



## **CAPÍTULO 20: DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO**

### **20.1. TÉRMINOS Y DEFINICIONES**

**Fase:** Una fase se define como un cuerpo de materia microscópicamente homogénea. Tiene la misma estructura en cualquier punto y está separada de otra fase por una superficie llamada interfase.

Los tres estados de la materia (sólido, líquido y gaseoso) son fases separadas y distintas. Un sólido puede ser monofásico y estar formado, sin embargo, por un agregado de cristales de diferentes orientaciones. Los cristales individuales se llaman granos y las separaciones entre ellos, límites de grano.

La mayoría de los metales sólidos presentan dos o más fases que complican la estructura pero, que a su vez, le dan muchas propiedades útiles e interesantes. El hierro, el acero y el hierro fundido son ejemplos típicos de sólidos polifásicos o alotrópicos.

**Soluciones sólidas:** Cuando se combinan metales puros para formar aleaciones, pueden resultar estructuras cristalinas con ciertas composiciones y estables a ciertas temperaturas, que forman fases diferentes. Finalmente, debe indicarse que una solución sólida (un cristal que contiene dos o más tipos de átomos en la misma red) satisface la definición de fase. Las soluciones sólidas pueden ser: sustitucionales o intersticiales.

Las soluciones sólidas sustitucionales se forman cuando los átomos del solvente y del soluto tienen tamaños y estructura electrónica similares. Como ejemplo tenemos al latón que es una aleación de Cu y Zn. Así cuando el Zn es añadido al Cu los átomos de Zn reemplazan a los de Cu dentro de la red de caras centradas hasta llegar a un máximo cercano al 40% de los átomos de Cu.

Soluciones sólidas intersticiales se forman cuando átomos pequeños pueden ser ubicados en los intersticios que quedan entre los átomos grandes. Un ejemplo es el Carbono en el Fe. En el hierro cúbico de caras centradas, estructura estable a temperaturas superiores a 910°C, existen huecos relativamente grandes en el centro de la celdilla unitaria. El carbono por ser un átomo pequeño puede moverse hasta ese hueco para producir una solución sólida de carbono en hierro. Cuando el hierro tiene una estructura cúbica de cuerpo centrado, a bajas temperaturas, los intersticios entre los átomos de Fe llegan a ser muy pequeños y, la solubilidad del carbono en el hierro de cuerpo centrado es relativamente pequeña.

**Compuestos intermetálicos:** Cuando se sobrepasa la solubilidad de un elemento disuelto (intersticiales), se produce una fase intermedia. Estos compuestos tales como el Fe<sub>3</sub>C tienen dureza y punto de fusión elevados y su utilidad se manifiesta en los aceros cementados.



## **20.2. TRANSFORMACIONES EN ESTADO SÓLIDO**

### **20.2.1. DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO DE FASES**

Los diagramas de equilibrio son gráficos que muestran las fases que están presentes en un material en equilibrio con su medio ambiente o alrededores. Un diagrama de equilibrio interpretado en forma correcta nos indica: el número de fases que están presentes, sus composiciones y la cantidad relativa de cada una, como funciones de la temperatura, presión y composición promedio del material. Aunque muchos materiales de uso en ingeniería existen en estado metaestable o fuera de equilibrio, cualquier cambio espontáneo los llevará hacia el equilibrio y muchas informaciones útiles acerca de los cambios de fases en dichos materiales pueden ser deducidas desde diagramas de equilibrio adecuados. Los diagramas de equilibrio están clasificados como: unitarios, binarios y de orden superior (ternarios, cuaternarios, etc.), dependiendo del número de componentes puros envueltos. De éstos los diagramas binarios son los más usados.

En términos de microestructura, las fases en un material han sido definidas como regiones que difieren una de otra tanto en composición o en estructura o en ambas (composición y estructura). Por ejemplo, el estado de agregación (sólido, líquido, gaseoso) no es suficiente en algunos casos para dar una descripción estructural del material. Un elemento sólido, compuesto o aleación, puede existir en una o varias fases con diferente estructura cristalina. También un material de dos componentes en su estado fundido puede consistir de dos fases líquidas con composiciones diferentes.

### **20.2.2. REGLA DE LAS FASES O DE GIBBS**

Consideraciones termodinámicas condujeron a Gibbs a establecer una relación entre el número de fases (P) que pueden coexistir en equilibrio en un sistema dado, el número mínimo de componentes (C) que pueden ser usados para formar el sistema, y el grado de libertad (F) del sistema.

Esta relación puede ser escrita en forma de ecuación como:

$$P + F = C + 2$$

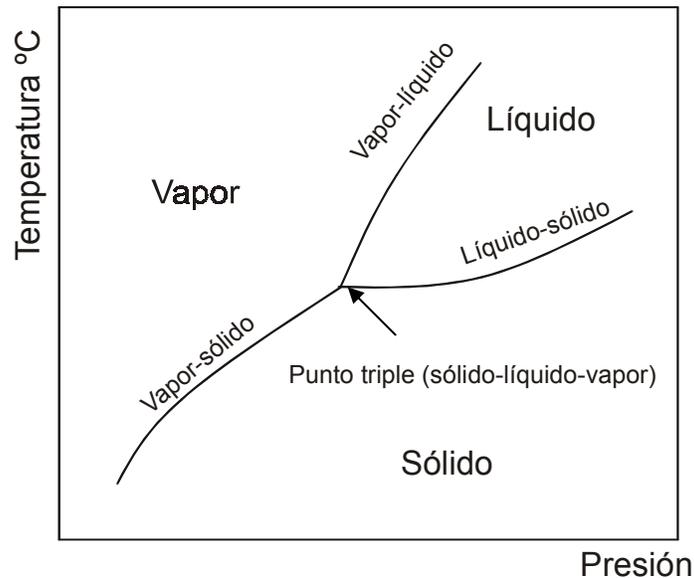
y se conoce como Regla de las Fases de Gibbs.

En esta ecuación el grado de libertad es definido como "el número de cambios de variables (temperatura, presión, composición) realizados independientemente sin que haya cambio en el número de fases en equilibrio".

### **20.2.3. DIAGRAMAS UNITARIOS**

Las variables que determinan que fases existen en un material en equilibrio son: Temperatura, Presión y Composición Promedio. En el caso de un sistema unitario o de un

componente, sólo la temperatura y la presión podrán ser variadas. Las coordenadas de un diagrama de equilibrio unitario serán por lo tanto, temperatura y presión (Figura 1). Por convención la temperatura se acostumbra escoger como abscisa pero como en los diagramas binarios, la temperatura es escogida como ordenada, aquí la consideramos como tal.



**Figura 1:** Diagrama unitario

La forma general de un diagrama unitario puede ser deducida a partir de la regla de las fases: consideremos los puntos que representan el equilibrio entre dos fases. Como el número de componentes es 1 y el número de fases es dos existirá un grado de libertad.

$$\begin{aligned}F &= C + 2 - P \\F &= 1 + 2 - 2 = 1 \\F &= 1\end{aligned}$$

Esto significa que nosotros podemos realizar pequeños cambios arbitrarios en temperatura o presión, pero no en ambos a la vez, sin que cambie el número de fases en equilibrio, en este caso 2. Si escogemos la temperatura, habría una sola presión a la cual dos fases estarán en equilibrio. Así dos fases en equilibrio están representadas por líneas o curvas sobre un diagrama unitario. Supongamos ahora que deseamos encontrar las condiciones bajo las cuales el sólido, líquido y vapor coexisten en equilibrio. El número de componentes es todavía 1; el número de fases es tres, por lo tanto no existe grado de libertad:

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

No podemos designar los valores arbitrariamente de las variables y las tres fases sólo pueden existir en equilibrio a una temperatura y presión específica. Estos valores de

temperatura y presión definen un punto sobre el diagrama y este punto recibe el nombre de punto triple.

#### 20.2.4. DIAGRAMA PRESIÓN-TEMPERATURA PARA EL FE

El hierro puro presenta 3 estructuras cristalinas (fases) diferentes en el estado sólido. El diagrama contiene 5 regiones de una fase:  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , L y V; 7 curvas de coexistencia de 2 fases:  $\alpha - V$ ,  $\alpha - \gamma$ ,  $\gamma - V$ ,  $\gamma - \delta$ ,  $\delta - V$ ,  $\delta - L$ , L - V y 3 puntos triples:  $\alpha - \gamma - V$ ,  $\gamma - \delta - V$  y  $\delta - L - V$  y un punto crítico. La figura 2 presenta el diagrama presión-temperatura para el Fe.

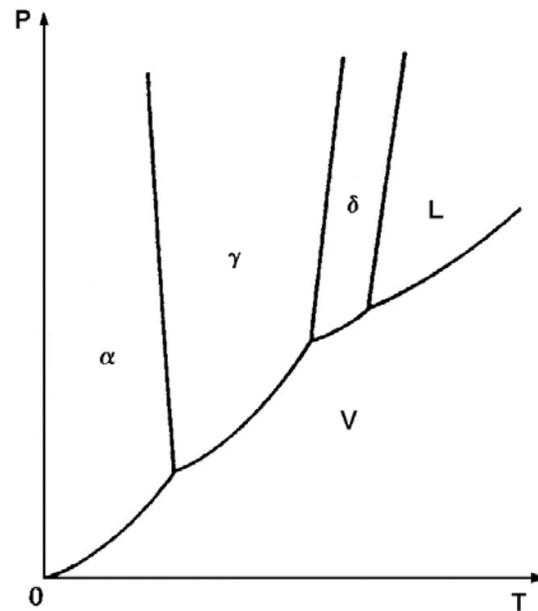


Figura 2: Diagrama P-T para el Fe

#### 20.2.5. ANÁLISIS TÉRMICO

Los datos necesarios para la construcción de los diagramas de equilibrio, se determinan experimentalmente por medio de distintos procedimientos y el más simple es el análisis térmico.

En este método si representamos gráficamente las temperaturas en función del tiempo, a composición constante, obtenemos curvas de enfriamiento, cuya pendiente cambia al presentarse un cambio de fase, debido al calor liberado por esa transformación.

Esta curva se obtiene por el estudio del enfriamiento de una cantidad de Fe en estado líquido, utilizando termocuplas para medir la variación de la temperatura en función del tiempo (Figura 3).

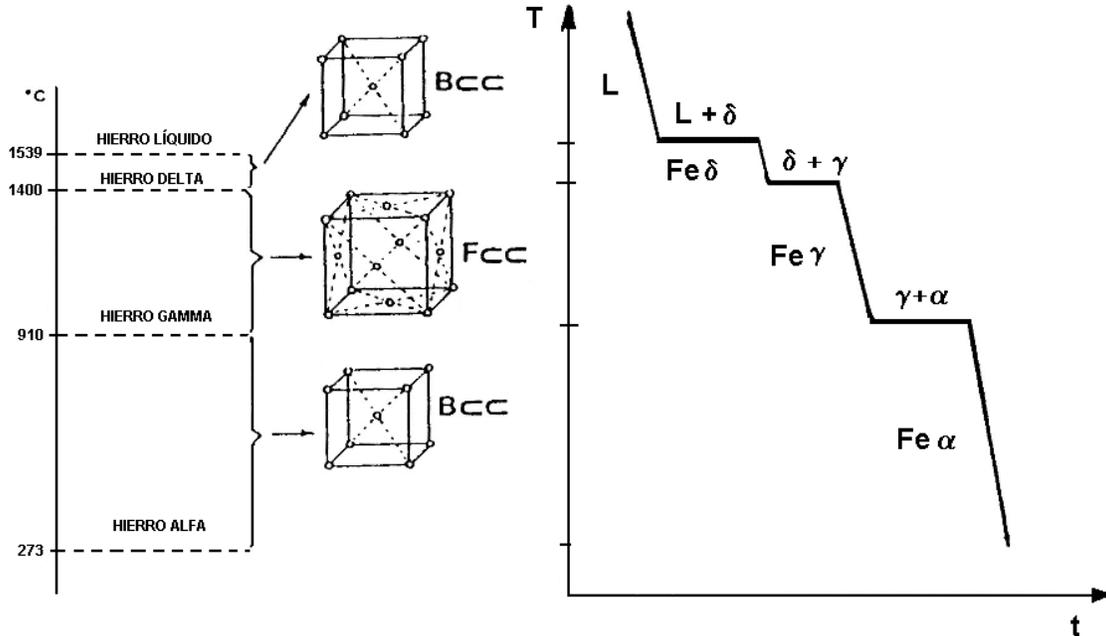


Figura 3: Curva de enfriamiento del Fe

### 20.2.6. DIAGRAMAS BINARIOS

Un par de elementos puros o compuestos puros pueden ser mezclados en un número infinito de proporciones diferentes. Para cada una de estas composiciones, el estado de equilibrio (número de fases coexistentes,  $P$ , sus composiciones, cantidad relativa de  $c/u$ ) es una función de la temperatura y de la presión. Muchas de las operaciones usadas en los procesos de materiales son hechas a presión atmosférica o muy cercana a ella. Por lo tanto, la presión no es una variable muy significativa y en los diagramas que consideramos, la presión está especificada a una atmósfera. Como un grado de libertad,  $F$ , fue especificado, la regla de fases tendrá la forma:

$$P + F = C + 1 \quad (+1 \text{ si se considera la presión})$$

$$F = C + 1 - P$$

Como en los diagramas binarios el número de componentes "C" es dos, la fórmula se simplifica y para este caso queda en la forma:

$$F = 3 - P$$

En los diagramas binarios la temperatura es graficada como ordenada y la composición como abscisa. Una fase en equilibrio tendrá dos grados de libertad -la temperatura y la composición de la fase- y en el diagrama estará representada por un área o campo de fase.

Dos fases en equilibrio tienen un grado de libertad, si la temperatura es especificada,



entonces las composiciones de ambas fases en equilibrio quedan completamente determinadas. Son representadas por dos líneas llamadas las curvas temperatura concentración de las fases en equilibrio.

Tres fases en equilibrio están representadas por un punto y decimos que se trata de un sistema invariante o que tiene 0 grado de libertad.

Un diagrama esquemático de solución sólida entre dos componentes A y B, los cuales son completamente solubles el uno en el otro es representado por la figura 4.

- a) Se determinan experimentalmente las curvas de enfriamiento de las dos aleaciones que se indican con composición  $c_0$  y  $c_1$ , y la de los elementos puros A y B.
- b) Las temperaturas de fusión y las temperaturas "líquidus y sólidas" son graficadas como funciones de la composición para formar el diagrama de fases.

El diagrama está compuesto de una región de fase sólida simple, una región de fase líquida simple y una región de dos fases sólidas más líquida. Las curvas temperatura composición para cada fase en la región de dos fases en equilibrio, son las dos curvas que separan las fases simples de la región de dos fases. El "líquidus" es la curva Temperatura v/s Composición para la fase líquida que está en equilibrio con el sólido; "el sólido" es la curva Temperatura v/s Composición para la fase sólida que está en equilibrio con el líquido.

Como el "sólido" y el "líquidus" son curvas Temperatura v/s. Composición, la intersección de una línea horizontal dibujada entre las dos curvas representará la composición de las dos fases a la temperatura indicada por la línea horizontal.

Consideremos una aleación de composición  $C_0$ , como la mostrada en la figura 4. Si la aleación está en equilibrio a la temperatura correspondiente al punto "a" entonces es una fase líquida de composición  $C_0$ , si ella es luego enfriada lentamente hasta el punto "b" el sólido inicial a formar tendrá la composición  $C_{si}$ . Con enfriamientos mayores (suficientemente lentos para mantener el equilibrio) la composición promedio del sólido sigue la línea sólido y la composición promedio del líquido sigue la línea del líquido, hasta que la temperatura correspondiente al punto "c" es alcanzada, a la cual el material consiste de un sólido de composición " $C_s$ " en equilibrio con un líquido de composición " $C_L$ ". Con mayor enfriamiento se llega al punto "d" y el líquido remanente final tiene la composición  $C_f$  y la composición del sólido coincide con la composición de la aleación inicial. A cualquier temperatura por debajo de "d" el material está completamente sólido y su composición es  $C_0$ .

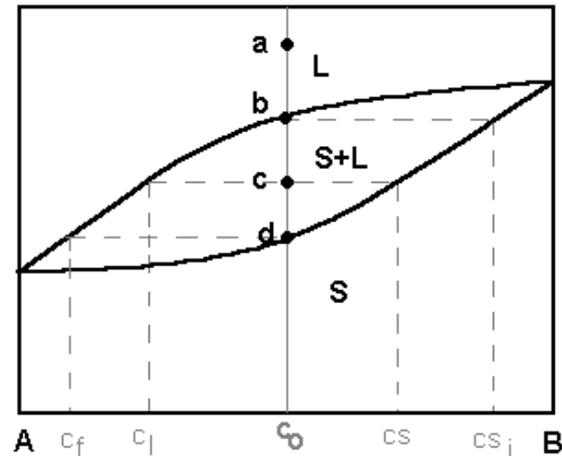


Figura 4. Diagrama de fases de A – B, elementos con solubilidad total.

### 20.2.7. CANTIDADES RELATIVAS DE FASES

Los diagramas de equilibrio fuera de especificar el número de fases presentes a una temperatura dada y sus composiciones permiten calcular la cantidad relativa de cada fase presente a dicha temperatura.

Consideremos la aleación de composición "  $C_0$  "; en el punto "c", en este, hay dos fases en equilibrio de composiciones " $C_L$ " y " $C_S$ ". El número de átomos B en la composición inicial es claramente la suma de los átomos B en la fase sólida y en la fase líquida.

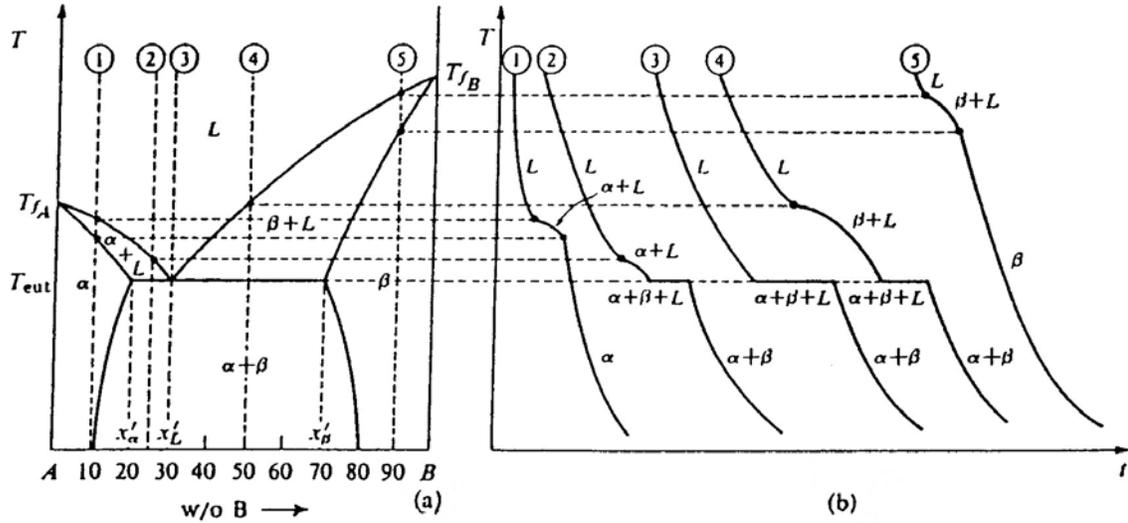
Aplicando un balance de masas nos lleva a las siguientes ecuaciones para  $f_S$ = fracción del material en fase sólida y  $f_L$ = fracción del material en fase líquida:

$$f_S = \frac{C_0 - C_L}{C_S - C_L} \quad f_L = \frac{C_S - C_0}{C_S - C_L}$$

Estas relaciones, las cuales son aplicables en cualquier región de dos fases en los diagramas binarios, son conocidas como la **regla de la palanca**. Su nombre proviene de que la línea horizontal que une dos puntos de las curvas temperatura - composición en una región de dos fases, puede ser considerada como una palanca con su punto de apoyo en  $C_0$ . La fracción de una fase que tiene una composición indicada por un extremo de la palanca es igual a la razón de la longitud del brazo de palanca al otro lado del punto de apoyo partido por la longitud total de la palanca.

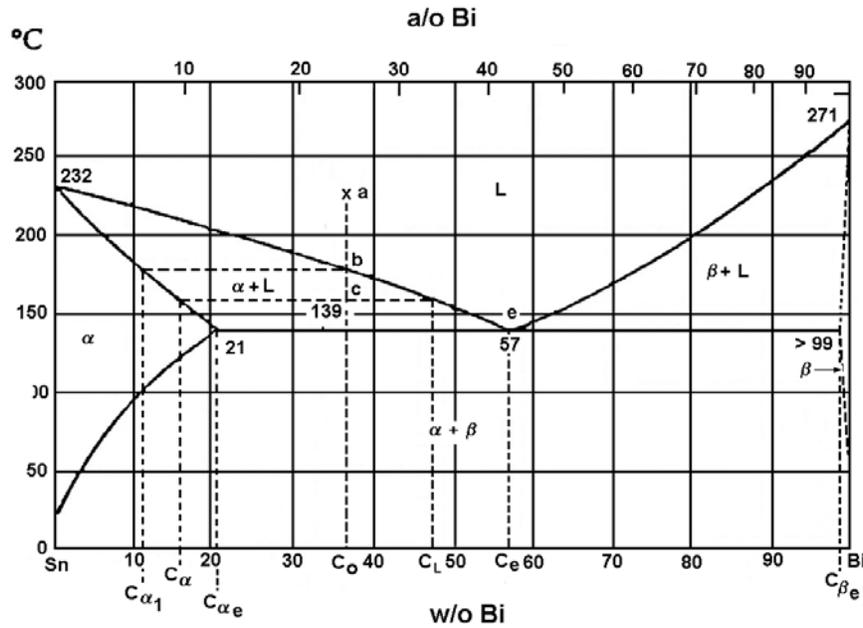
### 20.2.8. DIAGRAMA EUTÉCTICO BINARIO

La figura 5 muestra un sistema eutéctico que tiene soluciones sólidas terminales  $\alpha$  y  $\beta$ . La reacción eutéctica  $L \leftrightarrow \alpha + \beta$  ocurre a la temperatura eutéctica  $T_{eut}$ .



**Figura 5:** (a) Sistema eutéctico con soluciones sólidas terminales y (b) curvas de enfriamiento de varias aleaciones binarias.

Uno de los tipos de diagramas de equilibrio que resultan, cuando hay una solubilidad limitada en el estado sólido, es el diagrama eutéctico Estaño Bismuto de la figura 6.



**Figura 6:** Diagrama binario Sn-Bi

Consideremos la aleación  $C_0$ , la cual existe como una sola fase líquida en el punto “a” y cuando es enfriada hasta el punto “b” la composición del primer sólido a formar está dada por  $C_{\alpha 1}$ . Con mayor enfriamiento en el punto “c” están en equilibrio dos fases, una fase sólida de composición  $C_{\alpha}$  y una líquida de composición  $C_L$ . La cantidad relativa de ambas fases en equilibrio en el punto “c” son:

$$f_{\alpha} = \frac{C_L - C_0}{C_L - C_{\alpha}} \quad \text{y} \quad f_L = \frac{C_0 - C_{\alpha}}{C_L - C_{\alpha}}$$

Si la aleación es enfriada por debajo del punto “c” se formará mayor cantidad de sólido y la composición del líquido sigue la línea líquidus hasta alcanzar el punto “e” llamado punto eutéctico. Con mayor extracción de calor, el líquido de composición “C” solidifica isotérmicamente a la temperatura eutéctica “T”. Esta transformación de fase es llamada reacción eutéctica (en la cual una fase líquida se transforma en dos fases sólidas). Es un invariante del sistema ya que tres fases están en equilibrio durante la solidificación del líquido eutéctico; no existe grado de libertad. La temperatura, la composición de la fase líquida y la composición de ambas fases sólidas están fijadas.

Una vez que el líquido eutéctico ha solidificado completamente, la temperatura comienza nuevamente a decrecer. Se puede ver en el diagrama que a medida que la temperatura desciende de T, la solubilidad de B en A y de A en B decrece con la temperatura, el exceso de B precipita en el enfriamiento y la composición de la fase sigue la línea solvus o línea de máxima solubilidad. Los átomos de B en exceso que ya no son solubles en  $\alpha$  a baja temperatura no son rechazados como B puro sino como una solución sólida  $\beta$ , ya que A es soluble en una cierta extensión en B.

La microestructura en el estado sólido de un material que tenga la composición “ $C_e$ ” será una mezcla íntima de dos fases. Las fases  $\alpha$  y  $\beta$  en un material eutéctico pueden estar en la forma de delgadas placas (del orden de los micrones), o bastoncitos o partículas pequeñísimas. Una aleación cuya composición esté entre  $C_{\alpha e}$  y  $C_e$  se llama hipoetéctica y, en general, tendrá una microestructura compuesta por  $\alpha$  primaria ( $\alpha$  formada por encima de la  $T_e$ ) embebida en una matriz eutéctica. Una aleación cuya composición esté entre  $C_e$  y  $C_{\beta e}$  es llamada hipereutéctica y, en general, tendrá una microestructura que contiene  $\beta$  primaria en una matriz eutéctica.

Ejemplos de fases de metales que siguen el diagrama binario eutéctico: Pb-Sn; Fe-C; Pb-Sb.

### **20.2.9. EL DIAGRAMA FE-C**

El sistema Fe-C es el sistema binario hierro-grafito pero aún cuando las velocidades de enfriamiento fueran muy lentas, todavía son demasiado rápidas para que se forme grafito y, en lugar de él, se forma un carburo de hierro metaestable. Este compuesto intermetálico tiene por fórmula  $Fe_3C$  y se llama cementita. Contiene 6,67% de carbono en peso.

En la figura 7 se muestra el diagrama metaestable o Fe-Fe<sub>3</sub>C con línea llena y el diagrama estable Fe-grafito con línea punteada. Nuestra atención se centrará en el diagrama Fe-Fe<sub>3</sub>C.

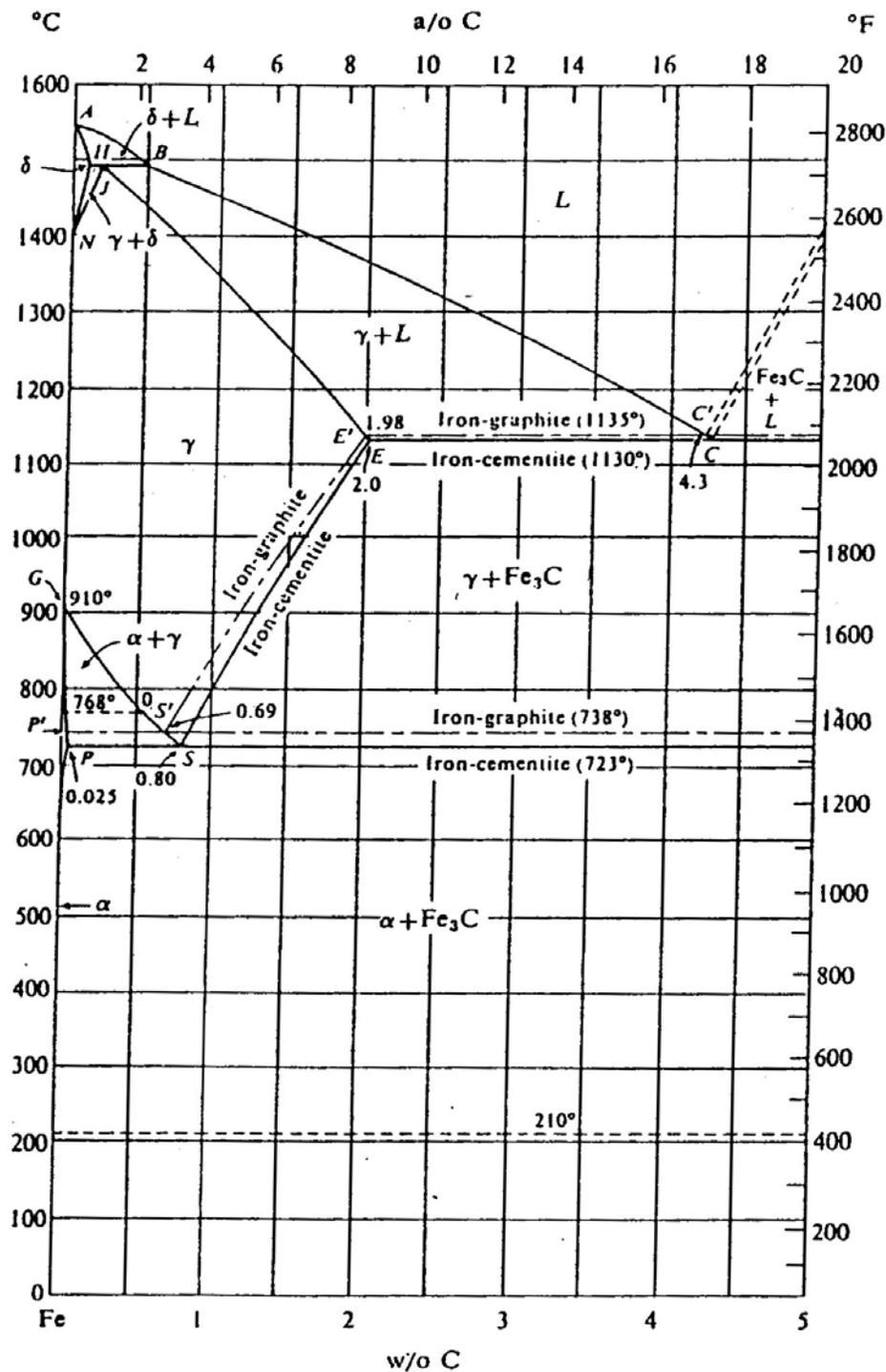


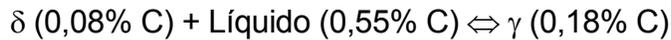
Figura 7: Diagrama Fe-C



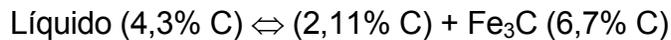
### 20.2.10. ESTUDIO DEL DIAGRAMA FE-Fe<sub>3</sub>C

El diagrama consta de 3 horizontales en las cuales deben verificarse 3 reacciones polimórficas.

1° a 1492°C



2° a 1130°C



3° a 723°C



El proceso de solidificación al atravesar las líneas peritética, eutéctica y eutectoide, se realiza en igual forma que para cualquier otro sistema, como ya lo hemos visto anteriormente en el capítulo de las aleaciones binarias. Como ejemplo citaremos un acero de 1,5% de carbono. Después que este acero ha sobrepasado en el enfriamiento, la línea sólido JE, se llega al dominio de estabilidad de la fase  $\gamma$  llamada austenita, que es una solución intersticial de carbono en hierro  $\gamma$  (fcc). Prosiguiendo el enfriamiento a 1050°C más o menos, interceptaremos la línea solvus SE. Si seguimos descendiendo la temperatura, la composición de la austenita deberá variar según esta línea SE. Comenzará la precipitación de cementita primaria. Este proceso durará hasta que hayamos llegado a la temperatura de 723°C. La cementita primaria depositada según la línea SE, también llamada  $A_{cm}$  precipitará preferentemente en los límites de granos, pero cuando la cantidad es demasiado grande, la precipitación también se efectúa al interior de los granos, formando las estructuras Widmanstätten. Cuando la temperatura ha llegado a 723°C y la austenita a un 0,8% de carbono, se produce la reacción 3° anteriormente indicada, toda la austenita se descompondrá isotérmicamente en fase  $\alpha$  y cementita secundaria o eutectoide. Prosiguiendo el enfriamiento más debajo de 723°C, se produce una nueva reacción en fase sólida, debido a la curvatura que posee la línea solvus de la fase  $\alpha$ . Este último debe disminuir su composición en carbono al bajar la temperatura, lo cual se realiza precipitando cementita terciaria. Debido a que ya estamos en una región de temperatura bastante baja, los fenómenos de difusión que permiten hacer crecer los cristales de cementita en ciertos puntos de los granos del acero son muy lentos. Este fenómeno es difícil de percibirse y, por lo general, esta precipitación es muy fina y se realiza al interior de los granos, produciendo distorsiones de la red cristalina. Este fenómeno de la precipitación de cementita terciaria puede seguir verificándose a temperatura ambiente con velocidades sumamente bajas.

El resultado de esta precipitación es un aumento de durezas y de las propiedades magnéticas del acero, como también un aumento de la fragilidad. Este fenómeno recibe el nombre de envejecimiento y es más notorio en otras aleaciones que en el hierro.

Las líneas más importantes del diagrama hierro-cementita de la Figura 7 son las siguientes:

Las 3 horizontales anteriormente expuestas, la peritética, eutéctica y la eutectoide. Las líneas inclinadas GOS o también denominadas  $A_3$ , la línea SE denominada  $A_{cm}$ . La horizontal eutectoide recibe también la denominación  $A_1$ . Las líneas  $A_1$  y  $A_3$  así definidas muestran una desviación con la velocidad de enfriamiento o de calentamiento.

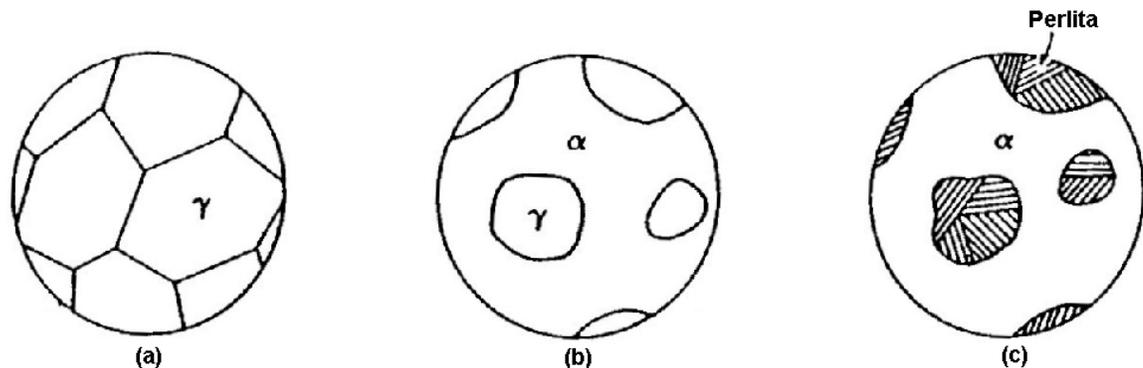
### 20.2.11. CLASIFICACIÓN DE LAS ALEACIONES FÉRRICAS

#### Aceros hipoeutectoides:

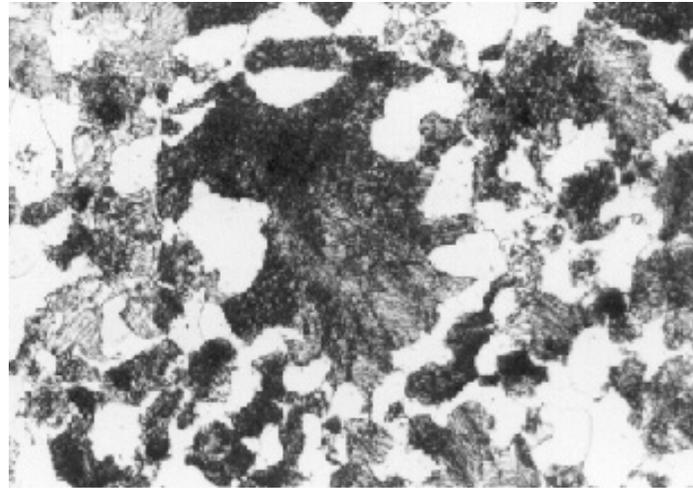
Un acero hipoeutectoide es una aleación que contiene menos de 0,8% de carbono. La microestructura contiene ferrita y cementita de acuerdo con el diagrama de fases, pero la ferrita está presente tanto como ferrita proeutectoide o primaria y como parte del microconstituyente eutectoide (perlita).

Consideremos una aleación hipoeutectoide típica, por ejemplo una cero 1040 (0,40% de C). A temperaturas mayores a 800°C este acero es austenítico y la microestructura consiste solamente de granos de austenita. Cuando se enfría lentamente y se alcanzan los 800°C se forma ferrita primaria, principalmente en los bordes de los granos austeníticos. A temperaturas ligeramente por debajo de la temperatura eutectoide, la austenita de composición eutectoide se transforma isotérmicamente a perlita y la estructura final contendrá un 52% de ferrita primaria y 48% de perlita.

La figura 8 ilustra el proceso de enfriamiento descrito y la microestructura que se obtiene a temperatura ambiente se observa en la figura 9.



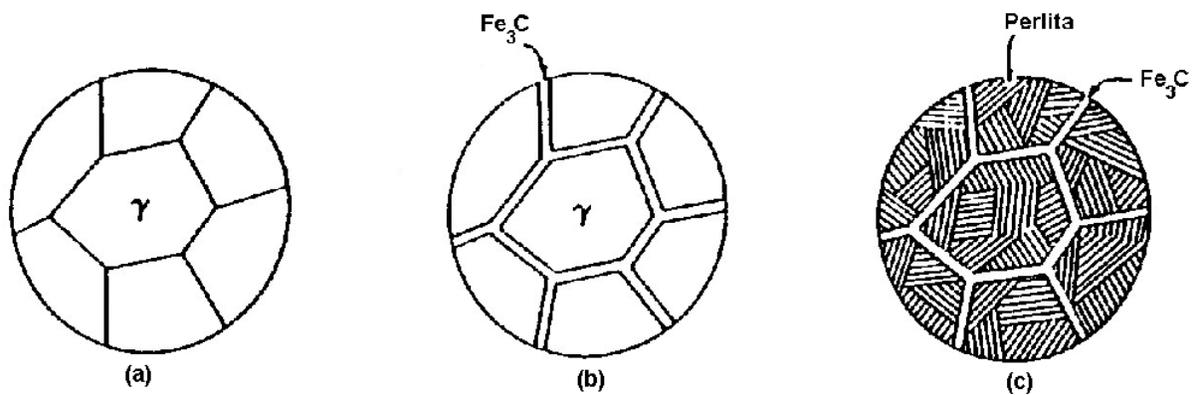
**Figura 8:** (a) Microestructura austenítica, (b) ferrita proeutectoide en una matriz austenítica y (c) la austenita restante se transforma en perlita.



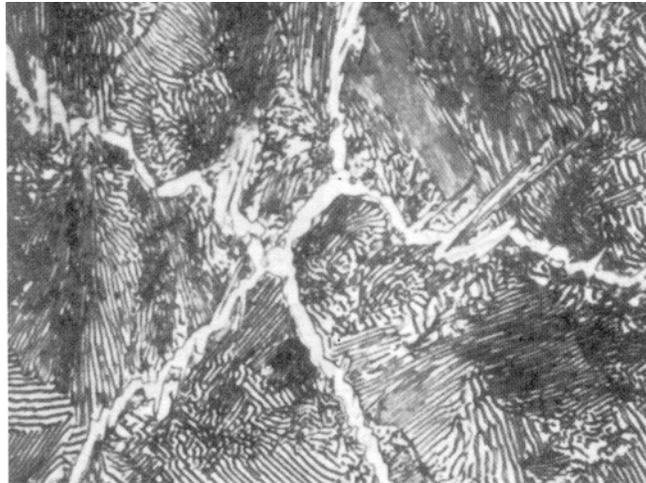
**Figura 9:** Microestructura de un acero hipoeutectoide

Aceros hipereutectoides:

Son aquellos que contienen composiciones mayores de 0,8% de C. El proceso de enfriamiento es análogo al escrito anteriormente sólo que se forma una red de cementita en los bordes del grano austenítico en lugar de la ferrita. El desarrollo del enfriamiento se muestra en la figura 10 y la microestructura típica en un acero con 1,4% de C enfriado lentamente en la figura 11.



**Figura 10:** (a) Microestructura austenítica, (b) red de cementita en bordes de granos austeníticos y (c) microestructura formada por perlita y red de cementita.



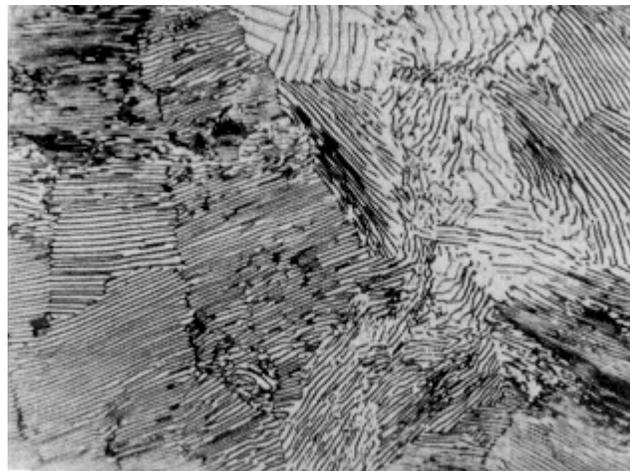
**Figura 11:** Microestructura de un acero hipereutectoide.

#### Aceros eutectoides:

Contiene 0,8% C. A temperaturas mayores a 723°C una muestra de este acero es austenítica (fcc). A la temperatura de 723°C toda la aleación se transforma, isotérmicamente, en el microconstituyente eutectoide llamado perlita, de acuerdo a la reacción:



El eutectoide está formado por láminas alternadas de ferrita (bcc) y Fe<sub>3</sub>C llamado cementita y se puede apreciar en la figura 12.



**Figura 12:** Microestructura de un acero eutectoide

Se pueden calcular las fracciones de ferrita y cementita en el eutectoide aplicando la regla de la palanca a la temperatura eutectoide:



$$\text{ferrita} = \frac{(6,67 - 0,80)}{6,67 - 0,025} = 0,88 = 88\% \quad \text{cementita} = \frac{(0,80 - 0,025)}{6,67 - 0,025} = 0,12 = 12\%$$

El eutectoide contiene, entonces, aproximadamente siete veces más ferrita que cementita y, además, las láminas de ferrita son más gruesas que las de cementita.