

## CURVAS DE ENFRIAMIENTO CONTINUO DE UN DIAGRAMA EUTÉCTICO. Ejercicio resuelto.

### INTRODUCCIÓN

El diagrama de fases al equilibrio del sistema Pb-Sn, ver figura 1, presenta una transformación eutéctica,  $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ . **Las coordenadas invariantes de esta transformación eutéctica son:  $T_E = 183^\circ\text{C}$  y  $W_E = 61,9\%\text{p.Sn}$ .**

Las fases  $\alpha$  y  $\beta$  del diagrama Pb-Sn son soluciones sólidas terminales basadas en Pb y en Sn, respectivamente. Terminales quiere decir que están en los extremos de composición del respectivo diagrama. Específicamente, ambas soluciones son de sustitución, con estructuras correspondientes a la del Pb puro (CCC) y a la del Sn puro (tetragonal), respectivamente. Ya el hecho de que las estructuras cristalinas del Pb y del Sn sean diferentes indican que la solubilidad entre estos elementos, al estado sólido, debe ser limitada.

En un diagrama eutéctico, una aleación de composición  $W_0$  experimentará la transformación eutéctica, total o parcialmente, sólo si la línea vertical de isocomposición  $W_0$  cruza el segmento dibujado de la isoterma de la transformación eutéctica respectiva,  $T = T_E$ . Para el diagrama Pb-Sn, dicho segmento se extiende entre 19,2 %p.Sn y 97,5%p.Sn, ver figura 1.

Las aleaciones con composiciones entre 19,2%p.Sn y 61,9%p.Sn (la del eutéctico) se llaman aleaciones hipoeutécticas. Similarmente, aquellas con composiciones entre 61,9%p.Sn y 97,5%p.Sn se llaman hipereutécticas.

Téngase presente la definición de fase: es una región de materia homogénea cuyas propiedades varían en forma continua con las variables intensivas del sistema (presión, temperatura y composición).

Los diagramas de enfriamiento continuo se obtienen de experiencias donde el material, inicialmente caliente y contenido, por ejemplo, en un crisol cerámico, se expone a un medio de menor temperatura, la que podría ser la ambiente. De manera que la acción del medio sobre el material es extraer calor continuamente. Se busca obtener información de la respuesta del material a esta acción; para esto, durante el enfriamiento se mide la temperatura del material en función del tiempo. La respuesta se relaciona con los cambios de fase y no sólo con el hecho de que una fase cualquiera se debe normalmente

enfriar. Por lo tanto, los diagramas de enfriamiento continuo son una herramienta para estudiar los cambios de fase. De la anterior definición de fase se desprende que, al variar alguna variable intensiva, como lo es la temperatura, si se detecta una discontinuidad en las propiedades del material, es porque se ha producido un cambio de fases.

Particularmente, cada fase tiene, en términos de sus propiedades térmicas, sus propios coeficientes de transferencias de calor (capacidad térmica y conductividad térmica); por ello, al haber cambios de fase, habrá cambios en la curva Temperatura versus Tiempo. También hay que considerar los calores de las transformaciones de fase. Algunas de estas últimas son isotérmicas (solidificación del agua pura, del Cu puro, Ni puro, etc.) y otras no (solidificación de aleaciones Cu-Ni, etc.).

### PROBLEMA

Deduzca y represente esquemáticamente las curvas de enfriamiento continuo de varias aleaciones Pb-Sn identificadas más adelante, las que son enfriadas a velocidades moderadas (esto es, bajo condiciones de equilibrio) desde el estado líquido,  $400^\circ\text{C}$ , hasta la temperatura ambiente. El diagrama Pb-Sn de fases al equilibrio se indica en la figura 1. Las composiciones de las aleaciones a analizar son las siguientes:

- a) Pb-0%p. Sn (plomo puro);
- b) Pb-100%p.Sn (estaño puro).
- c) Pb-61,9%p.Sn (composición eutéctica)
- d) Pb-10%p.Sn
- e) Pb-40%p.Sn; (composición hipoeutéctica)
- f) Pb-50%p.Sn; (composición hipoeutéctica)
- g) Pb-85%p.Sn. (composición hipereutéctica)

En la respuesta que sigue se harán algunos cálculos complementarios de la fracción en peso de fases presentes en algunos puntos importantes del diagrama; ello para mejor explicar la forma de las curvas de enfriamiento continuo. Estos cálculos no son necesarios al responder una pregunta de control, a menos que se soliciten el enunciado.

### RESPUESTA

La respuesta del material frente a la extracción de calor, se explica a continuación, aleación por aleación. Las curvas de enfriamiento continuo pertinentes se presentan en la figura 2. (Es útil revisar antes el caso más elemental del sistema Cu-Ni, ya tratado en clase).

**a)  $W_0 = \text{Pb-0\%p.Sn}$  (plomo puro)**

En este caso, al enfriar, pasamos por dos campos monofásicos: L y  $\alpha$ . Conviene tener presente la temperatura límite entre los campos; ella corresponde a la temperatura de solidificación del Pb,  $T_S^{\text{Pb}} = 207^\circ\text{C}$ .

Al sacar calor, el Pb líquido se enfría. A  $T_S^{\text{Pb}}$ , se producirá un cambio de fase isotérmico, cuando saquemos el calor de la transformación Líquido  $\rightarrow$  Sólido del elemento puro. Nótese que a  $T_S^{\text{Pb}} + \varepsilon$  se tiene  $X_L = 1$  y  $X_\alpha = 0$ , en tanto que a  $T_S^{\text{Pb}} - \varepsilon$  se tiene  $X_L = 0$  y  $X_\alpha = 1$ .

**b)  $W_0 = \text{Pb-100\%p.Sn}$  (estaño puro)**

El análisis es similar al anterior caso a) de plomo puro. Se produce una transformación isotérmica de solidificación a  $T_S^{\text{Sn}} = 118^\circ\text{C}$ .

**c)  $W_0 = \text{Pb-61,9\%p.Sn}$  (comp. eutéctica)**

Esta es una composición particular. Según el diagrama y la definición de transformación eutéctica, una aleación Pb-Sn de composición eutéctica  $W_0 = W_E = 61,9\% \text{p.Sn}$  se transformará a la temperatura  $T_E = 183^\circ\text{C}$ .

-Inicialmente, sacar calor significa enfriar el Líquido L, hasta llegar a  $T_E + \varepsilon$ , con aún todo L.

-Justo a  $T_E$  se desarrolla gradualmente la transformación eutectoide, sacando el calor de solidificación:  $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ . Nótese que a  $T_E + \varepsilon$  todo es líquido y a  $T_E - \varepsilon$  todo es ya totalmente sólido bifásico. Ese notable cambio significa retirar el correspondiente calor de transformación por mol de aleación, justo a la temperatura  $T_E$ , en el transcurso del tiempo.

De manera que esta solidificación es isotérmica, igual que la de un elemento o compuesto molecular puro con un solo tipo de enlaces involucrado en la transformación (agua pura, parafina pura, Cu puro, etc.).

(Aquí estamos obviando, por simplicidad, el concepto de enfriamiento constitucional).

A  $T_E$  no es posible calcular, sólo del diagrama de equilibrio, las fracciones de las fases presentes (L,  $\alpha$  y  $\beta$ ), al estar tales valores indeterminados. Estos últimos dependen de cuán avanzada esté en el tiempo la transformación eutéctica, la que sólo avanzará en el tiempo mientras se saque calor.

- A  $T_E - \varepsilon$  ya se está en el rango  $\alpha + \beta$ . Ahora sacar calor significa enfriar y también variar las cantidades relativas de  $\alpha$  y de  $\beta$ . Tal variación se hace según la forma del diagrama y la regla de la palanca.

Insistencia: Nótese que para que ocurra la transformación eutectoide, bajo condiciones de equilibrio, la composición del líquido que se transforma debe ser igual a la composición eutectoide,  $W_L = W_E$ . Además, tal transformación ocurrirá a  $T = T_E$ .

**d)  $W_0 = \text{Pb-10\%p.Sn}$**

En este caso, al enfriar, pasamos por tres campos; L,  $L + \alpha$  y  $\alpha$ ; Conviene tener presente las temperaturas límites  $L/L + \alpha$  y  $L + \alpha/\alpha$  (llamadas temperaturas de liquidus y solidus, respectivamente), las que se leen del diagrama, para la composición de la aleación.

-Inicialmente, al sacar calor, el Pb líquido se enfría. Aquí sacar calor significa sólo enfriar.

-Al entrar al rango  $L + \alpha$ , retirar una cantidad de calor  $\Delta Q$  permite que baje la temperatura en un  $\Delta T$  y que aparezca una fracción adicional  $\Delta X$  de la fase sólida  $\alpha$ . La aparición de esa cantidad  $\Delta X$  de fase  $\alpha$ , y consecuente desaparición de  $\Delta X$  de fase L, se debe a que se sacó el calor necesario para esa transformación de fase  $L \rightarrow \alpha$ ; esto en forma adicional al calor que es necesario retirar para simplemente enfriar la o las fases presentes. Nótese que la solidificación gradual es no isotérmica: se produce en un rango de temperatura al pasar verticalmente por el rango  $L + \alpha$ , según la composición Pb-10%p.Sn. En ese rango, mientras más baja sea la temperatura más habrá avanzado la solidificación.

-Después se ingresa a un campo monofásico  $\alpha$ , donde sacar calor sólo significa enfriar  $\alpha$ .

-Finalmente se ingresa desde el campo  $\alpha$  al campo  $\alpha + \beta$ . Dentro de este campo  $\alpha + \beta$ , ocurre algo similar a lo ya visto en el campo  $L + \alpha$ , aunque ahora es una transformación al estado sólido. Al sacar calor, gradualmente el material se enfría y aparece más fase  $\beta$  a expensas de la fase  $\alpha$ .

Es importante notar que para esta aleación no se da la transformación eutéctica definida en la Introducción.

**e y f)  $W_0 = \text{Pb-40\%p.Sn}$  y  $W_0 = \text{Pb-50\%p.Sn}$ , dos aleaciones hipoeutéticas.**

En este caso, al enfriar, pasamos por tres campos; L,  $L + \alpha$  y  $\alpha + \beta$ . Además cruzamos hacia abajo la isoterma dibujada de la transformación eutectoide,  $T = T_E$ ; esto significa que tal transformación se producirá. Conviene tener presente las temperaturas límites entre los campos, las que se leen del diagrama, para la composición de la aleación.

Conceptualmente, el análisis de las aleaciones de  $W_0$  y  $W_0'$  es similar, por ser ambas hipoeutécticas. Así, se analizará primero sólo el caso de la aleación de composición  $W_0$ , y finalmente se precisarán las diferencias cuantitativas entre las aleaciones  $W_0$  y  $W_0'$ .

-Inicialmente, sacar calor sólo se traduce en que la fase L se enfría. Dentro de este campo monofásico,  $W_L = W_0$ .

-Al entrar al campo  $L+\alpha$ , sacar calor permite enfriar el sistema y aumentar la cantidad de fase  $\alpha$ , a expensas de la fase L. Esto es similar a lo que ocurre en el mismo campo para la aleación  $W_0 = \text{Pb}-10\%\text{p.Sn}$  ya analizada.

Se debe recordar que cuando se está en un campo bifásico, como el  $L+\alpha$ , la composición de las fases a una temperatura T, se lee del diagrama, buscando la intersección de la isoterma con los límites laterales del campo. De esta manera se tiene que, al ir sacando calor y, en secuencia, al ir bajando la temperatura de la aleación, la composición de la fase líquida irá cambiando, desde el valor  $W_L = W_0$ , hasta el valor final dentro del campo  $W_L = W_E$ . Nótese que  $W_L$  se ha movido, dentro de tales límites, sobre la curva límite entre los campos  $L+\alpha$  y L.

Así, ver figura 1, a  $T = T_E + \epsilon$  habrá fase  $\alpha$ , con  $W_\alpha = 19,2\%\text{p.Sn}$ , y fase L, con  $W_L = W_E = 61,9\%\text{p.Sn}$ . En el caso de nuestra aleación  $W_0 = 40\%\text{p.Sn}$ , a esa temperatura se tendrá, por estar en el campo  $L+\alpha$ :  $X_\alpha = (61,9-40)/(61,9-19,2) = 0,512$  y  $X_L = (1-X_\alpha) = 0,488$ , ambas fracciones expresadas en peso. A la fase  $\alpha$  que aparece en el rango  $L+\alpha$  la denominaremos, por definición, fase primaria o proeutéctica.

- Justo a  $T = T_E = 183^\circ\text{C}$ , en la medida en que se saque calor, ocurrirá la transformación eutéctica en forma isotérmica. Según ésta, ver definición, un líquido de composición  $W_L = W_E = 61,9\%\text{p.Sn}$ , como es aquel que ya teníamos a  $T_E + \epsilon$ , se transformará en dos fases sólidas,  $\alpha+\beta$ .

Se notará que, al recién llegar en el tiempo a  $T = T_E$ , se tienen dos fases presentes:  $\alpha$  primario con  $W_\alpha = 19,2\%\text{p.Sn}$  y  $X_\alpha = 0,512$  en peso, y líquido eutéctico, con  $W_L = 61,9\%\text{p.Sn}$  y  $X_L = 0,488$  en peso. Al sacar calor a  $T = T_E$ , la fase  $\alpha$  primaria NO se transformará, (no tendría por qué hacerlo, dado que no es líquido eutéctico).

A la temperatura  $T = T_E$ , aparecerá, sobre el respectivo diagrama de enfriamiento continuo, curva T versus t, una línea horizontal isotérmica, asociada a la transformación de solidificación líquido eutéctico, según  $L \rightarrow \alpha+\beta$ .

-A  $T_E - \epsilon$  ya se está en el campo bifásico. Al aplicar en este campo la regla de la palanca, la fracción de fase  $\alpha$  obtenida corresponderá al total de la fase  $\alpha$  presente. Esto es, corresponderá a la suma de la fracción de la fase  $\alpha$  primaria que se generó en el rango de temperaturas perteneciente al campo  $\alpha+\beta$  y de la fracción de aquella fase  $\alpha$  que se produjo de la transformación eutéctica isotérmica a  $T = T_E$ .

A  $T_E - \epsilon$  se verifica,  $X_\alpha = (97,5-40)/(97,5-19,2) = 0,487$  en peso y  $X_\beta = (1-X_\alpha) = 0,513$  en peso.

Similarmente al caso de la aleación  $W_0 = \text{Pb}-10\%\text{p.Sn}$  en el campo  $\alpha+\beta$ , aquí se tendrá, al extraer calor, que la aleación se enfriará, y que la composición y fracción de las fases variará de acuerdo a la forma del diagrama, (referirse a las líneas límites laterales del campo bifásico).

Las diferencias aquí relevantes entre el comportamiento de las aleaciones hipoeutécticas  $W_0 = \text{Pb}-40\%\text{p.Sn}$  y  $W_0' = \text{Pb}-50\%\text{p.Sn}$  fundamentalmente son:

-la composición del líquido en el campo L

-la fracción de las fases presentes en los lugares del diagrama (campos bifásicos e isoterma eutéctica) donde haya más de una fase presente.

#### g) **Pb-85%p.Sn, aleación hipereutéctica**

En este caso, al enfriar, pasamos por tres campos: L,  $L+\beta$  y  $\alpha+\beta$ . Además, se cruza el segmento dibujado de la isoterma de la transformación eutéctica; esto significa que tal transformación se producirá. Conviene tener presente las temperaturas límites entre los campos citados, las que se leen del diagrama, para la composición de la aleación.

El análisis de una aleación hipereutéctica es muy similar a aquel de una aleación hipoeutéctica (caso ya visto de las aleaciones e) y f)). La diferencia fundamental reside en que en el presente caso hipereutéctico se forma una fase primaria o proeutectética que es  $\beta$ , durante el proceso de extraer calor en el campo  $L+\beta$ .

#### COMENTARIO FINAL

Ejemplos de transformaciones isotérmicas son las transformaciones de vaporización / condensación y solidificación / fusión de elementos puros (Fe, Ni, Cu, etc.) y de moléculas puras (agua, parafina, etc.), con enlaces entre sí de un solo tipo. También los cambios de fase al estado sólido del Fe puro ( $\alpha \leftrightarrow \gamma \leftrightarrow \delta$ ) constituyen un ejemplo adicional. Recién vimos que otro tipo de transformación isotérmica es la transformación eutéctica, esta vez no de elementos o moléculas puros.

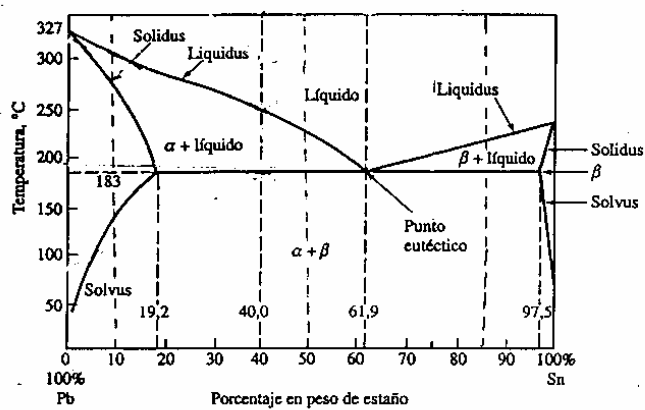


Figura 1. Diagrama de fases al equilibrio del sistema binario Pb-Sn, el cual presenta un transformación eutéctica.

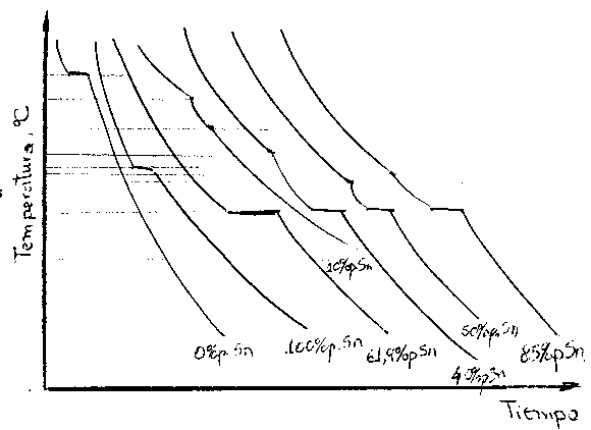


Figura 2. Curvas de enfriamiento continuo, o curvas Temperatura versus Tiempo, resultantes de extraer calor a diversas aleaciones Pb-Sn, bajo condiciones de equilibrio.