

## Sugerencias Didácticas

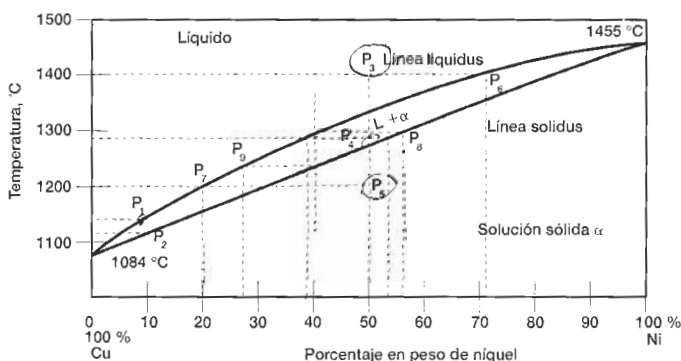
- Se estudiará primeramente el proceso de solidificación de los materiales metálicos, considerando las dos etapas que lo constituyen y haciendo ver la importancia, a nivel práctico, de las curvas de enfriamiento como manera de diferenciar un metal puro de una aleación.
- El profesorado deberá hacer hincapié en la importancia de los diagramas de equilibrio para el estudio del comportamiento de las aleaciones metálicas. Partiendo de la regla de Gibbs, se estudiarán las fases existentes en una disolución sólida de solubilidad total en distintas condiciones de composición y de temperatura, lo que permitirá comprender los fenómenos que ocurren al enfriar una disolución líquida de dos metales, y establecer las reglas de la horizontal y de los segmentos inversos.
- También se analizarán las aleaciones eutécticas, así como la solidificación de no equilibrio, poniendo de relieve las diferencias existentes entre los procesos industriales, que se verifican de forma rápida, y las solidificaciones infinitamente lentas que se consideran a nivel teórico.
- Por último, es importante el estudio de las transformaciones en estado sólido, utilizando para ello las llamadas curvas TTT. Conviene prestar atención a las transformaciones alotrópicas y a las eutectoides, así como al posible endurecimiento de las aleaciones metálicas que experimentan transformaciones eutectoides por medio del tratamiento térmico llamado envejecimiento.

## SOLUCIONES a las Actividades propuestas

Pág.

72

1. a) Al enfriar una aleación líquida con un contenido de 10 % de níquel en peso, comienza a solidificar al alcanzarse el punto  $P_1$ , que corresponde a una temperatura aproximada de **1140 °C**.



Continuando el enfriamiento, en el punto  $P_2$  termina la solidificación. La temperatura correspondiente es de unos **1120 °C**.

- b) Observando el diagrama de la figura, se aprecia que:

**A 1400 °C: fase líquida (punto  $P_3$ ).**  
**A 1200 °C: fase sólida (punto  $P_5$ ).**  
**A 1275 °C: fase líquida + sólida (punto  $P_4$ ).**

En este último caso (punto  $P_4$ ), la composición de la fase líquida es: **39 % de Ni y 61 % de Cu**

y la de la fase sólida:

**54 % de Ni y 46 % de Cu**

y sus porcentajes respectivos, de acuerdo con la regla de los segmentos inversos:

$$\omega_L = \frac{54 - 50}{54 - 39} = \mathbf{0,27}$$

$$\omega_s = \frac{50 - 39}{54 - 39} = \mathbf{0,73}$$

- c) Una aleación que comienza a solidificar a 1400 °C tiene una composición que corresponde al punto  $P_6$

**71 % de Ni y 29 % de Cu**

- d) Una aleación que se mantenga en estado líquido hasta 1200 °C puede contener, como máximo, un **20 % de Ni** (punto  $P_7$ ).

- e) En una aleación de 40 % de níquel, la composición del primer sólido formado es:

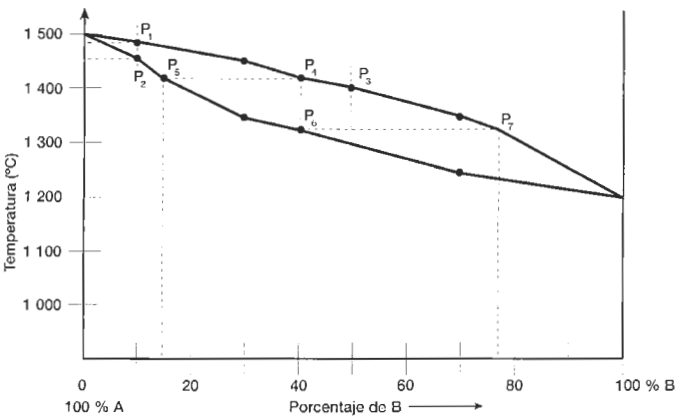
**56 % de Ni y 44 % de Cu** (punto  $P_8$ )

y la del último líquido solidificado:

**28 % de Ni y 72 % de Cu** (punto  $P_9$ ).

2. Los puntos críticos correspondientes al comienzo y al final de la solidificación de cada aleación se trasladan a una gráfica temperatura-concentración, y se unen mediante una línea todos los puntos que corresponden al comienzo de la solidificación, y por medio de otra línea los que se refieren al final de la misma. Si estas líneas son rectas, se obtiene el diagrama que aparece representado en la figura, y que per-

mite responder a cuestiones similares a las planteadas en la actividad anterior.



Así, por ejemplo:

- Una aleación con un 10 % de B comenzará a solidificar a 1 483 °C (punto P<sub>1</sub>) y finalizará a 1 450 °C (punto P<sub>2</sub>).
- La composición de una aleación que comienza a solidificar a 1 400 °C (punto P<sub>3</sub>) será del 50 % de A y 50 % de B.
- Una aleación que contenga un 40 % de B comienza a solidificar a 1 425 °C (punto P<sub>4</sub>), originando un sólido (punto P<sub>5</sub>) de composición 15 % de B y 85 % de A. La solidificación termina a 1 325 °C (punto P<sub>6</sub>), y a esta temperatura la composición del último líquido solidificado (punto P<sub>7</sub>) es: 77 % de B y 23 % de A.

Pág.  
74

1. a) Una vez rectificadas las líneas liquidus y solidus (véase figura), el cálculo de la temperatura de comienzo de la solidificación se lleva a cabo fácilmente por semejanza de triángulos:

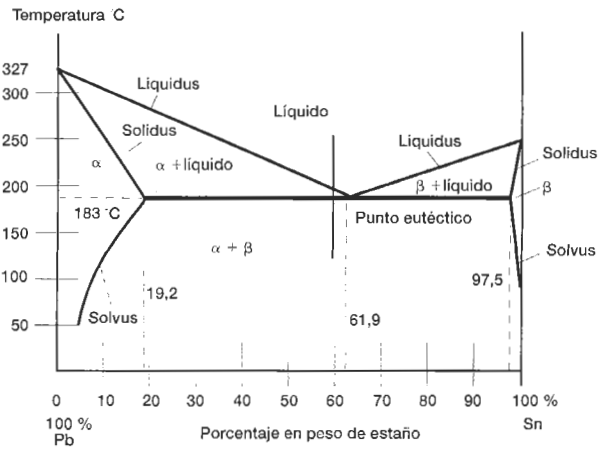
$$\frac{327\text{ °C} - 183\text{ °C}}{61,9\%} = \frac{T_{\text{inicio}} - 183\text{ °C}}{61,9\% - 60\%}$$

de donde resulta:

$$T_{\text{inicio}} = 187,4\text{ °C}$$

En lo que respecta al final de la solidificación, ésta se verifica a

**183 °C**, temperatura que corresponde al punto eutéctico.

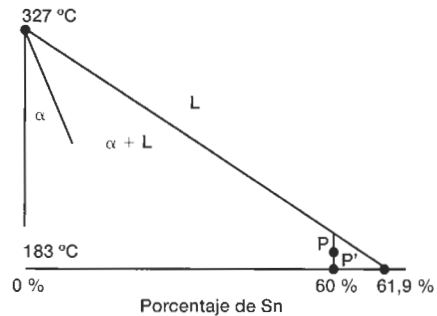


- b) La misma figura pone de manifiesto que a 200 °C una aleación con 40 % en peso de plomo se encuentra en fase líquida.

- c) En el punto P inmediatamente anterior a aquél en que se produce la transformación eutéctica existe una fase sólida constituida por plomo y una fase líquida de igual composición que la eutéctica (61,9 % de Sn y 38,1 % de Pb). Los porcentajes de estas fases, según la regla de los segmentos inversos, son los siguientes:

$$\omega_L = \frac{100 - 40}{100 - 38,1} = \boxed{0,97}$$

$$\omega_s = \frac{40 - 38,1}{100 - 38,1} = \boxed{0,03}$$



En el punto P' inmediatamente posterior a la transformación eutéctica, la aleación está constituida por cristales de estaño y plomo, en la misma concentración que la aleación líquida inicial.

**SOLUCIONES a las Actividades de Síntesis**

- Los *agentes nucleantes* son pequeños núcleos estables solidificados que se forman en el transcurso del enfriamiento de un material metálico fundido y que, por crecimiento gradual, terminarán formando la estructura cristalina granular característica de los metales.

Estos 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.

- Cuando se enfría un material metálico en estado fundido, recibe el nombre de *temperatura de equilibrio* aquella temperatura 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.

Cuando se trata de enfriamientos industriales, que se verifican a una velocidad apreciable, 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. Sin embargo, este estado es metaestable, de manera que cualquier pequeña alteración es suficiente para que la solidificación se inicie de forma rápida.

- Para que se forme un solo cristal es necesario que la solidificación se produzca a una temperatura lo suficientemente elevada para que corresponda a un subenfriamiento pequeño. De este modo, la velocidad de nucleación será pequeña y la de crecimiento grande.

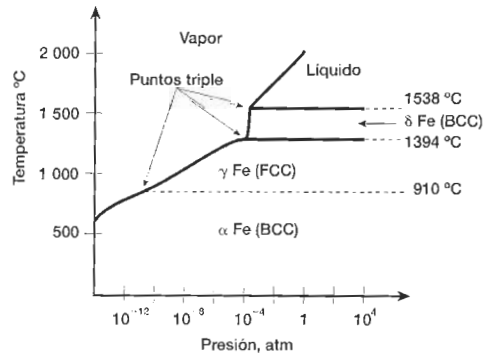
A modo de ejemplo, se puede citar el caso del silicio, cuya aplicación en circuitos electrónicos exige la disponibilidad de monocristales, pues las juntas de grano existentes en un material policristalino distorsionarán las propiedades eléctricas de los dispositivos electrónicos y los harían inservibles.

La solidificación para obtener un único cristal de silicio se consigue de forma industrial introduciendo un diminuto núcleo monocristalino sólido de silicio de alta 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.

- Si el metal líquido se enfría rápidamente, la solidificación se verifica con un grado de subenfriamiento elevado, de manera que aumenta la velocidad de nucleación de los gérmenes sólidos estables y la estructura final del metal estará constituida

por granos de tamaño medio reducido, lo que se traduce en un aumento de las propiedades mecánicas del material.

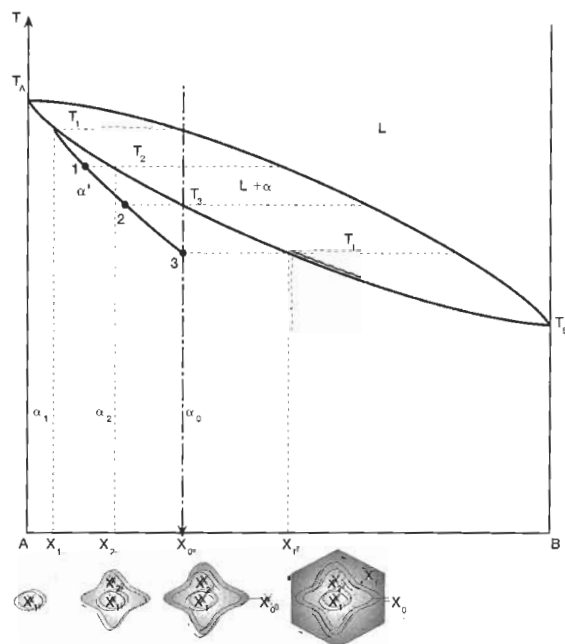
- La observación del diagrama de fases de la figura, correspondiente al hierro puro, pone de manifiesto que, a la presión atmosférica, al ir disminuyendo la temperatura:



- A 1538 °C el hierro líquido solidifica, formándose hierro  $\delta$ .
- A 1394 °C el hierro  $\delta$  se transforma en hierro  $\gamma$ .
- A 910 °C el hierro  $\gamma$  se transforma en hierro  $\alpha$ .

- La observación del mismo diagrama de la actividad anterior revela que a 1500 °C y  $10^{-8}$  atm el hierro puro se encuentra en fase vapor; mientras que a 500 °C, independientemente de la presión a la que se halle sometido, el hierro se encuentra solidificado en forma de hierro  $\alpha$ .
- El agua pura puede permanecer en estado líquido por encima de 100 °C, siempre que la presión a que se encuentra sometida sea lo suficientemente elevada para que el punto correspondiente a sus condiciones de presión y temperatura esté situado a la izquierda de la línea de vaporización.
- En los procesos industriales las velocidades de solidificación no son infinitamente lentas, pudiendo aparecer 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  $\alpha_1$ . A la temperatura  $T_2$  se forma un sólido de composición  $\alpha_2$ ; 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  $\alpha_1$  y una periferia de composición  $\alpha_2$ ; por tanto, su composición global,  $\alpha'$ , 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  $\alpha_0$  igual a la de la aleación. Sin embargo, la composición global del sólido formado será superior a la composición química.

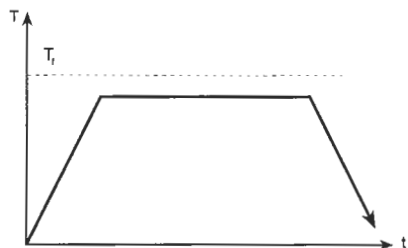
La solidificación de no equilibrio finaliza a una temperatura  $T_p$ , formándose una última capa de sólido  $\alpha_p$  tal que la composición química media de todo él sea igual a la correspondiente a la aleación.

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 que produce la diferente composición química.

La eliminación de la segregación se realiza mediante un tratamiento térmico denominado *recocido de homogeneización*, y que consiste en calentar la aleación hasta una temperatura ligeramente inferior a la de la curva solidus del enfriamiento de no equilibrio ( $T_i$  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.

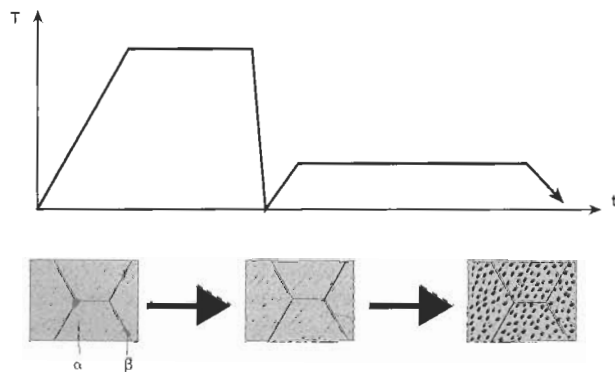


Como no se conoce la temperatura a la que es preciso calentar la aleación, habrá que adoptar las debidas precauciones para evitar que comience la fusión (quemado).

9. El *envejecimiento* es un tratamiento térmico que se aplica a las aleaciones que sufren transformaciones eutéctoides, con objeto de aumentar su dureza y, por consiguiente, su resistencia mecánica. Por medio del envejecimiento se persigue que la fase  $\beta$  precipite en forma de partículas muy

finas distribuidas homogéneamente a lo largo de toda la fase matriz  $\alpha$ , 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  $\beta$  se disuelva.
- *Hipertemple*. La aleación se enfría súbitamente con el fin de evitar que se origine la fase  $\beta$  y se mantenga la fase  $\alpha$  en forma metaestable a temperatura ambiente.
- *Maduración*. Se eleva la temperatura moderadamente para lograr que la fase  $\beta$  aparezca finamente distribuida.

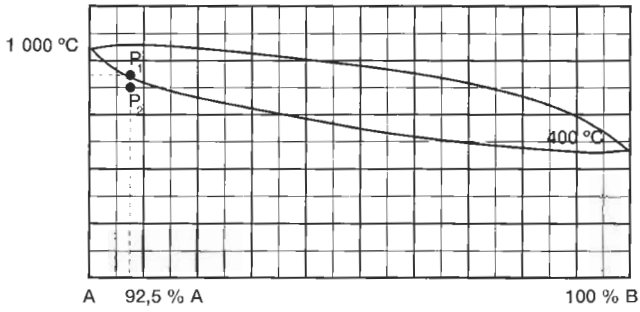
10. Una aleación eutéctica es aquella que para una determinada composición química solidifica a una temperatura más baja que sus componentes puros. En el punto eutéctico coexisten en equilibrio las dos fases sólidas correspondientes a los componentes de la aleación y la fase líquida. El sistema no posee grado alguno de libertad; es decir, la solidificación tiene lugar a temperatura constante.

Al enfriar una disolución sólida puede suceder que en un cierto intervalo de temperaturas se separe uno u otro de los componentes. La mínima temperatura a la que se separan conjunta pero independientemente las dos sustancias a partir de la disolución sólida se denomina punto eutectoide y la mezcla, mezcla eutectoide. El punto eutectoide es análogo al eutéctico, con la diferencia de que el líquido está sustituido por una solución sólida.

11. Suponiendo que las curvas de enfriamiento de la figura correspondan en todos los casos a materiales metálicos, el significado de cada una de ellas es el siguiente:

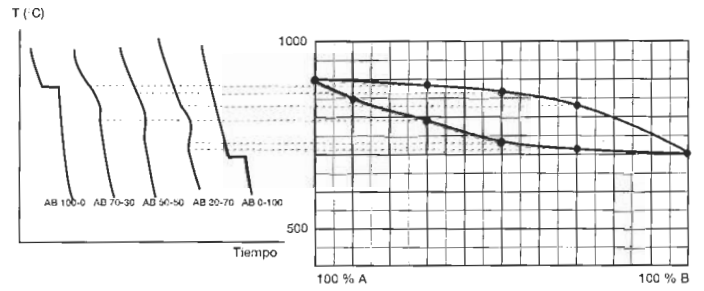
- La curva a) representa el enfriamiento de un metal puro o de una aleación, sin que exista cambio de fase en el intervalo de tiempo y de temperatura considerado.
- La curva b) muestra el enfriamiento y solidificación de una aleación de dos metales, apreciándose en ella dos temperaturas: la de comienzo y la de final de la solidificación.
- La curva c) representa el enfriamiento y solidificación de un metal puro; en ella, el tramo horizontal corresponde a la solidificación del metal.

12. a) Si designamos por A el sólido que funde a 1 000 °C y por B el que lo hace a 400 °C, la concentración de la aleación que comienza a fundir a 850 °C (punto  $P_1$  de la figura de la página siguiente) es: 92,5 % de A y 7,5 % de B.



b) A 800 °C esa aleación está situada en el punto P<sub>2</sub> de la figura y, según se puede comprobar fácilmente, se encuentra en estado sólido.

13. a) Procediendo del mismo modo como se hizo en la actividad 2 de la página 72, se obtiene el diagrama de equilibrio de la figura.



b) La aleación que comienza a fundir a 850 °C, cuando la temperatura es de 800 °C, se encuentra toda ella en estado sólido, siendo su composición AB 90-10.