

I. BLOQUE: MATERIALES

4. DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO EN MATERIALES METÁLICOS

4.1. SOLIDIFICACIÓN

Es un proceso de gran relevancia industrial, puesto que la mayor parte de objetos metálicos se construyen partiendo del metal en estado líquido.

4.1.a. Proceso de solidificación

Cuando un metal fundido se enfría alcanza una temperatura de equilibrio en la que posee la misma energía en estado sólido que en estado líquido. Por encima, el estado más estable es el líquido y por debajo el sólido. Si se sigue enfriando se solidificará aunque durante el proceso se mantendrá esta t° debido al proceso exotérmico.

El proceso de solidificación se divide en:

- Nucleación: formación de pequeños núcleos estables, sólidos, en el material, comienzo de redes.
- Crecimiento: los núcleos estables van creciendo y formando redes cristalinas granulares.

El estudio del proceso se lleva a cabo mediante curvas de enfriamiento (4). Durante el tiempo en que permanece en la temperatura de equilibrio (T_e) se verifican los procesos de nucleación y crecimiento, exotérmicos; es decir, se solidifica.

El enfriamiento real se lleva a cabo en un tiempo mucho más corto, siendo frecuentes los subenfriamientos, en los que el material permanece líquido por debajo de la T_e debido a la inercia del sistema. Cuando comienza la solidificación la temperatura se mantiene constante (2) o asciende a la T_e para llevarse a cabo (3).

Los agentes nucleantes que provocan la nucleación son: las paredes del molde que están a menor t° y propician la nucleación ó átomos de otros elementos con mayor punto de fusión que comienzan la nucleación.

4.1.b. Velocidad de solidificación

La velocidad a la que se produce la solidificación viene determinada por la velocidad de nucleación (4) y la velocidad de crecimiento (5). Estas velocidades dependen de:

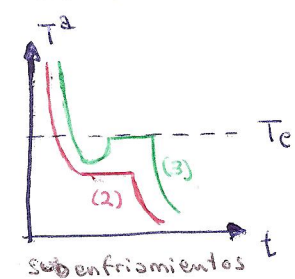
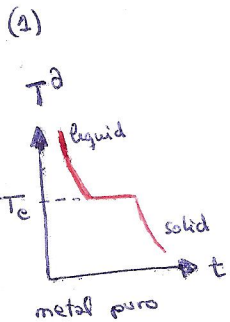
- La fuerza inductora del proceso. = El mecanismo de difusión.

La fuerza inductora del proceso está determinada por la diferencia energética entre la fase sólida y la líquida, mayor a mayor grado de subenfriamiento ($t^{\circ}_e - t^{\circ}_{material}$)

Para que se forme una red cristalina los átomos han de poder verificar la difusión con libertad para poder reordenarse, la difusión se realiza mejor a altas t° , luego a bajos subenfriamientos.

En las velocidades (V_c y V_n) intervienen opuestamente estos parámetros, luego alcanzan su valor mayor en t° s cercanas a la de equilibrio aunque con cierto grado de subenfriamiento.

En la V_n el factor decisivo es la fuerza inductora, y en la V_c la difusión, lo que explica que la mayor V_n se alcance a t° s más bajas que la máxima V_c

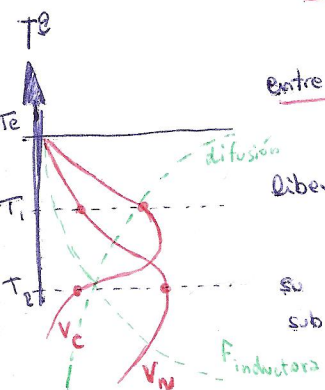


(4)

$$V_n = \frac{n^{\circ} \text{ núcleos}}{t}$$

(5)

$$V_c = \frac{\text{masa núcleos}}{t}$$

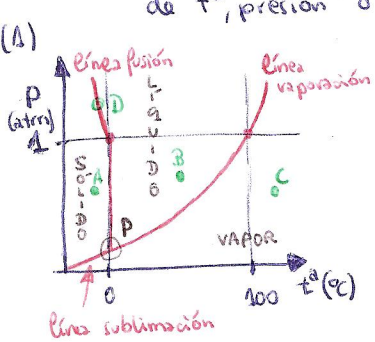


Las propiedades mecánicas de un metal dependen del afino de su grano, por lo que para conseguir un tamaño medio más pequeño podemos:

- Aumentar la velocidad de nucleación (V_N) de los górmers sólidos estables: lo que se puede lograr sometiendo al material a un mayor subenfriamiento o mediante la adición de agentes nucleantes que potencian la formación de górmers estables.
- Fragmentar los granos en su proceso de crecimiento; mediante una agitación intensa del material durante el proceso de solidificación.

4.2. DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO O FASES

Una fase de un material es una parte homogénea del mismo que difiere de las demás en su composición, estructura o estado. La representación gráfica de las fases de un material en función de T^a , presión o composición se denominan diagramas de fases.



Si tomamos el diagrama de fases del agua pura (A), observamos que puede estar en tres fases, ya que no varía nunca ni su estructura ni su composición, sólo varía su estado (líquido, gas, sólido).

En los puntos A, B y C, sólo existe un estado posible: sólido, líquido y gas, mientras que en D, que está sobre la línea de fusión, el agua convive en dos estados.

El punto P, o punto triple, se unen las tres líneas, es decir coexisten las tres fases del agua.

Los diagramas de fases se obtienen en condiciones de equilibrio, es decir que el tiempo no influye, en los que los cambios de T^a y presión se realizan de forma lenta y gradual.

4.2.2. Regla de las fases de Gibbs

J.W. Gibbs obtuvo una fórmula (2) que nos permite conocer el número de fases (F), en un determinado punto de un sistema (fases de un material interrelacionados), según la regla de las fases:

$$(2) \quad \boxed{F + g = c + 2}$$

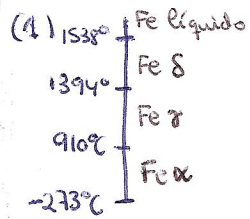
$F = \text{n}^\circ \text{ de fases del sistema}$
 $g = \text{grados de libertad (variables que pueden modificarse sin cambiar de fase)}$
 $c = \text{n}^\circ \text{ de componentes del material (sustancias)}$

Aplicando esta regla al punto triple del agua: $3 + g = 1 + 2 \quad g = 0$
 quiere decir que no podemos variar ningún parámetro sino que vamos cambiando de fase.

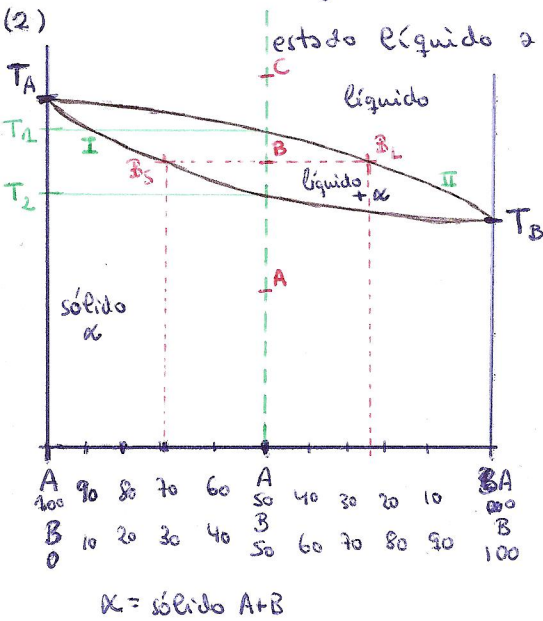
Dado que a nivel industrial siempre se trabaja con presión constante, la ecuación que se debe aplicar es:

$$\boxed{F + g = c + 1}$$

4.3. DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO EN ALEACIONES



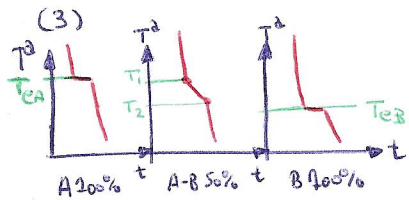
Si la presión se mantiene constante en un diagrama de fases de un material puro (1), será una recta, con las T^{cs} de cambio de fase. Si se trata de una aleación de metales (A-B), se representa en una gráfica con la T^{cs} en Y y la composición en peso(%) en X. Por lo general solo se contempla el rango de temperaturas donde se produce el paso de estado líquido a sólido.



En una mezcla de dos metales (A-B) completamente solubles (2), se ve que por debajo de la línea de solidus (I), formarán una aleación sólida (α) y por encima de la línea de liquidus (II), los dos estarán en estado líquido mezclados. Entre ambas líneas existe una interfase en la que conviven el estado líquido y el sólido α .

Esto quiere decir que debido a la aleación, cada composición posee sus propias temperaturas de fusión pero no una T_e porque el proceso de solidificación se verifica en un rango de T^{cs} (T_1, T_2). Se traduce en que las líneas de T^{cs} -tiempo son: (3)

Cuando se atraviesa alguna de las líneas del diagrama, los



grados de libertad varían:

- ↓ sólidos: 2 g (1^o, comp)
 - ↑ líquidos: 2 g (1^o, comp)
 - inter-fase: 1 g (1^o)
- $F(1) + 2 = C(2) + 1$

4.3.2. Regla de la horizontal

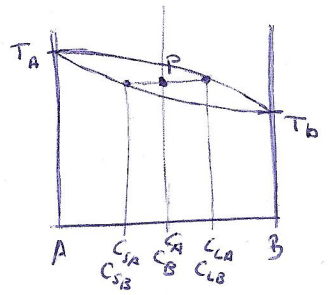
Los diagramas de fase nos indican las fases en las que se encuentra una determinada aleación (A-B) en función de la temperatura a la que se encuentre. Tomamos como ejemplo A 50% - B 50%:

- P. A. : estado sólido: S_A - S_B
- P. C. : estado líquido: S_A - S_B
- P. B. : coexisten estado líquido y sólido, pero para saber qué composición tiene el sólido formado a la T_B y el líquido en la T_B , usamos la regla de la horizontal!

1. Trazamos una recta isoterma de valor B, es decir, $y = B^{\circ}C$
 2. Trazamos perpendiculares a esta recta, en los cortes con las líneas de solidus y liquidus (B_1, B_2)
 3. La composición que señale cada recta, será la composición del líquido o el sólido, formado
- @ T_B en una composición A-B. e.j.: A-50 - B-50, T_B : sólido: (B₁) 70%A 30%B
 líquido: (B₂) 23%A 77%B

4.3. b. Regla de los segmentos inversos

Para cualquier punto situado en una interfase (P), se pueden saber sus porcentajes en peso en su parte líquida $[C_{LA}, C_{LB}]$ y en estado sólido $[C_{SA}, C_{SB}]$.



Llamamos (w_L) al porcentaje de material que está en estado líquido y (w_S) al porcentaje de material en estado sólido.

Para hallarlos utilizamos la regla de segmentos inversos:

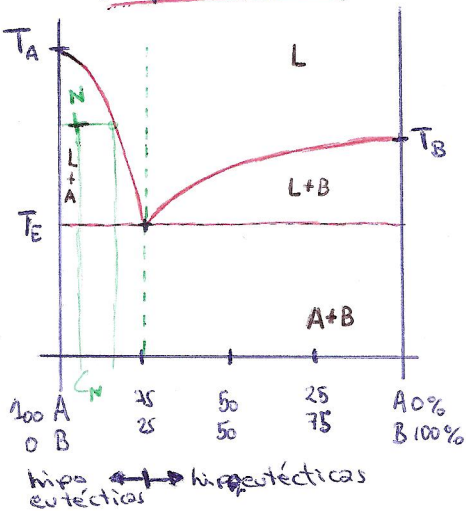
$$w_L = \frac{C_{SA} - C_A}{C_{SA} - C_{LA}}$$

$$w_S = \frac{C_A - C_{LA}}{C_{SA} - C_{LA}}$$

Para una composición constante (C_A, C_B) , cuanto mayor sea la T^d , mayor porcentaje líquido y viceversa. La composición también varía pasando de una predominancia líquida del material con menor punto de fusión (B) hasta que se igualan, ocurre lo mismo pero al contrario en el sólido con (A), debido a difusión.

4.4. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DE ALEACIONES EUTÉCTICAS

Se forma una aleación eutéctica cuando una aleación posee una alta estabilidad en estado líquido, de forma que solidifica a una temperatura más baja que sus componentes puros.

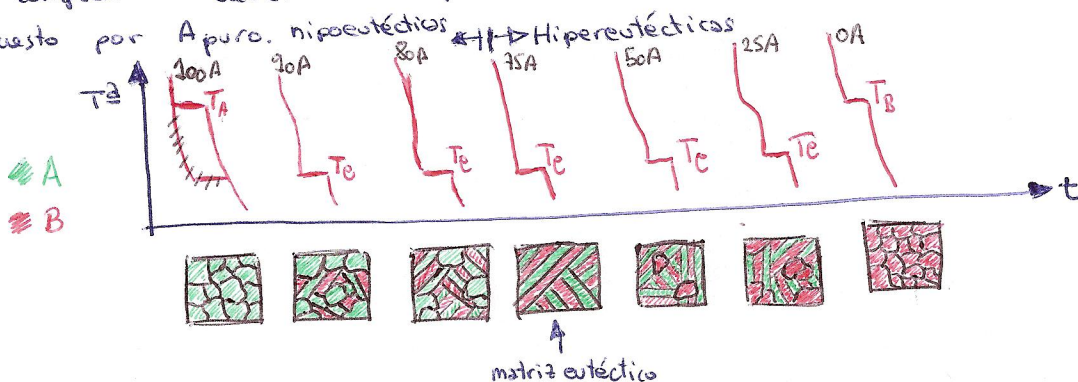


En la gráfica se muestra una aleación eutéctica con dos materiales completamente insolubles en sólido. Su composición eutéctica, es decir, aquella composición que cuando alcanza la T_E (eutéctica) pasa a estado sólido sin sufrir una interfase; es de 75% A y 25% B. En el punto eutéctico, donde no existe ningún grado de libertad, se pasa directamente de líquido a sólido aunque sin mezclarse, quedando una estructura a estratos o capas.

Las aleaciones a la izq. del punto eutéctico son hipoeutécticas y las de la derecha hipereutécticas.

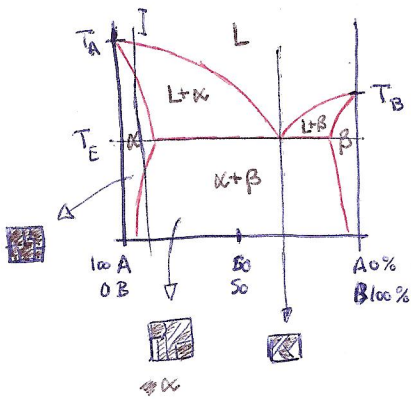
En un punto de la interfase (N), existirán sólidos de A y líquido, de forma que habrá un porcentaje de líquido que poseera una composición determinada por la regla de la horizontal y un porcentaje de sólido compuesto por A puro.

hipoeutécticas ← → hipereutécticas



4.4.3. DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO DE ALEACIONES EUTÉCTICAS CON SOLUBILIDAD PARCIAL.

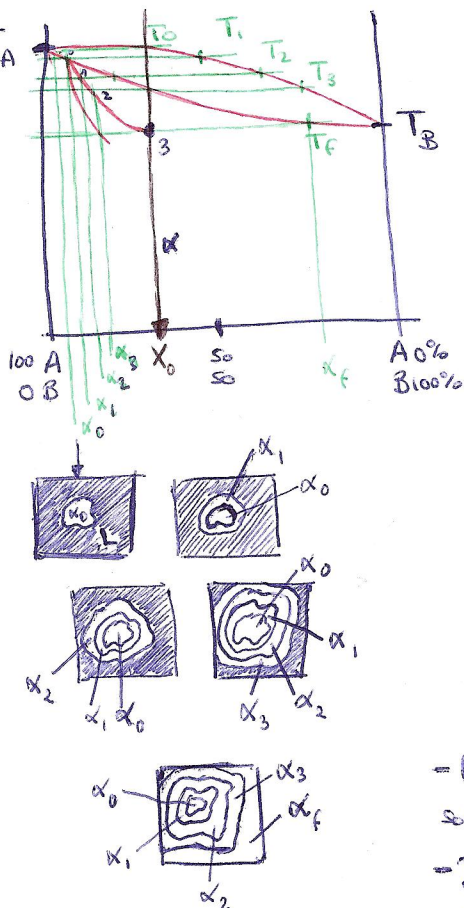
Es el caso más frecuente de aleación eutéctica, pues es normal que los metales presenten cierta solubilidad en estado sólido. Su comportamiento es idéntico a los anteriores excepto por la existencia de las soluciones α y β , que conformarán un sólido mixto o una aleación de solución sólida, en función de la composición.



Existe un caso especial que no apareció en el caso anterior: para una composición como (I), el proceso de solidificación acaba antes de la temperatura eutéctica y luego al elevar la fase α mantiene la composición de la aleación hasta que se cruza con la línea de solvus donde sufre una transformación en estado sólido.

4.5. SOLIDIFICACIÓN DE NO EQUILIBRIO

En la realidad, los procesos de solidificación se producen mucho más rápido, lo que genera sobrefríos y situaciones de no equilibrio, que modifican las curvas.



En una composición de dos metales completamente solubles A y B en estado sólido, tomando la proporción X_0 , comenzará la solidificación a una temperatura T_0 donde se crearán núcleos con una composición α_0 . Al alcanzar las temperaturas T_1, T_2, T_3 , el sólido debería tener una composición α_1, α_2 y α_3 , pero debido a la rapidez del proceso, la difusión no se realiza completamente y el núcleo con la composición anterior queda recubierto por una capa de la nueva proporción. Al alcanzar la T_3 debería finalizar la solidificación pero debido al sobrefrío, no sucede hasta la temperatura T_f . La formación en T_3 posee la proporción deseada (α). No obstante, el conjunto resultante poseerá la composición media requerida.

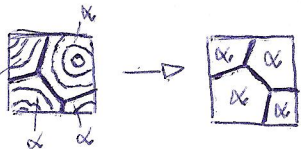
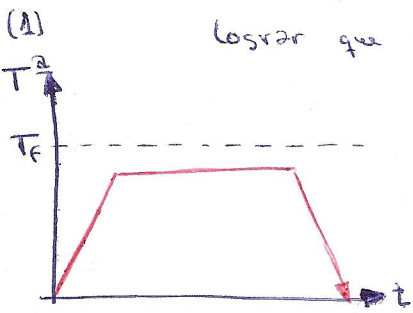
Los efectos de este tipo de solidificaciones son:

- Aumento del intervalo de temperaturas en el que se verifica la solidificación, ya que la línea de sólidos desciende y con ella T_f .
- Desplazamiento de la línea de sólidos a la izquierda.
- La composición del grano no es homogénea.
- En las juntas de grano finales, se encuentran gran porcentaje del material con menor punto de fusión e impurezas.

Los dos últimos efectos; la heterogeneidad compositiva y la diferencia proporcional de los materiales en los puntos de grano y la presencia de impurezas; generan la segregación microscópica. Esta producida por la velocidad de la solidificación y produce:

- heterogeneidad en la aleación y por ende, en sus propiedades
- acumulación de material de bajo punto de fusión e impurezas en los puntos de grano, lo que reduce la resistencia mecánica.
- facilidad para la corrosión intergranular, tanto por la diferencia entre distintos granos (de potencial) o dentro del propio grano, entre sus capas.

Para eliminar la segregación se realiza un tratamiento térmico denominado recocido de homogeneización, consistente en calentar la pieza hasta una temperatura menor que la final (T_F) y mantenerla durante un tiempo para favorecer la difusión y lograr que desaparezca el gradiente (alto) de composición química del grano (1)



El enfriamiento rápido de una aleación eutéctica puede provocar la aparición de la aparición del compuesto $\alpha + \beta$ en situaciones no (2) estables debido al desplazamiento de la línea de solidez que han de solucionarse con un recocido de homogeneización cercano a la temperatura eutéctica.

4.6. TRANSFORMACIONES EN ESTADO SÓLIDO

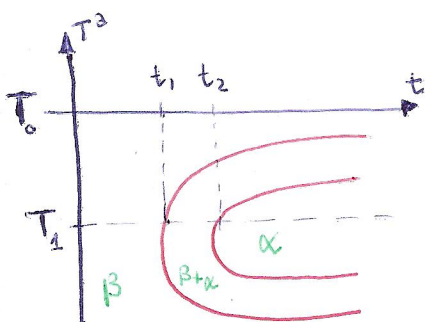
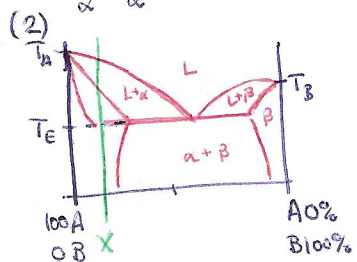
La estructura resultante de estas solidificaciones no suele mantenerse a temperatura ambiente, siendo frecuente que ocurran transformaciones en estado sólido.

Estas transformaciones se deben al proceso de difusión atómica y son muy lentas, aunque verifican un proceso de nucleación y crecimiento parecido al de solidificación.

Las transformaciones alotrópicas son un tipo de estas transformaciones, en las cuales un metal α a T_0 cristaliza en forma β pero por debajo lo hace en β , coexistiendo ambas en la línea de T_0 , por lo que la transformación se verifica a temperatura constante.

Para estudiar estas transformaciones se utilizan las curvas temperatura-tiempo-transformación (curvas TTT), obtenidas al calentar el material puro a una temp. superior a T_0 y en fríndolo subitamente a una menor (T_1) y manteniéndolo de forma que se mide cuando comienza (t_1) y termina la transformación (t_2)

t_1 = tiempo que tarda en comenzar la transf. después del cambio de T_1
 t_2 = " que " en finalizar la transf " al cambio de T_2



Repetiendo el ensayo a distintas T_0 se obtiene la típica curva en forma de "C" con tres zonas diferenciadas:

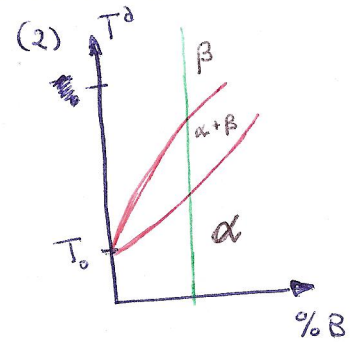
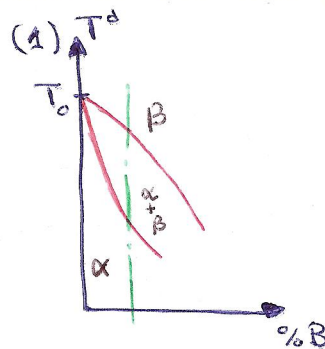
- una zona con estructura β metaestable (es decir, no estable y que variará con el tiempo).
- una zona de convivencia $\beta + \alpha$, donde tiene lugar la transformación.
- una zona con estructura α estable.

Si un metal que sufre cambios alotrópicos se alea con otro, cambian dos aspectos en cuanto a las transformaciones en estado sólido:

- La temperatura a la que se producen no es constante
- El intervalo de temperaturas varía en función de la composición.

Estas transformaciones en estado sólido de aleaciones pueden presentar dos tendencias:

- (1) que el material B sea beta-géneo, es decir ayuda a estabilizar la fase β
- (2) que el material B sea alfa-géneo, y que ayude a estabilizar la fase α

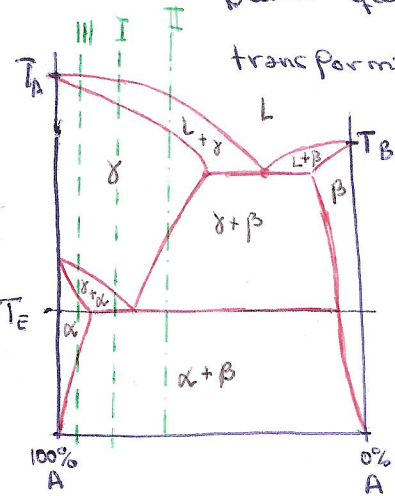


Las consecuencias de estas transformaciones alotrópicas y en general, cualquiera en estado sólido son:

- Disminución del tamaño del grano: dado que los nuevos granos comienzan su nucleación en las zonas más inestables (con más energía) de la estructura anterior y ésta suele poseer más de un núcleo inestable de alta energía, por lo que de cada grano anterior se forman varios en la nueva cristalización.
- Reducción de la anisotropía: que estaba causada por los fuertes gradientes térmicos de la solidificación.
- Redistribución de impurezas: las impurezas que se encontraban en las juntas de grano favorecen la nucleación de modo que en los nuevos granos se encuentran en su interior, mejorando la resistencia mecánica del material al poseer unas juntas de grano más homogéneas. *(debido a que son las últimas en solidificar al encontrarse dispersas por el líquido creando inestabilidades energéticas).

4.6.2. Transformaciones eutectoides

Dentro de las transformaciones en estado sólido poseen gran relevancia las transformaciones eutectoides, con características similares a las eutécticas, solo que en este caso no se cambia de estado sino solo de fase. Mientras se produce la transformación en el punto eutectoide, la temperatura se mantiene constante puesto que los grados de libertad son nulos. La aleación resultante de la transformación está formada por estratos muy finos de aleación α y β .



Las aleaciones situadas a la derecha del punto eutectoide se llaman hipereutectoides y las de la izquierda son hipoeutectoides. La fase que precede en su formación a la eutectoide es la fase matriz, la fase continua (α o β) que es continua por que se forma en los bordes de grano de la fase anterior (δ). La fase dispersa será en este caso ($\alpha + \beta$)

Una aleación como III solidifica directamente en fase α pero por debajo del punto eutectoide la solubilidad disminuye y acaba por aparecer β en los puntos más energéticos de la red (bordes de grano). Las aleaciones metálicas que sufren este tipo de transformaciones se pueden endurecer mediante un tratamiento térmico denominado envejecimiento que provoca que la fase β precipite en forma de pequeñas partículas de forma homogénea a lo largo de la fase matriz α , dificultando el movimiento de las dislocaciones.

Consta de tres fases:

- Puesto en solución: se calienta hasta que la fase β se disuelva
- Hipertemple: se enfría bruscamente impidiendo que se forme β por difusión lo manteniendo α en estado meta estable.
- Maduración: se calienta ligeramente para permitir que β aparezca distribuido.