

cia distinta de la del solvente, el número de electrones de valencia por átomo, cambiará es decir, la razón electrónica cambia. Un metal de menor valencia tiende a disolver más a un metal que tiene mayor valencia y viceversa.

Para que exista solubilidad total, es decir que los dos elementos se disuelvan en todas las proporciones es necesario, que ambos metales solidifiquen en la misma red espacial.

Los factores de Hume-Rothery son una guía para analizar la solubilidad de los metales, aunque hay excepciones en estas reglas.

**Soluciones sólidas intersticiales.** Cuando los átomos de radios pequeños se intercalan en los espacios o intersticios de la estructura cristalina de los átomos solventes de radio mayor se forman las soluciones intersticiales.

Los elementos de radio atómico menor de un angstrom formará soluciones sólidas intersticiales como el hidrógeno (0.46), el oxígeno (0.60), nitrógeno (0.71) carbono (0.77) y boro (0.97). Cuando al solvente se le añade una pequeña cantidad de soluto con una diferencia de radios atómicos bastante grande, se forma una solución sólida intersticial. Generalmente son de poca importancia a excepción del carbono en el hierro.

## DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO

Durante el enfriamiento o calentamiento de un metal o de una aleación aparecen y desaparecen fases, para facilitar el estudio de éstos, se tienen los diagramas de equilibrio llamados también diagramas de fases o diagramas de constitución.

Para que quede determinado el estado de un sistema en equilibrio se deben conocer los valores de tres variables independientes. Estas variables obedecen a causas exteriores al sistema y son: temperatura, presión y composición. Si la presión es la presión atmosférica y se mantiene constante, los diagramas de equilibrio nos darán los cambios de estructuras del metal o aleación, cuando varía la temperatura y la composición. Un diagrama de equilibrio nos representa gráficamente un sistema de aleación.

Cuando la variación de la temperatura en un sistema de aleación se realiza rápidamente no se presentan las mismas fases que cuando las condiciones de enfriamiento y calentamiento no llevan a cabo lentamente. En realidad los cambios de fases se presentan a temperaturas un poco arriba o abajo de las teóricas dependiendo de la velocidad de calentamiento o enfriamiento de la aleación o del metal.

Con el propósito de comprender e interpretar los diagramas de equilibrio complejos o los sistemas de aleación de varios elementos, analizaremos los diagramas binarios, que son los más sencillos y fáciles de entender.

Los diagramas de equilibrio se grafican en sistemas cartesianos, las ordenadas, son las temperaturas que pueden estar en grados centígrados o en grados fahrenheit, y las abscisas, en porcentaje en peso de los elementos que forman el sistema de aleación. También la composición se puede representar en porcentaje en átomos, pero el diagrama sería el mismo.



Para construir un diagrama de equilibrio experimentalmente existen varios métodos, de los cuales los más comunes son:

**POR ANALISIS TERMICO.**- Este método es el más empleado. Si las temperaturas se grafican en función del tiempo, con una determinada aleación, se obtiene su curva de enfriamiento y la pendiente cambiará, cuando se presente un cambio de fase, por el calor liberado en esa transformación. Con éste método se obtiene la temperatura final e inicial de solidificación, pero no se tienen los cambios de fase en el estado sólido, ya que el calor que se desprende es muy pequeño.

**POR METALOGRAFIA.**- Por este método se calientan muestras de aleación a distintas temperaturas dejándolas el tiempo necesario a la temperatura de equilibrio y enfriándola rápidamente con el fin de que conserven la fase que tenía a la temperatura elevada, y después observarlas al microscopio.

Este método requiere de mucha experiencia, cuando se analizan metales a elevadas temperaturas ya que al observar las estructuras, no siempre las aleaciones retienen las fases que tenían antes de enfriarlas. Generalmente este método es de comprobación de los diagramas de equilibrio obtenidos.

**POR DIFRACCION DE RAYOS X.**- Por este método se miden las dimensiones de la red, y cuando aparece una nueva fase cambian las dimensiones del cristal.

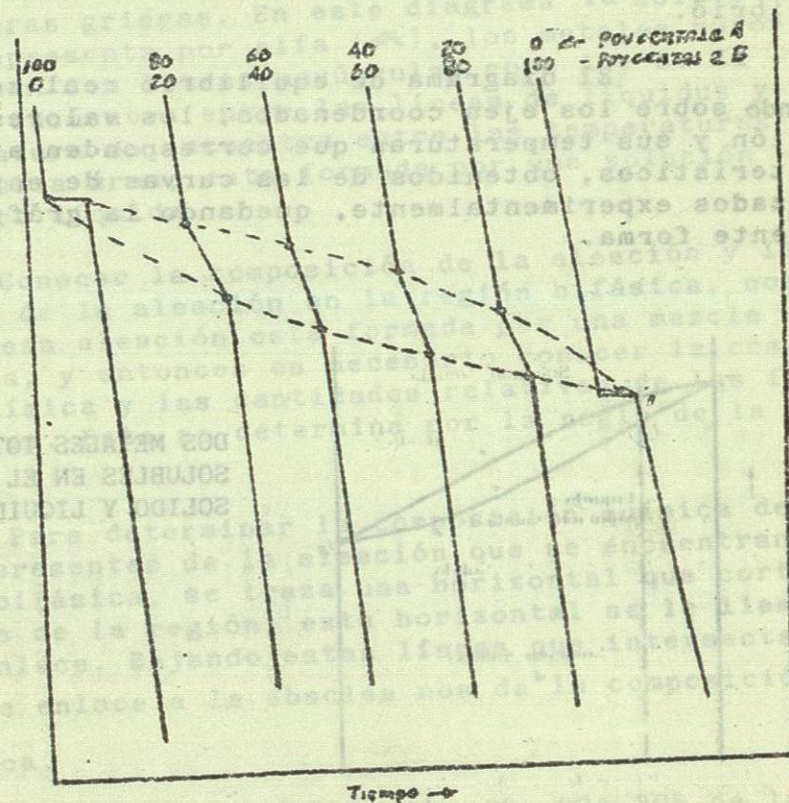
Este método permite determinar las variaciones de solubilidad en estado sólido con la temperatura, es sencillo y preciso.

#### TIPOS DE DIAGRAMAS

**1er TIPO.**- De solubilidad total en el estado sólido y en el estado líquido de dos metales.

Cuando se presenta este caso, el único tipo de fase sólida, formada será una solución sólida sustitucional, ya que ambos metales presentan el mismo sistema cristalino y la diferencia entre sus radios atómicos es menor de 8%.

Para graficarlo se toman distintas aleaciones y se trazan las curvas de enfriamiento de todo el sistema, comenzando por los metales puros, obteniendo una gráfica como la siguiente.



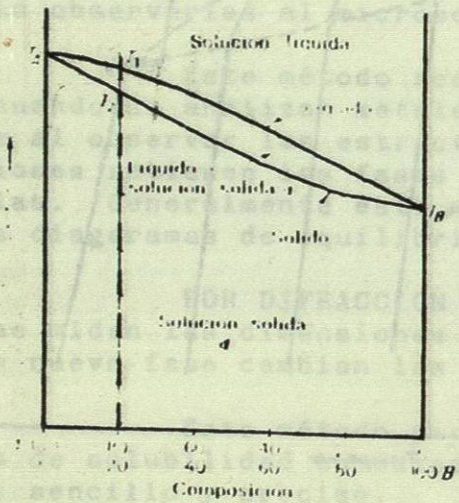
ENFRIAMIENTO DE UN SISTEMA DE ALEACION



Los metales puros presentan una gráfica, -- como se vió en el capítulo anterior, y las aleaciones intermedias entre los dos metales puros, que forman el sistema, tienen dos puntos definidos con cambio de pendiente que son donde se inicia y termina la solidificación de la aleación.

Uniendo estos puntos con el tramo horizontal de los metales puros, nos da la forma del diagrama de equilibrio.

El diagrama de equilibrio real se obtiene situando sobre los ejes coordenados, los valores de la composición y sus temperaturas que corresponden a los puntos característicos, obtenidos de las curvas de enfriamiento realizadas experimentalmente, quedando la gráfica de la siguiente forma.



DOS METALES TOTALMENTE SOLUBLES EN EL ESTADO SÓLIDO Y LÍQUIDO.

La línea que une los puntos donde se inicia la solidificación se le llama línea de liquidus y la que une los puntos donde termina la solidificación se le llama línea de solidus.

Arriba de la línea de liquidus, todas las aleaciones incluyendo los metales puros, se presentan como una región monofásica, líquida homogénea.

Abajo de la línea de solidus, todas las aleaciones incluyendo los metales puros, presentan una sola fase, sólida y homogénea.

Las soluciones sólidas y las aleaciones intermedias de los diagramas de equilibrio, se representan por letras griegas. En este diagrama la solución sólida se representa por alfa ( $\alpha$ ), los metales puros se representan con letras mayúsculas como A y B. El área que se encuentra entre las líneas de liquidus y cuya temperatura se encuentra entre las temperaturas límites de esta área, esta formada por una solución sólida y otra líquida.

Conocer la composición de la aleación y la temperatura de la aleación en la región bifásica, nos indica que esa aleación está formada por una mezcla de dos fases, y entonces es necesario conocer la composición química y las cantidades relativas de las fases presentes. Esto se determina por la regla de la palanca.

Para determinar la composición química de las fases presentes de la aleación que se encuentran en región bifásica, se traza una horizontal que corta los límites de la región, esta horizontal se le llama línea de enlace. Bajando estas líneas que intersectan la línea de enlace a la abscisa nos da la composición que se busca.

Por ejemplo. En la aleación 80A-20B de la figura a la temperatura  $T_1$ , que corresponde a la zona bifásica, al aplicar lo anterior, si se marca la línea de enlace  $m-o$ ; el punto  $m$  corta la línea de solidus, se lleva la vertical al eje de las abscisas, nos indicará la composición química de la solución sólida; 90A-10 B. Por el punto  $o$ , bajando la vertical al eje de la composición nos dará la composición química



mica de la fase líquida: 74A - 26 B.

Las cantidades relativas de las fases presentes se obtienen aplicando la regla de la palanca.

Las cantidades relativas de cada fase que se encuentran en equilibrio en la zona bifásica se obtienen trazando la línea de enlace; de la aleación que se analiza se baja la vertical a la composición, así mismo, otras verticales en los puntos m y o que cortan la región bifásica, este punto de intersección de ambas rectas divide a la línea de enlace en 2 partes, cuyas longitudes son inversamente proporcionales a las cantidades de las fases presentes. A esto se le llama regla de la palanca.

Si tomamos la aleación del punto n que tiene la composición 80A. En 100 gramos, de esta aleación, 80 deben ser de A y 20 de B. De tal manera se tiene:

Peso total de aleación = 100 gramos  
 Peso total del metal A = 80 gramos  
 Peso total del metal B = 20 gramos

Si representamos por w el peso de la fase sólida de la aleación en gramos y (100 - w) el peso de la fase líquida. La cantidad de A en solución sólida de la aleación es igual al peso de esta fase, por el porcentaje de A (90%) que contiene. El peso de A en la fase líquida es igual al peso del líquido por el porcentaje de A en el estado líquido (74%). Por lo tanto:

Peso de A en la fase sólida = 0.90 w  
 Peso de A en la fase líquida = 0.74 (100-w)

El peso total del metal A en la aleación es igual a la suma de su peso en las fases líquidas y sólidas es decir;

$$80 = 0.90 w + 0.74 (100-w)$$

Pasando los términos similares:

$$80 - 74 = (0.90 - 0.74) w$$

El peso de la fase sólida, se obtiene resolviendo para w;

$$w = \frac{80 - 74}{0.9 - 0.74} = \frac{6}{0.16} = 37.5 \text{ gramos}$$

El peso total de la aleación es de 100 gramos, el porcentaje en peso de la fase sólida es 37.5 gramos, el porcentaje correspondiente a la fase líquida será 62.5 gramos.

La forma anterior:  $80 - 74 = (0.90 - 0.74) w$

se divide cada miembro por 100 gramos, que es el peso de la aleación se obtiene:

$$0.80 - 0.74 = (0.90 - 0.74) \frac{w}{100}$$

de donde:  $\frac{w}{100} = \frac{0.80 - 0.74}{0.90 - 0.74}$

En esta expresión, el denominador es la diferencia en la composición de las fases sólida y líquida, es decir la línea mo el numerador es la diferencia entre la composición de la fase líquida y la aleación que se está analizando. La cantidad de fase sólida está dada por:

$$\alpha = \frac{N O}{M O} \times 100$$

$$\text{Líquido} = \frac{M N}{M O} \times 100$$

Resumiendo ambas condiciones, se puede decir, que a una temperatura T, la aleación 80 A - 26B, esta formada por 62.5% de líquido, cuya composición es 74A - 26B y 37.5% del total en forma de solución sólida de composición 90A - 10 B.

**SEGREGACIONES DENDRITICAS.**- Cuando la aleación se enfría lentamente, se producen todos los cambios de fase que se tienen en el diagrama, es decir, se lleva a cabo el equilibrio, pero en la práctica, es difícil conseguir que el enfriamiento cumpla con las condiciones de equilibrio. Si la difusión en estado sólido se lleva a cabo a velocidades muy pequeñas, a velocidades de enfriamiento normales los diagramas de equilibrio reales tie-



nen diferencias con los teóricos, sobre todo en las líneas de solidificación o línea de solidus. Basándose en esto, de la figura anterior la aleación 80-A-20B al terminar su solidificación, lo hace un poco abajo de la temperatura del diagrama, que debido a la rapidez de enfriamiento la solución sólida final estará formada por una estructura "segregada", con una parte central más rica en metal de elevado punto de fusión, rodeado por una capa más rica en metal de bajo punto de fusión, que es la que solidifica al final. Esto se le llama fenómeno de segregación dendrítica.

**HOMOGENIZACION.** / Las estructuras segregadas se originan debido a que la última porción de líquido que solidifica a lo largo de los contornos de grano y los espacios interdendríticos es rica en metal de bajo punto de fusión. Estos contornos pueden formar planos de posible rotura, dependiendo de las propiedades del metal que solidifica al final.

Para igualar la composición o lo que se conoce como homogenización de las segregaciones en el estado sólido se hace mediante el fenómeno de difusión. En los metales la velocidad de difusión a temperatura ambiente es mucho muy pequeña, pero si se calienta el metal a una temperatura un poco abajo de la línea de solidus, esta velocidad aumenta y la aleación se homogeniza en un tiempo corto. Este tratamiento se debe hacer con extremo cuidado, ya que si se calienta arriba de la línea de solidus, los contornos de grano se funden y se modifican la forma y las propiedades físicas de la aleación.

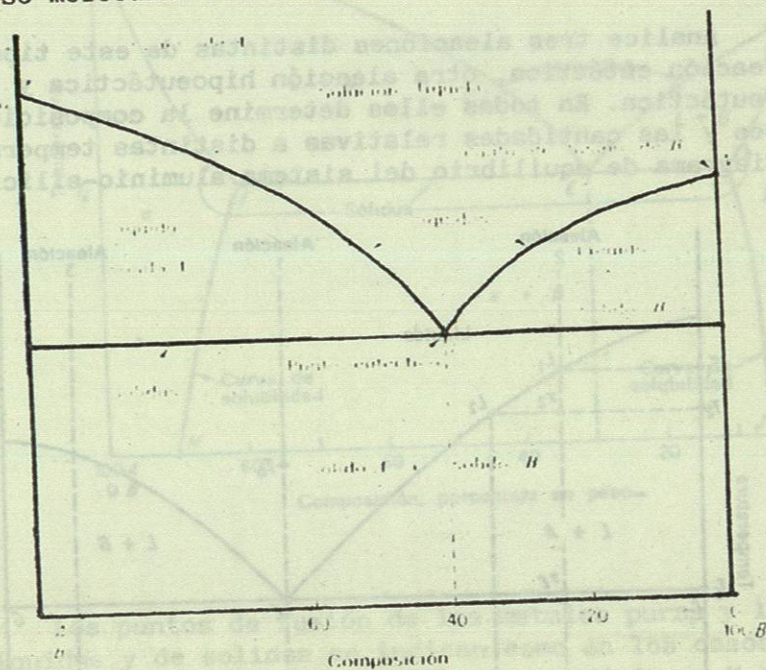
En general, los sistemas de aleación que forman una serie continua de soluciones sólidas presentan cada una un máximo valor para la resistencia y la dureza, y la ductilidad y conductividad eléctrica presentan un mínimo.

**VARIACIONES DEL TIPO I.** - Dentro de este tipo, todas las aleaciones se funden entre los puntos de fusión de A y B. En algunos sistemas se da el caso de que la línea de liquidus y la de solidus presentan un máximo o un mínimo.

Estas aleaciones se conocen como aleaciones de fusión congruente. La aleación marcada con una x se le conoce también como pseudoeutéctica. De las aleaciones que en el diagrama presentan un mínimo se encuentran los sistemas Cr - Au y Ni - Pd. El otro caso no es común y no se conoce ningún sistema bivalente de esta forma.

**TIPO II.** - Dos metales totalmente solubles en el estado líquido e insolubles en el estado sólido.

No existen ningún par de metales que sean totalmente insolubles uno en otro. En algunos casos la solubilidad es muy limitada y en la práctica se considera insoluble. La ley de Raoult indica que si a una sustancia pura se le añade otra, soluble en ella en estado líquido e insoluble en el estado sólido su punto de solidificación disminuye en una cantidad proporcional al peso molecular del soluto.



En la figura, el punto E que es la intersección de la línea de liquidus con la de solidus, es un punto mínimo, llamado punto eutéctico, la temperatura que corresponde a este punto se le llama temperatura de solidificación del eutéctico y la composición de la aleación, que corresponde a ese punto, es la composición eutéctica. La línea de solidus es una línea constante que une los puntos de fusión de ambos metales puros.

Al señalar en los diagramas de equilibrio las distintas zonas conviene empezar por regiones monofásicas, con lo que