lineal. Se producen dos importantes resinas a partir de esta reacción. Las resinas *resólicas* (o *resol*), que contienen un exceso de formaldehído, son cadenas lineales con poco o ningún ligamiento cruzado. Cuando las resinas resol son calentadas posteriormente, el formaldehído excedente proporciona las ligaduras cruzadas requeridas para producir la estructura tridimensional.

Cuando el fenol y el formaldehído se combinan con el fenol excedente, se produce una cadena *novalac*. La resina novalac puede mezclarse con hexametenotetramina u otros agentes, los que al ser calentados producen la ligadura cruzada.

Las resinas fenólicas se usan comúnmente en adhesivos, recubrimientos, laminados, y aun como aglutinantes para arenas y corazones para fundición.

Aminas. Las aminorresinas, producidas por la combinación urea-formaldehído o la combinación melamina-formaldehído, son similares a las fenólicas. Las moléculas de urea o de melamina se unen a través de una ligadura de formaldehído para producir cadenas

TABLA 12-5 (continuación)

Polímero	Estructura	Resistencia a la tensión (psi)	Elongación (%)	Módulo de elasticidad (ksi)	Densidad (g/cm ³)
Furanos		3,000-4,500		1580	1.75
Silicones		3,000-4,000	0	1200	1.55

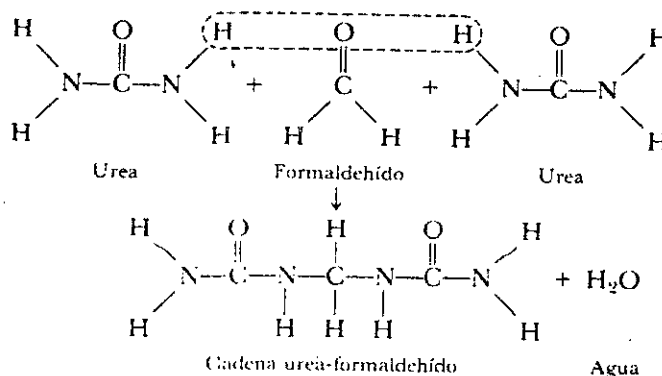
lineales. El formaldehído excedente puede proporcionar las ligaduras cruzadas necesarias para generar polímeros fuertes y rígidos para adhesivos, laminados y materiales de moldeo.

EJEMPLO 12-10

Describir la formación de un polímero amino usando urea y formaldehído.

Respuesta:

La estructura molecular para los monómeros de urea y formaldehído se muestra abajo. Se puede formar una cadena lineal cuando los átomos de hidrógeno de la urea se combinan con el átomo de oxígeno del formaldehído.



La cadena lineal mantiene un enlace de carbono no saturado, el cual se rompe al añadirle estireno. Las cadenas pueden unirse entonces por un mecanismo de adición.

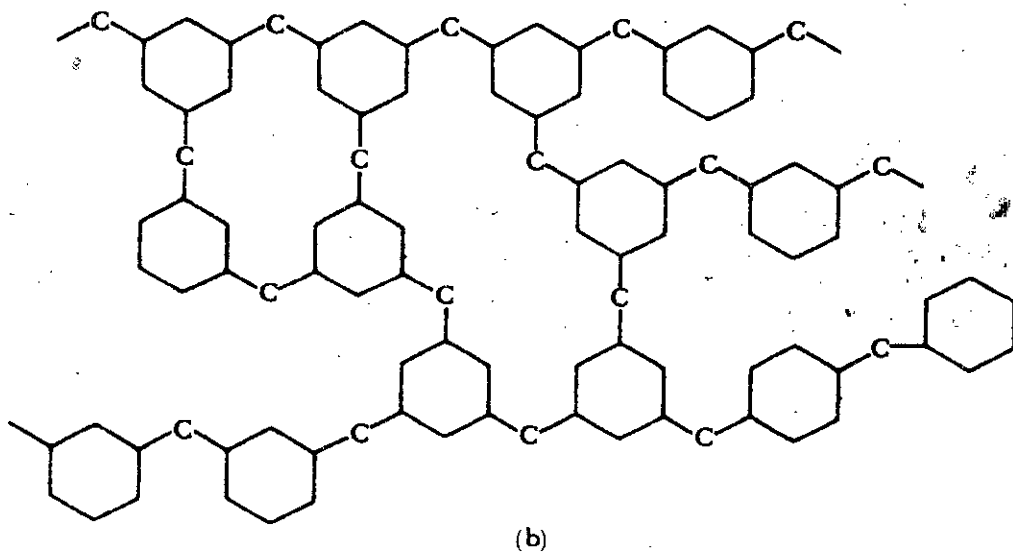
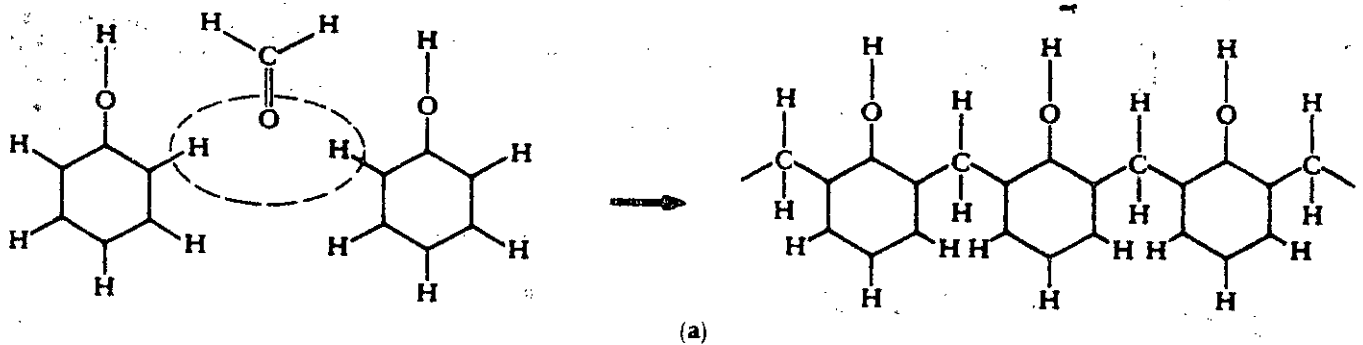
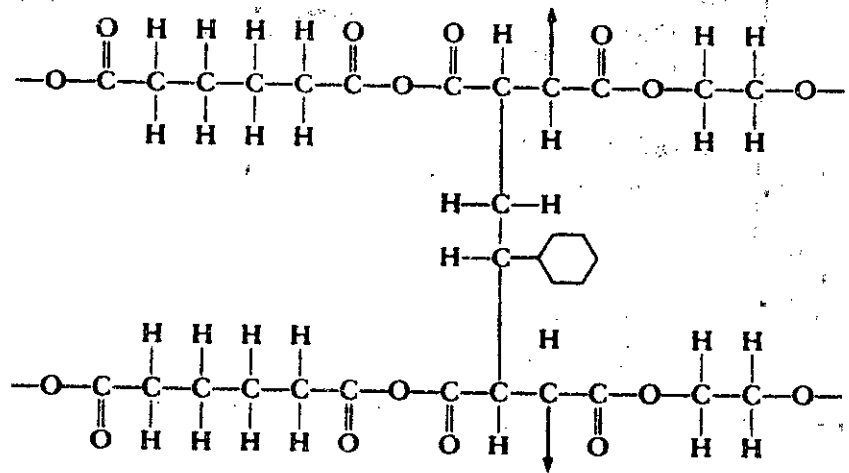


FIG. 12-23 Estructura de una resina resólca fenólica. En (a) dos anillos de fenol son unidos mediante una reacción de condensación a través de una molécula de formaldehído. Finalmente, se forma una cadena lineal. En (b) el formaldehído en exceso sirve como agente para ligaduras en forma cruzada, produciendo un polímero termocstable en red.

Plastificantes. Los plastificantes son moléculas de bajo peso molecular, o bien cadenas que, reduciendo la temperatura de transición vítrea, mejoran las propiedades y características de conformabilidad del polímero. Los plastificantes son particularmente importantes para el cloruro de polivinilo, que tiene una temperatura de transición vítrea superior a la temperatura ambiente.

Rellenos. Los materiales de relleno o rellenos se añaden con muchos fines. Quizá el ejemplo mejor conocido es el de la adición de negro de humo al caucho o hule, lo que mejora la resistencia a la carga y al desgaste en los neumáticos. Algunos rellenos, como las fibras cortas o las hojuelas de los materiales inorgánicos, mejoran las propiedades mecánicas del polímero. Otros, llamados *extensores*, permiten que se produzca un gran volumen de material polimérico con relativamente poca resina. El carbonato de calcio, la sílice y la arcilla son extensores usados con frecuencia.

Agentes espumantes. Algunos polímeros, incluyendo el uretano y el poliestireno, pueden ser expandidos en forma de espuma, con huecos celulares. El polímero es producido primero como pequeñas gotas sólidas que contienen el agente expansor o insuflador. Cuando las gotas son calentadas, el polímero se vuelve plástico, el agente se descompone para formar un gas dentro de la gota y las paredes de ésta se expanden. Cuando las gotas preexpandidas se introducen en un molde caliente, se juntan y pegan entre sí para producir una cierta forma. Las espumas expandidas son excelentes materiales aislantes con una densidad excepcionalmente baja.

Refuerzos. La resistencia y la rigidez de los polímeros se mejora introduciendo filamentos de vidrio, polímero o grafito. Por ejemplo, la fibra de vidrio consiste en pequeños filamentos de vidrio dentro de una matriz polimérica.

Agentes acopladores. Los agentes acopladores son añadidos para mejorar la unión del polímero con los materiales inorgánicos de relleno, tales como las fibras de vidrio reforzantes. Una gran variedad de silanos y titanatos son empleados para este propósito.

12-12 Conformado de los polímeros

Las técnicas usadas para conformar polímeros en formas útiles dependen en gran medida de la naturaleza del polímero —en particular, de si es termoplástico o termoestable—. Los procesos típicos se muestran en las Figuras 12-24 y 12-25.

Se usa una gran diversidad de técnicas para conformar los polímeros termoplásticos. El polímero es calentado a una temperatura cercana o superior a la temperatura de fusión, de modo que el polímero se haga plástico o líquido. El polímero es entonces fundido o inyectado dentro de un molde, o forzado a pasar dentro o a través de un dado o boquilla para producir la forma requerida.

Se utilizan pocas técnicas de conformado para los polímeros termoestables debido a que una vez que ha ocurrido la polimerización y se ha establecido la estructura reticular, dichos polímeros no se pueden conformar más. Después de la vulcanización, los elastómeros tampoco pueden ser conformados adicionalmente.

Extrusión. Un mecanismo de tornillo fuerza el termoplástico caliente a través de un dado abierto (o boquilla) para producir formas sólidas, películas, hojas, tubos, y aun bolsas plásticas. La extrusión puede ser utilizada también para recubrir alambres y cables.

Moldeo por soplado. Un globo caliente de polímero, llamado *preforma*, es introducido en un molde y, mediante un gas a presión, expandido contra las paredes del dado. Este proceso se utiliza para producir botellas plásticas, recipientes y muchas otras formas huecas.

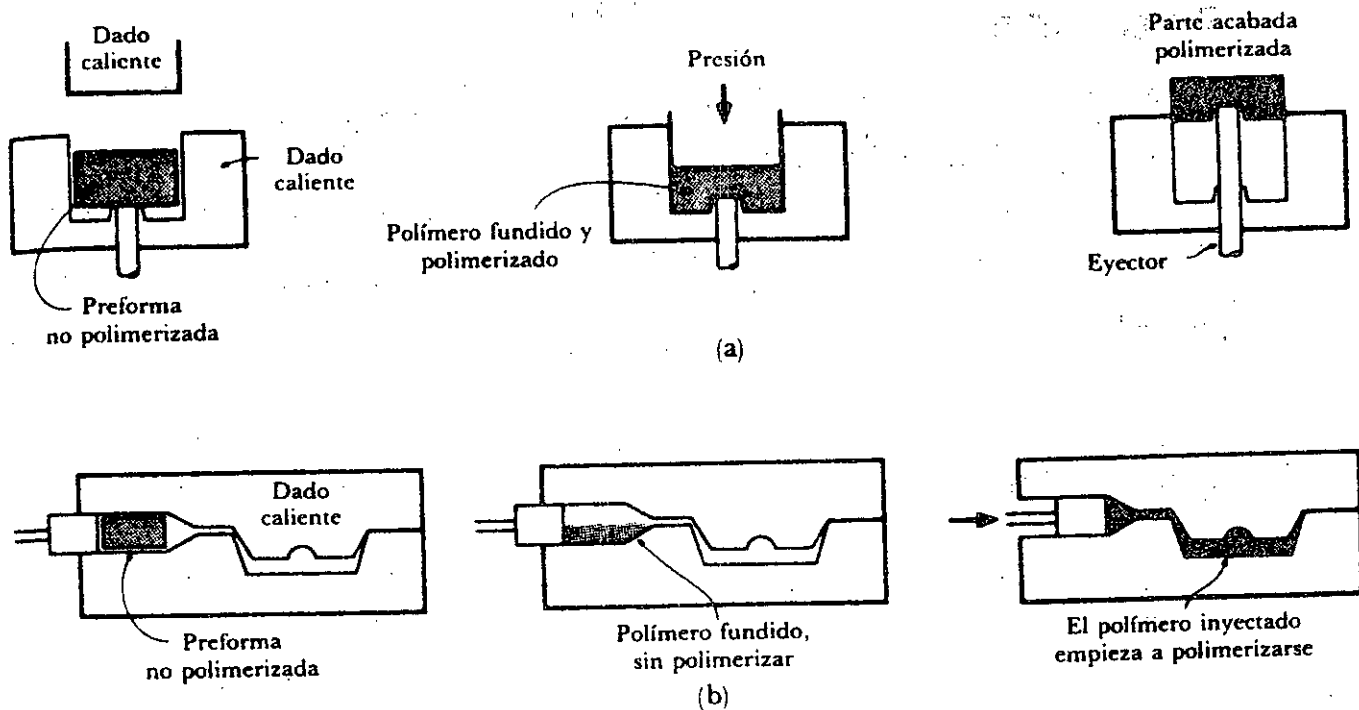


FIG. 12-25 Procesos típicos de conformado para los polímeros termoestables. (a) Moldeo por compresión y (b) moldeo por transferencia.

Trefilado y laminado. Estos procesos producen fibras o modifican la forma de las extrusiones. Además de producir las dimensiones finales, estos procesos causan recristalización y una orientación preferencial de las cadenas en los polímeros termoplásticos.

Hilado. Los filamentos y fibras pueden ser producidos a través del hilado, que en realidad es un proceso de extrusión. El polímero termoplástico es forzado a pasar a través de una boquilla o dado que contiene muchos pequeños agujeros. El dado, llamado *hilador*, puede girar y producir una fibra o cordón.

Moldeo por compresión. Los polímeros termoestables pueden conformarse colocando el material sólido en un molde caliente. La aplicación de temperaturas y presiones altas causa que el polímero se licue, llene el molde e inmediatamente empiece a endurecerse.

Moldeo por transferencia. Aquí se usa un doble intercambiador para los polímeros termofijos. El polímero es calentado bajo presión en un intercambiador; después de fundido, el polímero es inyectado en el molde adyacente. Este proceso combina elementos tanto del moldeo por compresión como del moldeo por inyección y permite que algunas de las ventajas del moldeo por inyección sean usadas en los polímeros termofijos.

Colado. Muchos polímeros pueden ser colados en moldes, lo cual les permite solidificar dentro de los mismos. Los moldes pueden ser placas de vidrio para producir hojas gruesas individuales de plástico o bandas móviles de acero inoxidable para la colada continua de hojas más delgadas. Las pelotas huecas de caucho pueden hacerse a través de un cierto tipo de colada centrífuga; conforme gira el molde, el plástico fundido es llevado contra la pared del molde.

Preforma (*parison*) Globo o burbuja caliente de polímero reblandecido o fundido, que se conforma por soplo en un producto útil.

Ramificación (*branching*) Unión de una cadena aislada de polímero, a otra cadena.

Refuerzo (*reinforcement*) Aditivos para polímeros que proporcionan una mejora significativa en la resistencia. Las fibras son un refuerzo típico.

Sindiotácticos (*syndiotactic*) Polímeros en los cuales los grupos no simétricos en el monómero se alternan de un lado a otro de la cadena.

Temperatura de degradación (*degradation temperature*) Temperatura por encima de la cual se quema, arde o descompone un polímero.

Temperatura de transición vítrea (*glass transition temperature*) Temperatura por debajo de la cual el polímero amorfo adopta una estructura vítrea rígida.

Trans (*trans*) Forma de monómero en la cual los enlaces no saturados se encuentran ubicados en lados opuestos de la molécula.

Vulcanización (*vulcanization*) Ligadura cruzada de cadenas de elastómeros efectuada introduciendo átomos de azufre a temperaturas y presiones elevadas.

Problemas

1 Dibujar la estructura del etano, C_2H_6 , y explicar por qué no se polimeriza.

2 La fórmula del formaldehído es $HCHO$. Dibujar la estructura de la molécula de formaldehído así como el mero, y mostrar cómo se produce un polímero acetal formado por una reacción de adición. ¿Cuál es la cadena principal lineal?

3 ¿Es posible combinar moléculas de formaldehído mediante una reacción de condensación, para producir una cadena lineal basada únicamente en átomos de carbono con liberación de H_2O como un producto secundario de la reacción? Explicar o mostrar.

4 Representar la estructura del polímero acrílico producido a partir del metil metacrilato. Explicar por qué es difícil la cristalización.

5 Supóngase que la distancia entre los centros de dos átomos de carbono en el polietileno es 1.5 Å. ¿Qué tan larga es la cadena polimérica si el grado de polimerización es 550?

6 Si la distancia entre los centros de dos átomos de carbono es 1.5 Å, determinar el número de meros de cloruro de vinilo en una cadena que tiene una longitud de 1000 Å.

7 Supóngase que se producen un total de 100 lb de 6,6-nylon. (Véase Ejemplo 12-4.) (a) ¿Cuántos pasos individuales de condensación se requieren? (b) ¿Cuánta agua se libera?

8 ¿Cuánto peróxido de hidrógeno como iniciador debe añadirse a 10,000 g de polipropileno para producir un grado de polimerización promedio de 750?

9 Considérese que se añade 1 g de peróxido de hidrógeno a 10,000 g de acrilonitrilo. Determinar el grado de polimerización y el peso molecular promedio del polímero. (Véase Tabla 12-4 para el monómero).

10 Supóngase que se añaden 5 g de peróxido de hidrógeno a 10,000 g de etileno. Determinar el peso molecular promedio del polímero si se consume la totalidad

del peróxido de hidrógeno durante el inicio y la terminación.

11 Determinar el grado de polimerización si el cloruro de polivinilo tiene un peso molecular de 220,000 $g/g \cdot mol$.

12 Determinar el grado de polimerización si el tereftalato de polietileno tiene un peso molecular de 200,000 $g/g \cdot mol$. (Véase Figura 12-8.)

13 Obtener el grado de polimerización cuando un copolímero que contiene partes iguales de cloruro de vinilo y de cloruro de vinilideno tiene un peso molecular de 125,000 $g/g \cdot mol$.

14 Determinar la relación entre los monómeros de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo en un copolímero que tiene un grado de polimerización de 800 y un peso molecular de 60,000 $g/g \cdot mol$. (Véase Figura 12-16.)

15 ¿Cuánto peróxido de hidrógeno debe ser añadido a 1000 g de polimetilmetacrilato para producir un peso molecular promedio de 250,000 $g/g \cdot mol$ en cada cadena?

16 Calcular el grado de polimerización en el 6,6-nylon, que tiene un peso molecular de 250,000 $g/g \cdot mol$.

17 Supóngase que se produce caucho BS combinando igual número de monómeros de estireno y de butadieno. Determinar el % p de S requerido para ligar en forma cruzada la mitad de los lugares.

18 ¿Cuánto azufre debe ser añadido para ligar en forma cruzada por completo 100 kg de caucho (o hule) butadieno?

19 Supóngase que se añaden 5 lb de azufre a 380 lb de poliisopreno. ¿Qué porción de los posibles lugares de ligadura cruzada se utilizan?

20 Supóngase que se produce un hule butadieno-acrilonitrilo añadiendo un mero de acrilonitrilo a nueve meros de butadieno. ¿Cuánto azufre se necesitaría para ligar en forma cruzada completamente 100 lb del hule?

Materiales compuestos

13-1 Introducción

Los materiales compuestos (o compósitos) se producen cuando dos materiales se unen para dar una combinación de propiedades que no puede ser obtenida en los materiales originales. Estos materiales pueden seleccionarse para proporcionar combinaciones poco usuales de rigidez, resistencia, peso, rendimiento a temperatura alta, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad. Los compuestos pueden ser metal-metal, metal-cerámica, metal-polímero, cerámica-polímero, cerámica-cerámica, o polímero-polímero. Los compuestos metal-cerámica, por ejemplo, incluyen las herramientas de corte de carburo cementado, el titanio reforzado con fibras de carburo de silicio y el acero esmaltado.

Los compuestos pueden clasificarse en tres categorías —con partículas, con fibras y laminares— dependiendo de las formas de los materiales (Figura 13-1). El concreto, mezcla de cemento y grava, es un compuesto particulado; la fibra de vidrio (*fiberglass*), que consta de fibras de vidrio en un polímero, es un compuesto reforzado con fibras; y la madera terciada o "triplay", que tiene capas alternadas de madera chapada con veta, es un compuesto laminar. Si las partículas reforzantes se encuentran uniformemente distribuidas, los compuestos particulados tienen propiedades isotrópicas; los compuestos fibrados pueden ser tanto isotrópicos como anisotrópicos; los compuestos laminares siempre tienen un comportamiento anisotrópico.

13-2 Materiales compuestos reforzados con partículas

En los compuestos reforzados con partículas, las partículas de un material duro y frágil dispersas de una manera discreta y uniforme se rodean por una matriz más blanda y dúctil. De hecho, la estructura hace recordar la de muchas aleaciones metálicas de dos fases endurecidas por dispersión. Sin embargo, en los compuestos no se utiliza una transformación de fase para introducir las partículas dispersas, sino un proceso mecánico.

Se pueden subdividir los materiales compuestos por partículas en dos categorías generales basadas en el tamaño y la sustancia de las partículas que influyen en las propiedades del compuesto. Estas dos categorías incluyen: (a) los compuestos endurecidos por dispersión y (b) los compuestos con partículas propiamente dichos.

TABLA 13-1 Ejemplos y aplicaciones de compuestos endurecidos por dispersión

Sistema	Aplicaciones
Ag-CdO	Materiales para contactos eléctricos
Al-Al ₂ O ₃	Posible uso en reactores nucleares
Be-BeO	Tecnología aeroespacial y nuclear
Co-ThO ₂ , Y ₂ O ₃	Posibles materiales magnéticos resistentes a la termofluencia
Ni-20% Cr-ThO ₂	Componentes para turbomotores
Pb-PbO	Parrillas para batería o acumuladores
Pt-ThO ₂	Filamentos, componentes eléctricos
W-ThO ₂ , ZrO ₂	Filamentos, calefactores

Consideraciones en la selección del dispersante. Las propiedades de los compuestos endurecidos por dispersión se pueden optimizar si se consideran los siguientes aspectos.

1. La fase dispersa, por lo común un óxido duro y estable, debe ser un obstáculo efectivo para el deslizamiento.
2. El material disperso debe tener un tamaño, forma, distribución y cantidad óptimos.
3. El material disperso debe tener una baja solubilidad en el material de la matriz. Además, no debe ocurrir ninguna reacción química entre el dispersante y la matriz. La alúmina no se disuelve fácilmente en el aluminio; de aquí que resulte un dispersante efectivo para las aleaciones de aluminio. Sin embargo, el óxido de cobre se disuelve en el cobre a temperaturas altas; el sistema Cu-Cu₂O no sería efectivo.
4. Se debe lograr una buena unión entre el material disperso y la matriz. Una pequeña solubilidad del dispersante en la matriz puede servir para producir una unión firme.

Ejemplos de compuestos endurecidos por dispersión. La Tabla 13-1 lista algunos materiales de interés. Quizá el ejemplo clásico sea el del polvo de aluminio sinterizado o compuesto PAS. El material PAS tiene una matriz de aluminio endurecida hasta con 14% de Al₂O₃. El compuesto puede ser formado a través de metalurgia de polvos; se mezclan los polvos de aluminio y alúmina, se compactan a elevadas presiones y se sinterizan. En una segunda técnica, el polvo de aluminio se trata para obtener una capa continua de óxido en cada partícula. Cuando se compacta el polvo, la capa de óxido se fractura en partículas diminutas que son rodeadas por el metal de aluminio durante la sinterización.

Otro grupo importante de compuestos endurecidos por dispersión incluye a los metales con toria dispersa. Incluso 1%, o bien 2% de ThO₂, o toria, endurece significativamente al níquel, al tungsteno y a las superaleaciones. El níquel con TD se produce de varias formas, incluyendo la *oxidación interna*. El torio se encuentra en el níquel como un elemento

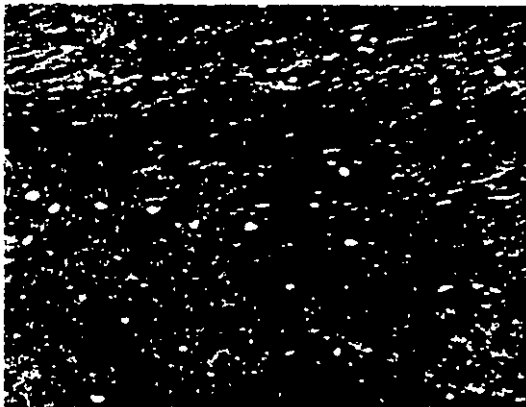


FIG. 13-3 Micrografía electrónica del níquel con TD. Las partículas de ThO₂ tienen un diámetro de 3000 Å o menos. De *Oxide Dispersion Strengthening*, p. 714, Gordon and Breach, 1968. © AIME.

Respuesta:

Primero, se deben convertir los porcentajes en peso a fracciones volumétricas. Las densidades de los componentes del compuesto son

$$\rho_{WC} = 15.77 \text{ g/cm}^3 \quad \rho_{TiC} = 4.94 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{TiC} = 14.5 \text{ g/cm}^3 \quad \rho_{Co} = 8.90 \text{ g/cm}^3$$

$$f_{WC} = \frac{\frac{75}{15.77}}{\frac{75}{15.77} + \frac{15}{4.94} + \frac{5}{14.5} + \frac{5}{8.9}} = \frac{4.76}{8.70} = 0.547$$

$$f_{TiC} = \frac{\frac{15}{4.94}}{8.70} = 0.349$$

$$f_{TiC} = \frac{\frac{5}{14.5}}{8.70} = 0.040$$

$$f_{Co} = \frac{\frac{5}{8.90}}{8.70} = 0.064$$

De la regla de las mezclas, la densidad del compuesto es

$$\begin{aligned} \rho_c &= \sum f_i \rho_i = (0.547)(15.77) + (0.349)(4.94) + (0.040)(14.5) \\ &\quad + (0.064)(8.9) \\ &= 11.50 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Carburos cementados. Estos carburos contienen partículas cerámicas duras dispersas en una matriz metálica. Los insertos de carburo de tungsteno utilizados para herramientas de corte en operaciones de maquinado, son ejemplos típicos de este grupo. El carburo de tungsteno, WC, es extremadamente duro y puede cortar aceros templados y revenidos. El carburo es también muy rígido, por lo que pueden obtenerse tolerancias pequeñas durante el maquinado, y tiene una temperatura de fusión muy alta, de modo que las altas temperaturas generadas durante un maquinado rápido pueden tolerarse. Desafortunadamente, las herramientas fabricadas con carburo de tungsteno son extremadamente frágiles.

Para mejorar su tenacidad, las partículas de carburo de tungsteno se combinan con polvo de cobalto y son comprimidas. Los compactos son calentados por encima de la temperatura de fusión del cobalto. El cobalto líquido rodea cada una de las partículas sólidas de carburo de tungsteno (Figura 13-4). Después de la solidificación, el cobalto sirve como

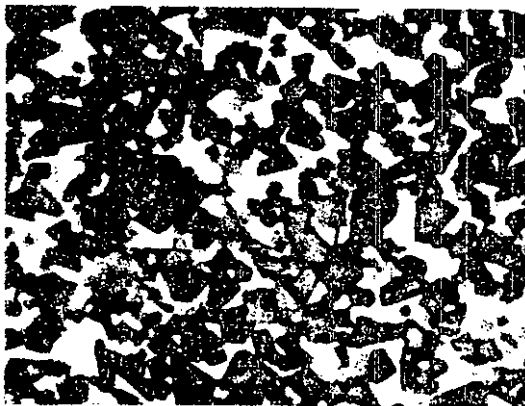


FIG. 13-4 Microestructura del carburo de tungsteno —20% de cobalto-carburo cementado—. De *Metals Handbook*, Vol. 7, 8a. ed., American Society for Metals, 1972.

$$\rho_c = f_W \rho_W + f_{\text{poros}} \rho_{\text{poros}}$$

$$14.5 = f_W(19.3) + f_{\text{poros}}(0)$$

$$f_W = 0.75$$

$$f_{\text{poros}} = 1 - 0.75 = 0.25$$

Después de la infiltración, la fracción volumétrica de plata igualará la fracción volumétrica de poros.

$$f_{\text{Ag}} = f_{\text{poros}} = 0.25$$

$$\% \text{ p de Ag} = \frac{(0.25)(10.49)}{(0.25)(10.49) + (0.75)(19.3)} \times 100 = 15.3\%$$

Polímeros. Muchos polímeros para la ingeniería que contienen rellenos y extensores están compuestos de partículas. Un ejemplo clásico es el negro de carbono (o de humo) en el hule vulcanizado. El negro de carbono consiste en diminutas esferas de carbono de tan sólo 50 Å a 5000 Å de diámetro. El negro de carbono mejora la resistencia, la rigidez, la dureza, la resistencia al desgaste y la resistencia al calor del hule.

Otro compuesto polimérico es el ABS, en el cual un copolímero, el acrilonitrilo y el estireno (SAN), forma una matriz en la cual un elastómero, el butadieno-estireno (BS), es colocado en partículas redondeadas. El hule mejora las propiedades al impacto y las características de moldeo del copolímero SAN.

El polietileno puede contener polvos metálicos, tales como el plomo, para mejorar la absorción de neutrones en las aplicaciones nucleares, o bronce, para mejorar la conductividad eléctrica del polímero y permitirle ser cromado o plateado. Los extensores, como las arcillas, pueden incorporarse a los polímeros simplemente para ocupar el espacio de modo que se requiera una menor cantidad del polímero. Los extensores rigidizan al polímero pero reducen su resistencia y ductibilidad (Figura 13-6).

Moldes y corazones para fundición. Los moldes y los corazones usados para las fundiciones metálicas consisten con frecuencia, de granos de arena de sílice unidos por una

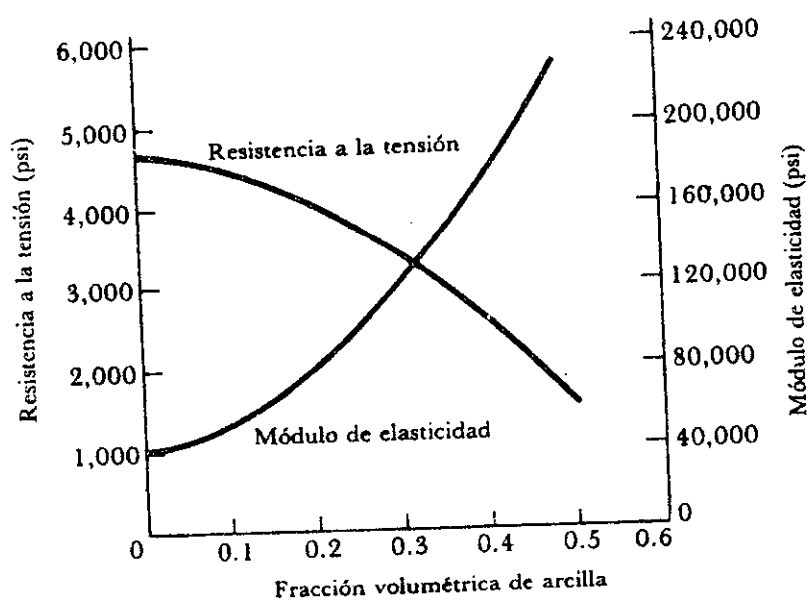


FIG. 13-6 Efecto de la arcilla en las propiedades del polietileno.

Se emplea una enorme variedad de materiales reforzados. Durante siglos, la paja ha sido utilizada para darle resistencia a los adobes. En las estructuras de concreto se introducen como refuerzo varillas de acero. Las fibras vítreas en una matriz polimérica producen la fibra de vidrio para aplicaciones de transporte y aeroespaciales. Las fibras hechas de boro, grafito y polímeros proporcionan un refuerzo excepcional. Aun los diminutos monocristales de materiales cerámicos llamados *whiskers*, *bigotes* o *triquitas* han sido desarrollados para este objeto.

Los materiales reforzantes se ordenan también en una variedad de orientaciones (Figura 13-8). Las fibras vítreas cortas orientadas aleatoriamente se encuentran presentes en la fibra de vidrio. Se pueden usar arreglos unidireccionales de fibras continuas para producir deliberadamente propiedades anisotrópicas. Las fibras pueden colocarse en forma de telas o ser producidas en forma de cintas. Se pueden cambiar de orientación en las capas alternadas de cintas.

13-6 Predicción de las propiedades de los compuestos reforzados con fibras

La regla de las mezclas predice siempre la densidad de los compuestos reforzados con fibras.

$$\rho_c = f_m \rho_m + f_f \rho_f \quad (13-2)$$

donde los subíndices m y f se refieren a la matriz y a la fibra, respectivamente. Además, la regla de las mezclas predice con precisión las conductividades eléctrica y térmica de los materiales reforzados con fibras a lo largo de la dirección de las fibras si éstas son continuas y unidireccionales.

$$k_c = f_m k_m + f_f k_f \quad (13-3)$$

$$\sigma_c = f_m \sigma_m + f_f \sigma_f \quad (13-4)$$

donde k es la conductividad térmica y σ la conductividad eléctrica.

EJEMPLO 13-4

La densidad de un compuesto hecho de fibras de boro en una matriz epóxica es de 1.8 g/cm³. La densidad del boro es de 2.36 g/cm³ y la del epóxico es de 1.38 g/cm³. Calcular la fracción volumétrica de las fibras de boro en el compuesto.

Respuesta:

Si f_B es la fracción volumétrica del boro, entonces $1 - f_B$ es la fracción en volumen del epóxico.

$$\rho_c = f_B \rho_B + f_E \rho_E = f_B \rho_B + (1 - f_B) \rho_E$$

$$1.8 = f_B(2.36) + (1 - f_B)(1.38)$$

$$1.8 = 2.36f_B + 1.38 - 1.38f_B$$

$$f_B = \frac{1.80 - 1.38}{2.36 - 1.38} = 0.429$$

Módulo de elasticidad. Cuando se aplica una carga paralelamente a las fibras continuas unidireccionales, la regla de las mezclas predice con precisión el módulo de elasticidad.

$$E_c = f_m E_m + f_f E_f \quad (13-5)$$

De la regla de las mezclas

$$\rho_c = (0.6)(2.7) + (0.4)(2.36) = 2.56 \text{ g/cm}^3$$

$$E_c = (0.6)(10 \times 10^6) + (0.4)(55 \times 10^6) = 28 \times 10^6 \text{ psi}$$

$$RT_c = (0.6)(5,000) + (0.4)(400,000) = 163,000 \text{ psi}$$

Perpendicularmente a las fibras

$$\frac{1}{E_c} = \frac{0.6}{10 \times 10^6} + \frac{0.4}{55 \times 10^6} = 0.06727 \times 10^{-6}$$

$$E_c = 14.9 \times 10^6 \text{ psi}$$

El módulo y la resistencia reales paralelas a las fibras se muestran en la Figura 13-10. El módulo de elasticidad calculado de 28×10^6 psi, es exactamente el mismo que el medido. Sin embargo, la resistencia estimada de 163,000 psi, es sustancialmente mayor que la resistencia real que es aproximadamente de 130,000 psi. También se observa que el módulo de elasticidad es muy anisotrópico.

Fibras discontinuas. Las propiedades del compuesto son más difíciles de predecir cuando las fibras son discontinuas. Debido a que los extremos de cada fibra soportan menos carga que el resto de la fibra, la resistencia del compuesto es inferior a la predicha por la regla de las mezclas. El error se reduce cuando la longitud real de las fibras l es mayor que una longitud de fibra crítica l_c , o más precisamente, cuando la relación longitud-diámetro de las fibras l/d excede un valor crítico. Esta relación, llamada *relación de aspecto*, afecta significativamente las propiedades del compuesto. Por ejemplo, el nylon reforzado con fibras de carbono con una relación de aspecto de 30 tiene una resistencia a la tracción de 16,000 psi; las fibras más largas con una relación de aspecto de 800 producen una resistencia de 35,000 psi.

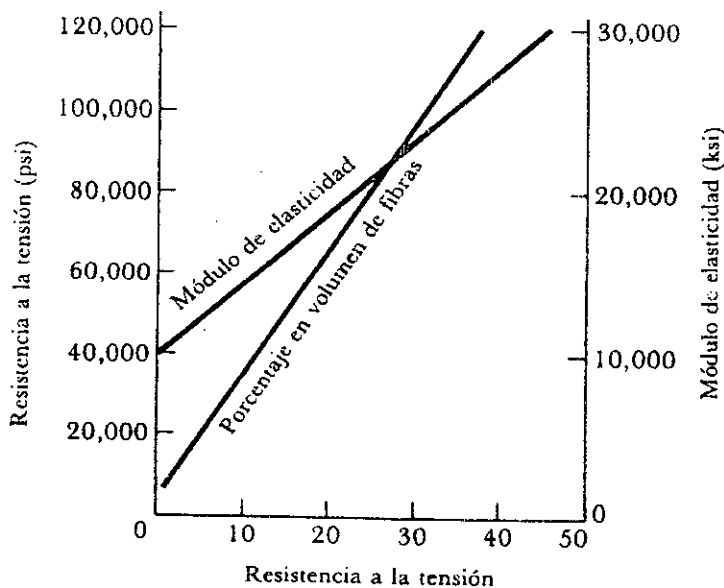


FIG. 13-10 Influencia del porcentaje en volumen de fibras bórnicas (Borsic) en las propiedades del aluminio reforzado con Borsic paralelamente a las fibras.

TABLA 13-2 Propiedades de algunos materiales reforzados con fibras

Material	Densidad (g/cm ³)	Resistencia a la tensión (ksi)	Módulo de elasticidad ($\times 10^6$ psi)	Temperatura de fusión (°C)	Módulo específico ($\times 10^7$ plg)	Resistencia específica ($\times 10^6$ plg)
Vidrio E	2.55	500	10.5	<1725	11.4	5.6
Vidrio S	2.50	650	12.6	<1725	14.0	7.2
SiO ₂	2.19	850	10.5	1728	13.3	10.8
Al ₂ O ₃	3.15	300	25.0	2015	21.9	2.6
ZrO ₂	4.84	300	50	2677	28.6	1.7
Grafito HS (alta resistencia)	1.50	400	40	3700	74.2	7.4
Grafito HM (alto módulo)	1.50	270	77	3700	143	5.0
BN	1.90	200	13	2730	18.8	2.9
Boro	2.36	500	55	2030	64.7	4.7
B ₄ C	2.36	330	70	2450	82.4	3.9
SiC	4.09	300	70	2700	47.3	2.0
TiB ₂	4.48	15	74	2980	45.6	0.1
Be	1.83	185	44	1277	77.5	2.8
W	19.4	580	59	3410	8.5	0.8
Mo	10.2	320	52	2610	14.1	0.9
Kevlar	1.44	525	18		34.7	10.1
Wiskers						
de Al ₂ O ₃	3.96	3000	62	1982	43.4	21.0
de B ₄ C	2.85	1900	50	2550	48.5	18.5
de B ₄ C	2.52	2000	70	2450	76.9	22.1
de SiC	3.18	3000	70	2700	60.8	26.2
de Si ₃ N ₄	3.18	2000	55		47.8	17.5
de grafito	1.66	3000	102	3700	170	50.2
de Cr	7.2	1290	35	1890	13.4	4.9
de Cu	8.92	427	18	1083	5.6	1.3

Adaptado de L. J. Broutman, "Mechanical Properties of Fiber Reinforced Plastics", *Composite Engineering Laminae*, ed. G. H. Dietz, The M.I.T. Press, 1969.

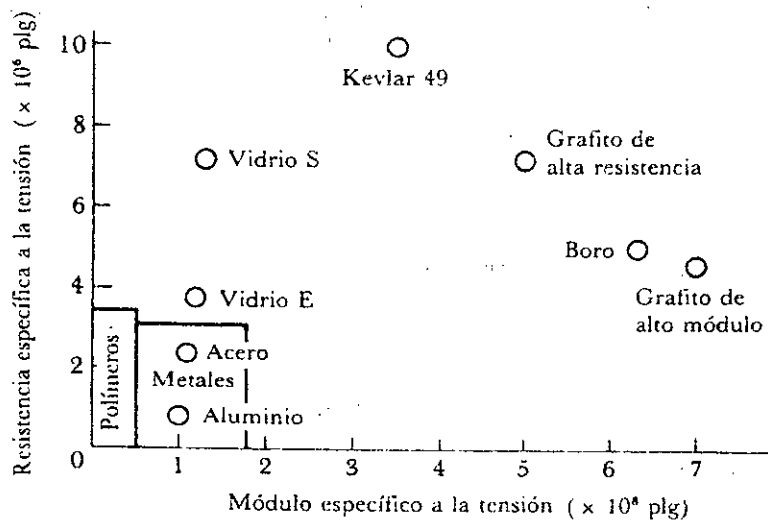


FIG. 13-12 Comparación de la resistencia específica y el módulo específico entre fibras y metales.

Módulo específico (aluminio 2024-T4)	=	$\frac{10 \times 10^6}{0.097}$	=	1.03×10^8 plg
Módulo específico (acero 1040)	=	$\frac{30 \times 10^6}{0.284}$	=	1.06×10^8 plg
Módulo específico (fibras de boro)	=	$\frac{55 \times 10^6}{0.085}$	=	6.47×10^8 plg

Propiedades de las matrices. Estos materiales son por lo común tenaces y dúctiles para transmitir la carga a las fibras y evitar que las grietas causadas por fibras rotas se propaguen a todo el compuesto. La matriz debe de ser resistente a fin de contribuir en la resistencia total del compuesto. Finalmente, la temperatura de fusión influye en las propiedades de la matriz. Los polímeros pueden utilizarse desde un máximo de 80°C en poliésteres a 315°C en resinas poliimídicas. Las matrices metálicas permiten mayores temperaturas de operación.

13-8 Fabricación de fibras y de compuestos

Fibras. Las fibras gruesas, como las varillas de acero, son producidas por laminación. Las fibras más finas, como el alambre, se fabrican mediante trefilado cuando los materiales poseen las características de suficiente ductilidad y endurecimiento por deformación. Materiales como tungsteno, berilio, acero inoxidable y nylon pueden ser trefilados en diámetros pequeños.

El boro y el grafito son demasiado frágiles y reactivos para elaborarse mediante procesos convencionales de trefilado. El boro es producido por descomposición en fase vapor [Figura 13-13(a)]. Un filamento de tungsteno muy fino de 0.0005 plg es usado como sustrato, pasando a través de una cámara caliente. Los compuestos de boro vaporizado, como el BCl_3 , son introducidos en la cámara, se descomponen, y permiten que el boro se precipite sobre el alambre de tungsteno. La fibra final puede tener un diámetro de 0.001 plg a 0.008 plg.

Las fibras de grafito de aproximadamente 0.0003 plg de diámetro se hacen por *carbonización* o *pirolización* de un filamento orgánico, el cual es más fácilmente trefilado en forma delgada y continua [Figura 13-13(b)]. El filamento orgánico, conocido como *precursor* es

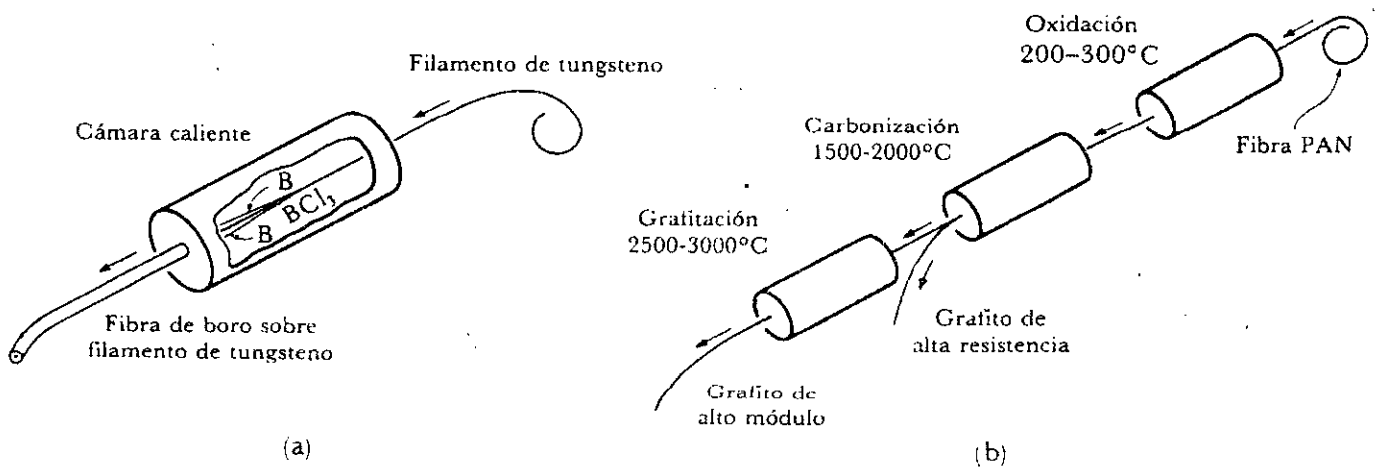


FIG. 13-13 Métodos para la producción de fibras de (a) boro y de (b) grafito

mado. En los compuestos reforzados con fibras, el líquido es introducido a las fibras a través de una acción capilar, de una infiltración por vacío o por colada a presión. (Figura 13-15). Pueden requerirse recubrimientos especiales en las fibras para asegurarse del adecuado mojado de las fibras en la matriz líquida.

2. **Preformas:** Cuando las fibras son hiladas en forma de tela, una matriz polimérica se infiltra dentro de cada capa de la tela. La infiltración se realiza en condiciones tales que la resina no se polimeriza. Posteriormente, estas preformas son colocadas en capas y calentadas bajo presión, de modo que la resina se funde y polimeriza para formar el compuesto sólido. La orientación de las capas del tejido pueden ordenarse para producir varias capas cruzadas de fibras.

3. **Cintas:** Las fibras pueden devanarse en un mandril, el cual determina el espaciamiento de las fibras individuales y preformadas con resina polimérica [Figura 13-16(a)]. Las cintas hasta de 48 plg de anchura, son unidas para producir un material más ancho o apiladas para producir uno más grueso. El calor y la presión completan el proceso de polimerización.

4. **Prerrecubrimiento:** Puede aplicarse una matriz a una fibra aplicando un baño de metal fundido, un rociado con plasma, depositación por vapor o electrodeposición. Las fibras prerrecubiertas, a menudo en forma de cintas, son armadas y unidas mediante otras técnicas.

5. **Unión o soldadura por deformación y por difusión:** Los procesos de deformación, como la compresión en caliente y en laminado, unen capas de cintas [Figura 13-16(b)]. La unión por difusión se usa también tanto para la introducción original de la matriz a las fibras como para unir las capas de fibras. Las capas se apilan hasta el espesor adecuado, y entonces, una combinación de alta temperatura y presión hace unirse a las superficies. La difusión de átomos de la matriz llena los huecos en la interfase para producir un compuesto denso.

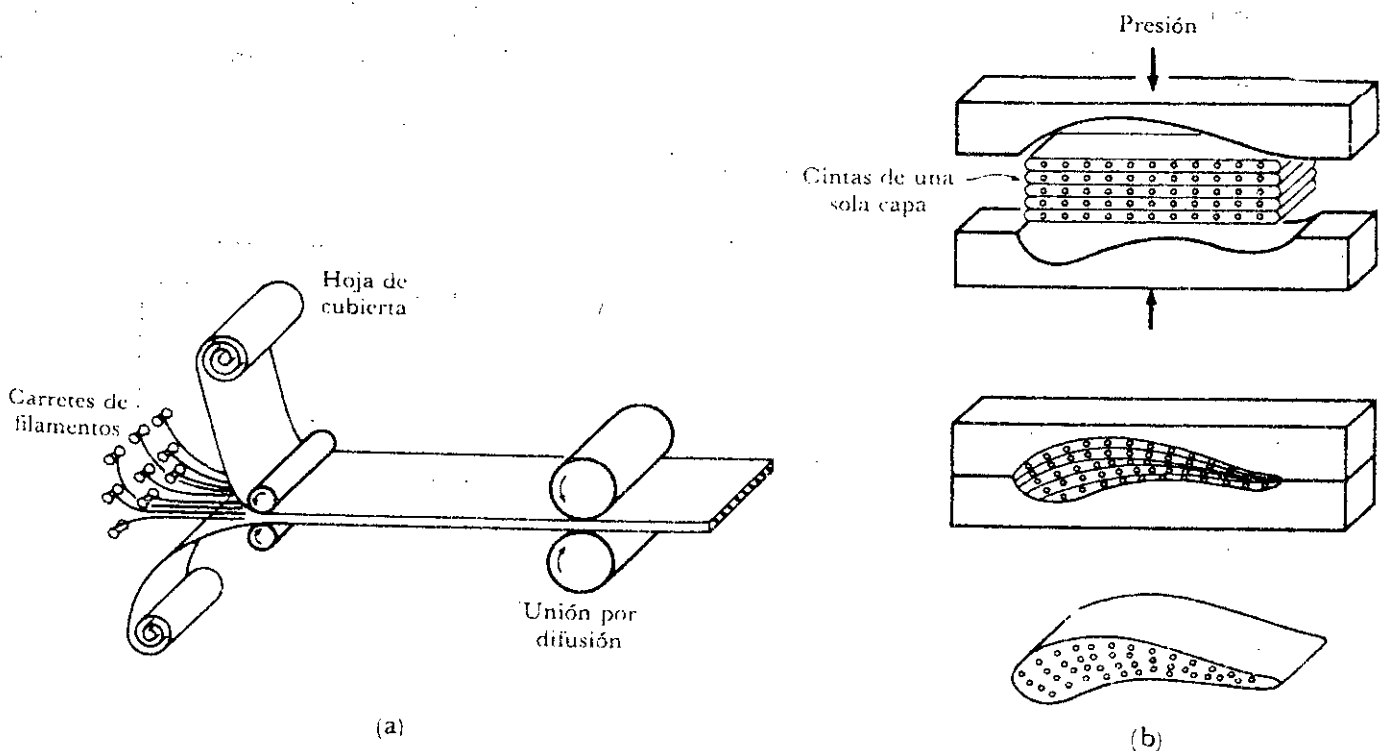
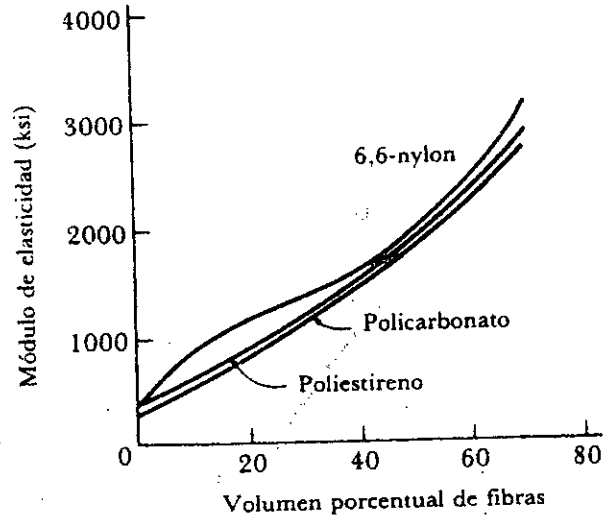
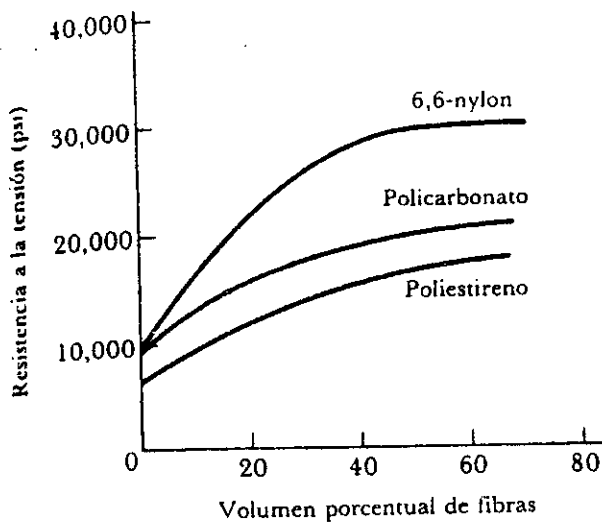


FIG. 13-16 Las técnicas de estado sólido para la producción de compuestos incluyen (a) el laminado y la unión por difusión de capas, y (b) la compresión y la unión simultánea de capas.



(a)

(b)

FIG. 13-18 Efecto de las fibras de vidrio orientadas aleatoriamente en compuestos con varias matrices poliméricas.

mejora la rigidez y la resistencia del polímero (Figura 13-18), proporcionando un módulo específico y una resistencia específica comparables a las de buenos metales y aleaciones.

Compuestos avanzados. Los compuestos de carácter avanzado se refieren a las aplicaciones en donde se requieren combinaciones excepcionalmente buenas de resistencia, rigidez y ligereza, como en la aeronáutica. Algunos ejemplos se incluyen en la Tabla 13-3. Los compuestos avanzados utilizan normalmente fibras de boro, grafito o Kevlar, tanto en matrices poliméricas como en matrices metálicas, y en consecuencia, tienen mucha mejor resistencia a las cargas y a la fatiga que la fibra de vidrio o las aleaciones de alta resistencia.

Los compuestos avanzados se usan extensamente tanto en aplicaciones estructurales como de cubierta en los aviones modernos, sacándose ventaja a su relación resistencia-peso. Estos compuestos son efectivos cuando las temperaturas permanecen relativamente bajas. Los compuestos con una matriz metálica, como las de aluminio, titanio o níquel, que obtienen mayor resistencia a través del grafito, boro o carburo de silicio, son los que se usan cuando las temperaturas son altas (Figura 13-19).

TABLA 13-3 Ejemplos de materiales reforzados con fibras y sus aplicaciones

Material	Aplicaciones
Aluminio bórico (Borsic)	Aspas de ventiladores en motores; aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales
Kevlar-epóxico Kevlar-poliéster	Aviación, aeroespacial (incluso el transbordador, Space Shuttle), cascos de lanchas o botes, artículos deportivos (raquetas de tenis, palos de golf, cañas de pescar), chamarras antifuego
Grafito-polímero	Aeroespacial, automotriz, artículos deportivos
Vidrio-polímero	Automotriz ligera, acuáticas y marinas, con resistencia a la corrosión, artículos y equipos deportivos, componentes aeroespaciales

$$\text{Densidad} = \rho_c = \sum f_i \rho_i$$

$$\text{Conductividad eléctrica} = \sigma_c = \sum f_i \sigma_i$$

(13-10)

$$\text{Conductividad térmica} = k_c = \sum f_i k_i$$

$$\text{Módulo de elasticidad} = E_c = \sum f_i E_i$$

Los compuestos laminares son muy anisotrópicos. Las propiedades perpendicularmente al laminado son

$$\text{Conductividad eléctrica} = \frac{1}{\sigma_c} = \sum \frac{f_i}{\sigma_i}$$

$$\text{Conductividad térmica} = \frac{1}{k_c} = \sum \frac{f_i}{k_i}$$

(13-11)

$$\text{Módulo de elasticidad} = \frac{1}{E_c} = \sum \frac{f_i}{E_i}$$

Sin embargo, muchas de las propiedades realmente importantes, como la resistencia a la corrosión o al desgaste, dependen principalmente de sólo uno de los componentes del compuesto, por lo que la regla de las mezclas es inadecuada.

EJEMPLO 13-7

Los capacitores, elementos de circuito utilizados para acumular carga eléctrica, son esencialmente compuestos laminares construidos con capas alternadas de un conductor y un aislante (Figura 13-20). Supóngase que se construye un capacitor con 10 hojas de mica, cada una con 0.01 cm de espesor, y 11 hojas de aluminio con 0.0006 cm de espesor cada una. La conductividad eléctrica del aluminio es de $3.8 \times 10^5 (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ y la de la mica es de $10^{-13} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$. Determinar la conductividad eléctrica del capacitor paralela y perpendicularmente a las hojas.



FIG. 13-20 Un capacitor (condensador eléctrico), compuesto de capas alternadas de aluminio y de mica, es un ejemplo de un compuesto laminar.

Alto Ni

Alto Cu

Alto Ni

FIG. 13-21

Fotomicrografía de la sección transversal de plata de acuñación de Estados Unidos.



entre 1% y 15% del espesor total (la parte baja de la Figura 1-8 es la porción de aluminio puro de Alclad corroído). Este metal se utiliza en la construcción de aeronaves, cambiadores de calor, edificios y tanques de almacenamiento, donde son deseables las combinaciones de resistencia a la corrosión, resistencia mecánica y ligereza.

Bimetales. Los indicadores y los controles de temperatura utilizan los diferentes coeficientes de dilatación térmica de dos metales en un compuesto laminar. Si se calientan dos piezas de metal, el metal con mayor coeficiente de dilatación se alarga más (Figura 13-22). Si las dos tiras de metal están rígidamente unidas, la diferencia entre sus coeficientes provoca que en el elemento bimetálico se produzca una curvatura. Si uno de los extremos de la tira queda fijo, el extremo libre se moverá. La cantidad de movimiento depende de la temperatura; midiendo la curvatura o deflexión de la tira, se puede determinar la temperatura. De modo semejante, si el extremo libre de la tira activa un relevador, la tira puede encender o apagar un horno o un acondicionador de aire para regular la temperatura.

La deformación de la tira metálica está dada por el radio de curvatura r que se produce. Si las dos tiras son del mismo espesor, entonces

$$\frac{1}{r} = \frac{24(\alpha_2 - \alpha_1)\Delta T}{t \left(14 + \frac{E_1}{E_2} + \frac{E_2}{E_1} \right)} \quad (13-12)$$

donde α_1, α_2 son los coeficientes de dilatación térmica (plg/plg \cdot $^{\circ}$ F); E_1, E_2 son los módulos de elasticidad (psi), ΔT es el cambio de temperatura ($^{\circ}$ F), y t es el espesor de la tira (plg). Conforme se incrementa la diferencia en el coeficiente de expansión, o bien la temperatura, disminuye el radio de curvatura, lo cual determina una gran deflexión.

Los metales utilizados para los bimetales deben tener (a) coeficientes de dilatación muy diferentes, (b) características reversibles y repetibles de expansión y (c) un alto módulo de elasticidad, de modo que el dispositivo bimetálico pueda funcionar. A menudo la tira de bajo coeficiente se hace de Invar, una aleación hierro-níquel, mientras que la de alto coeficiente puede ser de latón, Monel, manganeso-níquel-cobre, níquel-cromo-hierro o

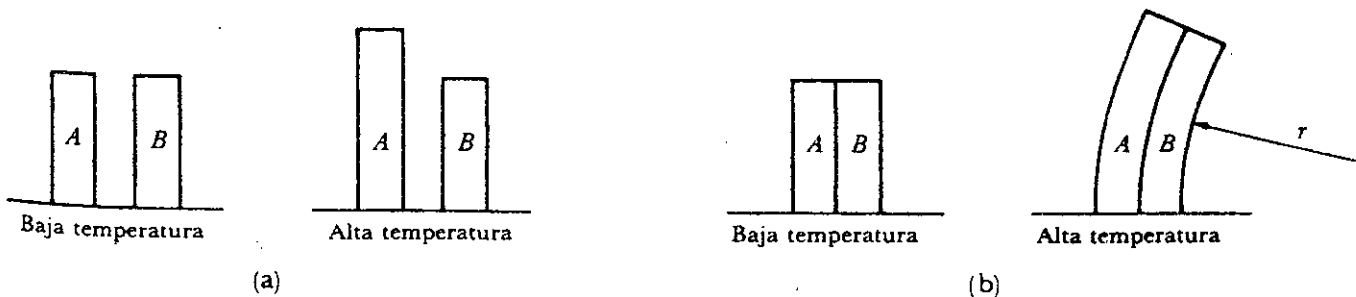


FIG. 13-22 Efecto del coeficiente de dilatación térmica en el comportamiento de los materiales. (a) El incremento de la temperatura aumenta la longitud de uno de los metales más que la del otro. (b) Si los dos metales se encuentran unidos (tira bimetálica), la diferencia en la expansión produce curvatura en la tira.

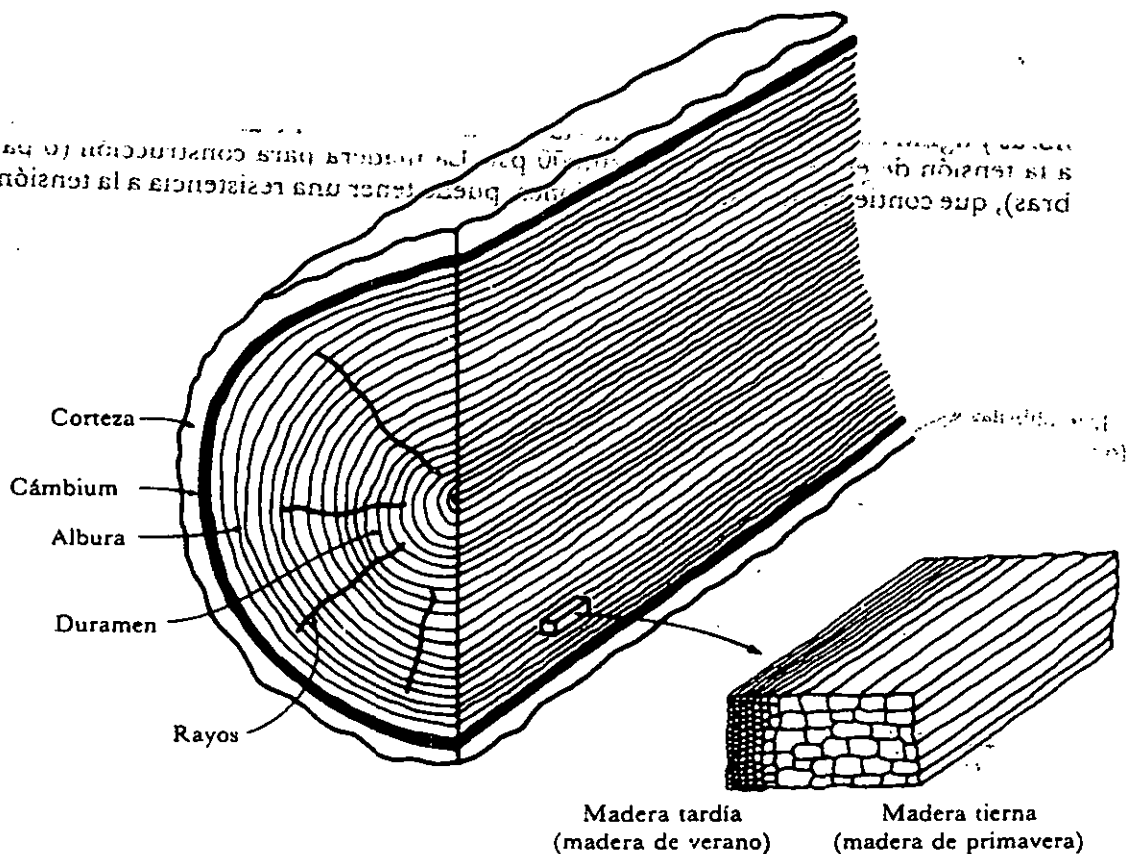


FIG. 13-24 Macroestructura de la madera, donde se ven las diversas capas y el tamaño de las células dentro de un anillo anual de crecimiento.

13-11 Madera

La madera natural es un material complejo reforzado con fibras. La madera dura (obtenida de árboles de hojas caducas) y la madera blanda (que proviene de árboles de hojas perennes) tienen estructuras similares. La macroestructura de un árbol (Figura 13-24) contiene diversas capas. La *corteza* protege al tronco del árbol; el *cámbium* contiene células nuevas y en crecimiento; la *albura* contiene algunas células vivas que almacenan nutrientes; y el *duramen* o *corazón*, que contiene solamente células muertas, proporciona soporte mecánico.

Un árbol crece cuando nuevas células alargadas se desarrollan en el cámbium. Inicialmente, en la época de crecimiento, las células son grandes; posteriormente las células tienen un diámetro menor y una densidad mayor. Esta diferencia entre la madera tierna (o de primavera), y la tardía (o de verano), permite observar los anillos anuales del crecimiento.

Las células crecen como fibras o *traqueidas*, que a menudo tienen una relación de aspecto de 100 o bien mayor, y constituyen aproximadamente el 95% del material sólido en la madera. Las fibras son normalmente mayores en las maderas blandas que en las duras. Las células, que inicialmente son huecas con una *pared primaria* delgada y flexible, se expanden durante el crecimiento. Posteriormente, la pared se engruesa formando una *pared secundaria* con capas múltiples hacia el centro hueco, o *lumen*, de la célula (Figura 13-25).

Aproximadamente la mitad de la pared celular está compuesta de cadenas entrelazadas de celulosa con un grado de polimerización de hasta 30,000. Estas cadenas, llamadas *microfibrilas*, están orientadas de modo diferente en cada capa de la pared. Las cadenas poliméricas con menor entrecruzamiento, llamadas *semicelulosa*, también se encuentran presentes. Las microfibrilas están unidas por un cemento orgánico llamado *lignina*. La lignina

TABLA 13-5 Comparación de la resistencia específica y el módulo específico de la madera con las de otros materiales comunes para la construcción

Material	Resistencia específica ($\times 10^5$ psi)	Módulo específico ($\times 10^7$ psi)
Madera limpia	7	9.5
Aluminio	5	10.5
Acero 1020	2	10.5
Cobre	1.5	5.5
Concreto	0.6	3.5

Tomado de F. F. Wangaard, "Wood: Its Structure and Properties", *J. Educ. Models for Mat. Sci. and Engr.*, Vol. 3, No. 3, 1979.

que 5000 psi. La resistencia en tensión es superior a la de compresión o al corte. En la compresión las fibras se pandean; en el corte la lignina frágil no puede evitar que las fibras deslicen unas sobre otras.

La madera tiene una buena tenacidad debido a la escasa desorientación de las microfibrilas en la capa media de la pared secundaria. Bajo carga, aquéllas se enderezan permitiendo algo de ductilidad y absorción de energía.

La madera tiene resistencia específica y módulo específico convenientes. Después del secado, la densidad de las maderas duras típicas es de 0.3 g/cm^3 a 0.8 g/cm^3 , mientras que la de las maderas blandas típicas es de 0.3 g/cm^3 a 0.5 g/cm^3 . La Tabla 13-5 compara la resistencia específica y el módulo específico de madera clara (o limpia) con las de otros materiales para construcción.

13-12 Concreto y asfalto

El concreto y el asfalto, materiales de construcción comunes, son compuestos particulados en los cuales un agregado, normalmente grava y arena, se aglutina en una matriz de cemento Portland, o bien de bitumen (alquitrán).

Concreto. El concreto (u hormigón) es un compuesto de agregado, cemento y agua. El agregado, compuesto de grava y arena, está unido por una reacción de cementación entre los minerales en el cemento Portland y el agua. Muchos factores determinan las propiedades y comportamiento del concreto.

El agregado debe estar limpio, ser fuerte y durable, tener el tamaño adecuado y estar distribuido apropiadamente, y producir también un alto factor de empaquetamiento. La distribución de tamaños es crítica en la minimización de la cantidad de porosidad abierta en el concreto final —un empaquetamiento pobre permite que el agua penetre en el hormigón. Cuando el agua se congela, la expansión resultante puede causar que se desintegre el concreto. Un agregado anguloso en lugar de uno redondeado proporciona mejor resistencia debido al acomodamiento mecánico y la mayor área superficial para la unión.

El aglutinante, que normalmente es cemento Portland muy fino, está compuesto de varias proporciones de $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ y $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Cuando se añade agua al cemento ocurre una reacción de hidratación, en la cual el agua está íntimamente asociada con los minerales para producir un gel sólido. Se libera calor durante esta reacción. Cada uno de los minerales se comporta de modo diferente durante la hidratación: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ y $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ solidifica rápidamente pero produce resistencias bajas. El $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ reacciona más lentamente pero produce resistencias mayores (Figura 13-27). Controlando las cantidades relativas de minerales en el cemento, tanto la velocidad de secado como la resistencia final pueden ser controladas.

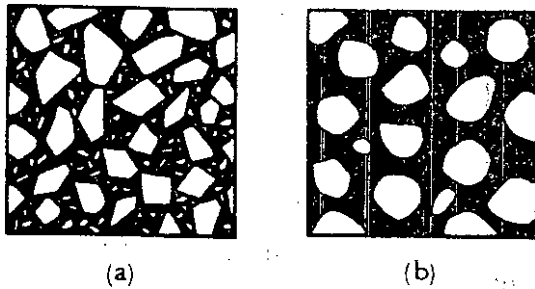


FIG. 13-29

Estructura ideal del asfalto (a) comparada con la estructura indeseable (b) en la cual los granos redondeados, la deficiente distribución de los mismos y un exceso de aglutinante, reducen la resistencia final del material.



FIG. 13-30 Estructura de panel. Lámina muy delgada de aluminio es pegada en puntos seleccionados, y después se le expande en forma de un panel celular. Con hojas de aluminio más gruesas contrapuestas al panel se obtiene una estructura fuerte y rígida.

13-13 Estructuras de tipo emparedado (o "sandwich")

Los materiales emparedados tienen capas delgadas de un material expuesto (o aparentemente) unidas con un material ligero de relleno, como la espuma plástica. Ni el relleno ni el material expuesto son fuertes o rígidos, pero el compuesto posee ambas propiedades. Un ejemplo conocido es el cartón corrugado. A un centro de papel corrugado se le pega por ambas caras una capa de papel grueso. Ni el papel corrugado ni el papel de las caras son rígidos, pero su combinación sí lo es.

Otro ejemplo importante es la estructura en panel utilizada en las aeronaves. Puede producirse un *panel* pegando entre sí tiras delgadas de aluminio en sitios apropiados. El material del panel es desplegado o expandido para producir un panel celular de muy baja densidad que por sí mismo es inestable (Figura 13-30). Cuando se pega una hoja de aluminio a cada lado del panel, se obtiene un emparedado muy rígido, fuerte y excepcionalmente ligero.

Resumen

Los mecanismos de endurecimiento analizados son difíciles de aplicar a los materiales compuestos. En lugar de esto, los compuestos (o compósitos) se han diseñado para producir combinaciones poco usuales de propiedades que no pueden ser obtenidas mediante las técnicas típicas utilizadas para controlar la microestructura y las propiedades mecánicas. Esto es especialmente válido para los compuestos laminares y particulados, los cuales están casi siempre diseñados para satisfacer requisitos de servicio diferentes a la resistencia. Los com-

Problemas

- Supóngase que un polvo esférico de aluminio con 0.008 plg de diámetro tiene una capa de Al_2O_3 de 0.0001 plg de espesor. Durante el procesamiento por metalurgia de polvos, se rompe el Al_2O_3 para producir un endurecimiento por dispersión. ¿Qué % en vol de Al_2O_3 hay en la aleación PAS?
- El níquel es aleado con 1% p de Th, se convierte en polvo, se compacta en una forma deseable y se oxida durante la sinterización. ¿Qué % en vol de ThO_2 se produce en el níquel con TD? (La densidad del ThO_2 es de 9.86 g/cm^3 .)
- Calcular la densidad de una herramienta de corte de carburo cementado 9 que contiene 93% p de WC, 6% p de Co y 1% p de TaC. (Véase el Ejemplo 13-2 para las densidades.)
- Un material para contacto de plata-tungsteno tiene una densidad de 16.1 g/cm^3 . Calcular (a) la fracción volumétrica de plata en el compuesto, (b) la fracción volumétrica de poros en el compacto de tungsteno antes de que la plata sea infiltrada, y (c) la densidad original del compacto de tungsteno antes de la infiltración de la plata.
- Supóngase que se quiere rellenar poliestireno con 40% en vol de SiO_2 . (a) ¿Cuánto SiO_2 se debe añadir a 1 kg de poliestireno? (b) ¿Cuál será la densidad del compuesto? ($\rho_{\text{SiO}_2} = 2.66 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{poliestireno}} = 1.06 \text{ g/cm}^3$.)
- ¿Cuánta arcilla, con una densidad de 2.4 g/cm^3 , se debe añadir a 1 kg de nylon, con densidad de 1.14 g/cm^3 , para producir un compuesto que tenga una densidad de 2.1 g/cm^3 ?
- Supóngase que se usa una resina fenólica para recubrir granos redondeados de arena con 0.04 cm de diámetro, siendo la capa de resina de un espesor de 0.001 cm. ¿Cuánta resina debe añadirse por cada 100 kg de arena? (La densidad de la arena es de 2.2 g/cm^3 y la de la resina es de 1.28 g/cm^3 .)
- Un material abrasivo contiene 70% en vol de Al_2O_3 , 10% en vol de pegamento y 20% en vol de poros. Calcular y comparar la densidad del compuesto abrasivo si el pegamento es (a) fenólico y (b) vidrio de sílice. (La densidad del fenólico es de 1.28 g/cm^3 , la del vidrio es de 2.2 g/cm^3 y la del Al_2O_3 es de 3.965 g/cm^3 .)
- Se puede considerar a la estiroespuma un material compuesto de gas y de poliestireno de pared delgada, que tiene una densidad de aproximadamente 0.016 g/cm^3 . La densidad del poliestireno es 1.06 g/cm^3 . (a) Calcular la fracción volumétrica de cada material en el compuesto. (b) Supóngase por simplicidad que las celdas de la estiroespuma son cubos de 0.1 cm por lado, estimar el espesor de las paredes. (c) La conductividad térmica del aire es de aproximadamente $0.63 \times 10^{-4} \text{ cal/s} \cdot \text{cm} \cdot ^\circ\text{C}$ y la del poliestireno es de $3 \times 10^{-4} \text{ cal/s} \cdot \text{cm} \cdot ^\circ\text{C}$. Estimar la conductividad térmica de la estiroespuma.
- Una arena de moldeo para fundición tiene una densidad aparente de 95 lb/pie^3 y está compuesta por granos de arena con 0.015 plg de diámetro. (a) Determinar la porosidad porcentual en la arena. (b) Los granos de arena son cubiertos uniformemente con una resina fenólica. El % p de resina añadida a la arena es de 2.5%. Calcular el espesor de la capa de resina en cada grano de arena. (La densidad de la arena es de 2.2 g/cm^3 y la de la resina es de 1.28 g/cm^3 .)
- Se prepara un compuesto Kevlar-epóxico que contiene 30% en vol de fibras de Kevlar. Calcular (a) el % p de Kevlar en el compuesto, (b) la densidad del compuesto, y (c) el módulo de elasticidad paralelo a las fibras en el compuesto. (Suponer $\rho_{\text{epóxico}} = 1.25 \text{ g/cm}^3$ y $E_{\text{epóxico}} = 450,000 \text{ psi}$.)
- La fibra de vidrio que contiene fibras de vidrio S unidireccionales en una matriz epóxica tiene un módulo de elasticidad de $2.64 \times 10^6 \text{ psi}$. Determinar (a) la fracción volumétrica de fibras de vidrio y (b) la densidad del compuesto. (La densidad del epóxico es 1.3 g/cm^3 y su módulo es aproximadamente de $400,000 \text{ psi}$.)
- El módulo de elasticidad de un compuesto boro-aluminio perpendicularmente a las fibras es de $30 \times 10^6 \text{ psi}$. Determinar el % en vol de fibras de boro que se encuentran presentes.
- Determinar el módulo de elasticidad de un compuesto con fibras de grafito AR(HS) y matriz de aluminio que contiene 50% en vol de grafito (a) paralelamente a las fibras y (b) perpendicularmente a las mismas.
- (a) Estimar el módulo de elasticidad de un compuesto de poliéster reforzado con un 55% en vol de grafito AM(HM). El poliéster tiene un módulo de elasticidad de $500,000 \text{ psi}$. (b) Estimar el módulo después de que la matriz empieza a deformarse.
- Calcular el módulo específico para un compuesto epóxico-40% en vol Kevlar paralelamente a las fibras. (Suponer que el módulo del epóxico es de $400,000 \text{ psi}$ y la densidad es de 1.3 g/cm^3 .)
- Determinar la conductividad térmica a lo largo de las fibras de grafito en una balata de freno de fenólico-30% en vol de grafito. (La conductividad térmica del fenólico es $3.5 \times 10^{-4} \text{ cal/s} \cdot \text{cm} \cdot ^\circ\text{C}$ y la del grafito es $0.5 \text{ cal/s} \cdot \text{cm} \cdot ^\circ\text{C}$.)
- Determinar el módulo específico de un compuesto que contiene una matriz de berilio y 30% en vol de whiskers de SiC.
- Comparar el módulo específico de una caña de pescar 50% en vol de grafito AM(HM)-epóxico con el de una de aluminio 2024-T6.
- Un resorte ligero para uso automotriz puede hacerse a partir de un compuesto de grafito HM y epóxico. ¿Qué % en vol y qué % p de las fibras debe estar presente para que el resorte tenga el mismo módulo de elasticidad que el acero, $30 \times 10^6 \text{ psi}$?

- 21 Supóngase que producimos un cable que contiene 30% en vol de fibras de Al en una matriz epóxica. Calcular la conductividad eléctrica del cable. (La conductividad eléctrica del aluminio es de $3.8 \times 10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ y la del epóxico es de $10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.)
- 22 Determinar el módulo de elasticidad de un compuesto formado con una placa de acero de $\frac{1}{8}$ plg y una de titanio de $\frac{1}{8}$ plg (a) paralelamente y (b) perpendicularmente a las placas. ($E_{\text{acero}} = 30 \times 10^6$ psi; $E_{\text{titanio}} = 18 \times 10^6$ psi.)
- 23 Supóngase que se produce un laminado formado con una placa de cobre de 1 cm y una de cuarzo de 2 cm de espesor. Determinar la conductividad térmica paralela y perpendicularmente a las capas laminadas. (La conductividad térmica del cobre es de $4.01 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$ y la del sílice cuarzo es de $0.0132 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$.)
- 24 Estimar el % p total de Ni en una moneda. (La densidad del Ni-20% Cu es de 8.91 g/cm^3 y la del Cu-20% Ni es de 8.95 g/cm^3 .)
- 25 Una tira bimetalica de 0.2 cm compuesta de espesores iguales de cobre e Invar es calentada a 100°C . Calcular el radio de curvatura que se produce.
- 26 Una tira bimetalica de 0.2 cm compuesta de espesores iguales de vidrio de cuarzo y aluminio produce un radio de curvatura de 20 cm cuando es calentada partiendo de 22°C . ¿Cuál es la temperatura final?