

## 5. DIAGRAMAS DE FASES

- modelos que muestran las fases que deben existir en condiciones de equilibrio termodinámico.

### Conceptos fundamentales

- **Estados de la materia**  $\left\{ \begin{array}{l} \text{sólido} \\ \text{líquido} \\ \text{gas.} \end{array} \right.$
- **Sistema de aleación:** Combinación de dos o más elementos (componentes del sistema → binarios, ternarios, etc.) que forman soluciones sólidas dentro de unos límites específicos (variables: temperatura, presión y composición).
- **Fase:** Porción del sistema de aleación, físicamente diferenciada y homogénea.
- **Regla de las fases:**

Relación entre: N° de fases (P), N° de variables de un sistema de aleación en equilibrio (F) y N° de componentes (C).

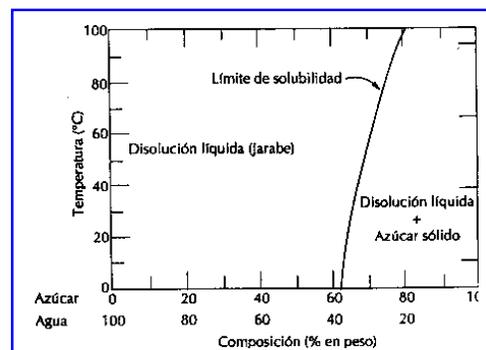
$$P + F = C + 2$$

Si la presión = Cte.  $\Rightarrow$  las variables serán sólo temperatura y composición

$$P + F = C + 1$$

- **Límite de solubilidad:** Concentración máxima de soluto que se disuelve en la matriz para formar una solución sólida.

Ejemplo 1: Sistema Agua-azúcar



### Energía Libre de un sistema de aleación

- Se usa para analizar la influencia de la composición sobre la formación de una fase.
- Un sistema se encuentra en equilibrio cuando la energía libre de ese sistema es mínimo.
- Todo cambio en la estructura atómica está relacionado con un cambio en la energía libre.

### Resumen sobre Principios Termodinámicos:

**Energía interna E:** suma de energía cinética y energía potencial

**Entalpía  $H = E + PV$ :** cambio en la energía térmica a presión constante

- 1ª Ley: Ley de conservación de energía: no puede ser creada ni destruida

$$dE = \delta Q - \delta W = \delta Q - PdV$$

(sistema gaseoso cerrado: el cambio de energía interna es igual a la cantidad de calor agregado menos el trabajo producido)

- 2ª Ley: Entropía S: relaciona el calor absorbido y el trabajo realizado por el sistema

$$dS = \delta Q/T = (dE + PdV)/T$$

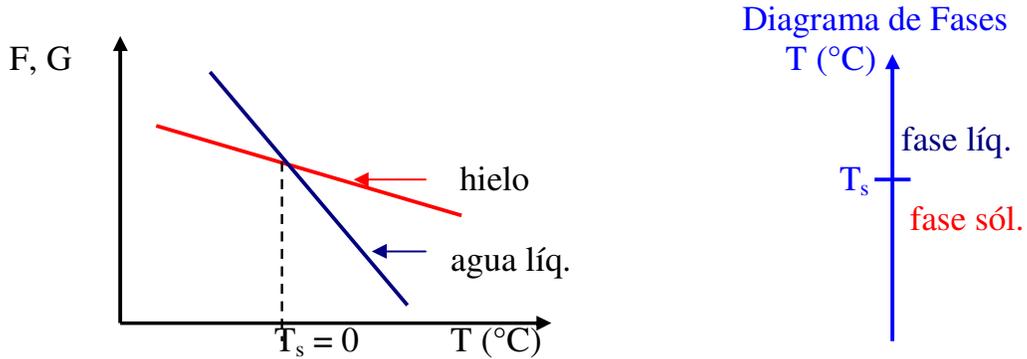
(todo proceso natural tiende a ocurrir solamente con un incremento en la entropía)

- 3ª Ley: Energía Libre de Gibbs (F, G)

$$\mathbf{F, G = E + PV - TS = H - TS}$$

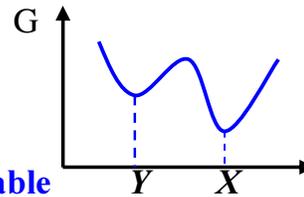
(F, G de un sistema sometido a un proceso es expresado en términos de P y T, independientes)

Ejemplo 2: Sistema Agua pura.



Ejemplo 3: Átomos con dos formas de ordenamiento X e Y

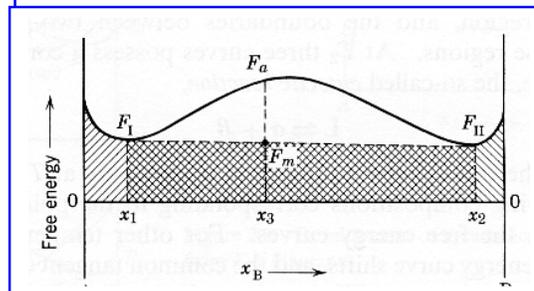
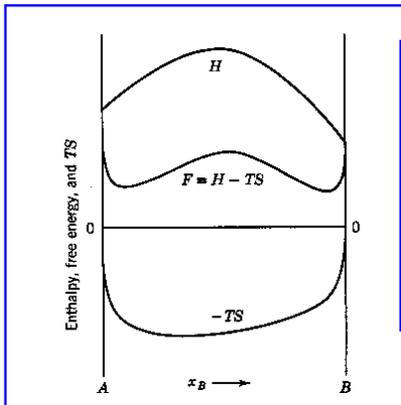
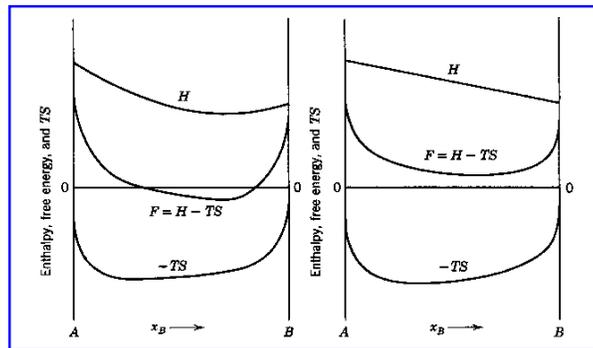
- En ambos  $dG = 0$
- Ordenamiento X en **equilibrio estable**
- Ordenamiento Y en **equilibrio metaestable**



### Influencia de la composición en la energía libre de una solución sólida

- a cierta temperatura puede obtenerse a partir de la variación de la entalpía menos el producto TS ( $G = H - TS$ ).

Desviación negativa e ideal



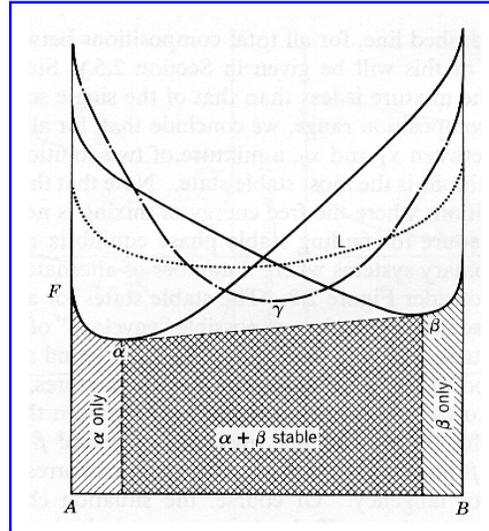
Desviación positiva

Diagrama F, G v.s. composición x, a T dado.

Fases del sistema: líq.,  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$

Fases estables:  $\alpha$ ,  $\beta$  y ( $\alpha + \beta$ )

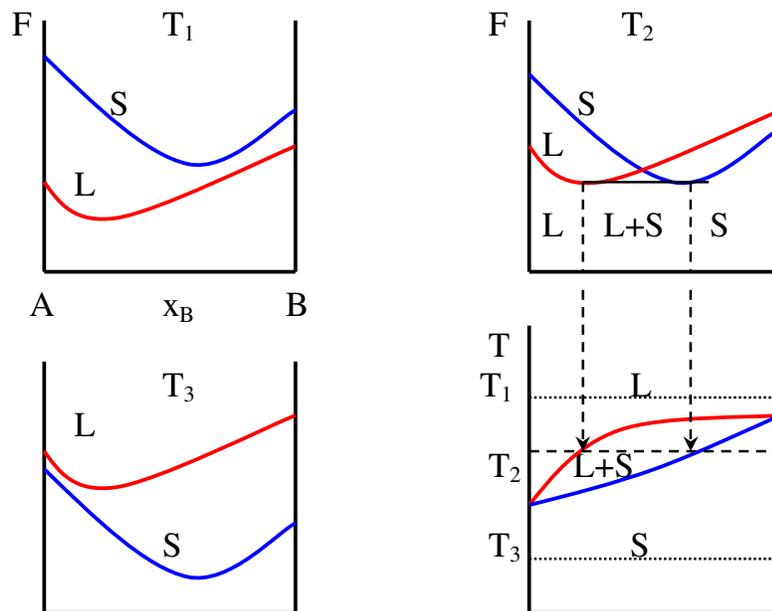
Fases inestables: líq. y  $\gamma$



## Diagramas de equilibrio binarios

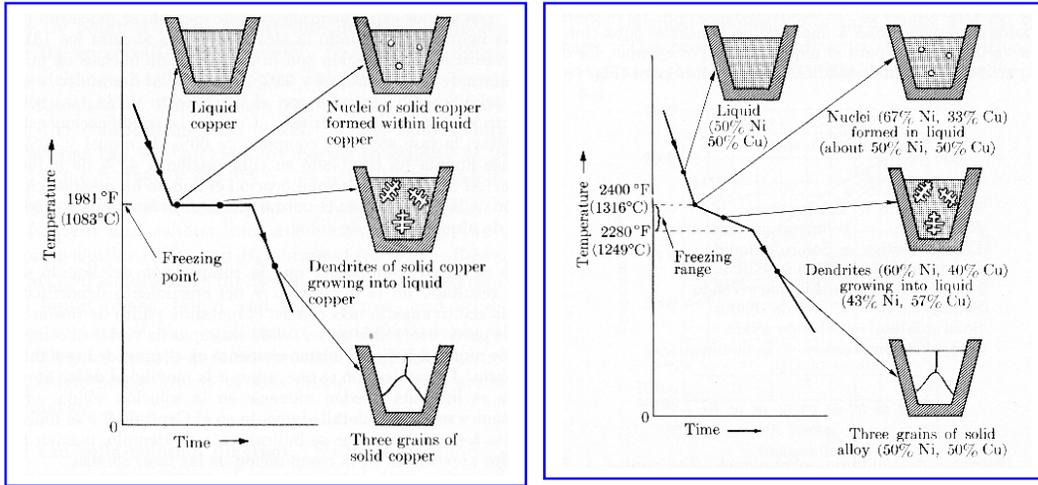
### a) Sistemas isomórficos (solubilidad total)

- Al estado sólido, en todo el rango de composición, existe una sola fase (no existe límite de solubilidad al estado sólido).



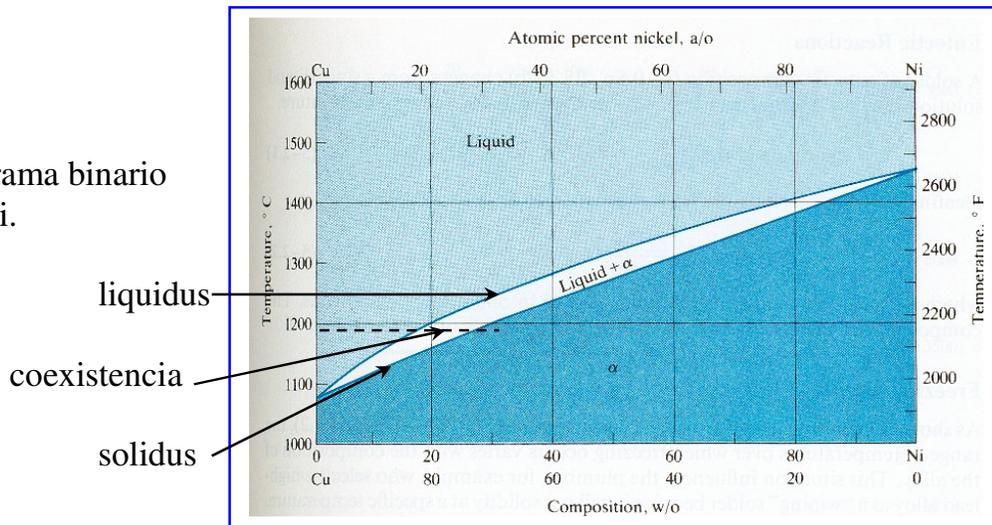
Obtención de curvas T vs. x, a partir de F vs. x, a P = cte.

Ejemplo: Sistema Cu-Ni



Curva T vs. t para solidificación de Cu puro y Cu-50 % Ni

Diagrama binario Cu-Ni.



- al estado sólido existe una sola fase (todos los átomos del soluto están solubles en la matriz como átomos sustitucionales)
- cambio de fase del estado líquido al sólido del Cu puro sucede a temperatura constante
- para la aleación el cambio de fase ocurre en un delta de temperatura
- curva de líquidus
- curva de solidus
- curva de coexistencia (isoterma)

## Interpretación de los diagramas de fases

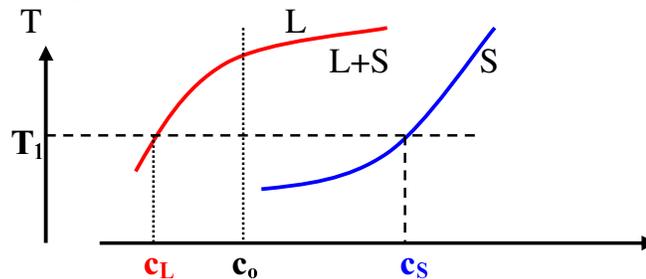
➤ Para una cierta temperatura de equilibrio ( $T$ ) y composición ( $c_o$ ), se puede obtener:

i) **Fases presentes:** Ver en diagrama el punto  $T, c_o$ .

ii) **Composiciones química de las fases:**

(1) Monofásica: composición de la fase es igual al de la aleación.

(2) Dos o más fases: composición química de cada fase queda determinada por el corte de la isoterma con las curvas de solución

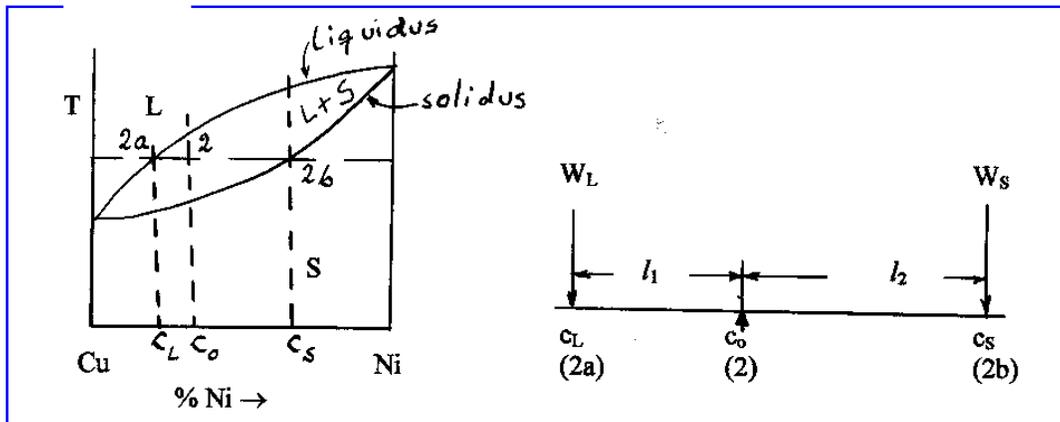


iii) **Cantidad de cada fase** (cantidad relativa, como fracción o porcentaje):

(1) Monofásica, cantidad es igual al 100 % de la aleación.

(2) Dos o más fases: cantidad de cada fase se puede obtener a través de la **regla de la palanca**.

## Regla de la palanca



➤ Línea de coexistencia:  $2b - 2a$

- $c_o$  : composición de la aleación  $\Rightarrow W_o$  : cantidad de aleación
- $c_L$  : composición de la fase líquida  $\Rightarrow W_L$  : cantidad de fase líquida
- $c_S$  : composición de la fase sólida  $\Rightarrow W_S$  : cantidad de fase sólida

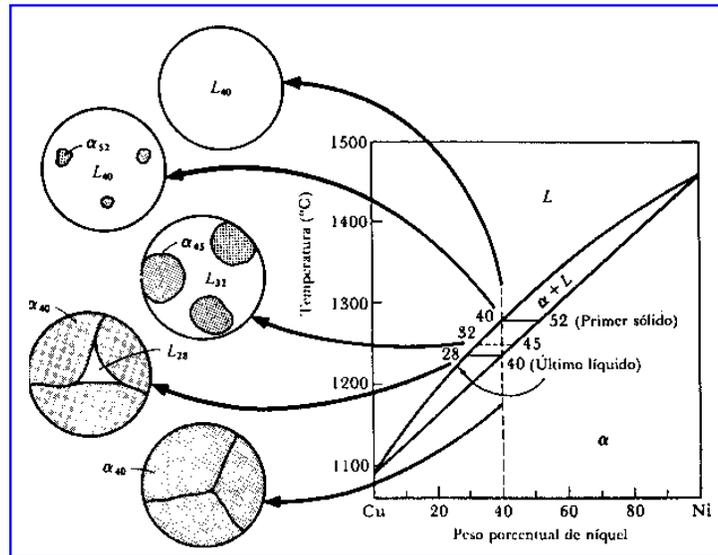
En el equilibrio:  $W_L \times l_1 = W_S \times l_2$        $l_1 = c_o - c_L$     y     $l_2 = c_S - c_o$

$$W_o = W_L + W_S$$

$$W_S = \frac{c_o - c_L}{c_S - c_L} \times W_o = \frac{2 - 2a}{2b - 2a} \times W_o$$

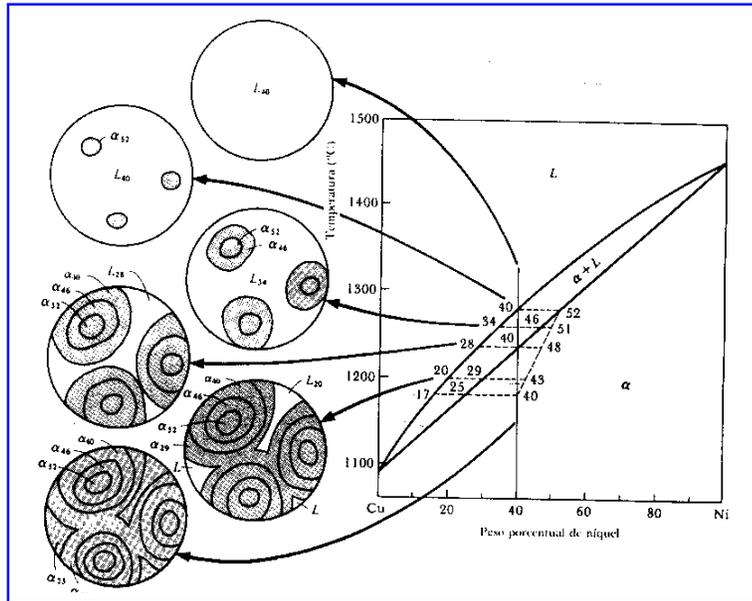
$$W_L = \frac{c_S - c_o}{c_S - c_L} \times W_o = \frac{2b - 2}{2b - 2a} \times W_o$$

Solidificación en equilibrio



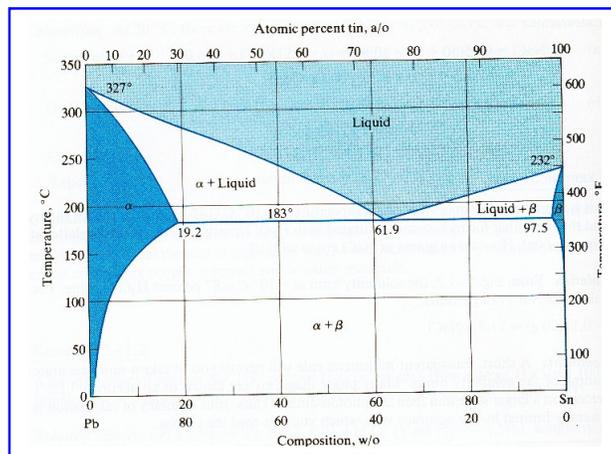
- Evolución de la microestructura durante la solidificación en equilibrio de una aleación de Cu-40 % Ni.
- Los átomos de Ni y Cu deben difundir durante el enfriamiento para poder satisfacer el diagrama de equilibrio.

Solidificación fuera de equilibrio



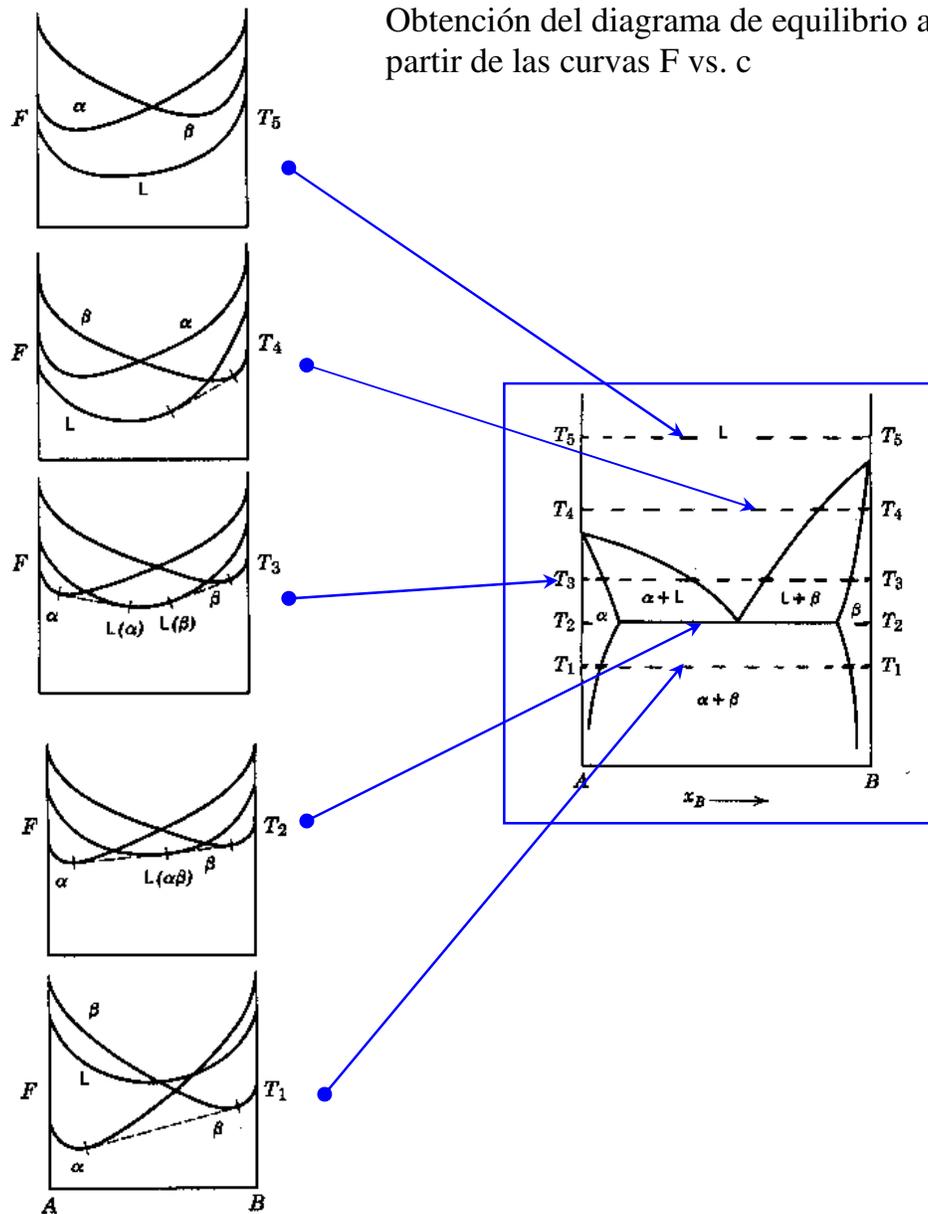
- Evolución de la microestructura durante la solidificación fuera de equilibrio de una aleación de Cu-40 % Ni.
- El tiempo insuficiente para la difusión en el sólido produce una estructura segregada, estableciéndose gradientes de concentración en los granos cristalinos.

b) Sistemas eutécticos



- tres regiones monofásicas (dos sólidas y una líquida)
- en un amplio rango de composición una parte de la solidificación ocurre a una temperatura fija (temperatura o isoterma eutéctica)
- a una de las composiciones (composición eutéctica) la solidificación completa ocurre a la temperatura eutéctica.

Obtención del diagrama de equilibrio a partir de las curvas F vs. c



- La solubilidad de cada una de las fases sólidas está limitado por el límite de solubilidad (línea de solvus).
- Cuando se excede el límite de solubilidad aparece una nueva fase, y en este rango encontramos la coexistencia de  $\alpha + \beta$ .
- La solidificación de la mezcla eutéctica ocurre, a la temperatura eutéctica constante, por la nucleación mixta de ambas fases sólidas ( $\alpha$  y  $\beta$ ) y su posterior crecimiento.

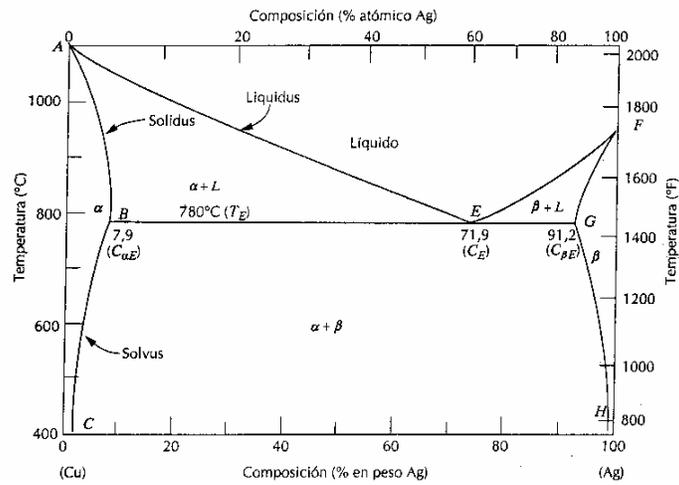
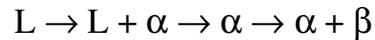
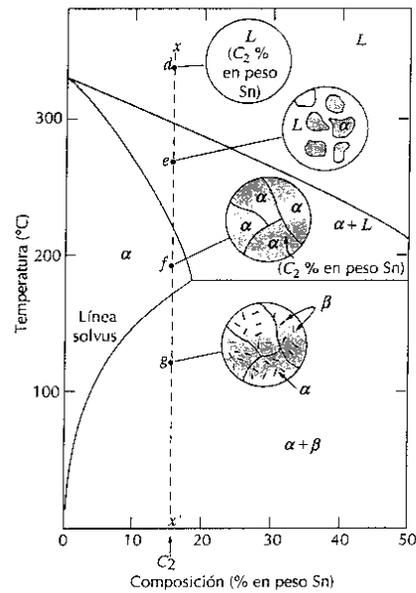
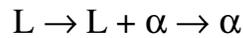
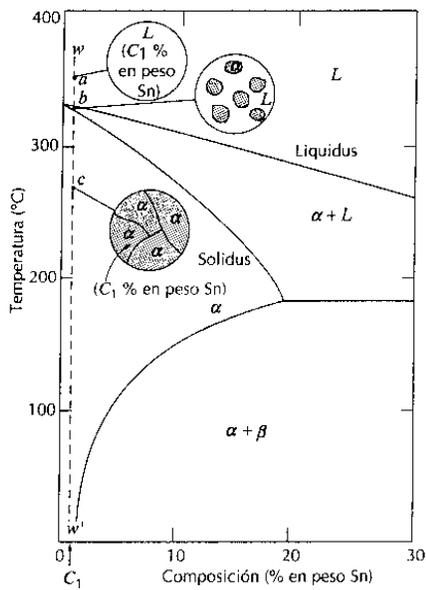
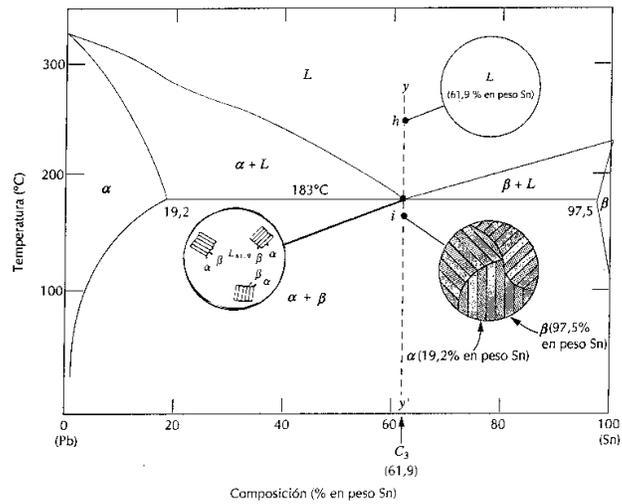


Diagrama de equilibrio eutéctico para el sistema Cu-Ag. Temperatura eutéctica: 780 °C; composición eutéctica: 71,9 % Ag.

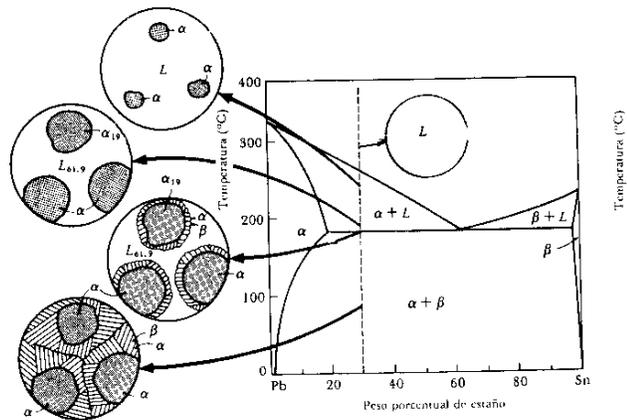




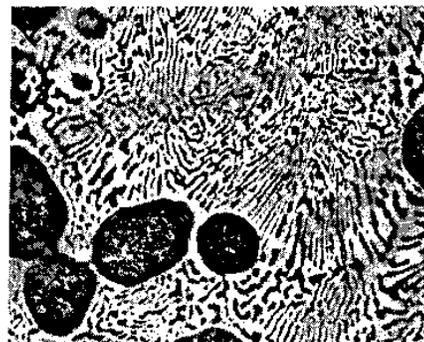
Composición eutéctica del diagrama de equilibrio Pb-Sn.  
 $L \rightarrow L + \alpha + \beta \rightarrow$  Mezcla eutéctica ( $\alpha + \beta$ )

a) aleación hipoeutectoide

$L \rightarrow L + \alpha \rightarrow L + \alpha + \beta$   
 $\rightarrow \alpha +$  Mezcla eutéctica



b) estructura hipoeutectoide



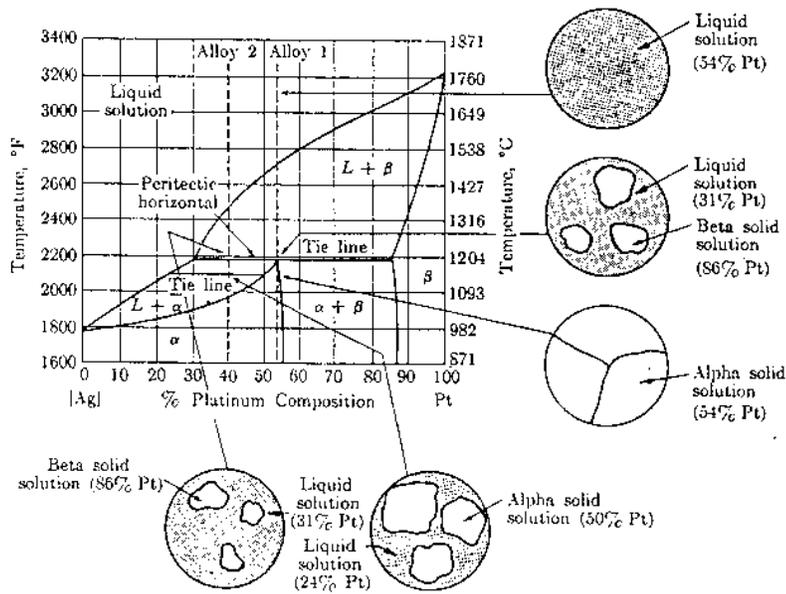


Diagrama de equilibrio **peritético** Ag-Pt.

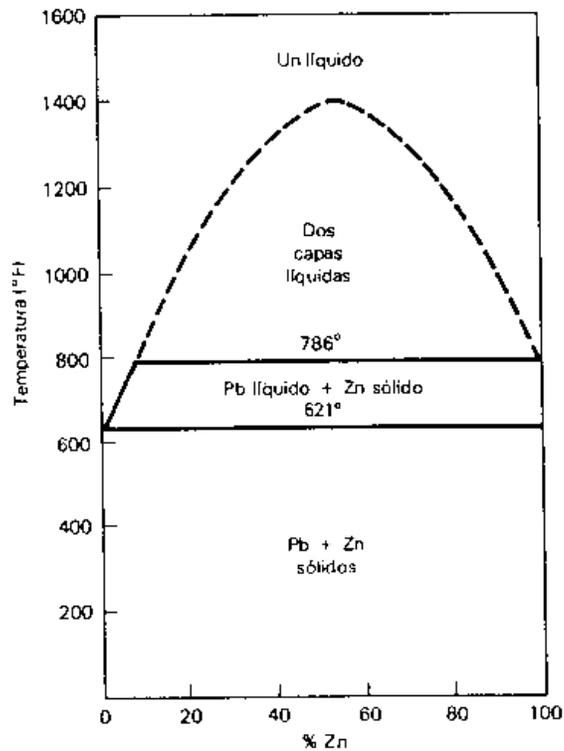
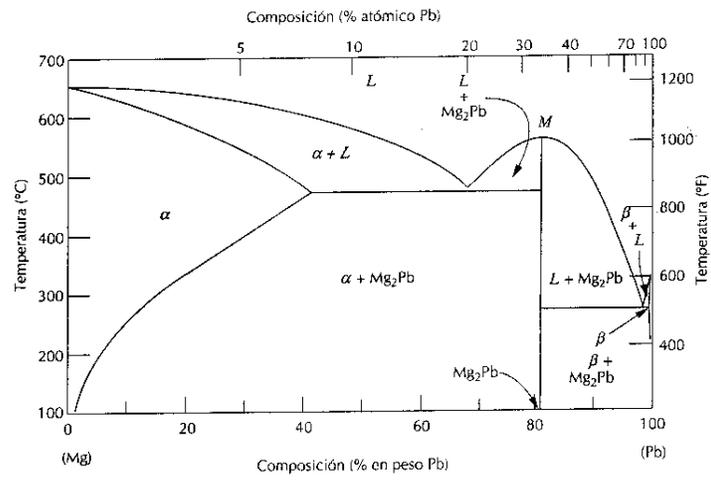
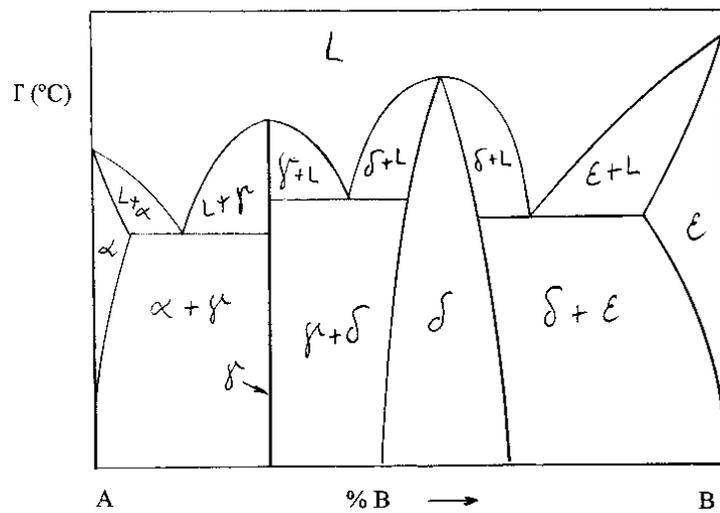


Diagrama de equilibrio **monotético** Pb-Zn



a) Compuesto intermetálico estequiométrico Mg-Pb.



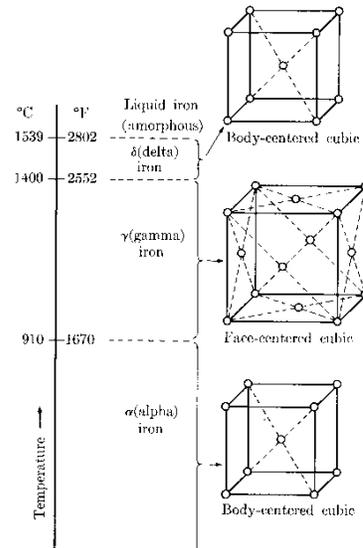
b) Compuesto intermetálico no-estequiométrico.

## Reacciones sólido – sólido

### ➤ Polimorfismo o alotropía

Algunos elementos cambian su estructura cristalina con la temperatura (Fe, Co, Sn, Mn, Cr, Ti, etc.)

El más importante es el caso del Fe



### ➤ Reacciones eutéctoides y peritectoides

Con geometría similar al eutéctico y peritético.

Eutécticas: Líq.  $\rightarrow$   $\alpha$  +  $\beta$

Eutéctoides:  $\gamma$   $\rightarrow$   $\alpha$  +  $\beta$

Peritético: Líq. +  $\delta$   $\rightarrow$   $\gamma$

Peritectoide:  $\alpha$  +  $\delta$   $\rightarrow$   $\gamma$

Aleaciones ferrosas: son combinaciones de Fe + C + impurezas (Si, Mn, P, S, As, etc.). La matriz es el Fe.

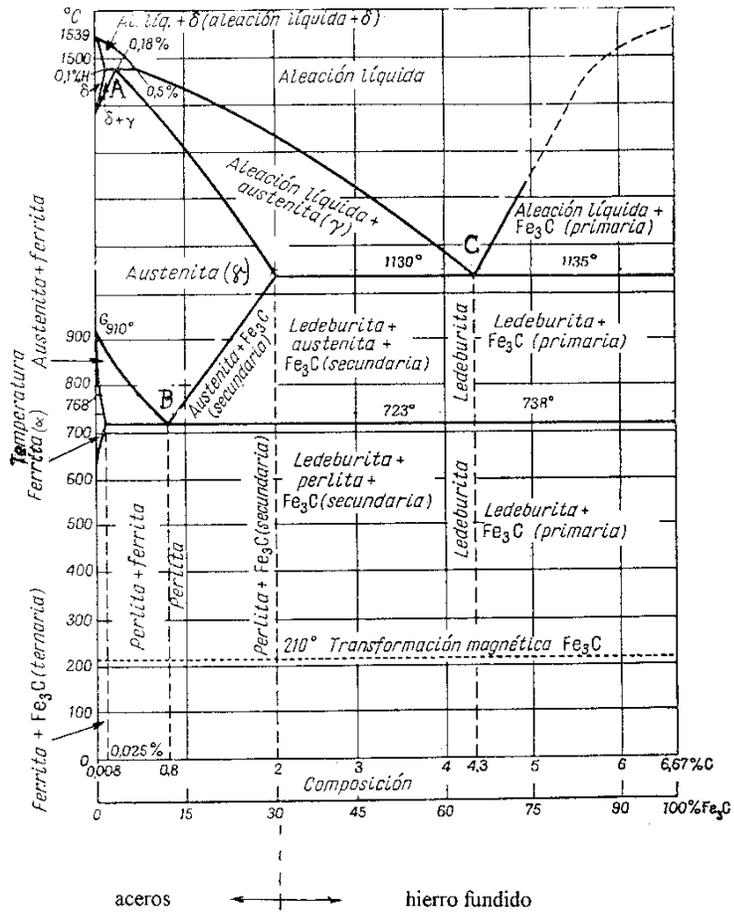
Aceros : % C  $\leq$  2 % ( $\leq$  1.4 % C)

**Hierro fundido: % C > 2 % (2.5 a 4.5 % C)**

Diagrama de equilibrio hierro - carbono

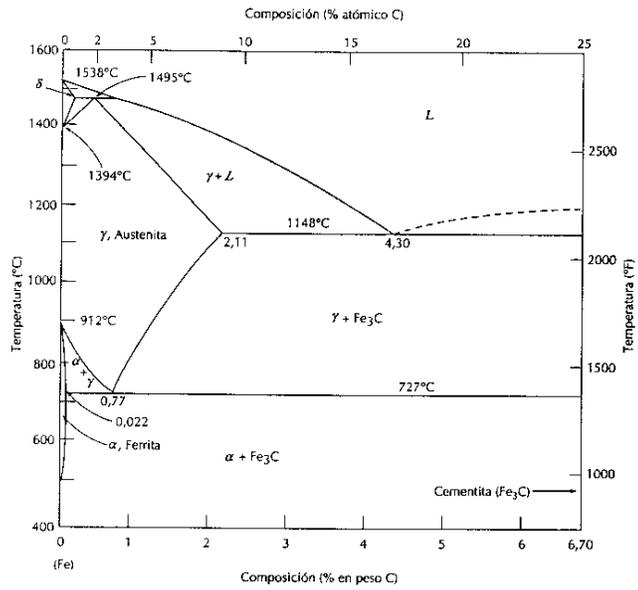
- Peritético: 0,18 % C y 1492 °C
- Eutéctica : 4,3 % C y 1130 °C
- Eutectoide: 0,8 % C y 723 °C
- Compuesto intermetálico: Fe<sub>3</sub>C, 6,67 % C.

Diagrama Fe-C

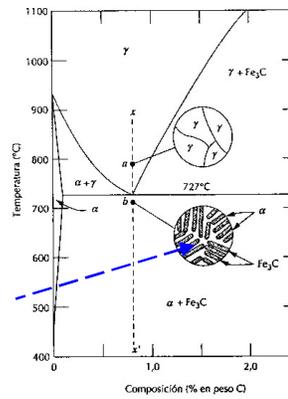


- Fase α ⇒ ferrita
- Fase γ ⇒ austenita
- Fe<sub>3</sub>C (carburo de Fe) ⇒ cementita
- Estructura eutéctica ⇒ ledeburita
- Estructura eutectoide ⇒ perlita

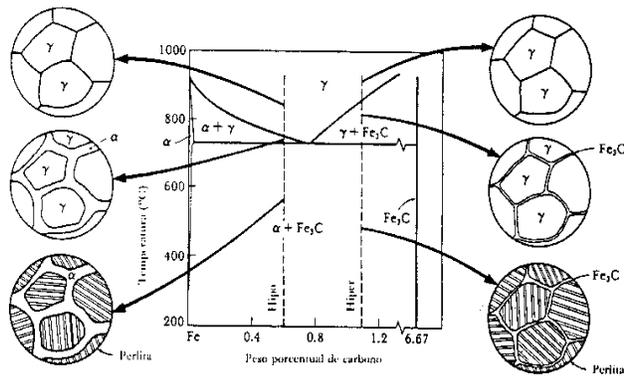
Diagrama Fe-C



Formación de la Perlita

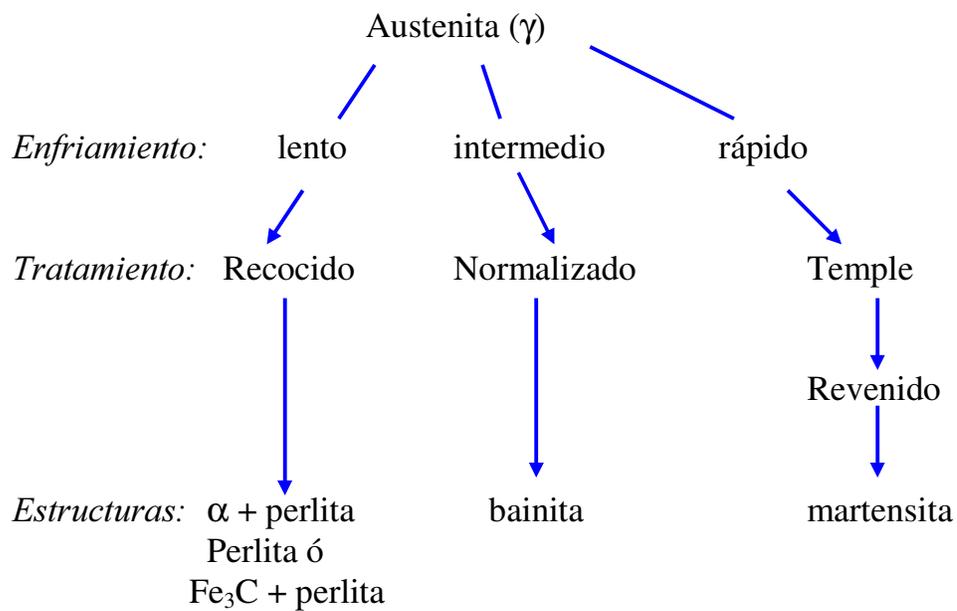


Ferrita libre y cementita libre



Tratamientos Térmicos de los Aceros

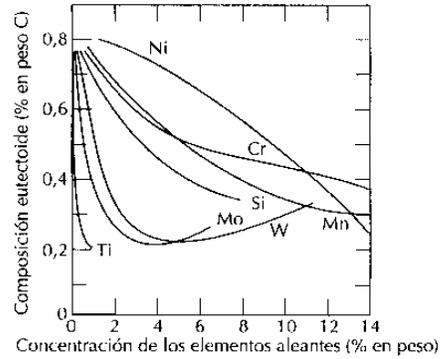
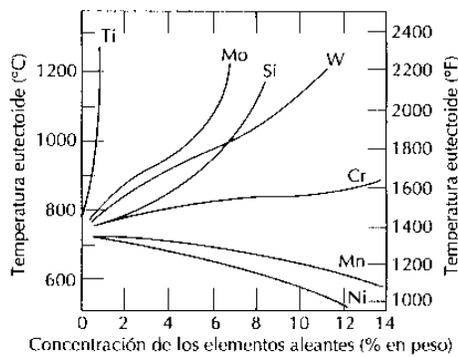
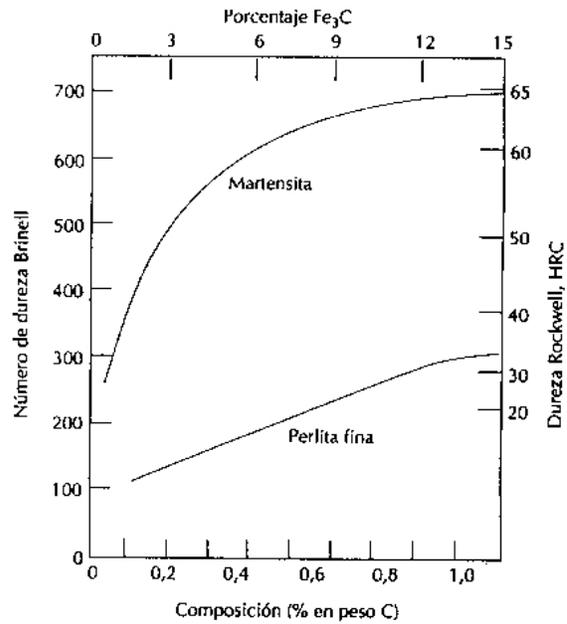
- Recocido (enfriamiento lento,  $dT/dt$  bajo)  $\Rightarrow$   $\alpha$  + perlita, perlita ó  $Fe_3C$ + perlita
- Temple (enfriamiento rápido,  $dT/dt$  alto)  $\Rightarrow$  martensita
- Normalizado (enfriamiento intermedio,  $dT/dt$  medio)  $\Rightarrow$  bainita



Martensita



Dureza de los aceros en función del % C



Influencia de la concentración de diferentes elementos (solutos) sobre la temperatura y composición del eutectoide, respectivamente.

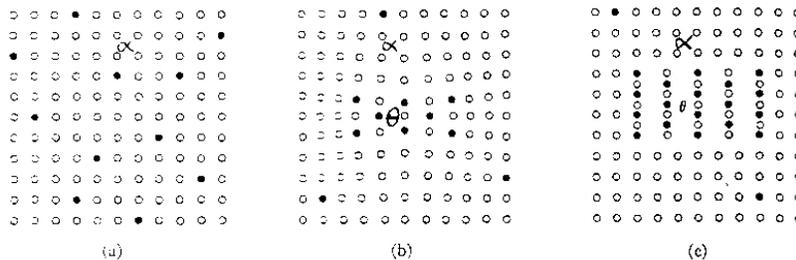
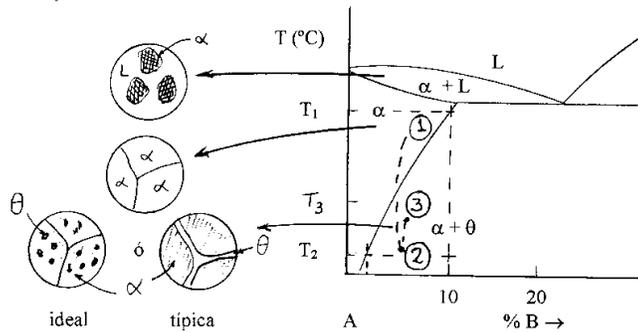
PRECIPITACION

Diagrama A-B  
donde hay precipitación  
por:

➤ Cambio del límite de solubilidad por variación de temperatura

➤ T1 → Lím. Solub. ≈ 10 %

➤ T2 → Lím. Solub. ≈ 1 %

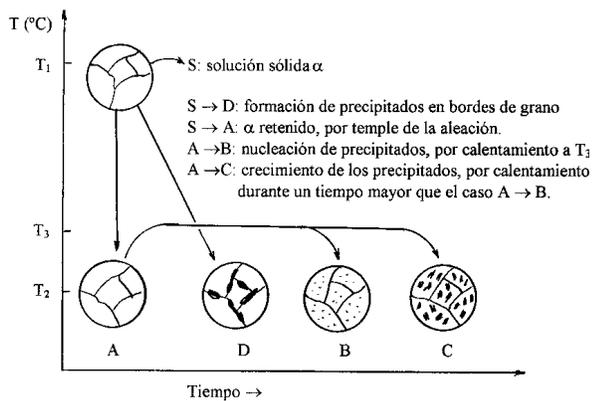


Mecanismo de precipitación. (●) átomos de soluto,  
(○) átomos de matriz.

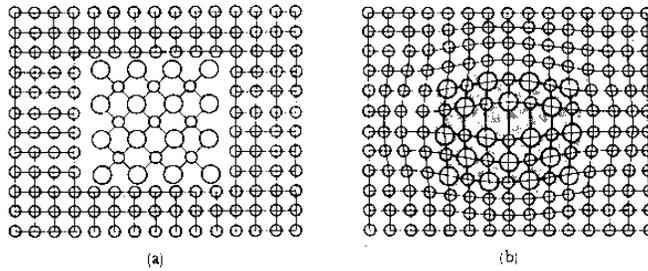
- a) solución sólida  $\alpha$
- b) nucleación del precipitado  $\theta$  dentro de la matriz
- c) crecimiento del precipitado

Tratamiento de envejecimiento:

- Templar desde  $T_1$  a  $T_2$
- Calentamiento de  $T_2$  a  $T_3$
- Enfriamiento de  $T_3$  a  $T_{amb.}$

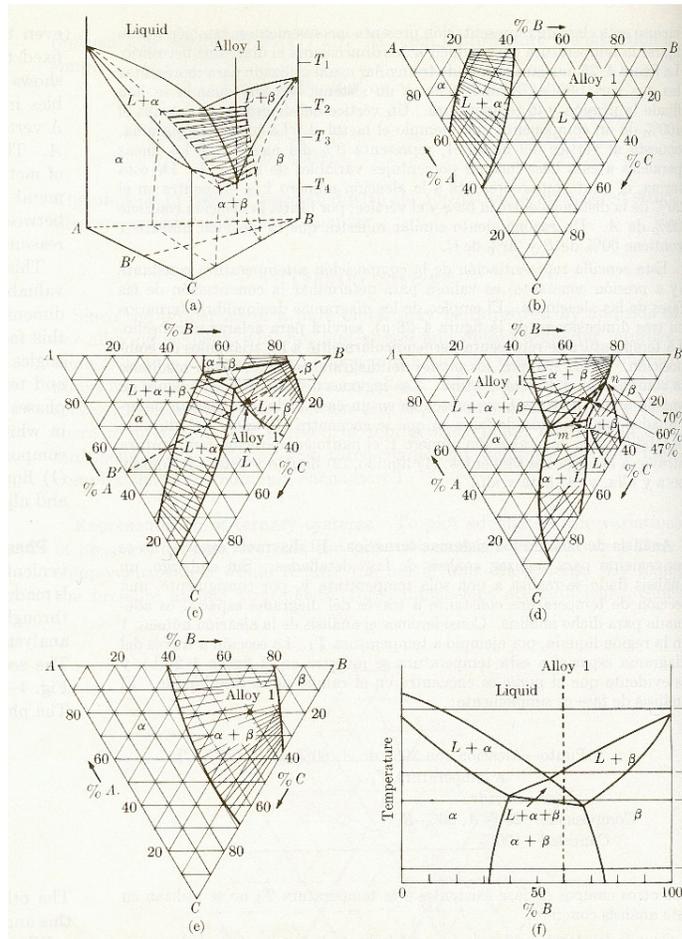


Precipitados coherentes e incoherentes



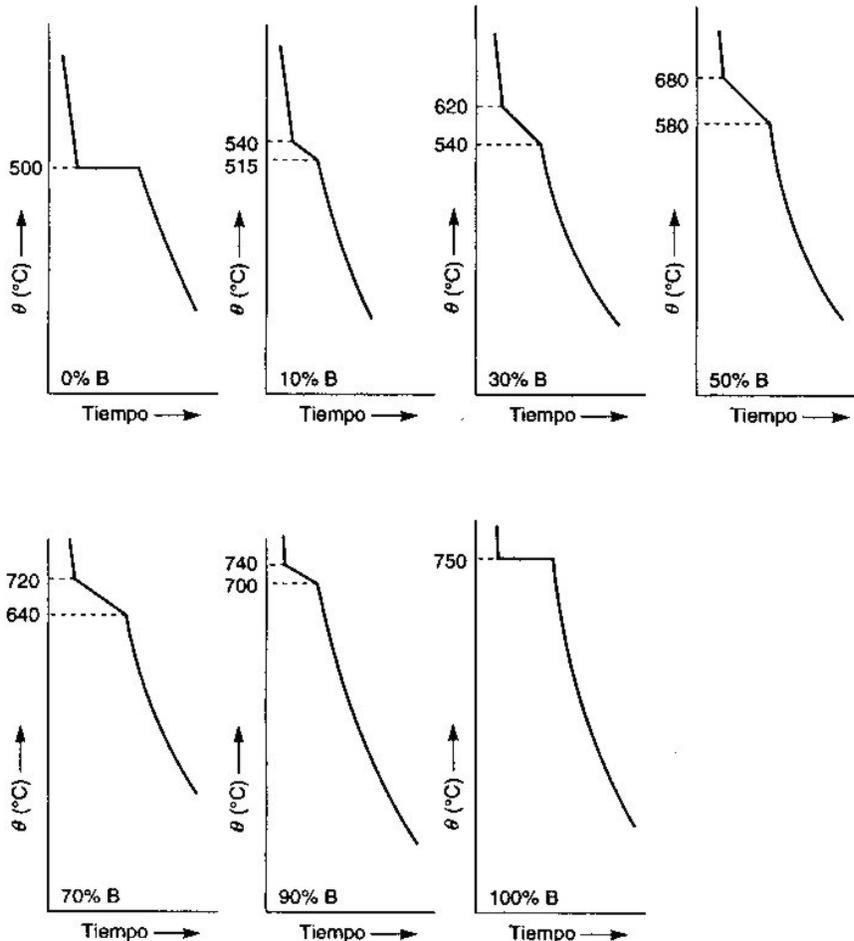
- a) Precipitado incoherente (superficial interfacial entre precipitado y matriz)
- b) Precipitado coherente (coinciden ejes cristalográficos entre precipitado y matriz).

DIAGRAMAS TERNARIOS



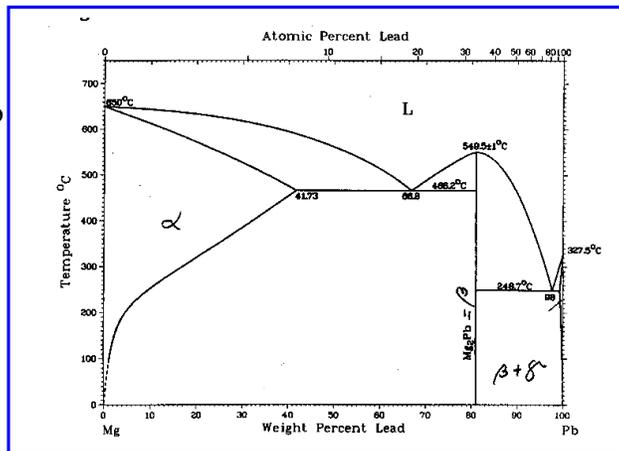
### Problemas y Preguntas

1. Dibuje un diagrama de equilibrio binario eutéctico simple; dibuje la curva energía libre –composición para la temperatura eutéctica; determine el límite de solubilidad de las fases sólidas existentes a temperatura ambiente; describa el enfriamiento lento de la aleación eutéctica desde la fase líquida hasta la temperatura ambiente.
2. Dos metales X e Y poseen puntos de fusión de 600 °C y 850 °C respectivamente. Trace 4 diagramas binarios probables, uno para cada una de las siguientes suposiciones:
  - a) Ambos metales son totalmente solubles al estado sólido (solubilidad total).
  - b) Ambos metales son parcialmente solubles al estado sólido (con límite de solubilidad), y ocurre una reacción eutéctica.
  - c) Los metales forman un compuesto intermetálico del tipo  $XY_2$ .
  - d) Los metales son insolubles entre sí al estado líquido.
3. A partir de las curvas de enfriamiento (temperatura – tiempo) obtenidas para dos metales puros A y B (0 y 100 % B) y varias de sus aleaciones (10, 30, 50, 70 y 90 % wt. B), enfriados desde la fase líquida hasta temperatura ambiente, construya e identifique las regiones del diagrama de equilibrio binario de la aleación.



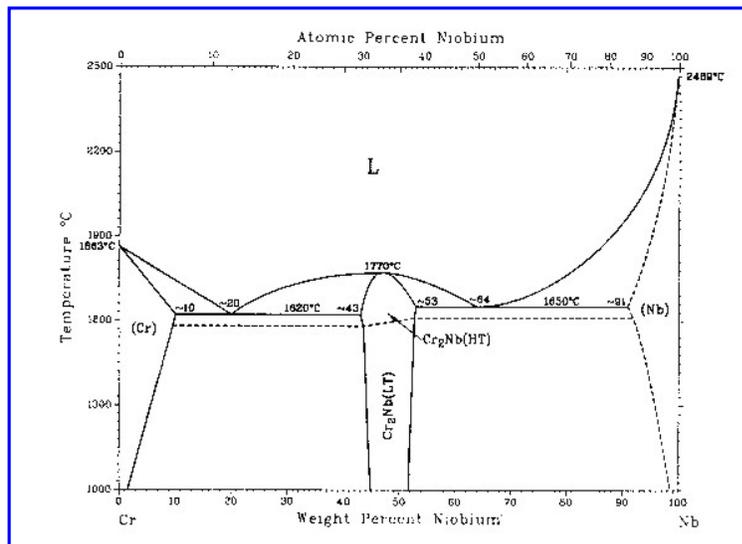
- Dos metales **A** y **B**, muestran solubilidad parcial entre sí. El metal **A**, con punto de fusión de 1000 °C, puede disolver al estado sólido 30 % de **B** a 500 °C y 20 % de **B** a 0°C. El metal **B**, cuyo punto de fusión es de 800 °C, puede disolver al estado sólido 20 % de **A** a 500°C y 10 % de **A** a 0°C. Por otra parte, a 500 °C hay una reacción eutéctica para una composición de **A**-60 % **B**. Con los datos anteriores y suponiendo que todas las líneas son rectas, dibuje el diagrama de equilibrio **A-B**, y la curva de energía libre vs. composición a la temperatura eutéctica.
- Del diagrama de equilibrio Mg-Pb: Calcule las temperaturas de fusión del Mg y del Pb, calcule el límite de solubilidad aprox. de Pb en Mg y Mg en Pb a 250 °C, explique las diferencias entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , y dibuje la curva  $\Delta G$  vs. composición a 250 °C. Existe alguna posibilidad, en alguna composición de que se produzca precipitación? (fundamente su respuesta).

Diagrama de equilibrio Mg-Pb



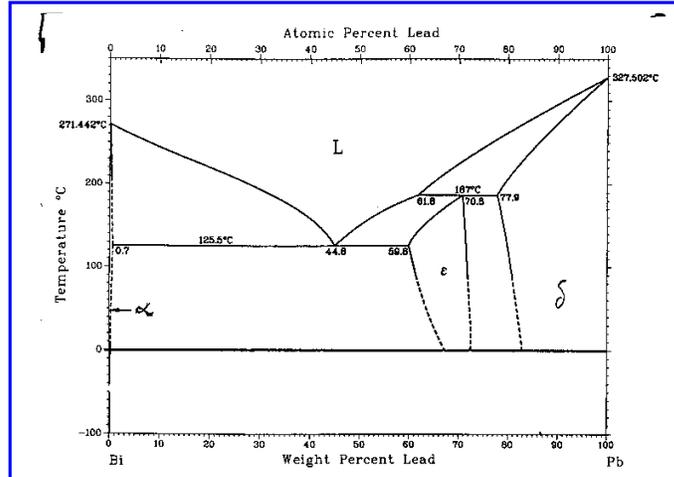
- Del diagrama Cr-Nb: explique el enfriamiento para Cr-30% wt. Nb, desde la fase líquida hasta los 1200 °C; indique los tipos de reacciones que se encuentran en este sistema; determine el punto de fusión de la aleación Cr-70 Nb y del compuesto  $Cr_2Nb$ .

Diagrama Cr-Nb



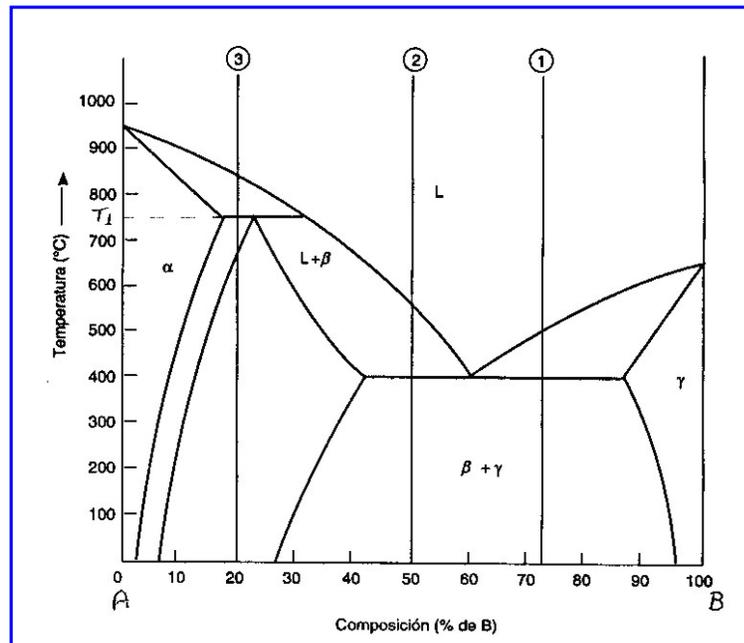
7. Del sistema Bi-Pb: complete el diagrama, determine la temperatura de fusión del Bi y del Pb, indique la diferencia entre las fases  $\alpha$  y  $\delta$ , determine el límite de solubilidad del Bi en Pb a 100 °C, e indique el nombre de las diferentes reacciones (indicando además T y concentración). Dibuje la curva de energía libre versus composición para el sistema Bi-Pb, a 125,5 °C.

Diagrama de fases de Bi-Pb



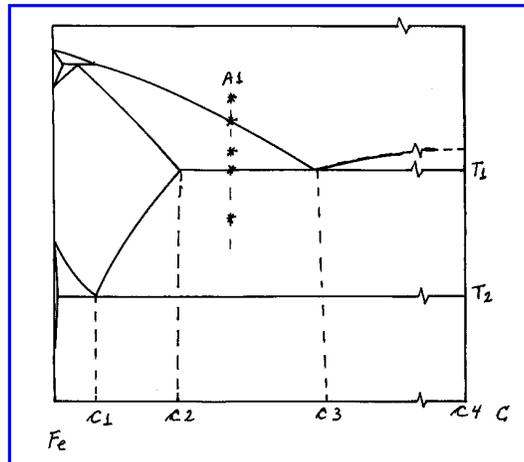
8. En la figura siguiente del diagrama A-B, complete las regiones de las fases presentes; indique los tipos de reacciones que se producen en el sistema; determine el porcentaje de eutéctico presente en la aleación 1 a temperatura ambiente; describa el enfriamiento lento (con un dibujo) de la aleación 2 desde la fase líquida hasta la temperatura ambiente; dibuje las microestructuras de las aleación 3 a 300, 700, T1 y 800 °C.

Diagrama A-B de la pregunta 8.



9. Para el diagrama de equilibrio Ag-Cu calcule y/o explique:
- Temperaturas de solidificación de la Ag y del Cu
  - Diferencias entre la fase  $\alpha$  y la fase  $\beta$
  - Límite de solubilidad de Ag en Cu y de Cu en Ag
  - Demuestre que la reacción eutéctica ocurre a temperatura constante
  - Utilizando la relación de Brown y Ashby:  $Q/(RT_M) = 17,77$  para soluciones fcc, donde Q es la energía de activación, R es la constante de los gases ( $= 8,3144 \text{ J/molK}$ ) y  $T_M$  es la media entre las temperaturas del liquidus y solidus, calcule la energía de activación para la autodifusión de Cu puro y Ag pura, y la energía de activación de interdifusión en Ag-5 % at. Cu.
10. Del diagrama Fe-C: Complete el diagrama con nombres (propios), composición química (c1, c2, c3 y c4) de las diferentes fases y estructuras, y temperaturas del eutéctico y eutectoide ( $T_1$  y  $T_2$ ). Demuestre que la reacción del eutectoide (temperatura eutectoidica) se realiza a temperatura constante. Para cada uno de los puntos indicados con \* de la aleación A1, explique mediante un dibujo esquemático el cambio de fase desde la fase líquida a las fases sólidas, además indique como obtiene la composición química de cada fase en reacción.

Diagrama de equilibrio Fe-C



11. Calcule (aproximadamente), para 2 ton. de un acero 1,0 % C, a temperatura ambiente, cantidad de  $\alpha$  libre y total, cantidad de Fe<sub>3</sub>C libre y total, cantidad de eutéctico y cantidad de eutectoide. Cantidad de Fe en el eutectoide.
12. Para 1 Ton. de un acero Fe- 0,6 % C, a temperatura ambiente, calcule la composición química y la cantidad de  $\alpha$  libre,  $\alpha$  total,  $\gamma$ , Fe<sub>3</sub>C libre, Fe<sub>3</sub>C total, eutéctico, peritético y eutectoide.
13. Explique porqué un acero templado (martensítico) no puede ser representado en un diagrama de equilibrio de fases Fe-C.

*Ciencia de los Materiales – E. Donoso*

14. Explique el proceso para realizar un recocido, un normalizado y un temple en un acero 1040; indique las estructuras que se obtienen a temperatura ambiente y la influencia de cada una en las propiedades mecánicas del material.
15. Diferencias entre un acero y un Fe fundido.
16. Diferencias entre una aleación ferrosa y una no ferrosa.
17. Diferencias entre un acero y un latón.
18. Explique como se forma un precipitado. Diferencia entre un precipitación coherente y uno incoherente. Como influye cada uno de estos precipitados en las propiedades mecánicas del material.