

TEMA 7. DIAGRAMAS DE FASE - DF

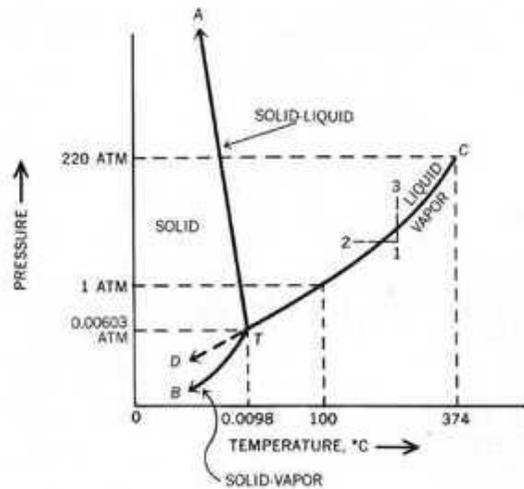
- *Los Diagramas de Fase son una herramienta extremadamente importante para entender el desarrollo y características de la microestructura de las aleaciones, que, cómo sabemos, está relacionada con las propiedades*
- *Responden básicamente a la pregunta ¿qué microestructura presenta una aleación para una temperatura y composición determinadas?*
- *Aunque se corresponden con estados de equilibrio, a partir de ellos se puede predecir el comportamiento fuera de éste*

ESTRUCTURA DEL TEMA

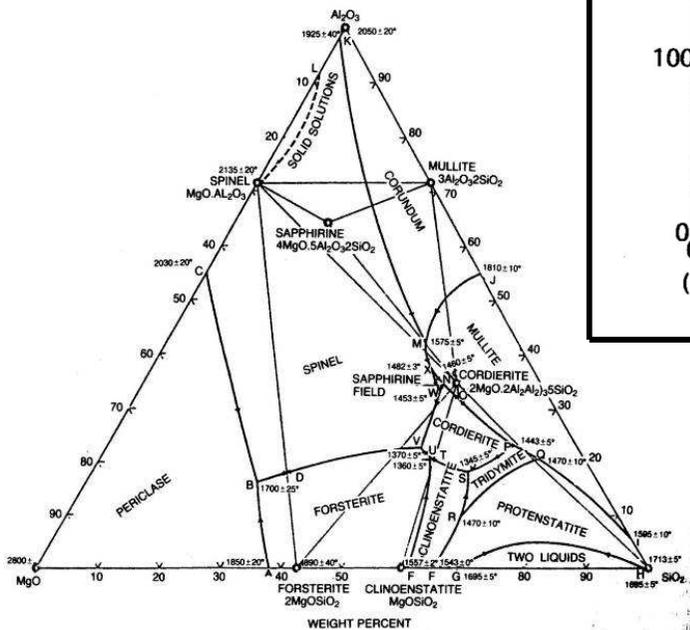
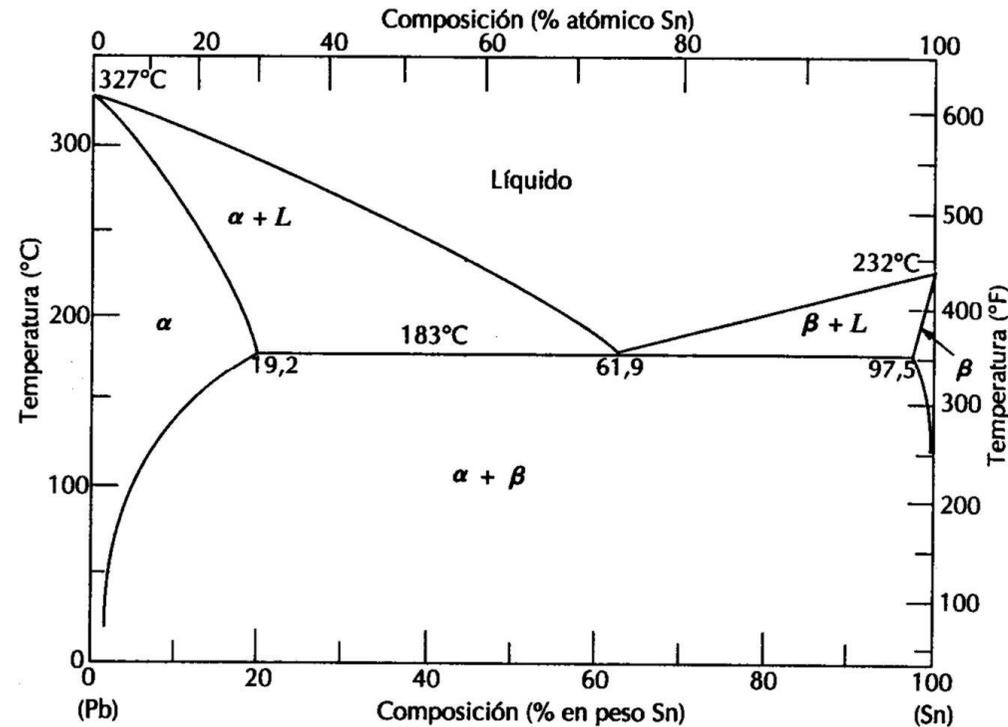
- 7.1** CONCEPTOS BÁSICOS. REGLA DE LAS FASES DE GIBBS
- 7.2** DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS DF
- 7.3** INTERPRETACIÓN DE LOS DF. REGLA DE LA PALANCA
- 7.4** DF BINARIOS (dos componentes): CLASIFICACIÓN. EVOLUCIÓN MICROESTRUCTURAL
- 7.5** DF BINARIOS DE INTERÉS

EJEMPLOS DE DIAGRAMAS DE FASE

Un componente: H₂O



Dos componentes: Pb-Sn



Tres componentes: SiO₂-Al₂O₃-MgO

7. 1 CONCEPTOS BÁSICOS. REGLA DE LAS FASES DE GIBBS

- **DIAGRAMA DE FASE.-** Representación que nos permite determinar la microestructura de una aleación a una temperatura y composición determinadas
- **MICROESTRUCTURA.-** fases presentes, composición, proporción y distribución
 - ☞ Los estados representados en los DF se corresponden con **estados de equilibrio:** poseen un mínimo de energía libre en las condiciones consideradas. También se denominan *diagramas de equilibrio*.
 - ☞ Los cambios de fase reflejados en los DF tiene lugar en condiciones de equilibrio
 - ☞ En la práctica se aproximan a transformaciones a muy baja temperatura.

Conviene tener presente los siguientes **conceptos básicos:**

- **FASE.-** Parte de un sistema cuya composición (naturaleza y concentración de constituyentes) y organización atómica (estructura cristalina o amorfa) son fijas. Parte homogénea de un sistema, con características físicas y químicas comunes.
- **COMPONENTE.-** Cada una de las sustancias que componen un fase
- **GRADOS DE LIBERTAD.-** N^o de variables independientes, externas o internas (temp., presión, composición) que deben especificarse para definir completamente el estado de un sistema.

REGLA DE LAS FASES DE GIBBS.-

El n^o de fases que coexisten en equilibrio en un estado dado cumple la relación:

$$F = C - P + 2 \quad \text{donde } F = \text{n}^{\circ} \text{ de grados de libertad, } C = \text{n}^{\circ} \text{ de componentes y } P = \text{n}^{\circ} \text{ de fases}$$

- ☞ **Para presión constante: $F = C - P + 1$**

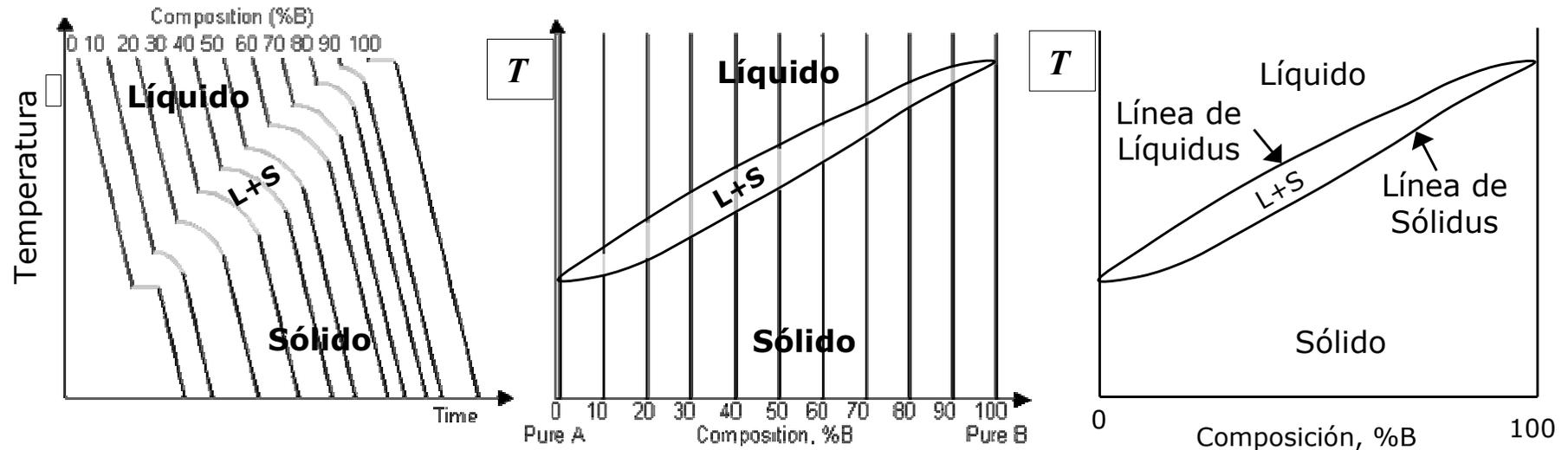
Sistemas de un componente (C=1) → F=2-P máx P=2 con F=0 (punto invariante)

Sistemas de dos componentes (C=2) → F=3-P máx P=3 con F=0 (punto invariante)

7. 2 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS DF

- ❑ Cada punto en el diagrama representa el estado de la aleación a una temperatura y composición dadas
- ❑ Se delimitan las regiones correspondientes a fases diferentes
- ❑ Los DF se construyen a partir de las curvas de enfriamiento para cada composición
- ❑ Cada punto singular de la curva se corresponde con un cambio de fase, distinguiendo:
 - ✓ **Temp. de principio de solidificación (líquidus)** → aparece el 1er cristal en el líquido durante el enfriamiento
 - ✓ **Temp. de fin de solidificación (sólidus)** → desaparecen las últimas trazas de líquido durante el enfriamiento

EJEMPLO Sistema A-B con solubilidad total (Ej. Cu-Ni)



7.3 INTERPRETACIÓN DE LOS DF. REGLA DE LA PALANCA (I)

OBJETIVOS: Determinar, para una aleación a temperatura y composición dadas,

- 1) Las fases presentes
- 2) La composición de cada fase
- 3) La cantidad de cada fase

Se visualiza el procedimiento en el diagrama Cu-Ni

1) Fases presentes.- A partir de la región correspondiente del DF

Punto A (1100°C, 60% en peso de Ni): región monofásica, solución sólida Cu-Ni α

Punto B (1250°C, 35% en peso de Ni): región bifásica, líquido + ss Cu-Ni α

2) Composición de las fases

Punto A: monofásico \rightarrow composición de partida: 60% Ni en peso + 40% Cu en peso

Punto B: bifásico. *Procedimiento para determinar la composición de cada fase:*

- **LÍNEA DE REPARTO:** se traza una línea horizontal (*isoterma*) que pasa por el punto en estudio
- Se determinan los puntos de corte con las curvas que delimitan las regiones bifásicas
- La composición de cada fase se corresponde con la de esos puntos de corte:
Punto B (1250°C), líquido 32 % Ni en peso, ss Cu-Ni α 43 % Ni en peso

3) Cantidad de cada fase. Se aplica la **REGLA DE LA PALANCA:**

➤ Se toma la línea de reparto

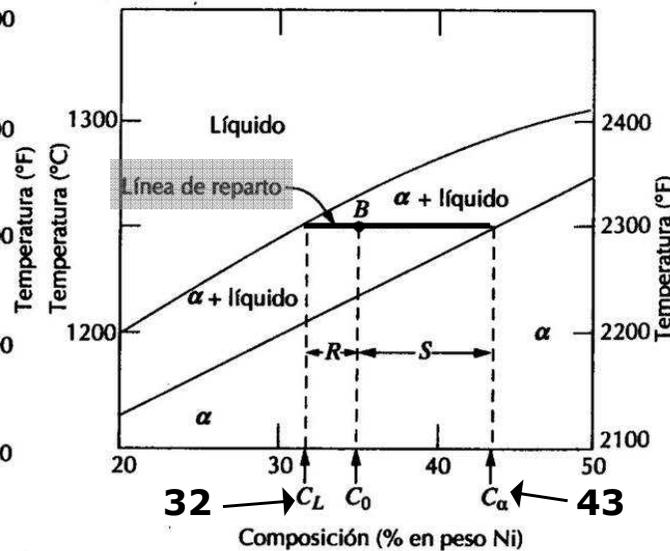
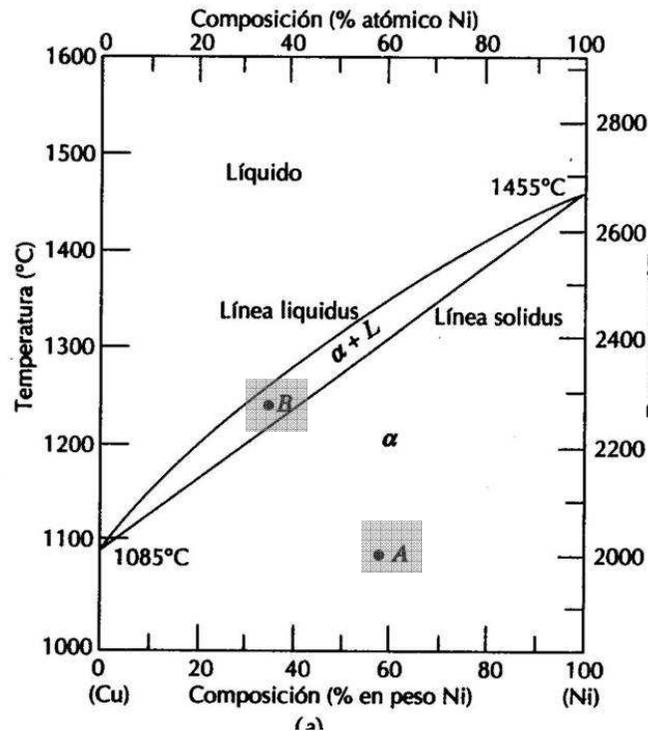
➤ La fracción de *una* fase se determina a partir del segmento entre el punto correspondiente a la composición de partida de la aleación (35%Ni para B) y el corte con la curva límite de la *otra* fase, dividido por la longitud total de la línea de reparto

$$W_{liq} = \frac{S}{R+S} = \frac{C_{\alpha} - C_o}{C_{\alpha} - C_L} = \frac{43 - 35}{43 - 32} = 0.73$$

$$W_{\alpha} = \frac{R}{R+S} = \frac{C_o - C_L}{C_{\alpha} - C_L} = \frac{35 - 32}{43 - 32} = 0.27$$

7.3 INTERPRETACIÓN DE LOS DF. REGLA DE LA PALANCA (II)

Ejemplo diagrama Cu-Ni



Deducción Regla de la Palanca

Condiciones de partida:

1º) $W_\alpha + W_L = 1$

2º) La masa de los componentes de cada fase debe coincidir con la masa total de la aleación:

$W_\alpha C_\alpha + W_L C_L = C_0$

La resolución de ese sistema de ecuaciones

lleva a la expresión de la Regla de la Palanca: $W_L = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L}$ $W_\alpha = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L}$

7. 4 DF BINARIOS. Clasificación. Evolución microestructural (I)

Clasificación:

I. DF correspondientes a **miscibilidad total** en estado sólido

Un Huso: Ej. Cu-Ni, Au-Ag, Ge-Si

Dos Husos: Ej. Fe-Cr, Au-Cr , Rb-Cs

II. DF correspondientes a **inmiscibilidad total** en estado sólido

Reacción eutéctica: líquido \rightarrow sólido A + sólido B

Temp. eutéctica < Temp. fusión componentes puros

III. DF correspondientes a **miscibilidad parcial** en estado sólido

a) Sin fases intermedias

b) Con Fases Intermedias

a) Sin Fases Intermedias (Componentes A y B):

Fases: Líquido, α (solución sólida de B en A), β (ss de A en B)

i. DF con punto **eutéctico**: líquido \rightarrow ss α + ss β

Temp. eutéctica < Temp. fusión comp. puros

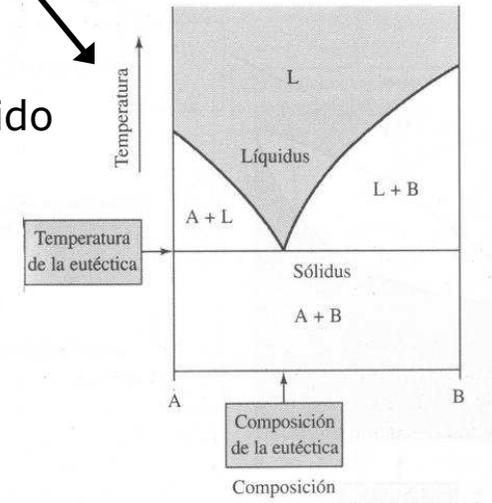
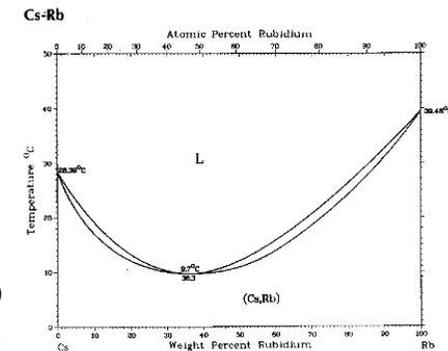
ii. DF con punto **eutectoide**: ss γ \rightarrow ss α + ss β

iii. DF con punto **peritético**: líquido + ss α \rightarrow ss β

b) Con Fases Intermedias.

Se manifiestan en máximos en la curva de líquidus.

Para la interpretación se comportan como un compuesto puro.

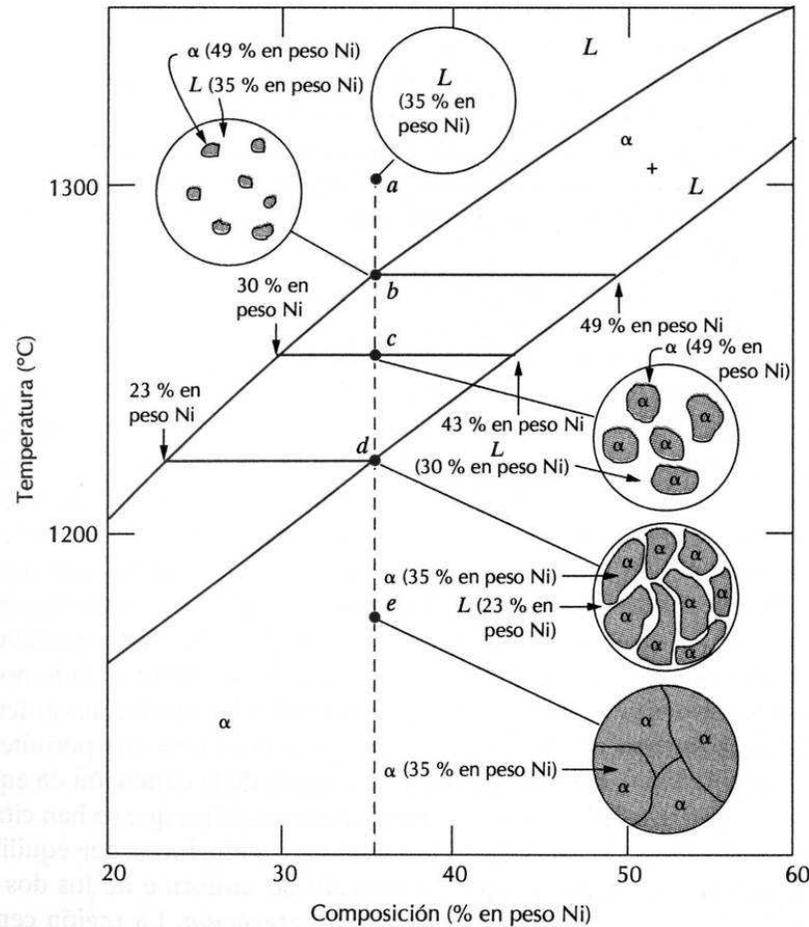


7. 4 DF BINARIOS. Clasificación. Evolución microestructural (II)

I. DF correspondientes a miscibilidad total en estado sólido

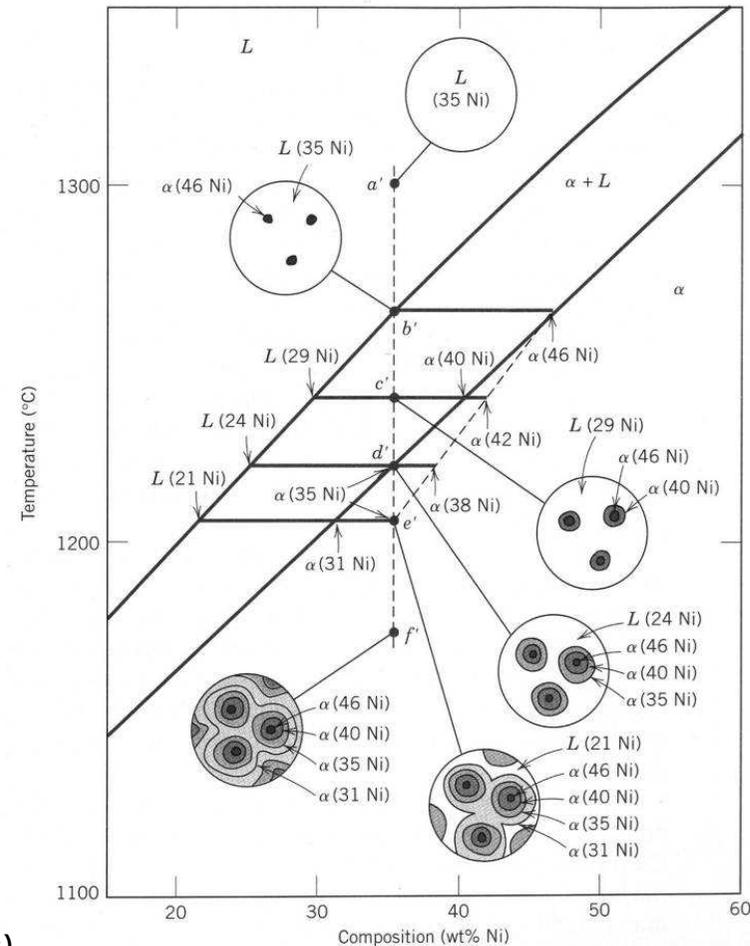
Ejemplo de evolución microestructural Diagrama Cu-Ni

EN EQUILIBRIO



(Fte. Callister)

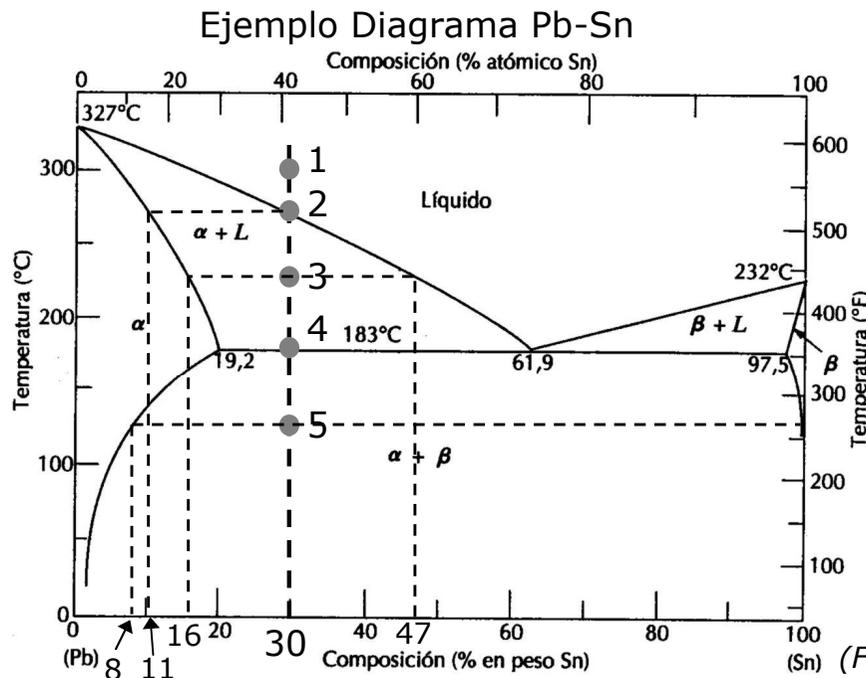
FUERA DEL EQUILIBRIO: **SEGREGACIÓN**



7.4 DF BINARIOS. Clasificación. Evolución microestructural (III)

III. DF correspondientes a miscibilidad parcial en estado sólido

a) Sin fases Intermedias i. Con **EUTÉCTICO**: líquido → ss α + ss β



Evolución durante el enfriamiento de una aleación con un 30% Sn en peso:

Pto 1, 300°C, líquido (30% Sn)

Pto 2, 270°C, Líquido (30% Sn) + Primeros cristales de solución sólida α (11% Sn)

Pto 3, 230°C, Líquido (47% Sn) + ss α (16% Sn)

$$W_L = \frac{30-16}{47-16} = 0.45 \quad W_\alpha = \frac{47-30}{47-16} = 0.55$$

Pto 5, 125°C, ss α (8% Sn) + ss β (100% Sn)

$$W_\alpha = \frac{100-30}{100-8} = 0.76 \quad W_\beta = \frac{30-8}{100-8} = 0.24$$

Pto 4, 183°C = T_e ; **Reacción Eutéctica** Liq (61.9% Sn) → ss α (19.2% Sn) + ss β (97.5% Sn)

Para $T=183^+ \text{°C}$, justo por encima de T_e : Líquido (61.9% Sn) + ss α (19.2% Sn)

$$W_L = \frac{30-19.2}{61.9-19.2} = 0.25 \quad W_\alpha = \frac{61.9-30}{61.9-19.2} = 0.75$$

Para $T=183^- \text{°C}$, justo por debajo de T_e :

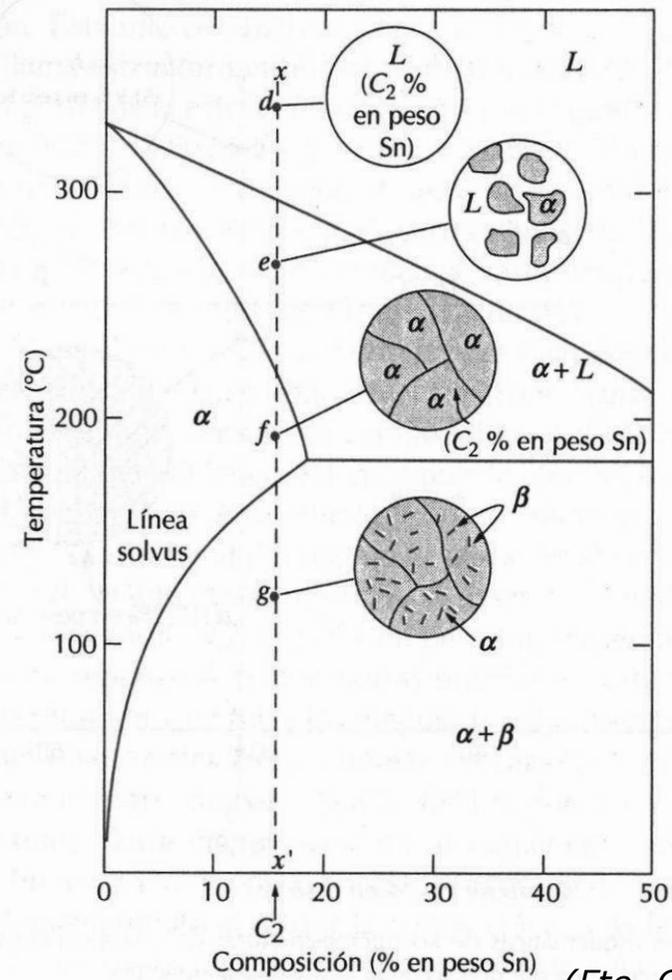
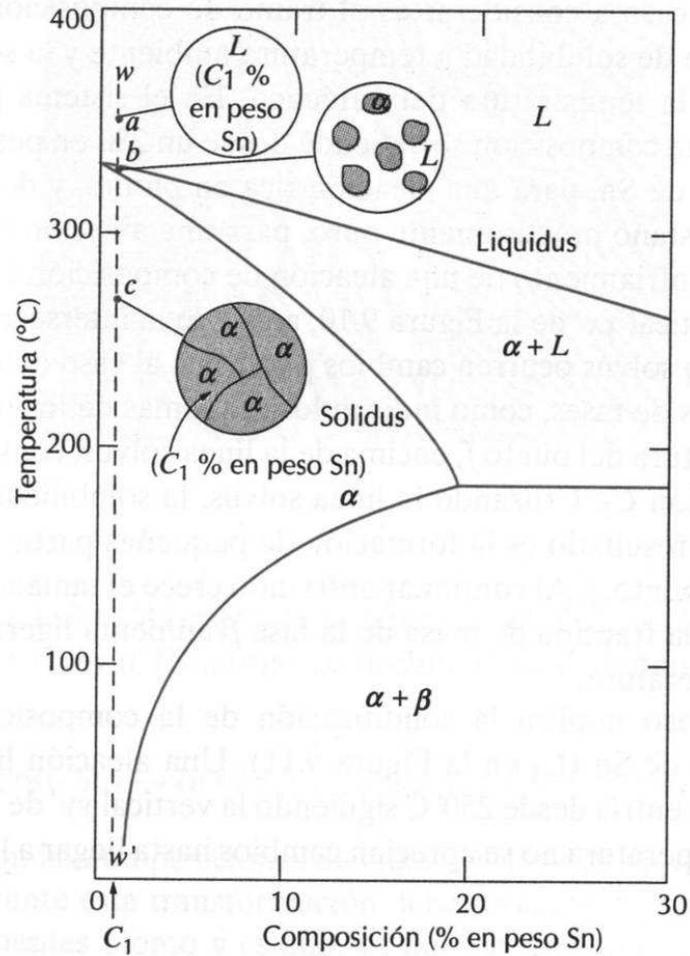
25% Eutéctica [α (19.2% Sn) + β (97.5 % Sn)] + 75% ss α (19.2% Sn) *primaria o pro-eutéctica*

Fases presentes: α (19.2% Sn) + β (97.5 % Sn) $W_\alpha = \frac{97.5-30}{97.5-19.2} = 0.86 \quad W_\beta = \frac{30-19.2}{97.5-19.2} = 0.14$

% ss α eutéctica = 86 - 75 = 11%

7. 4 DF BINARIOS. Clasificación. Evolución microestructural (IV)

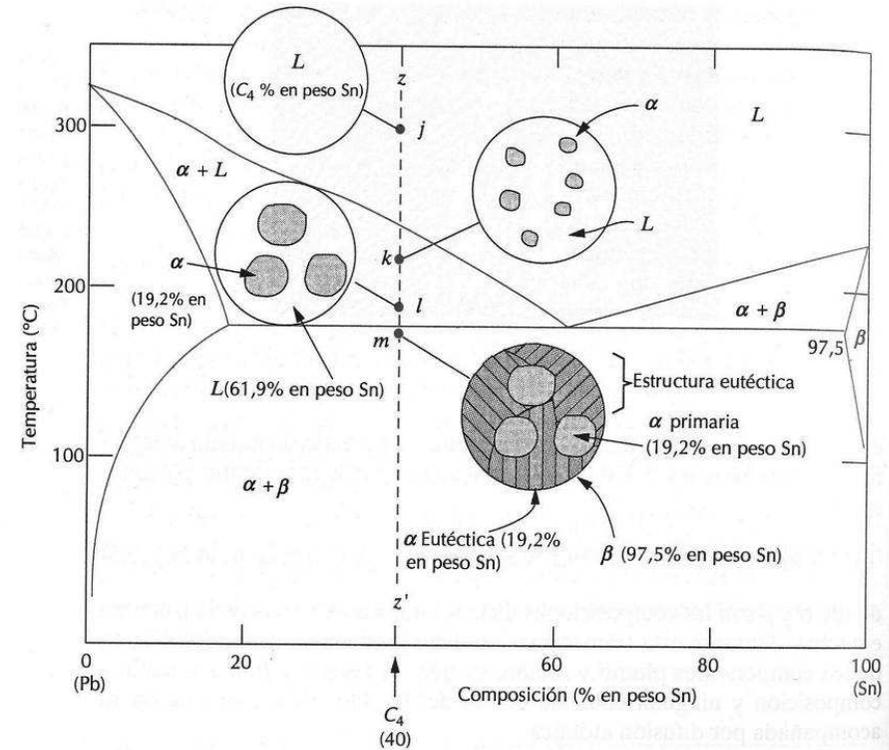
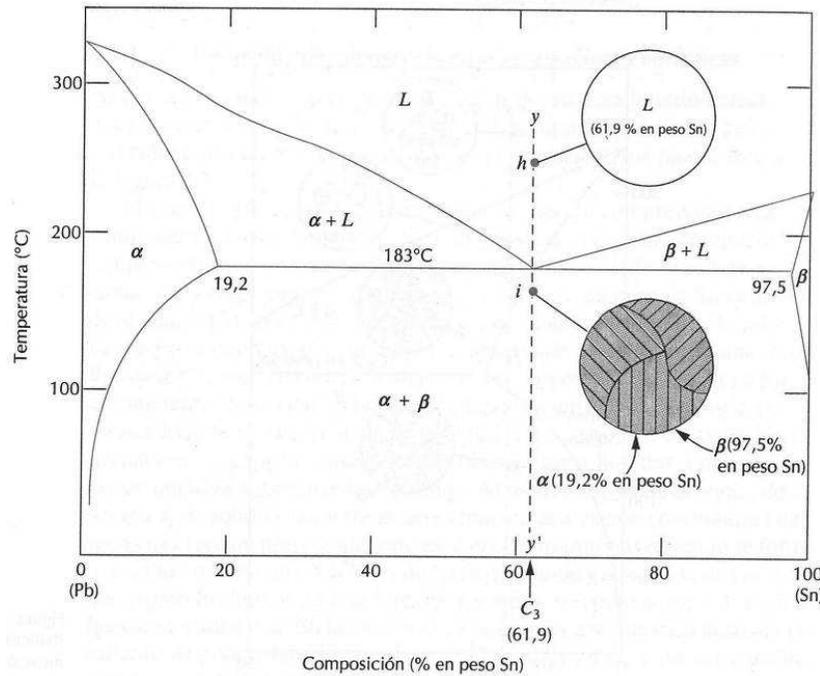
Ejemplos de evolución microestructural en el diagrama Pb-Sn



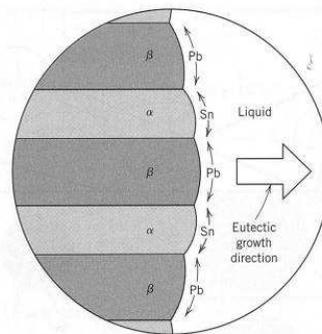
(Fte. Callister)

7.4 DF BINARIOS. Clasificación. Evolución microestructural (V)

Ejemplos de evolución microestructural en el diagrama Pb-Sn



Esquema formación eutéctica



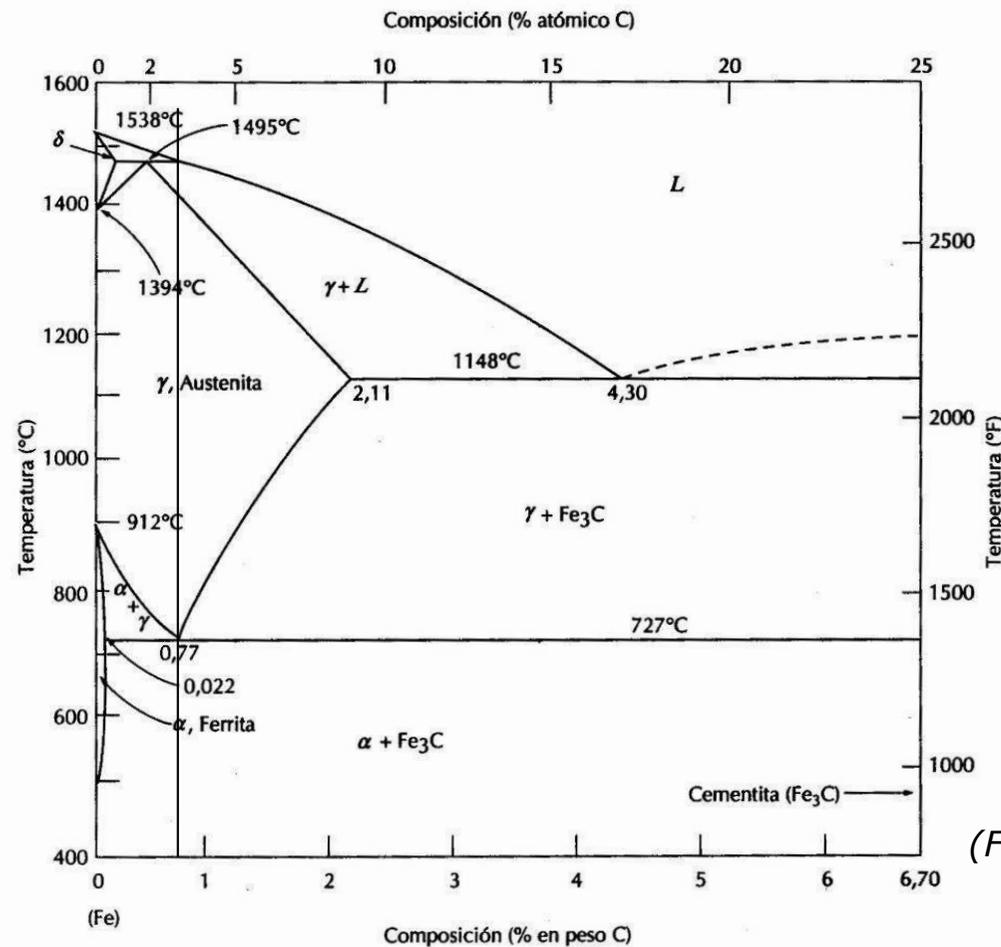
(Fte. Callister)

7. 4 DF BINARIOS. Clasificación. Evolución microestructural (VI)

III. DF correspondientes a miscibilidad parcial en estado sólido

a) Sin fases Intermedias ii. Con **EUTECTOIDE**: ss $\gamma \rightarrow$ ss $\alpha +$ ss β

Ejemplo Diagrama Fe-C, $T=727^{\circ}\text{C}$, Fe_{γ} (0.77% C) \rightarrow Fe_{α} (0.022% C) + Fe_3C

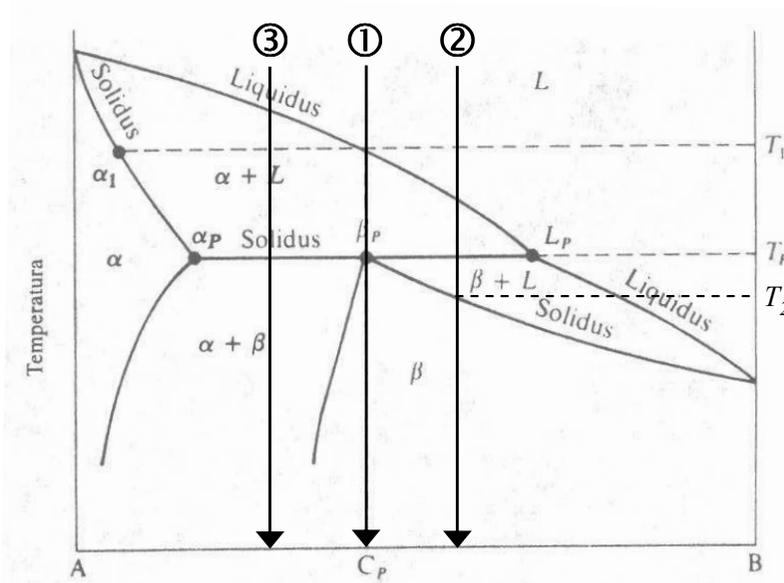


7.4 DF BINARIOS. Clasificación. Evolución microestructural (VII)

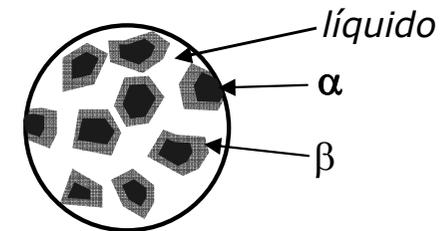
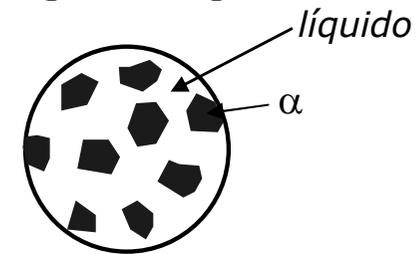
III. DF correspondientes a miscibilidad parcial en estado sólido

a) Sin fases Intermedias iii. Con **PERITÉCTICO**: Líquido + ss $\alpha \rightarrow$ ss β

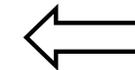
Diagrama general



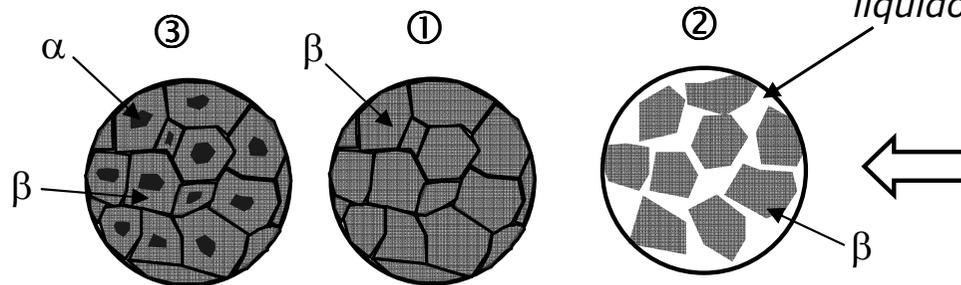
$$T_1 > T > T_P$$



$$T < T_P$$



$$T_2 < T < T_P$$

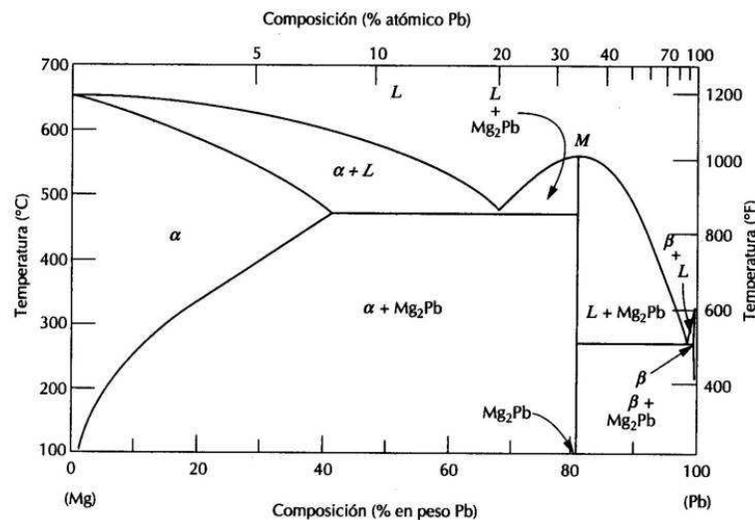


7. 4 DF BINARIOS. Clasificación. Evolución microestructural (VIII)

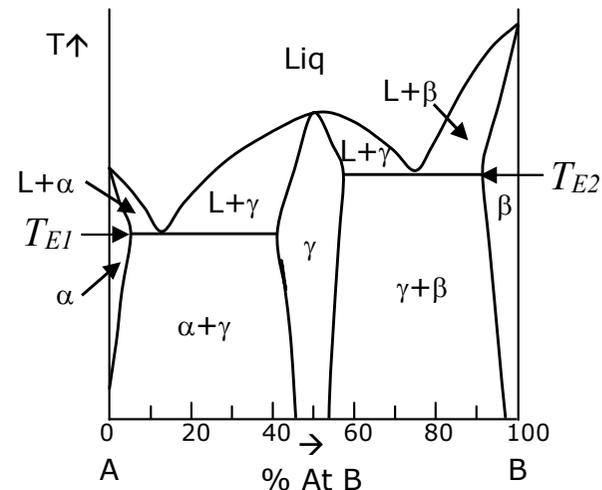
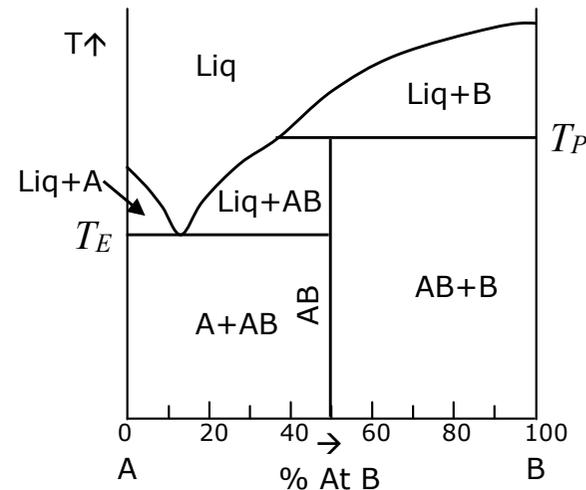
III. DF correspondientes a miscibilidad parcial en estado sólido

b) Con FASES INTERMEDIAS.- En la práctica es unir diagramas de los anteriores, considerando la fase intermedia como otro componente.

EJEMPLOS



(Fte. Callister)



7.5 DF BINARIOS DE INTERÉS (I) - Sistema Cu-Zn (latones)

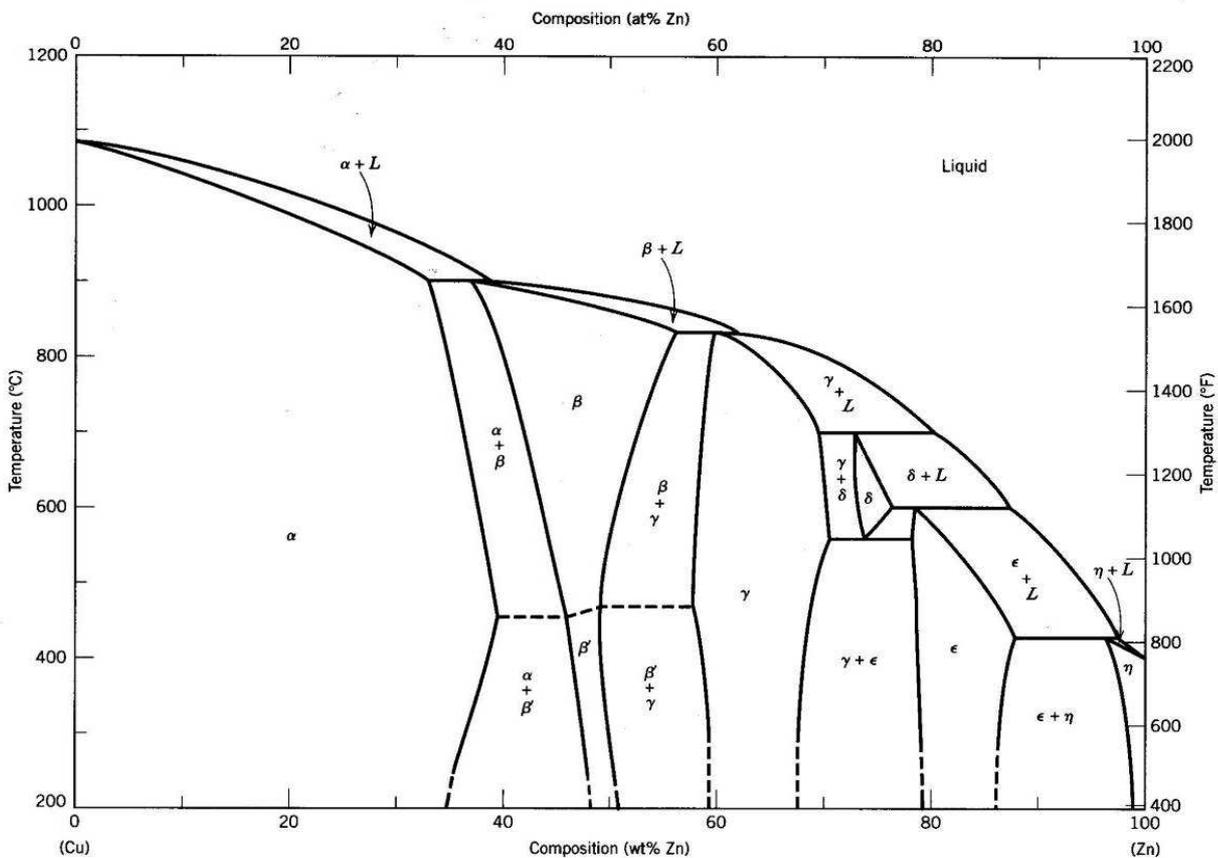


FIGURE 9.17 The copper–zinc phase diagram. (Adapted from *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd edition, Vol. 2, T. B. Massalski, Editor-in-Chief, 1990. Reprinted by permission of ASM International, Materials Park, OH.)
(Fte Callister)

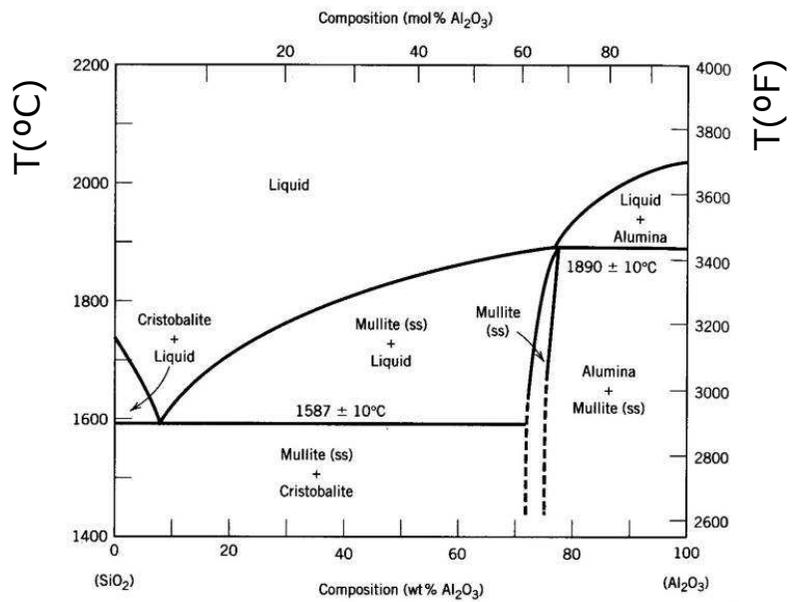
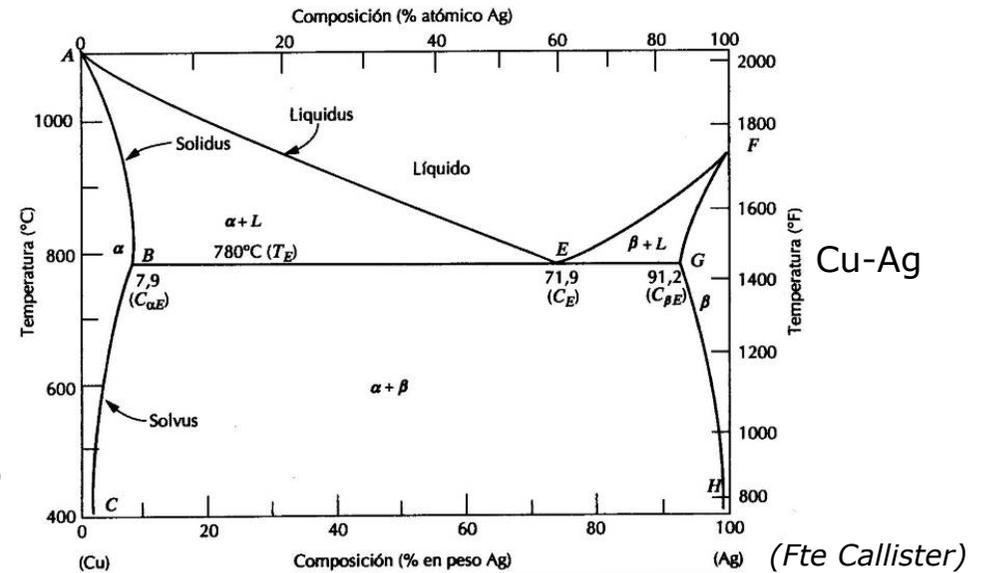
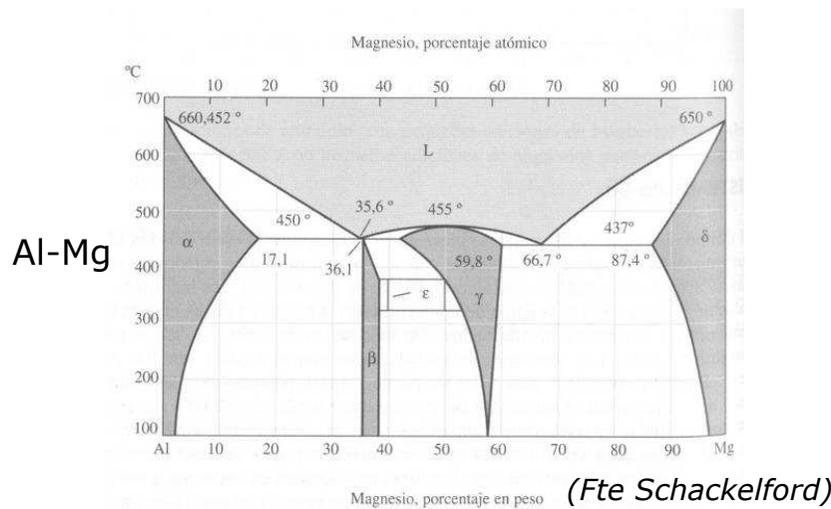
Tfusión Cu = 1085°C

Tfusión Zn = 420°C

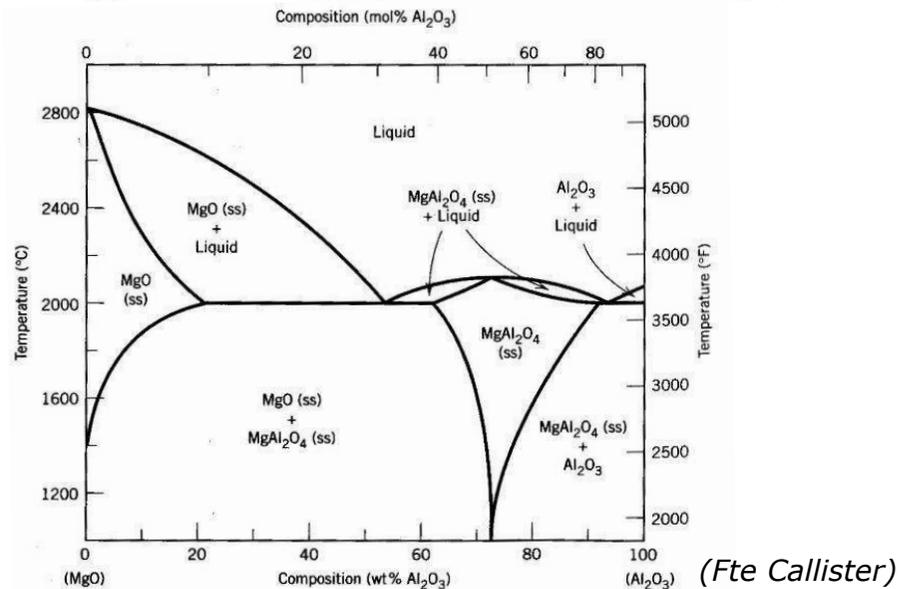
Fases del sistema	
α	Solución sólida terminal de Zn en Cu
β	Fase intermedia desordenada
β'	Fase intermedia ordenada, comp. electrónico
γ	Fase intermedia, comp. electrónico
δ	Fase intermedia, comp. electrónico
ϵ	Fase intermedia, comp. electrónico
η	Solución sólida terminal de Cu en Zn
L	Solución líquida homogénea de Cu y Zn

Transformaciones	
902°C	Peritética: $L + \alpha \leftrightarrow \beta$
835°C	Peritética: $L + \beta \leftrightarrow \gamma$
700°C	Peritética: $L + \gamma \leftrightarrow \delta$
598°C	Peritética: $L + \delta \leftrightarrow \epsilon$
558°C	Peritectoide: $\delta \leftrightarrow \epsilon + \gamma$
424°C	Peritética: $L + \epsilon \leftrightarrow \eta$
456-468°C	Orden-desorden: $\beta \leftrightarrow \beta'$

7.5 DF BINARIOS DE INTERÉS (II)



Sistema SiO₂-Al₂O₃ (Fte Callister)
Fase intermedia *Mullita* 3Al₂O₃·2SiO₂



Sistema MgO-Al₂O₃
Fase intermedia *Espinela* MgO·Al₂O₃