

**CIENCIA DE LOS MATERIALES
MT – 1113**

**TEMA 3
DIAGRAMAS DE FASE**

**Prof. Yliana Barón
ylianabaron@usb.ve**

**Departamento de Ciencia de los Materiales
MEM 2do piso**

INTRODUCCIÓN

Los diagramas de fase nos brindan información fundamental sobre la estructura de equilibrio de los materiales metálicos, cerámicos o aleaciones, mediante diagramas que muestran la dependencia de la composición con la temperatura.

La estructura real de los materiales puede que no sea la de equilibrio, pero predecir la estructura de equilibrio es el primer paso para inferir la estructura de no-equilibrio del material.

Composición + procesamiento → microestructura + propiedades

INTRODUCCIÓN

✓ En las sustancias puras las fases pueden ser sólido, líquido o gaseoso; donde cada **fase** es una región del material que tiene una estructura atómica homogénea. En las mezclas, puede haber más de una fase, si las fases no son completamente solubles.

✓ El procesamiento de las aleaciones metálicas (que son mezclas de elementos) permite la formación de estructuras en las cuales los componentes pueden estar distribuidos de distintas maneras:

1. En el estado líquido (a altas temperaturas), todos los elementos o componentes están disueltos formando una sola fase
2. En el estado sólido, (como en las aleaciones binarias, donde hay mezcla de dos componentes), los componentes de la aleación pueden formar:
 - a) Una sola solución sólida (una fase)
 - b) Dos soluciones sólidas aisladas (dos fases)
 - c) Un compuesto químico (primera fase) y una solución sólida (segunda fase)

INTRODUCCIÓN

- ✓ Las **aleaciones** metálicas son una mezcla de un metal con otro metal, o de un metal con un no-metal. Las cerámicas también pueden estar formadas por mezclas formando aleaciones cerámicas. Por ejemplo: latón (Cu-Zn), acero (Fe-C), espinela cerámica (MgO-Al₂O₃)
- ✓ Los **componentes** son los elementos químicos de los que están formados las aleaciones. Pueden ser nombrados como A, B o C, o ser elementos químicos (Cu, Zn, C). Por ejemplo, en el latón, los componentes principales son Cu y Zn.
- ✓ Una **aleación binaria** está formada por dos componentes. Una aleación ternaria por tres fases, una cuaternaria por cuatro, etc.

INTRODUCCIÓN

Las aleaciones son definidas en base a su composición o la concentración de sus componentes en %peso o %atómico

DEF. The *weight %* of component A:

$$W_A = \frac{\text{weight of component A}}{\sum \text{weights of all components}} \times 100$$

The *atom (or mol) %* of component A:

$$X_A = \frac{\text{number of atoms (or mols) of component A}}{\sum \text{number of atoms (or mols) of all components}} \times 100$$

Por lo general, la composición del componente A se escribe como C_A , especificando si se trata de %peso o %atómico

- (Weight in grams) / (atomic or molecular wt. in grams/mol) = number of mols.
- (Number of mols) × (atomic or molecular wt. in grams/mol) = weight in grams (g).

INTRODUCCIÓN

La constitución de una aleación debe ser descrita en función de:

1. Las fases presentes
2. El porcentaje en peso de cada fase
3. La composición de cada fase

Cada estado posible (solución líquida, solución sólida, mezcla de fases, etc) tiene asociada una energía libre de Gibbs, y aquel estado con la menor energía será el estado de equilibrio. Entonces la constitución de equilibrio es el estado con la menor energía de Gibbs (G) para una composición-temperatura-presión dada.

$$G = U + pV - TS = H - TS$$

La presión ejerce poca influencia debido a que se trata de estados sólidos o líquidos

Composición – Temperatura \Rightarrow Diagramas de fase

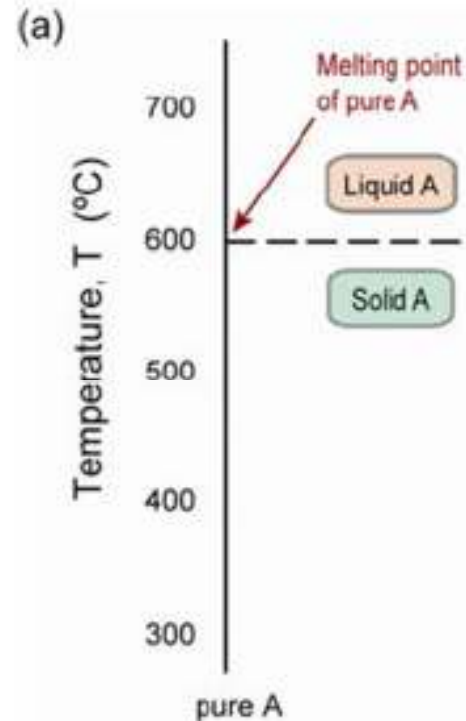
INTRODUCCIÓN

Un diagrama de fases o diagrama de equilibrio, es un diagrama de composición vs temperatura en el que se muestran los constituyentes de equilibrio

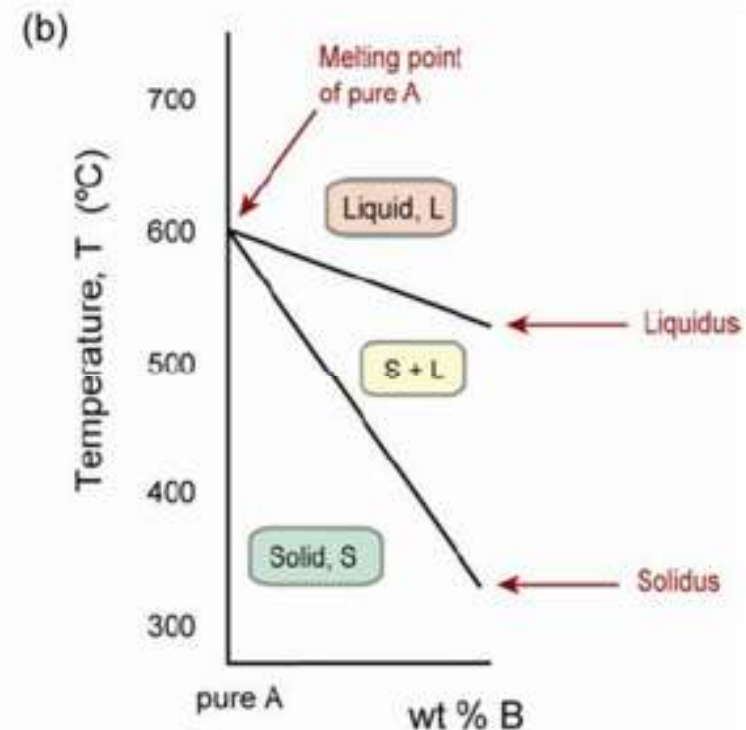
Un diagrama de fases de una aleación compuesta por dos elementos A y B, define al sistema A-B para todas las combinaciones de T y W_B

Las aleaciones comerciales contienen alrededor de 10 elementos aleantes o mas, pero en todos los casos hay un elemento principal y al cual se le añade el resto de los elementos aleantes. El punto de partida para entender el comportamiento de estas aleaciones es considerar una aleación binaria considerando solo el elemento principal y un elemento aleante por vez.

DIAGRAMAS DE FASE SIMPLES



Considere un material puro A que es calentado desde el estado sólido. La temperatura de fusión es la única temperatura a la cual ocurre un cambio de fase



Considere una aleación binaria A-B y agregue un segundo eje (composición). En el diagrama se muestra una separación entre la línea de 100% sólido y 100% líquido, así que no hay una única temperatura de fusión

DIAGRAMA DE FASES

Diagrama Isomorfo

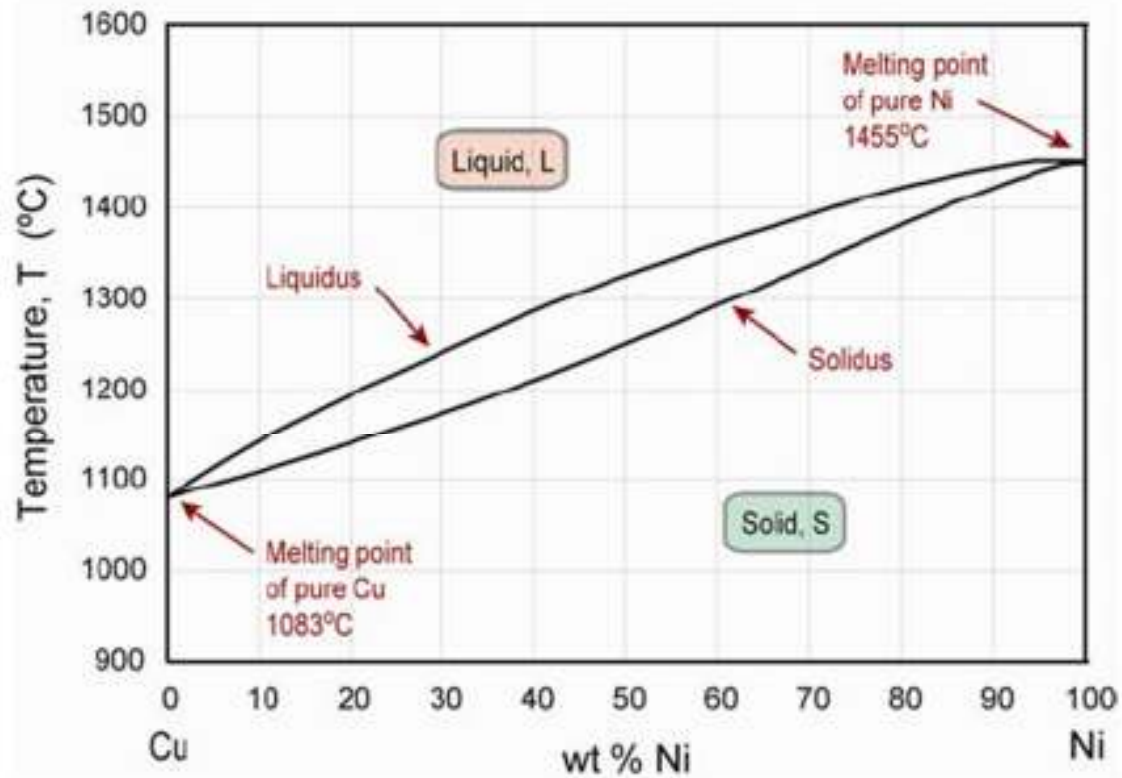


Figure 2: Isomorphous phase diagram for the Cu-Ni system

DIAGRAMA DE FASES

Curvas de enfriamiento

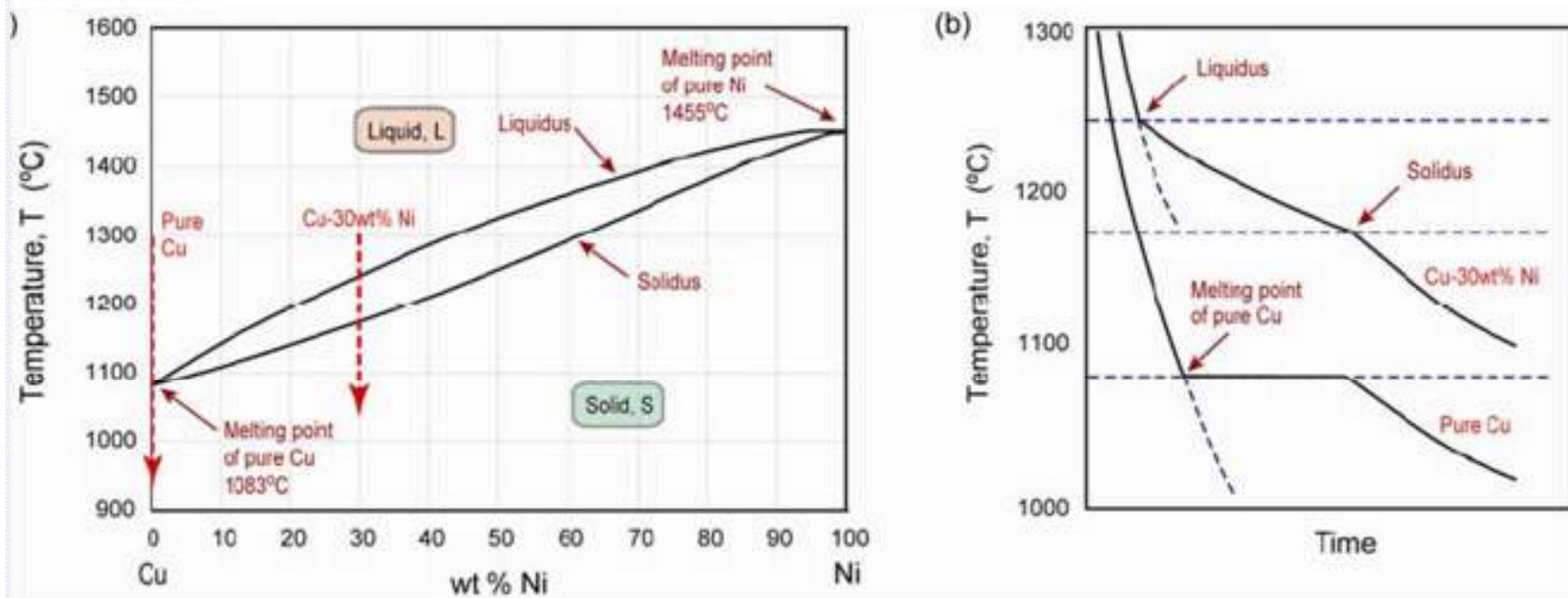


Figure 3: (a) Cu-Ni phase diagram, and (b) corresponding cooling curves, for solidifying pure Cu and a Cu-30wt% Ni alloy.

DIAGRAMA DE FASES

Límite de solubilidad

El sistema Cu-Ni forma una sola solución sólida para cualquier composición de Cu o Ni. Pero este comportamiento no es el más común. Por lo general, existe un límite en la cantidad de un elemento que puede ser disuelto en otro.

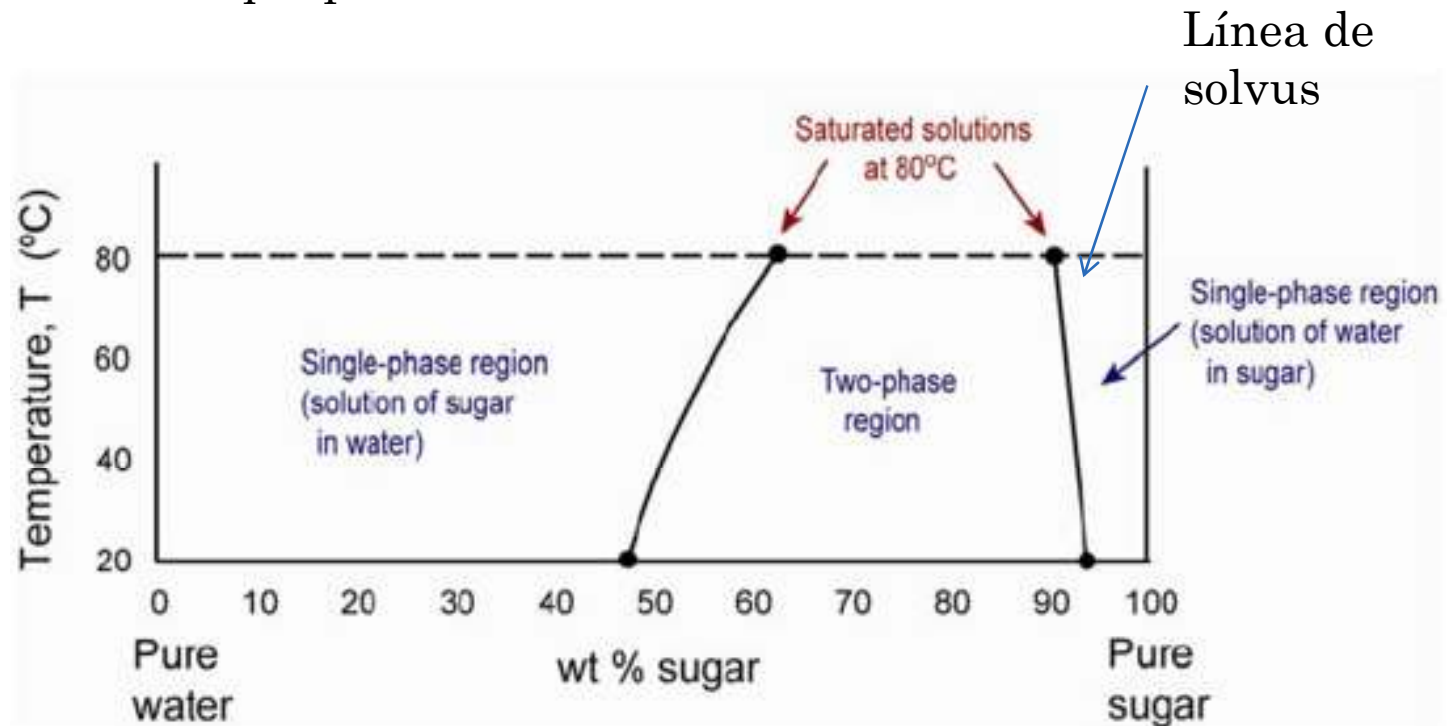


Figure 4: Schematic phase diagram for sugar and tea (water) – the saturation level of both solutions increase with temperature.

CONSTRUYENDO UN DIAGRAMA DE FASES

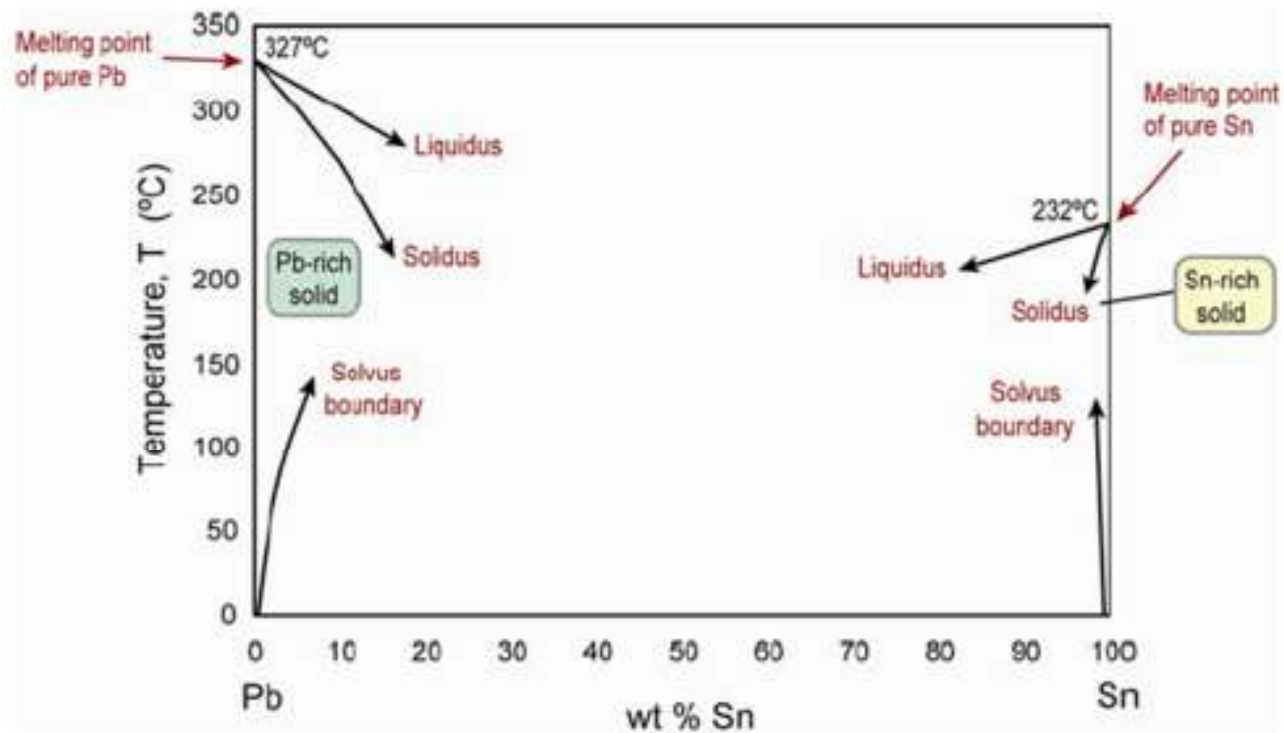


Figure 5: partial phase diagram for the Pb-Sn system, showing the limiting behaviour at high and low temperatures.

CONSTRUYENDO UN DIAGRAMA DE FASES

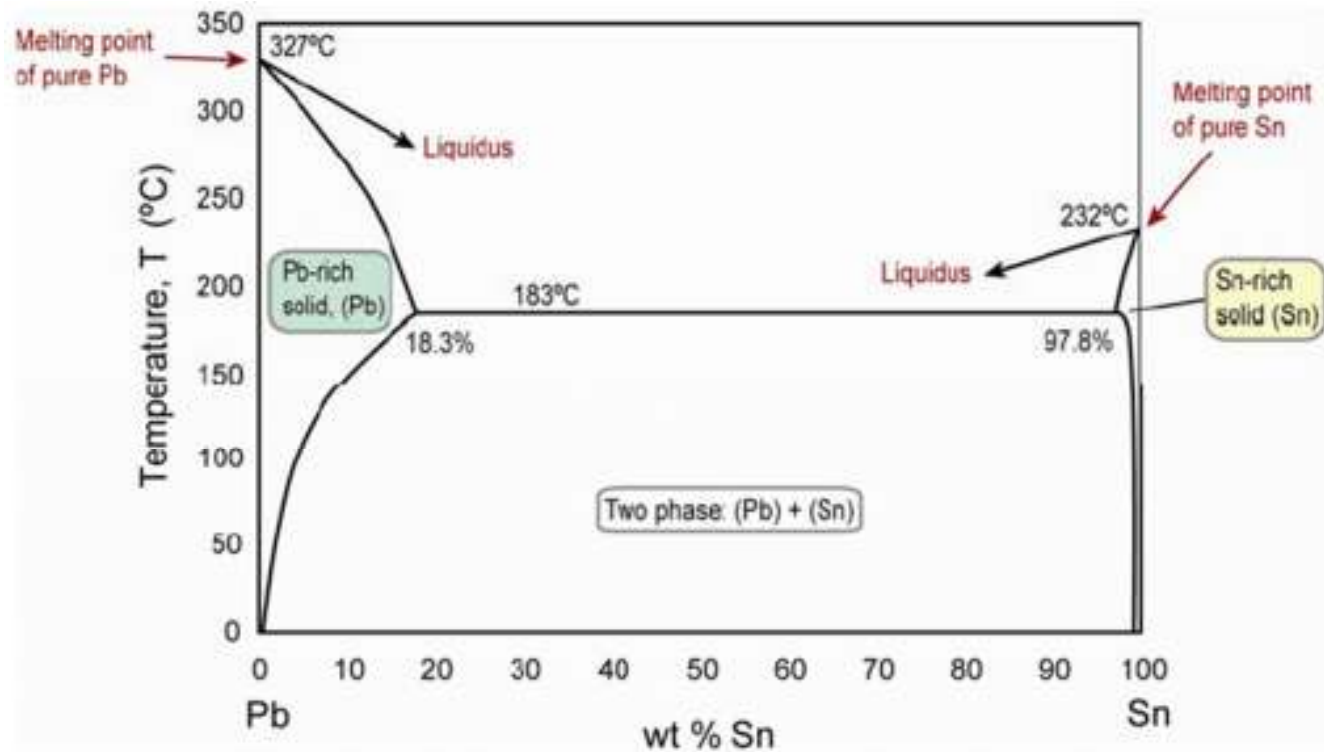


Figure 6: partial phase diagram for the Pb-Sn system, showing the completed single phase solid and two phase solid fields.

CONSTRUYENDO UN DIAGRAMA DE FASES

Finalmente, que pasa con las dos líneas de líquidus? La termodinámica dicta que estas dos líneas se encuentran con la línea horizontal en un único punto, terminando en una V. A esta temperatura y composición especial, coexisten las dos fases sólidas y el líquido. Este punto del diagrama es el **punto eutéctico**

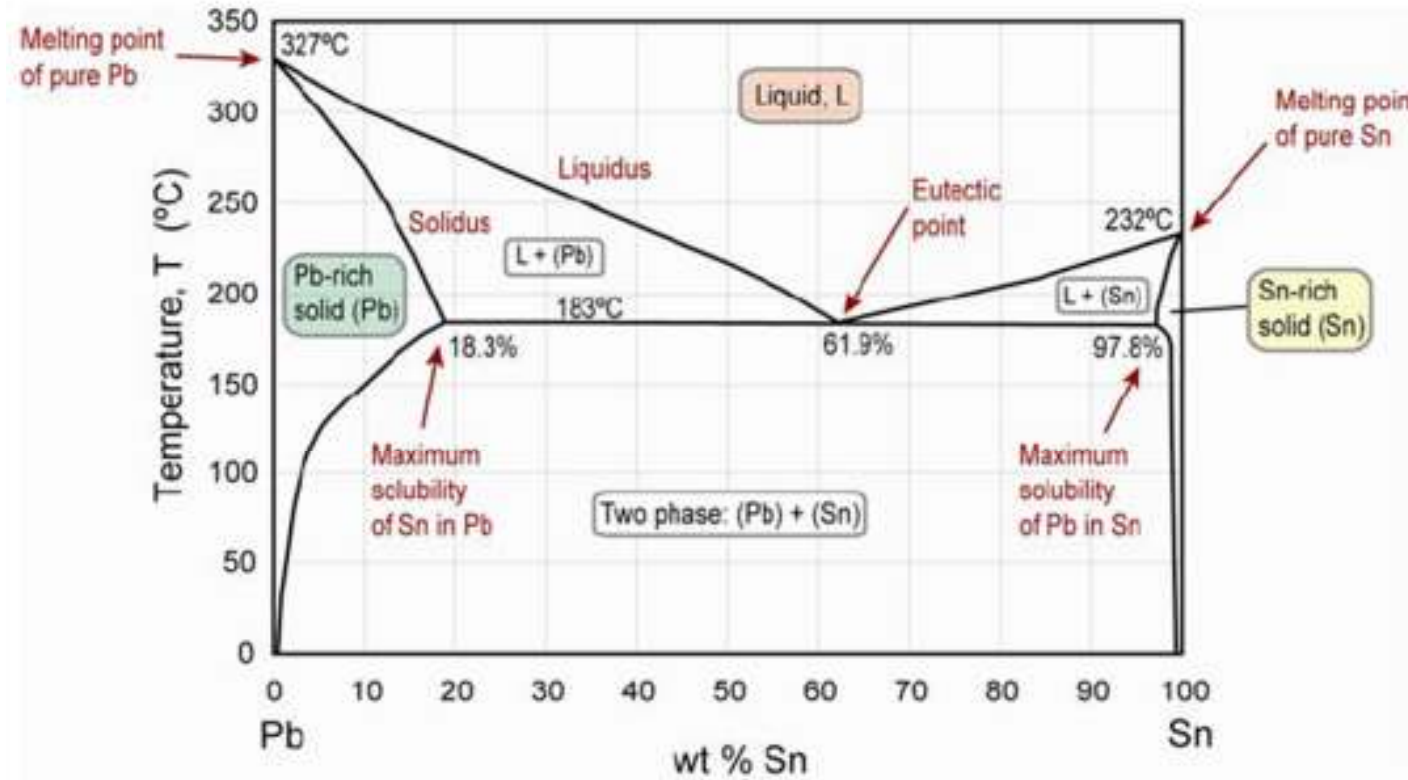
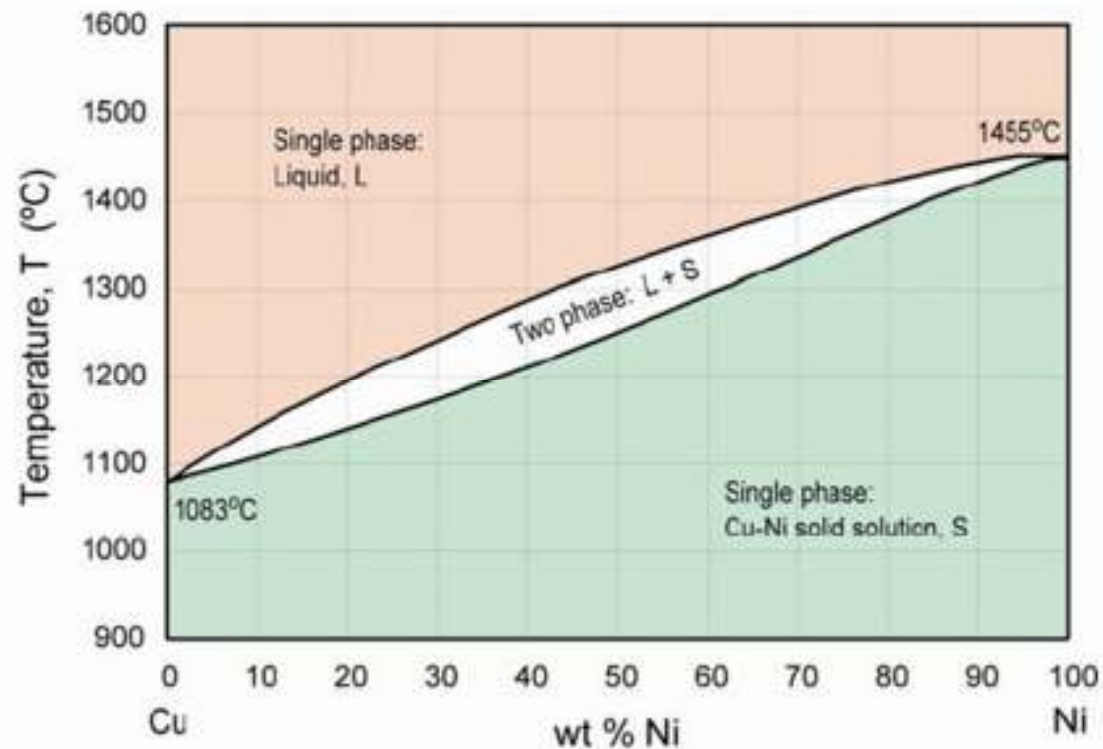


Figure 7: the completed phase diagram for the Pb-Sn system, showing the eutectic point closing the liquid field.

LEYENDO UN DIAGRAMA DE FASES

Las variables de estado (temperatura y composición) definen un punto en el diagrama de fases: **el punto de constitución**. Lo primero que debemos hacer es establecer, en cada punto de constitución, la cantidad de fases presentes: una o dos. En la figura se muestra el diagrama de fase para el Cu-Ni con la región monofásica sombreada. Las regiones monofásicas están siempre identificadas, bien sea con la notación de la figura o con letras griegas ($\alpha\beta\gamma$, etc)



LEYENDO UN DIAGRAMA DE FASES

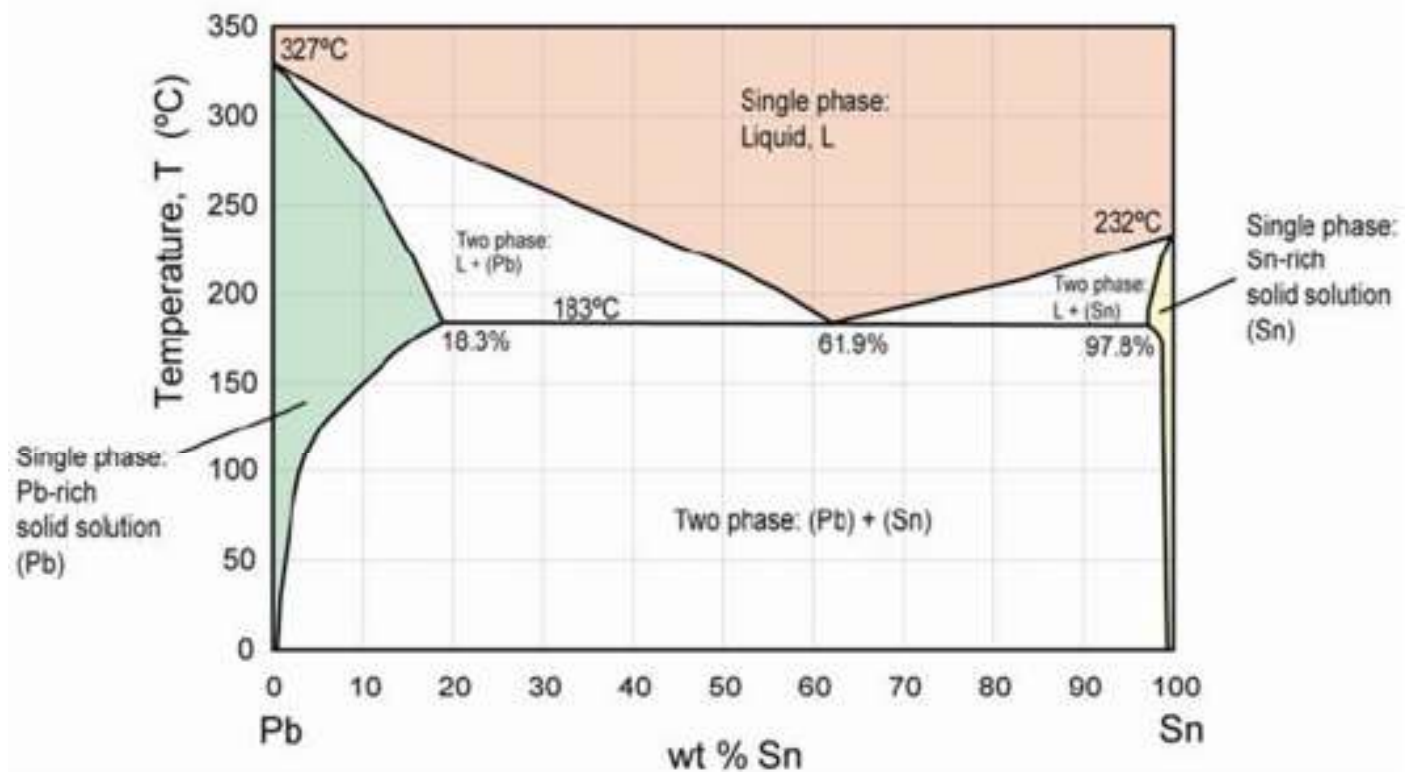
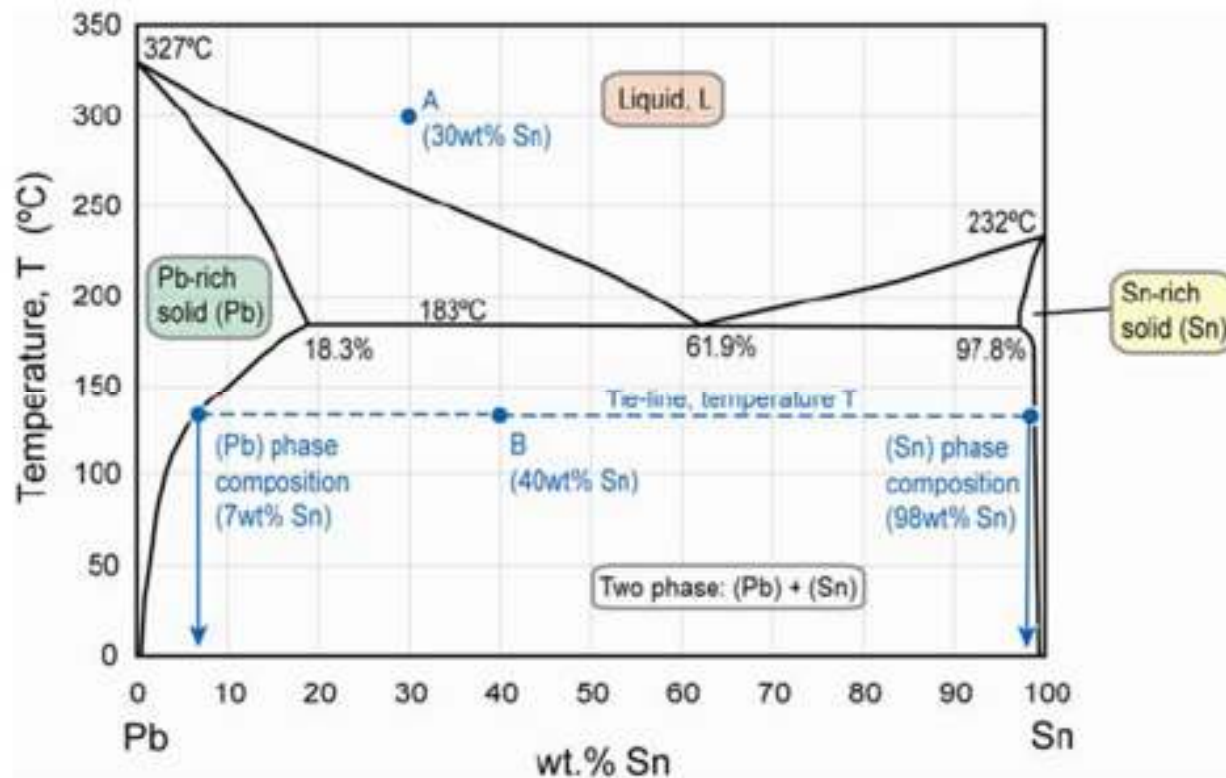


Figure 8: phase diagrams for (a) the Cu-Ni system and (b) the Pb-Sn system showing the single phase fields (shaded), separated by two-phase fields.

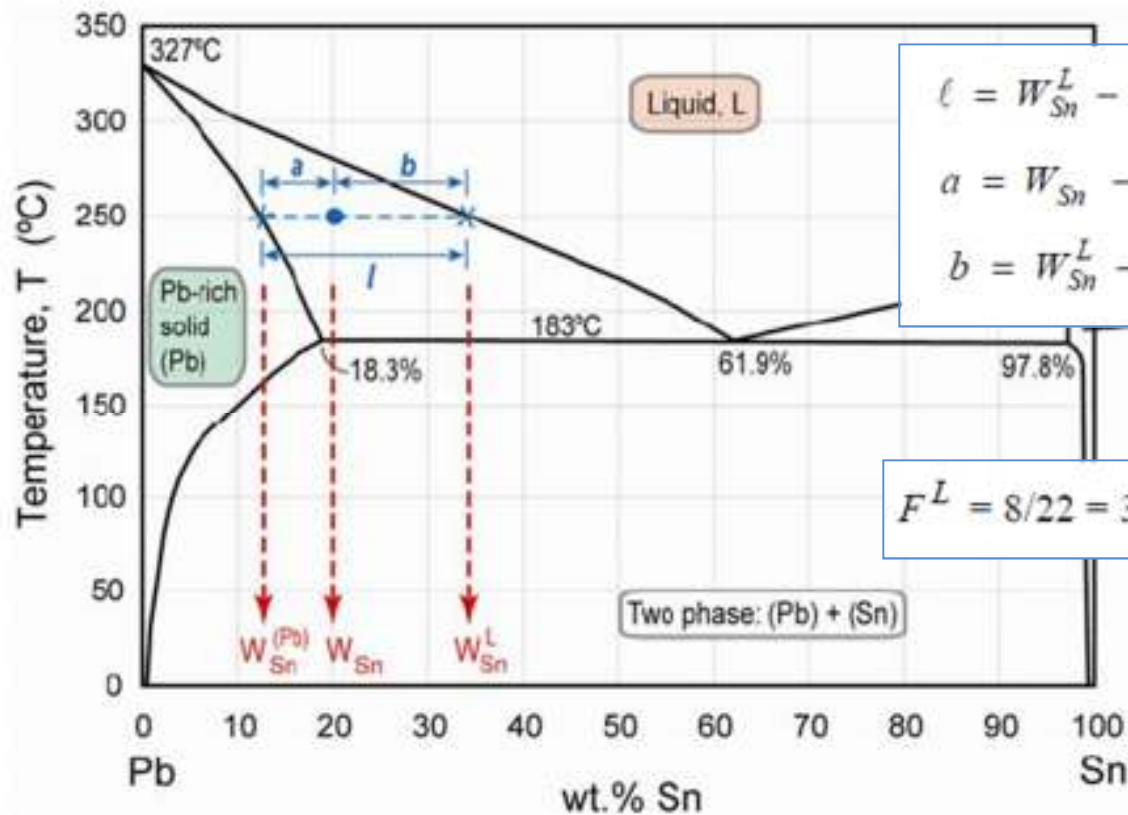
LEYENDO UN DIAGRAMA DE FASES

Considere los puntos A y B sobre el diagrama Pb-Sn. En cualquier punto del área monofásica, la composición de la fase es simplemente la composición de la aleación. El punto de constitución A (250°C y Pb-30wt%Sn) está sobre un área monofásica, en este caso, la composición de la fase es Pb-30wt%Sn. En las zonas bifásicas, las composiciones de cada fase son dadas por los valores encontrados al trazar una línea horizontal a la temperatura dada y cortar las líneas que delimitan esa zona



REGLA DE LA PALANCA

En la región bifásica a temperatura constante, la composición de las fases está fijada por los límites de saturación o los valores de la intersección entre la isoterma (horizontal) y las líneas que delimitan la región. De este modo, diferentes composiciones (a T fija) tendrán diferentes proporciones de cada fase. El porcentaje de cada fase (en peso) en una región bifásica puede ser encontrada a partir del diagrama de fase usando la **Regla de la Palanca**



$$l = W_{Sn}^L - W_{Sn}^{(Pb)} = 34 - 12 = 22 \text{ wt\% Sn}$$

$$a = W_{Sn} - W_{Sn}^{(Pb)} = 20 - 12 = 8 \text{ wt\% Sn}$$

$$b = W_{Sn}^L - W_{Sn} = 34 - 20 = 14 \text{ wt\% Sn}$$

$$F^L = 8/22 = 36\% \quad \text{and} \quad F^{(Pb)} = 14/22 = 64\%$$

$$\%L = \frac{a}{l} * 100$$

COMPUESTOS INTERMEDIOS

- ✓ Muchos sistemas muestran **fases intermedias**: compuestos formados entre dos componentes. Por ejemplo el CuAl_2 , Al_3Ni o Fe_3C . Si ambos componentes son metálicos, se le da el nombre de **compuesto intermetálico**. Estos compuestos son monofásicos, por lo que tienen un único punto de fusión (como los componentes puros).
- ✓ El porcentaje atómico de los componentes en un compuesto es llamado **la estequiometria** de dicho compuesto. Los compuestos se denotan de la forma A_xB_y , donde x y y son números enteros. El %at de un componente en un compuesto intermedio (intermetálico) puede determinado mediante la inspección del diagrama de fases correspondiente.
- ✓ En el diagrama de fases, el compuesto intermedio es representado por una línea vertical. El compuesto intermedio puede ser frontera de una zona bifásica; en este caso, uno de los componentes de la zona bifásica será el compuesto.

COMPUESTOS INTERMEDIOS

En el diagrama Ag-Sr se observan 4 compuestos intermetálicos, con alto punto de fusión debido a que son compuestos altamente estables. La composición de cada uno puede ser determinada a partir del %at.

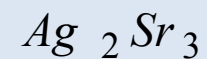
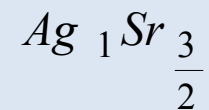
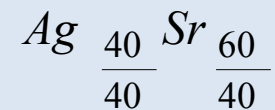
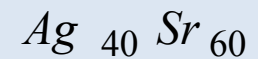
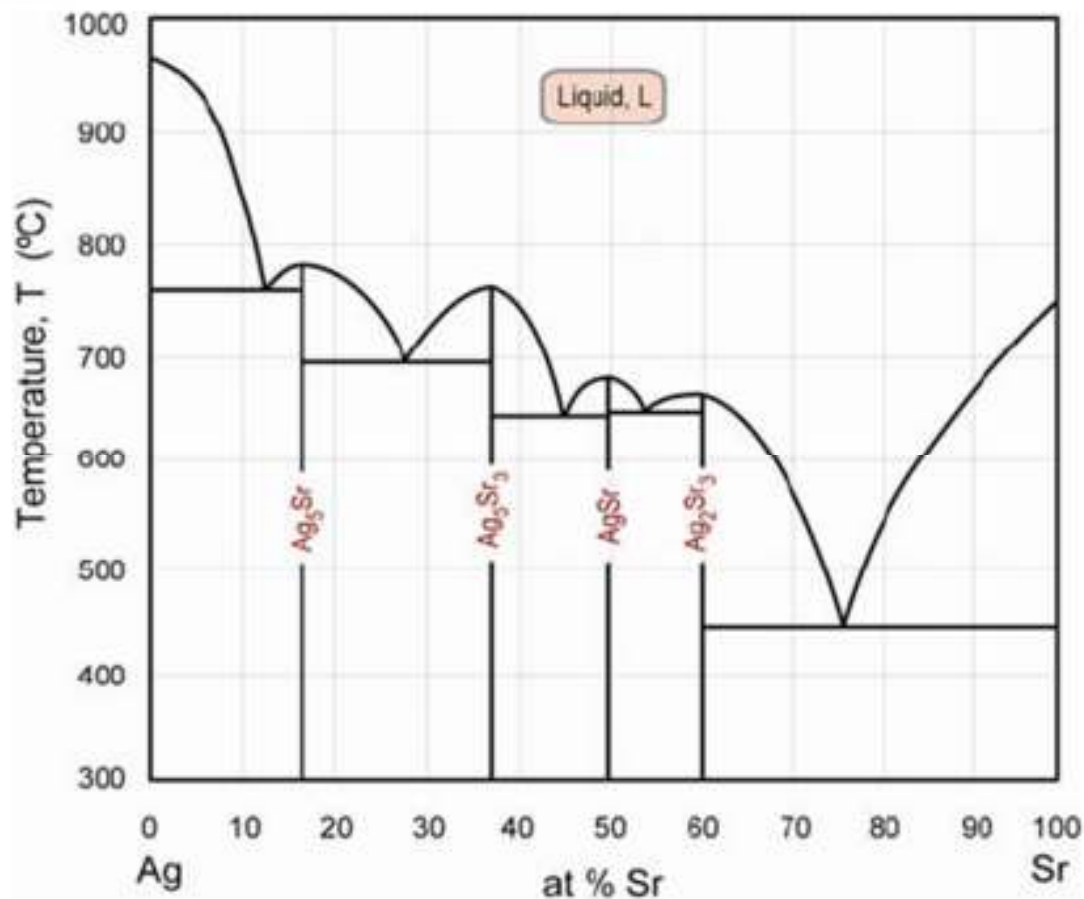


DIAGRAMA HIERRO - CARBONO

Introducción

El diagrama Fe-C es la base para el estudio de las propiedades de los aceros y las fundiciones. Para aplicaciones mecánicas y estructurales, los aceros y otras aleaciones ferrosas son las aleaciones dominantes.

- Los sistemas de los frenos de automóviles hechos de fundiciones. Los sistemas de freno utilizan la fricción generada entre los discos y las pastilla para desacelerar el automóvil, durante este proceso se genera calor. Las fundiciones son duras, tenaces y tienen alta temperatura de servicio (2-4%C)
- Acero al carbono. De amplio uso en automóviles, como material estructural y en envases o contenedores (cerveza, comida). Alta ductilidad, lo que facilita la conformación vigas, cabillas, planchas, láminas (para envases)

DIAGRAMA HIERRO - CARBONO

Cambios de fase con la temperatura

En la figura se muestran las fases que puede tener el hierro puro a diferentes temperaturas. A bajas temperaturas la fase estable es la ferrita (α -Fe), con estructura bcc. Durante el calentamiento (910°C), la ferrita puede transformarse a austenita (γ -Fe), ocurre un cambio de fase de bcc a fcc. La austenita pura es estable hasta 1391°C , donde sufre una nueva transformación a δ -Fe (bcc),

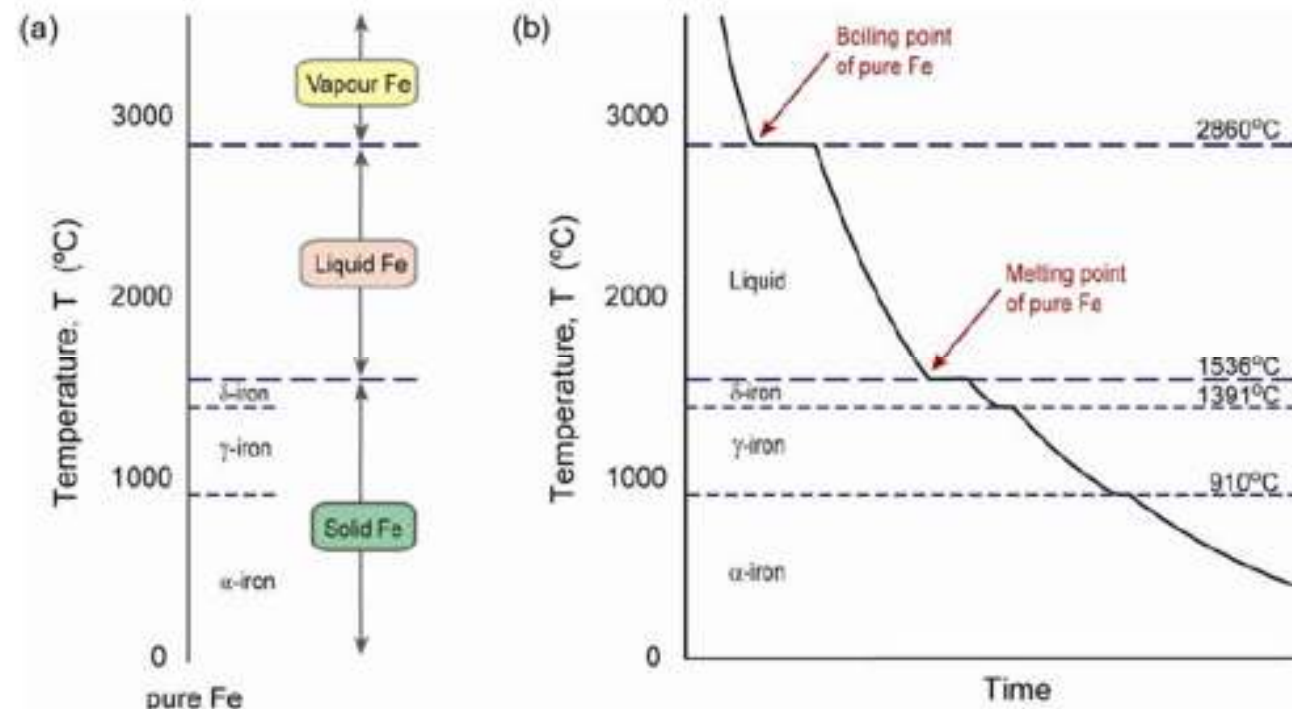
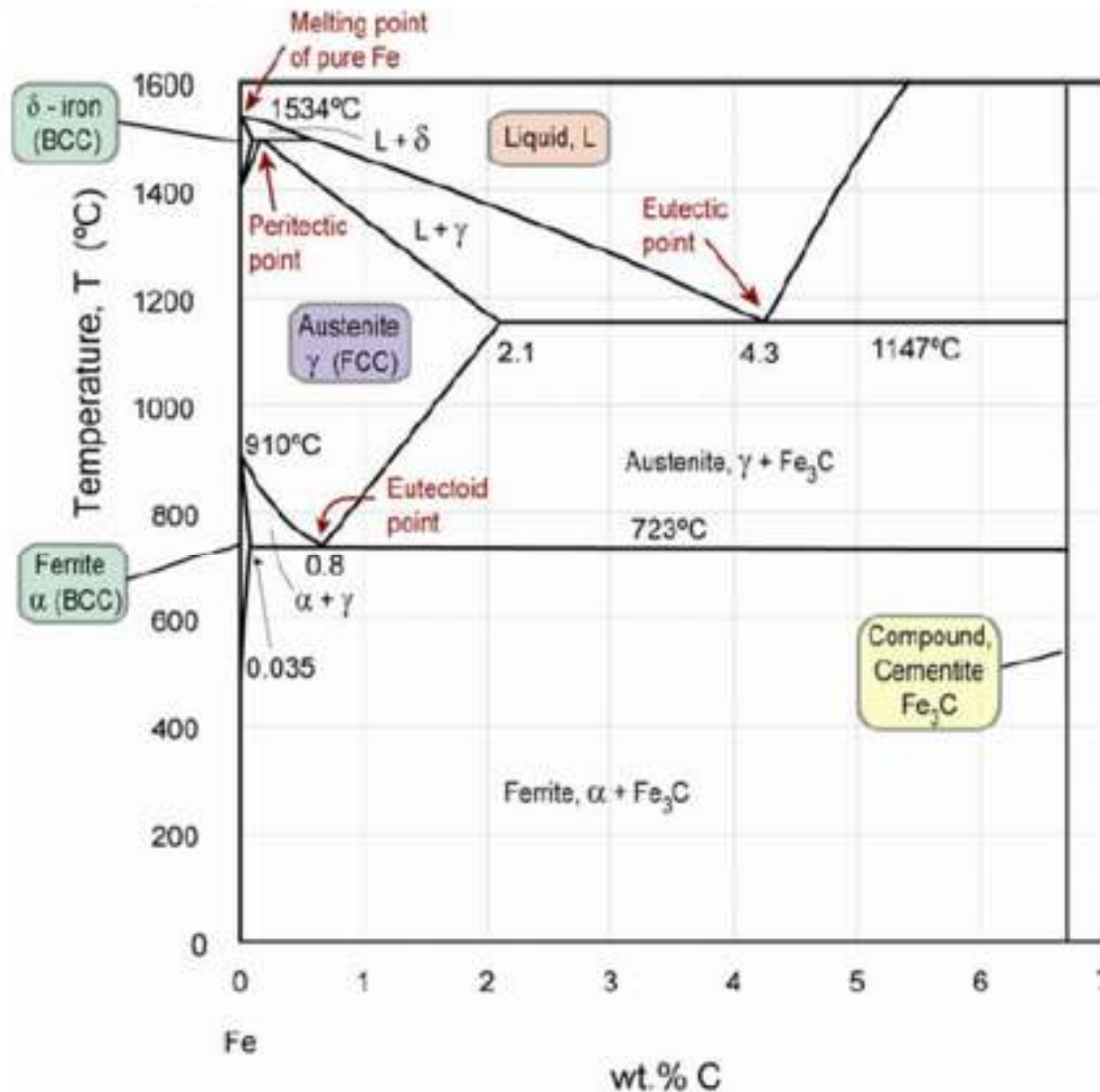


DIAGRAMA HIERRO - CARBONO

Diagrama Fe-C



- ✓ Una característica de este sistema es que el hierro y el carbono forman soluciones sólidas intersticiales.
- ✓ Los intersticios son más grades en las estructuras fcc que en las bcc, lo que conlleva a la baja solubilidad de C en α -Fe y δ -Fe.
- ✓ Noten que en este diagrama, las zonas ricas en Fe se nombran al igual que en el metal puro.
- ✓ A 6.7% C se forma el compuesto carburo de hierro o cementita (Fe_3C)

DIAGRAMA HIERRO - CARBONO

Punto eutectoide

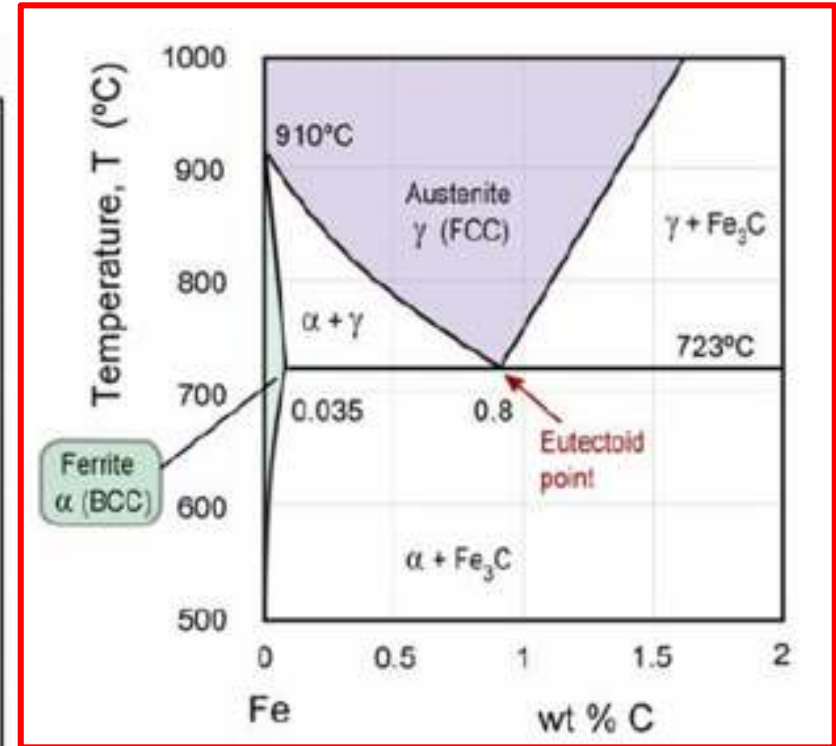
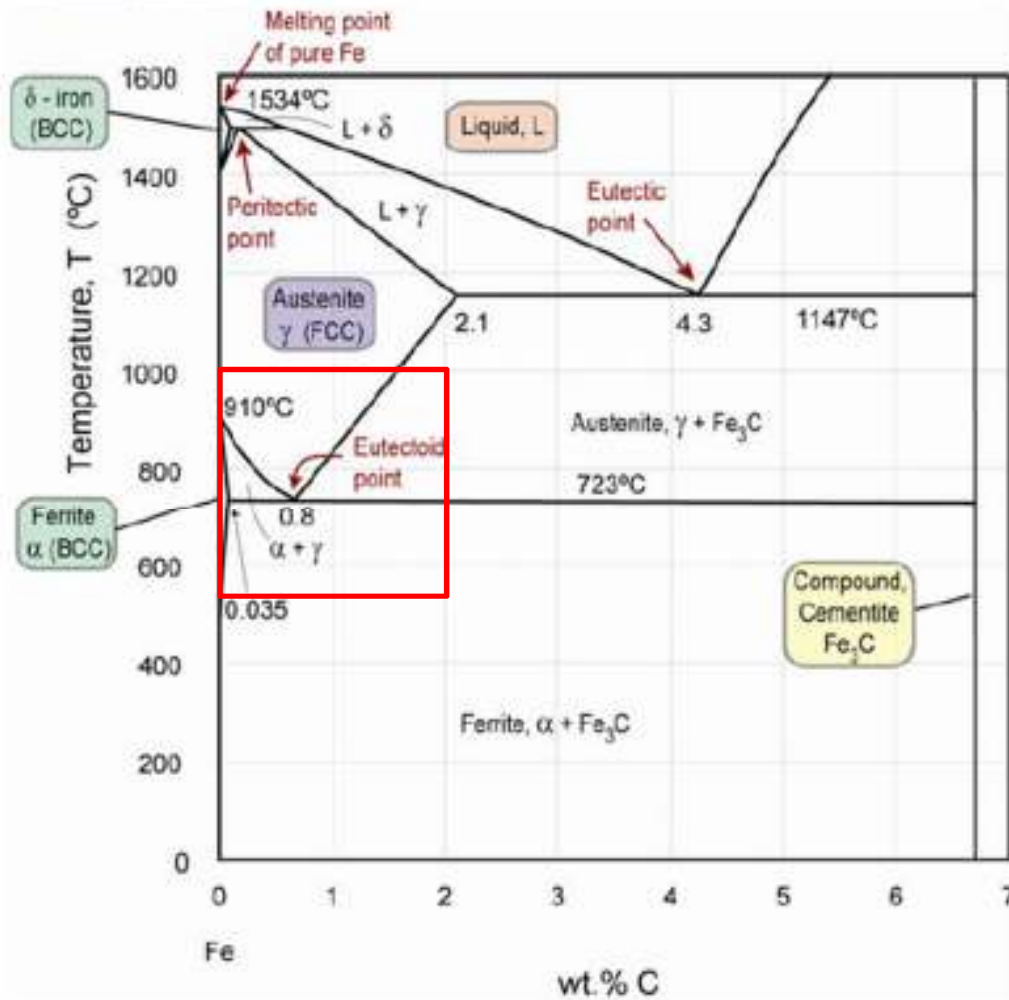


DIAGRAMA HIERRO - CARBONO

Punto eutectoide

Por debajo de la temperatura de transformación de ferrita a austenita (910°C), el diagrama se ve similar al diagrama eutéctico Pb-Sn; sin embargo, en este caso la fase que está en la parte superior del diagrama es una solución sólida (austenita) en vez de un líquido. En el punto de máxima solubilidad de la ferrita (723°C), también se observa una V que indica la mínima temperatura a la cual se puede encontrar austenita como una sola fase ($0.8\% \text{C}$). Este punto es llamado **punto eutectoide**

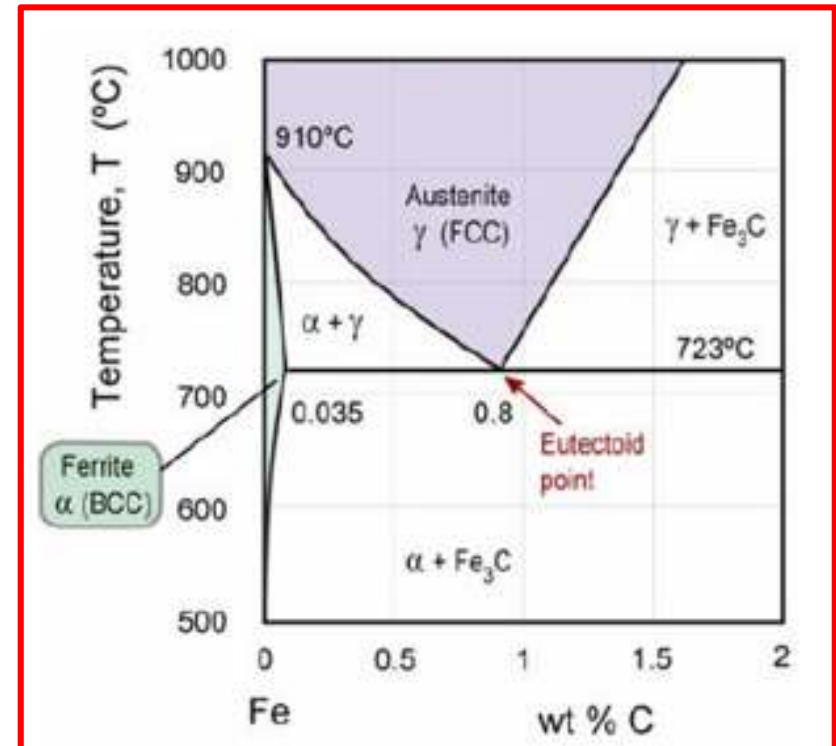
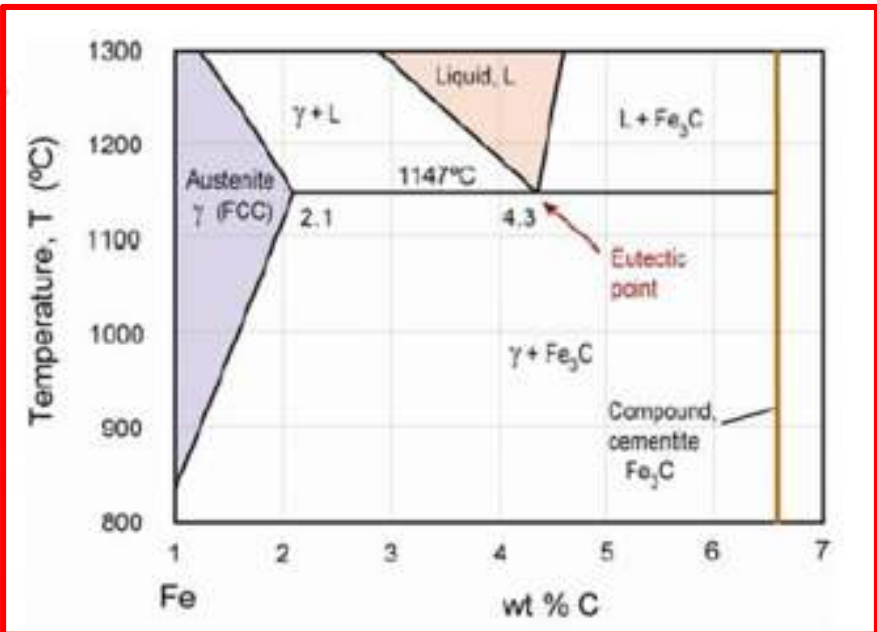
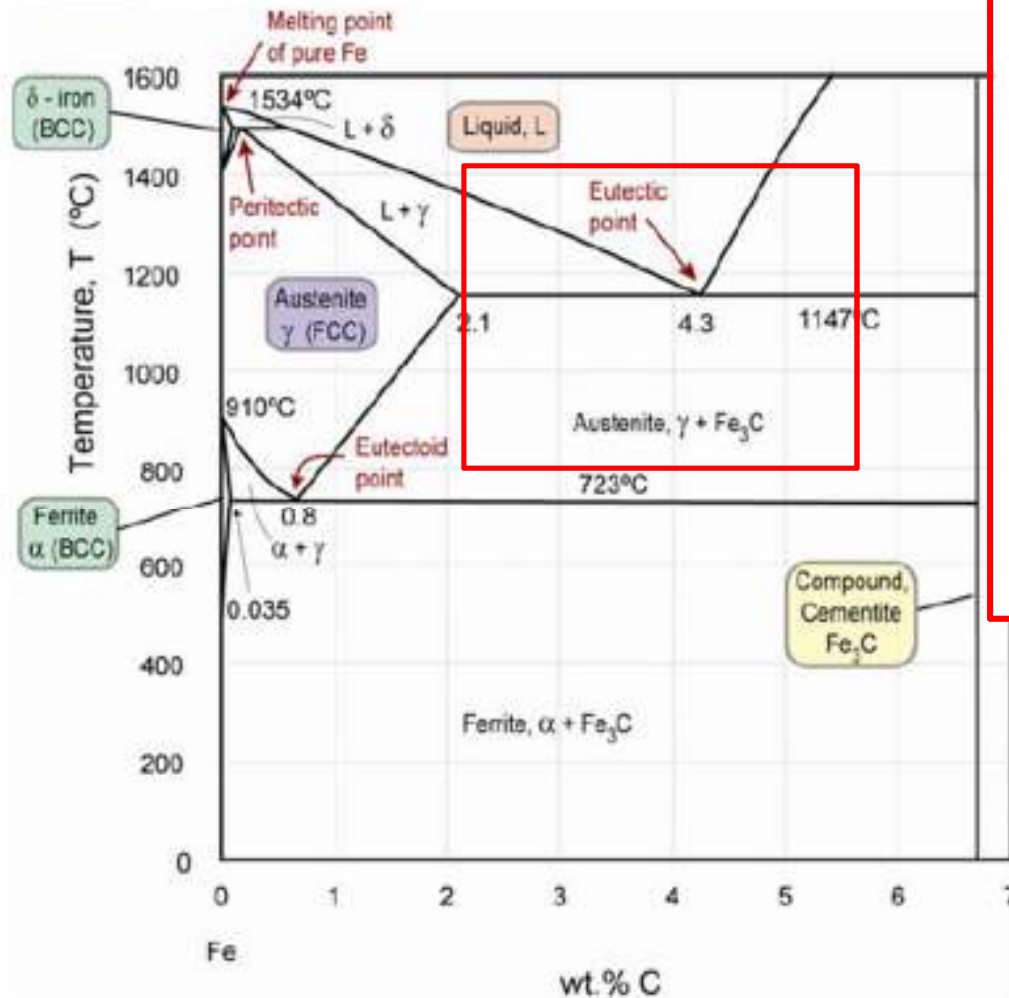


DIAGRAMA HIERRO - CARBONO

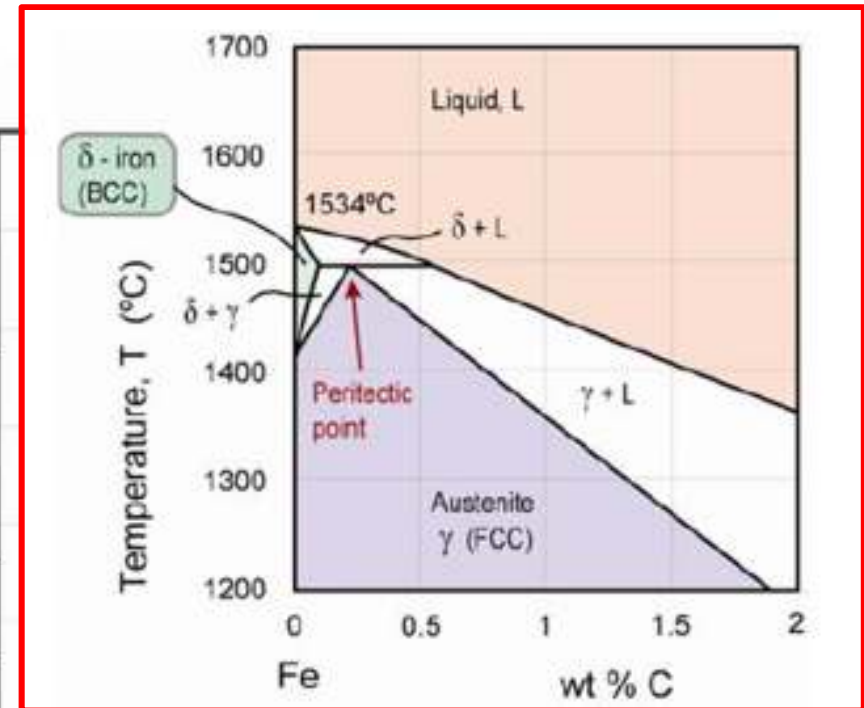
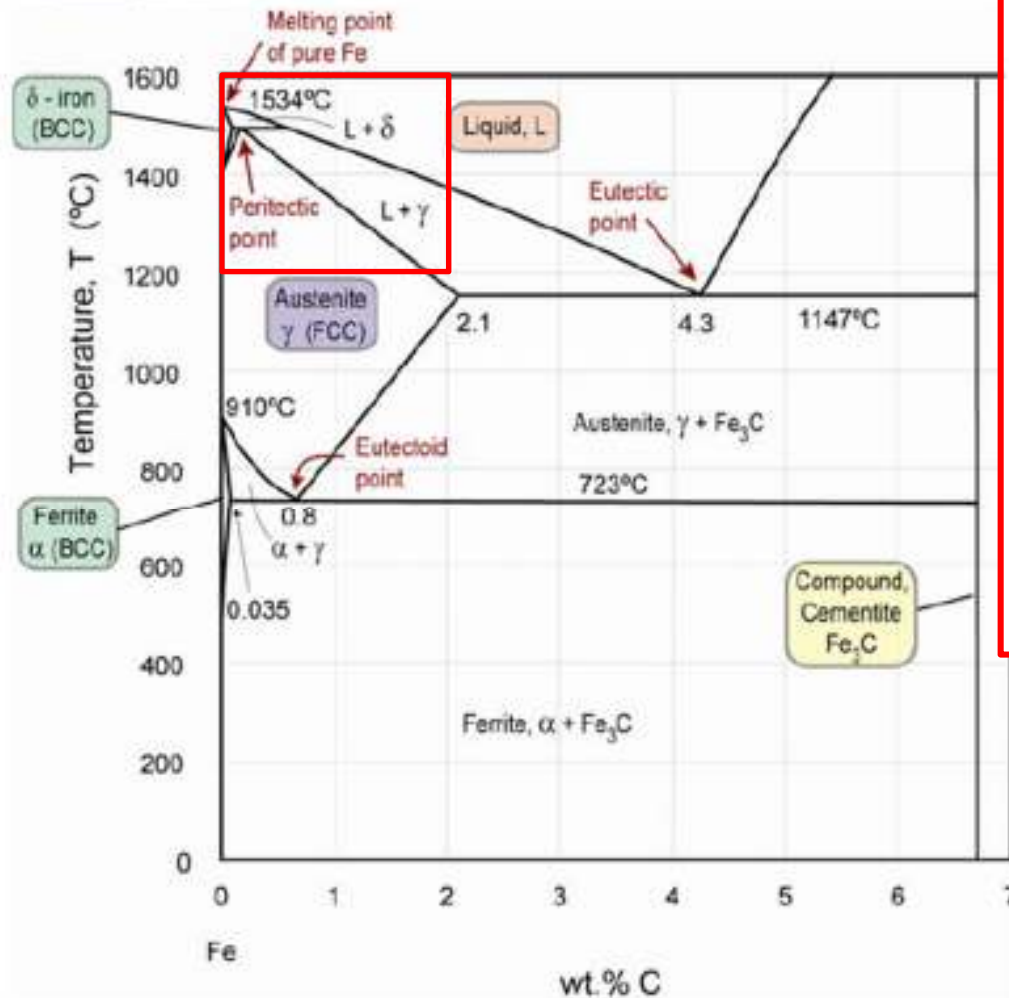
Punto eutético



Si siguiendo la línea de solvus de la austenita, llegamos a un punto de máxima solubilidad (2.1% C). Al lado vemos el punto eutético, donde el líquido se transforma a dos fases sólidas: austenita (γ) y cementita (Fe_3C)

DIAGRAMA HIERRO - CARBONO

Punto Peritético



En el punto peritético, la austenita cierra el campo monofásico en una V invertida, esta es la máxima temperatura a la que puede existir esta fase. Esta temperatura coincide con la máxima solubilidad de δ -Fe. Por encima de la línea hay 2 fases (L + δ -Fe), y por debajo solo austenita

DIAGRAMA HIERRO - CARBONO

Nomenclatura:

- Ferrita: α -Fe (bcc) solución sólida con hasta 0.035%wt C disuelto
- Austenita: γ -Fe (fcc) solución sólida con hasta 2.1%wt C disuelto
- δ -Fe: (bcc) solución sólida con hasta 0.08%wt C disuelto
- Cementita: Fe_3C , compuesto (carburo de hierro), con 6.7%wt C

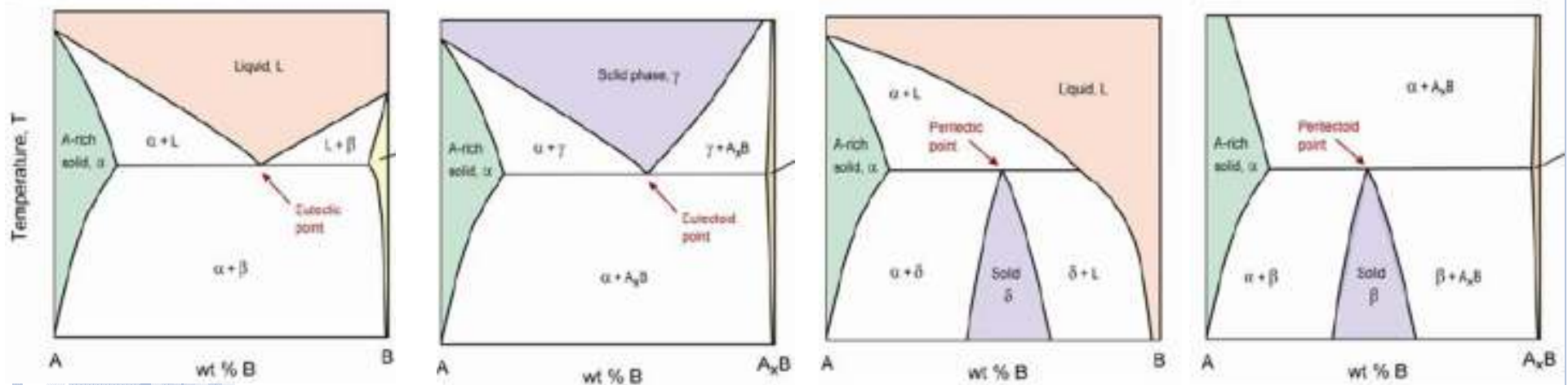
El sistema tiene un punto **eutéctico** a 4.3%wt C, un **eutectoide** a 0.8%wt C y un **peritectoide** a 0.2%wt C

DIAGRAMAS MAS COMPLEJOS

Eutéticos, Eutectoides, Peritéticos y Peritectoides

Los tres primeros puntos esta presentes en el diagrama Fe-C. El punto peritectoide está caracterizado por ser una V invertida que corresponde con el límite superior de formación de una fase simple, pero por encima de la línea isotérmica esta formada por dos fases sólidas (en vez de una fase líquida como en el peritético)

- Eutec... significa una V encontrándose con una línea horizontal
- Perit...significa una V invertida encontrando una línea horizontal
- ...tico...involucra una fase líquida
- ...toide...todas las fases son sólidas



DIAGRAMAS MAS COMPLEJOS

Diagrama de fases del Latón

- Un punto eutectoide:
 - Cu-73%wtZn y 555°C
- Cinco puntos peritéticos:
 - Cu-37%wtZn y 900°C
 - Cu-60%wt Zn y 825°C
 - Cu-73%wt Zn y 700°C
 - Cu-79%wt Zn y 600°C
 - Cu-99%wt Zn y 420°C

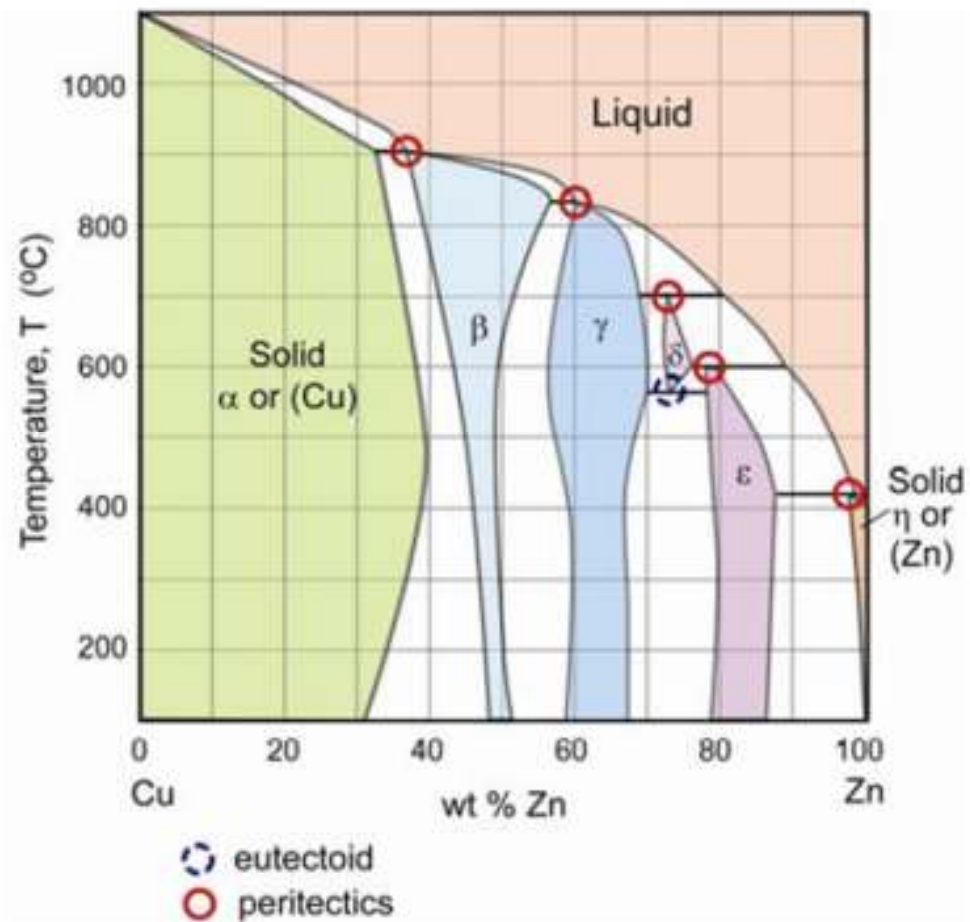
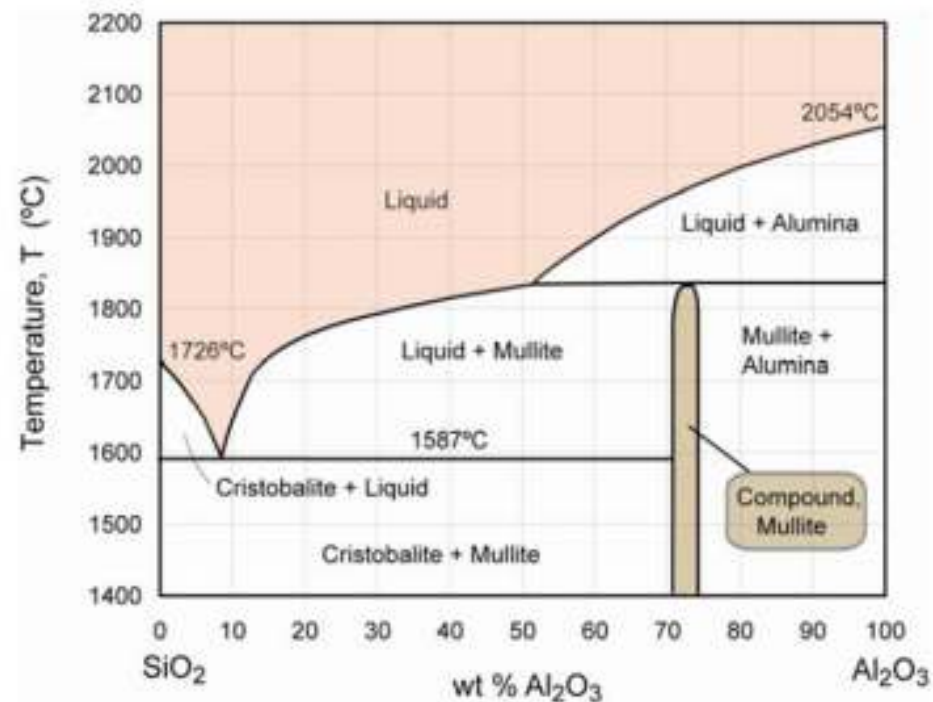


DIAGRAMA DE FASE DE LAS CERÁMICAS

Las cerámicas en su mayoría son compuestos formados entre un elemento metálico y O, C o N. Dichos compuestos se forman con estequiometrias específicas para satisfacer el balance electrónico entre los elementos. Los diagramas de fase de las cerámicas funcionan al igual que los diagramas de los sistemas metálicos, en donde los elementos son reemplazados por los compuestos cerámicos puros. Por ejemplo, en el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se forma un compuesto (mullita), hay un punto eutéctico y un peritético

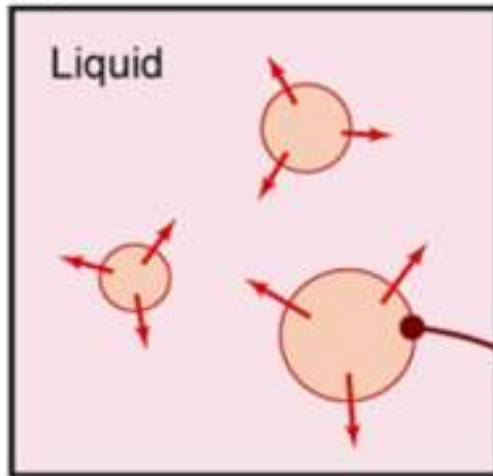


EVOLUCIÓN MICROESTRUCTURAL

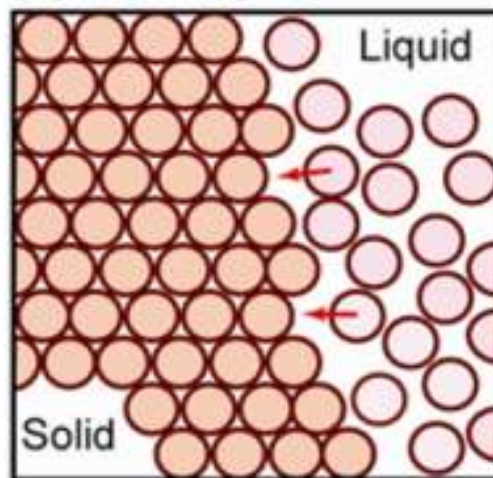
Mientras la temperatura de un sistema va variando, es posible cruzar fronteras de diferentes fases, por lo que pueden ocurrir transformaciones de fase debido a los cambios de temperatura. Estas transformaciones determinan que fases estarán presentes en el material a temperatura ambiente y como estarán distribuidas, lo que permite predecir las propiedades de los materiales.

Los diagramas de fase son diagramas de equilibrio. Aunque las fases presentes en la microestructura final no sean las de equilibrio, el análisis del diagrama de fase nos permite predecir las fases presentes mediante el análisis térmico del material.

(a) Nucleation



(b) Solid-liquid interface

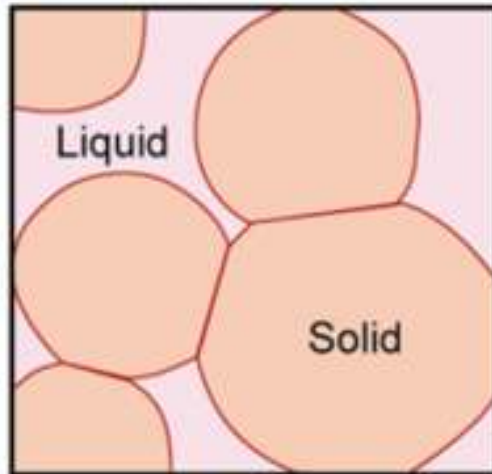


Cuando se tiene un metal en su estado fundido (a altas temperaturas) y se comienza a enfriar:

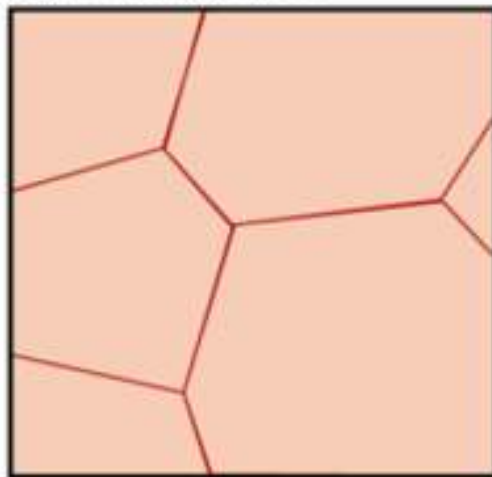
(a) **Nucleación homogénea**: se forman colonias sólidas espontáneamente dentro del metal fundido. La probabilidad de formar colonias estables (**núcleos**) aumenta rápidamente con el sobre-enfriamiento del metal por debajo de la temperatura de transformación. Si hay **nucleación heterogénea** (sobre los bordes del molde o partículas con alto punto de fusión) la formación de los núcleos estables se facilita

(a) Avance de la solidificación. Cada región de núcleos sólidos aumenta debido a la transferencia de átomos a través de la **interfase sólido-líquido**. La interfase avanza en el sentido opuesto a la dirección de transferencia de los átomos

(c) Impingement



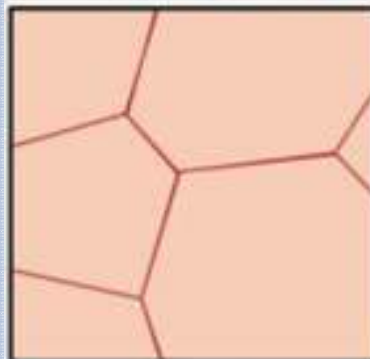
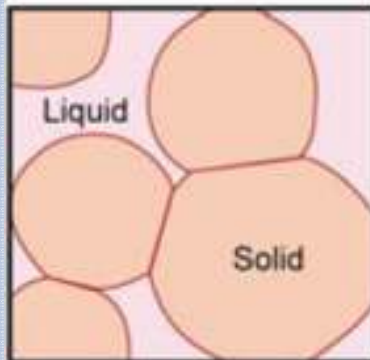
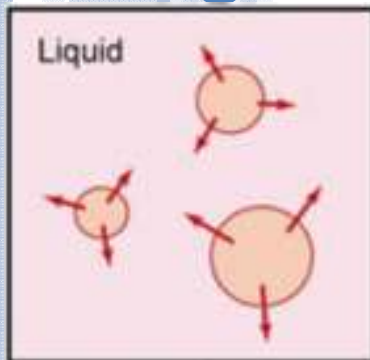
(d) Solid grains



- c) El crecimiento de cada núcleo continúa hasta que chocan entre sí. Como cada núcleo tiene su propia orientación cristalina (todos fcc o bcc, pero con diferentes orientaciones en el espacio), entonces hay una interrupción en la continuidad de la estructura cristalina en las zonas donde se encuentran dos o más núcleos (**bordes de grano**)
- c) Cada cristal individual puede ser identificado una vez que se completa la solidificación, cada una de estas regiones homogéneas son llamadas **granos**, y la superficie que los separa son los **bordes de grano**. El tamaño de un grano puede estar entre $1\mu\text{m} - 1\text{mm}$

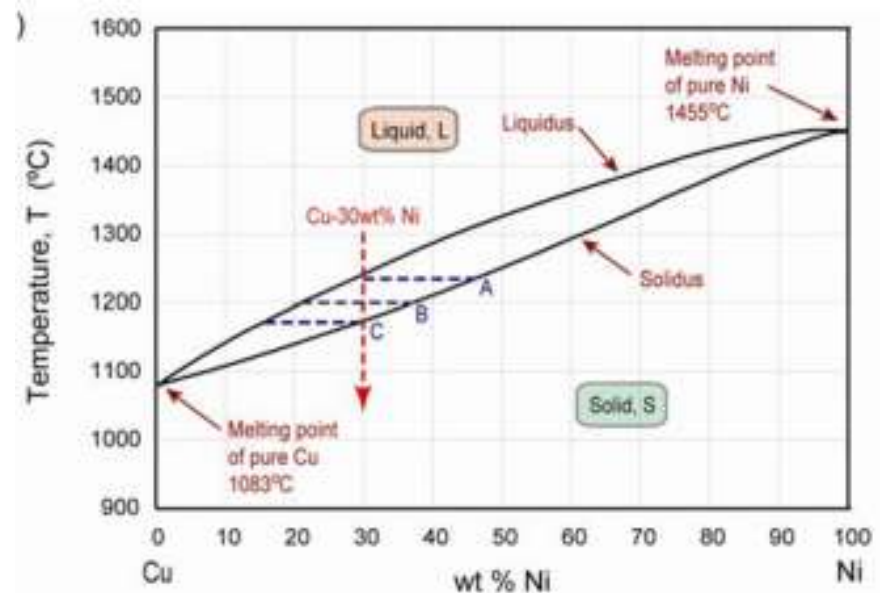
A través del diagrama de fases podemos predecir que un líquido se convertirá en una sola fase sólida, pero no da información acerca del tamaño del grano. El tamaño de grano dependerá de la densidad de núcleos formados en el líquido y de la cinética de formación de la interfase sólida.

A través de una zona bifásica



Solidificación de una aleación Cu-30wtNi

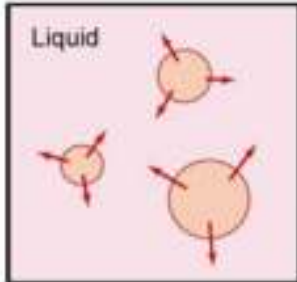
1. La solidificación comienza a 1240°C con la formación de núcleos sólidos dentro del líquido fundido.
2. A 1200°C (regla de la palanca) hay 50% de fase sólida y 50% de fase líquida.
3. Al alcanzar los 1170°C se alcanza el 100% de sólido: granos de sólido rico en Ni
4. Noten que el porcentaje de fase sólida y líquida va cambiando de acuerdo a la regla de la palanca en la zona entre 1240-1170°C, desde 0% sólido hasta 100% sólido ⇒ **cambio de fase**



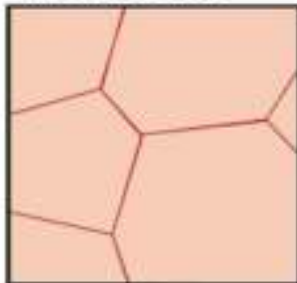
ENFRIAMIENTO DE ALEACIONES BINARIAS

Aleaciones con límite de solubilidad

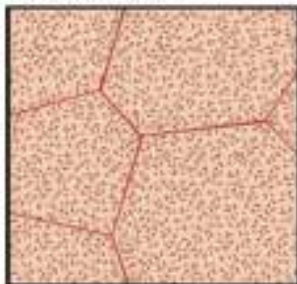
Nucleation of (Pb),
below 305°C



Grains of (Pb),
270°C to 150°C

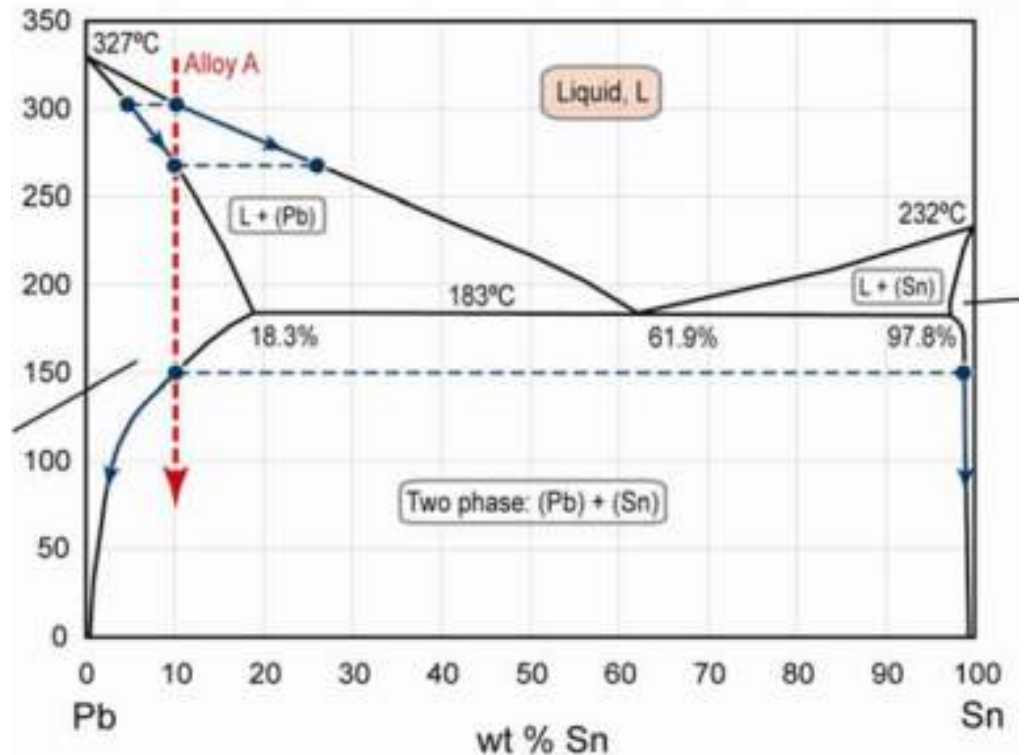


Precipitation of (Sn)
within (Pb) grains,
below 150°C



Solidificación de una
aleación Pb-10%tSn

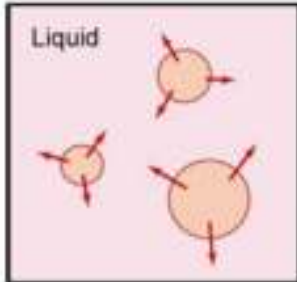
A $T > 305^\circ\text{C}$, hay una sola fase (líquido) con composición idéntica a la de la aleación (no hay cambio de fase)
Entre $305\text{-}270^\circ\text{C}$, se alcanza la línea de liquidus (305°C) y comienza la reacción $L \rightarrow S$ rico en Pb. El sólido que se comienza a formar contiene menos Sn que el líquido. A medida que se enfría, el líquido se enriquece en Sn y su composición se mueve a lo largo de la línea del liquidus



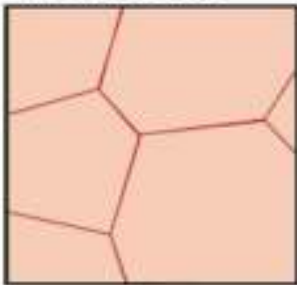
ENFRIAMIENTO DE ALEACIONES BINARIAS

Aleaciones con límite de solubilidad

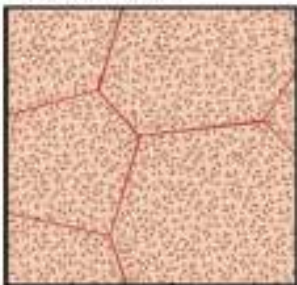
Nucleation of (Pb),
below 305°C



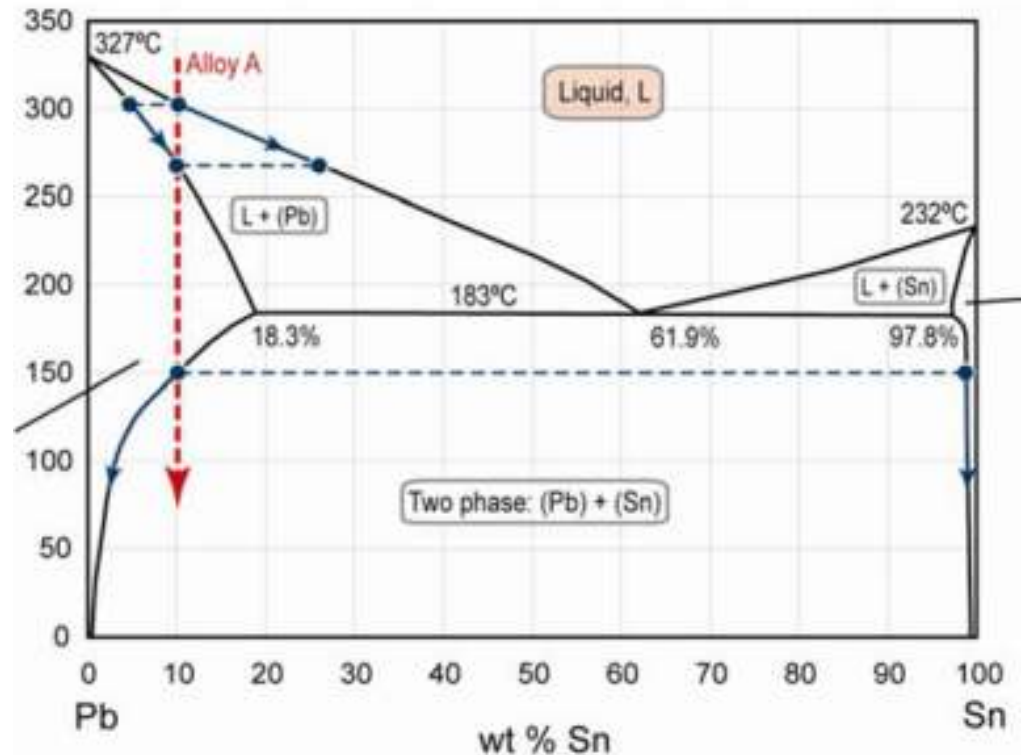
Grains of (Pb),
270°C to 150°C



Precipitation of (Sn)
within (Pb) grains,
below 150°C



Solidificación de una
aleación Pb-10%tSn

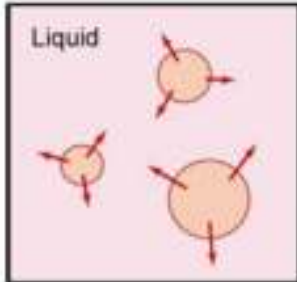


- ✓ Entre 270-150°C hay una sola fase sólida con composición idéntica a la de la aleación (no hay cambio de fase)
- ✓ Entre 150°C- T_{amb} . La fase rica en Pb se hace inestable al cruzar la línea de solvus y se separa en 2 fases, cada una con composición distinta de acuerdo a la regla de la palanca. Se forma fase rica en Sn por precipitación. Este mecanismo involucra nucleación y crecimiento: pequeños núcleos de sólido rico en Sn nuclean espontáneamente en la matriz rica en Pb

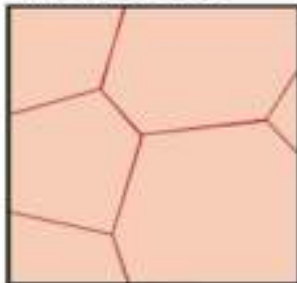
ENFRIAMIENTO DE ALEACIONES BINARIAS

Aleaciones con límite de solubilidad

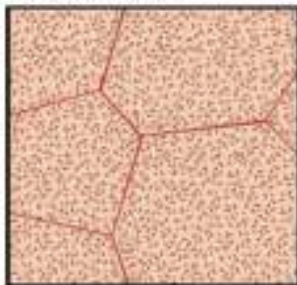
Nucleation of (Pb),
below 305°C



Grains of (Pb),
270°C to 150°C

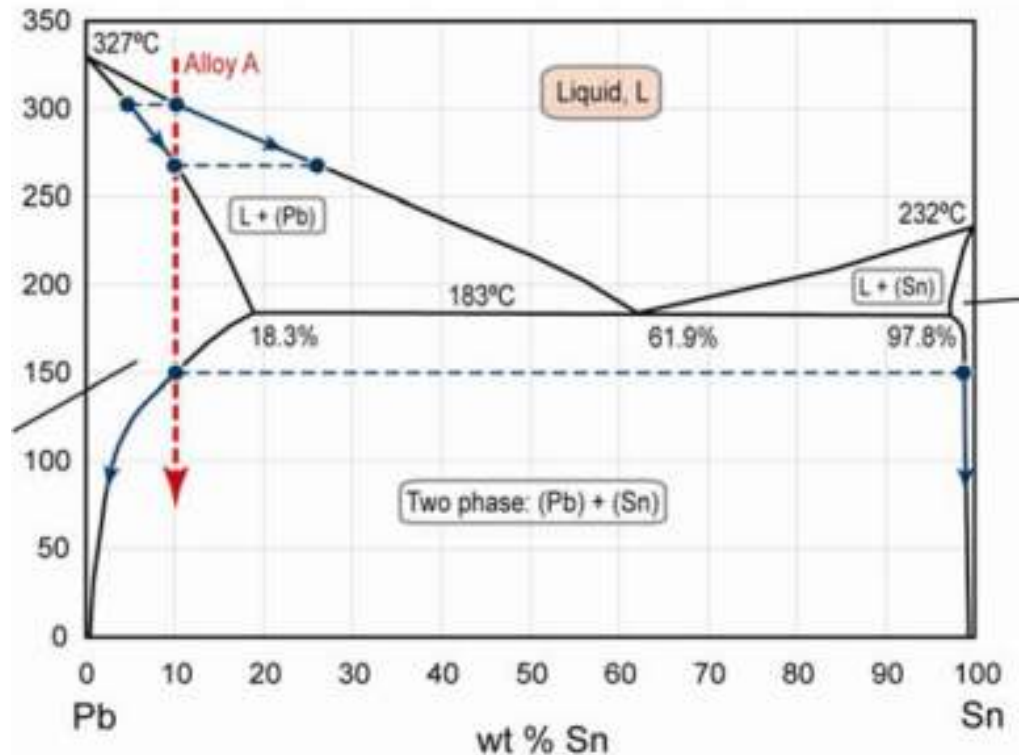


Precipitation of (Sn)
within (Pb) grains,
below 150°C

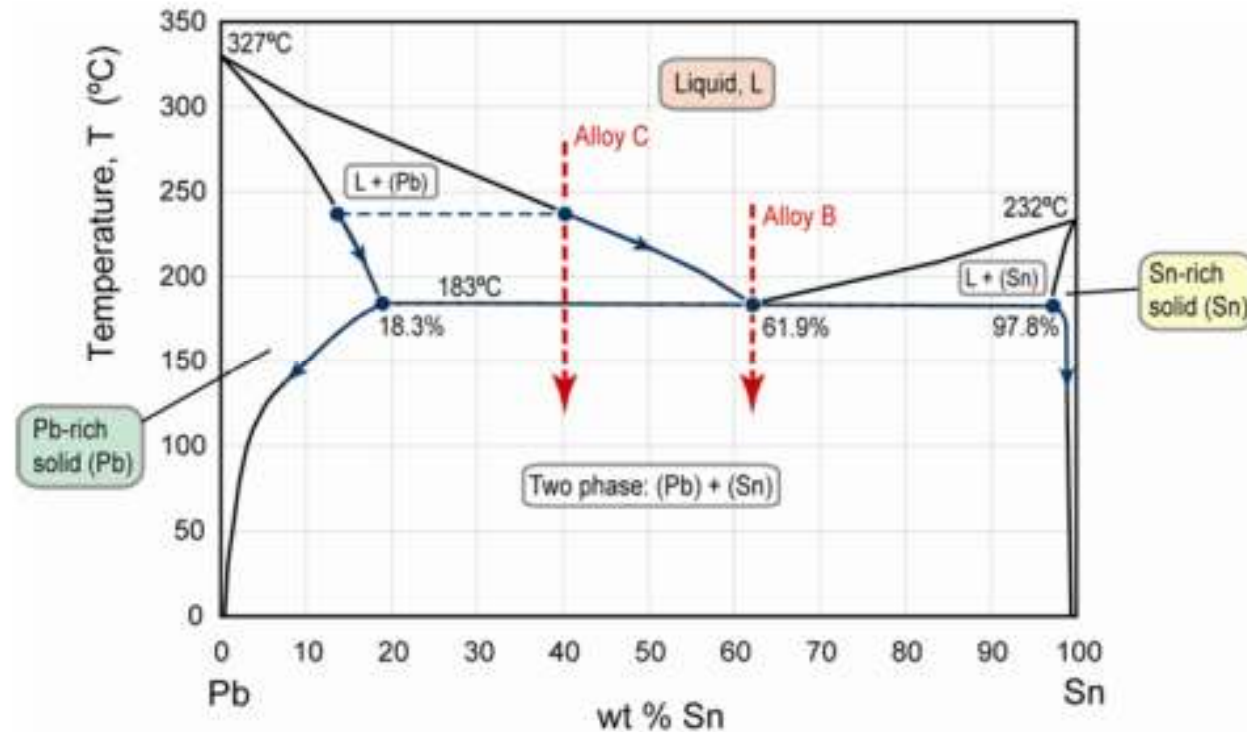


Solidificación de una
aleación Pb-10%tSn

La formación de la fase rica en Sn se forma por precipitación. Este mecanismo involucra nucleación y crecimiento: pequeños núcleos de sólido rico en Sn nuclean espontáneamente en la matriz rica en Pb. La fracción de la fase rica en Sn aumenta de acuerdo a la regla de la palanca, causando la pérdida de parte del Sn de la matriz en el área cercana



Solidificación Eutéctica



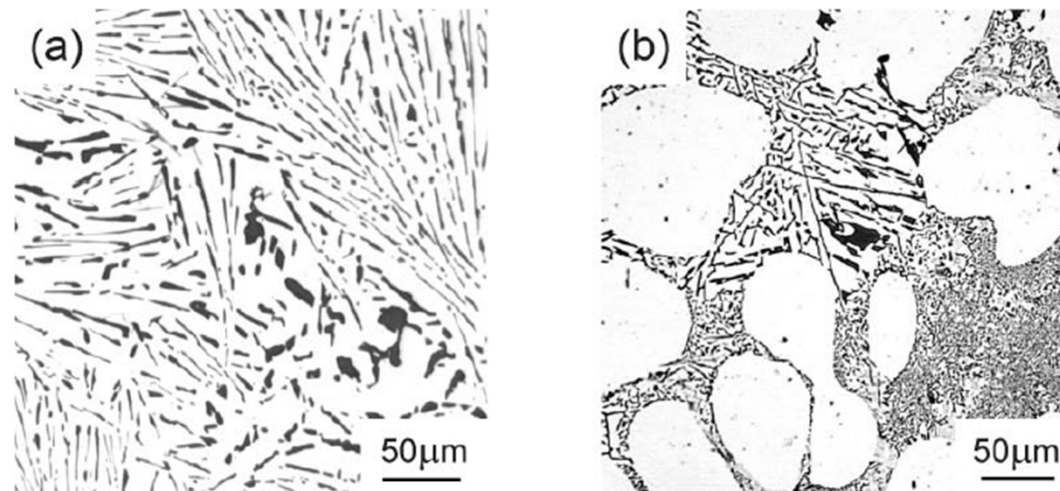
Consideren la solidificación de una aleación con composición eutéctica (Pb-61.9%wtSn). Cuando el líquido alcanza la temperatura eutéctica (183°C) todo el líquido se transforma en 2 sólidos simultáneamente. Esta transformación es llamada reacción eutéctica

La reacción eutéctica es la reacción a través de la cual (durante el enfriamiento) un líquido se transforma en 2 fases sólidas a una temperatura constante: $L \rightarrow S1 + S2$

Solidificación Eutéctica

Cómo se forma el eutéctico?

El Pb y el Sn están íntimamente mezclados en el líquido, pero luego de la transformación se tienen 2 sólidos con composiciones distintas. Los eutécticos usualmente están formando mezclas de dos fases a una escala menor que el tamaño del grano



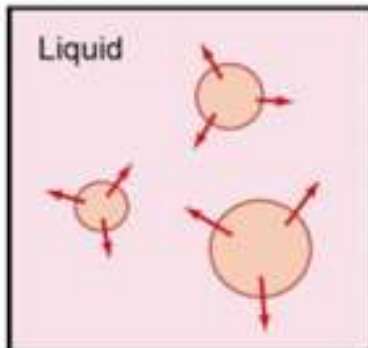
Composición eutéctica del Al-Si

Fuera del eutéctico Al -Si

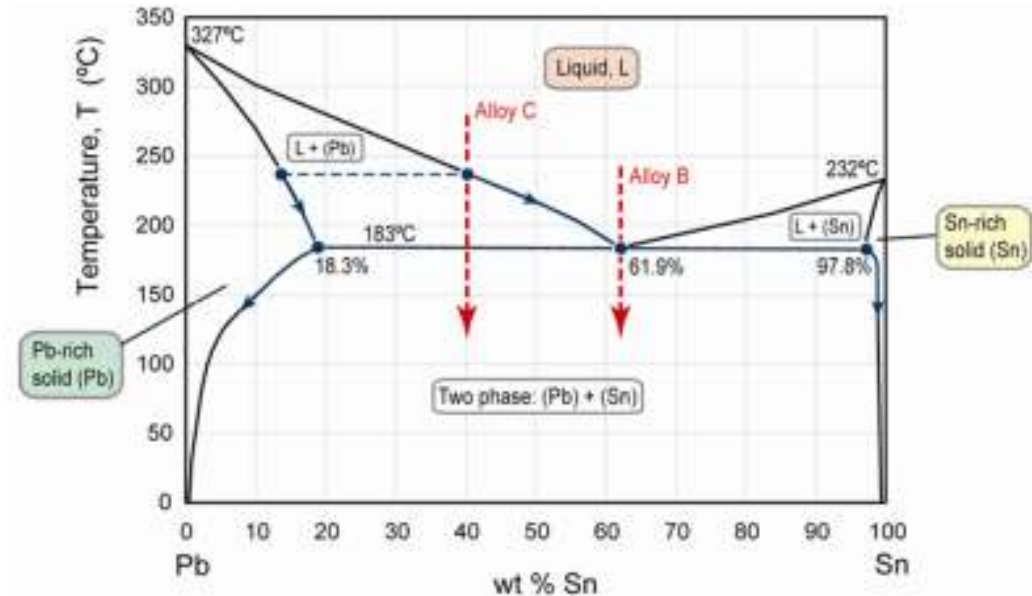
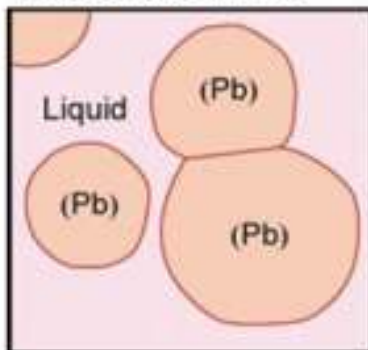
Las proporciones de fase en el eutéctico pueden variar dependiendo de la posición de la «V» sobre la temperatura del eutéctico. Si la «V» está en el medio del diagrama, las proporciones de las dos fases son similares. Si la «V» está hacia uno de los extremos del diagrama, entonces se forma una fase o matriz que contiene a la otra

Solidificación fuera del eutéctico

Nucleation of (Pb),
below 235°C



Just above 183°C

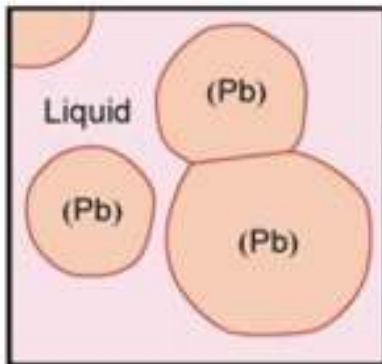
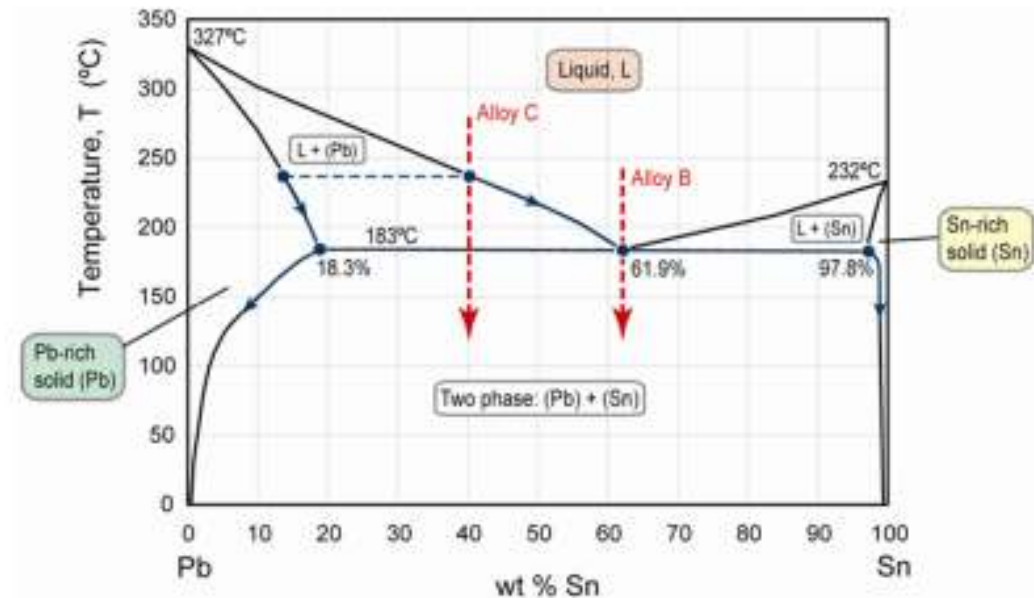
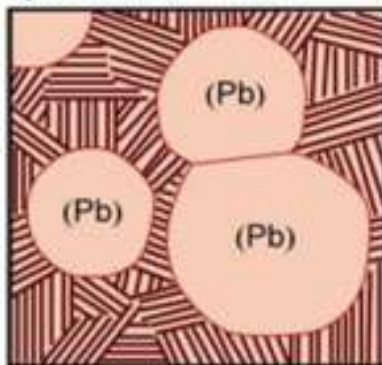


Solidificación de aleación Pb-40%wtSn

1. $T > 235^\circ\text{C}$: una sola fase líquida
2. Entre $235-183^\circ\text{C}$: se forman núcleos de sólido rico en Pb en el líquido al cruzar los 235°C . La composición del líquido varía a lo largo de la línea del liquidus, y la composición del sólido a lo largo de la línea de solidus

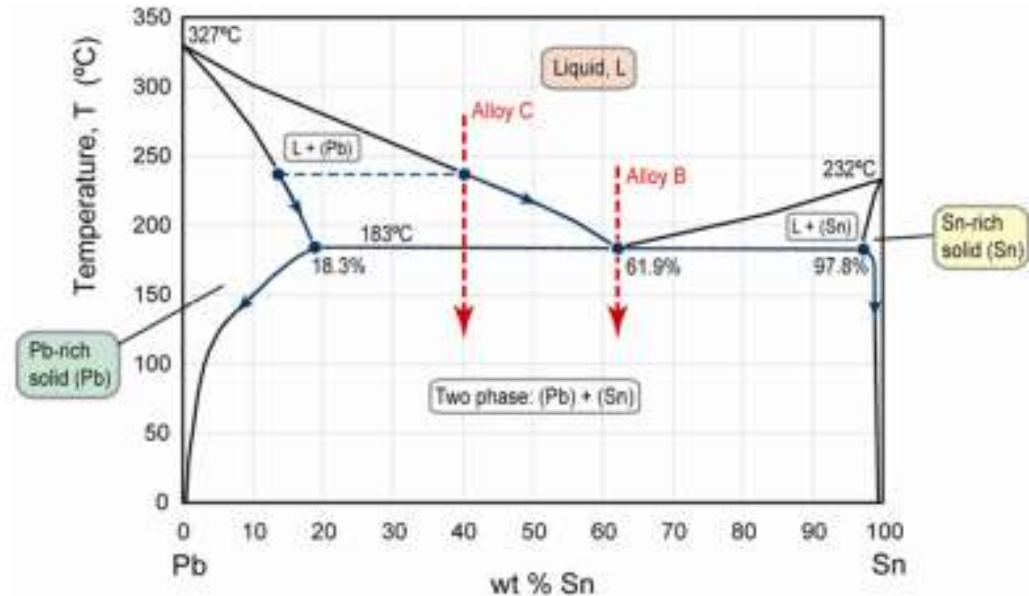
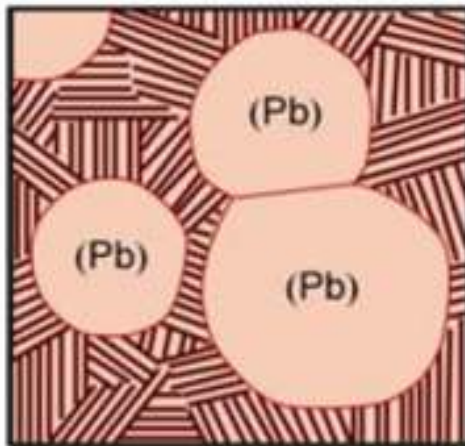
Solidificación fuera del eutéctico

Just above 183°C

Eutectic (Pb)+(Sn),
just below 183°C

- Justo por encima de la temperatura del eutéctico la aleación está formada por un líquido con composición cercana a Pb-61.9%wtSn con núcleos sólidos de Pb-18.3%wtSn.
- A 183°C, el líquido remanente alcanza el punto eutéctico y se solidifica separándose en 2 sólidos (reacción eutéctica). La fracción de sólido formada antes de la transformación de fase es llamada fase primaria o pro-eutéctica.

Solidificación fuera del eutéctico



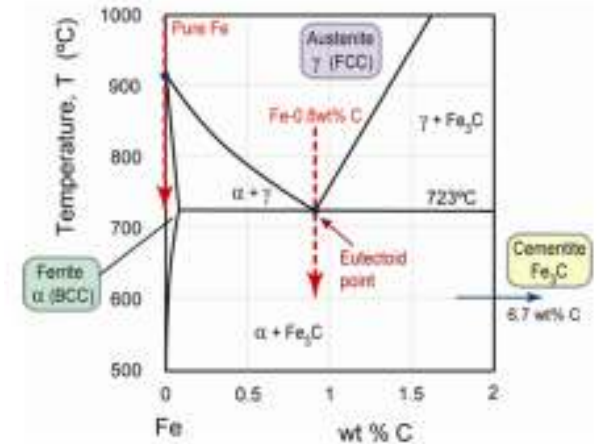
La microestructura final será la combinación de todos los aspectos vistos en las láminas anteriores. De acuerdo al diagrama de fases, a temperatura ambiente se tendrán solo dos fases. Si se observa la microestructura, solo hay dos fases: el eutéctico está formado por las fases ricas en Pb y rica en Sn, y los granos son ricos en Pb, pero la comprensión del historial térmico del metal es lo que permite predecir la distribución de dichas fases

TRANSFORMACIÓN DE FASES EN FE-C

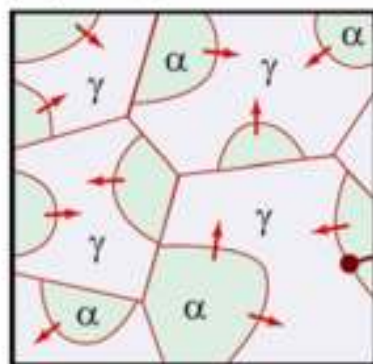
Enfriamiento de hierro puro

Para el hierro puro:

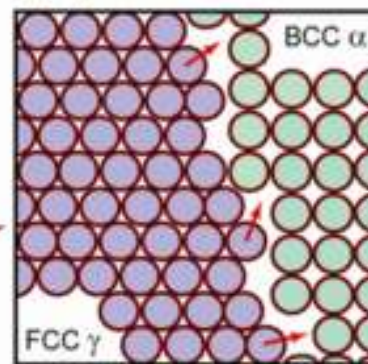
- ✓ A 1000°C hay Fe- γ (fcc)
- ✓ A 910°C ocurre un cambio de fase en el estado sólido de Fe- γ (fcc) a Fe- α (bcc) a temperatura constante
- ✓ La nucleación comienza en los bordes de grano, donde hay mas espacio para que se forma la estructura bcc. Los granos de Fe- α crecen debido al paso de átomos a través de la interfase ferrita/austenita.
- ✓ Al pasar los 910°C la transformación es completa. Cuando las colonias de α chocan, se forman nuevos bordes de grano α - α



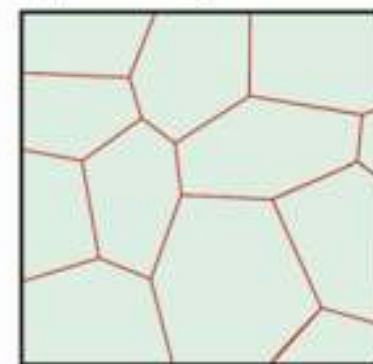
(a) 25% γ transformed



(b) γ - α interface

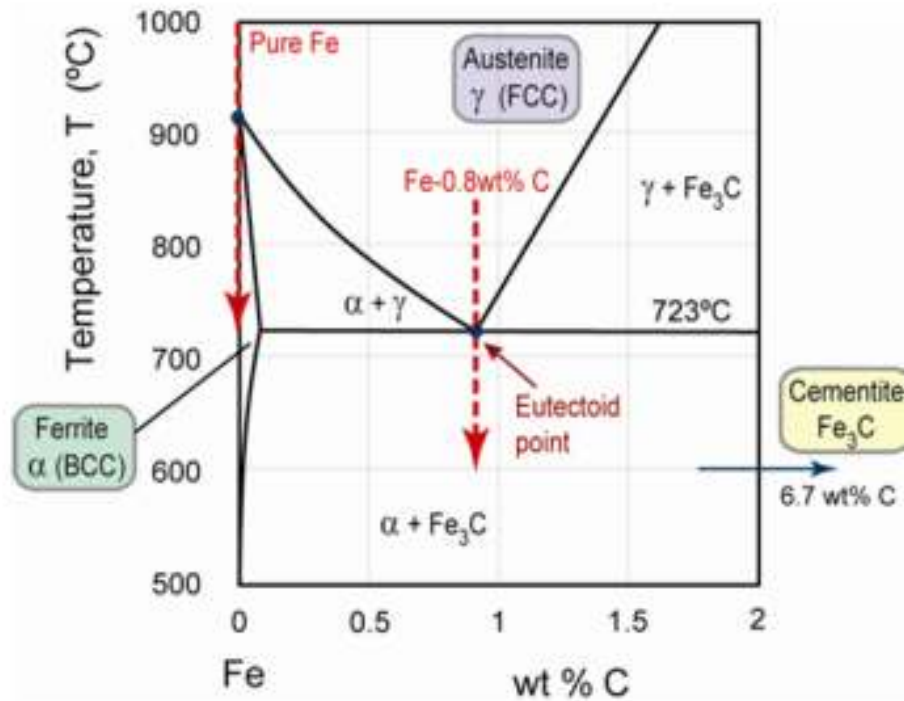


(c) Final α grains



TRANSFORMACIÓN DE FASES EN FE-C

Punto eutectoide



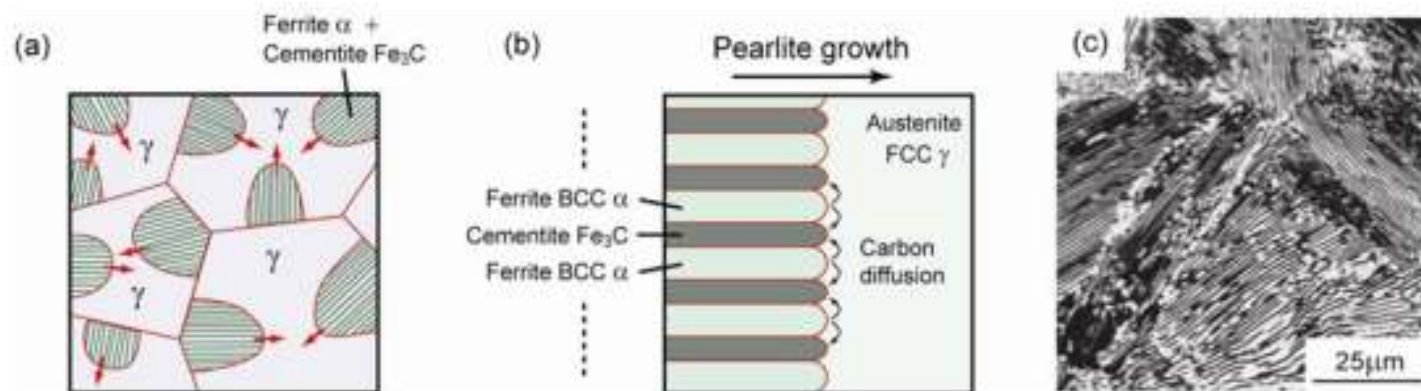
Si se enfría una aleación Fe-0.8%wtC, ocurre la transformación completa de la austenita a ferrita + cementita (2 fases sólidas) a una temperatura constante

La **reacción eutectoide** es una reacción de 3 fases en la cual una fase simple se transforma en 2 fases solida a una temperatura constante: $S (\gamma) \rightarrow S_1 + S_2$

TRANSFORMACIÓN DE FASES EN FE-C

Punto eutectoide

- ✓ La reacción eutectoide permite la transformación de 1 fase en 2 fases sólidas. En la reacción eutectoide del Fe-C, la austenita fcc que contiene 0.8%C cambia a ferrita bcc (con muy poco carbono disuelto) mas cementita (con su propia estructura y 6.7%C). El mecanismo de transformación de las fases permite cambios en las estructuras y la redistribución de los átomos de carbono en las fases de alta y baja concentración del elemento.
- ✓ La nucleación de pequeñas colonias de ferrita y cementita ocurre sobre los bordes de grano de la austenita, estas colonias crecen consumiendo la austenita y formando bordes de grano.
- ✓ Estas colonias son llamadas perlita, y aunque están compuestas por la mezcla de 2 fases, se consideran como una microestructura o fase

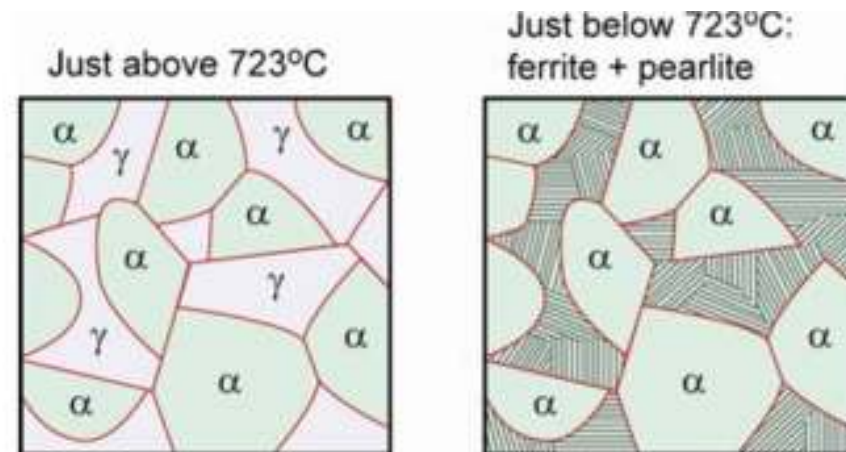
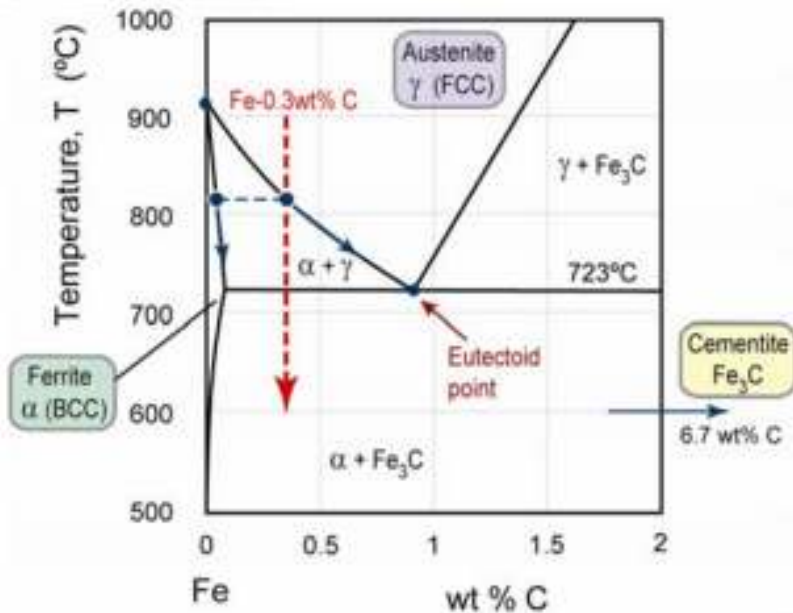


TRANSFORMACIÓN DE FASES EN FE-C

Transformaciones de fase en aceros hipo eutectoides

Consideren el enfriamiento lento de una acero con 0.3%C:

- ✓ A 900°C se tiene 100% austenita
- ✓ A 820°C comienza la región bifásica: ferrita + austenita. La formación de ferrita sigue el mismo mecanismo que el mostrado para el hierro puro: nucleación sobre los bordes de grano de la austenita. Los granos de ferrita crecen hasta casi alcanzar los 723°C.
- ✓ La austenita remanente contiene 0.8%C, y al alcanzar los 723°C se transforma de acuerdo a la reacción eutectoide en perlita (ferrita + cementita)



TRANSFORMACIÓN DE FASES EN FE-C

Transformaciones de fase en aceros hipo eutectoides

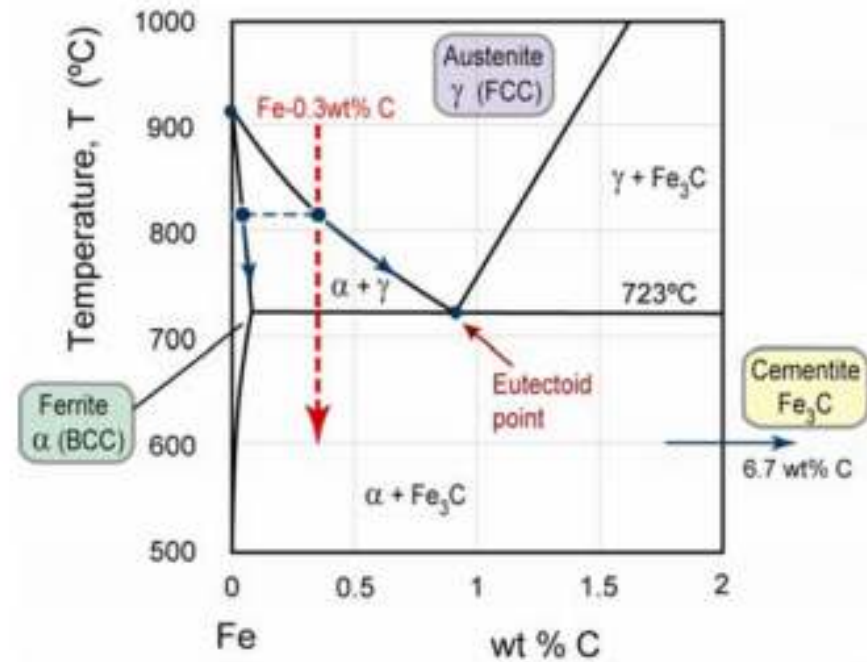
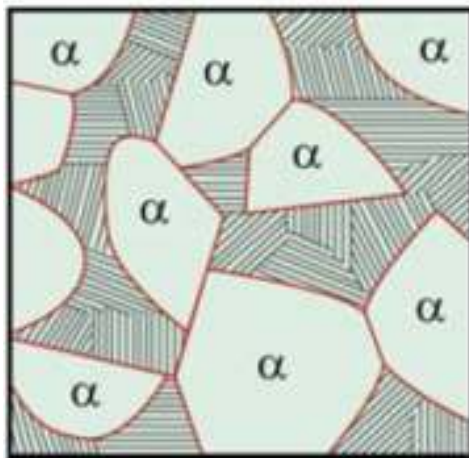


DIAGRAMA FE-C

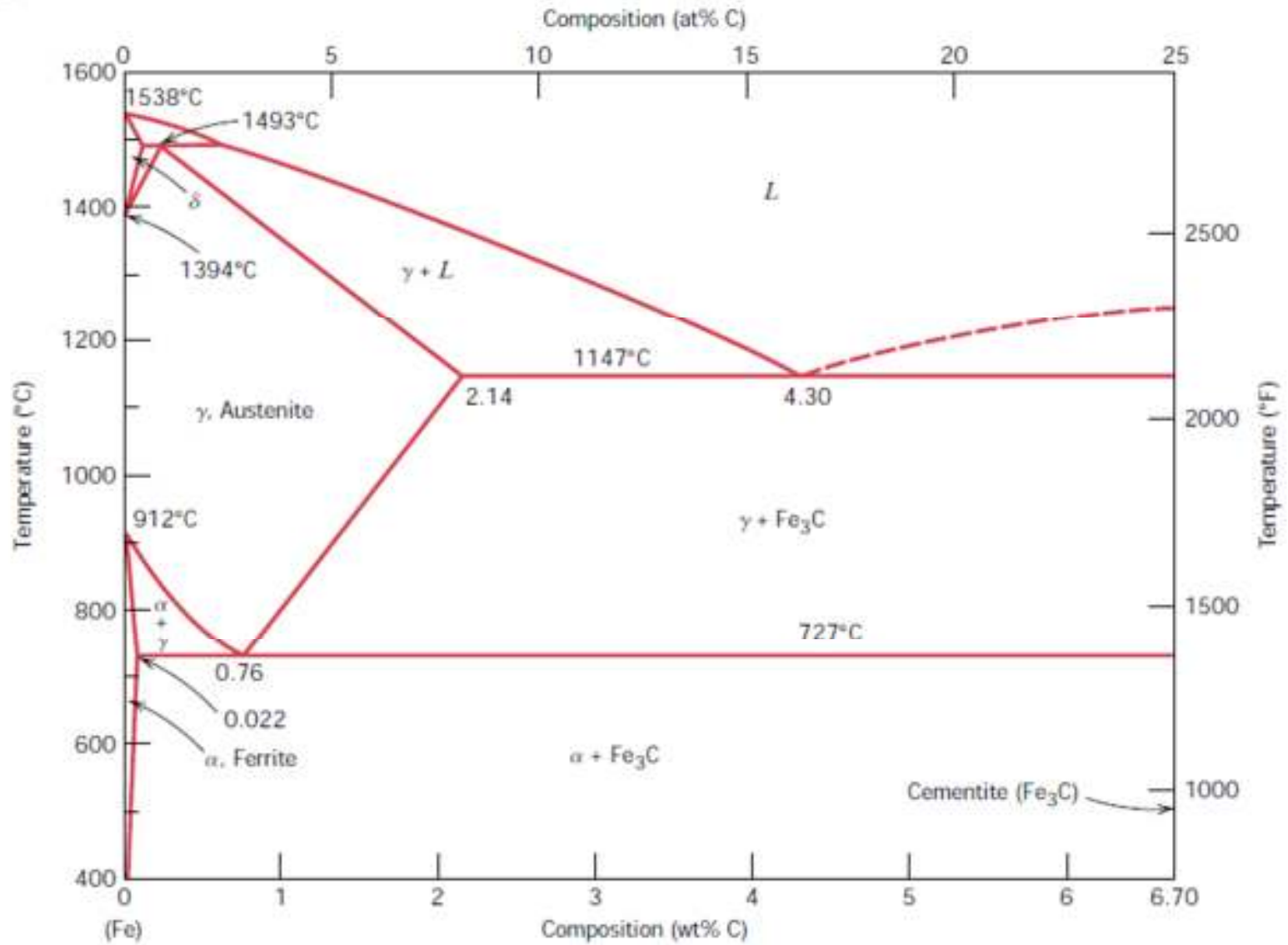


DIAGRAMA FE-C

Acero eutectoide

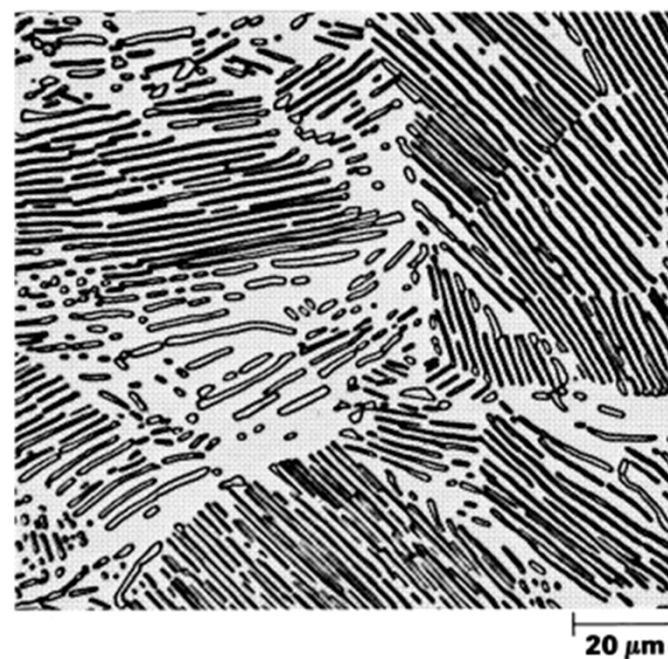
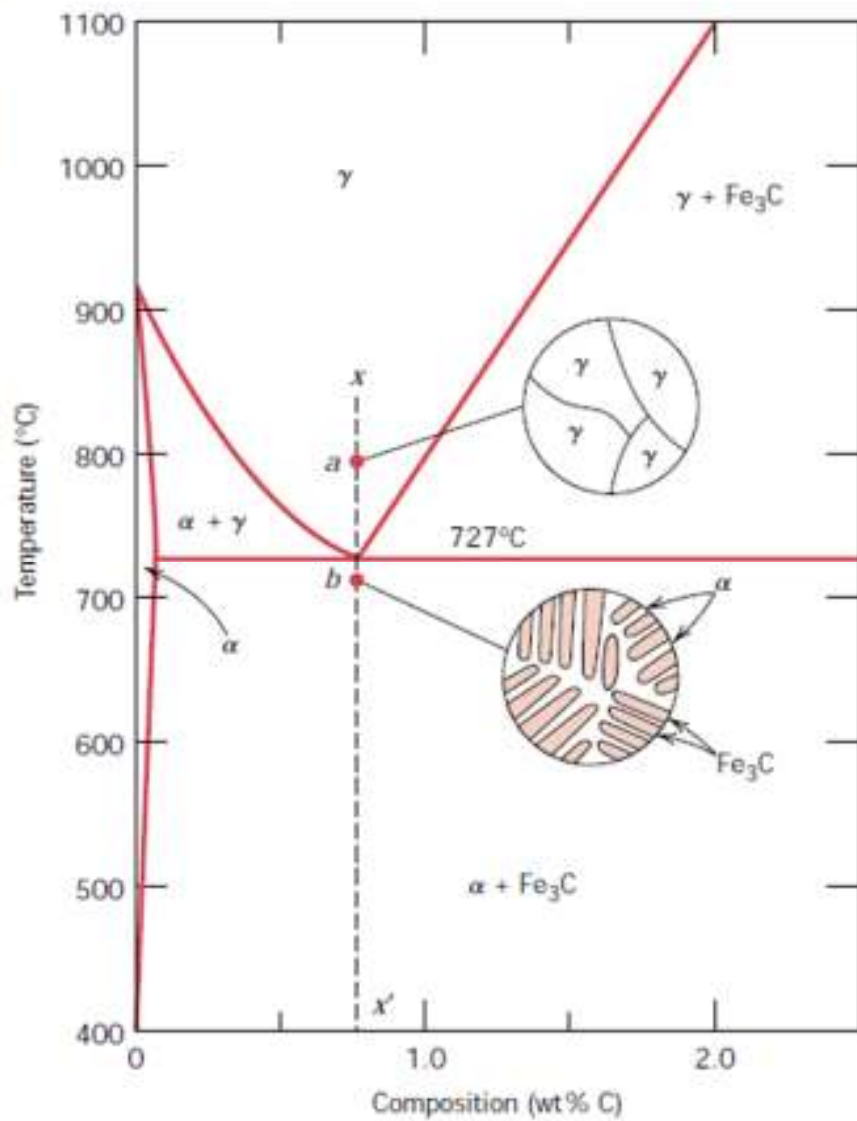


DIAGRAMA FE-C

Acero Hipoeutectoide

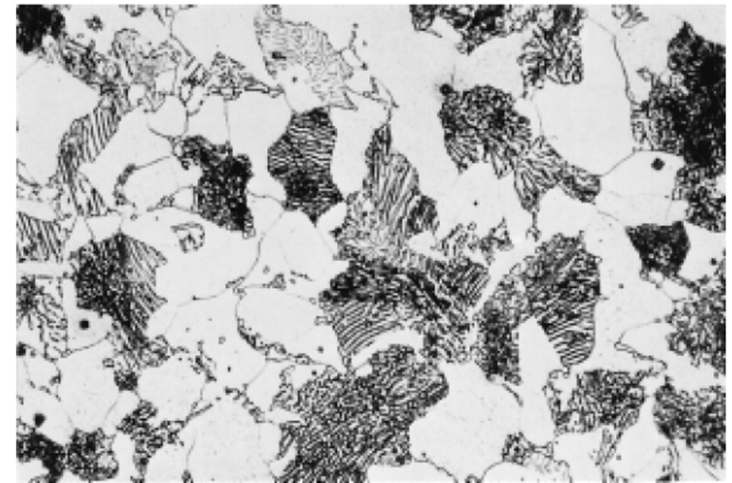
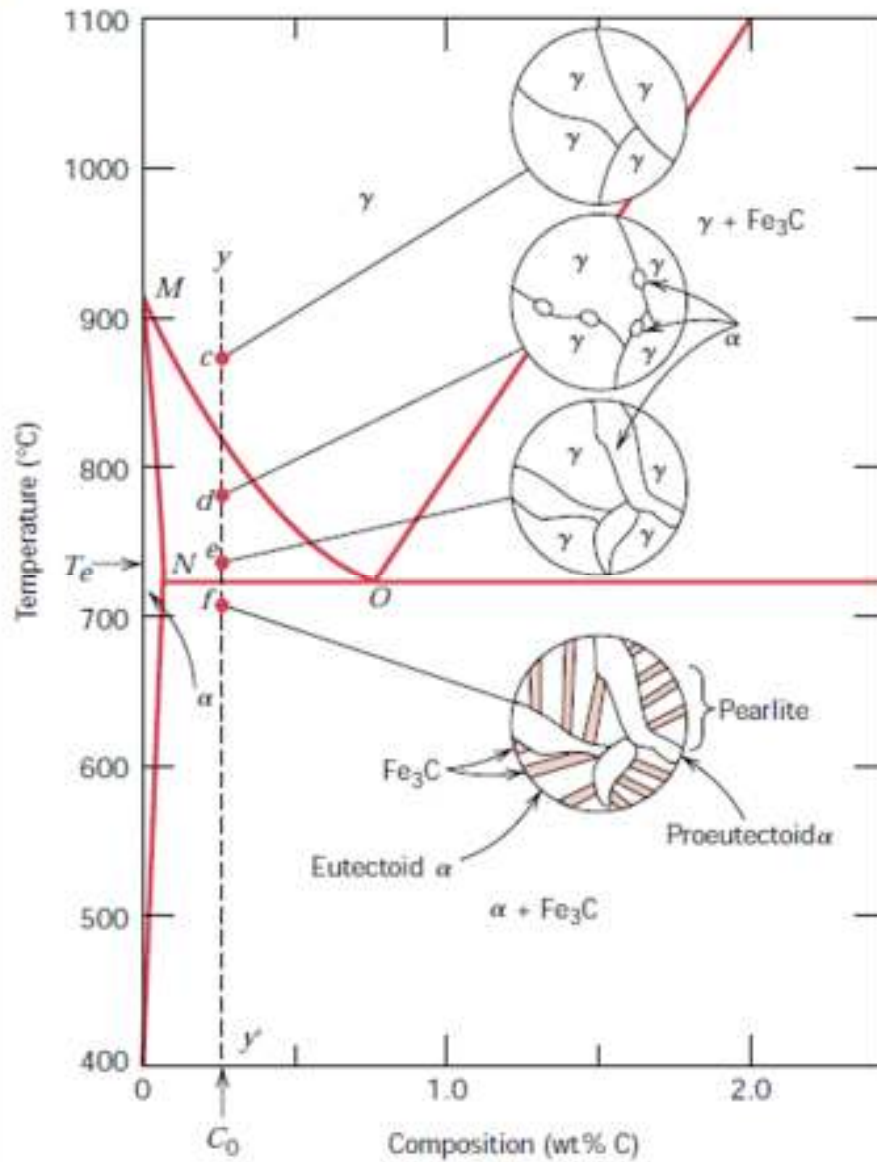
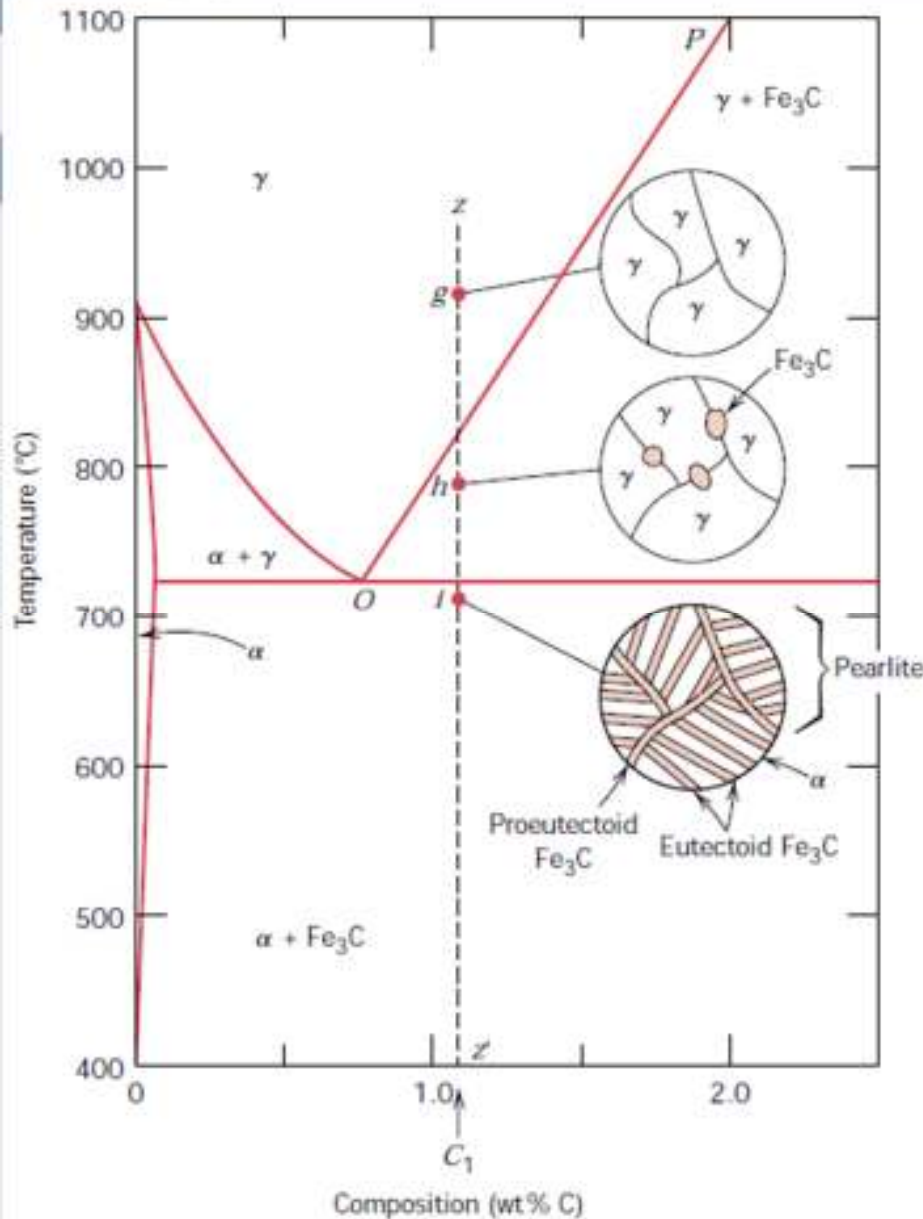


DIAGRAMA FE-C

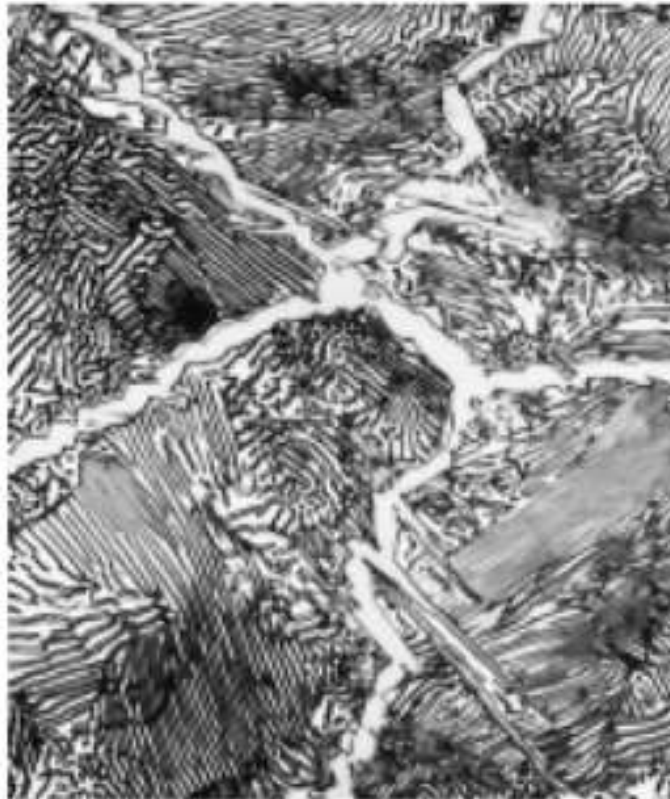


Acero Hipereutectoide

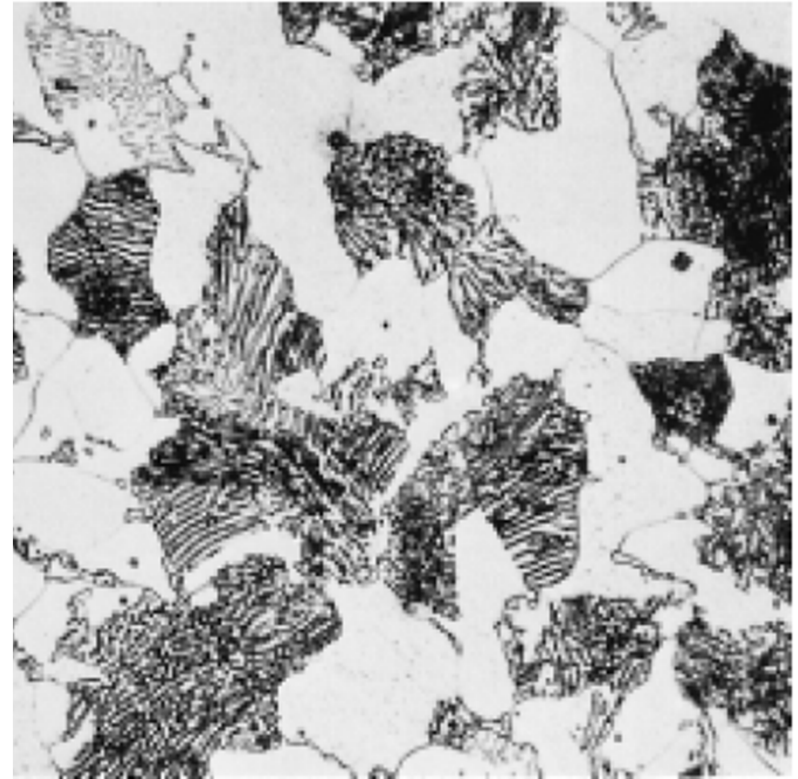
Aceros 0.76-2.14%wt C, enfriado desde la región austenítica:

1. A 900°C solo la fase austenita está presente con composición C_1 . La microestructura está formada por granos de γ
2. Al alcanzar la región bifásica, la cementita comenzará a nuclear sobre los bordes de grano de la austenita (**cementita proeutectoide**)
3. La composición de la cementita permanecerá constante (6.7%wt C). La composición de la austenita cambiará hasta 0.76%wt C
4. Al alcanzar la temperatura del eutectoide, la austenita que no se había transformado, sufre la reacción eutectoide y se transforma a perlita

DIAGRAMA FE-C



Acero hipereutectoide
(1.4%wt C)



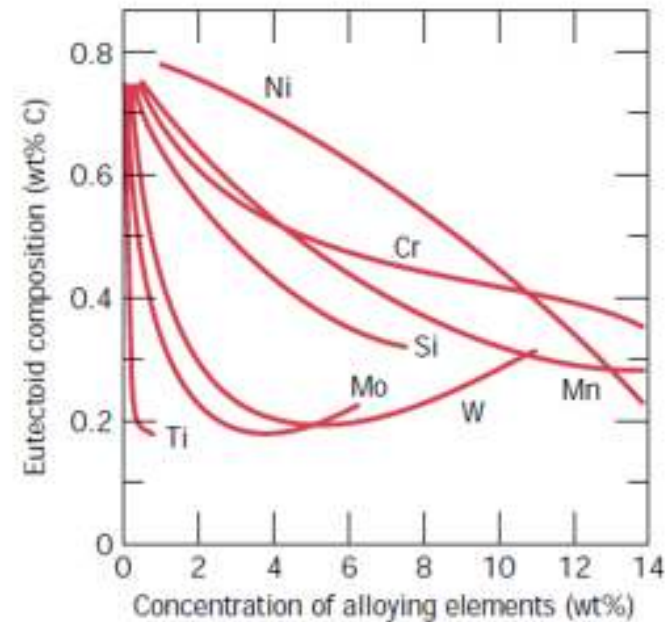
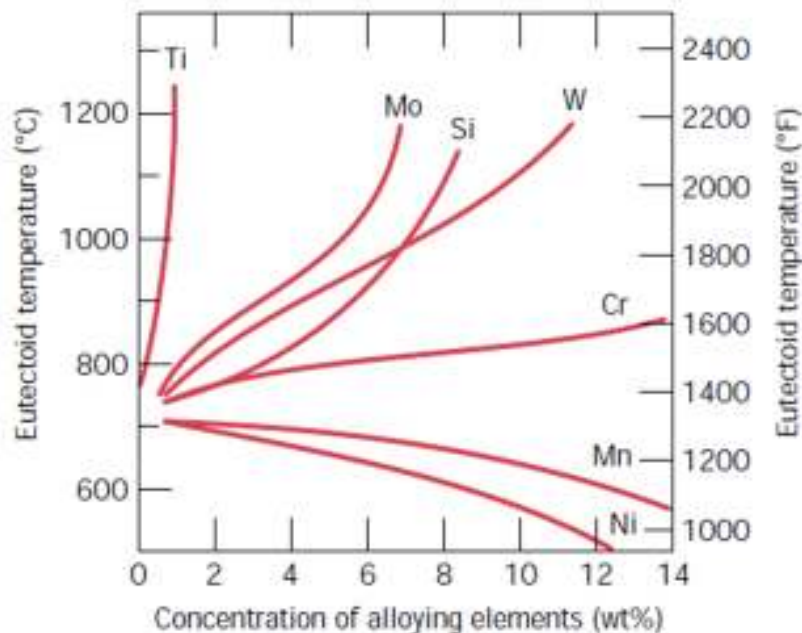
Acero hipoeutectoide
(0.38%wt C)

DIAGRAMAS DE NO-EQUILIBRIO

Por qué trabajar fuera del equilibrio:

- 1.- La ocurrencia de cambios de fase o transformaciones a temperaturas distintas a las indicadas por el diagrama de fases
- 2.- La existencia a temperatura ambiente de fases que no son de equilibrio y que no aparecen en el diagrama de fases

Además el equilibrio puede ser desplazado mediante la adición de elementos aleantes



TRANSFORMACIONES DE FASE

Las propiedades mecánicas son dependientes de la microestructura, las cuales son producidas debido a los cambios de fase que ocurren durante el enfriamiento desde la temperatura de conformación del material.

La evolución microestructural durante el enfriamiento involucra transformaciones de fases; si embargo, éstas no ocurren instantáneamente, por lo que es necesario considerar el progreso de la reacción en el tiempo o la **velocidad de transformación**.

Transformaciones de fase

1. Transformaciones dependientes de la difusión, en las cuales no ocurren cambios en el número de fases o en su composición
2. Transformaciones dependientes de la difusión, donde hay cambios en la cantidad de fases y/o en su composición
3. Transformaciones adifusionales, donde se producen fases metaestables

CINÉTICA DE LAS REACCIONES EN ESTADO SÓLIDO

La mayoría de las transformaciones en estado sólido no pueden ocurrir instantáneamente debido a algunos obstáculos que lo impiden:

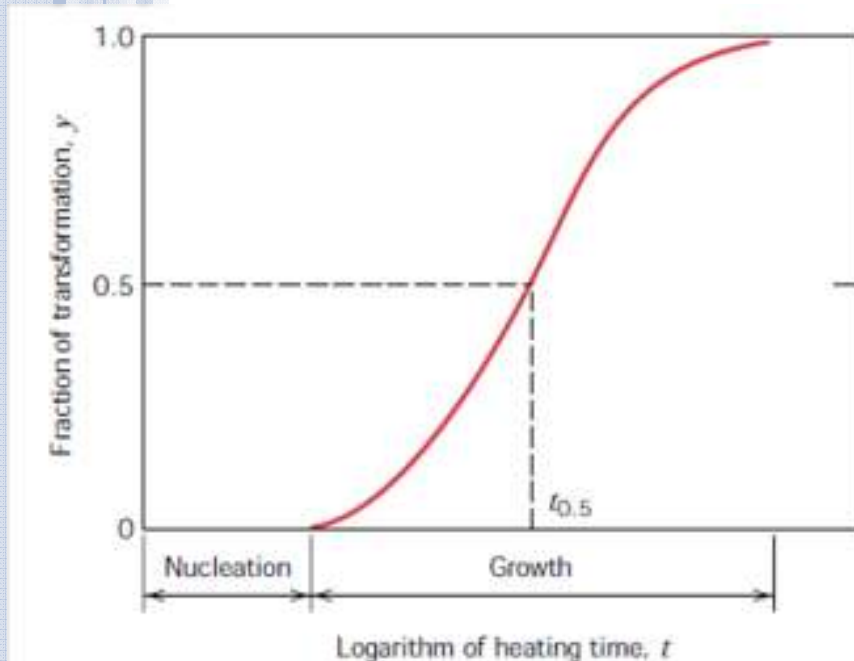
1. Como la mayoría de las transformaciones involucran un cambio de estructura cristalina, es necesario que ocurra un re-arreglo atómico a través de la difusión de átomos. La difusión es un proceso dependiente del tiempo
2. La creación de una nueva fase tiene asociada un aumento de energía debido a la creación de nuevos bordes de grano, por lo que es necesario superar una barrera energética

Transformaciones de fase

1. **Nucleación:** formación de partículas muy pequeños o núcleos que son capaces de crecer. Las posiciones favorables para la formación de dichos núcleos son las imperfecciones o defectos del cristal (bordes grano)
2. **Crecimiento:** en el cual el núcleo aumenta su tamaño a expensas de la fase madre

CINÉTICA DE LAS REACCIONES EN ESTADO SÓLIDO

- ✓ Las transformaciones de fase son dependientes del tiempo \Rightarrow **cinética de la transformación**
- ✓ El progreso de la transformación puede monitoreado por distintos métodos (evaluación microscópica o mediante medición de alguna propiedad), lo que permite obtener curvas de la fracción de material transformado vs tiempo



La fracción de material transformado (y) puede ser determinado a partir de la **Ecuación de Avrami**

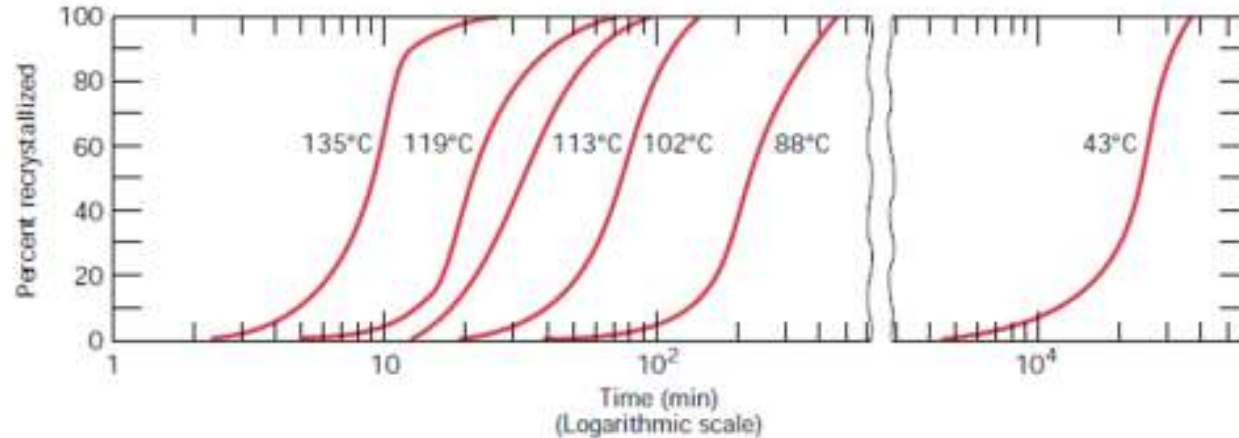
$$y = 1 - \exp(-kt^n)$$

Por convención, la velocidad de transformación (r) es tomado como el recíproco del tiempo necesario para que se haya transformado el 50% del material

$$r = \frac{1}{t_{0.5}}$$

CINÉTICA DE LAS REACCIONES EN ESTADO SÓLIDO

La temperatura es una de las variables que pueden ser controladas durante las transformaciones de fase, la cual ejerce gran influencia sobre la cinética y la velocidad de la reacción



Para la mayoría de la reacciones, la velocidad aumenta de manera exponencial con la temperatura

$$r = Ae^{-Q/RT}$$

R = the gas constant

T = absolute temperature

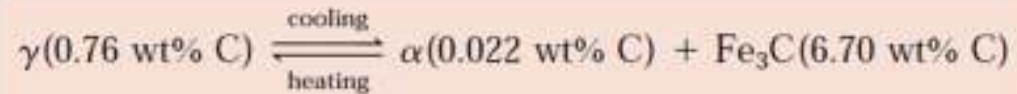
A = a temperature-independent constant

Q = an activation energy for the particular reaction

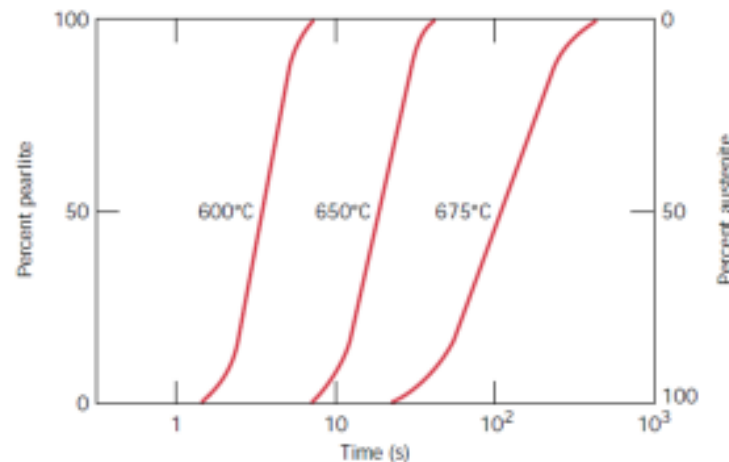
Procesos térmicamente activados

CURVAS DE TRANSFORMACIÓN ISOTÉRMICA

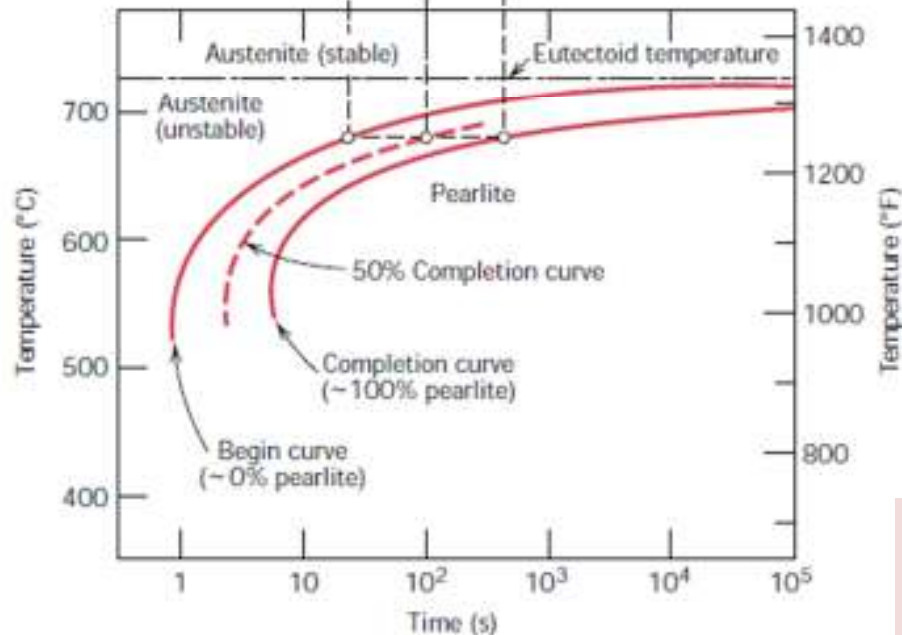
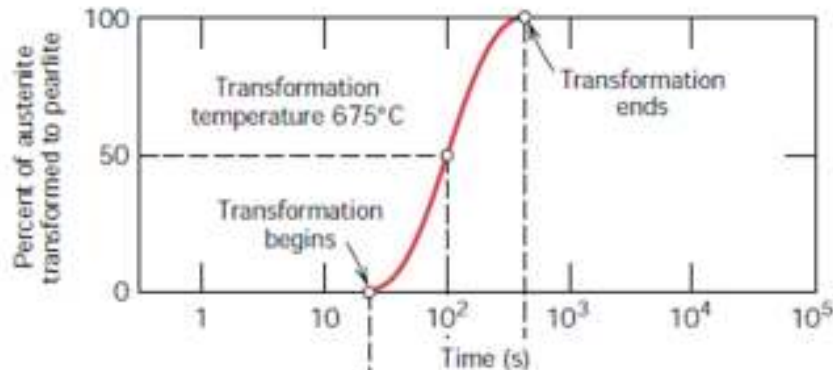
Consideremos de nuevo la reacción eutectoide del digrama Fe-C:



- ✓ Mediante esta reacción se forma perlita a partir de austenita durante el enfriamiento. La temperatura juega un papel importante en la velocidad con la que la austenita se transforma en perlita.
- ✓ La dependencia entre la temperatura y el porcentaje de transformación de una fase en otra también puede ser representado por una curva «S». En la figura se muestra como la temperatura afecta el proceso de transformación de la austenita en perlita luego de un enfriamiento rápido



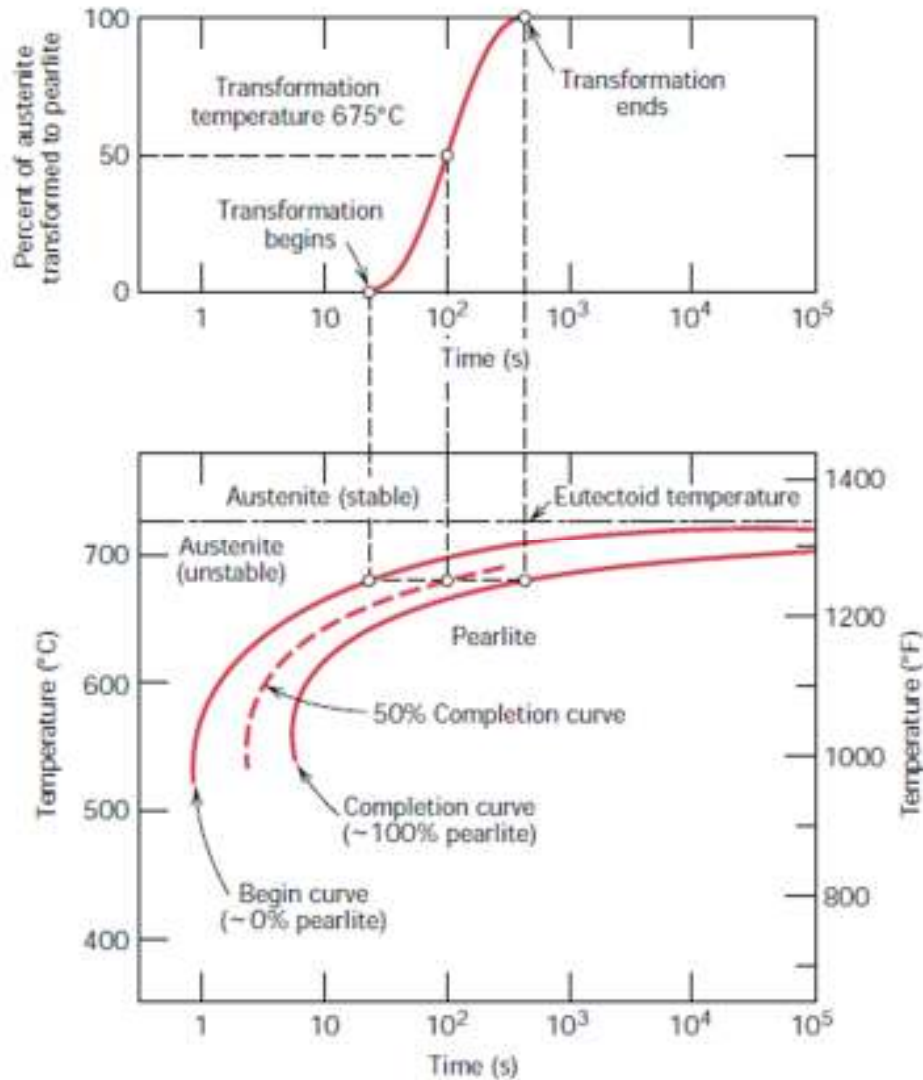
CURVAS DE TRANSFORMACIÓN ISOTÉRMICA



Otra forma de representar las curvas «S»:

- ✓ En esta curva, el eje vertical es la temperatura, y el horizontal el logaritmo del tiempo.
- ✓ En esta curva, se dibujan dos líneas sólidas, una representa el tiempo requerido a cada temperatura para comenzar la transformación; la otra línea representa el final de la transformación.
- ✓ La curva punteada corresponde al 50% de la transformación

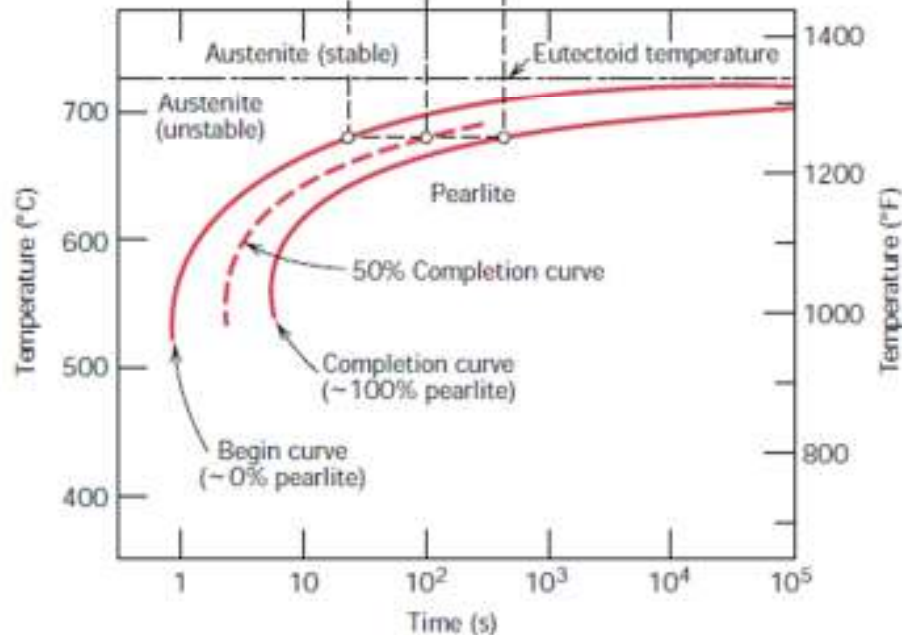
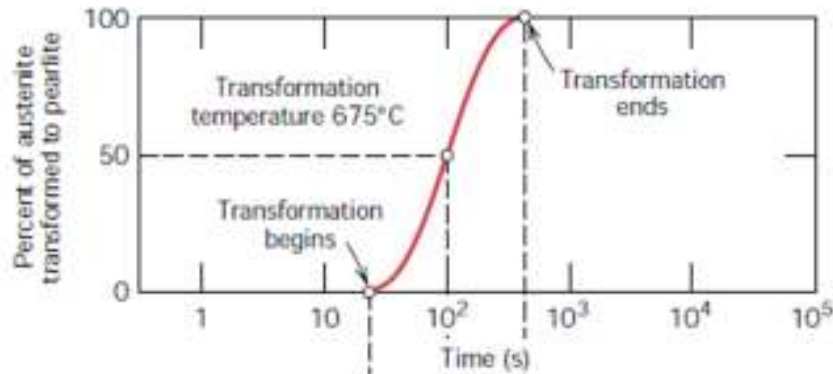
Diagramas de transformación isotérmica
Diagramas de tiempo-temperatura-transformación
Diagramas TTT



En los diagramas TTT la temperatura de la transformación eutectoide está representada por una línea horizontal (727°C). Entonces, a temperaturas superiores a la del eutectoide sólo la austenita es la fase estable.

La transformación austenita→perlita sólo ocurrirá si la aleación es enfriada a una temperatura inferior a la del eutectoide; pero el tiempo necesario para que comience la transformación dependerá de la temperatura

A la izquierda de la curva solo estará presente la austenita (inestable). A la derecha del diagrama solo existirá la perlita. En el medio, la austenita está en el proceso de transformación a perlita, y las dos fases estarán presentes.

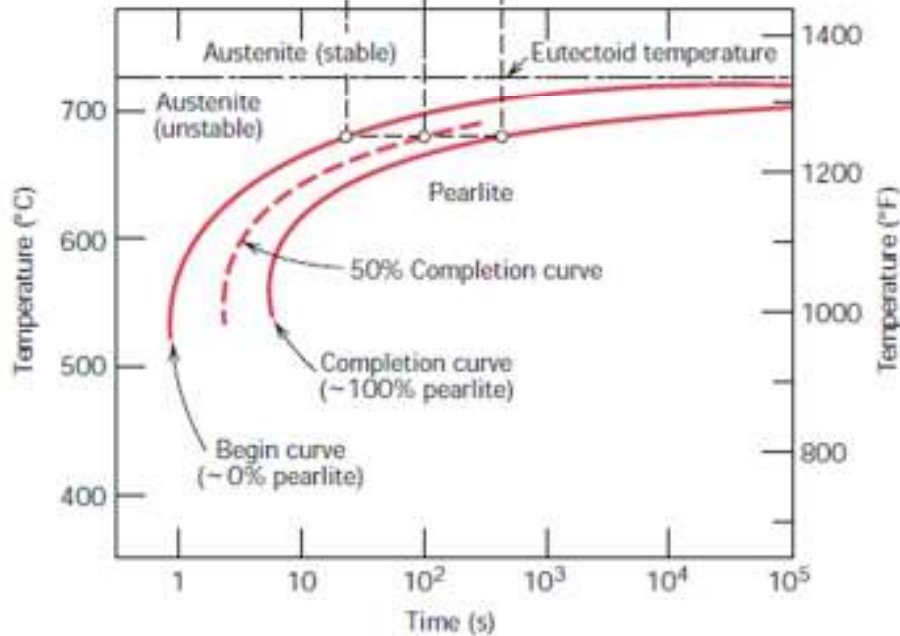
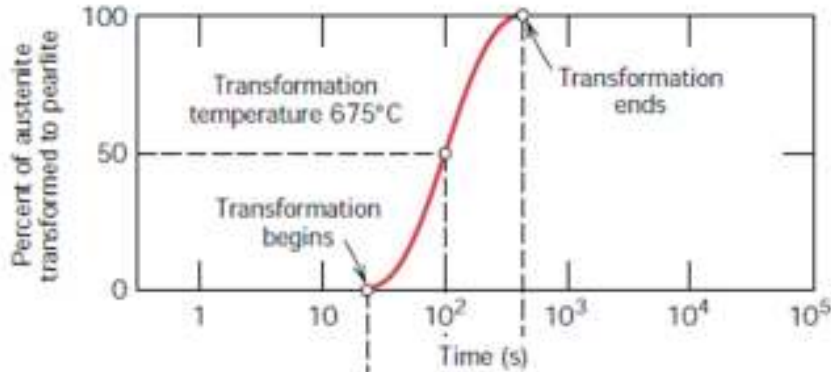


De acuerdo a la ecuación:

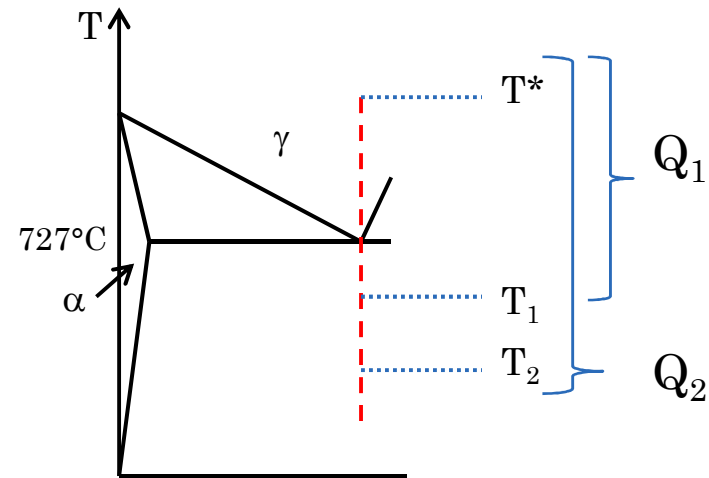
$$r = \frac{1}{t_{0.5}}$$

- ✓ La velocidad a la cual ocurre la transformación a una temperatura en particular, será inversamente proporcional al tiempo requerido para alcanzar el 50% de dicha transformación. De este modo, mientras menor es el tiempo, mayor es la velocidad.
- ✓ Justo por debajo del eutectoide se requieren largos tiempos para alcanzar el 50% de la transformación austenita→perlita, por lo que dicha reacción es lenta
- ✓ La velocidad de la reacción aumenta con la reducción de la temperatura: a 540°C solo se requieren 3s para alcanzar el 50% de la transformación.

DIAGRAMAS TTT



Este comportamiento es debido a que la velocidad de la transformación de la austenita es controlada por la nucleación de la perlita. La velocidad de nucleación aumenta con el subenfriamiento, pero disminuye si se reduce el subenfriamiento



$$Q(\Delta T) \Rightarrow Q_2 > Q_1$$

Proceso controlado por difusión

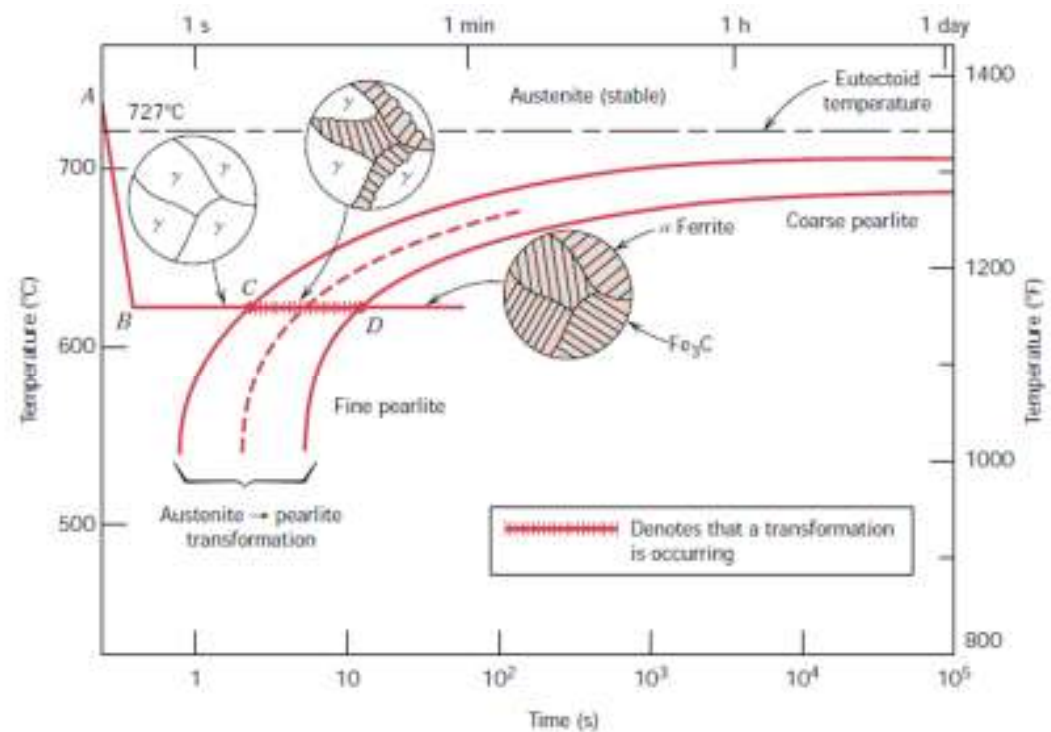
DIAGRAMAS TTT

Los diagramas TTT presentan restricciones:

1. Cada curva es aplicable a un acero en particular. El comportamiento de la curva es dependiente de la composición del acero
2. Estas curvas son precisas para predecir la microestructura del acero, sólo si la temperatura se mantuvo constante (tratamiento isotérmico) durante la transformación de fases

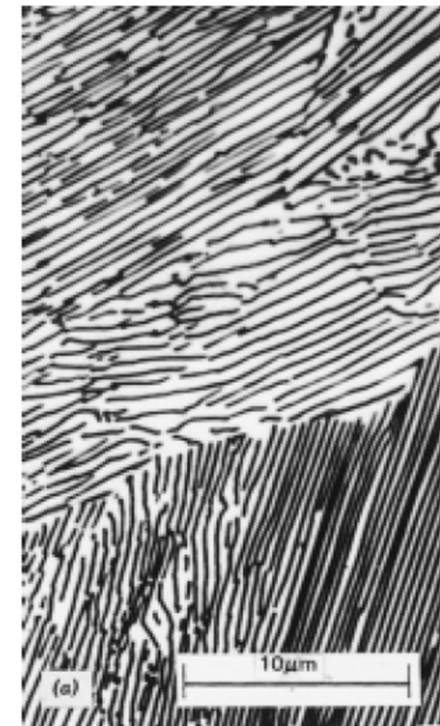
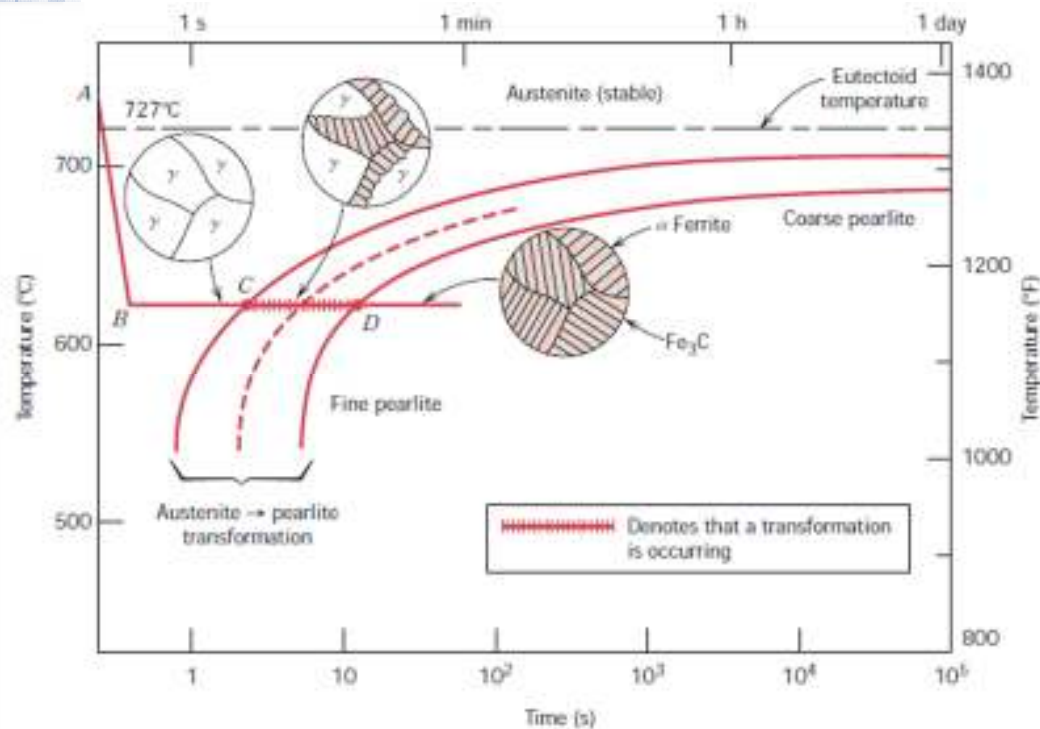
Isoterma ABCD sobre la curva:

- Enfriamiento rápido de la austenita hasta 620°C (indicado por una línea casi vertical AB)
- Tratamiento isotérmico (BCD) hasta alcanzar la transformación completa



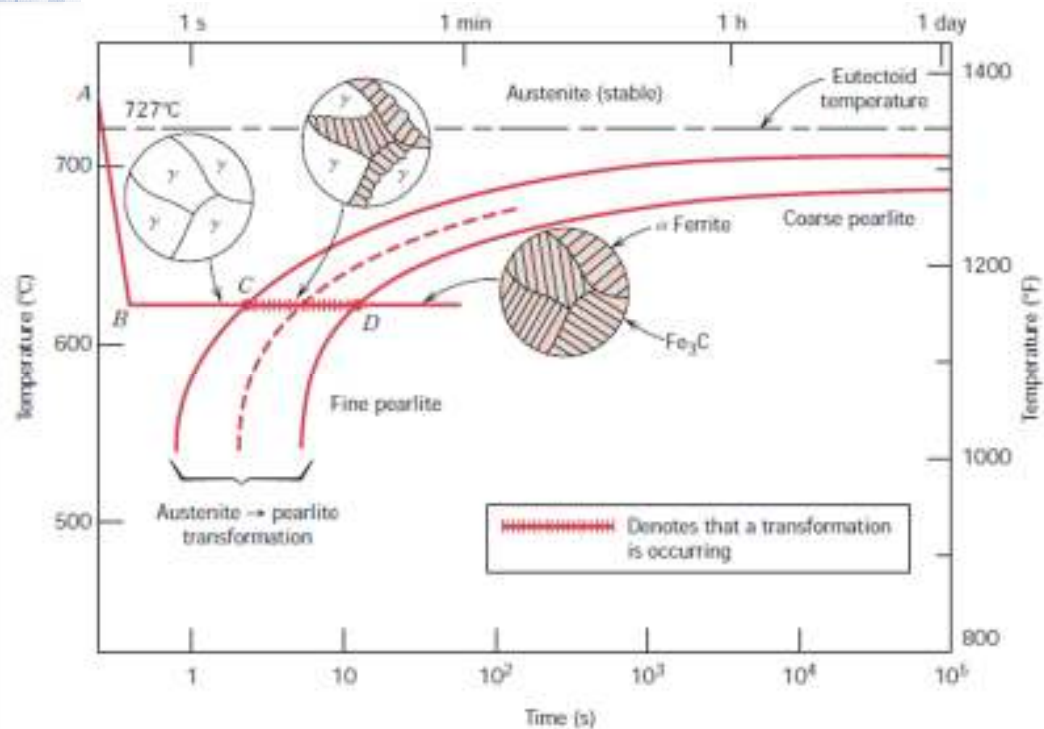
DIAGRAMAS TTT

El espesor de las láminas de perlita son dependientes de la temperatura. A temperaturas cercanas al eutectoide, se producen láminas relativamente gruesas de Fe_3C y ferrita. Esta microestructura es llamada **perlita gruesa**. A estas temperaturas, las velocidades de difusión son relativamente altas, de modo que los átomos de carbono pueden difundir distancias grandes, lo que resulta en láminas gruesas

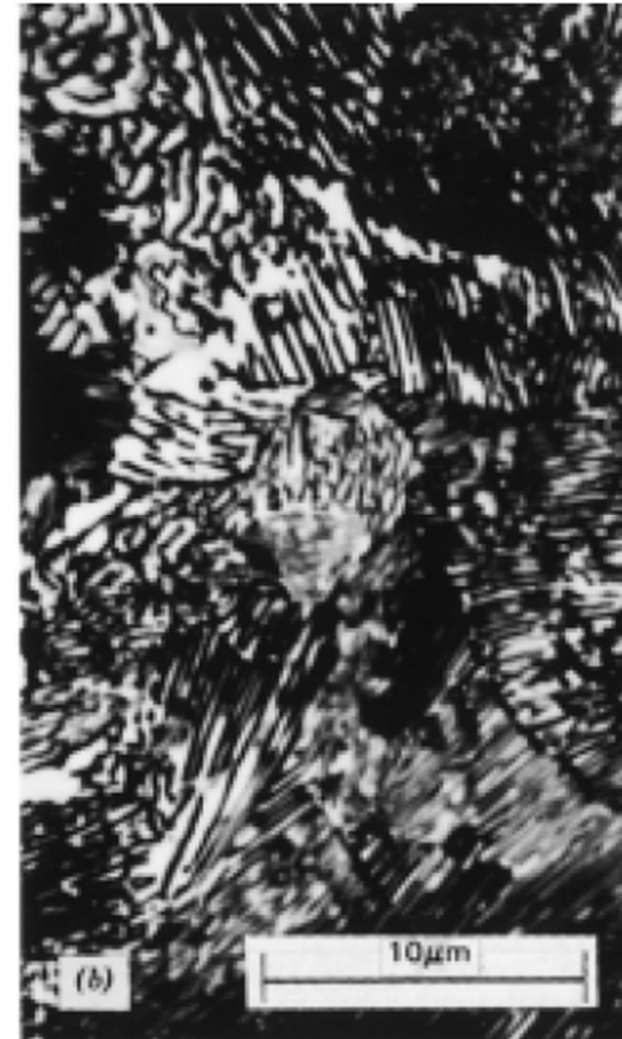
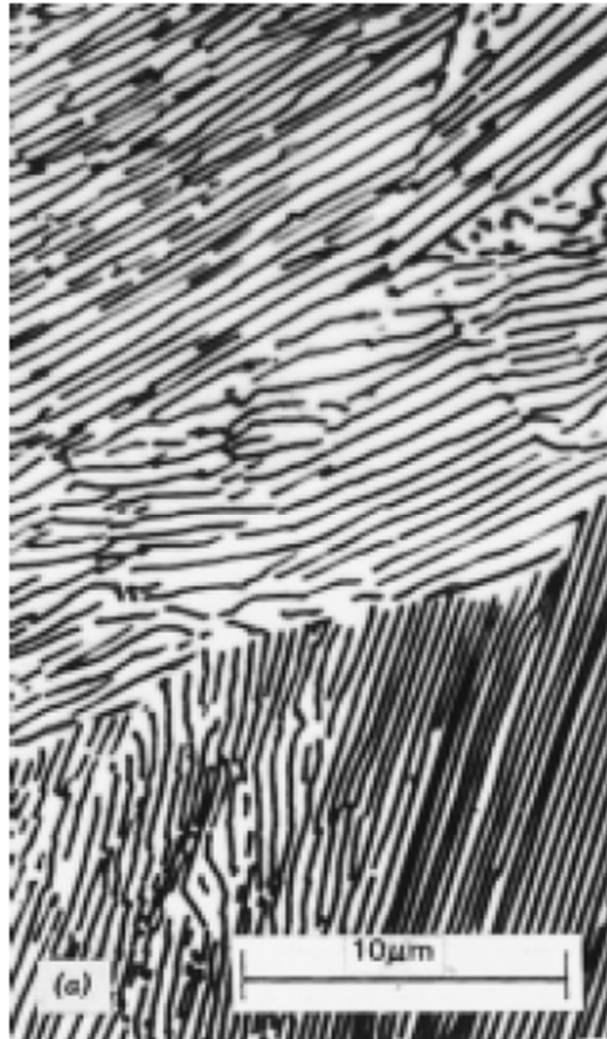


DIAGRAMAS TTT

Con el descenso de la temperatura, la velocidad de difusión del carbono disminuye y las láminas se hacen cada vez más delgadas. La microestructura que se produce bajo estas condiciones es la **perlita fina**

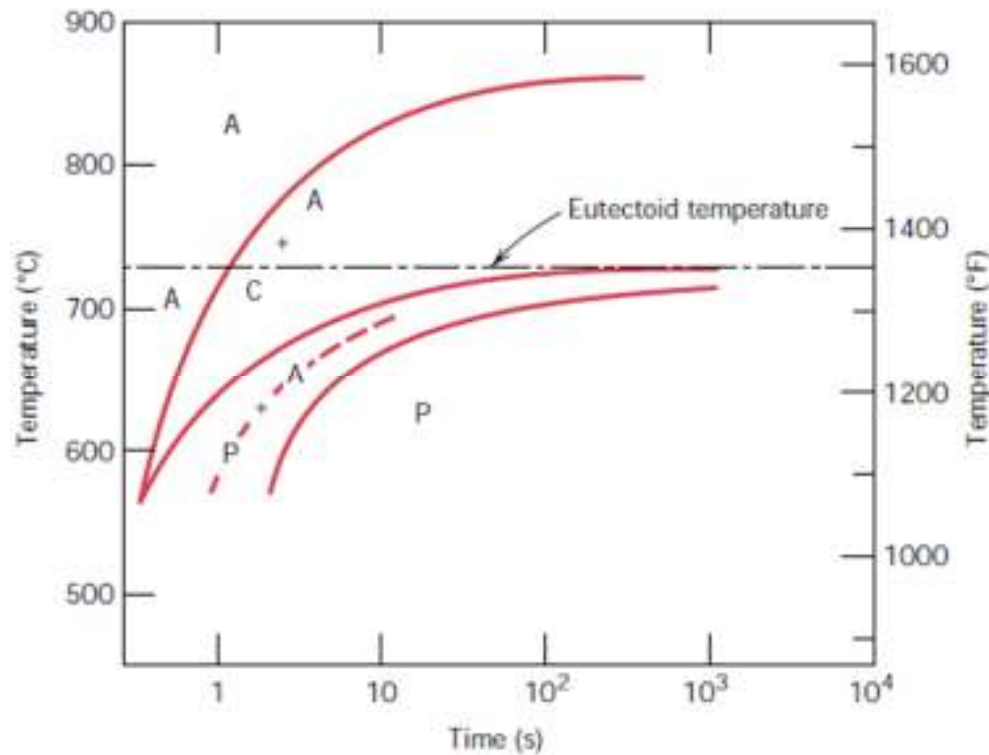


DIAGRAMAS TTT



DIAGRAMAS TTT

Para composiciones distintas a la del eutectoide, además de la perlita, hay presencia de ferrita o cementita; de modo que es necesario tomar en cuenta líneas adicionales en los diagrama TTT

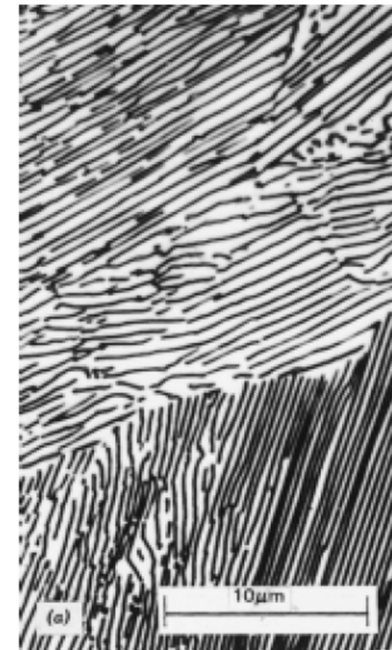
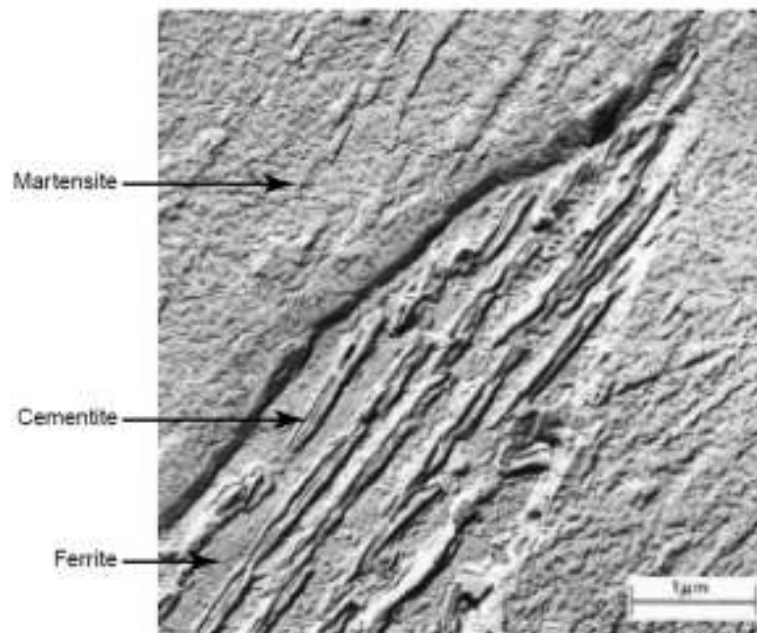


A: austenita
 C: cementita
 F: ferrita
 P: perlita
 B: bainita
 M: martensita

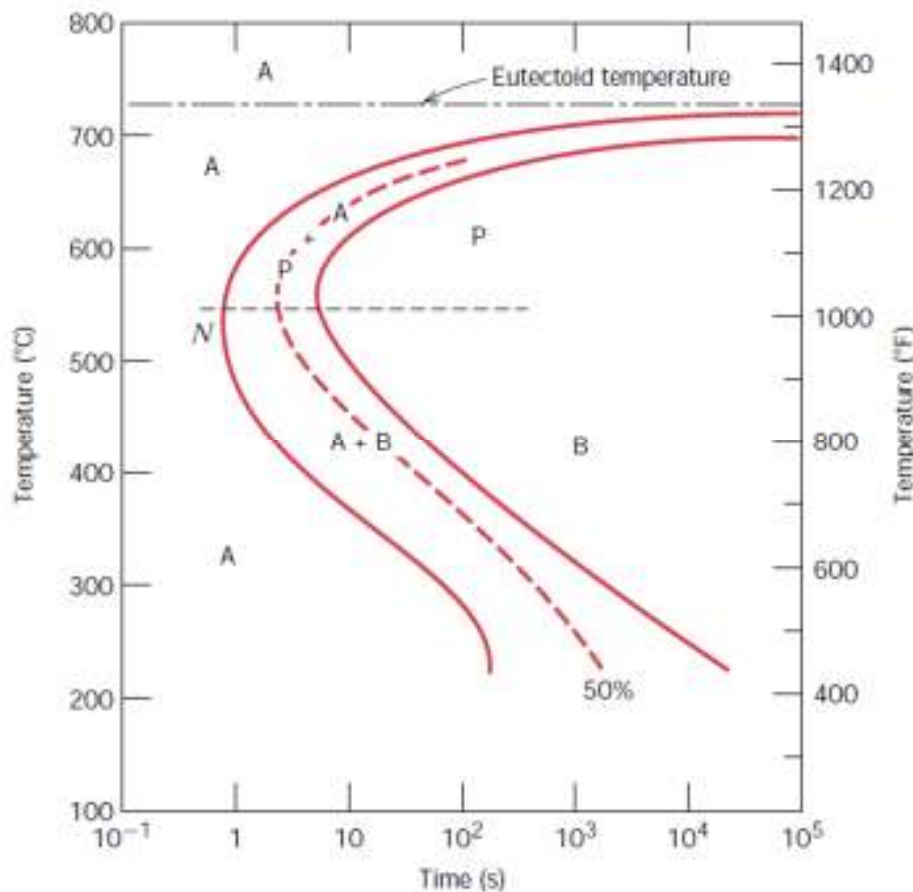
FASES METAESTABLES

Bainita

- ✓ La bainita es otro de los microconstituyentes que pueden formarse a partir de la transformación de la austenita durante el enfriamiento.
- ✓ La microestructura de la bainita está formada por ferrita y cementita, en forma de agujas o placas dependiendo de la temperatura a la que curra la transformación.
- ✓ La microestructura de la bainita es tan fina que es necesario utilizar equipos de alta resolución para lograr observarla (microscopio electrónico de barrido)

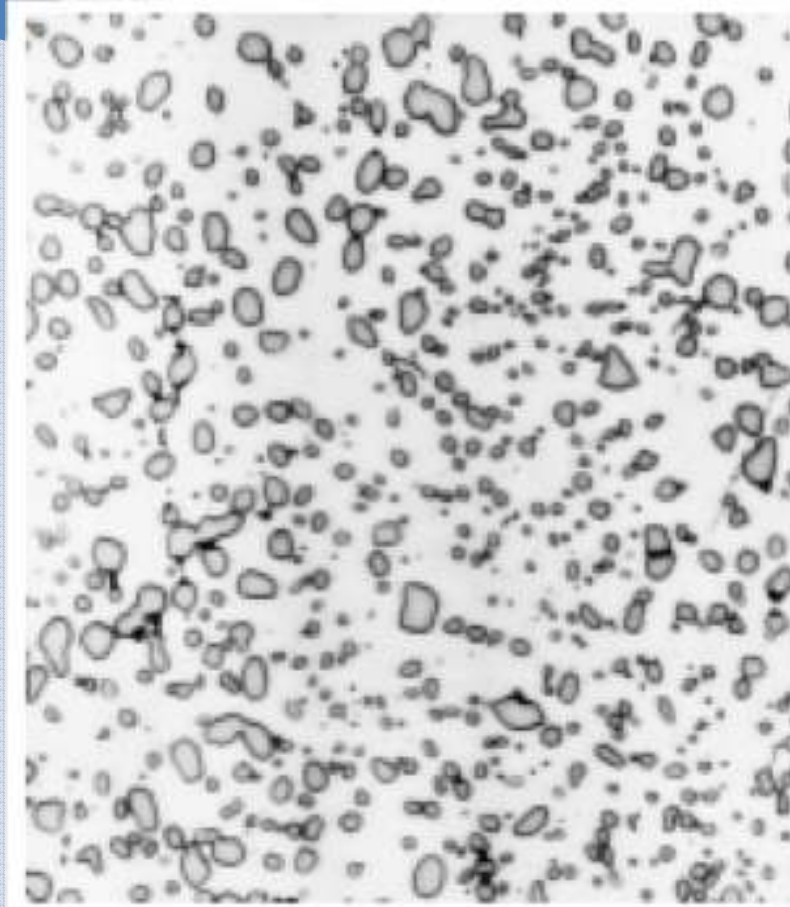


La transformación de la bainita también puede ser representada mediante un diagrama de transformación isotérmico o TTT



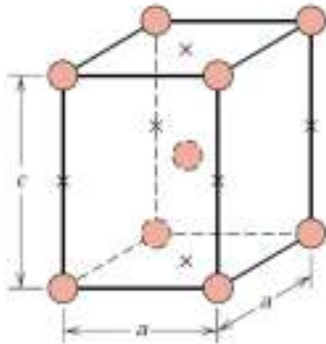
Los diagramas TTT tienen una «nariz» en el punto N, donde la velocidad de la transformación es máxima. Así que la perlita se forma sobre la nariz (540-727°C), mientras que la transformación de austenita en bainita ocurre por debajo de la nariz del diagrama TTT (215-540°C)

Esferoidita



- ✓ Si un acero, con microestructura perlítica o bainítica, es calentado a una temperatura menor a la del eutectoide (700°C) por suficiente tiempo (18-24h), se formará **esferoidita**.
- ✓ En vez de las láminas alternadas de ferrita y cementita de la perlita, la cementita aparece en forma de partículas esféricas embebidas en una matriz de ferrita continua.
- ✓ Esta transformación ocurre por la difusión adicional de carbono, sin cambios en la composición, que es favorecida luego de largos tiempos de tratamiento.
- ✓ Esta transformación es posible debido a la disminución de los bordes de grano en la región α -Fe₃C, lo cual disminuye la energía del sistema

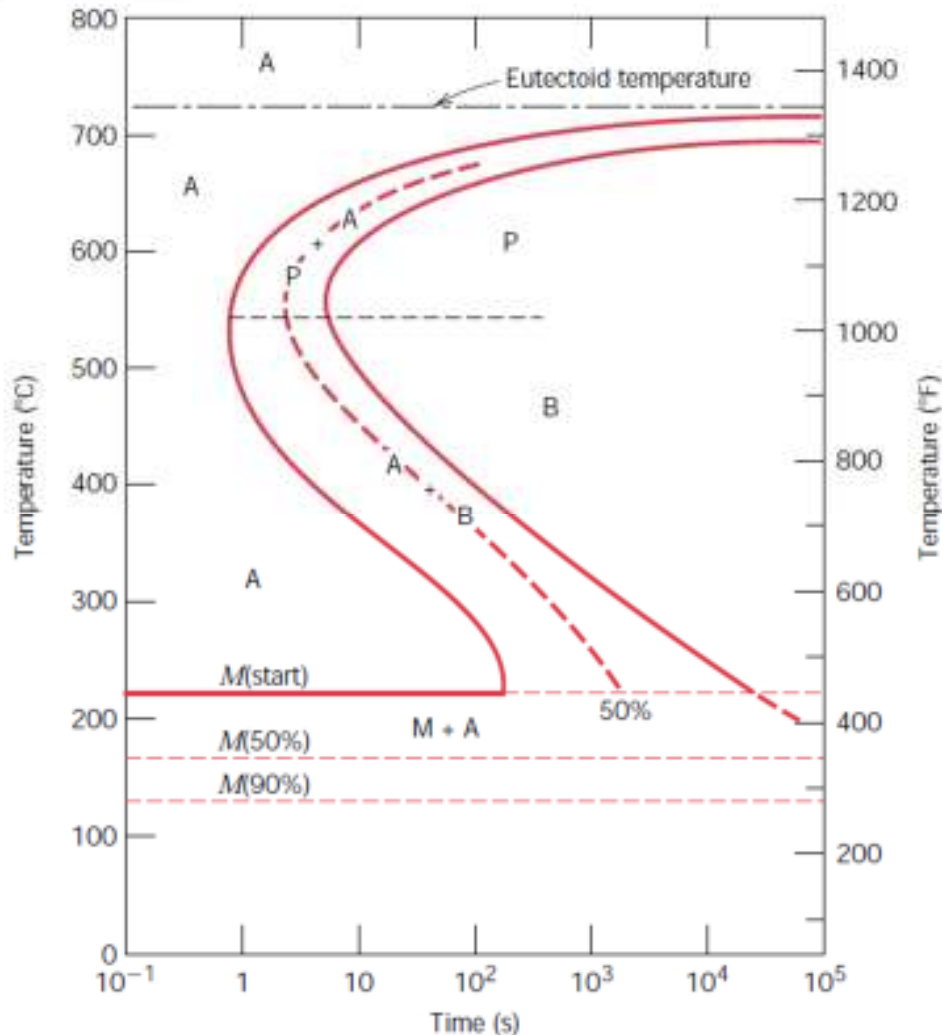
Martensita



Austenita retenida



- ✓ La martensita es otro microconstituyente del acero que se forma cuando la austenita es enfriada rápidamente a temperaturas cercanas a la T_{amb} (**templado**)
- ✓ La martensita es una fase simple de no-equilibrio que resulta de la transformación adifusional de la austenita.
- ✓ La transformación martensítica tiene lugar cuando la velocidad de enfriamiento es lo suficientemente rápida como para prevenir la difusión de los átomos de carbono. En dicha transformación la austenita (fcc) sufre una transformación polimórfica a una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (bct).
- ✓ Esta estructura bct es un bcc con una de sus dimensiones distorsionada, donde los espacios intersticiales están ocupados por los átomos de carbono; formando una solución sólida supersaturada capaz de transformarse a otra estructura si es calentada a una temperatura suficiente para la velocidad de difusión del carbono sea apreciable
- ✓ Como la transformación de austenita a martensita no involucra difusión de átomos, los granos de martensita nuclean y crecen a alta velocidad (la velocidad del sonido a través de la austenita)

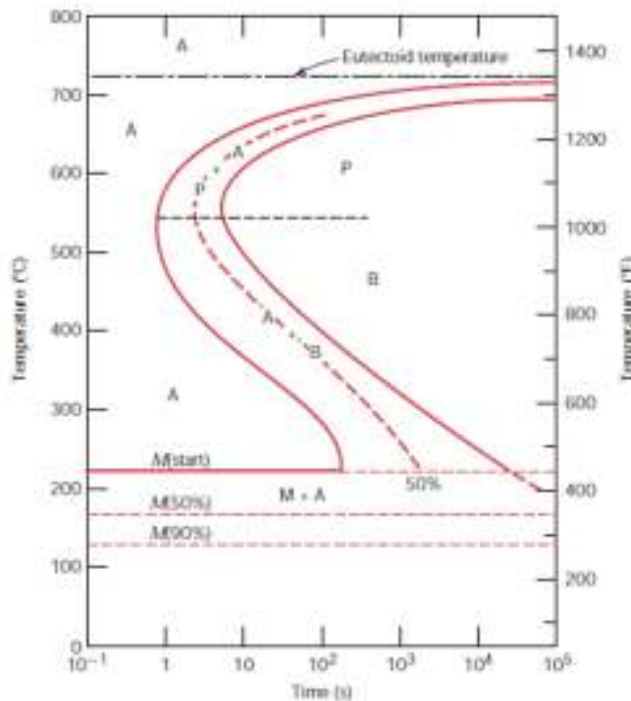


- ✓ Como la martensita es fase metaestable, no aparece en el diagrama Fe-C, pero si en los diagramas TTT
- ✓ Como la transformación es adifusional, entonces no tiene curva «S» como la perlita y la bainita. El comienzo de la transformación está representado por una línea horizontal.
- ✓ La temperatura a la cual se encuentra esta línea es dependiente de la composición del acero.
- ✓ Esta transformación es independiente del tiempo, es solo función de la temperatura a la cual se hace el enfriamiento rápido

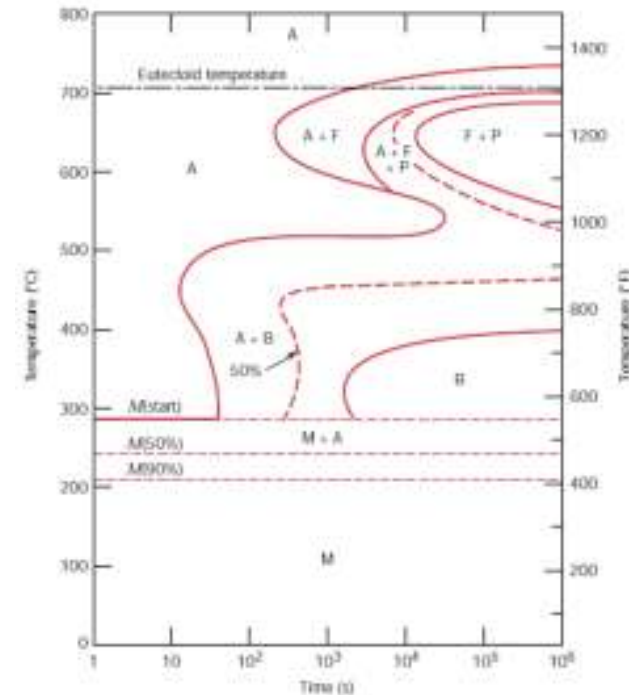
Martensita

La presencia de otros elementos aleantes distintos al carbono (Cr, Ni, Mo, W) puede generar cambios en la posición y forma de los diagramas TTT:

1. Desplazamiento hacia mayores periodos de tiempo de la nariz de la transformación de austenita a perlita
2. La formación de una segunda nariz, correspondiente a la transformación de la austenita en bainita

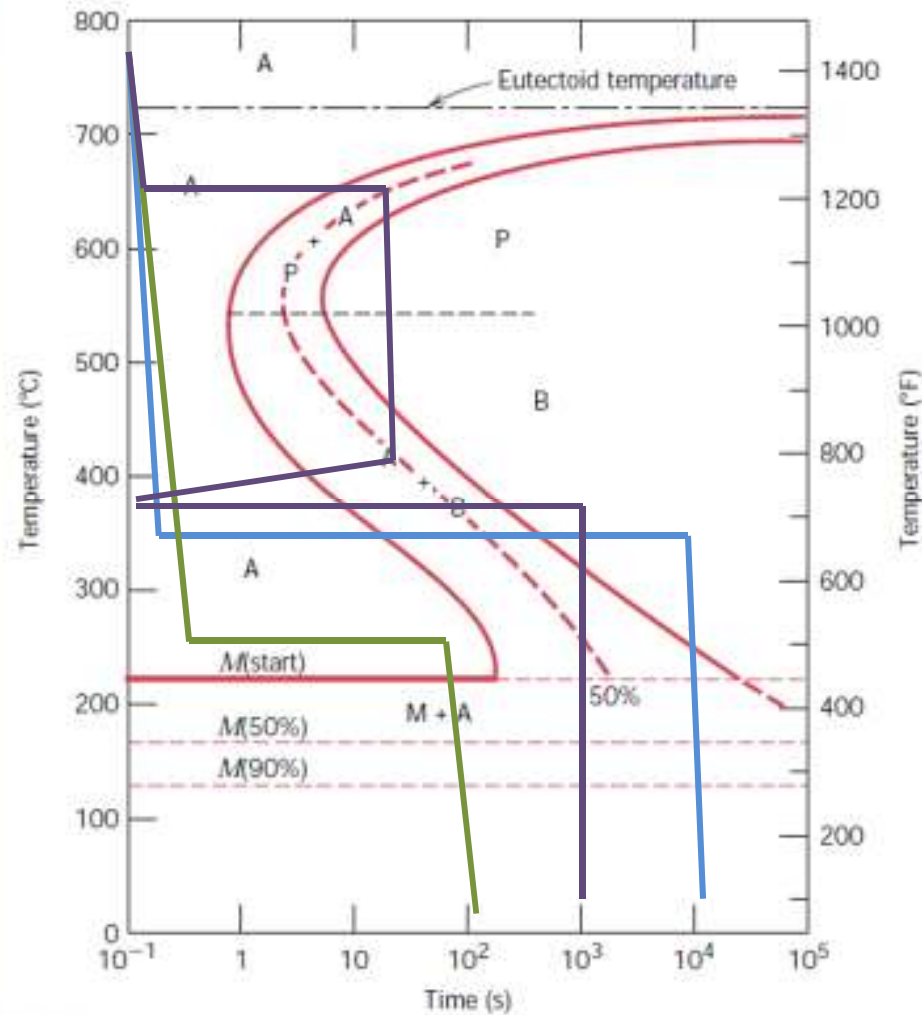


Acero eutectoide



Acero 4340

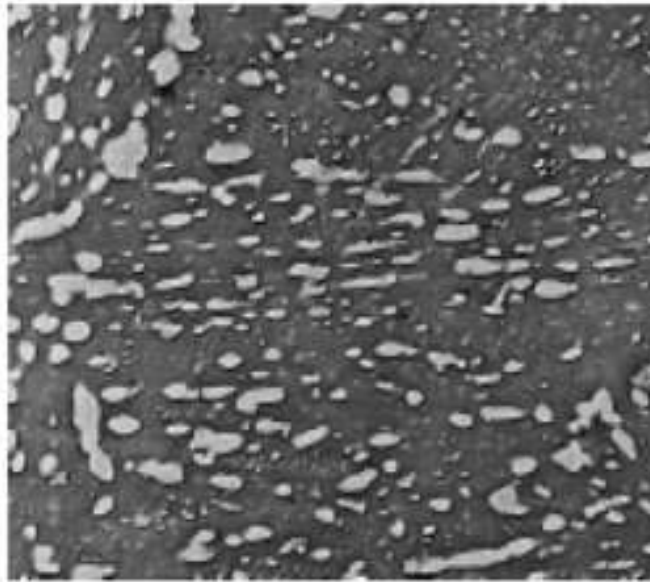
Ejercicio



Utilizando el diagrama TTT para un acero eutectoide, especifique la microestructura que espera obtener luego de realizar los siguientes tratamientos:

- Enfriamiento rápido hasta 350°C, mantenimiento por 10^4 s, temple a temperatura ambiente
- Enfriamiento rápido a 250°C, mantenimiento por 100s, temple a temperatura ambiente
- Enfriamiento rápido a 650°C, mantenimiento por 20s, enfriamiento rápido hasta 400°C mantenimiento por 10^3 s, temple a temperatura ambiente

Martensita Revenida

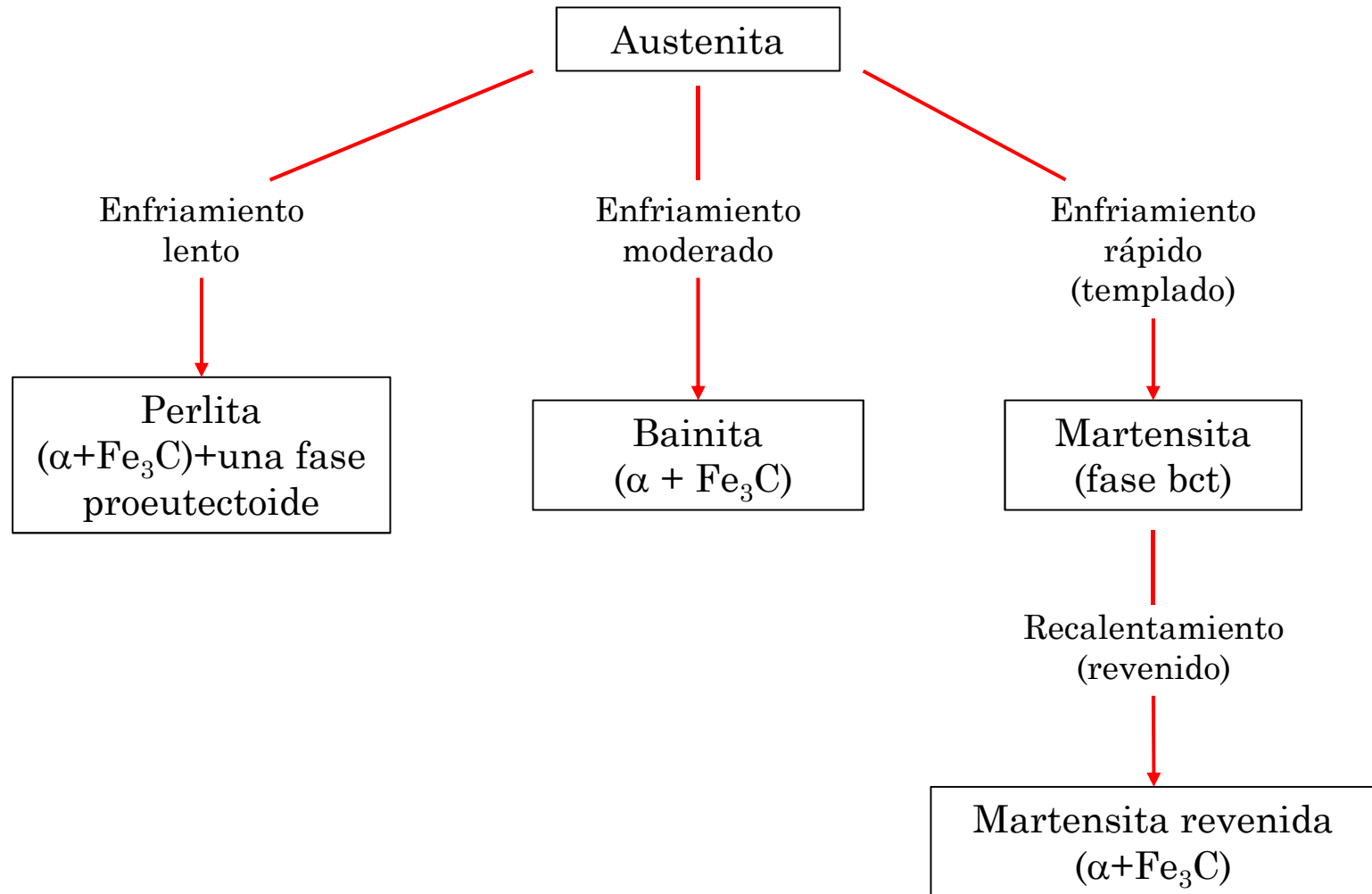


La martensita revenida es casi tan dura como la martensita, pero con mayor ductilidad y tenacidad

- ✓ Luego del enfriamiento rápido o temple, la martensita (además de dura) es frágil, lo que limita su uso. La ductilidad y tenacidad de la martensita se puede mejorar mediante la aplicación de un tratamiento de **revenido**. Este tratamiento permite la ocurrencia de procesos difusionales y la formación de **martensita revenida**
- ✓ El revenido es un tratamiento en el cual un acero martensítico es expuesto a una temperatura menor a la del eutectoide por un tiempo específico. Por lo general el revenido se realiza entre 250 y 650°C.
- ✓ La microestructura de la martensita revenida consiste de partículas muy pequeñas y uniformemente dispersas de cementita en una matriz continua de ferrita. Esta microestructura es similar a la de la esferoidita, con la diferencia de que las partículas de cementita son mucho mas pequeñas

martensite (BCT, single phase) → tempered martensite (α + Fe_3C phases)

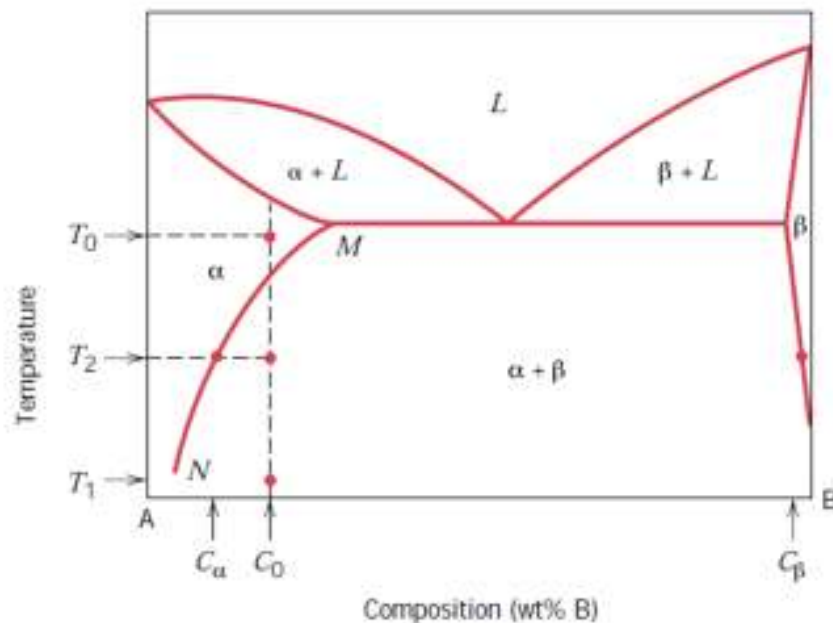
FASES METAESTABLES



Endurecimiento por Precipitación

La dureza y resistencia de algunas aleaciones metálicas puede ser mejorada mediante la formación de pequeñas partículas dispersas de una segunda fase en la matriz o fase original. Este proceso es llamado endurecimiento por precipitación

Algunas aleaciones que pueden ser endurecidas mediante este tratamiento son las aleaciones Al-Cu, Cu-Be, Cu-Sn y Mg-Al



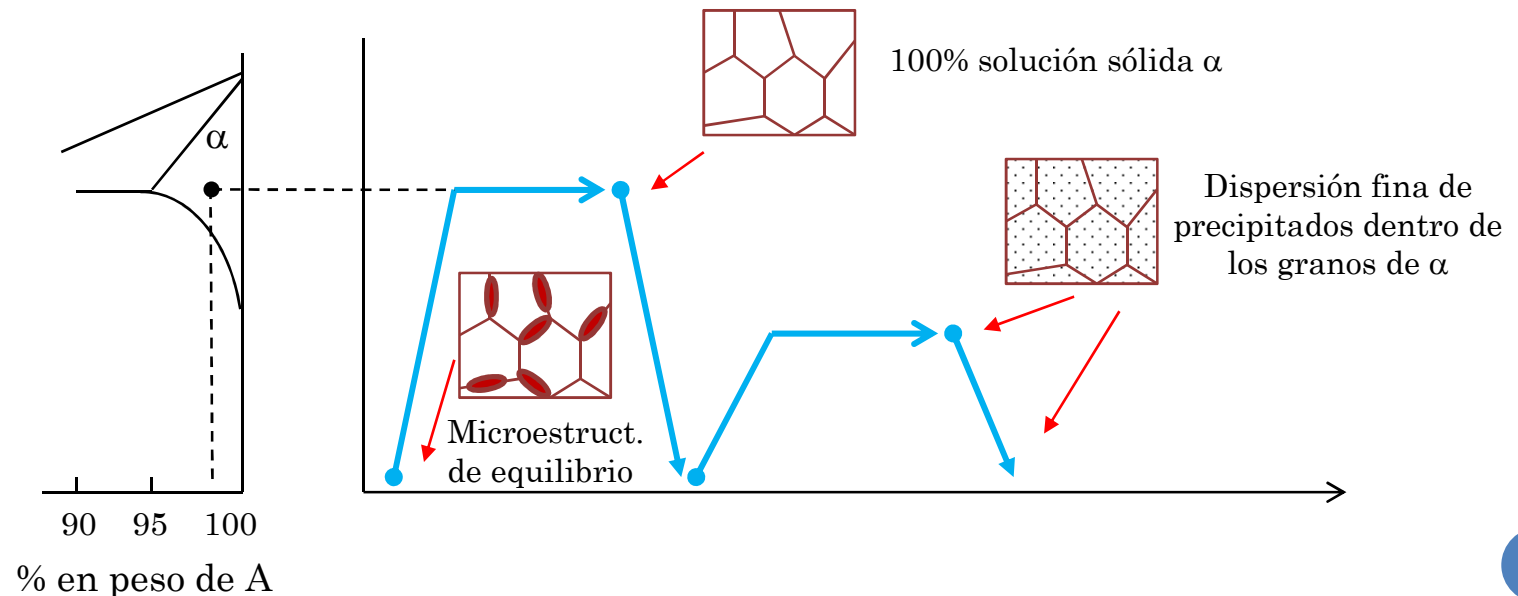
Para que una aleación se endurezca por precipitación:

1. Debe haber una solubilidad apreciable de un componente en el otro
2. El límite de solubilidad debe descender rápidamente con la disminución de la temperatura
3. La composición de la aleación a endurecer debe ser menor a la composición de máxima solubilidad

TRATAMIENTOS TÉRMICOS

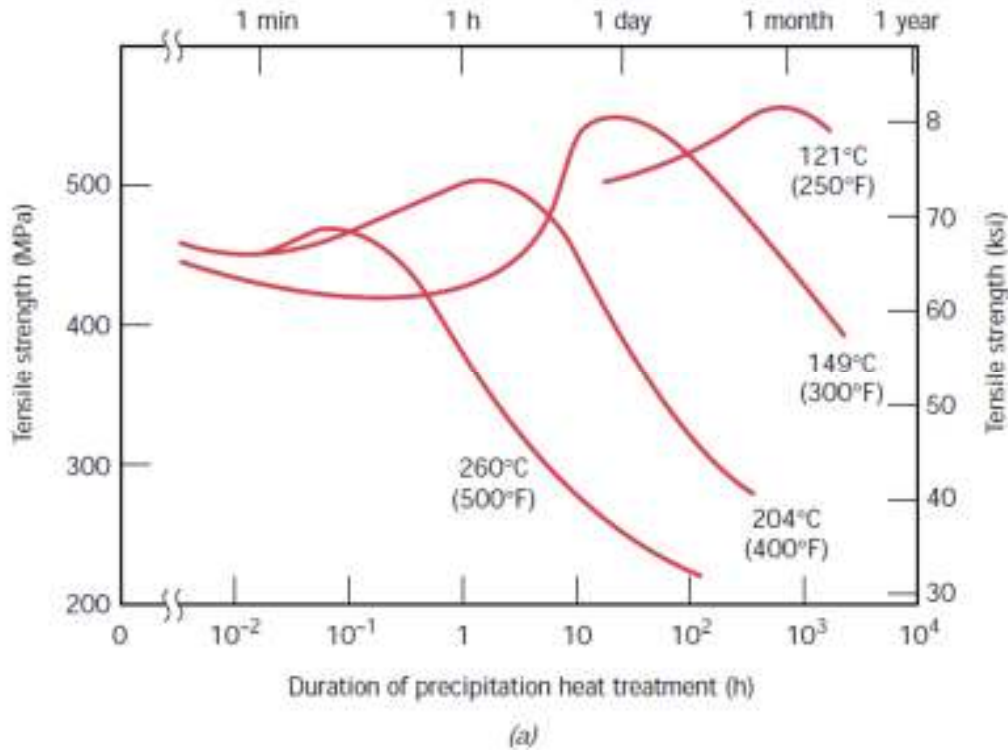
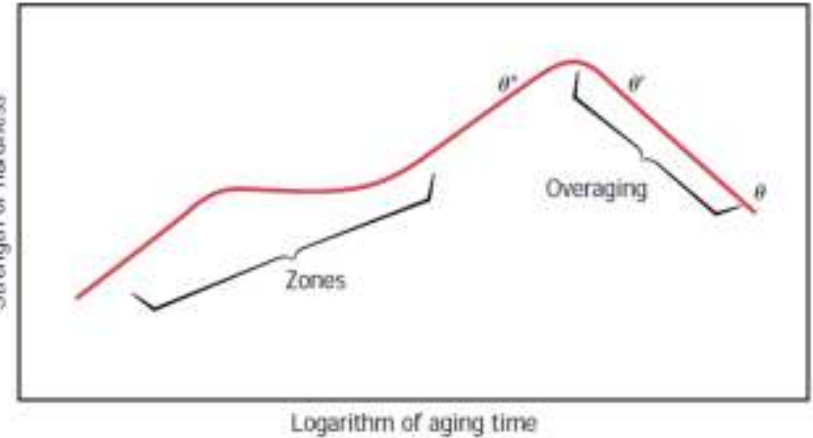
Endurecimiento por Precipitación

1. Tratamiento de solución o de homogeneización. La aleación (en estado de entrega) se calienta hasta llegar a la zona donde hay una sola fase, a fin de lograr una solución sólida sobresaturada de B en una matriz de α
2. Tratamiento de precipitación. La estructura monofásica (sobresaturada) es enfriada rápidamente hasta temperatura ambiente. A esta temperatura la precipitación es lenta, de modo que se mantiene la solución sólida sobresaturada como fase metaestable
3. Envejecimiento. Posteriormente el material es calentado hasta una temperatura intermedia, temperatura a la que la difusión es apreciable y permite la formación de una dispersión fina de precipitados



TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Endurecimiento por Precipitación



La dureza del material aumenta en función del tiempo:

- ✓ Envejecimiento natural
- ✓ Envejecimiento artificial

Recocido

- ✓ Consiste en calentar el acero a la temperatura adecuada y luego enfriar lentamente a lo largo del intervalo de transformación. El propósito del recocido puede ser refinar el grano, proporcionar suavidad, mejorar las propiedades térmicas y magnéticas y, en algunos casos, mejorar el maquinado. Este tratamiento implica un proceso de enfriamiento muy lento y, por tanto, llega a estar muy próximo al diagrama de equilibrio de fases Fe-C.
- ✓ Por lo general el tratamiento de recocido se le realiza a los materiales deformados mecánicamente (trabajo en frío), ya que éstos tienen esfuerzos y tensiones internas que van en detrimento de sus propiedades.
 1. **Recristalización.** El material deformado presenta granos alargados. A la temperatura del tratamiento se promueve la nucleación de nuevos granos equiaxiales y libres de tensiones. Estos granos crecen hasta constituir toda la microestructura. Como resultado el tamaño del grano de la microestructura recristalizada disminuye al aumentar el grado de deformación del material
 2. **Crecimiento de grano.** La microestructura que se obtiene luego de la recristalización tiene una alta concentración de bordes de grano (alta energía); de modo que por efecto de la temperatura ocurre una coalescencia de granos (impulsado por la reducción del área superficial) que resulta en el ablandamiento del material

TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Normalizado

Se lleva a cabo al calentar aproximadamente 38 °C por encima de la línea de temperatura crítica superior (en el campo austenítico) seguido por un enfriamiento en aire quieto hasta la temperatura ambiente. El propósito de la normalización es el de producir un acero más duro y más resistente que el obtenido por recocido. El incremento en la rapidez de enfriamiento en aire cuando se compara con enfriamiento en horno afecta en varias formas la transformación de la austenita y la microestructura resultante. Como ya no se enfría en condiciones de equilibrio, el diagrama Fe-C no puede utilizarse para predecir las proporciones de ferrita y perlita que existirán a temperatura ambiente.

TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Templado

- ✓ Es un calentamiento desde la zona austenítica, seguido de un enfriamiento acelerado.
- ✓ La alta velocidad de enfriamiento no permite la difusión del carbono, lo que implica que no hay tiempo para la transformación de la austenita a ferrita o austenita a cementita. Entonces se forma una estructura tetragonal sobresaturada en carbono, donde éste queda atrapado en una fase metaestable de estructura tetragonal centrada en el cuerpo denominada martensita.
- ✓ La severidad del temple puede variar dependiendo del medio que se utilice para realizar el tratamiento: solución acuosa de 10% de cloruro de sodio (salmuera), agua de grifo, sales fundidas o líquidas, aceite soluble y soluciones acuosas, aceite y aire.
- ✓ Como el material templado es muy duro y frágil, se realiza el **revenido** que consiste en calentar a una temperatura menor que la crítica inferior (por debajo del eutectoide), enfriándolo luego generalmente al aire y otras veces en aceite o agua, según la composición. El propósito del revenido es liberar los esfuerzos residuales y mejorar la ductilidad y tenacidad del acero. En general, sobre el amplio intervalo de temperaturas de revenido (400-800°F o 200-430 °C), la dureza disminuye y la tenacidad aumenta conforme se incrementa la temperatura de revenido.

TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Proceso	Procedimiento	Fases resultantes
Recocido	Enfriamiento lento desde el campo de la austenita hasta temperatura ambiente	Perlita gruesa (equilibrio)
Normalizado	Enfriamiento moderado desde el campo de la austenita hasta la temperatura ambiente	Perlita fina
Temple	Enfriamiento violento desde el campo de la austenita hasta temperatura ambiente	Martensita
Revenido	Recalentamiento de la martensita a temperaturas menores a la del eutectoide	Martensita revenida

Ejercicios