### UNIVERSIDAD NACIONAL DE LUJAN

## DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA

CIENCIA DE LOS MATERIALES

Diagramas de Fases

INGENIERIA INDUSTRIAL 2012

# Índice

3
3
. <b></b> -
5
5
<i>6</i>
7
11
12
13
18
19
20
21
•••

### DIAGRAMAS DE FASES

# 1 Introducción a los Diagramas de Fases

Gran parte de la información acerca del control de la estructura de las fases en un determinado sistema se presenta de manera simple y concisa en lo que se denomina un *diagrama de fases*, también denominado *diagrama de equilibrio*.

Existen tres parámetros controlables externamente que afectan la estructura de las fases: temperatura, presión y composición. Los diagramas de fases se construyen graficando diferentes combinaciones de estos parámetros.

### Conceptos Básicos

**Componente**: Los componentes son metales puros, compuestos o ambos, de los cuales se compone una aleación. Por ejemplo, en un latón Cu-Zn, los componentes son cobre y zinc.

**Sistema**: Puede hacer referencia a dos significados. En primer lugar, puede referirse a un cuerpo específico de material en estudio (por ejemplo, una cuchara de acero fundido). O bien, puede referirse a una serie de posibles aleaciones de los mismos componentes, pero sin considerar la composición de la aleación (por ejemplo, el sistema hierro-carbono).

**Soluto:** Componente o elemento de una disolución presente en una composición menor. Se disuelve en el disolvente.

**Solvente:** Componente o elemento de una disolución presente en una composición mayor. El solvente disuelve al soluto.

Limite de solubilidad: Es la concentración máxima de soluto que se puede añadir sin que se forme una nueva fase.

**Disolución sólida**: Consiste en átomos de por lo menos dos tipos diferentes, en donde los átomos de soluto ocupan posiciones sustitucionales o intersticiales en la red del disolvente, conservando la estructura cristalina del disolvente.

Fase: Es una porción homogénea de un sistema que tiene características físicas y químicas uniformes. Todo material puro es de una fase (monofásico), al igual que cualquier disolución sólida, líquida o gaseosa. Por ejemplo, una disolución líquida de azúcar en agua es de una sola fase. Una disolución sobresaturada de azúcar en agua tiene dos fases: azúcar (sólida) y la solución de azúcar en agua (líquida). También, una sustancia puede existir en dos o más formas polimórficas (por ejemplo, si tiene estructuras cúbica de cuerpo centrada y cúbica de caras centrada). Cada una de estas estructuras es una fase separada porque sus características físicas respectivas son diferentes.

**Energía Libre**: Es una propiedad termodinámica, función de la energía interna de un sistema y su entropía (aleatoriedad o desorden de los átomos o moléculas del sistema).

**Sistema en Equilibrio**: Un sistema se dice que está en equilibrio si su energía libre es mínima, para una combinación específica de presión, temperatura y composición. Desde el punto de vista macroscópico, significa que las características del sistema no cambian con el tiempo. Es decir, el sistema es estable. Un cambio de temperatura, presión y/o composición en un sistema en equilibrio, conducirá a un aumento en la energía libre y a un posible cambio espontáneo a otro estado de menor energía libre.

**Equilibrio metaestable**: En algunos sistemas sólidos, la velocidad a la cual se alcanza el equilibrio (estado de mínima energía) es tan lenta que no siempre se logra en un tiempo razonable. En estos casos, y a los fines prácticos, el sistema logra un equilibrio "metaestable" que puede persistir indefinidamente, o bien, experimentan cambios muy ligeros o casi imperceptibles a medida que pasa el tiempo. Un ejemplo de equilibrio metaestable es el diamante (la forma estable es el grafito).

**Microestructura**: Se refiere a la estructura que se revela por observación microscópica directa, por medio del microscopio óptico o electrónico. Una microestructura se caracteriza por el número de fases presentes, sus proporciones y la manera en que se distribuyen. La microestructura de una aleación depende de: elementos aleantes presentes, concentraciones, temperatura y tratamiento térmico de la aleación.

# 2 Diagrama de Fases de un solo Componente

Los diagramas de fases de esta sección corresponden para una sustancia pura (la composición se mantiene constante). Esto significa que las únicas variables de interés son la presión y la temperatura. Por ello, estos diagramas se conocen como diagrama P-T.

El diagrama P-T del agua se muestra en la Figura 1, donde se observan regiones para tres fases diferentes: sólido, líquido y vapor. Cada una de las fases existe en condiciones de equilibrio a través de los intervalos presión-temperatura de su área correspondiente.

Cada una de las tres curvas de este diagrama (aO, bO y cO) son límites de fases. Cualquier punto de estas curvas representa un equilibrio entre las dos fases a cada lado. También, al cruzar una línea (al variar la presión o la temperatura), una fase se transforma en otra. Por ejemplo, a una presión de 1 atm, durante el calentamiento, ocurrirá la fusión del hielo a 0°C y posteriormente la vaporización del líquido a 100°C (punto 2 y 3 de la Figura 1, respectivamente).

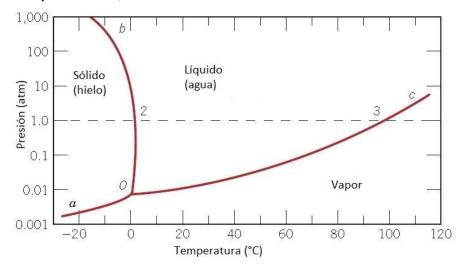
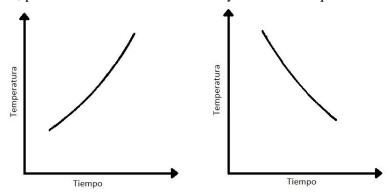


Figura 1. Diagrama de fases de Presión-Temperatura para el agua.

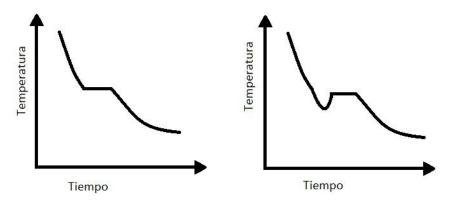
## 2.1 Curva de Enfriamiento de un componente puro

El análisis térmico es el estudio de la variación de temperatura que experimenta un metal o aleación durante su calentamiento o enfriamiento. Si se suministra calor a un material metálico, éste experimentará un aumento de temperatura. Con cantidades de calor constante por unidad de tiempo se tendrá una elevación continua de temperatura en el material, siempre que éste no experimente transformación alguna. La representación gráfica de la variación de la temperatura del material con el tiempo se denomina curva de calentamiento o curva de enfriamiento. Un metal que no experimenta transformación alguna en el rango de temperaturas consideradas, posee las curvas de calentamiento y enfriamiento que se muestra en la Figura 2.



**Figura 2.** Curva de calentamiento (izq) y de enfriamiento (der) de un sistema sin cambio de fases.

Las transformaciones de fases ocurren generalmente con absorción o desprendimiento de energía. Si durante el enfriamiento de un metal éste pasa por una temperatura a la cual ocurre un cambio microestructural, su curva de enfriamiento presentará una inflexión. Así, por ejemplo, la curva de enfriamiento de un metal puro presenta una meseta que corresponde a su temperatura de solidificación (Figura 3). Una vez completada la solidificación, la curva de enfriamiento continúa su descenso.



**Figura 3.** *Izq.* Curva de enfriamiento de un metal puro. Izq. Se muestra la meseta durante la solidificación. **Der.** Subenfriamiento necesario para comenzar la solidificación.

En la práctica suele necesitarse un pequeño subenfriamiento para lograr el comienzo de la solidificación (Figura 3). Una vez comenzada la cristalización, la temperatura sube hasta el valor que le corresponde y se mantiene constante durante toda la solidificación. Luego sigue el enfriamiento, ya en fase sólida.

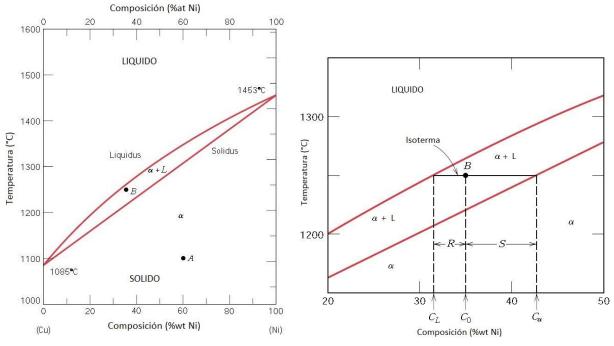
# 3 Diagrama de Fases Binarios

Los diagramas de fases binarios tienen sólo dos componentes. En ellos la presión se mantiene constante, generalmente a 1 atm. Los parámetros variables son la temperatura y la composición.

Los diagramas de fases binarios son mapas que representan las relaciones entre temperatura, composición y cantidad de fases en equilibrio, las cuales influyen en la microestructura de una aleación. Muchas microestructuras se desarrollan a partir de transformaciones de fases, que son los cambios que ocurren entre las fases cuando se altera la temperatura (en general, en el enfriamiento). Esto puede implicar la transición de una fase a otra, o la aparición o desaparición de una fase.

### 3.1 Sistemas Isomorfos Binarios

Los sistemas binarios se denominan isomorfos cuando existe solubilidad completa de los dos componentes en estado líquido y sólido. Para que ocurra solubilidad completa en estado sólido, ambos elementos aleantes deben tener la misma estructura cristalina, radios atómicos y electronegatividades casi iguales y valencias similares. Éste es el caso del sistema Cobre-Níquel que se muestra en la Figura 4.



**Figura 4. Izquierda:** Diagrama de Fases para el sistema Cobre-Níquel. **Derecha:** Parte del diagrama de fases del sistema Cu-Ni ampliado en el punto B.

En el diagrama aparecen tres regiones o campos de fases. Un campo alfa ( $\alpha$ ), un campo líquido (L) y un campo bifásico ( $\alpha$  + L). Cada región está definida por la fase o fases existentes en el intervalo de temperaturas y composiciones acotadas por los límites de fases.

El líquido L es una disolución líquida homogénea compuesta de cobre y níquel. La fase  $\alpha$  es una disolución sólida sustitucional que consiste de átomos de Cu y Ni, de estructura cúbica de caras centrada. A temperaturas inferiores a  $1080^{\circ}$ C, el Cu y el Ni son mutuamente solubles en estado sólido para todas las composiciones, razón por la cual el sistema se denomina isomorfo.

El calentamiento del cobre puro corresponde al desplazamiento vertical hacia arriba en el eje izquierdo de temperaturas. El cobre permanecerá solido hasta que alcance su temperatura de fusión (1085°C), en donde ocurrirá la transformación de sólido a líquido. La temperatura no se incrementará hasta tanto no termine la fusión completa de todo el sólido.

En una composición diferente a la de los componentes puros, la fusión ocurrirá en un intervalo de temperaturas entre liquidus y solidus. Ambas fases (sólido y líquido) estarán en equilibrio dentro de este intervalo de temperaturas.

## 3.1.1 Interpretación de los diagramas de fases

#### Nomenclatura

Letras griegas minúsculas ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , etc.): cada una de ellas representa una solución sólida.

**Liquidus**: Línea que separa los campos de fases L y  $(L+\alpha^1)$ . Por encima de la línea liquidus, se tiene fase líquida a todas temperaturas y composiciones.

**Solidus**: Línea que separa los campos de fases  $\alpha^1$  y (L+ $\alpha$ ). Por debajo de la línea solidus, se tiene fase sólida ( $\alpha$ ) a todas temperaturas y composiciones.

#### Determinación de las fases presentes

- a) Localizar en el diagrama el punto definido por la temperatura y composición de la aleación.
- b) Identificar las fases presentes en el campo de fases correspondiente.

Ejemplos:

El punto A de la Figura 4 está dentro de la región o, por lo que sólo estará presente la fase a.

El punto B de la Figura 4 está dentro de la región  $(\alpha + L)$ , por lo que estarán presentes  $\alpha$  y líquido en equilibrio.

#### Determinación de las composiciones de cada una de las fases

- a) Localizar en el diagrama el punto definido por la temperatura y composición de la aleación.
  - → Para regiones monofásicas: la composición de la fase coincide con la composición global de la aleación.

Ejemplo:

Una aleación 60%wt de Ni y 40%wt de Cu. A 1100°C se ubicaría en el punto A de la Figura 4. En esta composición y temperatura, sólo se encuentra presente fase a con 60%wt de Ni y 40%wt de Cu (coincide con la composición global de la aleación).

- → Para regiones bifásicas, proceder con el punto b)
- b) En el punto de interés (definido por la T y la composición) trazar una isoterma, extendiéndose a través de la región bifásica y terminando en las líneas de límites de fases a cada lado.
- c) Observar las intersecciones de la isoterma con los límites de fases a cada lado.
- d) Trazar líneas perpendiculares a la isoterma a partir de las intersecciones hasta el eje horizontal de composiciones.
- e) Leer las composiciones de cada fase según cuál es el límite de la región que intercepta la isoterma.

Ejemplo:

Aleación 35%wt de Ni y 65%wt de Cu. A 1250°C es el punto B de la Figura 4 y se encuentra en la región ( $\alpha$ +L). Se traza la isoterma a través de la región ( $\alpha$ +L) y las perpendiculares a la isoterma en la intersección con los límites de la región bifásica. De esta forma, el punto B está constituido por fase líquida de composición  $C_L$  (31.5%wt Ni-68.5%wt Cu) y fase sólida  $\alpha$  de composición  $C_S$  (42.5%wt Ni-57.5%wt Cu).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> En este caso, α representa a cualquier solución sólida  $(\alpha, \beta, \gamma, \text{ etc})$ .

#### Determinación de cantidades relativas de cada fase (regla de la palanca inversa)

Para una región monofásica, la solución es obvia. Es decir, 100% de dicha fase. Para una región bifásica, proceder según se describe a continuación.

- a) Localizar en el diagrama el punto definido por la temperatura y composición de la aleación.
- b) Trazar la isoterma a través de la región bifásica a la temperatura de interés. La composición global de cae en algún punto de la isoterma y la divide en dos sectores (uno a la izquierda y otro a la derecha de la composición global de la aleación).
- c) La fracción (en peso) <u>de una fase</u> se calcula considerando el sector de la isoterma que va desde la composición global de la aleación hasta el límite de la región bifásica <u>de la otra fase</u> (por esto se llama regla de la palanca inversa). Se divide la longitud de este sector por la longitud total de la isoterma en la región bifásica.
- d) Para convertir a porcentajes de fases, multiplicar las fracciones por 100.

Al emplear la regla de la palanca, las longitudes de los segmentos de la isoterma pueden determinarse ya sea por medición directa del diagrama de fases (usando una regla), o bien restando los valores de composición que se obtienen del eje de composiciones.

Ejemplo:

Aleación de composición global  $C_0$  (35%wt de Ni). A 1250°C es el punto B de la Figura 4 y se encuentra en la región ( $\alpha$ +L). Se traza la isoterma a través de la región ( $\alpha$ +L) y las perpendiculares a la isoterma en la intersección con los límites de la región bifásica. De esta forma, el punto B está constituido por fase líquida de composición  $C_L$  (31.5%wt Ni) y fase sólida  $\alpha$  de composición  $C_S$  (42.5%wt Ni).

Las fracciones en masa del líquido  $(W_L)$  y del sólido  $(W_\alpha)$  se calculan de la siguiente forma:

$$W_{L} = \frac{S}{R+S} = \frac{C_{\alpha} - C_{0}}{C_{\alpha} - C_{L}} = \frac{42.5 - 35}{42.5 - 31.5} = 0.68$$

$$W_{\alpha} = \frac{R}{R+S} = \frac{C_{0} - C_{L}}{C_{\alpha} - C_{L}} = \frac{35 - 31.5}{42.5 - 31.5} = 0.32$$

Notar que en  $C_0$ ,  $C_L$  y  $C_\alpha$  se emplearon %wt de Ni (y no de Cu), aunque se hubiese obtenido el mismo resultado.

Para finalizar el ejemplo, si se parte de 100 kg de aleación de composición global  $C_0$  (35%wtNi-65%wtCu) entonces a 1250°C esta aleación estará formada por 68 kg de líquido L y 32 kg de sólido  $\alpha$ . La composición del líquido L es  $C_L$  (31.5%wt Ni-68.5%wt Cu) y la composición del sólido  $\alpha$  es  $C_S$  (42.5%wt Ni-57.5%wt Cu).

#### 3.1.2 Desarrollo de microestructuras en aleaciones isomorfas

Se debe destacar que los diagramas de fases permiten identificar cuáles son las fases que estarán presentes <u>en equilibrio</u>. Esto significa que los cambios de temperatura, ya sea durante el enfriamiento o durante el calentamiento, deben ser lo suficientemente lentas como para lograr que se alcancen a redistribuir los elementos aleantes (por difusión), según el diagrama de fases.

Dado que no siempre se alcanzan las condiciones de equilibrio, a continuación se explicará el proceso de formación de las microestructuras, ya sea mediante un enfriamiento en equilibrio como en uno de no equilibrio.

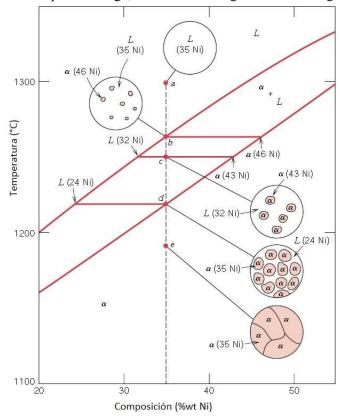
#### Enfriamiento en equilibrio

Se considera el sistema 35% wt Cu - 65% wt Ni de la Figura 5 a medida que se enfría desde 1300°C. A 1300°C (punto a), la aleación es 100% líquido. La composición del líquido es 35% wt Cu - 65% wt. A medida que se inicia el enfriamiento, no ocurrirán cambios en la microestructura o en la composición hasta tanto no se alcance la línea liquidus (punto b, a 1260°C).

Una vez que se alcanza el punto b (1260°C), comienza a formarse los primeros cristales de sólido  $\alpha$ . La microestructura se muestra en la Figura 5. Consiste de una matriz de líquido L con cristales incipientes de sólido  $\alpha$ . La composición del sólido  $\alpha$  se determina a partir de la isoterma que pasa por el punto b, es decir 46% wt Ni (en la Figura 5 se muestra como " $\alpha(46 \text{ Ni})$ "). La composición del líquido todavía es 35% wt Ni, que lógicamente difiere a la del sólido  $\alpha$ .

A medida que continúa el enfriamiento, cambiarán tanto las composiciones como las cantidades relativas de cada fase. La composición del líquido L seguirá la línea liquidus y la composición del sólido  $\alpha$  seguirá la línea solidus. Además, la fracción en peso de sólido  $\alpha$  aumentará a medida que progresa el enfriamiento. Para que todo esto ocurra, es necesario una redistribución de ambos elementos aleantes (Cu y Ni) en cada una de las fases, según las composiciones de equilibrio. Debe destacarse que la composición global de la aleación permanece sin cambio durante el enfriamiento 35% wt Cu - 65% wt Ni), aun cuando el cobre y el níquel se redistribuyan en cada una de las fases.

A  $1250^{\circ}$ C (punto c), la composición de la fase líquida es 32% wtNi-68% wtCu. La composición del sólido  $\alpha$  es 43% wtNi-57% wtCu. En cuanto a las cantidades relativas de cada fase, la regla de la palanca inversa indica que las fracciones en peso para el líquido y el sólido  $\alpha$  son 0.73 y 0.27, respectivamente. Esto significa que si hipotéticamente se pudiese extraer cada uno de los cristales de sólido  $\alpha$  que se formaron en equilibrio y a esta temperatura, y se los pesaran, se encontrará que se tiene un 27% en peso de sólido respecto del peso total de la aleación original. Es decir, si se partió de 1kg de aleación (mezclando 350g de Ni con 650g de Cu), entonces el sólido  $\alpha$  a  $1250^{\circ}$ C pesará 270g (de los cuales 270g x 0.43 = 116.1g son de Ni).



**Figura 5.** Sistema Cu-Ni y su representación en la evolución de microestructuras durante la solidificación en equilibrio.

En el punto d (a 1220°C), el proceso de solidificación prácticamente ha terminado, excepto por los últimos vestigios de líquido que está por solidificar. La composición del sólido α es la de la aleación global (35% wtNi). La composición del último líquido en solidificar es 24% wtNi.

Al cruzar la línea solidus, solidifica todo el líquido remanente, obteniendo finalmente una solución sólida policristalina de fase  $\alpha$  que tiene una composición uniforme de 35% wtNi-65% wtCu (punto e). Un enfriamiento posterior a temperatura ambiente no afectará la microestructura ni la composición. La microestructura resultante se muestra en la Figura 6.

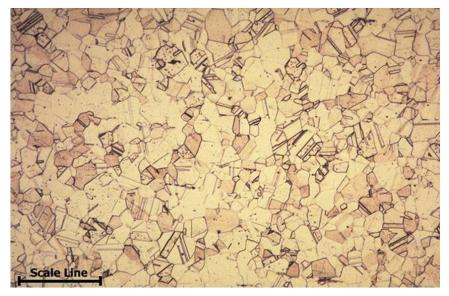


Figura 6. Aleación C72500 (Cu, 10% Ni, 2% Sn). Unidad de escala: 25Micrones

#### Enfriamiento en condiciones de no equilibrio

Las condiciones de solidificación y el desarrollo de microestructuras de equilibrio se alcanzan sólo a velocidades de enfriamiento muy lentas. La razón de esto es que con los cambios de temperatura debe haber reajustes en las composiciones de las fases sólidas y líquidas, según rige el diagrama de fases (es decir, con la línea liquidus y solidus). Estos reajustes se logran mediante procesos de difusión en las fases sólida, líquida y en la interfase. Dado que la difusión es un proceso que depende del tiempo, para conservar el equilibrio durante el enfriamiento debe existir el suficiente tiempo a cada temperatura para poder lograr los reajustes necesarios en la composición química de cada fase. Las velocidades de difusión son especialmente bajas en la fase sólida y en ambas fases disminuye al bajar la temperatura. En todas las situaciones prácticas de solidificación, las velocidades de enfriamiento son demasiado rápidas para permitir estos reajustes de composición, así como la conservación del equilibrio. Como consecuencia, se generan otras microestructuras que difieren de la sección anterior.

Se considera el sistema 35% wt Cu - 65% wt Ni de la Figura 7 a medida que se enfría desde 1300°C a una velocidad lo suficientemente rápido como para no lograr condiciones de equilibrio en el sólido (aunque si en el líquido, por ser mayor la velocidad de difusión).

A 1300°C (punto a'), la aleación es 100% líquido. La composición del líquido es 35% wt Cu - 65% wt. A medida que se inicia el enfriamiento, no ocurrirán cambios en la microestructura o en la composición hasta tanto no se alcance la línea liquidus (punto b', a 1260°C).

En el punto b' (a 1260°C) se forman los primeros cristales de fase  $\alpha$  con una composición 46%wtNi-64%wtCu.

Al alcanzar el punto c' (a  $1240^{\circ}$ C), la composición del líquido es 29%wtNi. A esta temperatura, la composición de la fase  $\alpha$  que acaba de solidificar es 40%wtNi. Sin embargo, dado que la difusión del sólido  $\alpha$  es relativamente lento, la composición del sólido  $\alpha$  que se formó en b' no se ha modificado. Esto significa que en esta instancia, la microestructura consiste de cristales de sólido  $\alpha$  con 46%wtNi en su núcleo y 40% wtNi en la periferia del cristal. Dicho de otra forma, el porcentaje de Ni en los cristales de sólido  $\alpha$  varía radialmente de 46% wt en el núcleo hasta 40% wt en la periferia.

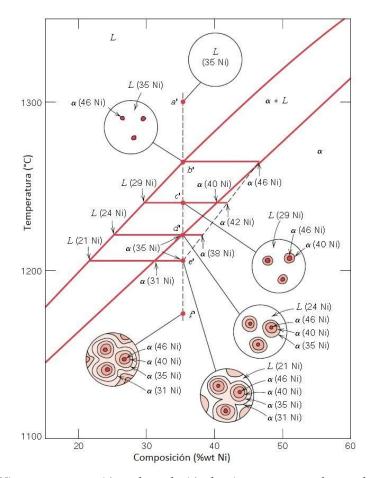
Como resultado, se considera que la composición real del sólido  $\alpha$  en el punto c' será un promedio ponderado, siendo el porcentaje de Ni menor que 46% wt (el primer cristal en solidificar) pero mayor que 40% wt. Mientras menor sea la velocidad de enfriamiento, el promedio ponderado será más cercano a 40% wtNi (aproximación a la condición de equilibrio) y viceversa. Digamos, por ejemplo, que la velocidad de enfriamiento fue tal que el promedio ponderado resulta ser 42% wtNi según se muestra en la Figura 7.

Si ahora se aplica la regla de la palanca (teniendo en cuenta que la composición del sólido  $\alpha$  es 42%wtNi según promedio ponderado), se tendrá mayor proporción de líquido que lo indicado por las condiciones de equilibrio. Una vez más, esto se debe a que la línea solidus ha sido virtualmente desplazada a hacia la derecha por ser una solidificación de no equilibrio, representada por la línea de trazos en la Figura 7.

En el punto d' (a 1220°C), la solidificación debería estar completa según el diagrama de equilibrio. Sin embargo no es así. En la situación fuera de equilibrio, todavía existe una proporción importante de líquido

remanente<sup>2</sup>. La fase  $\alpha$  que se está formando a 1220°C tiene composición 35%wtNi (en la periferia) en contraste con los 46%wtNi que existen en los centros de cada uno de los cristales  $\alpha$ . Nuevamente y para los fines didácticos, se asume un promedio ponderado de, digamos, 38%wtNi para la fase  $\alpha$ .

La solidificación fuera de equilibrio se completa finalmente en el punto e' (a  $1205^{\circ}$ C). La composición de la última fase  $\alpha$  en solidificar es 31%wtNi. La composición promedio de todo el sólido  $\alpha$  es 35%wtNi, la cual es igual a la composición global de la aleación. En el punto f' de la Figura 7 se muestra como quedaría la microestructura resultante del material totalmente solido.



**Figura 7.** Sistema Cu-Ni y su representación en la evolución de microestructuras durante la solidificación fuera del equilibrio.

El grado de desplazamiento de la curva solidus fuera de equilibrio respecto a la curva en equilibrio depende de la velocidad de enfriamiento. A menor velocidad de enfriamiento, menor este desplazamiento y viceversa.

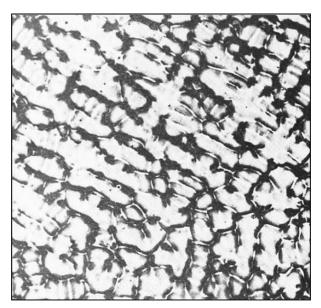
El fenómeno por el cual la composición química no es uniforme en el sólido, según se acaba de describir, se conoce como *segregación*. Dicho de otra forma, se entiende por segregación al fenómeno por el cual se establecen gradientes de composición química a través de los granos, generado por condiciones de no equilibrio. La condición de no equilibrio se genera por una alta velocidad de enfriamiento.

Este tipo de microestructura "en capas" con un núcleo central distinto del resto se conoce como estructura segregada y se muestra en la Figura 8.

Lisandro Ferrero

4

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Las fracciones en peso de sólido y líquido son 0.79 y 0.21, respectivamente (según la regla de la palanca).



**Figura 8.** *Microestructura de una pieza recién fundida de 70% Cu-30% Ni mostrando una estructura con gradientes de concentraciones (segregación).* 

Una fundición, por ejemplo, puede tener estructuras segregadas. Cuando esta fundición se vuelve a calentar, las regiones segregadas más cercanas a los límites de grano se fundirán primero por ser más rico en el aleante de menor punto de fusión. Esto genera una pérdida repentina en la integridad mecánica de la pieza debido a la delgada película de líquido que rodean los granos.

La segregación puede eliminarse mediante un tratamiento térmico de homogeneización a una temperatura inferior a la de solidus, y por supuesto, inferior a la temperatura de fusión de la fase que rodea los bordes de grano. En este proceso ocurre la difusión de los átomos aleantes, redistribuyéndose, alcanzando la composición de equilibrio luego de un tiempo lo suficientemente largo.

#### 3.1.3 Curvas de Enfriamiento de Sistemas Isomorfos

La Figura 9 muestra la curva de enfriamiento para una aleación Cu-40% wtNi, a bajas velocidades de enfriamiento (condición de equilibrio en todo momento). Se observa que los sistemas isomorfos solidifican en un intervalo de temperaturas, a diferencia de los componentes puros que presentan una meseta horizontal.

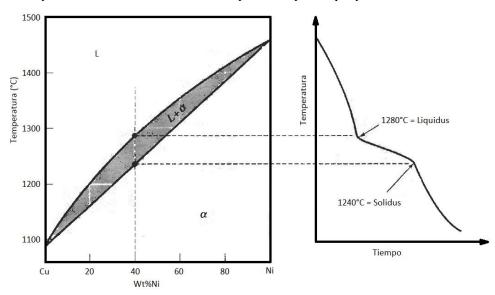


Figura 9. Curva de enfriamiento de una aleación isomorfa.

Los cambios de pendiente de la curva de enfriamiento marcan las temperaturas liquidus y solidus, es decir, el comienzo y el fin de la solidificación.

El intervalo de solidificación toma distintos valores de acuerdo a la concentración de los componentes de la aleación. Así, por ejemplo, siendo A y B los componentes de una solución sólida, se puede determinar toda una gama de curvas de enfriamiento, según se muestra en la Figura 10.

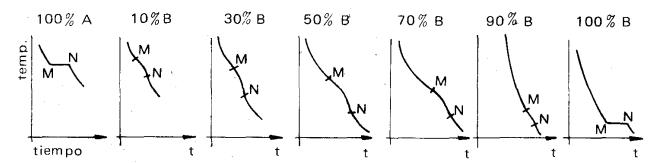
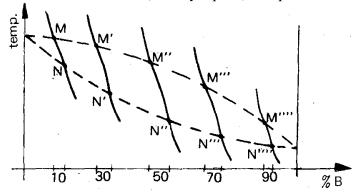


Figura 10. Diferentes curvas de enfriamiento de una aleación isomorfa, para diferentes contenidos de aleante.

Si se representa esta serie de curvas en un solo diagrama, indicando sobre las ordenadas las temperaturas y sobre las abscisas las concentraciones de B en A, se obtiene la Figura 11. Al unir todos los puntos de comienzo y todos los de fin de la solidificación, se obtiene el diagrama de transformación de la aleación, que en este caso está constituido por dos curvas: la superior o liquidus, por arriba de la cual toda la aleación se encuentra en estado líquido, y la inferior o solidus, por debajo de la cual toda la aleación está en estado sólido. Entre ambas curvas coexisten ambas fases (sólido y líquido) en equilibrio.



**Figura 11.** Principio básico para la construcción de un diagrama de fases isomorfo a partir de curvas de enfriamiento.

### 3.2 Sistemas Eutécticos Binarios

En la Figura 12 se muestra un diagrama eutéctico binario, parcialmente solubles en estado sólido. En el diagrama se identifican tres regiones monofásicas:  $\alpha$ ,  $\beta$  y líquido. El sólido  $\alpha$  es una solución sólida rica en cobre, tiene plata como soluto y la estructura cristalina es cúbica de caras centrada. El sólido  $\beta$  es una solución sólida rica en plata, tiene cobre como soluto y la estructura cristalina también es cúbica de caras centrada.

Cada uno de los sólidos  $\alpha$  y  $\beta$  tienen solubilidad limitada, ya que para una temperatura inferior a la línea BEG, sólo se disolverá en el cobre una cantidad limitada de plata (para formar la fase  $\alpha$ ) y viceversa. La línea CB, conocida como **solvus**, separa las regiones de fases  $\alpha$  y ( $\alpha$  +  $\beta$ ) y representa el límite de solubilidad de plata (soluto) en cobre (solvente). La solubilidad máxima de plata en cobre se alcanza en el punto B (a 779°C, 8%wtAg). Análogamente, la línea GH también se conoce como solvus y representa el límite de solubilidad de cobre (soluto) en plata (solvente). La solubilidad máxima de cobre en plata se alcanza en el punto G (a 779°C, 91.2%wtAg). Las solubilidades de ambas fases sólidas disminuyen para temperaturas mayores o menores a 779°C. Esta temperatura se denota como  $T_E$  y corresponde a la temperatura del eutéctico (se explicará más adelante).

La línea BEG es paralela al eje de composiciones y se extiende entre los límites máximos de solubilidad de cada fase sólida. Junto con las líneas AB y FG, representan la línea **solidus** y corresponde a la temperatura más baja a la cual puede existir fase líquida para cualquier composición de Cu y Ag en equilibrio.

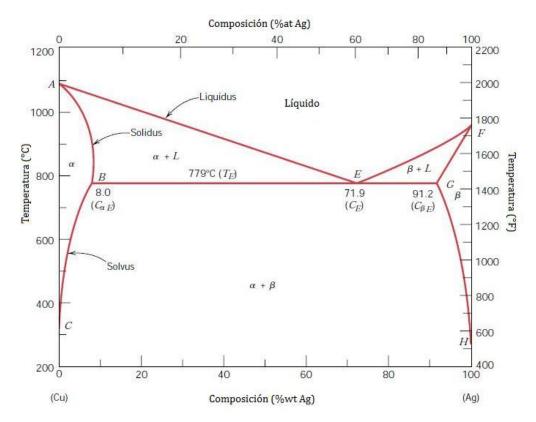


Figura 12. Diagrama de fases Cobre-Plata.

En el sistema Cu-Ag existen tres regiones bifásicas:  $(\alpha + líquido)$ ,  $(\beta + líquido)$  y  $(\alpha + \beta)$ . Las composiciones y cantidades relativas de cada fase pueden determinarse según isotermas y regla de la palanca inversa, según se describió en la sección 3.1.1.

Al agregar plata al cobre, la temperatura a la cual las aleaciones se hacen totalmente líquida disminuye a lo largo de la línea **liquidus** (línea AE). De este modo, la temperatura de fusión del cobre disminuye a medida que se le agrega plata. Lo mismo ocurre con la plata cuando se le agrega cobre sobre la línea FE. Estas líneas liquidus se unen en el punto E del diagrama de fases, a través de la cual también pasa la isoterma BEG (también conocida como isoterma eutéctica). El punto E se denomina punto invariante, el cual está designado por la composición eutéctica  $C_E$  y la temperatura eutéctica  $T_E$ .

Una aleación de este tipo (eutéctica binaria) de composición  $C_E$  tiene una reacción importante cuando cambia su temperatura al pasar por  $T_E$ . Esta reacción, conocida como **reacción eutéctica**, puede escribirse como:

$$L_{(C_E)} \xrightarrow{enfriamiento} lpha_{(C_{lpha_E})} + eta_{(C_{eta_E})}$$

En esta reacción,  $C_E$  es la composición del eutéctico,  $T_E$  es la temperatura del eutéctico,  $C_{\alpha E}$  es la composición de la fase  $\alpha$  a  $T_E$ ,  $C_{\beta E}$  es la composición de la fase  $\beta$  a  $T_E$ . Para el sistema Cu-Ag, se tiene:  $C_E$ =71.9% wtAg,  $C_{\alpha E}$ =8% wtAg,  $C_{\beta E}$ =91.2% wtAg y  $T_E$ =779°C.

Dicho de otra forma, la reacción eutéctica es aquella transformación de fases en la cual un líquido solidifica en dos fases diferentes (y viceversa en el calentamiento), de forma tal que existirán tres fases en equilibrio (los dos sólidos más el líquido). Debido a esta reacción eutéctica, los diagramas de fases similares a la de la Figura 12 se denominan diagramas de fases eutécticos. Los componentes que muestran este comportamiento, constituyen un sistema eutéctico.

#### 3.2.1 Desarrollo de microestructuras en aleaciones eutécticas

Dependiendo de la composición, los sistemas eutécticos binarios pueden tener diferentes microestructuras luego de un enfriamiento lento. A continuación se empleará el diagrama de fases Pb-Sn de la para explicar el desarrollo de cada tipo de microestructuras, en aleaciones de composición C1, C2, C3 y C4.

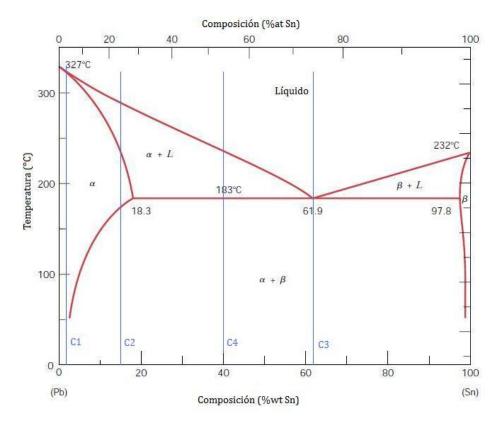


Figura 13. Diagrama de fases Pb-Sn.

#### Caso 1. Aleación con composición C1

Este ejemplo representa a cualquier composición que varía entre un componente puro y la solubilidad sólida máxima para ese componente a temperatura ambiente. Para el sistema Pb-Sn, esto incluye aleaciones ricas en plomo que contienen entre 0 y 2%wt Sn (rango de fase  $\alpha$  a temperatura ambiente) y también aleaciones ricas en estaño que contienen entre 99%wt Sn y estaño puro (rango de fase  $\beta$  a temperatura ambiente).

Como ejemplo, se considera la aleación de composición C1 de la Figura 14 a medida que se enfría lentamente desde la fase líquida. Esto implica desplazarse hacia abajo sobre la línea ww'.

En el punto a, la aleación permanece totalmente líquida y con una composición C1 hasta que cruza la línea liquidus a la temperatura correspondiente. En esta temperatura, comienzan a formarse los primeros cristales de sólido  $\alpha$ , ya que la aleación entra en la región bifásica ( $\alpha$  + L). En esta región, el enfriamiento es similar al explicado en la sección 3.1.2. A medida que continúa el enfriamiento y dentro de esta región bifásica, crece la cantidad relativa del sólido  $\alpha$  según la regla de la palanca inversa. Las composición del sólido  $\alpha$  sigue la línea solidus y la del líquido, la línea liquidus, en cada caso a la temperatura correspondiente. La solidificación culmina en el momento en que la temperatura de la aleación alcanza la línea solidus, momento a partir del cual se tendrá 100% de sólido  $\alpha$ . La aleación resultante es policristalina con una composición uniforme C1. No ocurrirán cambios posteriores hasta alcanzar la temperatura ambiente, debido a que no se cruza ninguna línea del diagrama de fases. La microestructura resultante se muestra en la Figura 14.

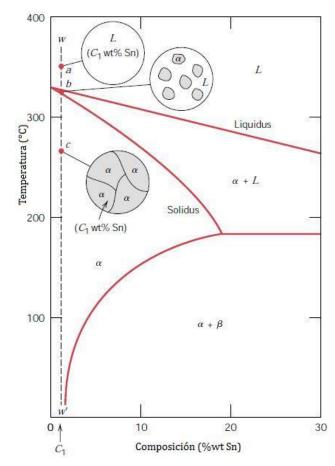


Figura 14. Representación de las microestructuras en equilibrio del sistema Pb-Sn de composición C1.

#### Caso 2. Aleación con composición C2

Este ejemplo representa a cualquier composición que varía entre el límite de solubilidad a temperatura ambiente y la solubilidad sólida máxima a la temperatura eutéctica. Para el sistema Pb-Sn, en el extremo rico en plomo, incluye aleaciones que contienen entre 2% wt Sn (solubilidad máxima a temperatura ambiente) y 18.3% wt Sn (solubilidad máxima a la temperatura eutéctica). El mismo rango se puede deducir para el extremo rico en estaño.

Como ejemplo, se considera la aleación de composición C2 de la Figura 15 a medida que se enfría lentamente desde la fase líquida. Esto implica desplazarse hacia abajo sobre la línea xx'. La solidificación de esta aleación entre los puntos d y f es similar a lo ya explicado en el caso 1.

En el punto d, la aleación consiste de 100% líquido de composición C2. A medida que la temperatura disminuye, no ocurren cambios hasta alcanzar el punto d', momento en el cual comienzan a aparecer los primeros cristales de sólido  $\alpha$  cuya composición queda determinada por la línea solidus a esa temperatura (punto a). La composición del líquido en el punto d' sigue siendo C2. Si continua el enfriamiento en la región bifásica ( $\alpha$  + L), y a medida que se desciende por la recta d'-e', los cristales de sólido  $\alpha$  van aumentando en cantidad relativa (según la regla de la palanca inversa). En cualquier temperatura intermedia entre d'-e', la composición del sólido y del líquido queda determinado por las líneas solidus y liquidus, respectivamente.

Por ejemplo, en el punto e, la composición del solido  $\alpha$  corresponde a la del punto b y la composición del líquido corresponde a la del punto c. La regla de la palanca inversa indica que la fracción en peso del sólido  $\alpha$  (cantidad relativa) queda determinado por el cociente de la longitud del segmento ec sobre la longitud del segmento bc. Análogamente, la fracción en peso del líquido queda determinado por el cociente de la longitud del segmento be sobre la longitud del segmento bc.

La solidificación finaliza a la temperatura del punto e', dado que la regla de la palanca inversa indica que en ese punto se tiene 100% de sólido  $\alpha$ . La composición del sólido  $\alpha$  será C2. Si el enfriamiento continúa, no ocurrirán cambios microestructurales hasta alcanzar el punto f'. La microestructura a una temperatura intermedia (punto f) se muestra en la Figura 15.

Cuando temperatura de la aleación desciende hasta alcanzar la línea solvus (punto f), entonces se ha alcanzado el límite de solubilidad del sólido  $\alpha$ . Como consecuencia, el diagrama de fases indica que, al

cruzar la línea solvus, se producen pequeñas partículas de solido  $\beta$  (ver esquema del punto g de la Figura 15). Al continuar el enfriamiento a temperaturas inferiores a las de f', la regla de la palanca inversa indica que la cantidad relativa de sólido  $\beta$  aumenta. En el punto g, la composición del sólido  $\alpha$  corresponderá a la de la línea solvus del plomo (punto g). La composición del sólido  $\beta$  corresponderá a la de la línea solidus del estaño (en el otro extremo del diagrama, no mostrado en la Figura 15).

Finalmente, a temperatura ambiente, la microestructura consistirá de una matriz de sólido  $\alpha$  con partículas de sólido  $\beta$  en su interior. Las composiciones y cantidades relativas se calculan de la misma forma ya explicada.

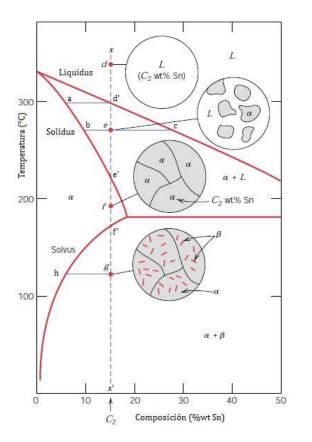


Figura 15. Representación de las microestructuras en equilibrio del sistema Pb-Sn de composición C2.

#### Caso 3. Aleación con composición C3

Este caso implica la solidificación de una aleación con composición eutéctica. Para el sistema de la Figura 16, esto corresponde a 61.9% wt Sn. Se considera entonces que esta aleación se enfría desde la fase líquida (punto h) siguiendo la línea vertical yy'. A medida que desciende la temperatura, no ocurren cambios hasta que se alcanza la temperatura eutéctica (183°C). Al cruzar la isoterma eutéctica (punto i), el líquido se transforma en las fases  $\alpha$  y  $\beta$  mediante la siguiente ecuación (reacción eutéctica):

$$L \rightarrow \alpha + \beta$$

En esta reacción, el líquido tendrá 61.9%wt Sn y las composiciones de los sólidos  $\alpha$  y  $\beta$  quedan definidos por los puntos extremos de la isoterma eutéctica (18.3%wt Sn para el sólido  $\alpha$  y 97.8%wt Sn para el sólido  $\beta$ ). Las tres fases (líquido,  $\alpha$  y  $\beta$ ) coexistirán en equilibrio hasta finalizar la solidificación.

Durante la transformación eutéctica, es necesario que se genere una redistribución del plomo y del estaño, desde la fase líquida hacia los sólidos  $\alpha$  y  $\beta$ . Esto se debe a que las composiciones de cada una de las tres fases son diferentes. Esta redistribución se muestra a la izquierda de la Figura 17. Como consecuencia, la microestructura del sólido resultante (denominada *estructura eutéctica*) consta de láminas alternadas se sólido  $\alpha$  y sólido  $\beta$ , que se forman simultáneamente durante la transformación. El proceso de redistribución del plomo y del estaño ocurre por difusión en el líquido, justamente en la interfase eutéctico/líquido. Las flechas indican las direcciones de difusión de los átomos de Pb y Sn. Lógicamente, el Pb difunde hacia las regiones de sólido  $\alpha$ , ya que ésta es más rica en plomo. Análogamente, el Sn difunde hacia las regiones de sólido  $\beta$ , ya que ésta es más rica en estaño.

Un enfriamiento posterior desde la isoterma eutéctica hasta la temperatura ambiente conducirá a cambios menores en la microestructura de la aleación. Estos cambios menores, ya sea en las composiciones de los

sólidos  $\alpha$  y  $\beta$  como las cantidades relativas de cada uno, queda determinado por la línea solvus del extremo rico en plomo, la línea solvus del extremo rico en estaño y la regla de la palanca inversa, como ya se explicó.

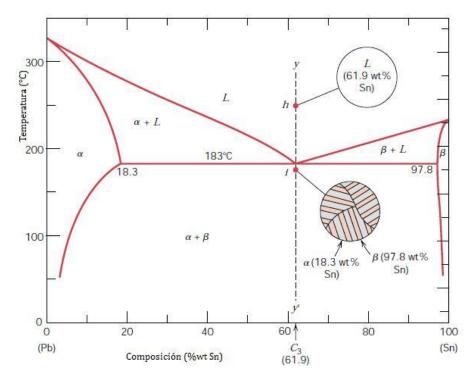
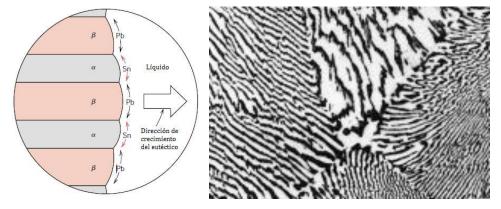


Figura 16. Representación de las microestructuras en equilibrio del sistema Pb-Sn de composición C3.



**Figura 17.** Izquierda: Formación de la estructura eutéctica para el sistema Pb-Sn. Derecha: Micrografía de una aleación Pb-Sn de composición eutéctica.

#### Caso 4. Aleación con composición C4

Este ejemplo representa a cualquier composición que varía entre el límite de solubilidad sólida máxima a la temperatura eutéctica y la composición eutéctica. Se considera la composición C4 de la Figura 18 que se encuentra a la izquierda del eutéctico. Al disminuir la temperatura, se desciende por la línea zz', comenzando en el punto j. El desarrollo de las microestructuras entre los puntos j y l es similar al del caso 2, de forma tal que antes de cruzar la isoterma eutéctica (punto l) están presentes sólido  $\alpha$  y líquido con composiciones 18.3% wt Sn y 61.9% wt Sn, respectivamente. Estas composiciones se determinan a partir de la isoterma correspondiente al punto l, y sus intersecciones con las líneas solidus y liquidus.

A medida que la temperatura desciende justo por abajo de la eutéctica, la fase líquida, que tiene la composición eutéctica, se transformará a la estructura eutéctica (es decir, láminas alternadas de  $\alpha$  y  $\beta$ ). La fase  $\alpha$  que se formó durante el enfriamiento a través de la región ( $\alpha$  + L) tendrá cambios microestructurales insignificantes. Para diferenciar, el sólido  $\alpha$  que se formó durante el enfriamiento a través de campo de fases ( $\alpha$  + L) se denomina  $\alpha$  *primaria* y la que se encuentra en la estructura eutéctica se denomina  $\alpha$  *eutéctica*.

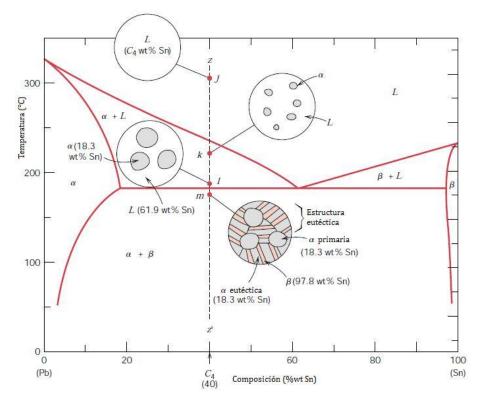
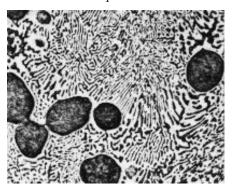


Figura 18. Representación de las microestructuras en equilibrio del sistema Pb-Sn de composición C4.



**Figura 19.** *Micrografía de una aleación 50%wt Pb-50%wt Sn mostrando granos de sólido α primaria (regiones oscuras grandes) inmersas en una estructura eutéctica laminar.* 

En aleaciones que tengan composición a la derecha del eutéctico, se obtienen transformaciones y microestructuras análogas a la recién descripta. Sin embargo, por debajo de la temperatura eutéctica, la microestructura consistirá de sólido  $\beta$  primaria y eutéctico, ya que un enfriamiento a partir del líquido cruza el campo de fases ( $\beta$  + líquido).

#### 3.2.2 Curvas de enfriamiento de Sistemas Eutécticos

La Figura 20 muestra las curvas de enfriamiento para un metal puro y 4 composiciones de aleante que coinciden (esquemáticamente) con los cuatro casos de solidificación explicados en la sección 3.2.1. La curva de enfriamiento de A puro (100% A) de la Figura 20 es similar a lo explicado en la sección 2.1. La curva de enfriamiento de 10% B (curva 1) es similar a lo explicado en la sección 3.1.3. La curva 2 de la Figura 20 presenta un quiebre adicional, correspondiente a la temperatura solvus. Una vez que se supera el límite de solubilidad máxima de B en A, la solidificación implicará un cierto porcentaje de reacción eutéctica. Esto se manifiesta a partir de la meseta de la curva 3, correspondiente a la transformación eutéctica. A medida que el contenido de B se aproxima a la composición eutéctica, mayor la longitud de la meseta, lo cual significa mayor fracción de eutéctico. Finalmente, la curva 4 muestra que la solidificación de la composición eutéctica ocurre a temperatura constante, comportándose la aleación como un metal puto. Esto se debe a que la solidificación de una aleación eutéctica implica que tres fases deben coexistir en equilibrio, lo cual resulta en un punto invariante (es decir, cero grados de libertad según la regla de las fases).

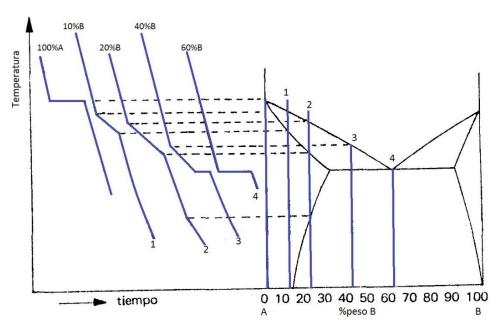


Figura 20. Diferentes curvas de enfriamiento para un sistema eutéctico.

## 3.3 Sistemas con Compuestos Intermedios.

Primero se describe qué es un compuesto. La mayoría de los compuestos químicos son combinaciones de elementos con valencia positiva y negativa. Las diversas clases de átomos se combinan en una proporción definida, expresada mediante una fórmula química. Ejemplos típicos son el agua (H<sub>2</sub>O) y la sal de mesa (NaCl). Los átomos combinados para formar la molécula se mantienen juntos por medio de un enlace definido. El enlace suele ser fuerte y los átomos no se pueden separar fácilmente. Cuando se forma un compuesto, los elementos pierden en gran medida su identidad individual y sus propiedades características. Por ejemplo, el sodio es un metal muy activo que se oxida rápidamente, razón por la cual se lo almacena en kerosene. El cloro es un gas venenoso. Sin embargo, un átomo de cada uno de ellos se combina para formar un compuesto inofensivo, la sal común de mesa.

Particularmente en las aleaciones, los compuestos químicos pueden ser estequiométricos o no. Si son estequiométricos, tienen una fórmula química definida. O bien, puede ocurrir un grado determinado de sustitución atómica que da lugar a desviaciones con respecto a la estequiometría. En un diagrama de fases, los compuestos que aparecen como una sola línea vertical son los compuestos estequiométricos. Los compuestos que aparecen como un intervalo de composición son los no estequiométrico. Los compuestos poseen, en su mayoría, una mezcla de enlaces metálicos-iónicos o metálicos-covalentes. El porcentaje de enlaces iónicos o covalentes depende de la diferencia en electronegatividades de los elementos participantes.

Los compuestos más comunes que se encuentran en las aleaciones son:

Compuestos intermetálicos: Se forman por metales no similares químicamente y se combinan siguiendo las reglas de valencia química. Suelen tener un enlace fuerte (iónico o covalente) y sus propiedades son esencialmente no metálicas. Por lo general no son dúctiles y tienen baja conductividad eléctrica. Pueden tener estructuras cristalinas complejas. Ejemplos de compuestos intermetálicos son: CaSe,  $Mg_2Pb$ ,  $Mg_2Sn$  y  $Cu_2Se$ .

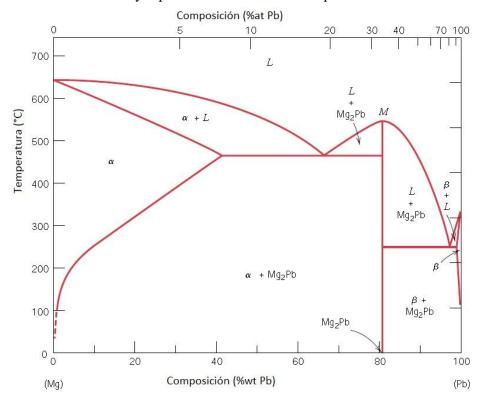
Compuestos intersticiales: Se forman por la unión entre elementos de transición (Ti, Ta, W, Fe) con elementos intersticiales (C, H, O, N, B). Éstos últimos son llaman intersticiales por su pequeño tamaño, comparado con los intersticios de las estructuras cristalinas de los elementos de transición. Adicionalmente al compuesto intersticial, estos átomos pequeños forman soluciones sólidas intersticiales con cada uno de estos elementos de transición. Los compuestos intersticiales pueden tener intervalos de composición muy reducidos, altos puntos de fusión y son extremadamente duros. Ejemplos de ellos son: TiC, TaC, Fe<sub>3</sub>N, Fe<sub>3</sub>C, W<sub>2</sub>C, CrN, TiH. Muchos de estos compuestos son útiles para el endurecimiento del acero y en las herramientas de carburo cementado.

El carburo de hierro (Fe<sub>3</sub>C) es un compuesto extensamente estudiado en los aceros, recibiendo el nombre de cememtita. Si bien cae claramente en la clasificación de "compuesto intersticial", es muy frecuentemente llamado "compuesto intermetálico", a pesar de que el carbono es un intersticial y además no metálico. En estos casos, el término "compuesto intermetálicos" es un término general que hace referencia a todos los tipos de compuestos encontrados en aleaciones. Teniendo lo anterior en cuenta, se puede definir en forma

general a un compuesto intermetálico como un compuesto formado por dos metales (o un metal y un no metal) que tiene una fórmula química definida. Esto significa que producen una nueva fase con composición, estructura cristalina, y propiedades propias. En el diagrama de fases aparece como una fase intermedia que existe en un intervalo de composiciones muy estrecho (casi una línea vertical).

Considerar como ejemplo el sistema Mg-Pb de la Figura 21. El compuesto Mg<sub>2</sub>Pb tiene una composición de 19% wt de Mg y 81% wt de Pb. Se lo representa como una línea vertical en el diagrama, dado que este compuesto sólo existe a esta composición química definida. Puede pensarse este diagrama de fases como dos diagramas eutécticos simples adyacentes, uno para el sistema Mg-Mg<sub>2</sub>Pb, y el otro para Mg<sub>2</sub>Pb-Pb. En ambos casos, el compuesto Mg<sub>2</sub>Pb se considera realmente como un componente, o mejor, llamado "compuesto".

La cementita (Fe<sub>3</sub>C) es un compuesto intermetálico que se presenta en los aceros. Dado que tiene gran importancia, se lo desarrollará con mayor profundidad en una sección posterior.



**Figura 21.** Sistema Mg-Pb. Se observa el un compuesto intermetálico Mg<sub>2</sub>P.

### 3.4 Sistemas Binarios con Reacciones de tres Fases

Existen sistemas binarios que contienen reacciones de tres fases independientes, que se encuentran en equilibrio a una temperatura y composición definida para ese sistema. En la sección 3.2 se describió al sistema eutéctico binario, sistema que presenta la reacción eutéctica como característica del diagrama. En la Tabla 1 se mencionan otras cuatro reacciones análogas.

Cada una de estas reacciones puede ser identificada en un diagrama de fases mediante el siguiente procedimiento:

- Localizar una línea horizontal en el diagrama de fases. La línea horizontal que indica la presencia de una reacción de tres fases representa la temperatura a la cual ocurre la reacción en condiciones de equilibrio.
- 2. Localizar tres puntos en la línea horizontal: Los dos extremos, y el tercer punto que generalmente se encuentra cerca del centro de la línea horizontal. El punto central indica la composición a la cual ocurre la reacción de tres fases.
- 3. Identificar las fases presentes justo arriba y justo abajo del punto central y escribir en forma de reacción las fases que se transforman en un enfriamiento (es decir, al pasar de las fases de arriba a las fases de abajo del punto central).
- 4. Identificar esta reacción con las que se muestran en la Tabla 1.

Nombre	Reacción	Representación en el diagrama de fases
Eutéctica	L <b>→</b> α+β	$\alpha$ $\alpha + \beta$ $\beta$
Peritéctica	$\alpha + L \rightarrow \beta$	$\alpha$ $\alpha + L$ $L$
Monotéctica	$L_1 \rightarrow L_2 + \alpha$	Zona de miscibilidad $L_1$ $\alpha + L_2$ $\alpha$
Eutectoide	$\gamma \rightarrow \alpha + \beta$	$\alpha$ $\alpha + \beta$ $\beta$
Peritectoide	$\alpha + \beta \rightarrow \gamma$	$\alpha \rightarrow \beta$ $\beta$

**Tabla 1.** Reacciones de tres fases de mayor importancia en diagramas de fases binarios.

Cada una de estas reacciones de tres fases ocurre a una temperatura y composición fijas. En estos casos, la regla de las fases de Gibbs (a presión constante) es:

$$L = C - F + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$$

Esto significa que cuando hay tres fases en equilibrio en un sistema binario, no hay grados de libertad. La temperatura y composición de cada fase es constante, situación que se mantiene mientas existan las tres fases en equilibrio.

# 4 Regla de las Fases de Gibbs

La construcción de los diagramas de fases, así como algunos de los principios que gobiernan las condiciones de equilibrio de fases, están regidos por las leyes de la termodinámica. Una de éstas es la regla de las fases de Gibbs. Esta regla representa un criterio para el número de fases que coexisten dentro de un sistema en equilibrio, y se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$L = C - F + N$$

- L es el número de grados de libertad o número de variables controladas externamente que deben especificarse para definir completamente el sistema. Dicho de otra forma, es el número de variables que pueden cambiarse independientemente sin alterar el número de fases que coexisten en equilibrio.
- C es el número de componentes en el sistema. En general, los componentes son compuestos estables. En el caso de los diagramas de fases, son los dos materiales en los extremos del eje horizontal de composición.
- F es el número de fases presentes.
- N es el número de variables diferentes de la composición (es decir, presión y temperatura).
   Además, dado que la presión se mantiene siempre constante, resulta que para el estudio de diagramas de fases N=1.

A continuación, se aplicará la regla de las fases a los sistemas binarios. Cuando se estudia diagrama de fases, la presión es contante e igual a 1 atm. Luego, N=1 ya que la temperatura es la única variable no composicional. De esta forma,

$$\mathbf{L} = \mathbf{C} - \mathbf{F} + \mathbf{1}$$

El número de componentes es siembre 2 (sistemas binarios), por lo que C = 2.

$$L = 2 - F + 1$$
$$L = 3 - F$$

Esto significa que para el estudio de diagramas de fases binarios, a presión constante, el número de variables que debe fijarse externamente para definir completamente el sistema (L) depende de la cantidad de fases (F) que coexisten en equilibrio.

<u>Caso 1.</u> Campos monofásicos (por ejemplo α, β o regiones líquidas). C=2, F=1, L=2. Esto significa que es necesario especificar dos parámetros para poder describir completamente las características de cualquier aleación de dos componentes y que se encuentre en un campo monofásico. Estos parámetros son composición y temperatura.

<u>Caso 2.</u> Campos bifásicos (por ejemplo  $\alpha+\beta$ ,  $\alpha+L$  o  $\beta+L$ ). C=2, F=2, L=1. Es decir, es necesario especificar *la temperatura o la composición de una de las fases* para definir completamente el sistema. Como ejemplo, considerar la región ( $\alpha+L$ ) del sistema Cu-Ag de la Figura 22. Si lo que se especifica es la temperatura, por ejemplo  $T_1$ , entonces queda inmediatamente determinado que la aleación con fases  $\alpha+L$  en equilibrio tendrá sólido de composición  $C_\alpha$  y líquido de composición  $C_L$ . De esta forma, queda completamente definido al sistema. Se debe destacar que en este marco conceptual, el sistema queda completamente definido por la naturaleza de las fases y no las cantidades relativas. Esto quiere decir que la composición total de la aleación podría localizarse en cualquier punto a lo largo de la isoterma  $T_1$  y proporcionar de cualquier modo las mismas composiciones de equilibrio  $C_\alpha$  y  $C_L$  para las fases que coexisten en equilibrio.

Si en vez de especificar la temperatura se especifica la composición de una de las fases, por ejemplo, la composición del líquido  $(C_L)$ , entonces ya queda automáticamente definido el sistema, dado que el único sólido que puede estar en equilibrio con  $C_L$  es sólido  $\alpha$  de composición  $C_\alpha$ . Nuevamente, ambas fases estarán a una temperatura  $T_1$  según la isoterma que pasa por ambas composiciones.

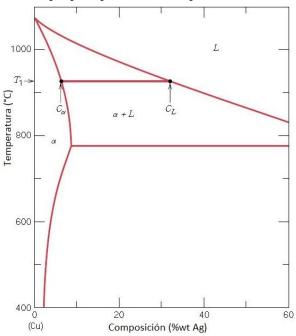


Figura 22. Extremo rico en Cu del Sistema Mg-Pb.

<u>Caso 3.</u> Campos con tres fases en equilibrio. Corresponde a las reacciones descriptas en la sección 3.4. C=2, F=3, L=0. Esto significa que si un sistema binario presenta una reacción que involucra tres fases en equilibrio, entonces la temperatura de la reacción y las composiciones de cada una de las tres fases es única para cada sistema.