



## ALEACIONES

Los materiales puros tienen muchas aplicaciones en ingeniería, pero con frecuencia, cuando se requieren mejores propiedades mecánicas, se utilizan aleaciones o mezclas de materiales. Se denominan aleaciones a los sistemas formados por metales. Existen dos tipos de aleaciones, de una fase o **unifásicas**, y de varias fases u **multifásicas**.

Las aleaciones abarcan desde compuestos propiamente dichos hasta soluciones, y aún sistemas que a escala microscópica son más propiamente mezclas.

### *¿Qué es una fase?*

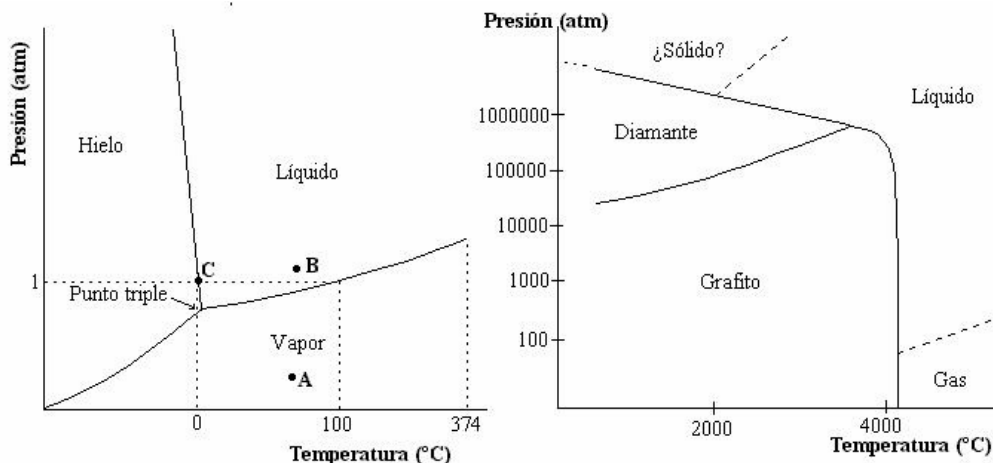
Una fase tiene las siguientes características

- La misma estructura y ordenamiento atómico en todo el material
- La misma composición y propiedades
- Hay una superficie definida entre la fase y otras fases circundantes<sup>1</sup>

### *Diagrama de fases*

Este es un resumen en forma gráfica de las condiciones de temperatura y presión a las que las fases sólida, líquida y gaseosa de una sustancia son estables.

A continuación se muestran los diagramas de fases para el agua y el carbono.



En ellas se observan curvas de equilibrio entre fases (curvas de presión de vapor), que separan los campos de existencia del estado sólido, líquido y gaseoso.

A los valores de presión y temperatura correspondientes al punto triple, coexisten en equilibrio las tres fases.

En el caso del diagrama del carbono, aparece otra zona para el estado sólido, ya que el mismo cristaliza, según las condiciones de presión y temperatura, bajo la forma de diamante o grafito.

El número de fases distintas que pueden encontrarse en equilibrio entre sí, puede

<sup>1</sup> Cada uno de los estados de agregación del agua se caracteriza por un ordenamiento atómico y propiedades únicas, existiendo un límite bien definido cuando dichas fases coexisten.



deducirse aplicando la **regla de las fases**:

$$F + L = C + 2$$

**F**: es el número de fases

**L**: número de **grados de libertad**, o sea el número de variables, tales como temperatura, presión o concentración, que pueden modificarse con libertad dentro de ciertos límites, sin que se modifique el número de fases.

**C**: número de componentes materiales que son indispensables para construir el sistema

Analizando el diagrama correspondiente al agua en el punto **A** ó **B** tendremos,  $C = 1$  y  $F = 1$ , con lo que  $L = 2$ , en consecuencia pueden modificarse la presión y la temperatura dentro de amplios campos. Sin embargo, en el punto **C**,  $C = 1$ ,  $F = 2$ , con lo que  $L = 1$ , es decir queda fijada la presión si se fija la temperatura y viceversa. Tres fases solamente pueden existir en equilibrio a una sola presión y una única temperatura, con lo que en el punto triple,  $L = 0$ .

## ALEACIONES DE SUSTITUCION CONTINUA

Son aquellas aleaciones en las cuales las proporciones de los componentes pueden variar en forma continua desde 100 % de un componente puro hasta el 100 % de otro componente puro, dando verdaderas soluciones al estado sólido<sup>2</sup>.

Los metales que tienen entre sí la capacidad de formarlas responden a las **reglas de Hume-Rothery** en su totalidad.

- 1) *Condición de Tamaño*: los radios atómicos no deben diferir en más de un 15 %, (este factor de forma determina en parte la factibilidad de que un átomo de un componente sustituya a otro en la red, sin modificar sustancialmente la misma).
- 2) *Condición de Estructura*: deben tener la misma estructura cristalina.
- 3) *Condición de Electronegatividad*: no deben ser muy diferentes. Ej.: puede ser Cu y Au, pero no Na y Au. Una marcada diferencia de electronegatividad conduciría a una tendencia marcada a formar compuestos de estequiometría definida.
- 4) *Condición de Valencia*: ambos metales deben tener igual valencia metálica. Esta valencia no corresponde a los estados de oxidación sino a los grupos en la tabla periódica.

Grupo IA y IB, valencia 1

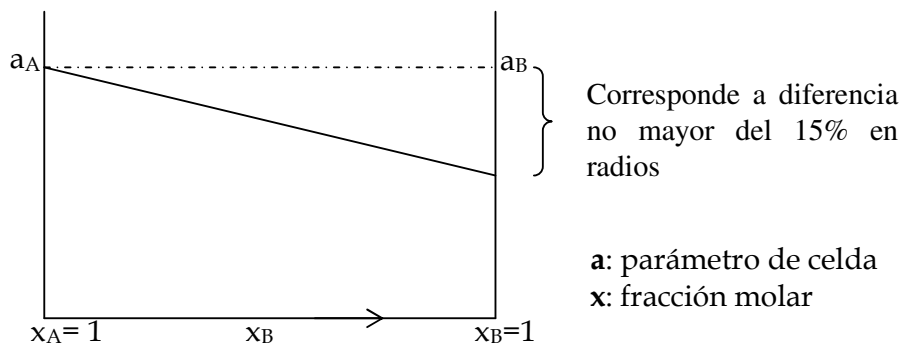
Grupo IIA y IIB, valencia 2

Grupo 0 (Fe, Co, Ni), valencia 0

Un par de metales que cumple con las cuatro reglas, cumple además con la **Ley de Végard**: *En una aleación de sustitución continua, las dimensiones de la celda son función lineal de la composición.*

---

<sup>2</sup> Como el caso del alcohol y del agua, que forman una sola fase al mezclarlos, sin importar la proporción de cada uno de ellos



Las aleaciones de este tipo son las más sencillas; en general poseen estructuras donde la red está definida, pero las posiciones en la red están ocupadas al azar por uno de los componentes. En condiciones adecuadas es posible obtener una estructura ordenada.

Un ejemplo clásico es el de las aleaciones Cu/ Au, que son desordenadas, pero se ordenan por debajo de ciertas temperaturas con condiciones de trabajo adecuadas. Así, con 50 % de Au y 50 % de Cu, la estructura ordenada corresponde a planos reticulares alternado de átomos de Cu y de Au en la red cúbica compacta, que es la que presentan ambos al estado puro. Un fundido que contenga 75 % de átomos de Cu y 25 % de átomos de Au, al cristalizar en forma ordenada dará una red cúbica con un átomo de Au en los vértices del cubo ( $8 \times 1/8$ ) y tres de Cu ( $6 \times 1/2$ ) en los centros de las caras, correspondiendo a la estequiometría  $\text{Cu}_3\text{Au}$ . Cada átomo de Au queda rodeado por 12 átomos de Cu, y cada átomo de Cu queda rodeado por 4 de Cu y 8 de Au.

Inversamente ocurre para estructuras ordenadas de composición 75 % Au / 25 % Cu. Éstas no son combinaciones intermetálicas sino fases intermetálicas, puesto que puede variarse la composición, obteniéndose de todos modos una aleación que no tendrá tan elevada simetría pero conservará la red cristalina y la característica de monofásica.

Estas aleaciones son verdaderas soluciones sólidas, donde existen cristales mixtos (granos mixtos). Cuanto mayor es el orden alcanzado en la estructura de una aleación de sustitución continua mayor es su dureza, pero también la maleabilidad y ductilidad de la aleación.

## ALEACIONES DE SUSTITUCION LIMITADA

Un par de metales que no cumplen las cuatro reglas de Hume Rothery, es factible que formen una **aleación de sustitución limitada**. Es decir, existe la posibilidad de formar cristales mixtos homogéneos en campos limitados de miscibilidad.

La regla de la no-reciprocidad establece que: *“en general los metales de valencia más baja disuelven mejor a los de mayor valencia, y no a la inversa”*.

Ejemplo: Ag (I) disuelve hasta 42 % de Cd(II); el Cd(II) disuelve hasta 6 % de Ag(I). Existen dos campos de miscibilidad, dentro de los cuales la aleación es de sustitución continua.

Ag (I)	100%	----	58%	con Cd(II)	0%	----	42%
Ag (I)	0%	----	6%	con Cd(II)	100%	----	94%



Fuera de estos campos, la aleación resulta una mezcla de las dos clases de cristales mixtos. Análogamente, el Cu(I) disuelve hasta 38% de Zn(II) y el Zn(II) disuelve hasta 25% de Cu(I). Para lograr alearlos, es necesario fundir el de valencia menor y disolver en él el de mayor valencia.

Dentro de las aleaciones de sustitución limitada, se describen tres tipos de aleaciones:

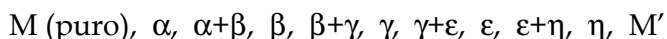
- *Fases de Hume-Rothery*
- *Fases de Laves*
- *Fases de Zintl*

### Fases de Hume-Rothery

Las forman pares de metales que violan simultáneamente las reglas de Hume-Rothery de la valencia y la estructura, pero que poseen electronegatividades y tamaño similar. Estas fases se llaman también fases o compuestos electrónicos, porque su estructura cristalina depende mucho de la relación  $e^-/\text{átomo}$ .

En estas aleaciones se forman fases de composición preferencial, porque ciertas proporciones de átomos originan estructuras cristalinas estables, dado que maximizan la fuerza del enlace metálico. Así, las estructuras de estas fases intermetálicas son en general independientes de las de los componentes puros y se repiten dentro del conjunto de fases de Hume-Rothery.

Considerando que se alean los metales M y M' desde un 100% de M hasta un 100% de M', aparecen sucesivamente las fases:



Teniendo las fases  $\beta, \gamma, \epsilon$ , características estequiométricas y estructurales bien definidas.

Un conjunto de fases de Hume-Rothery típicas, las constituyen los latones (aleaciones de Cu/Zn).

Si M es el Cu (I) y M' el Zn (II), tendremos:

- M: retículo del Cu (c.c.c.)
- $\alpha$ : red de Cu (c.c.c.) con una pequeña cantidad de Zn (hasta 10%)
- $\beta$ : cúbica centrada en el cuerpo, contiene 45 -50 % de Zn, fórmula aproximada:  $\text{ZnCu}$ .
- $\gamma$ : cúbica compleja, la celda unidad contiene 52 átomos, contiene 60-62 % de Zn, fórmula aproximada:  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ .
- $\epsilon$ : red hexagonal (c.h.c.) deformada, contiene 82-88 % de Zn, fórmula aproximada:  $\text{CuZn}_3$ .
- $\eta$ : es hexagonal (c.h.c.) levemente distorsionada, contiene 97-98 % de Zn.
- M': Zn puro, (e.h.c.).

Obsérvese que la "fórmula" de las fases  $\beta, \gamma$  y  $\epsilon$  corresponden a una composición idealizada de cada fase y se da un campo de existencia de la fase en un entorno de esa formulación. Las composiciones intermedias entre la de las fases sucesivas corresponden a sistemas heterogéneos al microscopio, donde la composición se alcanza a través de



proporciones adecuadas de cristales mixtos que corresponden a las dos fases más próximas en composición. Ej.: entre 10 y 45% de Zn, la aleación estará formada por cristales mixtos fase  $\alpha$  y cristales mixtos fase  $\beta$ .

Las composiciones de las fases  $\beta$ ,  $\gamma$ , y  $\epsilon$  siempre pueden ser representadas por una relación entre el número total de  $e^-$  (correspondiente a la valencia metálica) y el número de átomos aportados de acuerdo a la fórmula idealizada.

Fase	Fórmula idealizada	$e^-/\text{átomo}$
$\beta$	$\text{CuZn}$	$(1+2)/2 = 21/14$
$\gamma$	$\text{Cu}_5\text{Zn}_8$	$(5+16)/13 = 21/13$
$\epsilon$	$\text{CuZn}_3$	$(1+6)/4 = 21/12$

Estas relaciones 21/14, 21/13, 21/12, se dan para todas las fases  $\beta$ ,  $\gamma$ , y  $\epsilon$  de Hume-Rothery. La relación  $e^-/\text{átomo}$ , definitoria de la estructura de estas fases intermedias, es tal porque es condición de formación de bandas electrónicas.

En la banda de valencia, el Cu puede llenar la mitad de su banda con sus electrones, pero sin cambio de estructura no puede modificar sustancialmente la banda. Si se sustituye Cu por Zn, donde cada átomo de Zn aporta el doble de electrones, con pequeña proporción de Zn, se completa la banda del Cu. Sólo hasta ese límite se puede incorporar Zn. Más allá, el exceso de electrones inestabiliza la estructura y debe variar la red para poder cambiar la forma de la banda, de modo que admita más electrones del Zn.

Las bandas van variando así, desde las bandas propias de la estructura cristalina del Cu hasta las bandas propias de la estructura cristalina del Zn, a través de un pasaje por estructuras diversas, cada una con sus bandas adecuadas, que constituyen las fases intermedias o electrónicas.

### Fases de Laves

La constituyen pares de metales que violan las reglas de tamaño.

Corresponden a una fórmula ideal  $\text{AB}_2$  y adoptan redes totalmente determinadas, siendo el factor determinante la relación de radios, que idealmente debe ser  $\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} = 1,227$  (oscila en

el rango 1,08-1,32). Con este factor se alcanzan estructuras "supercompactas", con I.C. > 12. Los átomos A presentan normalmente I.C. 4, y los B, I.C. 6. A y B forman dos redes interpenetradas en el espacio con una ocupación tan eficiente que A alcanza a coordinar con 12 A y con 4 B y B, con 12 A.

Los compuestos  $\text{MgCu}_2$  (sistema cúbico), -  $\text{MgZn}_2$  (sistema hexagonal),  $\text{MgNi}_2$  (sistema hexagonal),  $\text{CaMg}_2$ ,  $\text{KNa}_2$ ,  $\text{PbAu}_2$ , constituyen fases de Laves.

### Fases de Zintl

Las constituyen metales que violan sólo la regla de la electronegatividad, se suelen formar entre metales de los grupos IA o IIA con metales de post-transición.

Aparecen estequiometrías **AB**:  $\text{NaTi}$ ,  $\text{LiCd}$ ,  $\text{LiZn}$ , y **AB<sub>13</sub>**:  $\text{CaZn}_{13}$ ,  $\text{CsCd}_{13}$ .

Las fases adoptan una red aproximada a la blenda; el átomo más electronegativo ocupa nudos de la red y el menos electronegativo, huecos. La teoría de bandas señala que la red de blenda llenará su banda con cuatro electrones aportados por los dos átomos ( $\text{ZnS}$ ), de



modo que si la aleación aporta 4 electrones será incolora, porque corresponde a la banda de un aislador. Así el NaI es incoloro. En cambio el LiZn dejará niveles desocupados, por llenar  $\frac{3}{4}$  de la banda y las aleaciones serán coloreadas porque existe capacidad de excitación con longitudes de onda del visible, hasta niveles vacíos dentro de la banda.

## ALEACIONES INTERSTICIALES

Son aquellas en las que la red básica del metal tiene agregados (no sustituidos) átomos en sus huecos. No son tan comunes entre dos metales, más bien son compuestos inorgánicos de metales que pueden describirse como aleaciones.

Así, hidruros, boruros, carburos y nitruros metálicos son descriptos como aleaciones intersticiales. Dado que los huecos octaédricos son más grandes que los tetraédricos y cotejando los tamaños de los huecos con los radios atómicos, se estima que en general, H y B van a huecos tetraédricos y C y N a huecos octaédricos.

- Los nitruros de metales de transición adoptan generalmente la red del ClNa.
- Los hidruros salinos MH, red de blenda.
- Los hidruros MH<sub>2</sub>, red de fluorita.
- Los boruros metálicos MB<sub>2</sub>, red de fluorita.

Una aleación intersticial muy importante es la de C en Fe, conocida con el nombre de **acero**. El diagrama de fases de un acero es muy complejo, porque el Fe es polimorfo; adopta redes diferentes según la temperatura.

	Rango de estabilidad	Red
Fe $\alpha$	Temperatura ambiente - 906 °C	W
Fe $\gamma$	906 - 1400 °C	Au
Fe $\delta$	1400 - 1534 °C	W

La facilidad para disolver C depende de los huecos de la red. La red de Fe  $\gamma$ , por ser compacta, tiene huecos más grandes. El Fe  $\gamma$  incorpora intersticialmente hasta 2 % de C sin sufrir distorsiones importantes, el Fe  $\alpha$  sólo incorpora hasta 0,025 % de C. Dentro de estos rangos de composición, el sistema es homogéneo, denominándose *austenita* al de Fe  $\gamma$  + C, y *ferrita* al de Fe  $\alpha$  + C.

Además existe en el acero una fase intermedia de Hume-Rothery, formulada como Fe<sub>3</sub>C, llamada *cementita*, que cristaliza en el sistema ortorrómbico.

Las aleaciones pueden ser sistemas homogéneos, como lo son las soluciones sólidas y las fases intermetálicas, pero también pueden estar formadas por un conglomerado de granos diferentes, que sea cada uno de ellos homogéneo. Es el caso de un fundido que contenga metales con posibilidad de sustitución limitada, en una proporción que se encuentre entre los campos de existencia de los cristales mixtos homogéneos y que cristaliza dando un sistema heterogéneo, con cristales mixtos diferentes en diferentes granos.

El acero ordinario es también una mezcla de austenita y cementita, que en el temple se transforma en *martensita*.

Esta fase sólida metaestable, mediante la distorsión tetragonal de su red cúbica, acomoda más C en su sistema homogéneo.





## PROPIEDADES DE LAS ALEACIONES

Las propiedades físicas de las aleaciones se diferencian con frecuencia en gran medida de las propiedades de los componentes puros, sobre todo, las propiedades que dependen de la estructura en su conjunto.

La **conductividad eléctrica** de una aleación es generalmente menor que la de los componentes puros. Dentro de las aleaciones, el aumento del desorden es factor de disminución de la conductividad. Así, las aleaciones AuCu, AuCu<sub>3</sub> serán más conductoras que las correspondientes a otras composiciones, pero menos que el Au o el Cu puros.

Los límites de granos dificultan en gran medida la conducción electrónica, y tanto más si los granos son diferentes. Por ello tiene gran importancia electrónica la pureza elevada de los metales.

Por el contrario, la **dureza** de las aleaciones suele ser mayor que la dureza de los metales puros, y tanto más cuanto sean cristales mixtos de diferente tipo. Ello se debe a las dificultades de deslizamiento que origina la presencia de átomos extraños. El Fe puro es blando y se endurece por el agregado de C, Cr, Ni; la Ag con Cu; el Au con Cu y Ag; el latón es más duro que el Cu.

La **tendencia a la corrosión** es un fenómeno complejo en las aleaciones. Cuando los granos forman localmente pilas porque tienen diferente composición, prolifera la corrosión intergranular. Pero un aleante puede proteger a otro por formar capas protectoras frente a los átomos subyacentes. Así en el latón, el Zn comienza a disolverse y se produce la corrosión hasta que queda una capa limitante de Cu. Metales que se pasivan (presentan una tendencia a la corrosión menor que la esperada según su potencial electroquímico, generalmente por formación de capas delgadas de óxidos, adherentes y no porosas) suelen transmitir, como aleantes, esa pasividad a toda la aleación, siendo complejo el fenómeno de protección. Ello se aprovecha en los aceros inoxidable. Por ej.: en el acero al Cr-Ni 18/8, que contiene 18% de Cr y 8% de Ni, la pasividad del Cr y del Ni se extiende a todo el acero.

## SISTEMAS SÓLIDO-LÍQUIDO

### Temperatura de congelación y curvas de solubilidad

Cuando se habla de condiciones de equilibrio entre fases sólidas y líquidas en un sistema de dos componentes pueden darse dos casos, cuando se trata de una fase líquida formada por dos componentes (solución) y una fase sólida de un componente.

Si la solución está en equilibrio con el solvente sólido, se dice que la solución está en su **temperatura de congelación**. La curva que representa la variación de la temperatura de equilibrio con la composición de la fase líquida es la **curva de temperatura de congelación**. En cambio, si la fase sólida que está en equilibrio con la solución es el soluto sólido, se dice que la fase líquida es una **solución saturada**, y la curva que muestra la variación de su composición con la temperatura se denomina **curva de solubilidad**.

Cuando los dos componentes de un sistema son químicamente semejantes, por ejemplo: son metales u óxidos, no es posible establecer una clara distinción entre soluto y solvente,



y las curvas que representan las condiciones de equilibrio de las fases sólidas y líquidas a diferentes temperaturas se denominan ambas curvas de temperaturas de congelación, cualquiera sea el componente en la fase sólida.

Si las sustancias son muy diferentes químicamente (sal y agua), se establece una distinción convencional entre solvente y soluto. Se usa el término “solubilidad” cuando la fase sólida es el soluto y “temperatura de congelación” cuando la fase sólida en equilibrio es el solvente.

### Sistemas condensados

Generalmente en los estudios de los equilibrios sólido-líquido, no se tiene en cuenta, en la práctica, la fase vapor y se fija una presión arbitraria constante, generalmente 1 atm.

Como para un sistema sólido líquido, el efecto de la presión es pequeño, los resultados a presión atmosférica son muy poco diferentes de los que se obtendrían si el sistema estuviera en equilibrio con el vapor. El sistema en el cual sólo se consideran las fases sólida y líquida, se denomina **sistema condensado**.

Para un sistema de dos componentes, el número máximo de grados de libertad es tres, por lo que fijando la presión restan dos variables: temperatura y composición. Ello permite utilizar coordenadas rectangulares para la representación gráfica de la composición de un sistema de dos componentes.

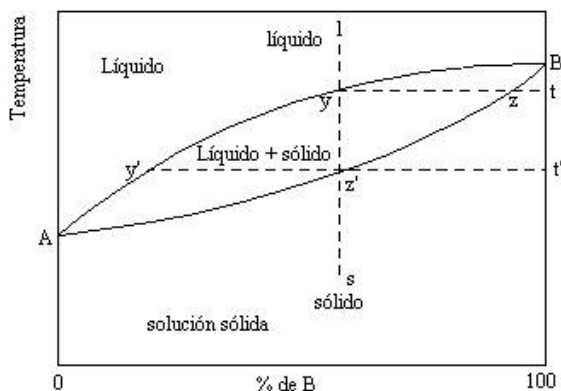
### Serie continua de soluciones sólidas

Cuando el sólido que se separa de la fase líquida no es una sustancia pura, sino una solución sólida, se producen cambios en los diagramas de fases.

- i- Es posible que el punto de congelación de un componente se eleve por la adición de otro
- ii- Si los dos sólidos son completamente solubles, no es posible tener más de una fase sólida.

Una solución sólida entre sustancias de solubilidad mutua ilimitada, constituye una sola fase líquida, el sistema condensado nunca estará formado por más de dos fases. De acuerdo a la regla de las fases, el número de grados de libertad será dos (para el máximo número de fases). Por lo tanto, aún fijando la presión, existe todavía un grado de libertad, lo que determina que el sistema no presentará un punto invariante

Si el punto de congelación aumenta regularmente, se obtienen diagramas como el de la figura.



La curva superior (de líquido) da la composición de la fase líquida en equilibrio con la solución sólida, cuya composición está indicada por el punto correspondiente a la misma temperatura en la curva inferior (del sólido). A cualquier temperatura  $t$ , el líquido representado por el punto  $y$ , está en equilibrio con la solución sólida  $z$ ; es evidente que la composición de la fase sólida cambia continuamente con la del líquido del cual se separa al variar la





temperatura. Sin embargo, a cualquier temperatura, la fase líquida contiene siempre relativamente más cantidad del componente de menor punto de fusión, **A** en este caso.

Si se enfría el líquido representado por el punto **L**, la solidificación comienza en **y** (a la temperatura **t**) y la composición de la fase sólida que se separa está dada por **z**.

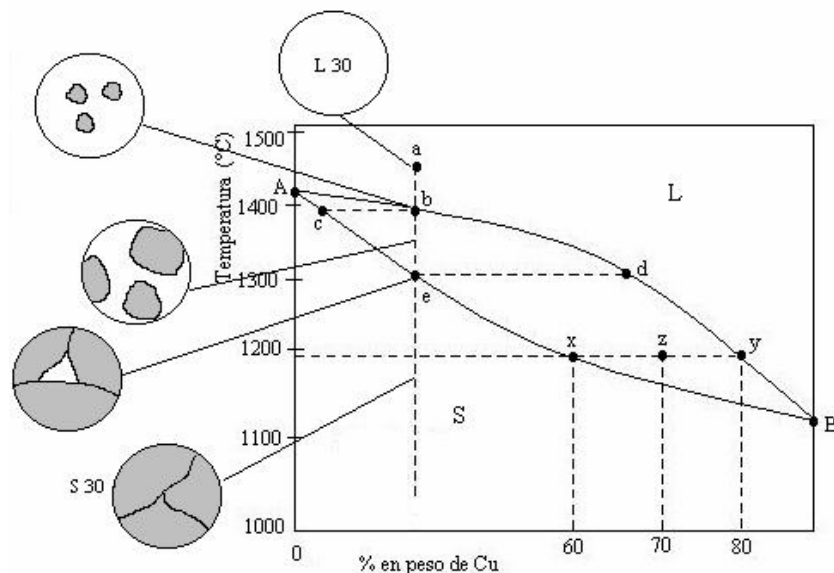
A medida que el enfriamiento continúa, la composición del sistema está representada por la coordenada de los puntos de la línea vertical; pero este sistema constituye; en cada punto, una mezcla de solución sólida y solución líquida, cuyas composiciones están dadas por las coordenadas de los puntos correspondientes a la temperatura de la mezcla, sobre las curvas de líquido y de sólido.

Se notará que si el sistema debe permanecer en equilibrio durante el enfriamiento, las composiciones de las fases líquidas y sólidas deben cambiar de forma continua. A la temperatura **t'**, la solidificación es completa, y **z'-s** representa el enfriamiento del sólido. Por lo tanto la separación del sólido comienza en **y** y se completa en **z'**; por esta razón la curva de líquido se denomina algunas veces, curva del punto de fusión. El calentamiento del sólido **s**, produce la fusión a partir de la temperatura **t'**, apareciendo en ese instante líquido señalado como **y'**. Cuando se enfría el líquido **L**, el sólido comienza a separarse en el punto de congelación **t**; cuando se calienta el sólido **s** de la misma composición, el líquido comienza a separarse en el punto de fusión **t'**.

Considerando que este sistema no tiene punto invariante, no hay discontinuidad en las curvas de enfriamiento, a diferencia de los equilibrios con punto eutéctico, como se verá más adelante.

Veamos como ejemplo el caso de los sistemas Cu-Ni

Estos metales, por poseer radios atómicos que difieren poco entre sí, son solubles en todas las proporciones en estado sólido, es decir forman una disolución sólida de solubilidad ilimitada.



Cuando se enfría un fundido 30% Cu y 70% Ni, se inicia un proceso de solidificación a una temperatura de 1375 °C (punto **b**) La fase sólida que se forma es una disolución sólida de composición **c**, más rica en Ni que el fundido. El fundido posee un contenido mayor de Cu y la temperatura de solidificación disminuye hasta alcanzar la composición **d** (a 1310 °C), a

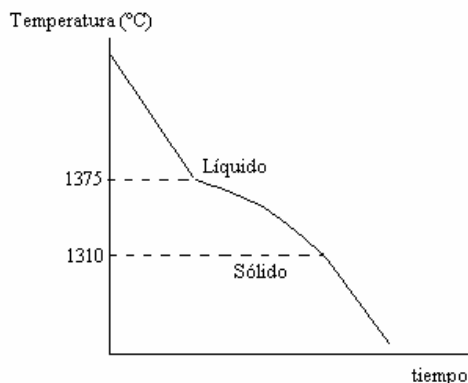


la que solidifica totalmente.

La disolución sólida que se produce posee entonces la composición correspondiente al fundido de partida (30 % de Cu).

La curva **AbB** (la curva del líquido) muestra los puntos de congelación de los fundidos de la composición correspondiente, mientras que la curva **AcB** (la curva del sólido) muestra los puntos de fusión de los cristales mixtos que constituyen las aleaciones.

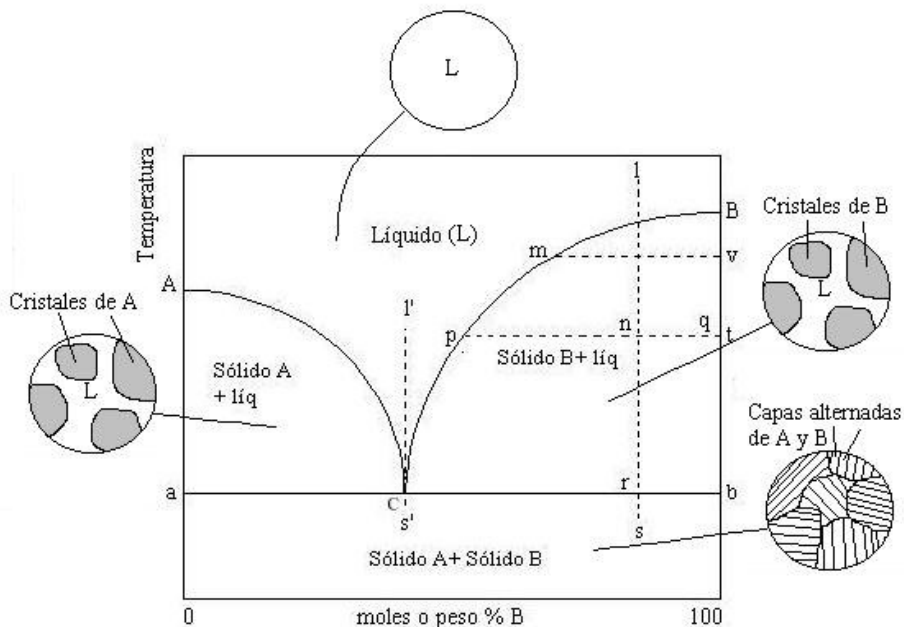
La curva de enfriamiento de una aleación al 30% en Cu, muestra un cambio de pendiente cuando alcanzan las temperaturas del líquido y del sólido.



### Fases sólidas de componentes puros

Si se enfría una solución líquida de dos componentes similares A y B, comienza a separarse sólido a una temperatura definida, la del punto de congelación.

El punto de congelación depende de la composición de la mezcla líquida. Si se representan estas temperaturas en función de la composición del sistema, variando la composición desde el componente A puro hasta el B puro, se obtienen dos curvas, AB y BC, como se muestra en la figura.





Los puntos **A** y **B** son los puntos de congelación de los componentes puros. La adición de B a A hace descender el punto de congelación a lo largo de **AC**.

Análogamente, si se agrega A a B, el punto de congelación del último desciende a lo largo de **BC**.

Si el punto de congelación y la composición son tales que corresponden a la curva AC, el sólido que se separa es A puro. Si el sistema que congela está representado por un punto situado sobre BC, el sólido que se separa del líquido es B puro.

En el punto **C**, donde se encuentran las curvas AC y BC, ambos sólidos deben estar en equilibrio con la fase líquida. En consecuencia hay tres fases presentes, y como el sistema comprende dos componentes, puede haber sólo un grado de libertad. Para este sistema condensado, se ha fijado la presión arbitrariamente en 1 atm., y éste es entonces el grado de libertad, en el punto C. Es un **sistema condensado invariante**.

El sistema está completamente definido en el punto C, hay una sola temperatura a la cual este equilibrio es posible. El punto C, donde se encuentran las curvas de los puntos de solidificación AC y BC es la menor temperatura a la cual cualquier mezcla líquida puede estar en equilibrio con los sólidos A y B; por consiguiente, es la temperatura a la cual funde cualquier mezcla de A y B sólidos. El punto C se denomina **punto eutéctico**, la temperatura más baja a la que es posible la existencia de fase líquida para un sistema de dos componentes a la presión de 1 atm.

Por medio del diagrama de fases es posible predecir el comportamiento de cualquier sistema por calentamiento o enfriamiento. Consideremos un sistema cuya composición esté representada por la línea l-s de la figura anterior. l representa el sistema por encima de su punto de congelación, y s el mismo sistema completamente solidificado.

Si se enfría el líquido l, comenzará a separarse sólido B al ingresar a la zona bifásica en la curva BC de puntos de congelación. A medida que la temperatura sigue descendiendo, el estado del sistema está representado por puntos que se encuentran entre **n** y **r**. El punto genérico **n** indica una mezcla del sólido B puro (coordenada del punto **q**) y de un líquido cuya composición está dada por la coordenada del punto **p**. La relación entre las cantidades del sólido B y la fase líquida es igual a la relación entre las distancias **np** y **nq**.

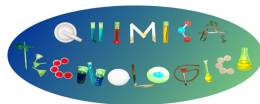
Cuando se alcanza la temperatura eutéctica en **r**, comienza a separarse el segundo sólido A, además de B. Ahora la temperatura permanece constante hasta que haya solidificado todo el líquido de composición correspondiente a C. Cuando todo el sistema se ha solidificado completamente, la temperatura de los sólidos A y B baja de **r** a **s**.

Si se calienta el sólido **s** hasta que se licúe completamente, los cambios anteriores se producen en sentido inverso.

Si el líquido originario **l** se encontrara a la izquierda del punto eutéctico, es decir, si fuera más rico en el componente A que la composición eutéctica, al enfriarlo se separaría primero A sólido, y la temperatura descendería hasta llegar al punto eutéctico, donde se separaría el segundo sólido B, la temperatura permanecerá constante hasta que el sistema solidifique completamente.

En el caso de que la composición del líquido **l'** coincida exactamente con la del punto eutéctico, se separan A y B sólidos por enfriamiento solamente cuando se alcanza la temperatura eutéctica en **C**, donde la temperatura permanece constante hasta la solidificación completa.

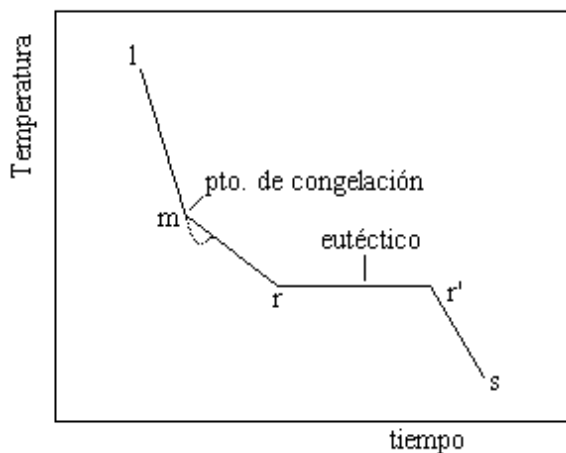
Un líquido de composición eutéctica congela como una sustancia pura. Al variar la presión, la composición del eutéctico ya no es la misma y el líquido no congela a la misma



temperatura definida.

### *Curvas de enfriamiento: análisis térmico*

Cuando un sistema de dos componentes se enfría, comienzan a separarse A o B sólidos cuando la temperatura llega al punto sobre las curvas AC o BC respectivamente. El sólido continúa separándose continuamente a medida que la temperatura desciende. Cuando la composición del líquido es igual a la del eutéctico, se separan ambos sólidos simultáneamente, manteniéndose constante la temperatura.



La separación de A o B va siempre acompañada por un desprendimiento de calor igual y de signo contrario al calor de fusión.

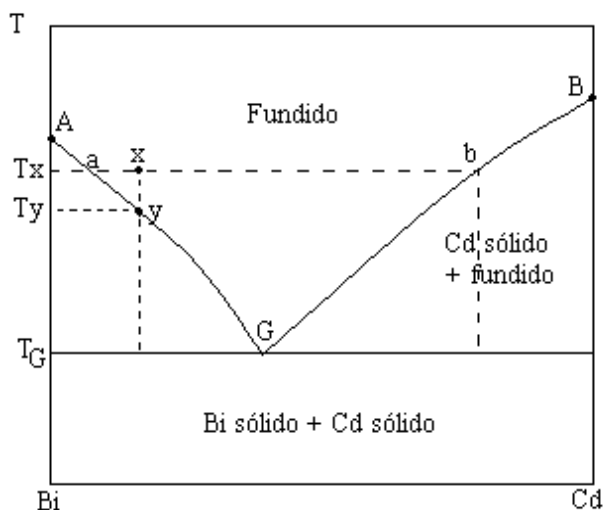
Al representar la temperatura del sistema que se enfría en función del tiempo, para el fundido l de la figura anterior, se obtiene una **curva de enfriamiento** como la que se muestra en esta figura.

Desde l a m el líquido se enfría rápidamente, en m comienza a separarse un sólido y disminuye la velocidad de enfriamiento, así la curva de enfriamiento muestra una discontinuidad en el punto

m, punto de congelación, donde por primera vez comienza a separarse sólido. A medida que cambia la composición de la fase líquida, la temperatura de congelación disminuye desde m a r. En r se alcanza la temperatura eutéctica, que se mantiene constante a lo largo de r-r' hasta que se llega a la solidificación completa.

Cuando no queda más líquido, el enfriamiento del sólido continúa hasta s.

Con frecuencia, y debido a la ausencia de núcleos de cristalización, se produce un sobreenfriamiento y la temperatura cae ligeramente por debajo de m sin separación de sólido. Sin embargo, tan pronto como el sólido comienza a formarse, se entrega calor y hay un aumento transitorio de la temperatura. Este sobreenfriamiento y el aumento de temperatura se señalan en la curva punteada de la figura 2.



Sobre la base de la curva de enfriamiento de un sistema de composición definida, es posible obtener el punto de congelación de dicha mezcla y la temperatura eutéctica.

Cuanto más próxima se encuentra la composición del sistema original a la del eutéctico, más corta es la porción m-r, y más larga la r-r'. Si la composición del líquido coincide con la del eutéctico, la región m-r no existe; la curva de enfriamiento no mostrará entonces



discontinuidades hasta llegar al eutéctico.

Estos hechos forman la base del método de análisis térmico para el estudio de equilibrios de fases sólido-líquido, especialmente aquellos que comprenden metales.

Completemos el caso de un diagrama de equilibrio con eutéctico simple con un ejemplo.

Consideremos un sistema formado por dos sólidos a presión constante, con lo que queda determinado un grado de libertad. Las dos sustancias, supondremos que son perfectamente solubles entre sí en todas las proporciones en estado líquido; sin embargo, en estado sólido se supondrá que no exista solubilidad en absoluto, de modo que al enfriar el fundido cristaliza una u otra fase pura, ó ambas, constituyendo fases diferentes. Son ejemplo, las aleaciones de dos metales que no forman entre sí cristales mixtos homogéneos, como es el caso de la aleación Bi-Cd.

Como se ve en el diagrama, los puntos de fusión de ambas fases son los dados por **A** (para el Bi) y **B** (para el Cd)

Una mezcla líquida de Bi con poco Cd se solidifica a una temperatura que se encuentra por debajo del punto de solidificación del Bi puro. Cuanto mayor sea la cantidad de Cd que contenga la fase, más bajo será el punto de solidificación.

De igual manera el punto de congelación de una mezcla de Cd con poco Bi se encuentra por debajo del punto de solidificación del Cd puro.

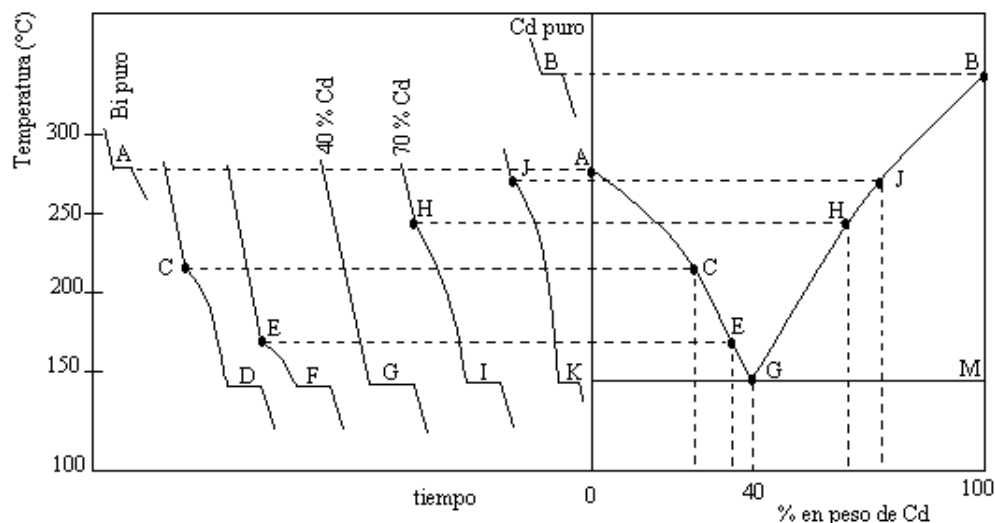
Un sistema de composición **G** (40% Cd, 60% Bi) es llamado eutéctico porque tiene el punto de fusión mínimo.

Cuando se enfría un fundido de composición **x**, empieza a solidificar a una temperatura **T<sub>y</sub>**, separándose Bi puro. Se empobrece así la fase líquida en Bi y el punto de congelación disminuye a lo largo de **AG**, con progresiva separación de Bi. Finalmente la fase líquida alcanza la composición **G** y se solidifica en forma de una mezcla de cristales muy finos de Bi y Cd que atrapan a los cristales de Bi separados anteriormente.

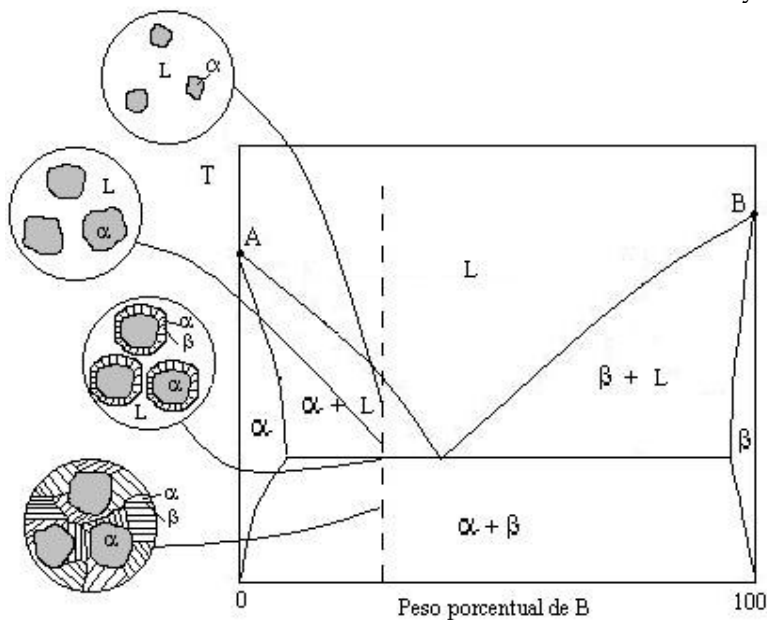
Podemos ver que por encima de la curva **AG** y **BG**, solamente existe una fase (solución de ambos componentes) y en consecuencia dos grados de libertad: la temperatura y la composición. Ej: a la temperatura **T<sub>x</sub>**, la composición de la fase líquida puede variar entre las correspondientes a **a** y **b**. Para la composición **x**, las temperaturas de existencia de esa fase líquida sólo requieren ser superiores a **T<sub>y</sub>**. Sobre las curvas **AG** y **BG** existen en equilibrio, el Bi sólido o el Cd sólido respectivamente con el fundido; para estos sistemas bifásicos no existe más que un grado de libertad, por lo que fijando la temperatura o la composición, el sistema queda unívocamente definido. Así, un sistema formado por el fundido y Bi sólido debe encontrarse en la curva **AG**; y para una temperatura dada, **T<sub>y</sub>**, la composición del sistema es la correspondiente a **y**, y recíprocamente.

En el punto **G** (a la temperatura eutéctica) el sistema es invariante, ya que hay dos fases sólidas en equilibrio con la fase líquida. Ello indica que la composición y la temperatura están definidas (composición y temperatura eutéctica).

Los diagramas de fase son muy útiles en metalurgia, ya que proporcionan indicaciones sobre el transcurso del enfriamiento de los fundidos, de los sólidos que pueden esperarse al final y sobre los campos de existencia de las diferentes formas de sólidos. Estos diagramas de fases se obtienen a partir de las curvas de enfriamiento.



Cuando los dos componentes de la aleación son parcialmente miscibles entre sí, el diagrama correspondiente se conoce como: **eutéctico con solución sólida limitada**. Se generan zonas de una sola fase comparables a la región sólida de una aleación de sustitución continua. Es posible definir dos fases de solución sólida,  $\alpha$  y  $\beta$  con frecuencia de distinta estructura cristalina. La estructura cristalina de  $\alpha$  será la de A, y la de  $\beta$  la de B.



### Fases intermetálicas sólidas

Como ya se vio, es posible que a partir de dos metales se formen fases intermetálicas de composición definida, siempre que se cumplan condiciones de tamaño y de formación adecuada de bandas electrónicas.

Las fases intermetálicas se comportan durante las transformaciones de fases como compuestos químicos, es decir, poseen temperatura de fusión definida y cristalizan como



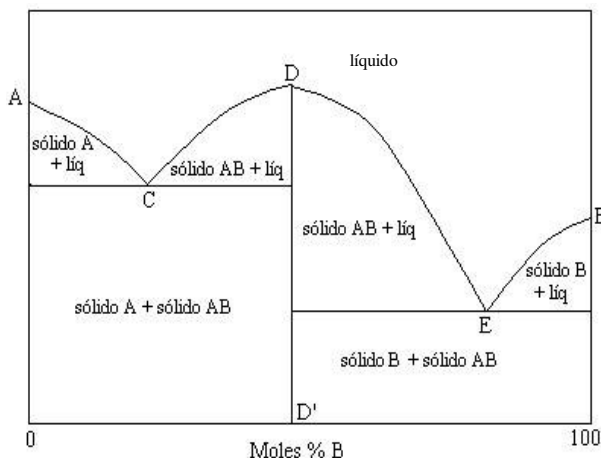


sustancias puras.

La aparición de fases intermetálicas se pone de manifiesto en los diagramas de fases, porque los máximos de temperaturas de solidificación que aparecen. Veamos estos diagramas:

- Sistemas con puntos de fusión congruente

Si los componentes **A** y **B** forman un compuesto estable **AB**, además de las ramas **AC** y **BE**, que representan las composiciones de líquidos en equilibrio con los sólidos **A** y **B** respectivamente a diferentes



temperaturas, hay una porción central **CDE**, que muestra un máximo. Esta porción del diagrama de fases corresponde a las condiciones de equilibrio de la fase líquida con el compuesto sólido **AB**. El máximo **D** de la curva se produce cuando la composición del líquido es idéntica a la del compuesto. En consecuencia, sobre la base de la coordenada del punto **D (D')**, es posible deducir, sin necesidad de un análisis químico, la fórmula del compuesto sólido que se separa de la fase líquida a lo largo de **CDE**.

Puesto que el líquido en el punto **D** tiene la misma composición del sólido con el cual está en equilibrio, la temperatura en **D** es en realidad el punto de fusión del compuesto.

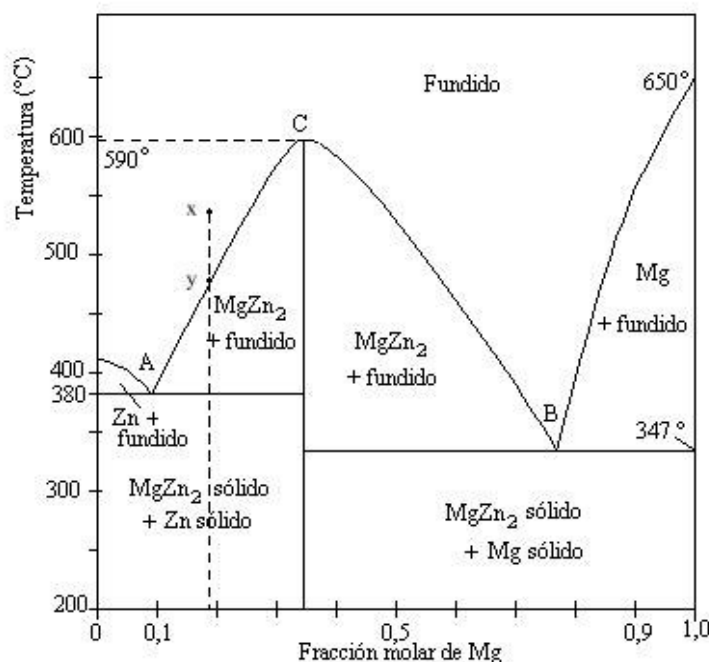
El compuesto es bastante estable, y sólido y líquido pueden coexistir; se dice entonces que el compuesto **AB** tiene un **punto de fusión congruente**.

Para la composición correspondiente a **D**, el sistema se ha transformado prácticamente en un sistema de un componente (como ocurre con las composiciones extremas de **A** y **B** puros), siendo éste el compuesto **AB**. En consecuencia, la temperatura de fusión en **D** es tan definida como lo son los puntos de fusión de **A** y **B** puros. El punto de fusión del compuesto puede estar por encima, por debajo o entre los puntos de fusión de los componentes puros.

Hay ahora dos puntos eutécticos, **C** y **E**; en el primero se depositan los sólidos **A** y **AB**, mientras que en el otro las fases sólidas son **AB** y **B**.

Hacia la izquierda de la línea divisoria **DD'** el diagrama muestra las condiciones de equilibrio de las fases sólido líquido del sistema de dos componentes **A** y **AB**, mientras que a la derecha de la línea, los dos componentes **AB** y **B**.

Tomemos como ejemplo el sistema **Mg-Zn**, cuyo diagrama de fases se muestra a continuación:



Como se ve en el diagrama, para la fracción molar 0.33 se presenta un máximo muy claro, que corresponde a la fase intermetálica  $\text{MgZn}_2$  (Fase de Laves).

Como consecuencia de la presencia de este máximo aparecen dos mezclas eutécticas con la fracción molar 0.1 (4% en peso de Mg) y la fracción molar 0.74 (43% en peso de Mg).

Cuando se enfría un fundido en estado  $x$ , empieza a separarse la fase intermetálica  $\text{MgZn}_2$  al alcanzar la temperatura correspondiente y con ello, en el punto  $y$ , se encontrarán en equilibrio dos fases. Al seguir disminuyendo la temperatura se sigue separando más compuesto y va variando la composición del fundido hasta que al alcanzar los 380 °C se solidifica el resto del fundido, como una mezcla de Zn y  $\text{MgZn}_2$ , que se agrega al  $\text{MgZn}_2$  cristalizado previamente.

- Sistemas con punto de fusión incongruente o peritético

La forma más o menos aguda del máximo en un diagrama de fases da un indicio acerca de la estabilidad del compuesto en su punto de fusión. Si el máximo es achatado, significa que el compuesto tiende a descomponerse.

Algunas veces el compuesto es tan inestable que se descompone completamente a una temperatura inferior a su punto de fusión; entonces el sólido no puede estar en equilibrio con el líquido que tiene su misma composición. Se dice que el compuesto tiene un punto de **fusión incongruente o peritético**.

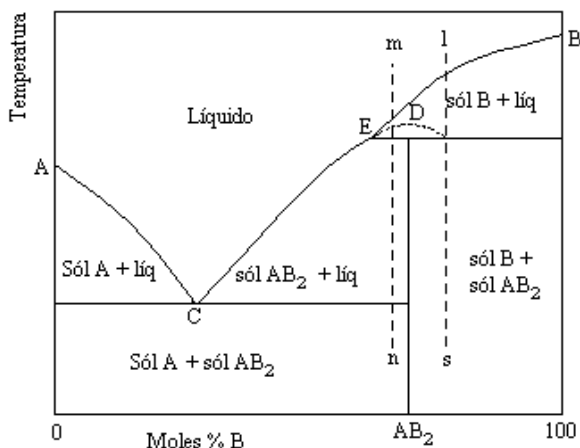
El diagrama de equilibrio de fases, suponiendo que se forma un compuesto en la relación 1:2 del tipo  $\text{AB}_2$  se muestra en el siguiente gráfico.

A la temperatura del punto peritético  $E$ , que está por debajo del punto de fusión hipotético  $D$ , el compuesto  $\text{AB}_2$  se disocia en sus constituyentes, dando el sólido puro  $B$  y una solución de composición  $E$ . A lo largo de  $EB$  la fase sólida consiste en  $B$  puro.

Si se enfría un líquido como el  $I$ , que se encuentra a la derecha de  $D$ , al alcanzar la curva  $EB$ , primero se separará sólido  $B$  y la composición del líquido tenderá hacia  $E$ ; luego,



cuando la temperatura alcanza la correspondiente al punto **E**, comienza a formarse y separarse el compuesto, junto con B. Existen ahora una fase líquida y dos sólidas, y así el **sistema condensado es invariante**.



Como la composición total en **l** corresponde a mayor cantidad de **B** que la que está presente en el compuesto, quedará una parte de sólido **B**, cuando todo el líquido se haya convertido en sólido  $AB_2$ . Esto está indicado también por el hecho de que la línea **l-s** termina en la región de B sólido y  $AB_2$  sólido.

Cuando un líquido de composición **m** a la izquierda de **D** se enfría, el sólido **B** formado al alcanzar la curva **EB**, será reemplazado completamente en el punto peritéctico **E** por sólido  $AB_2$  y líquido. Luego de un enfriamiento hasta **n**, el comportamiento es típico de un sistema eutéctico, separándose los sólidos A y  $AB_2$  a la temperatura correspondiente a **C**. Forman sistemas con punto de fusión incongruentes: oro-antimonio ( $AuSb_2$ ),  $Mg_2Ni$ .