

Introducción a los diagramas de equilibrio en sistemas de aleaciones

Néstor Montañés Muñoz | Luis Quiles Carrillo
Juan Ivorra Martínez | Jaume Gómez Caturla

Néstor Montañés Muñoz

Luis Quiles Carrillo

Juan Ivorra Martínez

Jaume Gómez Caturla

Introducción a los diagramas de equilibrio en sistemas de aleaciones

Colección Académica http://tiny.cc/edUPV_aca

Para referenciar esta publicación utilice la siguiente cita:

Montañés Muñoz, Néstor; Quiles Carrillo, Luis; Ivorra Martínez, Juan; Gómez Caturla, Jaume (2023). *Introducción a los diagramas de equilibrio en sistemas de aleaciones*. edUPV.

© Néstor Montañés Muñoz

Luis Quiles Carrillo

Juan Ivorra Martínez

Jaume Gómez Caturla

© 2023, edUPV (Universitat Politècnica de València)

Venta: www.lalibreria.upv.es / Ref.: 0242_04_01_01

ISBN: 978-84-1396-165-1

Depósito Legal: V-3077-2023

Maquetación: Enrique Mateo, *Triskelion Diseño Editorial*

Imprime: Byprint Percom, S. L.

Si el lector detecta algún error en el libro o bien quiere contactar con los autores, puede enviar un correo a edicion@editorial.upv.es

edUPV se compromete con la ecoimpresión y utiliza papeles de proveedores que cumplen con los estándares de sostenibilidad medioambiental, <https://editorialupv.webs.upv.es/compromiso-medioambiental>

La Editorial UPV autoriza la reproducción, traducción y difusión parcial de la presente publicación con fines científicos, educativos y de investigación que no sean comerciales ni de lucro, siempre que se identifique y se reconozca debidamente a la Editorial UPV, la publicación y los autores. La autorización para reproducir, difundir o traducir el presente estudio, o compilar o crear obras derivadas del mismo en cualquier forma, con fines comerciales/lucrativos o sin ánimo de lucro, deberá solicitarse por escrito al correo edicion@editorial.upv.es

Impreso en España

Índice

Tema 1. Introducción al estudio de diagramas de equilibrio.....	1
1.1. Introducción	3
1.2. Introducción a los diagramas de equilibrio o diagrama de fases.....	3
1.2.1. Diagramas de equilibrio.....	4
1.2.2. Análisis de diagramas de fases.....	8
1.2.3. Fases y constituyentes estructurales.....	10
1.3. Diagramas de equilibrio ternarios	12
Tema 2. Diagrama de equilibrio de aleaciones con insolubilidad total en estado sólido.....	15
2.1. Introducción	17
2.2. Diagramas de fase con insolubilidad total en estado sólido sin afinidad entre los componentes.....	17
2.3. Diagramas de equilibrio con insolubilidad total en estado sólido y formación de un compuesto intermetálico	26
2.4. Diagramas de equilibrio con insolubilidad total en estado sólido con afinidad eutéctica	29
2.5. Análisis del diagrama de equilibrio de un sistema de aleaciones con transformación eutéctica.....	34
2.5.1. Proceso de solidificación de una aleación con composición eutéctica.....	34
2.5.2. Proceso de solidificación de una aleación con composición hipoeutéctica	36
2.5.3. Proceso de solidificación de una aleación con composición hipereutéctica	39
Tema 3. Diagramas de equilibrio de aleaciones con solubilidad total en estado sólido.....	41
3.1. Introducción	43
3.2. Diagramas con solubilidad total en estado sólido.....	44
3.3. Formación de estructuras con solubilidad total en estado sólido.....	47
3.4. Estudio y análisis del proceso de solidificación en sistemas de aleaciones con solubilidad total en estado sólido.....	48
3.4.1. Procesos de solidificación en un sistema de aleaciones con solubilidad total en estado sólido	49

3.4.1.1. Solidificación de un componente puro: 100%A.....	50
3.4.1.2. Solidificación de una aleación intermedia con una composición química de 50%A y 50%B.....	51
3.4.1.3. Solidificación de un componente puro: 100%B.....	53
3.5. Diagramas de equilibrio reales con solubilidad total	55

**Tema 4. Diagramas de equilibrio de aleaciones con solubilidad parcial
en estado sólido y transformación eutéctica 63**

4.1. Aleaciones con solubilidad parcial en estado sólido con transformación eutéctica	63
4.1.1. Aleaciones que no sufren transformación eutéctica.....	70
4.1.2. Proceso de solidificación de aleaciones con transformación eutéctica	73
4.2. Diagramas reales con transformación eutéctica en sistemas de aleaciones con solubilidad parcial en estado sólido.....	77
4.3. Diagrama de equilibrio con transformación eutéctica y formación de un compuesto intermetálico	96

Tema 5. Diagramas de equilibrio con transformación peritética 105

5.1. Introducción	107
5.2. Diagramas de equilibrio con insolubilidad en estado sólido y con transformación peritética.....	107
5.2.1. Estudio y análisis del proceso de solidificación en sistemas de aleaciones con insolubilidad en estado sólido y transformación peritética.....	114
5.3. Diagrama de equilibrio con solubilidad parcial en estado sólido y con transformación peritética.....	116
5.3.1. Estudio y análisis del proceso de solidificación en sistemas de aleaciones con solubilidad parcial en estado sólido: transformación peritética.....	120
5.3.2. Estudio y análisis de la transformación peritética con cambio alotrópico.....	123
5.4. Diagramas reales con transformación peritética	128

Tema 6. Diagramas de equilibrio con transformación eutectoide 145

6.1. Introducción	147
6.2. Diagramas con transformación eutectoide.....	148
6.2.1. Transformación alotrópica	148
6.2.2. Diagramas de equilibrio con transformación eutectoide.....	150
6.3. Transformaciones de estructuras con transformación eutectoide	156
6.3.1. Cinética de solidificación y enfriamiento de una aleación con composición eutectoide	156

6.3.2. Cinética de solidificación y enfriamiento de una aleación con composición hipoeutectoide.....	159
6.3.3. Cinética de solidificación y enfriamiento de una aleación con composición hipereutectoide.....	160
6.4. Análisis de la cinética y transformación de la estructura interna de los aceros	161
6.4.1. Introducción.....	161
6.4.2. Análisis del diagrama de equilibrio Fe-C	163
6.4.3. Cinética de enfriamiento de un acero eutectoide.....	166
6.4.4. Cinética de enfriamiento de un acero hipoeutectoide	168
6.4.5. Cinética de enfriamiento de un acero hipereutectoide	172
6.5. Estudio de diagramas reales con transformación eutectoide	175
Bibliografía	193

Introducción al estudio de diagramas de equilibrio

Índice

1.1. Introducción	3
1.2. Introducción a los diagramas de equilibrio o diagrama de fases.....	3
1.2.1. Diagramas de equilibrio.....	4
1.2.2. Análisis de diagramas de fases.....	8
1.2.3. Fases y constituyentes estructurales.....	10
1.3. Diagramas de equilibrio ternarios	12

1.1. Introducción

Desde un punto de vista industrial, son pocas las aplicaciones en las que se emplean metales puros; la situación más habitual es que se presenten en forma de aleaciones ya que estas permiten optimizar diferentes propiedades. Las aleaciones han sido tan importantes que, incluso a lo largo de la historia, han dado lugar a la designación de etapas de la evolución del hombre; así, por ejemplo, la edad de bronce representó una época en que la tecnología y avance de la sociedad estaba marcada por el dominio en el manejo, procesado y utilización de aleaciones de cobre.

Por otro lado, la aleación de diferentes metales ha permitido obtener materiales con mejores prestaciones mecánicas que los metales puros. Este libro pretende llevar a cabo un estudio de las aleaciones metálicas; en particular, no se profundizará en las prestaciones que se pueden obtener ni en las posibles aplicaciones que presentan los diferentes sistemas de aleación; más bien, el enfoque se centra en el análisis de los diagramas de fase o diagramas de equilibrio, que presentan gran interés para el conocimiento de las estructuras de los sistemas de aleación. Además, son una herramienta fundamental en aplicaciones tecnológicas tan importantes como tratamientos térmicos, soldadura, conformado por deformación plástica, etc.

En este primer capítulo, se llevará a cabo una revisión de los conceptos más importantes relacionados con los diagramas de equilibrio y a continuación se realizará un análisis de los diagramas de equilibrio más sencillos que permitirán definir las bases del cálculo y análisis en este tipo de diagramas.

1.2. Introducción a los diagramas de equilibrio o diagrama de fases

Los diagramas de fases representan una herramienta de gran utilidad para el ingeniero, en tanto en cuanto, permiten conocer las transformaciones que experimentan los sistemas formados por dos o más componentes en estado de equilibrio (habitualmente metales) y relacionar la estructura con su comportamiento mecánico, térmico, etc. Hay que tener en cuenta que se denominan aleaciones a aquellos sistemas de 2 o más componentes que mantienen un enlace químico metálico entre sus átomos, por lo que, en una aleación, al menos uno de sus componentes es un metal. Se entiende por componente los elementos o compuestos químicos que forman el sistema, siendo este el conjunto de todas las aleaciones posibles en una mezcla de 2 o más componentes. Las distintas afinidades químicas entre los componentes de la aleación, dará lugar a distintos tipos de diagramas de equilibrio como se analizará a continuación. Además, los diagramas de fases representan la base para la selección de la composición química más adecuada para determinadas aplicaciones en ingeniería en las que se requieren ciertas especificaciones que pueden ser conseguidas mediante determinadas estructuras (bajos puntos de fusión, alta dureza, etc.).

1.2.1. Diagramas de equilibrio

Los diagramas de fase o de equilibrio son gráficos en los que se representan los cambios estructurales (o de fase) que ocurren en un sistema de aleaciones de dos o más componentes, a lo largo de un proceso de solidificación, en condiciones de equilibrio termodinámico.

Las variables que influyen en el estado en que se encuentre el sistema (sólido, líquido, gaseoso) son: composición, presión, volumen y temperatura. En el caso de los sistemas de aleaciones, la presión es prácticamente constante, por lo que no se tiene en cuenta.

Los diagramas de equilibrio de un sistema de aleaciones son una representación gráfica de las variables de equilibrio, temperatura y composición. En función de los cambios de estado para esas variables, gráficamente se representan los campos de existencia de distintas fases, e incluso las reacciones entre ellas. De esta forma, para cada conjunto de variables, el diagrama de equilibrio aporta la información exacta de las fases existentes, su volumen o cantidad y su composición química, que hacen mínima la energía del sistema. Además, los procesos de transformación del sistema son termodinámicamente reversibles.

Los diagramas formados por dos componentes se denominan binarios, y los de tres componentes, ternarios.

La obtención de los diagramas de equilibrio o diagramas de fases se puede realizar con distintas técnicas. Una de las más utilizadas es el análisis térmico. Mediante el análisis de todo el proceso de solidificación en condiciones termodinámicamente reversibles de las mezclas que forman parte de un sistema, se puede definir el diagrama de equilibrio. Mediante el análisis térmico, se representa gráficamente la variación de la temperatura con el tiempo de enfriamiento durante el proceso de solidificación para una composición química constante. Esta representación gráfica se denomina curva de enfriamiento, y se caracteriza por presentar cambio de pendiente cuando se produce un cambio de fase, debido al calor liberado en esa transformación.

Las curvas de enfriamiento representan una herramienta de gran utilidad para la construcción de diagramas de equilibrio. El caso más sencillo es el análisis de la curva de enfriamiento de un metal puro. Los procesos de cambio de fase en componentes puros tienen lugar a temperatura constante.

Este tipo de curvas permiten identificar los puntos de inicio de alguna transformación, así como los puntos donde termina dicho proceso, ya que cualquier cambio de fase se aprecia como un cambio en la pendiente de la curva de enfriamiento o bien la presencia de algún tramo horizontal (a temperatura constante). En la Figura 1.1 se muestra la curva de enfriamiento de un metal puro, junto con la estructura que presentaría en el proceso de solidificación.

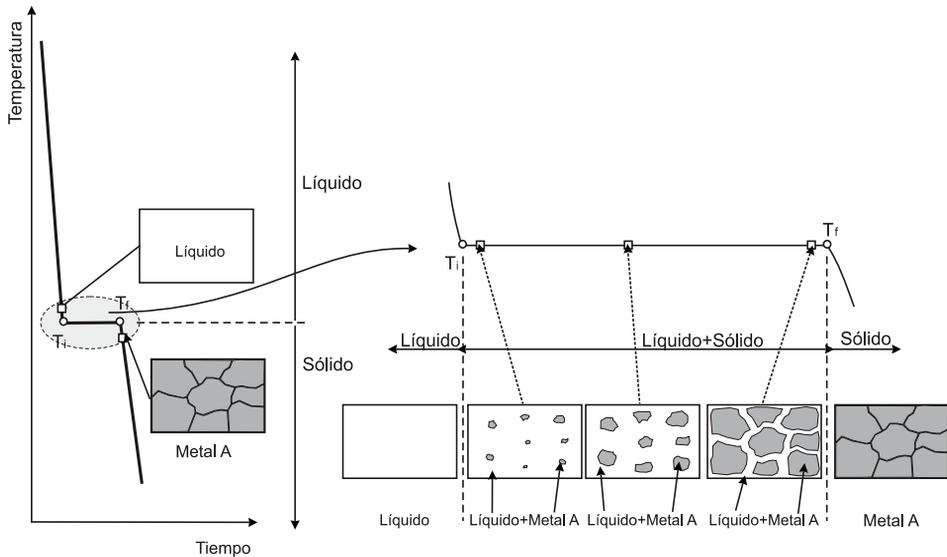


Figura 1.1. Representación gráfica de una curva de enfriamiento de un metal puro. Transformaciones de fase durante un proceso de solidificación.

Gráficamente, el punto T_i correspondiente al primer cambio de pendiente, indica el primer cambio de fase: inicio de solidificación. De la misma forma, el punto T_f correspondiente a un segundo cambio de pendiente, indica otro cambio de fase: final de solidificación.

El tramo horizontal del termograma (T_i - T_f) indica un proceso de solidificación isoterma, durante el tiempo del proceso de solidificación en condiciones de equilibrio, de un metal puro, y que corresponde a la temperatura de fusión del mismo.

En la Figura 1.2. se observan los termogramas obtenidos para dos metales puros A y B, y para una aleación intermedia de A y B (por ejemplo, X% de metal A e Y% de metal B). Siguiendo el mismo razonamiento anterior, los cambios de pendiente en la curva de enfriamiento, correspondiente a la aleación, indican los cambios de fase de la aleación analizada. En este caso, el proceso de cambio de fase líquido a sólido tiene lugar durante un intervalo de temperatura [T_i , T_f].

En la Figura 1.3. se observan el conjunto de curvas de enfriamiento para el sistema de aleaciones A-B.

A partir del conjunto de curvas de enfriamiento obtenidas por análisis térmico para un sistema de aleaciones A-B, la unión de las temperaturas de inicio de cambio de fase, delimitarán el campo de existencia de la fase líquida. La zona superior a estas temperaturas (T_i) corresponde a una zona monofásica de líquido para cualquier composición química de la aleación. De la misma forma, la unión de las temperaturas de final de cambio de fase delimita el campo de existencia de fase sólida. La zona inferior a estas temperaturas (T_f)

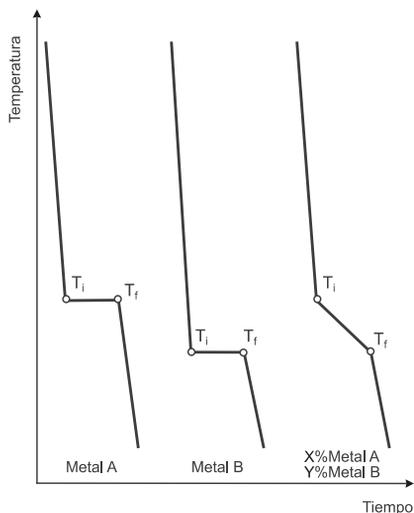


Figura 1.2. Representación gráfica de la curva de enfriamiento de una aleación intermedia de metales A y B.

corresponde a una zona monofásica de sólido, como se observa en la Figura 1.4. Además, la zona intermedia que se obtiene delimita la zona de coexistencia de estas dos fases: líquido y sólido.

Anteriormente, al analizar las variables del estado de equilibrio termodinámico, se comprueba que el tiempo no es una de ellas, por lo que la representación gráfica de los

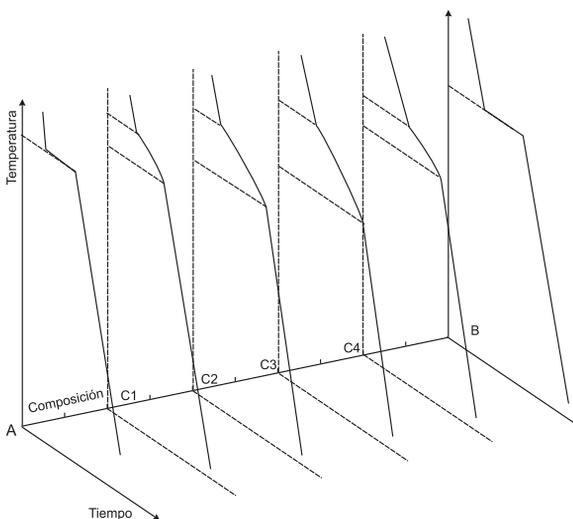


Figura 1.3. Representación temperatura-tiempo-composición de las curvas de enfriamiento del sistema A-B.

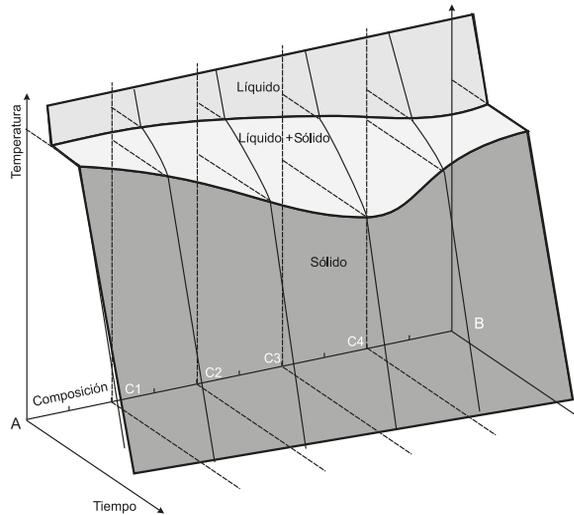


Figura 1.4. Representación de las zonas de existencia de las distintas fases en la gráfica temperatura-tiempo-composición del sistema A-B.

denominados diagramas de equilibrio o diagramas de fases, presentan sólo la temperatura y la composición química. De esta forma, a partir del análisis térmico observado en las figuras anteriores, se obtiene el diagrama de equilibrio de la Figura 1.5.

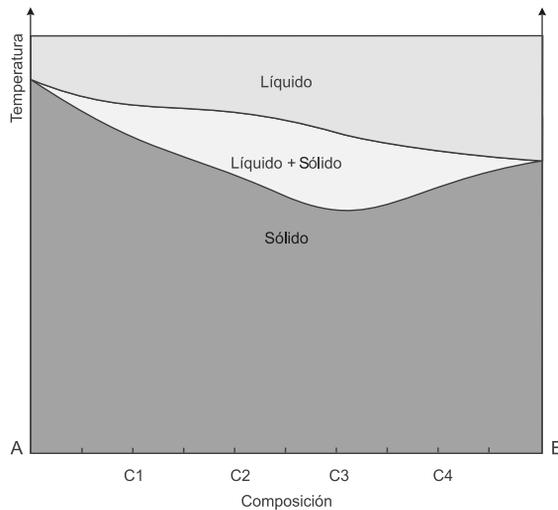


Figura 1.5. Representación 2-D de un diagrama de equilibrio (temperatura-composición química) entre dos componentes con las líneas y zonas de transformación de fases.

1.2.2. Análisis de diagramas de fases

Hasta ahora, se ha llevado a cabo un análisis cualitativo del proceso de solidificación y cambio de fase en cada zona del diagrama de equilibrio para un sistema de aleaciones A-B, tomado como ejemplo. No obstante, el diagrama de equilibrio permite obtener información exacta tanto de la composición química como de la cantidad relativa de cada fase, para cada pareja de variables: temperatura/composición química. En la Figura 1.6. se toma como ejemplo una aleación de composición intermedia $C_a(X\%A-Y\%B)$. Esta aleación a temperatura T_1 (punto 1 del diagrama) presentará una única fase: líquido de composición $C_a(X\%A-Y\%B)$. De la misma forma, a temperatura T_3 (punto 3 del diagrama) al situarse en la zona monofásica de sólido, la aleación presentará fase sólida con $C_a(X\%A-Y\%B)$ de composición química.

Pero si la misma aleación se encuentra a temperatura T_2 , el punto 2 se sitúa en el diagrama en la zona de coexistencia (líquido + sólido), y debido a la cinética de solidificación, cada una de las fases presenta una composición química distinta. Para determinarlas, se traza una línea isoterma a la temperatura de estudio, en este caso T_2 .

La intersección de la isoterma con la línea del diagrama de equilibrio que corresponde al campo de existencia de la fase líquida, (punto C_L) indica en el eje X, la composición química (%A, %B) de la fase líquida en el punto 2.

Por otro lado, la intersección de la isoterma con la línea del campo de existencia de la fase sólida (punto C_S) indica en el eje X, la composición química (%A, %B) de la fase sólida en el punto 2.

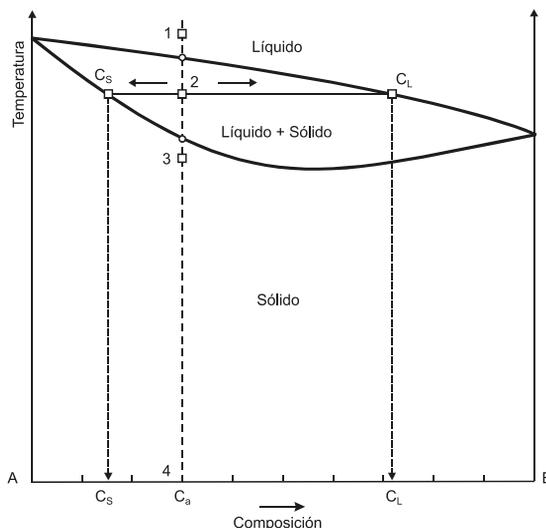


Figura 1.6. Análisis químico cuantitativo en zonas monofásicas y bifásicas en un diagrama de equilibrio de un sistema de aleaciones A-B.

Una vez determinada la composición química de las fases presentes en un sistema de aleaciones para cada conjunto de variables temperatura/composición química, se puede cuantificar la cantidad relativa de cada una de ellas en estado de equilibrio termodinámico.

En las zonas monofásicas, no es necesario ningún tipo de cálculo puesto que el 100% de la masa o volumen de la aleación será esa fase.

En las zonas bifásicas, realizando un balance de masa respecto a las cantidades de %A y %B, tanto en la fase líquida como sólida, se establece una relación similar a la "Palanca Mecánica", por lo que este método de cuantificación se denomina "Regla de la Palanca".

Siguiendo el ejemplo del diagrama de equilibrio de la Figura 1.6 para la aleación de composición $C_a(X\%A, Y\%B)$, el análisis cuantitativo en las zonas monofásicas es sencillo y se describe a continuación:

- Para la aleación de composición química C_a a temperatura T_1 : PUNTO 1.
Solamente existe una fase líquida (100% líquido) cuya composición es la propia de la aleación que se pretende estudiar, $C_a(X\%A, Y\%B)$.
- Para la aleación de composición química C_a a temperatura T_3 : PUNTO 3.
Solamente existe una fase sólida (100% sólido) cuya composición química es la propia de la aleación que se analiza, $C_a(X\%A, Y\%B)$.

En las zonas bifásicas, el análisis es algo más complejo y se describe a continuación:

- Para la aleación de composición química C_a a temperatura T_2 : PUNTO 2.

El análisis en el punto 2, el diagrama indica zona bifásica de coexistencia de líquido y sólido (Figura 1.6).

Como puede apreciarse en el diagrama, en la línea horizontal se forma un segmento cuyos puntos característicos son los puntos de intersección con las diferentes líneas del gráfico y la propia composición de la aleación. Este segmento representa la base para el cálculo de las cantidades relativas de cada una de las fases presentes a esa temperatura (punto 2) y la composición de la aleación (C_a). La "Regla de la Palanca" establece la proporcionalidad de la relación entre las fases según los segmentos opuestos en valores absolutos, así, la cantidad relativa de fase sólida, que se encuentra a la izquierda del punto 2, será proporcional al segmento opuesto, es decir $(C_L - C_a)$; mientras que la cantidad relativa de líquido, que se encuentra a la derecha del punto 2, será proporcional al segmento opuesto tomando como punto de apoyo de la palanca la composición de la aleación (C_a), es decir, $(C_a - C_S)$. Si se relaciona con el segmento total $(C_L - C_S)$, se obtiene la proporción relativa de cada una de las fases presentes en el punto 2 (Figura 1.7).

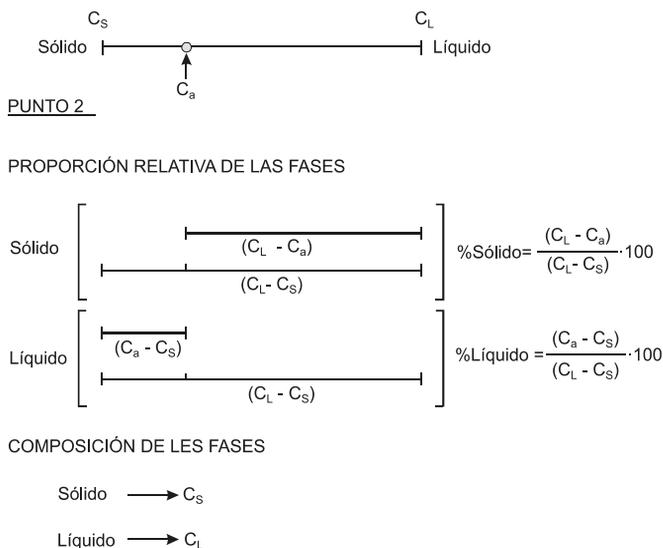


Figura 1.7. Determinación de la proporción relativa de las fases y su composición química, en una zona bifásica, mediante la “Regla de la Palanca”.

1.2.3. Fases y constituyentes estructurales

Una de las aplicaciones más interesantes en el uso de diagramas de equilibrio como herramienta de ingeniería, es su utilidad para determinar la microestructura a temperatura de uso real, que presenta una determinada aleación, ya que las propiedades de la misma son función de dicha estructura.

En el estudio de diagramas de equilibrio, es importante distinguir entre dos conceptos de gran repercusión en el comportamiento del material: fases y microconstituyentes o constituyentes microestructurales.

Por fase se entiende aquella porción de una estructura que es químicamente y físicamente homogénea. Por el contrario, por constituyente, se entiende el elemento susceptible a la observación microscópica que posee un aspecto característico e identificable. En este contexto, la Figura 1.8 muestra la representación esquemática de la microestructura observada mediante técnicas microscópicas (óptica o electrónica) de una aleación. Se puede apreciar claramente en dichas microestructuras una formación granular.

Atendiendo a las definiciones anteriores, en la Figura 1.8 se observan dos tipos de granos: unos lisos de color blanco y otros rayados, por lo tanto, corresponden a dos microconstituyentes o constituyentes estructurales. Además, el que tiene una disposición “envolvente” se denomina “fase matriz”, en este caso el microconstituyente rayado.

Mientras que el otro constituyente se denomina “fase dispersa”, al quedar envuelto por la “fase matriz”.

Por otro lado, físicamente se distinguen dos fases: la blanca y la oscura (puesto que en el mismo constituyente rayado hay alternancia de las dos). En el ejemplo propuesto son distintas las fases (blanca y oscura) y los microconstituyentes (blanco y rayado).

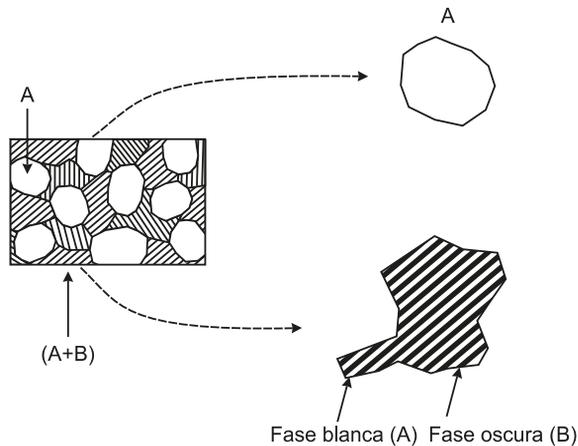


Figura 1.8. Diferencia entre fases y constituyentes microestructurales.

El diagrama de equilibrio indica exactamente las fases presentes en cada zona para una composición química y una temperatura determinada, también es importante conocer la disposición de las fases en estado sólido o microestructura. Esta microestructura va a repercutir de forma directa en las prestaciones finales del material, en tanto en cuanto, gran parte de las características mecánicas de una aleación van a venir marcadas por las propiedades de la fase matriz, independientemente de que la matriz represente poca o mucha cantidad relativa, respecto al constituyente o fase dispersa.

La formación de las fases va a depender de la naturaleza química de los componentes que forman la aleación: si presentan solubilidad en estado sólido o solubilidad parcial o insolubilidad, etc. La formación de los constituyentes microestructurales, además de estar condicionada a la naturaleza de los componentes, también está íntimamente ligada a las diferentes transformaciones que se presentan en los diagramas de fases.

En este libro de texto, se discutirán los aspectos más relevantes de las estructuras y diagramas que presentan solubilidad total en estado líquido, solubilidad total y solubilidad parcial en estado sólido e insolubilidad total en estado sólido y se estudiarán diversas transformaciones que, por su interés industrial, merece la pena conocer y analizar tales como: la transformación eutéctica, peritéctica y eutectoide, entre otras.

1.3. Diagramas de equilibrio ternarios

Los diagramas de fases o de equilibrio se pueden clasificar de muchas maneras en función del criterio empleado. Suele ser habitual clasificarlos en base a los conceptos de miscibilidad-solubilidad entre los componentes, tipo de transformaciones, número de componentes del sistema... Es bastante habitual trabajar con diagramas de equilibrio de sistemas formados por dos componentes (diagramas binarios) debido a la sencillez en su interpretación para el análisis y cálculo.

En determinadas aleaciones, debido a que industrialmente se emplean mezclas de tres componentes, se utilizan los denominados diagramas ternarios. No obstante, debido a la complejidad de su interpretación no suelen ser habituales, de hecho, para su análisis se deben realizar cortes mediante planos isotermos (Figura 1.9).

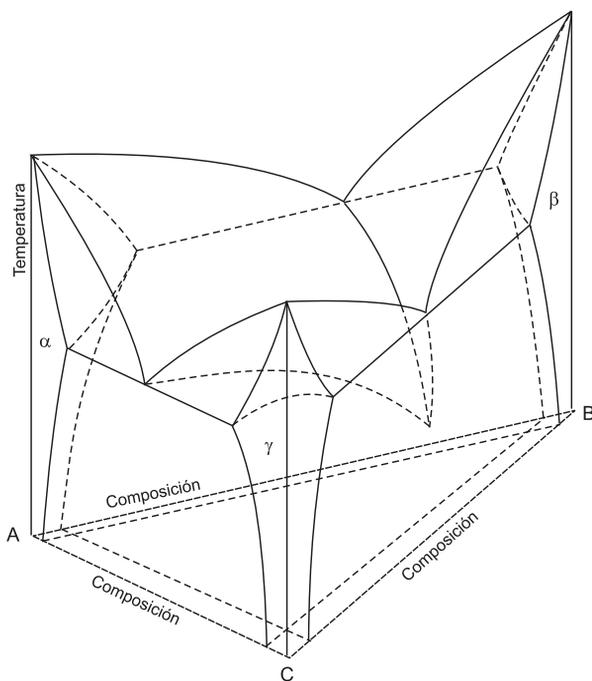


Figura 1.9. Representación tridimensional de un diagrama de equilibrio ternario de un sistema de aleaciones A-B-C.

Como puede apreciarse en la Figura 1.9, este tipo de diagramas presentan elevada complejidad en su representación tridimensional; no obstante, dicho gráfico 3-D es bastante representativo de las transformaciones que ocurren en el sistema ternario. Por el contrario, el análisis y cálculo de las fases y constituyentes estructurales es complejo en dichos diagramas, de ahí que se tenga que recurrir a diagramas 2-D donde se representa la composición (en un triángulo equilátero de los tres componentes), junto con las líneas de

corte con un plano a temperatura constante (isoterma). Este tipo de gráficos se muestra en la Figura 1.10 y representan la base para el análisis y cálculo en estos sistemas ternarios, a pesar de que, como puede apreciarse, la claridad de la información representada no es tan representativa como en el caso de los gráficos 3-D.

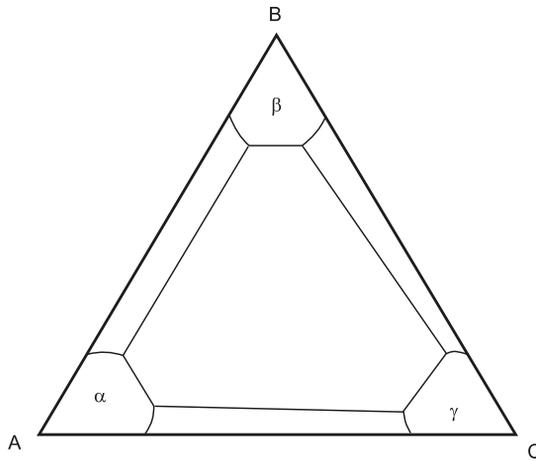


Figura 1.10. Representación 2-D (proyección de plano de corte con superficies de diagrama) de un diagrama de equilibrio ternario a una temperatura isoterma determinada.

2

Diagrama de equilibrio de aleaciones con insolubilidad total en estado sólido

Índice

2.1. Introducción	17
2.2. Diagramas de fase con insolubilidad total en estado sólido sin afinidad entre los componentes.....	17
2.3. Diagramas de equilibrio con insolubilidad total en estado sólido y formación de un compuesto intermetálico	26
2.4. Diagramas de equilibrio con insolubilidad total en estado sólido con afinidad eutéctica.....	29
2.5. Análisis del diagrama de equilibrio de un sistema de aleaciones con transformación eutéctica.....	34
2.5.1. Proceso de solidificación de una aleación con composición eutéctica.....	34
2.5.2. Proceso de solidificación de una aleación con composición hipoeutéctica	36
2.5.3. Proceso de solidificación de una aleación con composición hipereutéctica	39

**Para seguir leyendo, inicie el
proceso de compra, click aquí**