

1. SOLIDIFICACIÓN

La solidificación de materiales metálicos es un proceso industrial de gran importancia, pues la mayor parte de los objetos metálicos se construyen a partir del material en estado líquido, enfriándolo en un molde con la forma definitiva, o bien conformándolo mecánicamente una vez que se haya solidificado en un lingote. Las propiedades del material dependen, en gran medida, de la manera en que se lleva a cabo este proceso de solidificación.

1.1. Proceso de solidificación

Cuando se enfría un material metálico en estado fundido, llega un momento en que se alcanza una determinada temperatura, conocida como **temperatura de equilibrio**, en la que la energía del material en estado líquido se hace igual a la que le correspondería si estuviera en estado sólido. A **temperaturas superiores a la de equilibrio**, la fase más estable, desde el punto de vista energético, es la fase líquida; mientras que a temperaturas inferiores a ella, la más estable es la sólida. De esta manera, si el material fundido se enfría, al alcanzarse la temperatura de equilibrio comenzará a producirse la solidificación.

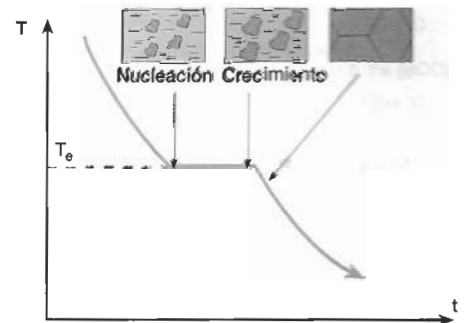
El proceso de solidificación de un metal o de una aleación metálica puede dividirse en dos etapas:

- **Nucleación:** en la que se forman pequeños núcleos estables solidificados en el interior del líquido fundido.
- **Crecimiento:** en la que los núcleos estables crecen hasta dar lugar a la estructura cristalina granular típica de los materiales metálicos.

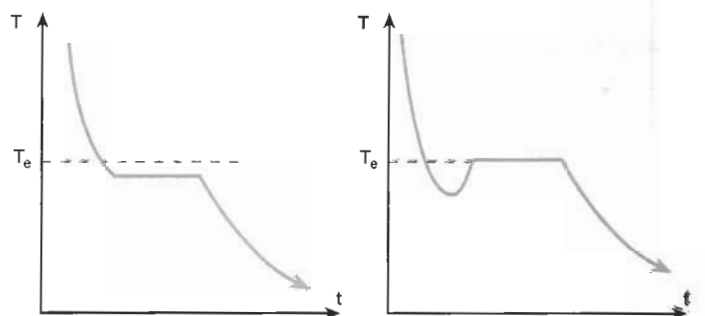
El estudio del proceso de solidificación de un material metálico se lleva a cabo de forma experimental a partir de sus **curvas de enfriamiento**, que consisten en la representación de la temperatura del material en función del tiempo transcurrido, durante el proceso de enfriamiento desde el estado líquido.

En la figura se representa la curva de enfriamiento de un metal puro; en ella se observa un escalón que corresponde a la temperatura de equilibrio, ya que en los elementos puros los cambios de fase se producen a temperatura constante. Durante el período de tiempo en el que el metal permanece a la temperatura de equilibrio se verifican sucesivamente las dos fases de la solidificación; primero se generan unos pequeños núcleos estables solidificados que, por crecimiento gradual, terminarán formando la estructura cristalina granular característica de los metales. Como el proceso de solidificación es exotérmico, resulta necesario evacuar el calor desprendido, incluso durante el período de tiempo en que la temperatura permanece constante (cambio de estado).

El enfriamiento descrito es teórico y en la práctica sólo se consigue con velocidades de enfriamiento extremadamente lentas. Sin embargo, cuando se trata de enfriamientos industriales son frecuentes los fenómenos de **subenfriamiento**, en los que el material permanece en estado fundido a una temperatura inferior a la de equilibrio, debido a la inercia que poseen los sistemas frente a todo tipo de transformaciones, pudiendo darse el caso de que, una vez que comience a producirse la solidificación, la temperatura se eleve hasta la de equilibrio, en virtud del desprendimiento de calor ocasionado por este proceso exotérmico.



Curva de enfriamiento de un metal puro.



Fenómenos de subenfriamiento en solidificación industrial.

Monocristales

Todos los semiconductores y los circuitos electrónicos integrados utilizados en televisores, calculadoras y ordenadores se consiguen tomando como base un sustrato de silicio monocristalino, pues las juntas de grano existentes en un material policristalino distorsionan las propiedades eléctricas de los dispositivos electrónicos y los harían inservibles.

La solidificación para obtener un único cristal de silicio se consigue de forma industrial introduciendo un diminuto núcleo monocristalino sólido de silicio de gran pureza, al que se hace girar sobre sí mismo, en un baño fundido de silicio de pureza elevada mantenido a una temperatura ligeramente superior a la de fusión. Transcurrido un cierto tiempo, se procede a la extracción del pequeño núcleo cristalino sin detener su movimiento de rotación. De esta manera se logra que los átomos de silicio se ordenen según la red cristalográfica del pequeño núcleo.

Las piezas obtenidas por medio de este método tienen forma cilíndrica, consiguiéndose diámetros de varios centímetros, que posteriormente se trocearán en pequeñas rodajas que servirán de soporte a los diversos dispositivos electrónicos.

Los núcleos estables con los que se inicia la solidificación se forman por lo general tomando como soporte la propia pared del molde que contiene al líquido, o bien cualquier partícula de un compuesto de alto punto de fusión presente en forma sólida en el baño fundido (**agentes nucleantes**).

1.2. Velocidad de solidificación

Como se mencionó anteriormente, el proceso de solidificación comienza con la formación de unos gérmenes o núcleos estables de material solidificado, cuyo crecimiento continúa a lo largo del tiempo. De esta forma, la velocidad a la que se produce la solidificación vendrá dada por el producto de la **velocidad de nucleación** (número de núcleos estables formados por unidad de tiempo) por la **velocidad de crecimiento** de los núcleos (aumento de peso de los núcleos por unidad de tiempo).

Estas dos velocidades dependen de dos factores:

- De la fuerza inductora del proceso.
- Del mecanismo de difusión.

La fuerza inductora del proceso viene dada por la diferencia energética existente entre la fase sólida y la líquida, que será tanto mayor cuanto mayor sea el grado de subenfriamiento (diferencia entre la temperatura de equilibrio y la del material).

Por otra parte, para que se forme una estructura cristalina perfectamente ordenada los átomos metálicos deben poseer una movilidad lo suficientemente grande para que el mecanismo de la difusión pueda verificarse libremente. Este fenómeno, descrito en la Unidad anterior, se potencia a temperaturas altas y, por tanto, cuanto mayor sea el grado de subenfriamiento menor será la posibilidad de difusión en la estructura metálica.

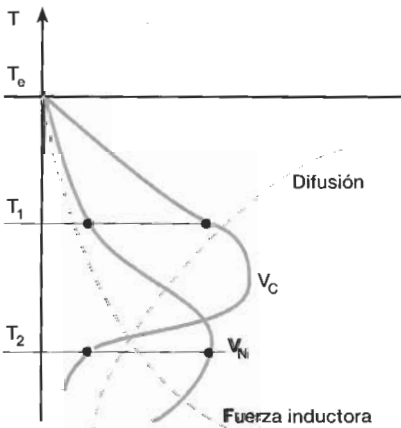
En las velocidades de nucleación y de crecimiento intervienen estos dos factores que se acaban de describir, y puesto que cada uno de ellos varía de manera opuesta con la temperatura, las velocidades de nucleación (V_N) y de crecimiento (V_C) alcanzarán un máximo a temperaturas no demasiado próximas a la de equilibrio (T_e), pero tampoco tan alejadas que les corresponda un grado de subenfriamiento elevado.

El factor más decisivo en la velocidad de nucleación es la fuerza inductora del proceso, mientras que en la velocidad de crecimiento el papel primordial lo desempeña la difusión. Esto explica que el máximo de la velocidad de nucleación se produzca a una temperatura inferior a la que corresponde al máximo de la velocidad de crecimiento.

Según se aprecia en la figura, cuando la solidificación se produce a una temperatura T_1 que corresponde a un subenfriamiento pequeño, la velocidad de nucleación es pequeña y la de crecimiento grande; por lo tanto, la estructura cristalina final del material estará constituida por granos de tamaño medio elevado. Por el contrario, a una temperatura T_2 menor —subenfriamiento grande—, la velocidad de nucleación es elevada y la de crecimiento pequeña; en este caso, la estructura final estará formada por granos de tamaño medio reducido.

Las propiedades mecánicas de un material metálico aumentan al disminuir el tamaño medio de sus granos. Para conseguir que este tamaño sea más fino existen dos procedimientos:

- **Aumentar la velocidad de nucleación de los gérmenes sólidos estables**, lo que se puede lograr enfriando el material metálico líquido con gran rapidez, para que la solidificación tenga lugar con un grado de subenfriamiento elevado, o bien por medio de la adición de agentes nucleantes que potencien la formación de núcleos estables.



Velocidades de nucleación y crecimiento.

• **Fragmentar los granos ya formados durante su crecimiento.** Para ello es preciso someter el baño a una agitación intensa mientras tiene lugar el proceso de solidificación.

2. DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO O DE FASES

Desde el punto de vista microestructural, una **fase** de un material es una parte homogénea del mismo que difiere de las demás en su composición, estado o estructura. La representación gráfica de las fases presentes en un material para diferentes temperaturas, presiones y composiciones se conoce con el nombre de **diagrama de equilibrio o de fases**.

Así, una sustancia pura, como el agua, según las condiciones de presión y temperatura a las que se encuentre sometida, puede presentarse en tres fases diferentes: sólida, líquida y gaseosa.

Durante la fusión del hielo (agua sólida en contacto con la fase líquida) sólo están presentes dos fases; y lo mismo sucede en el agua en ebullición, en la que coexisten las fases líquida y gaseosa.

La figura 1 representa el diagrama de fases del agua pura, en el que se pone de manifiesto la fase o las fases presentes en unas ciertas condiciones de temperatura y presión. En un punto como el A el agua se encuentra únicamente en fase sólida; mientras que en el B está toda ella en fase líquida, y en un punto como el C en fase gaseosa. Los puntos en los que coexisten las fases líquida y gaseosa determinan sobre el diagrama P-T (presión-temperatura) una línea denominada **línea de vaporización**; los puntos en los que están presentes la fase sólida y la líquida corresponden a la **línea de solidificación**, mientras que aquéllos en los que están presentes la fase sólida y la gaseosa determinan la **línea de sublimación**. Estas tres líneas se unen en un punto (0,01 °C, $6,025 \cdot 10^{-3}$ atm), denominado **punto triple** del agua, en el que coexisten las tres fases de esta sustancia.

Por otra parte, en la figura 2 se muestra el diagrama de fases del hierro puro; en este caso existen tres fases sólidas distintas, correspondientes a sus tres estados alotrópicos.

Los diagramas de fases se obtienen en condiciones de equilibrio, en el transcurso de enfriamientos muy lentos; es decir, a una determinada presión y a partir de una temperatura elevada se enfría el material muy lentamente, de tal forma que se encuentre en equilibrio a lo largo de todo el proceso, y se van anotando las temperaturas a las que se producen los correspondientes cambios de fase.

Estar en equilibrio quiere decir que por mucho tiempo que permanezca el material en unas condiciones estables de presión y temperatura no desaparecerán las fases existentes ni se crearán otras nuevas.

2.1. Regla de las fases de Gibbs

J. W. Gibbs, por medio de consideraciones termodinámicas, obtuvo una ecuación que permite calcular el número de fases que pueden existir en equilibrio en cualquier sistema.

Varias fases de un determinado material forman un sistema cuando se encuentran interrelacionadas de tal forma que el estado de cada una de ellas depende del estado de las demás.

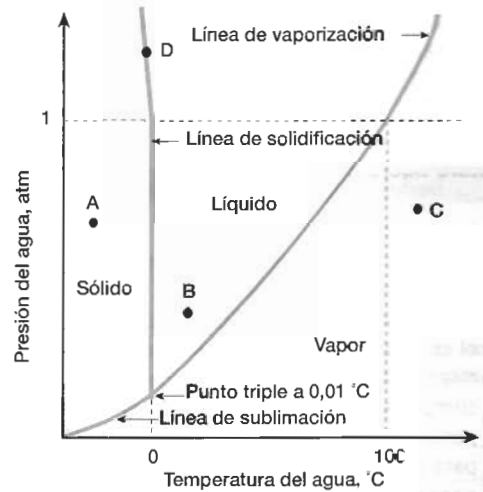


Fig. 1. Diagrama de fases para el agua pura.

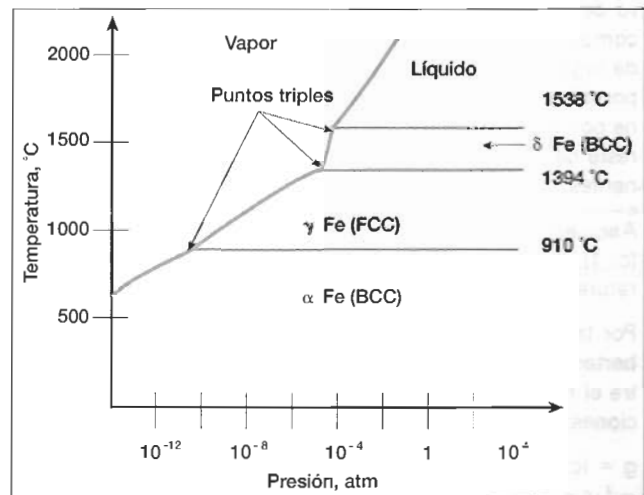


Fig. 2. Diagrama de fases del hierro puro.

Estado de un sistema

El estado de un sistema viene definido por los valores que adquieren algunas de sus propiedades, que pueden ser:

- **Microscópicas**, si describen el comportamiento de las partículas individuales del sistema.
- **Macroscópicas**, si se refieren al comportamiento global de un número muy elevado de partículas (composición y concentración de los componentes del sistema, presión, volumen y temperatura).

Deducción de la regla de las fases

Imaginemos un sistema con c componentes en el que para una cierta presión y temperatura coexisten f fases. Cuando el sistema está en equilibrio implica que el componente 1 de la fase 1 posee las mismas condiciones energéticas que el componente 1 de la fase 2 y que el componente 1 de la fase f . Lo mismo sucede para el componente 2 y así hasta el componente c . De esta forma se tienen $(f-1)$ ecuaciones por cada componente, es decir $(f-1) \cdot c$ ecuaciones en total. El número de incógnitas viene marcado por la composición química de cada fase, que da lugar a $(c-1)$ variables, pues la proporción del último componente se obtiene por diferencia entre 100 y la suma del resto de las proporciones de los componentes.

Así, el número de variables será $(c-1) \cdot f + 2$, ya que la presión y la temperatura también son variables.

Por tanto, el número g de grados de libertad del sistema será la diferencia entre el número de variables y el de ecuaciones:

$$g = (c-1) \cdot f + 2 - (f-1) \cdot c = c \cdot f - f + 2 - f \cdot c + c \Rightarrow f + g = c + 2$$

Recuerda

La composición química de las aleaciones se suele expresar en porcentajes en peso.

Cada una de las sustancias o elementos químicos integrantes de un sistema se denomina **componente**. Así, en el hierro puro existe sólo un componente: el hierro; en cambio, en un latón (aleación de Cu y Zn) hay dos componentes: el cinc y el cobre.

La ecuación obtenida por Gibbs, llamada **regla de las fases de Gibbs** es la siguiente:

$$f + g = c + 2$$

en la que:

- f es el número de fases existentes en el sistema.
- g es el número de grados de libertad del sistema; es decir, el número de variables (presión, temperatura y composición en sistemas con más de un componente) que se pueden modificar libremente sin que varíen las fases del sistema.
- c es el número de componentes del sistema.

Aplicando la regla de las fases de Gibbs en el punto triple del agua (un único componente), donde existen tres fases, se llega a la conclusión de que el número de grados de libertad es cero. Esto significa que no se pueden variar la presión ni la temperatura sin que se modifiquen las fases del sistema, lo que implica que en el diagrama de fases **el punto triple es efectivamente un único punto**, como ya se mencionó anteriormente.

Apliquemos ahora la regla de Gibbs a un punto en el que coexisten dos fases, por ejemplo el punto D (fases líquida y sólida en equilibrio). En este caso el número de grados de libertad es uno; es decir, se pueden modificar la presión o la temperatura y las dos fases seguirán coexistiendo. Esto se traduce, lógicamente, en una línea en el diagrama de fases.

En un punto en el que sólo exista una fase (por ejemplo, el punto B, donde únicamente está presente la fase líquida), la aplicación de la regla de Gibbs conduce a dos grados de libertad; es decir, se pueden variar la presión y la temperatura sin que aparezca una nueva fase ni desaparezca la ya existente.

En la práctica industrial se trabaja normalmente a presión constante e igual a la atmosférica (aunque realmente existen pequeñas variaciones); en estas condiciones, la regla de fases de Gibbs se convierte en:

$$f + g = c + 1$$

puesto que la presión ya no se comporta como una variable. Ésta será la ecuación que se deberá aplicar en el campo industrial al estudiar los sistemas sometidos a distintas condiciones.

3. DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO EN ALEACIONES

Si la presión se mantiene constante, el diagrama de fases de una sustancia pura es una línea recta, en la que aparecen señaladas las temperaturas correspondientes a cada cambio de fase.

Si se trata de una aleación de dos metales (A y B), se representan gráficamente en un diagrama de dos dimensiones la temperatura en **ordenadas** y la composición de la aleación en **abscisas**.

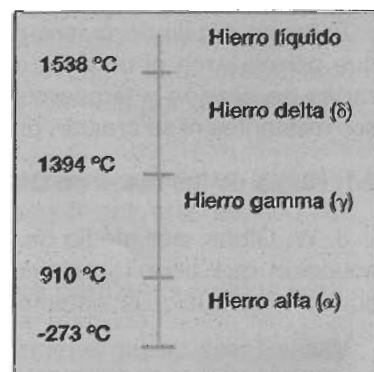


Diagrama de fases del hierro puro a presión atmosférica.

El extremo izquierdo del diagrama corresponde a la aleación compuesta por un 100% de A y 0% de B, es decir, al metal puro A; mientras que en el extremo derecho se encuentra la aleación de composición 0% de A y 100% de B, es decir, el metal B puro. Los puntos intermedios del diagrama corresponden a aleaciones con distintos contenidos de A y B.

Por regla general, los diagramas de fases que se utilizan en la industria se representan a partir del estado líquido, sin tener en cuenta la transformación líquido-gas.

La figura corresponde al diagrama de fases de una aleación de dos metales (A y B) totalmente solubles en estado sólido a temperatura ambiente. Estos metales, cuando se encuentran aislados en estado líquido, solidifican a las temperaturas respectivas T_A y T_B , que aparecen representadas gráficamente en el diagrama de fases (puntos A y B).

Pero, ¿de qué manera se producirá la solidificación de una aleación compuesta por un 50% de A y un 50% de B? Como los dos metales forman una disolución sólida de solubilidad total, su solidificación se verificará conjuntamente, comenzando a una temperatura T_1 inferior a T_A , ya que aunque a T_A los átomos de A se encuentran en condiciones de solidificar, los átomos de B están muy por encima de su punto de fusión y retardan la solidificación. El primer núcleo sólido que se forma estará constituido mayoritariamente por átomos del metal de más alto punto de fusión -en este caso el A-, a la vez que en el líquido aumentará la concentración de átomos de B. La última porción de sólido que se forma también contendrá átomos de A y B y, teniendo en cuenta las mismas consideraciones anteriores, la temperatura T_2 a la que finaliza la solidificación será superior a T_B .

Las curvas de enfriamiento de los metales puros presentan una línea horizontal que corresponde a su punto de solidificación (un componente; dos fases; cero grados de libertad, según la regla de Gibbs); en cambio, si se trata de aleaciones sólidas de solubilidad total, en las curvas de enfriamiento aparece un tramo de distinta inclinación que se extiende desde el comienzo hasta el final de la solidificación. Así, para cada composición química de este tipo de aleaciones existirán dos temperaturas: una que corresponde al comienzo y otra al final de la solidificación. Llevando esta información al diagrama de fases se obtienen dos líneas:

- La superior de inicio de solidificación, que se denomina **línea liquidus** y marca la transición entre la fase líquida y la fase líquida + sólida.
- Y la inferior, denominada **línea solidus**, que marca la transición entre la fase líquida + sólida y la fase sólida.

En los puntos situados sobre las líneas liquidus o solidus la regla de Gibbs (dos fases; dos componentes) indica la existencia de sólo un grado de libertad. Esto significa que se puede variar la concentración o la temperatura; pero si una de estas variables se fija, la otra también quedará fijada.

En el interior del dominio bifásico líquido + sólido la misma regla de Gibbs (dos fases; dos componentes) muestra también la existencia de únicamente un grado de libertad. Esto, en principio, puede parecer una contradicción; sin embargo, en el próximo apartado se pondrá de manifiesto que en ese dominio bifásico tanto la composición química del líquido como la del sólido se modifican conforme se produce la solidificación de la aleación y, por ello, para que ambas composiciones permanezcan constantes se puede variar la concentración de la aleación o la temperatura; pero no ambas a la vez.

En los diagramas de fases las disoluciones sólidas se suelen simbolizar por medio de las primeras letras del alfabeto griego: α , β , γ , etc.

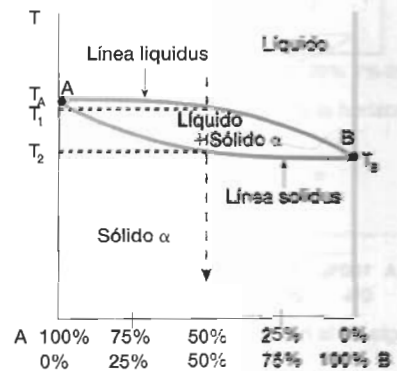
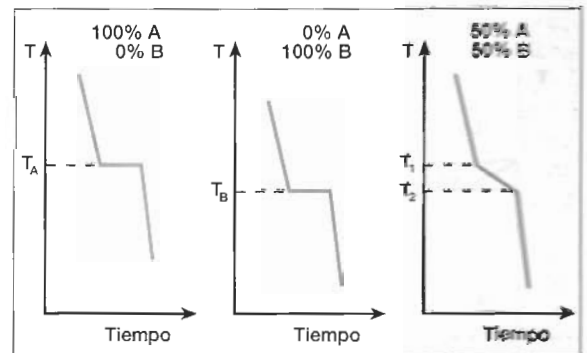


Diagrama de fases de una solución sólida de solubilidad total.



Curvas de enfriamiento.

Por último, en el interior del dominio líquido o del sólido la regla de las fases (una fase; dos componentes) indica que existen dos grados de libertad.

En resumen, se puede decir que **en el enfriamiento de cualquier aleación cuando se atraviesa una de las líneas del diagrama de fases el número de grados de libertad del sistema varía.**

3.1. Regla de la horizontal

Los diagramas de fases muestran las fases en las que se encuentra una determinada aleación de composición química conocida. Así:

- En el punto A, la aleación constituida por un 50% de A y un 50% de B forma una disolución sólida (α) de solubilidad total.
- En un punto como el B la aleación se encuentra en un estado bifásico en el que coexisten un sólido (solución sólida α) y un líquido.
- Y en el punto C la aleación se encuentra en estado líquido.

Además, en las zonas de coexistencia de dos fases se puede determinar la composición química de cada una y su proporción relativa. Por ejemplo, en el punto B se pueden saber las composiciones líquidas del líquido y del sólido y la proporción en que ambos se encuentran presentes.

La composición química de las dos fases se determina mediante la llamada **regla de la horizontal**: se traza una recta isoterma a la temperatura correspondiente al punto B y en sus puntos de corte con las líneas liquidus y solidus se construyen rectas perpendiculares verticales; los puntos de intersección de estas últimas rectas con el eje de abscisas indican la composición de ambas fases.

En el caso de la figura, la composición química de la fase líquida es: 15% de A y 85% de B; y la de la fase sólida será: 75% de A y 25% de B.

3.2. Regla de los segmentos inversos

De una forma genérica, y para un punto situado en la bifase sólido + líquido, designemos por C_{LA} y C_{LB} los porcentajes de A y B en la fase líquida; y por C_{SA} y C_{SB} los correspondientes a la fase sólida. Si llamamos ω_L al tanto por uno en peso de la fase líquida, se ha de cumplir que la suma del contenido de metal A en la fase líquida ($\omega_L \cdot C_{LA}$) más el correspondiente al mismo metal en la fase sólida ($(1 - \omega_L) \cdot C_{SA}$) será igual al porcentaje total (C_A) de dicho metal en la aleación:

$$\omega_L \cdot C_{LA} + (1 - \omega_L) \cdot C_{SA} = C_A$$

de donde resulta:

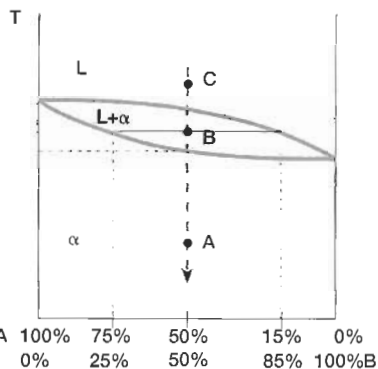
$$\omega_L = \frac{C_{SA} - C_A}{C_{SA} - C_{LA}}$$

Y el tanto por uno en peso de la fase sólida será:

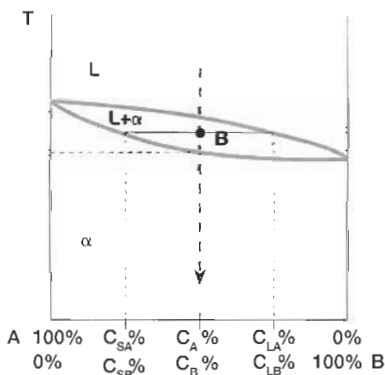
$$\omega_S = (1 - \omega_L) = \frac{C_A - C_{LA}}{C_{SA} - C_{LA}}$$

A esta forma de obtener el porcentaje de las fases sólida y líquida se la denomina **regla de los segmentos inversos**.

Mediante esta regla se puede analizar con más detalle la manera en que se produce el proceso de solidificación de una aleación de dos metales, de composición 50% de A y 50% de B, que forman una disolución sólida de solubilidad total en estado sólido.



Regla de la horizontal.



Regla de los segmentos inversos.

fijate

De manera similar, se pueden calcular los porcentajes de las fases líquida y sólida en función de los contenidos del metal B:

$$\omega_L = \frac{C_B - C_{SB}}{C_{LB} - C_{SB}}$$

$$\omega_S = \frac{C_{LB} - C_B}{C_{LB} - C_{SB}}$$

A la temperatura T_1 comienza la solidificación, formándose un primer núcleo sólido α de composición 95% de A y 5% de B. A la temperatura T_2 la composición del sólido es: 85% de A y 15% de B, y la del líquido: 35% de A y 65% de B. Por consiguiente, a esa temperatura el tanto por uno en peso de la fase líquida será:

$$\omega_L = \frac{85 - 50}{85 - 35} = 0,7$$

y el de la fase sólida:

$$\omega_S = \frac{50 - 35}{85 - 35} = 0,3$$

A una temperatura T_3 la composición de la fase sólida será: 70% de A y 30% de B y la de la fase líquida: 20% de A y 80% de B. El tanto por uno de la fase líquida disminuyó hasta:

$$\omega_L = \frac{70 - 50}{70 - 20} = 0,4$$

mientras que el de la fase sólida se incrementó, pasando a valer:

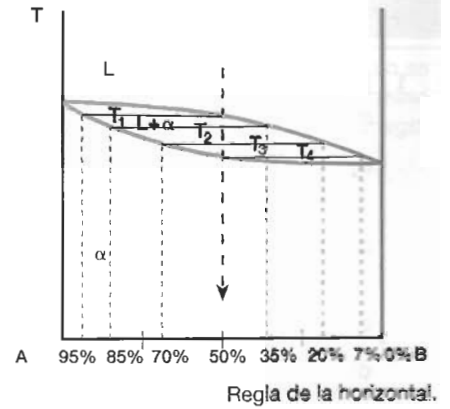
$$\omega_S = \frac{50 - 20}{70 - 20} = 0,6$$

Por tanto, a medida que transcurre la solidificación va aumentando el porcentaje de fase sólida frente al de la líquida, como no podía ser de otra manera.

El primer sólido que se forma tiene un alto contenido en el metal de mayor punto de fusión; y a medida que transcurre la solidificación se va reduciendo en la fase sólida el porcentaje de este metal, hasta que al cruzar la línea solidus su contenido se iguala con el correspondiente a la aleación.

Así, la composición química de la fase α varía continuamente a lo largo del proceso de solidificación, por lo que deben producirse necesariamente fenómenos de difusión atómica, que en este caso llevarían a los átomos del metal A (el de mayor punto de fusión) desde el centro hacia la periferia de los granos y a los átomos del metal B desde la periferia hacia el centro, para que de este modo la estructura sea homogénea y el sistema se encuentre en equilibrio.

En resumen, partiendo de una disolución líquida homogénea se llega a una disolución sólida homogénea de idéntica composición química; pero en el intervalo de solidificación aparecen dos fases: sólida y líquida, cuya composición, diferente para ambas, va variando conforme transcurre la solidificación, siguiendo las curvas solidus y liquidus. En el ejemplo mencionado, esta variación es desde el 95% al 50% de A para la fase sólida, y desde el 50% al 7% también de A para la fase líquida.



ACTIVIDADES

1. Las aleaciones de cobre-níquel muestran solubilidad total en estado sólido, según se puede comprobar en el diagrama de fases que se muestra en la figura. Atendiendo a este diagrama, responde a las siguientes cuestiones:
 - a) ¿A qué temperatura comenzará a solidificar una aleación con un contenido de 10% de níquel en peso? ¿A qué temperatura finalizará su solidificación?
 - b) ¿En qué fase se encontrará una aleación con 50% en peso de níquel a 1400 °C, a 1275 °C y a 1200 °C? Indica la composición y porcentajes de cada fase en el caso de que coexistan líquido y sólido.
 - c) ¿Cuál será la composición de una aleación que comienza su solidificación a 1400 °C?
 - d) ¿Cuál es el máximo contenido de níquel que puede tener una aleación para que se mantenga en condiciones de equilibrio en estado líquido hasta 1200 °C?
 - e) En una aleación de 40% de níquel, ¿cuál será la composición del primer sólido formado? ¿Cuál la composición del último líquido solidificado?

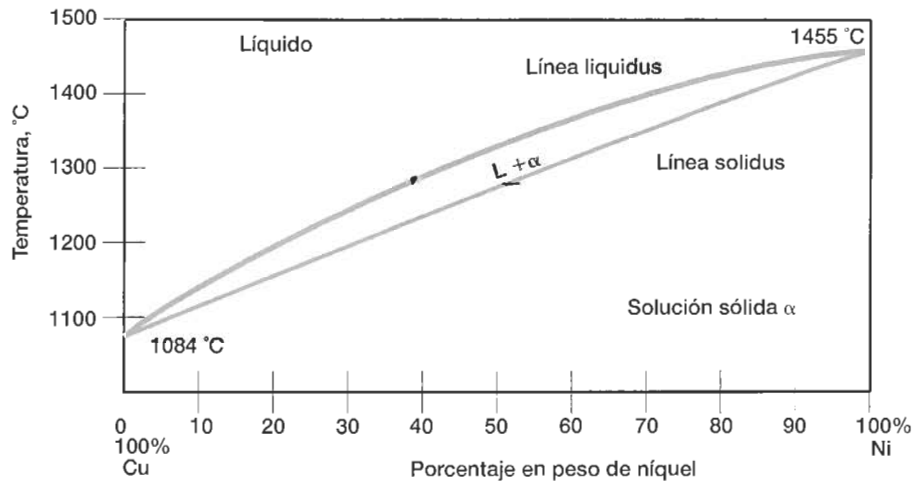
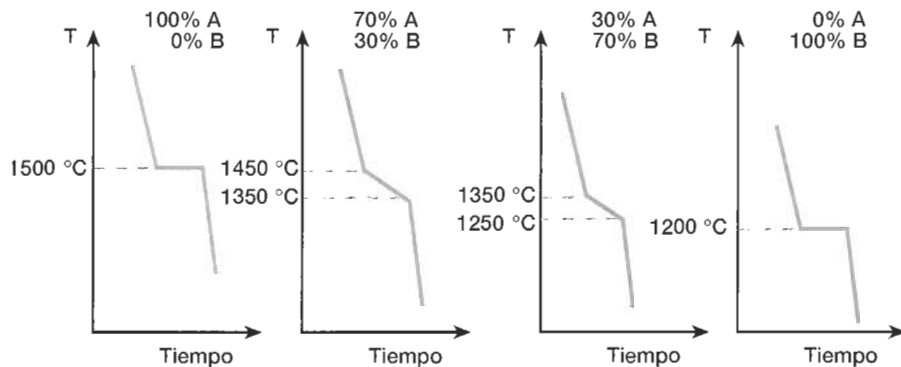


Diagrama de fases cobre-níquel.

2. En la figura se representan las curvas de enfriamiento de diversas aleaciones de dos metales que muestran solubilidad total en estado sólido. Dibuja en el diagrama de fases los puntos dados por estas curvas de enfriamiento y únelos mediante líneas rectas para poder responder a todas las preguntas de la actividad anterior, suponiendo que el metal B se comporte como si fuera el níquel anteriormente considerado.



4. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DE ALEACIONES EUTÉCTICAS

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

En la figura se representa el diagrama de fases de dos metales totalmente insolubles entre sí en estado sólido y que dan origen a una aleación eutéctica para una composición de 75% de A y 25% de B. Consideremos los fenómenos que se suceden durante la solidificación de la aleación eutéctica I: la aleación permanece en estado fundido hasta el punto 1, que corresponde a una temperatura inferior a la de solidificación tanto de A como de B. En dicho punto (**punto eutéctico**) coexisten las fases sólidas A y B y la fase líquida, no poseyendo el sistema grado alguno de libertad; es decir, la solidificación tiene lugar a temperatura constante. Esta solidificación comenzará con la formación de un primer núcleo de metal A, al que seguirá inmediatamente la formación de otro núcleo de metal B que restituye la composición inicial de la fase líquida. Este proceso se repite continuamente, manteniéndose la temperatura constante.

Debido al proceso de solidificación descrito, la estructura del sólido eutéctico es un tanto particular, pues por lo general las dos fases constituyentes, A y B, se disponen en forma de láminas entremezcladas.

Las aleaciones situadas a la izquierda del punto eutéctico se denominan **hipoeutécticas**, mientras que aquéllas que se encuentran a la derecha de dicho punto reciben el nombre de **hipereutécticas**.

Una aleación hipoeutéctica como la II (90% de A) tiene un contenido en átomos de B inferior al de la composición eutéctica, de tal forma que su solidificación comenzará a una temperatura T_2 inferior a la de solidificación del metal puro A, pero superior a la de la aleación eutéctica: a esta temperatura comienzan a formarse núcleos sólidos de metal puro A.

En un punto intermedio de solidificación, como por ejemplo el 2, coexistirán una fase sólida formada por metal puro A y una fase líquida de composición C_{LA} , según la regla de la horizontal, y de acuerdo con la regla de los segmentos inversos la proporción de fase sólida será:

$$W_S = \frac{C_A - C_{LA}}{C_{SA} - C_{LA}} = \frac{90 - 85}{100 - 85} = 0,3$$

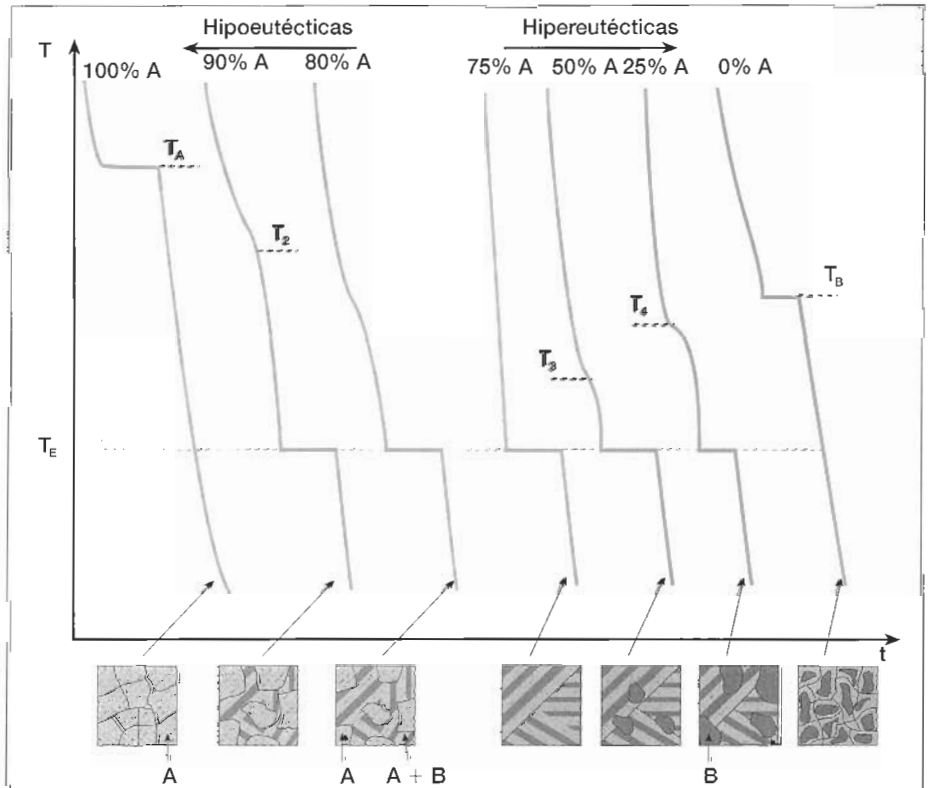
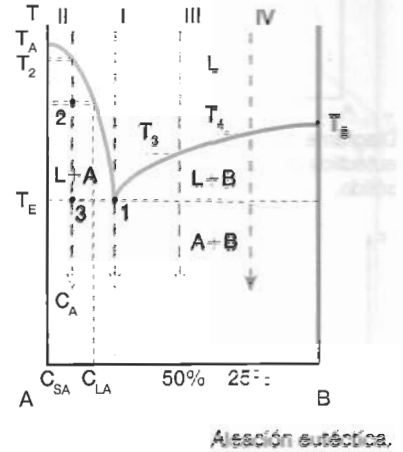
que se irá haciendo cada vez mayor, hasta llegar al punto 3, en el que la fase líquida tiene igual composición que la eutéctica, y la proporción de la misma es:

$$W_L = \frac{C_{SA} - C_A}{C_{SA} - C_{LA}} = \frac{100 - 90}{100 - 75} = 0,4$$

Curvas de enfriamiento de aleaciones hipo e hipereutécticas.

¿Sabías que...?

La denominación de punto eutéctico se debe a F. Guthrie (1884) y este término proviene etimológicamente del griego: de fusión fácil.



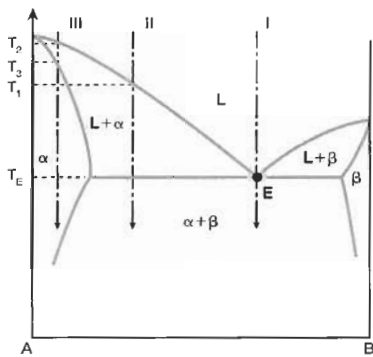
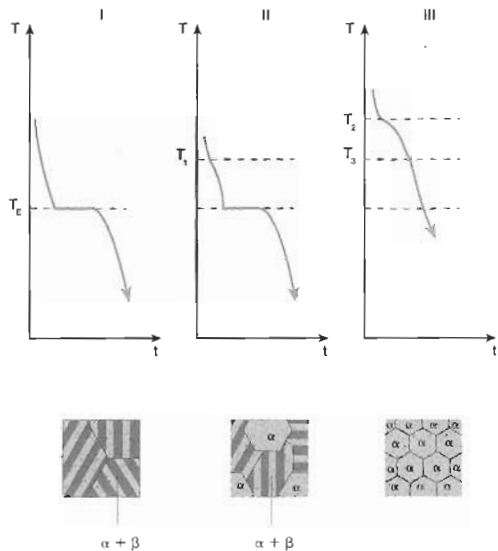


Diagrama de equilibrio de una aleación eutéctica con solubilidad parcial en estado sólido.



Curvas de enfriamiento y estructuras resultantes en una aleación eutéctica con solubilidad parcial en estado sólido.

En ese punto el líquido de composición eutéctica solidificará conforme se ha expuesto anteriormente. La estructura final de la aleación está formada por un constituyente disperso (metal A), que fue el primero que solidificó, y un constituyente matriz continuo, que es el sólido eutéctico laminar y que rodea al constituyente disperso.

La solidificación de una aleación hipereutéctica procede de modo análogo a la hipoeutéctica, salvo que en este caso se forma un primer sólido constituido por metal puro B, rodeado por el constituyente matriz eutéctico.

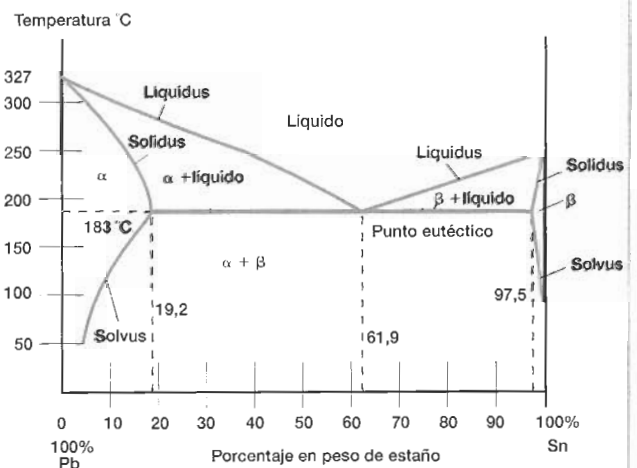
4.1. Diagramas de equilibrio de aleaciones eutécticas con solubilidad parcial

En el apartado anterior se describió el diagrama de fases de dos metales totalmente insolubles entre sí en estado sólido y que dan lugar a una aleación eutéctica. Éste no es el caso más frecuente, pues lo normal es que los metales presenten una cierta solubilidad en estado sólido. En la figura de la parte superior del margen se puede apreciar el diagrama de fases de dos metales con solubilidad parcial en estado sólido y que originan una aleación eutéctica, cuyo comportamiento es análogo al del caso anterior, con la única salvedad de que a la temperatura eutéctica las fases sólidas que se forman son las soluciones sólidas α y β , cuyas composiciones vienen dadas por los extremos de la línea horizontal, según la regla de la horizontal ya mencionada anteriormente. Al enfriar la aleación I por debajo de la temperatura eutéctica, irá cambiando la composición química de las fases α y β , según se puede comprobar trazando rectas horizontales y aplicando la regla de los segmentos inversos.

En el caso de la aleación III, la solidificación comienza al alcanzarse el punto correspondiente a la temperatura T_2 , formándose un sólido de fase α de composición $C_{\alpha A1}$, y termina a la temperatura T_3 , en la que la composición de la fase sólida α iguala la concentración de la aleación. Para esta aleación la solidificación termina antes de alcanzarse la temperatura eutéctica, por lo que el constituyente laminar $\alpha + \beta$ no estará presente. Posteriormente, al atravesar el dominio bifásico $\alpha + \beta$ se producirá una transformación en estado sólido, conforme se estudiará en un próximo apartado.

ACTIVIDADES

Diagrama de fases plomo-estaño.



1. Las aleaciones plomo-estaño dan origen a una aleación eutéctica con solubilidad parcial en estado sólido, según se puede comprobar en el diagrama de fases de la figura. Atendiendo a este diagrama y suponiendo que las líneas liquidus y solidus sean rectas definidas por sus puntos extremos, se pide responder razonadamente a las siguientes cuestiones:

- ¿A qué temperatura comenzará a solidificar una aleación con un contenido de 40% de plomo en peso? ¿A qué temperatura finalizará su solidificación?
- ¿Qué fases se encontrarán presentes a 200 °C en una aleación con 40% en peso de plomo? Indica la composición y porcentajes de cada fase en el caso de coexistir líquido y sólido.
- En la misma aleación, ¿cuál será la composición y porcentajes de cada fase en el punto inmediatamente anterior a aquél en que se produce la transformación eutéctica? ¿Y en el punto inmediatamente posterior? Repite los tres apartados anteriores, considerando en este caso la aleación de 90% de contenido en plomo.

5. SOLIDIFICACIÓN DE NO EQUILIBRIO

Los diagramas de equilibrio muestran las fases existentes en un material en unas determinadas condiciones de equilibrio, adquiridas tras un largo período de tiempo. En los procesos industriales las velocidades de solidificación no son infinitamente lentas; por ese motivo, los datos que se obtienen a partir de un diagrama de fases deben aceptarse con ciertas precauciones. Por ejemplo, en algunos casos puede suceder que las solidificaciones muy rápidas conduzcan a la aparición de nuevas fases no estables en condiciones de equilibrio.

Analicemos cómo se produce la solidificación rápida, de no equilibrio, de una aleación de dos metales que muestran una solubilidad total en estado sólido. La aleación que se representa en la figura, al enfriarse, comenzará a solidificar a la temperatura T_1 , apareciendo un primer núcleo sólido de composición α_1 . A la temperatura T_2 se forma un sólido de composición α_2 ; sin embargo, debido a la alta velocidad de enfriamiento, los fenómenos de difusión no se producen en su totalidad y el sólido estará constituido por un núcleo de composición α_1 y una periferia de composición α_2 ; por tanto, su composición global, α' , será intermedia entre ambas. A la temperatura T_3 , que, según el diagrama de equilibrio, corresponde al final de la solidificación, se forma un sólido de composición igual a la de la aleación. Sin embargo, la composición global del sólido formado será superior a la composición química.

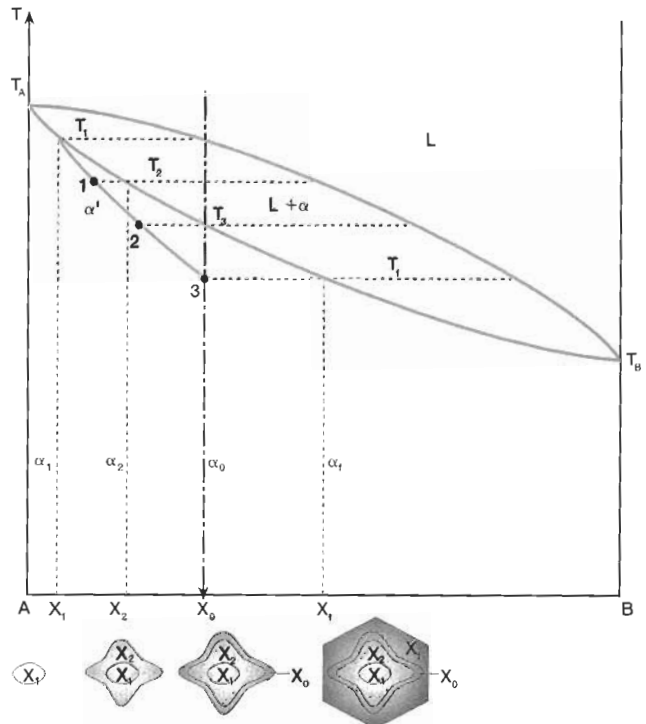
La solidificación de no equilibrio finaliza a una temperatura T_f , formándose una última capa de sólido α_f , tal que la composición química media de todo sea igual a la correspondiente a la aleación.

Los efectos de la solidificación de no equilibrio se pueden resumir así:

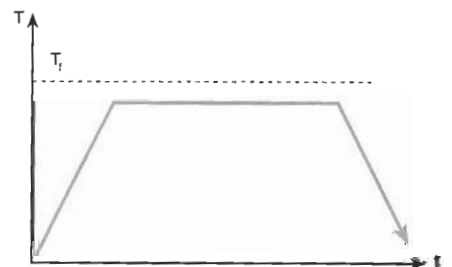
- El intervalo de temperaturas de solidificación aumenta, ya que la temperatura final de solidificación disminuye.
- La curva solidus se desplaza a la izquierda.
- La composición de los granos no es homogénea. Las juntas de grano se encuentran enriquecidas en el elemento de menor punto de fusión; este efecto se conoce con el nombre de **segregación microscópica**.

La segregación ocasionada por el enfriamiento rápido de una aleación metálica presenta una serie de inconvenientes a la hora de utilizar el material. En primer lugar, se produce una heterogeneidad en la aleación y, además, las juntas de grano están enriquecidas en el componente de menor temperatura de fusión y en impurezas, pues éstas son más solubles en la fase líquida y solidifican junto con el último líquido. Por estos motivos, las juntas de grano son zonas poco resistentes mecánicamente y, además, se pueden producir en ellas fenómenos de corrosión intergranular, debido a la diferencia de potencial electroquímico originada por la diferente composición química.

La eliminación de la segregación se realiza mediante un tratamiento térmico denominado **recocido de homogeneización**, que consiste en calentar la aleación hasta una temperatura ligeramente inferior a la de la curva solidus del enfriamiento de no equilibrio (T_f en el diagrama) y mantener esa temperatura constante durante un tiempo determinado, con el fin de que, en virtud de la difusión en estado sólido, desaparezca el gradiente de concentraciones químicas.

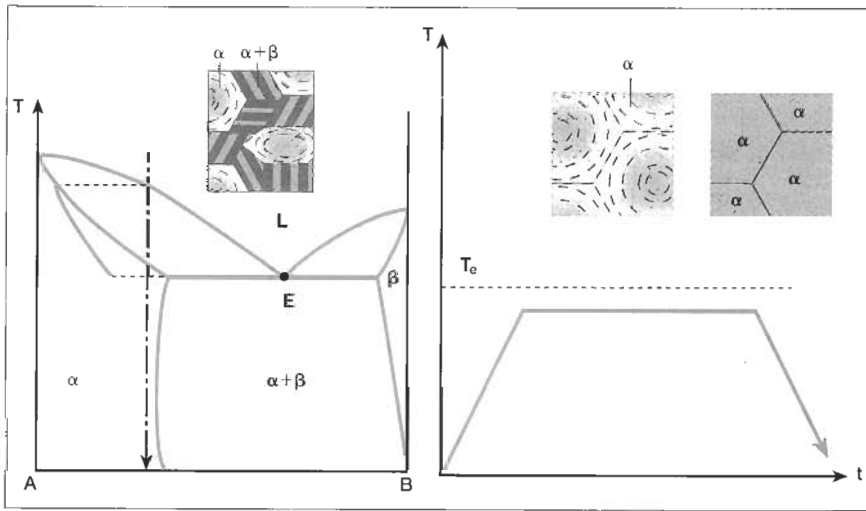


Solidificación de no equilibrio.



Recocido de homogeneización.

DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO EN MATERIALES METÁLICOS



Solidificación de no equilibrio en un diagrama eutéctico.

Como no se conoce la temperatura a la que es preciso calentar la aleación, habrá que adoptar las debidas precauciones para evitar que comience la fusión (quemado).

El enfriamiento rápido de una aleación de dos metales (como la representada en la figura) que experimentan una transformación eutéctica puede provocar, al desplazarse la curva solidus a la izquierda, la aparición del componente eutéctico $\alpha + \beta$ inestable en esas condiciones. El tratamiento térmico necesario para devolver a la aleación su estructura de equilibrio consiste en calentar hasta una temperatura próxima a la eutéctica y mantenerla luego constante, para que así pueda verificarse el fenómeno de difusión.

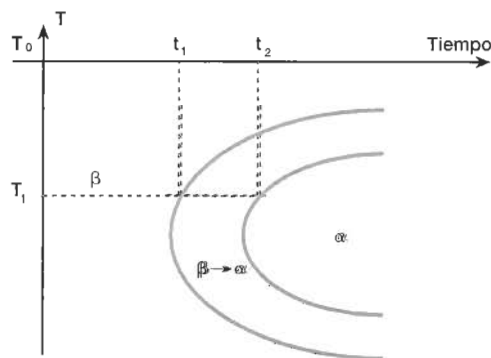
6. TRANSFORMACIONES EN ESTADO SÓLIDO

Hasta ahora se ha analizado el proceso de solidificación de metales y de aleaciones metálicas. Sin embargo, la estructura resultante de esta solidificación se mantiene hasta la temperatura ambiente sólo en contadas ocasiones, siendo lo más frecuente que en el transcurso del enfriamiento ocurran transformaciones en estado sólido.

La diferencia fundamental entre las transformaciones que se han estudiado hasta ahora y las que tienen lugar en estado sólido radica en la cinética del proceso correspondiente, ya que estas transformaciones en estado sólido, debido a los fenómenos de difusión atómica, son mucho más lentas, aunque también se verifican según un mecanismo de nucleación y crecimiento, al igual que ocurría en la solidificación.

La velocidad a la que se producen este tipo de transformaciones vendrá condicionada por la cantidad de defectos estructurales existentes en la aleación.

Un ejemplo de transformación en estado sólido, ya considerado anteriormente, lo constituyen las **transformaciones alotrópicas**, en las que un metal cristaliza en una estructura α por debajo de una determinada temperatura (T_0), mientras que por encima de ella su estructura cristalográfica más estable es la β . A la temperatura T_0 coexisten las dos fases, α y β y, según la regla de Gibbs, el número de grados de libertad del sistema será cero.



Curvas TTT de una transformación alotrópica.

Por lo tanto, la transformación de una estructura cristalográfica en otra se verifica en condiciones de equilibrio a temperatura constante.

Para estudiar las transformaciones en estado sólido se suelen utilizar las **curvas temperatura-tiempo-transformación** (abreviadamente, **curvas TTT**), obtenidas calentando el material por encima de T_0 , enfriándolo luego de forma súbita hasta diferentes temperaturas y manteniéndolo posteriormente en condiciones isotermas, con el fin de anotar los tiempos en que comienza y finaliza la transformación.

Por ejemplo, enfriando el material de forma brusca desde una temperatura superior a T_0 hasta T_1 , el tiempo que es necesario que transcurra hasta que se inicie la transformación es t_1 y el tiempo transcurrido hasta que la transformación finaliza es t_2 .

Repetiendo el ensayo para diferentes temperaturas se obtienen unas típicas curvas en forma de «C», que delimitan tres zonas:

- Una, en la que la fase β está presente en situación metaestable (no es estable, y en el transcurso del tiempo se transformará).
- Otra zona donde está teniendo lugar la transformación.
- Una última zona constituida por fase α , ya estable.

Si un metal que experimenta una transformación alotrópica se alea con otro, la forma en la que se produce esta transformación se modifica sustancialmente en dos aspectos:

- La temperatura varía.
- La transformación tiene lugar en un intervalo de temperaturas que no se mantiene constante.

En la figura se representan dos posibles cambios en la transformación alotrópica de una aleación binaria.

✓ En el caso a) el elemento B es un material betágeno, ya que ayuda a estabilizar la fase β .

✓ Por el contrario, en el caso b) dicho elemento es un material alfégeno, puesto que ayuda a que se establezca la fase α .

Entre las consecuencias importantes de una transformación alotrópica y, en general, de cualquier transformación en estado sólido, se pueden citar las siguientes:

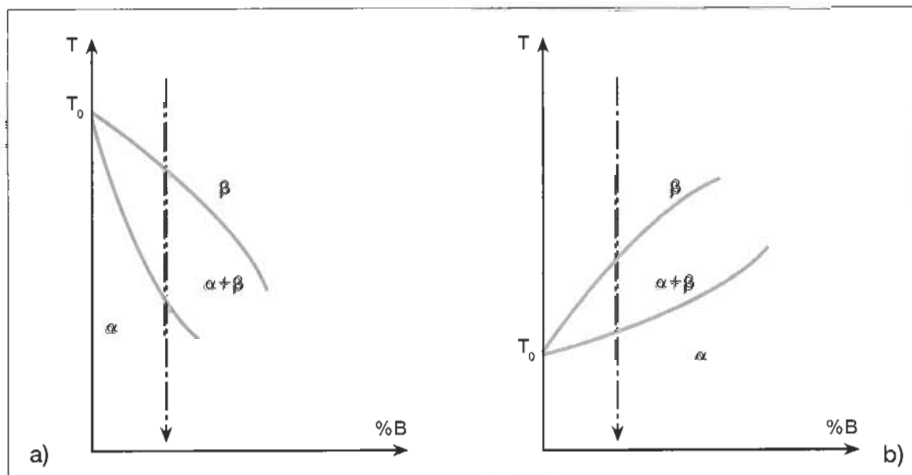
- **Disminución del tamaño de grano**, ya que los nuevos granos comienzan su nucleación en las zonas más inestables (de mayor energía)

de la estructura granular anterior y, en general, en cada grano de esta estructura existirá más de un punto inestable de alta energía.

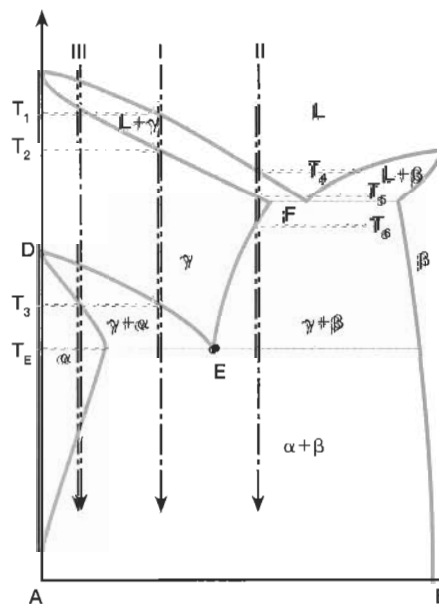
- **La nueva cristalización reduce la anisotropía** originada por los fuertes gradientes térmicos que se producen durante la solidificación.

- **En la estructura anterior las impurezas se encontraban situadas en las juntas de grano**, por ser éste el último lugar ocupado por el líquido antes de solidificar totalmente. La transformación alotrópica da lugar a que comience la nucleación de nuevos granos en los puntos de mayor energía; es decir, alrededor de las impurezas existentes en las juntas de grano de la estructura antigua. Por eso, después de la transformación alotrópica las impurezas quedan situadas en el interior de los nuevos granos, lo que supone una mejora en las propiedades mecánicas del material al poseer la aleación juntas de grano más resistentes.

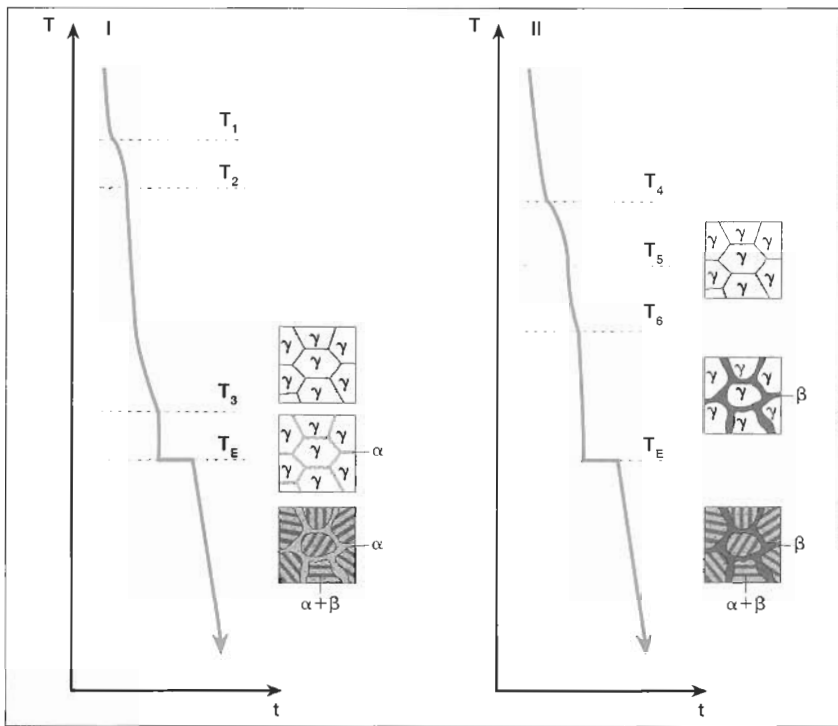
Otra de las transformaciones en estado sólido más habituales es la denominada transformación **eutectoide**, de características muy similares a la eutectica anteriormente considerada, con la salvedad de que lo que antes era líquido ahora se trata de una tercera fase sólida. Mientras se produce la transformación eutectoide la temperatura se mantiene constante, pues en ese punto (E) el número de grados de libertad es cero, y la aleación de composición eutectoide estará formada por láminas muy finas de las fases α y β .



Transformación alotrópica en una aleación binaria.



Transformación eutectoide.



Curvas de enfriamiento de aleaciones hipo e hipereutecticas.

Las aleaciones que, por su composición, se encuentran situadas a la derecha del punto eutectoide se denominan **hipereutectoides**; y las que están a la izquierda, **hipoeutectoides**. Al contrario que en la aleación eutectoide, la fase que precede en su formación a la eutectoide es la fase matriz, la fase continua, ya que la reacción en estado sólido comienza en las juntas de grano de la fase inicial. La fase dispersa será en este caso la mezcla eutectoide $\alpha + \beta$.

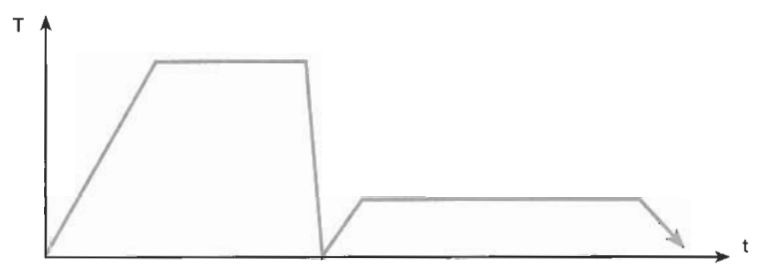
Una aleación como la III solidifica directamente en la fase α , pero a medida que disminuye la temperatura por debajo de la correspondiente al punto eutectoide la solubilidad disminuye y acaba por aparecer la fase β en aquellos puntos de mayor energía de la red cristalina de la fase α .

Las aleaciones metálicas que sufren este tipo de transformaciones son susceptibles de endurecimiento –lo que se traduce en un incremento de su resistencia mecánica– mediante un tratamiento térmico denominado

envejecimiento. Por medio del envejecimiento se persigue que la segunda fase (β en este caso) precipite en forma de partículas muy finas distribuidas de forma homogénea a lo largo de toda la fase matriz α , con lo que el movimiento de las dislocaciones se verá considerablemente dificultado; de ahí el aumento de dureza que se produce.

El envejecimiento consta de tres fases:

- **Puesta en solución.** La aleación se calienta por encima de una temperatura determinada, para que la fase β se disuelva.
- **Hipertemple.** La aleación se enfría súbitamente con el fin de evitar que se origine la fase β y se mantenga la fase α en forma metaestable a temperatura ambiente.
- **Maduración.** Se eleva la temperatura moderadamente para lograr que la fase β aparezca finamente distribuida.



Tratamiento de envejecimiento.