

0. Introducción
1. Cristalización de los metales puros y de las aleaciones.
2. Soluciones sólidas
3. Regla de las fases de Gibbs
4. Diagrama de equilibrio de fases
5. Diagramas isomórficos binarios
6. Interpretación general de diagramas de fases
7. Diagrama de equilibrio de aleaciones totalmente solubles en estado sólido y líquido.
8. Diagrama de equilibrio de aleaciones totalmente solubles en estado líquido e insolubles en estado sólido.

0. Introducción

Llamaremos sistema material a todo elemento, compuesto o conjunto de elementos o compuestos susceptibles de sufrir transformaciones físico-químicas. Los factores de transformación más importantes son la temperatura, la presión y la concentración de los elementos simples o compuestos que forman el sistema.

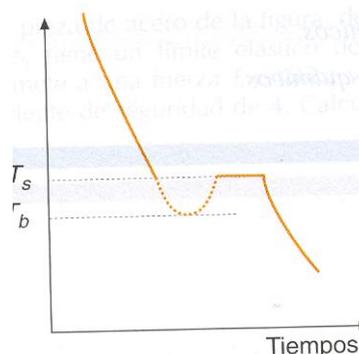
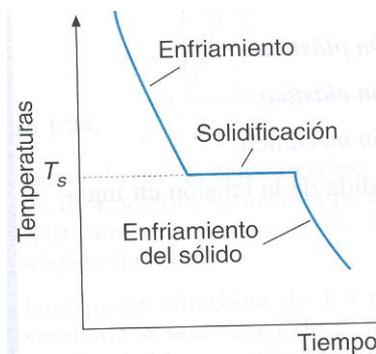
Los sistemas se pueden dividir en dos grupos:

Sistemas homogéneos: cuando las propiedades físicas se conservan en cualquier parte del sistema. Ej: disolución de sal en agua.

Sistemas heterogéneos: cuando las propiedades físicas de los componentes del sistema varían en las distintas partes del sistema. Ej: la mezcla agua-hielo, sólo tiene un componente, el agua, pero en dos estados de agregación, líquido y sólido.

1. Cristalización de los metales puros y de las aleaciones

La cristalización tiene lugar mediante un proceso de solidificación. En los metales puros la solidificación se hace a temperatura cte. En determinadas ocasiones, la masa se mantiene en estado líquido por debajo de la temperatura de fusión. Este fenómeno se conoce como **subfusión**.

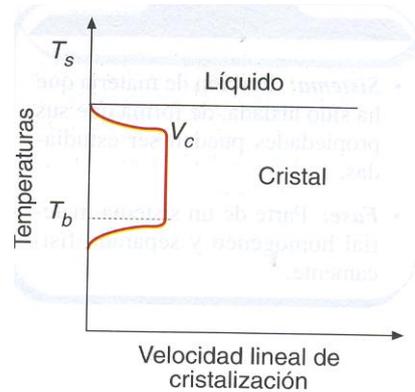


El estado de subfusión es inestable, ya que con una pequeña agitación, la masa se solidifica desprendiendo calor.

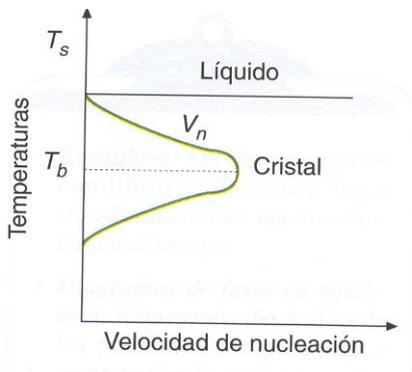
El proceso de cristalización se regula por:

La velocidad de nucleación (V_n). Se define como la cantidad de cristales que se forman por unidad de tiempo.

La velocidad lineal de cristalización (V_c). Representa el aumento de la longitud de los cristales



por unidad de tiempo.



Cuando V_n y V_c coinciden en sus máximos, la cristalización es fácil, característica de metales puros y aleaciones; si no coinciden, obtenemos materiales vítreos.

Solidificación de metales puros

Cuando una masa de metal fundente (estado líquido) se enfría uniformemente, pasa al estado sólido formando una red cristalina a partir de un núcleo central sobre el que se van depositando otros núcleos planos perpendiculares, denominados *dendritas*.

Aleaciones

Aleación es todo producto que resulta de la unión de dos o más elementos químicos, uno de los cuales tiene carácter metálico. Las propiedades de la aleación como tenacidad y dureza se mejoran notablemente.

Para que el producto resultante de la unión de dos o más elementos químicos tenga carácter de aleación, se tiene que cumplir:

- Que los elementos componentes sean totalmente miscibles en estado líquido, de tal forma que al solidificarse resulte un producto homogéneo.
- Que el producto resultante tenga carácter metálico.

Dos o más elementos son solubles cuando forman parte de la misma red cristalina en estado sólido. **Disolvente** es el componente que entra en mayor proporción, y **soluto** el que lo hace en menor proporción.

Cuando los elementos solubles no posean la misma red cristalina, el disolvente es el que conserva la red, aunque se encuentre en menor proporción.

2. Soluciones sólidas

Una solución sólida es una fase sólida que contiene una mezcla de más de un elemento, los cuales se combinan para presentar una composición uniforme en todas partes.

Las aleaciones metálicas son soluciones sólidas entre dos o más elementos. Dependiendo de la disposición de los átomos del disolvente y soluto, nos podemos encontrar con dos tipos de soluciones:

- **Solución por sustitución:** los átomos del disolvente y soluto tienen estructura cristalina similar y ambos forman parte del edificio cristalino.
- **Solución por inserción:** se presenta cuando los átomos de soluto son muy pequeños comparados con los átomos de disolvente, y se colocan en el interior de la red cristalina del disolvente.

3. Regla de las fases de Gibbs

Cada una de las sustancias o elementos químicos que forman un sistema material se denomina **componente**. Ej: el acero, está formado por una aleación de dos componentes, Fe y Fe₃C.

A cada una de las partes homogéneas de un sistema que se diferencia físicamente del resto, la llamaremos **fase**. Ej: dentro del sistema agua, pueden existir 3 fases: sólida, líquida y gaseosa.

Las fases no tienen por qué estar formadas por elementos químicos puros, pueden estar formadas por aleaciones, compuestos químicos. Ej: sistema agua salada-hielo está formada por dos fases, una la disolución salina, formada por agua y NaCl y otra el hielo.

El número de variables que podemos modificar libremente (temperatura, presión, concentración, etc) reciben el nombre de **grados de libertad**.

Gibbs obtuvo una ecuación, denominada **regla de las fases de Gibbs**, que se puede expresar como:

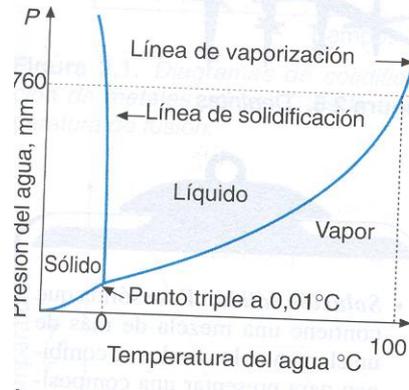
$$F + N = C + 2$$

Siendo: F = número de fases que pueden coexistir

N = Grados de libertad

C = Número de componentes de un sistema material.

Aplicando la regla de Gibbs al diagrama de fases presión-temperatura del agua pura:



Veremos que ocurre en el punto triple del diagrama:

- Coexisten tres fases en equilibrio: sólido, líquido y vapor.
- El número de componentes es uno, el agua.
- Calculamos el número de grados de libertad, aplicando la regla de las fases:

$$F + N = C + 2 \Rightarrow 3 + N = 1 + 2 \Rightarrow N = 0$$

Ninguna de las variables (P - T) se puede modificar. Diremos que el punto triple es un **punto invariante**.

Si nos fijamos ahora en la curva de solidificación sólido-líquido, vemos que en cualquier punto de esa curva coexisten dos estados o fases. Aplicando la regla de las fases:

$$F + N = C + 2 \Rightarrow 2 + N = 1 + 2 \Rightarrow N = 1$$

Una variable (T o P) puede cambiar manteniendo un sistema donde coexisten dos fases.

Por último, consideramos un punto cualquiera dentro de una fase única. Tendremos que el número de fases es 1, y aplicando la regla de las fases, tendremos:

$$F + N = C + 2 \Rightarrow 1 + N = 1 + 2 \Rightarrow N = 2$$

podremos modificar dos variables (P y T), y el sistema permanecerá en una única fase.

4. Diagrama de equilibrio de fases

Representación gráfica de las presiones, temperaturas y composiciones para las cuales las fases son estables en el equilibrio. En aleaciones se emplean los binarios temperatura-composición (%).

5. Diagramas isomórficos binarios

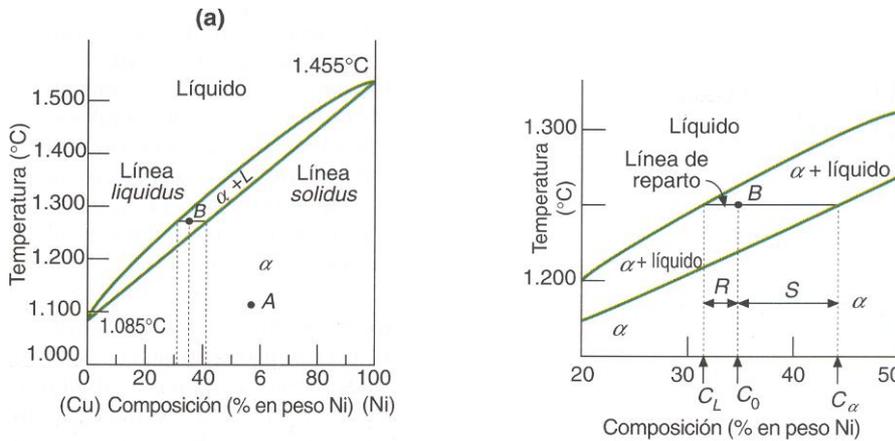
Estudiaremos el diagrama binario Cu-Ni, por ser el más fácil de interpretar y comprender.

En ordenadas se representa la temperatura, y en abscisas la concentración en peso. La composición varía desde el 0 % en peso de Ni (100% de Cu) en el extremo izquierdo, hasta el 100 % de Ni (0 % de Ni) en el derecho.

En el diagrama podemos observar tres campos delimitados por dos líneas: un campo sólido (α), un campo líquido (L) y un campo bifásico ($\alpha+L$).

Cada campo se caracteriza por las fases existentes en el tramo de temperaturas y concentraciones delimitado por las líneas limitadoras de fases.

El líquido L es una disolución homogénea compuesta por Cu y Ni. La fase α es una disolución sólida por sustitución, de átomos de Cu y de Ni.



A temperaturas inferiores a 1080 °C el Cu y el Ni son mutuamente solubles en estado sólido a cualquier composición, ya que Cu y Ni tienen la misma estructura cristalina, radios atómicos, electronegatividades casi idénticas, etc. Este sistema resultante se denomina **isomorfo**, porque sus componentes son totalmente solubles en estado sólido y líquido.

Las disoluciones sólidas se representan por letras griegas: α , β , γ La línea que separa los campos L y $\alpha + L$, se llama línea de líquidus (líquidus es la temperatura a la cual el líquido empieza a solidificarse en condiciones de equilibrio). La línea que separa los campos α y $\alpha + L$ se denomina línea de sólidos.

Las líneas de sólidos y líquidus interseccionan a derecha e izquierda con la ordenada temperatura: los puntos de intersección coinciden con los puntos de fusión de los componentes puros. 1085 °C para el Cu y 1455 °C para el Ni.

6. Interpretación general de diagramas de fase

- **Número de fases presentes:**

El punto A representa una aleación de composición 60 % Ni y 40 % Cu, a 1100°

$^{\circ}\text{C}$, se encuentra en la región monofásica α , por lo que únicamente está presente la fase α . El punto B representa una aleación de 35 % de Ni y 65 % de Cu a 1250°C , y se encuentra en la región bifásica $\alpha + \text{L}$, por tanto, estarán presentes la fase α en equilibrio con la fase líquida L.

- **Determinación de la composición de las fases:**

En un sistema monofásico, la composición de la fase coincide con la composición total de la aleación. Ej: punto A, 60 % Ni y 40 % Cu a 1100°C . En estas condiciones de composición y temperatura sólo existe una fase.

Para una aleación en condiciones de composición y temperatura localizada en una región bifásica, tendremos que trazar imaginariamente, líneas horizontales a una temperatura determinada, que denominaremos **rectas de reparto o isotermas**. Las concentraciones en equilibrio de las dos fases se calculan de la siguiente manera:

1. Se traza una recta a través de la región bifásica a la temperatura de la aleación .
2. Se anotan las intersecciones de la recta de reparto con los dos límites de fase de los extremos.
3. A partir de las intersecciones, se trazan perpendiculares hasta el eje de abscisas. Las intersecciones resultantes corresponden a las composiciones de las fases presentes.

Si nos fijamos en el punto B, trazamos la recta de reparto, la perpendicular desde la intersección de la recta de reparto con la línea de líquidus corta en el eje de abscisas, resultando una composición de 32 % de Ni y 68 % de Cu, siendo ésta la composición de la fase líquida C_L . La intersección de la recta de reparto con la línea de sólidos y la perpendicular, nos da la composición en la fase sólida C_{α} , que corresponde a 43 % Ni y 57 % Cu.

- **Determinación de la cantidad de fases:**

Tendremos que utilizar **la regla de la palanca**:

1. A la temperatura de la aleación se traza un segmento de recta de reparto a través de la región bifásica.
2. La composición total de la aleación está localizada en el segmento de recta de reparto.
3. La fracción de una fase se calcula midiendo la longitud del segmento de la recta de reparto, desde la composición de la aleación hasta el límite de la otra fase, y dividiéndola por la longitud total del segmento de isoterma.
La longitud del segmento de la recta de reparto se mide con la ayuda de una regla, o bien restando los valores de composición que figuran en el eje de abscisas.
4. La fracción de la otra fase se determina del mismo modo.
5. Si la abscisa de la composición está expresada en porcentaje en peso, las⁶

fracciones de fase calculadas utilizando este método son fracciones de masa. La masa de cada fase se calcula a partir del producto de cada fracción de fase por la masa total de la aleación. A veces, es conveniente calcular las fracciones de volumen de las fases, que se obtienen teniendo en cuenta las densidades de las fases.

En el punto B, la aleación Cu-Ni tiene una composición 35 % Ni y 65 % Cu a 1250°C, coexistiendo dos fases α y L. La dificultad radica en calcular la proporción de ambas.

La composición de la aleación viene dada por el punto Co, al que corresponden unas fracciones de masa que llamaremos w_L y w_α , que calcularemos aplicando la regla de la palanca:

$$W_L \cdot R = W_\alpha \cdot S$$

$$W_L + W_\alpha = 100 \Rightarrow W_\alpha = 100 - W_L$$

$$W_L \cdot R = (100 - W_L) \cdot S$$

$$W_L \cdot R = 100 \cdot S - W_L \cdot S \Rightarrow W_L \cdot R + W_L \cdot S = 100 \cdot S$$

$$W_L (R + S) = 100 S$$

$$W_L = \frac{S}{R + S} 100 = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L} \rightarrow W_\alpha = \frac{R}{R + S} 100 = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L}$$

$$W_L = \frac{43 - 35}{43 - 32} = 0,73 \rightarrow W_\alpha = \frac{35 - 32}{43 - 32} = 0,27$$

Si conocemos la temperatura y la composición y se ha alcanzado el equilibrio, la regla de las fases se emplea para determinar las cantidades relativas o fracciones de fases en los campos bifásicos de aleaciones binarias.

La composición de las fases se expresa en términos de concentración de los componentes. En una aleación monofásica, la composición de la fase coincide con la composición total de la aleación. En una aleación bifásica, debemos utilizar la recta de reparto, cuyos extremos determinan las composiciones de las respectivas fases.

7. Diagrama de equilibrio de aleaciones totalmente solubles en estado sólido y líquido.

Consideramos una aleación binaria de componentes A y B que son totalmente solubles en estado líquido y sólido.

En primer lugar, confeccionaremos el diagrama de equilibrio de enfriamiento, procediendo de la siguiente forma:

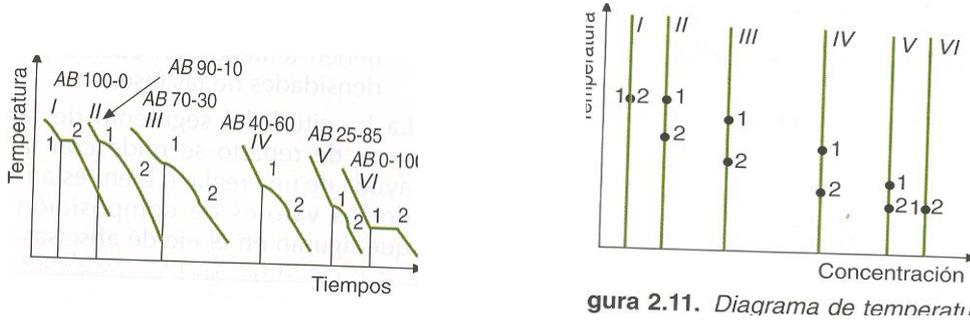
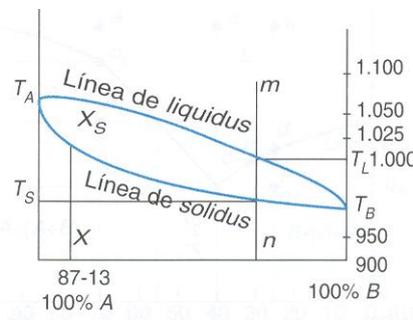


Figura 2.11. Diagrama de temperatura vs. concentración.

1. Tomamos un número de aleaciones con distintos porcentajes de A y B.
2. Se funden y se dejan enfriar lentamente, se toman los datos tiempo-temperatura, registrando en un gráfico los puntos críticos de cada una. Los puntos 1 de cada curva representan el comienzo de la formación de cristales, y los puntos 2 representan la formación del último cristal.
3. Trasladamos estos puntos críticos a una gráfica temperatura-concentración, colocándolos en la perpendicular correspondiente de isoconcentración (2.11)
4. Se unen con una línea todos los puntos 1, y de la misma forma todos los 2, obteniéndose el diagrama que representa el equilibrio de la aleación A-B



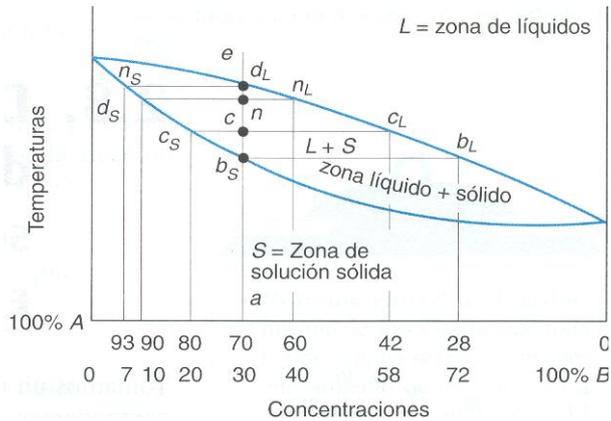
La línea que une todos los puntos 1, es la línea de liquidus, que es la que separa la fase líquida del resto del diagrama. Por encima de ella, todas las aleaciones estarán en estado líquido.

La línea que une todos los puntos 2, es la línea de sólidos. Por debajo de ella, todas las aleaciones se encuentran en estado sólido.

Podemos determinar la temperatura a la que comienza a fundirse la aleación, y aquella donde estará totalmente fundida, para una concentración determinada. Para ello, trazamos una línea vertical por el punto que representa la concentración que interesa, en este caso línea m-n, de tal forma que los puntos donde intersecciona con las líneas de liquidus y sólidos, muestran en ordenadas de temperaturas, los valores a determinar: T_S y T_L .

Las líneas de sólidos y liquidus dividen el diagrama en tres zonas, dentro de cada una⁸

de ellas, toda la aleación está formada por las mismas fases.



Cualquier punto de la zona L representa una fase líquida única, homogénea de concentración, la de la aleación correspondiente, y más o menos fluido, según esté más o menos alejado de la línea de líquidos.

Igual ocurre en la zona S, donde existe una sola fase sólida, de concentración igual a la de la aleación correspondiente.

En la zona comprendida entre las líneas de líquido y sólido hay dos fases, líquida y sólida, donde la concentración depende de la temperatura. Podemos analizar lo que ocurre para una concentración de 70 % A y 30 % B, en la gráfica anterior, para ello:

1. Trazamos una perpendicular a-e por la concentración A-B 70-30
2. Por debajo de b_S todo está en fase sólida, con concentración A-B 70 – 30 . Por encima de d_L todo se encuentra en fase líquida y con igual concentración A-B 70 – 30.
3. Entre b_S y d_L , a medida que aumenta la temperatura, va aumentando la fase líquida y disminuyendo la sólida. La concentración del componente de menor punto de fusión se va empobreciendo. Por el contrario, se va enriqueciendo la del componente de mayor punto de fusión.

Las concentraciones de cada fase para el punto c son las que determinan el trazado de la recta de reparto, al cortar las líneas de sólido y líquido, respectivamente: C_L representa la concentración del líquido, que es el 42 % de A y 58 % B. C_S representa la concentración de sólido, y es 80 % A y 20 % B.

La cantidad relativa de cada fase (W_L y W_S) se calcula aplicando la ley de la palanca, donde los segmentos CC_L y $C_S C$ se consideran brazos de las respectivas fases L y S:

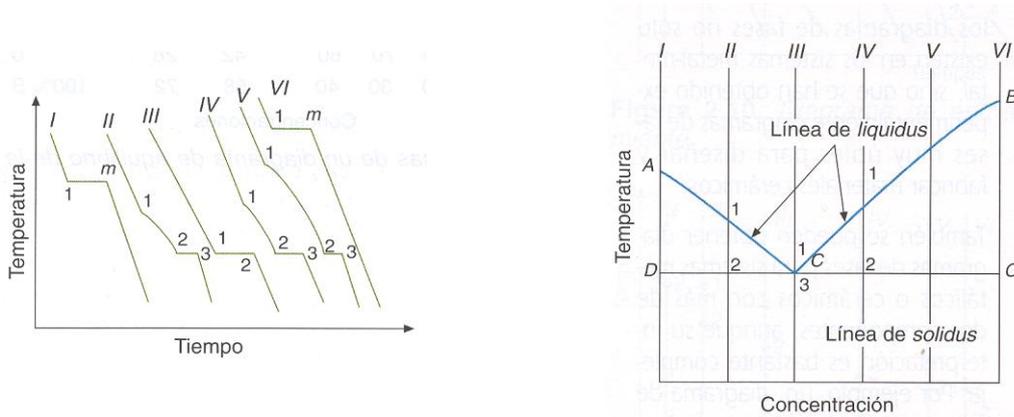
$$W_L = \frac{\overline{C_S C}}{\overline{C C_L}} \cdot 100 = \frac{80 - 70}{80 - 42} \cdot 100 = 26,32\%$$

$$W_S = \frac{\overline{C C_L}}{\overline{C_S C}} \cdot 100 = \frac{70 - 42}{80 - 42} \cdot 100 = 73,68\%$$

8. Diagrama de equilibrio de aleaciones totalmente solubles en estado líquido e⁹

insolubles en estado sólido.

Realizamos los mismos pasos que en el apartado anterior, obteniendo las siguientes gráficas:



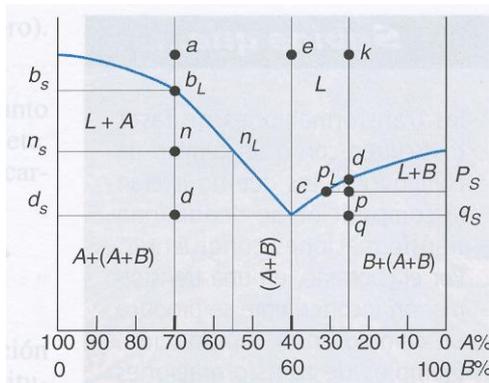
Se observa que la temperatura a la que acaban de solidificar es la misma. La línea que une los puntos donde empieza la formación de cristales es la línea líquidus. Por encima de ella, todas las aleaciones se encuentran en estado líquido. La línea que une todos los puntos donde terminan de formarse los cristales es la línea sólidus, por debajo de ella las aleaciones están en estado sólido.

Mediante estos diagramas podemos conocer cuál es la aleación de punto de fusión más bajo, a la cual llamaremos **eutéctica**. (Figura de la derecha, aleación III).

Las líneas de sólidus y líquidus dividen el diagrama en 4 zonas, dentro de las cuales cada aleación estará formada por las mismas fases.

Cualquier punto de la zona L representa un sola fase, líquida homogénea de concentración.

En la zona L + A existen dos fases bien definidas: una de líquido y otra de cristales de aleación A. Veamos que pasa con una aleación de menor contenido de B que la aleación eutéctica, por ejemplo, la que corresponde a la línea a – d.



- a) En el punto a, todo el líquido es de concentración A-B 70-30, que es la de la aleación.
- b) En el punto b_L comienzan a formarse los primeros núcleos cristalinos de A. La concentración de la fase líquida es de 70-30, y la correspondiente a los¹⁰

cristalinos, del punto b_s , es A-B 100-0.

- c) En el punto n se tienen cristales de concentración $n_s = \text{A-B } 100\text{-}0$ y líquido de concentración $n_L = \text{A-B } 55\text{-}45$. Las cantidades relativas de cada fase se obtienen aplicando la regla de la palanca, resultando:

$$W_L = \frac{\overline{n_s n}}{n_s n_L} = \frac{C_{nS} - C_n}{C_{nS} - C_{nL}} = \frac{100 - 70}{100 - 55} 100 = 66,7\%$$

$$W_S = \frac{\overline{n n_L}}{n_s n_L} = \frac{C_n - C_{nL}}{C_{nS} - C_{nL}} = \frac{70 - 55}{100 - 55} 100 = 33,3\%$$

- d) En el punto d se tienen cristales de concentración $d_s = \text{A-B } 100\text{-}0$, y el resto será líquido, cuya concentración es la del punto c; es decir, el de la aleación eutéctica $d_L = \text{A-B } 40\text{-}60$.

$$W_L = \frac{\overline{d_s d}}{d_s c} = \frac{C_{dS} - C_d}{C_{dS} - C_c} = \frac{100 - 70}{100 - 40} 100 = 50\%$$

$$W_S = \frac{\overline{d c}}{d_s c} = \frac{C_d - C_c}{C_{dS} - C_c} = \frac{70 - 40}{100 - 40} 100 = 50\%$$

- e) A partir del punto d hacia abajo, las aleaciones están formadas por los cristales de A, formados entre b_L y d (cristales primarios de A), y de cristales mixtos de B + A (secundarios de A).
- f) En una aleación eutéctica resulta:
1. En un punto e dentro del campo L, la aleación se encuentra en estado líquido y los componentes totalmente disueltos; el porcentaje es el de la aleación A-B 40-60 hasta c.
 2. Al llegar al punto c comienzan a cristalizar, cristales de A y B, íntimamente mezclados, formando cristales mixtos de composición totalmente eutéctica.
 3. Por debajo de c y hasta g no hay cambio ninguno.

Las aleaciones eutécticas tienen la gran ventaja de fundir a la más baja temperatura posible de estas aleaciones; por tanto son idóneas para fabricar piezas fundidas, por llenar mejor los moldes y ser más homogéneas.

- g) Vamos a estudiar una aleación con mayor contenido de B que las eutécticas:

1. En el punto k se tiene líquido homogéneo de concentración igual a la de la aleación.
2. En d comienza la formación de fase sólida de cristales de componente B, en contacto con la fase líquida.

3. En el punto p coexisten dos fases, la líquida, de aleación A-B con concentración $p_L = A-B 32,5-67,5$ y la sólida, formada por cristales puros de B.

$$W_L = \frac{\overline{pp_S}}{p_L p_S} = \frac{C_P - C_{pS}}{C_{pL} - C_{pS}} = \frac{25}{32,5} 100 = 77\%$$

$$W_S = 100 - 77 = 23 \%$$

4. Al llegar a q, la fase líquida tiene una concentración $c = A-B 40-60$, la de la eutéctica; mientras que la sólida continua siendo de cristales de elemento puro B. Las cantidades de una y otra son:

$$W_L = \frac{\overline{qq_S}}{c q_S} = \frac{C_q - C_{qS}}{C_c - C_{qS}} = \frac{25}{40} 100 = 62,5\%$$

$$W_S = 100 - 62,5 = 37,5 \%$$

5. Al llegar a este punto, en que la concentración de la fase líquida es la eutéctica, toda ella se transforma en fase sólida formada por cristales mixtos del elemento A y B, de concentración la eutéctica.