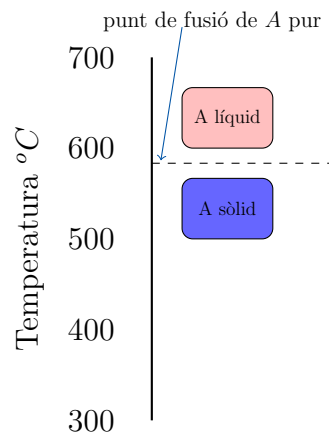


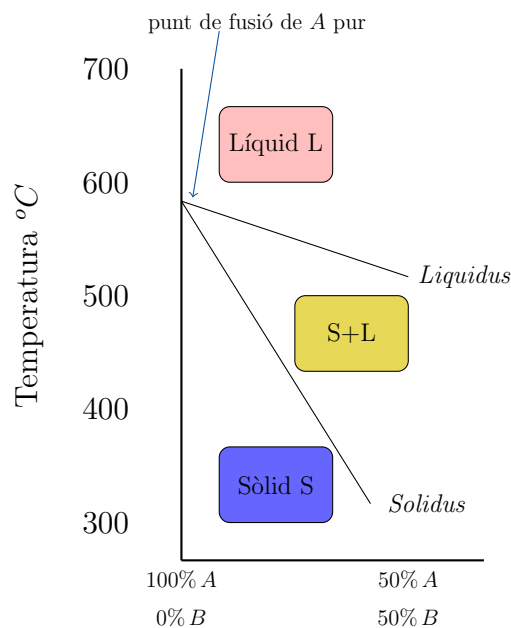
1 Aliatges binaris

1.1 Diagrames de fase simples

Considerem un material A , pur, que s'escalfa des de la fase sòlida. La fusió d'aquest material es dona a una temperatura fixa. En el procés, la fase líquida i sòlida coexisteixen.

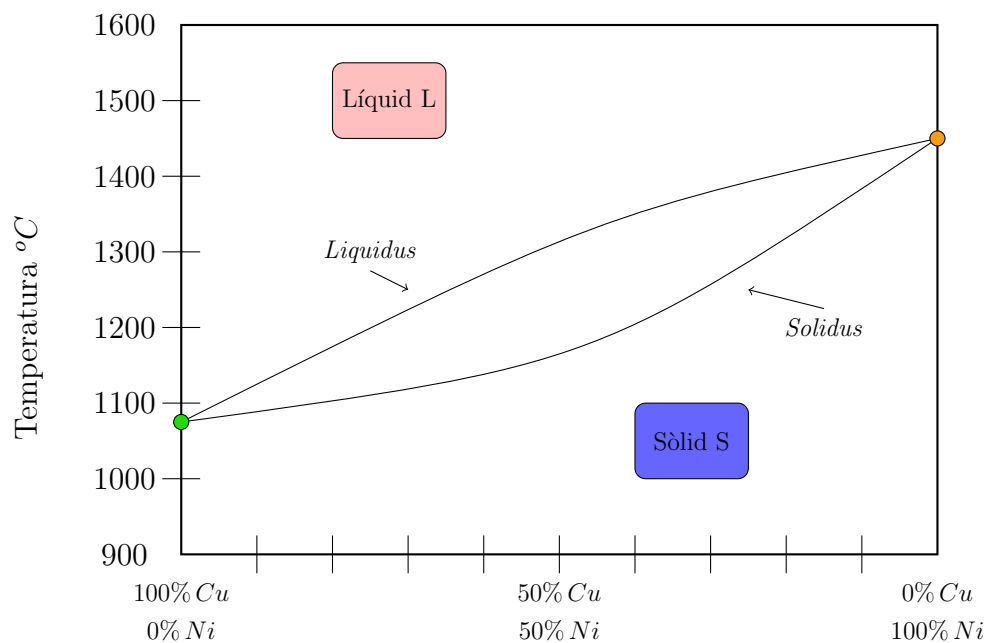


En el cas d'un aliatge de dos materials A i B es veu que les fases líquida i sòlida “pures” queden separades per una interfície on es barregen sòlid i líquid, amb proporcions que depenen al seu torn de les proporcions de cada component en l'aliatge.



La temperatura a la qual es fon l'aliatge ja no és única. El procés es dona en un rang de temperatures, que depèn novament de la composició de l'aliatge. La línia que separa la fase líquida de la barreja sòlid-líquid s'anomena línia de líquids, o *Liquidus*. La línia que separa la fase sòlida de la barreja sòlid-líquid s'anomena línia de sòlids, o *Solidus*. Si haguéssim començat considerant el material *B* les característiques del diagrama serien semblants a las que hem vist per l'*A*.

En el cas dels aliatges el comportament més senzill és el que es mostra a continuació.



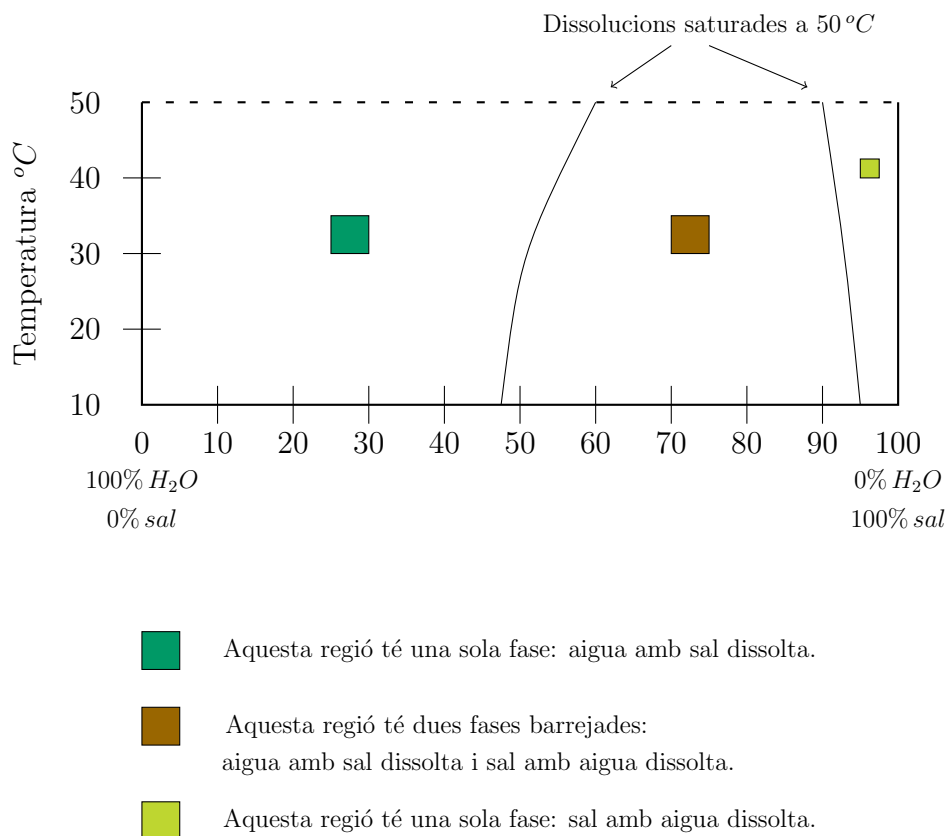
● Punt de fusió del coure pur, 1083 °C

● Punt de fusió del níquel pur, 1455 °C

Aquest és el diagrama de fases de l'aliatge *Cu–Ni* (que es fa servir típicament per les monedes). En aquest cas la fase sòlida té la mateixa estructura per tot el rang de composicions de l'aliatge. De tota manera, aquest no és el comportament usual. Típicament hi ha un límit per la quantitat de material que es pot dissoldre en un altre.

Considerem per exemple el procés de dissolució de sal en aigua. A mesura que anem afegint sal en un recipient amb aigua pura, la sal és dissol

fins que arriba un moment que tota la sal que afegim *precipita*. Diem que la solució està sobresaturada. Tenim una fase líquida amb sal dissolta, que co-existeix amb una altra fase sòlida que conté aigua dissolta. Si augmentéssim la temperatura una part de la sal que ha precipitat es dissoldrà. Aquesta quantitat dependrà de la sal feta servir per l'experiment. Al seu torn, la sal precipitada admetrà més aigua en dissolució. Podem representar la situació descrita anteriorment amb un diagrama de fases parcial

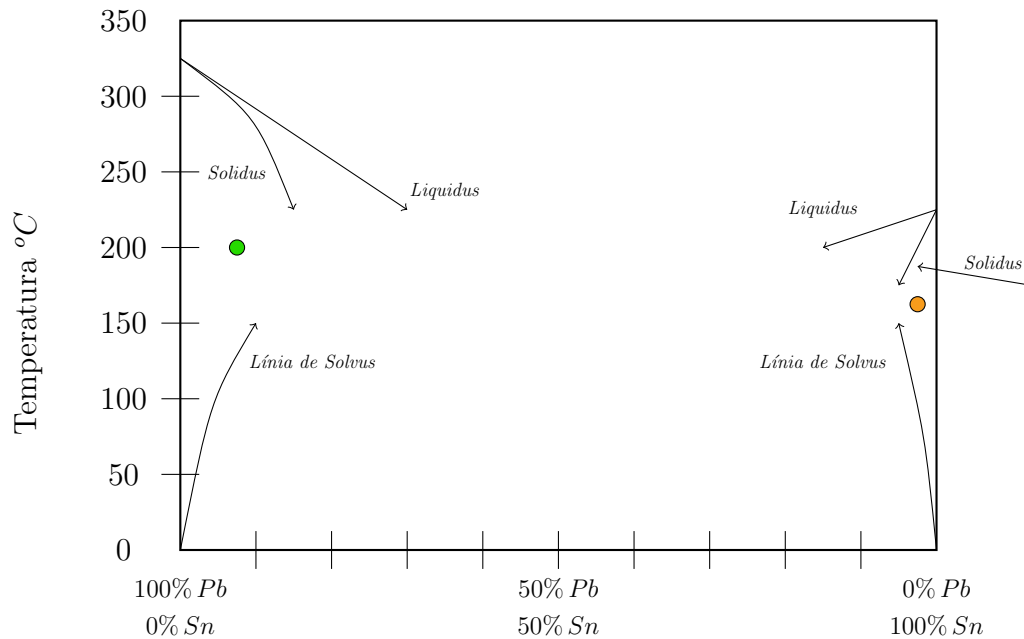


Aquestes línies que han aparegut en aquest diagrama s'anomenen línies de *solvus* i són les que separen les regions que tenen una fase de les que en tenen dues.

En relació als diagrames de fase dels aliatges, el problema típic que haurérem de resoldre és, coneguda la temperatura i composició de l'aliatge, quina fase tenim i si son dues, en quina proporció es troben.

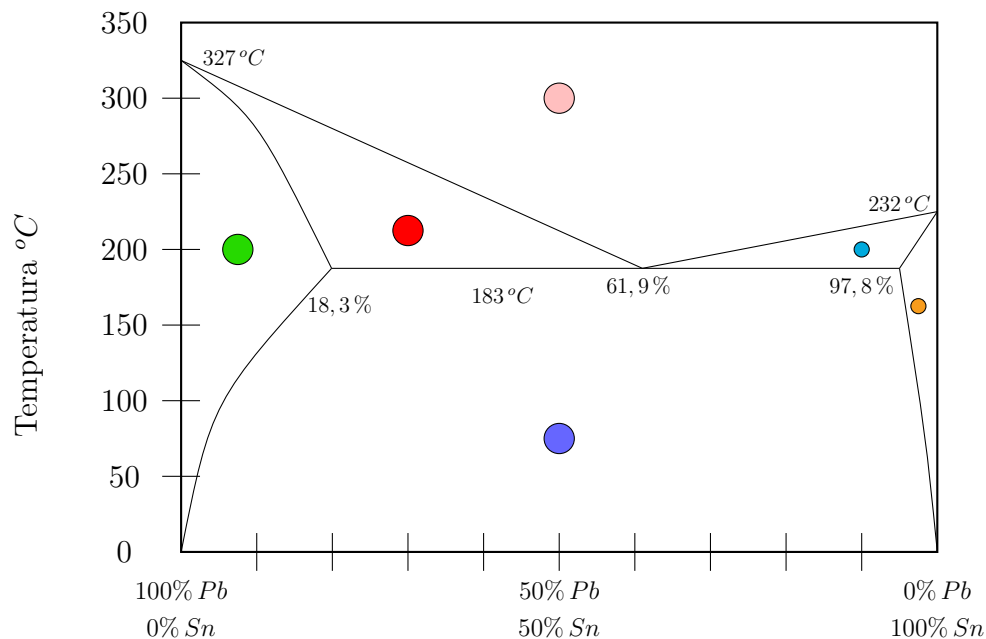
1.2 El punt eutèctic

Aquest model de la dissolució de sal en aigua que hem presentat es troba en molts aliatges. Per exemple, en el format per $Pb - Sn$, plom i estany. Si agrupem la informació que tenim fins ara podem representar un diagrama de fases parcial per aquest aliatge. Tindrem,



- Una sola fase sòlida rica en Pb , la descriurem amb el símbol (Pb).
- Una sola fase sòlida rica en Sn , la descriurem amb el símbol (Sn).

Per completar el diagrama, noteu que les línies de *Solidus* que baixen es trobaran amb les de *Solvus* que pugen. El lloc on es troben representa el punt de màxima solubilitat en les barreges sòlides que presenten una sola fase (assenyalades al diagrama amb els punts acolorits). Aquest valor s'assoleix a la mateixa temperatura per les dues mesclures, (Pb), (Sn). Per sota d'aquesta temperatura tenim una barreja de dues dissolucions sòlides diferents. Per una altra banda, les línies de *Liquidus* es troben en un mateix punt, de gran importància, anomenat *punt eutèctic*. El diagrama de fases final mostra tota aquesta informació.



- Una sola fase sòlida rica en Pb, (Pb).
- Una sola fase sòlida rica en Sn, (Sn).
- Una sola fase líquida.
- Dues fases sòlides, (Pb) + (Sn).
- Dues fases, L + (Pb).
- Dues fases, L + (Sn).

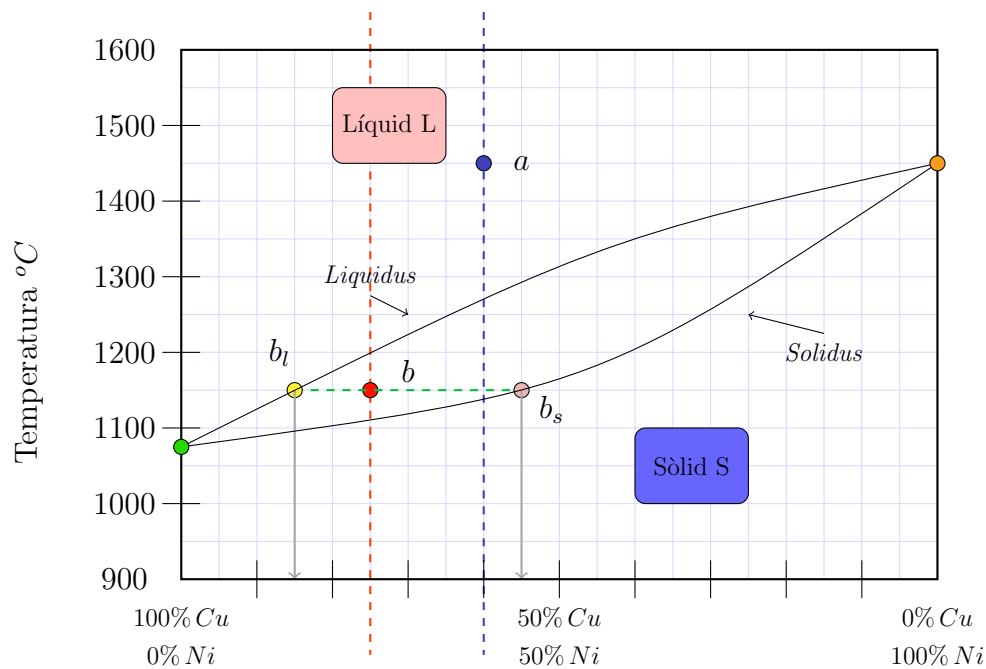
El punt eutèctic es troba per una proporció de 61,9% en Sn a una temperatura de 183 °C. Noteu que en aquestes condicions la fase líquida solidifica a una temperatura constant, tal com ho faria un material “pur”.

1.2.1 Composició de fases. Regla de la palanca

Donat un punt qualsevol del diagrama de fases, volem saber quantes fases hi ha presents i quina és la composició de cadascuna d'elles. Les regions que contenen una sola fase es troben sempre etiquetades i la composició de la barreja serà la corresponent a la vertical al punt. En canvi, si ens trobem en una regió en la que hi ha dues fases, el tall de la isoterma corresponent al

punt considerat, amb les fronteres de la regió on es troba, és el que ens dirà quines són les dues fases presents i les respectives proporcions.

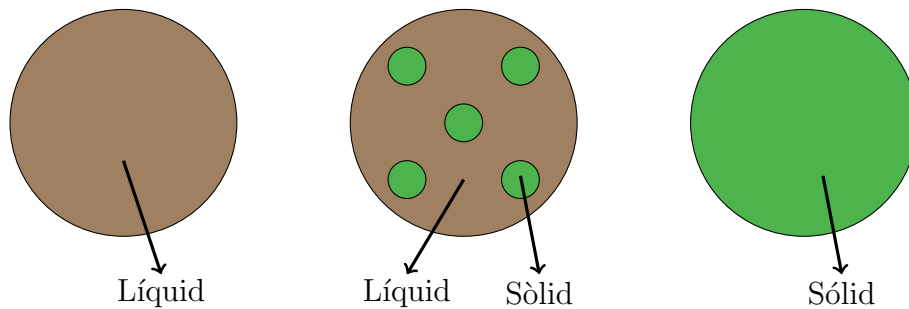
Exemple 1.2.1 *Dieu quines són les fases presents als punts a i b en el següent diagrama de fases corresponent a l'aliatge binari Cu – Ni. Expliqueu també quin canvis es donen en cada punt al baixar la temperatura progressivament. Representeu qualitativament les diferents situacions que anem trobant amb diagrames que mostrin l'estructura microscòpica.*



● Punt de fusió del coure pur, 1083°C

● Punt de fusió del níquel pur, 1455°C

Punt a. Representem la línia de concentració. És fàcil veure que en aquest punt i a la temperatura inicial hi ha una sola fase, líquida, que té com a composició el 40% Ni i 60% Cu. Si baixem la temperatura aquesta mescla s'anirà refredant fins que al arribar a la línia de *Liquidus* part de la mescla anirà solidificant de forma que cada vegada la proporció de líquid serà menor i la de sòlid més gran. Al arribar a la línia de *Solidus* la barreja esdevindrà totalment sòlida.



Punt b. Representem la línia de concentració i la isoterma corresponent a aquest punt. La intersecció de la isoterma amb les línies de *Solidus* i *Liquidus* ens diu que en aquest punt hi ha una barreja de fase líquida i de fase sòlida. Els percentatges de cada fase es calculen mitjançant l'anomenada *regla de la palanca*. Per la fase líquida tenim

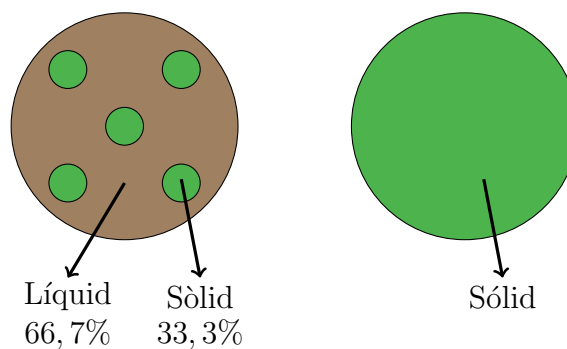
$$\% l = \frac{\% b_s - \% b}{\% b_s - \% b_l} = \frac{45 - 25}{45 - 15} = 0,667 = 66,7\%$$

on hem pres com a referència per les concentracions les del *Ni*. I per la fase sòlida

$$\% s = \frac{\% b - \% b_l}{\% b_s - \% b_l} = \frac{25 - 15}{45 - 15} = 0,333 = 33,3\%$$

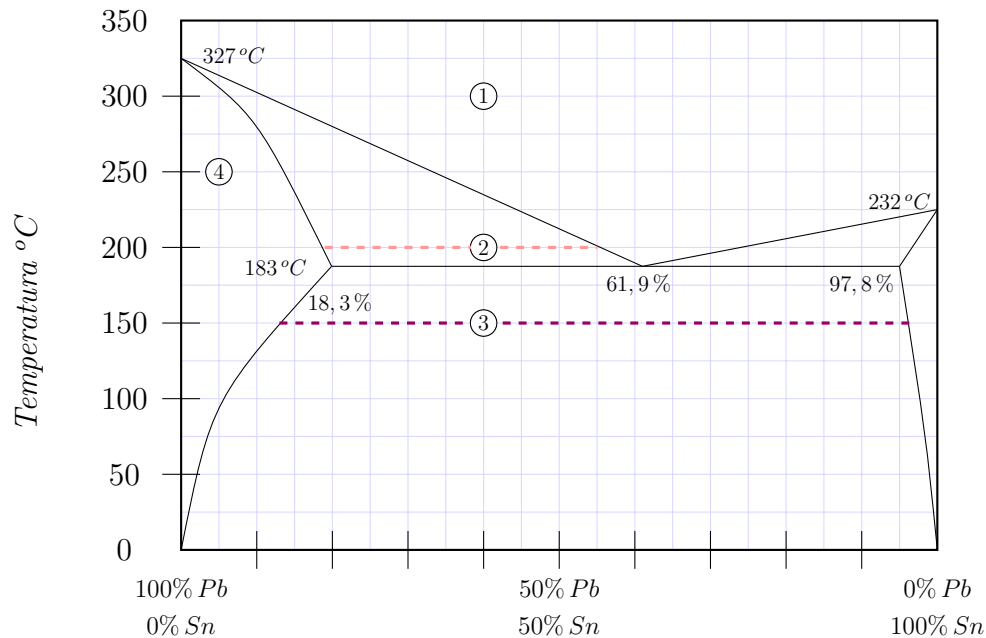
El 66,7% de fase líquida conté un 15% de *Ni* i un 85% de *Cu*. El 33,3% de fase sòlida conté un 45% de *Ni* i un 55% de *Cu*.

Al anar disminuint la temperatura, la proporció de sòlid anirà augmentant i la de líquid disminuint, fins arribar a la línia de *Solidus*, moment en que la barreja esdevé sòlida.



Feu ara els exercicis que es troben a la secció 2.

Exemple 1.2.2 A partir del següent diagrama de fases corresponent a l'aliatge binari Pb – Sn, responeu les qüestions.



- Quines són les variables d'estat (temperatura i concentració) al punt 1?
- L'aliatge es refreda lentament des del punt 1. A quina temperatura aproximadament es dona un canvi en les fases presents?
- Quines fases hi ha presents al punt 2?
- Quines fases hi ha presents al punt 3?
- Quines fases hi ha presents al punt 4? Quins són els valors de les variables d'estat?
- Si des del punt 4 refredem l'aliatge, a quina temperatura aproximadament hi ha un canvi de fase? Quines apareixen?

* * *

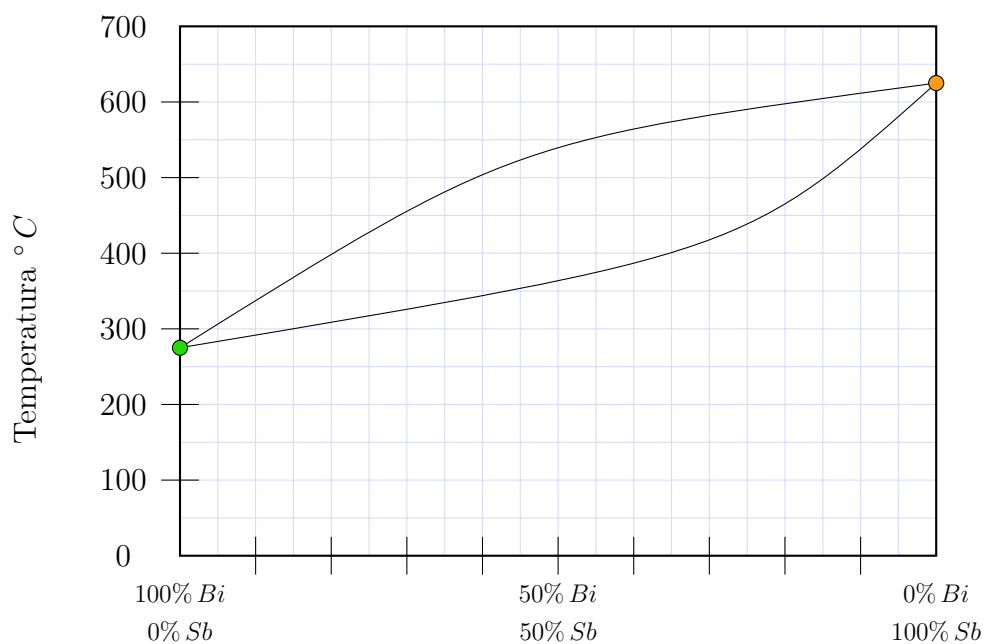
A partir del diagrama i tenint en compte tot el que hem vist abans és fàcil respondre a les preguntes.

- La temperatura al punt 1 és de 300°C, i la composició 40% Sn i 60% Pb.
- A uns 237,5°C.
- Per respondre a aquesta pregunta podem fer servir la línia discontinua que s'ha representat. La seva intersecció amb les fronteres de la regió ens diu quines fases hi ha presents en aquest punt. Per tant, es veu que hi ha dues fases presents; líquida (mescla dels dos metalls) i sòlida (ric en Pb però que també conté Sn).

- d) El mateix que a l'apartat anterior val aquí. Es comprova que al punt 3 hi ha dues fases sòlides, consistent en una mescla rica en *Pb* (que també conté *Sn*) i una altra rica en *Sn* (que també conté *Pb*).
- e) Només hi ha una fase, sòlida, rica en *Pb* (95%) amb un percentatge del 5% de dissolt en el *Pb*.
- f) Des del punt 4, i refredant l'aliatge, tindrem un canvi d'estat al voltant dels 100°C . Apareixeran dues fases sòlides. Els metalls que formen l'aliatge són insolubles per sota d'aquesta temperatura i per aquesta concentració.

2 Exercicis

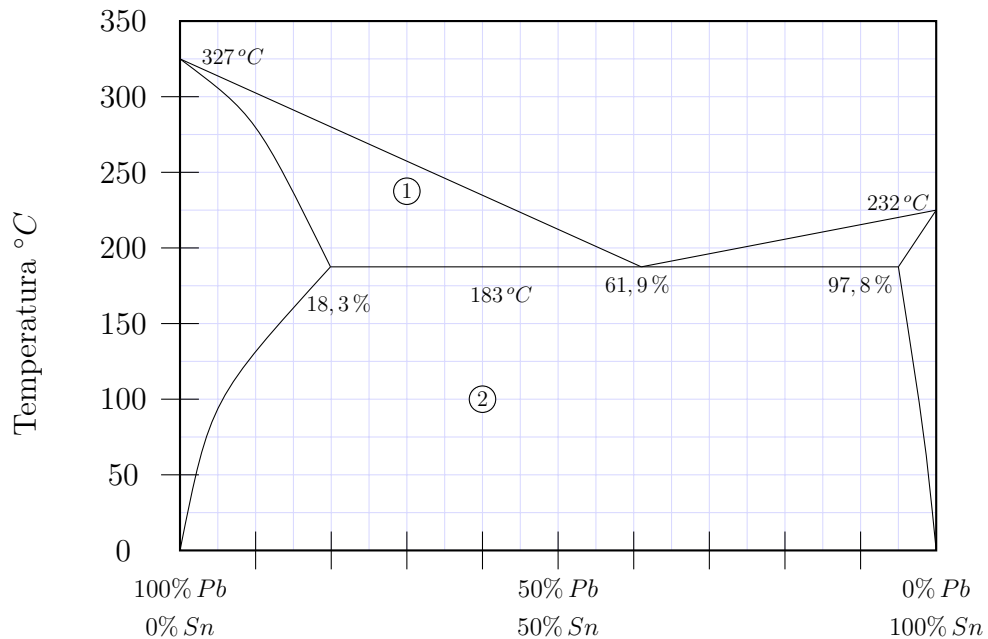
1. Considereu el diagrama de fases de l'aliatge que es troba a la plana [web](#) de la matèria. $Cu - Ni$. Per cada parella de coordenades (concentració %Ni, temperatura), dieu quines fases estan presents, la proporció de cadascuna i la seva composició.
 - (a) (12.5%, 4.6)
 - (b) (37.5%, 4)
 - (c) (50%, 3.5)
 - (d) (50%, 3)
 - (e) (75%, 2.5)
2. Considereu el diagrama de fases de l'aliatge format per bismut, Bi i antimoni, Sb .



Per una concentració del 45% en Sb

- (a) Determineu les fases presents a una temperatura de $550^{\circ}C$.
- (b) Determineu les fases presents a una temperatura de $400^{\circ}C$, el seu percentatge i composició.

3. (Reviseu l'exemple 1.2.2 abans de fer l'exercici). Considereu el següent diagrama de fases corresponent a l'aliatge de plom *Pb* i estany *Sn*



- Dieu quantes fases hi ha presents al punt 1. Calculeu la proporció i composició de cadascuna.
- Dieu quantes fases hi ha presents al punt 2. Calculeu la proporció i composició de cadascuna.
- Expliqueu què succeeix amb l'aliatge quan, des del punt 2, es baixa la temperatura progressivament.

3 Solucions

1. (a) En aquesta situació ens trobem per sobre de la línia de *Liquidus* i tenim una sola fase líquida, mescla dels dos metalls. La proporció és del 12,5% de *Ni* i del 88,5% de *Cu*.
- (b) Ara coexisteixen dues fases, líquida i sòlida. El tall de la isoterma amb la línia de *Liquidus* a l'esquerra es dona al punt 0,788 que correspondria a una concentració de *Ni* de

$$0,788 \cdot \frac{100}{4} = 19,7\%$$

El tall amb la línia de *Solidus* de la dreta es dona al punt 3,655 que correspondria a una concentració de *Ni* de

$$3,655 \cdot \frac{100}{4} = 91,375\%$$

aplicant la regla de la palanca tenim

$$\%l = \frac{91,375 - 37,5}{91,375 - 19,7} = 0,7517 = 75,17\%$$

Aquesta fase líquida està formada per un 19,7% de *Ni* i un 80,3% de *Cu*. La fase sòlida constitueix el 24,83%, es pot trobar fàcilment a partir de la líquida o amb

$$\%s = \frac{37,5 - 19,7}{91,375 - 19,7} = 0,2483 = 24,83\%$$

i està formada per un 91,375% de *Ni* i un 8,625% de *Cu*.

- (c) Ens trobem en una situació semblant a l'anterior. Ara el tall de la isoterma amb la línia de *Liquidus* a l'esquerra es dona al punt 0,451 que correspondria a una concentració de *Ni* de

$$0,451 \cdot \frac{100}{4} = 11,275\%$$

El tall amb la línia de *Solidus* de la dreta es dona al punt 3,08 que correspondria a una concentració de *Ni* de

$$3,08 \cdot \frac{100}{4} = 77\%$$

aplicant la regla de la palanca tenim un percentatge en fase líquida donat per

$$\%l = \frac{77 - 50}{77 - 11,275} = 0,4108 = 41,08\%$$

Aquesta fase líquida està formada per un 11,275% de *Ni* i un 88,725% de *Cu*. La fase sòlida constitueix el 58,92%, es pot trobar fàcilment a partir de la líquida o amb

$$\% s = \frac{50 - 11,275}{77 - 11,275} = 0,2483 = 24,83\%$$

i està formada per un 77% de *Ni* i un 23% de *Cu*.

- (d) Tornem a trobar una situació semblant en la que només variaran els percentatges. En aquesta ocasió el tall de la isoterma amb la línia de *Liquidus* a l'esquerra es dona al punt 0,269 que correspondria a una concentració de *Ni* de

$$0,269 \cdot \frac{100}{4} = 6,725\%$$

El tall amb la línia de *Solidus* de la dreta es dona al punt 2,269 que correspondria a una concentració de *Ni* de

$$2,269 \cdot \frac{100}{4} = 56,725\%$$

aplicant la regla de la palanca tenim un percentatge en fase líquida donat per

$$\% l = \frac{56,725 - 50}{56,725 - 6,725} = 0,1345 = 13,45\%$$

Aquesta fase líquida està formada per un 6,725% de *Ni* i un 93,275% de *Cu*. La fase sòlida constitueix el 86,55%, es pot trobar fàcilment a partir de la líquida o amb

$$\% s = \frac{50 - 6,725}{56,725 - 6,725} = 0,8655 = 86,55\%$$

i està formada per un 56,725% de *Ni* i un 43,275% de *Cu*.

- (e) En aquesta darrera situació ens trobem per sota de la línia de *Solidus* i tenim una sola fase sòlida, mescla dels dos metalls. La proporció és del 75% de *Ni* i del 25% de *Cu*.
2. (a) És fàcil veure que en aquestes condicions de temperatura i per la concentració que ens donen ens trobem per sobre de la línia de *Liquidus* i tenim una sola fase líquida, mescla dels dos metalls. La proporció és del 45% d'antimoni (*Stibium*) i del 55% de bismut.

- (b) Es veu que molt aproximadament la isoterma corresponent a 400°C talla la línia de *Liquidus* al 20% d'antimoni i la línia de *Solidus* al 65% d'antimoni. Tindrem dues fases, una líquida i una altra sòlida amb percentatges

$$\%l = \frac{65 - 45}{65 - 20} = 0,4444 = 44,44\%$$

$$\%s = \frac{45 - 20}{65 - 20} = 0,5556 = 55,56\%$$

La fase líquida conté un 20% d'antimoni i un 80% de bismut. La fase sòlida conté un 65% d'antimoni i un 35% de bismut.

3. (a) La isoterma que passa pel punt 1 (30% *Sn*/70% *Pb*), talla a l'esquerra la línia de *Solidus* de la fase rica en plom (a una concentració 15% d'estany). A la dreta talla la línia de *Liquidus* (a una concentració 40% d'estany). Veiem doncs que coexisteixen dues fases, una sòlida rica en plom i una líquida, mescla dels dos metalls. La proporció de fase líquida serà

$$\%l = \frac{40 - 30}{40 - 15} = 0,4 = 40\%$$

la proporció d'estany en aquesta fase és 15% i la de plom 85%.

La proporció de fase sòlida rica en plom serà

$$\%(Pb) = \frac{30 - 15}{40 - 15} = 0,6 = 60\%$$

la proporció d'estany en aquesta fase és 40% i la de plom 60%.

- (b) La isoterma que passa pel punt 2 (40% *Sn*/60% *Pb*), talla a l'esquerra la línia de *Solvus* de la fase rica en plom (a una concentració 5% d'estany). A la dreta talla la línia de *Solvus* de la fase rica en estany (a una concentració 97,5% d'estany). Veiem doncs que coexisteixen dues fases sòlides, una rica en plom i una rica en estany. La proporció de la fase rica en plom serà

$$\%(Pb) = \frac{97,5 - 40}{97,5 - 5} = 0,6216 = 62,16\%$$

la proporció d'estany en aquesta fase és 5% i la de plom 95%.

La proporció de la fase rica en estany serà

$$\%(Sn) = \frac{40 - 5}{97,5 - 5} = 0,3784\% = 37,84\%$$

la proporció d'estany en aquesta fase és 97,5% i la de plom 2,5%.

- (c) Al baixar progressivament la temperatura des de punt dos es veu com la corresponent isoterma va tallant les línies de *Solvus* a esquerra i dreta de forma que la solubilitat dels metalls entre ells, en estat sòlid, cada cop és menor, dit d'una altra manera, la fase rica en (*Pb*) va perdent proporció d'estany dissolt en ella i la fase rica en (*Sn*) va perdent proporció de plom dissolt en ella.