

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

**Departamento de Ciencia de los Materiales e  
Ingeniería Metalúrgica**

**TERMODINÁMICA APLICADA A  
LOS DIAGRAMAS DE FASES**

**Tesis Doctoral**

**por**

**Miguel Ángel Barbés Fernández**

**Directores:**

**Luís Felipe Verdeja González**

**José Ignacio Verdeja González**

Julio, 2011

*A mi familia, en especial a Laura*



*Agradecimientos:*

*Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que en mayor o menor medida han colaborado en el desarrollo de este trabajo, tanto con su colaboración directa como con su apoyo y sus ánimos. Es casi imposible no dejarse a alguien en el tintero.*

*En primer lugar, a D. Luis Felipe y a D. José Ignacio Verdeja González, por su dedicación y ayuda. Sin ellos, este trabajo no habría siquiera empezado.*

*A José Ovidio García, por su inestimable ayuda en todo lo que he necesitado a lo largo de estos años. Sin su paciencia, no habría sabido hacer nada con un microscopio.*

*A mi hermana Florina, por su constante apoyo, siempre dispuesta a lo que pudiera necesitar con una sonrisa puesta.*

*A mi familia, a mi padre, a mi madre, a mis hermanos, cuñados, sobrinos, suegros... a Laura, a Rocío... porque siempre que estás cansado, se las arreglan para levantarte.*

*Gracias a ellos y a tanto otros (Érika, María Teresa, Ana M<sup>a</sup> López, D. José Pedro Sancho, D. Juan Asensio...) he podido completar este trabajo.*



## **Resumen**

El presente trabajo busca poner de manifiesto la relevancia que tiene el conocimiento de la termodinámica para el estudio e investigación en la ciencia y tecnología de los materiales. Concretamente, se ha aplicado la misma a la modificación y diseño de los diagramas de fases.

En el capítulo introductorio, se han desarrollado todos los conceptos teóricos necesarios para el trabajo, comenzando con la explicación de lo que es un sistema termodinámico, para luego estudiar los sistemas de uno, dos y más de dos componentes. Finalmente, utilizando el sistema Fe-C como referencia, se ha explicado la manera de obtener un diagrama de fases a través de la termodinámica.

Para poner todo ello en práctica, se han analizado tres casos diferentes, dentro del área de conocimiento de la ciencia y tecnología de los materiales.

En primer lugar, se analizó la influencia de los elementos de aleación sobre la temperatura “líquidus” de los arrabios. Gracias a ello, se pudo estudiar la influencia del silicio y del manganeso en las ecuaciones de corrosión del crisol de horno alto.

En segundo lugar, se estudió la influencia que tiene sobre los aceros eutectoides las diferentes composiciones en silicio y manganeso. De esta

forma se pudo trazar un mapa de aceros eutectoides, en función de sus contenidos en carbono, manganeso y silicio. Se pudo explicar de este modo la presencia de estructura eutéctica en aceros teóricamente hipereutécticos.

Por último, se estudió la anomalía presente en la estructura de las aleaciones del sistema aluminio – silicio como consecuencia del moldeo por inyección. Se puede comprobar, por metalografía cuantitativa, que la cantidad de eutéctica presente no se corresponde con la predicha por el diagrama de fases de equilibrio. Se estudió el papel de la presión en el sistema binario y se dió una posible explicación de la estructura micrográfica que presentan las piezas de aleación Al 8,5%Si 3%Cu así fabricadas.

## **Abstract**

The aim of this work is to show the importance of thermodynamics in the investigation of material science. In particular, it has been applied to the construction of phase diagrams.

In the introduction chapter, it has been shown the theoretical concepts for this work, with the explanation of what is a thermodynamic system and the study of one, two or more components systems. Finally, using the Fe-C system as reference, it has been explained the way to obtain a phase diagram through thermodynamic concepts.

In order to apply this, it has been analyzed three different cases related to materials science and technology.

In the first chapter, it has been studied the influence of alloy elements in the liquid temperature for pig-irons. With this, it has been possible to see the influence of Si and Mn in the corrosion equations of the blast furnace crucible.

In chapter two, it has been studied the influence of different Si and Mn compositions in the microstructure of eutectic steels. This way, it was possible to make a diagram of eutectic steels, watching its contents in C, Mn and Si. With this diagram it was possible to explain the presence of eutectic structures in steels with “hipereutectic” compositions, such as it is observed in Fe-C-X isopleths.



Finally, in the last chapter, it was studied the microstructural anomaly in the Al- Si alloys caused by the die casting process. It can be seen, with the use of quantitative metallography, that the amount of eutectic in this alloys is different from the expected one by the use of the phase diagram. It was studied the paper of the pressure in the system and it was explained the micrographic structure in samples of Al-8,5%Si-3%Cu die casting alloys.

# Indice

0. Introducción .....	19
I. Sistema Termodinámico <sup>[1]</sup> :.....	19
II. Sistemas de un único componente <sup>[2]</sup> .....	25
a. Energía libre de Gibbs como función de la temperatura:....	25
b. Efecto de la presión:.....	28
c. Fuerza impulsora de la transformación en sistemas de un solo componente: .....	29
III. Soluciones Binarias <sup>[2]</sup> .....	31
a. Caso a: Soluciones ideales: .....	32
b. Caso b: Soluciones regulares: .....	37
IV. Equilibrio en sistemas heterogéneos <sup>[2]</sup> : .....	42
V. Tratamiento termodinámico del sistema Fe-C .....	45
Bibliografía .....	54
Relación de figuras .....	55
1. Elementos de aleación en arrabios.....	57
I. Introducción.....	57
II. El Modelo de Desgaste Nodal (NWM) .....	62

a.	Ataque químico. Ecuación convectiva .....	64
b.	Ataque químico. Ecuación difusional.....	68
III.	Resultados experimentales .....	69
IV.	Conclusiones .....	75
	Bibliografía .....	77
	Relación de figuras:.....	79
	Relación de tablas .....	80
2.	Elementos de aleación en aceros eutectoides.....	81
I.	Introducción <sup>[15]</sup> .....	81
II.	El manganeso y el silicio como aleantes en los aceros <sup>[16,17]</sup> .....	90
III.	Mapa de aceros eutectoides débilmente aleados con Mn y Si <sup>[18,19]</sup> . .	95
IV.	Conclusiones .....	98
	Bibliografía .....	100
	Relación de figuras.....	101
	Relación de tablas .....	102
3.	La presión en los Siluminios inyectados .....	103
I.	Introducción <sup>[20,21]</sup> .....	103
II.	Los Siluminios inyectados: Fundamentos.....	110
III.	Los Siluminios inyectados: Equipos .....	113

IV. Planteamiento y datos experimentales. ....	117
V. La Presión como variable en los Sistemas Termodinámicos. ....	132
VI. Conclusiones.....	141
Bibliografía.....	142
Relación de figuras.....	143
Relación de tablas .....	145



# Índice de Figuras

Figura 0.1.: Tipos de equilibrio termodinámico.....	22
Figura 0.2.: Variaciones de H y G con la Temperatura.....	27
Figura 0.3.: Efecto de la presión sobre el hierro puro .....	29
Figura 0.4.: Variación de $\Delta G$ con el subenfriamiento .....	30
Figura 0.5.: Energía de las sustancias reaccionantes .....	31
Figura 0.6.: Energía libre de mezcla de una solución ideal.....	34
Figura 0.7.: Energía libre molar de una solución ideal a diferentes temperaturas ( $T_1 < T_2$ ).....	34
Figura 0.8.: Relación entre energía libre de una solución y los potenciales químicos de sus elementos.....	36
Figura 0.9.: Representación de los valores de $RT \ln X_A$ y $RT \ln X_B$ .....	37
Figura 0.10.: Efecto de $\Delta H_{mix}$ y $T$ sobre $\Delta G_{mix}$ .....	39
Figura 0.11.: Relación entre energía libre y actividad .....	40
Figura 0.12.: Leyes de Raoult y Henry .....	42
Figura 0.13.: Energías libres de las fases $\alpha$ y $\beta$ .....	43
Figura 0.14.: Potenciales químicos y actividades en el equilibrio entre dos fases.....	44

Figura 0.15.: Curvas de energía para la Ferrita, Austenita y Cementita, a temperatura ligeramente superior a la eutéctica (1050K).....	50
Figura 0.16.: Curvas de energía para la Ferrita, Austenita y Cementita, a temperatura inferior a la eutéctica (900K) .....	51
Figura 0.17.: Curvas de energía para la Ferrita, Austenita y Cementita, a la temperatura eutéctica (1000K) .....	52
Figura 0.18: Diagrama de equilibrio Fe-C metaestable .....	53
Figura 1.1.: Producción mundial de Acero <sup>[4,5]</sup> .....	57
Figura 1.2: Influencia del manganeso y silicio sobre la máxima solubilidad del carbono en el hierro.....	71
Figura 2.1: Acero hipereutectoide atacado con picrato sódico a ebullición. .	82
Figura 2.2: Carril 6454 atacado con Nital (arriba) y con picrato sódico a ebullición (abajo).....	83
Figura 2.3: Carril extraduro R65 (5469/E-80) atacado con Nital. ....	87
Figura 2.4: Carril extraduro R65 (5469/E-80) al microscopio electrónico. ...	87
Figura 2.5.: Cortes pseudobinarios del diagrama ternario Fe-C-Mn.....	90
Figura 2.6: Cortes pseudobinarios del diagrama ternario Fe-C-Si.....	91
Figura 2.7.: Diagrama pseudo-binario Fe-C-1%Mn-0.5%Si.....	92
Figura 2.8.: Diagrama pseudo-binario Fe-C-2%Mn-0.5%Si.....	93
Figura 2.9.: Diagrama pseudo-binario Fe-C-2%Mn-1%Si .....	93
Figura 2.10: Diagrama pseudo-binario Fe-C-1.6%Mn-1.2%Si .....	94

Figura 2.11.: Mapa de Aceros Eutectoides.....	98
Figura 3.1: Diagrama de equilibrio Aluminio - Silicio .....	104
Figura 3.2: Pieza moldeada en arena, pulida, a 100X.....	107
Figura 3.3: Pieza moldeada en arena, pulida, a 500X.....	108
Figura 3.4: Pieza modificada con Na, pulida, a 100X.....	110
Figura 3.5: Equipo de inyección “Evolution and Carat”, de Bühler.....	114
Figura 3.6: Esquema y funcionamiento de un horno de inyección de cámara horizontal y fría.....	115
Figura 3.7: Baldosa para suelo técnico .....	118
Figura 3.8: Aleación moldeada en coquilla .....	119
Figura 3.9: Aleación moldeada en crisol de alúmina.....	119
Figura 3.10: Nervio (Periferia) .....	121
Figura 3.11: Nervio (Núcleo) .....	122
Figura 3.12: Superficie (parte interna) .....	123
Figura 3.13: Superficie (parte media) .....	124
Figura 3.14: Superficie (parte externa).....	125
Figura 3.15: En coquilla metálica .....	126
Figura 3.16: En crisol de alúmina .....	127
Figura 3.17: Influencia de la Presión en el sistema Al-Si, según Chernov, D.B. y Schinyaev, A. Ya. <sup>[23]</sup> .....	133



Figura 3.18: Influencia de la Presión en el sistema Al-Si, calculado a través de la Termodinámica (entre 1Bar-25KBar).....	135
Figura 3.19: Influencia de la Presión en el sistema Al-Si, calculado a través de la Termodinámica (entre 1Bar-2KBar).....	136
Figura 3.20: Nervio a pocos aumentos.....	137
Figura 3.21: Solubilidad del Hidrógeno en Aluminio.....	139

## Indice de tablas

Tabla 1.1: Influencia del manganeso y silicio sobre la máxima solubilidad del carbono en el hierro.....	71
Tabla 1.2: Ecuaciones para expresar la solubilidad del carbono en el hierro en función de los contenidos en manganeso y silicio presentes .....	72
Tabla 1.3: Velocidades y desgastes en materiales carbonosos bajo distintas condiciones experimentales .....	73
Tabla 1.4: Propiedades físicas y térmicas del arrabio y la escoria de alto horno.....	74
Tabla 2.1: Composición química del carril 6454 .....	83
Tabla 2.2: Características mecánicas de carriles de grado normal.....	84
Tabla 2.3: Composición química de carriles de grado normal.....	84
Tabla 2.4: Características mecánicas de carriles de grado duro.....	85
Tabla 2.5: Composición química de carriles de grado duro.....	85
Tabla 2.6: Características mecánicas de carriles de grado extraduro .....	86
Tabla 2.7: Composición química de carriles de grado extraduro .....	86
Tabla 2.8: Composición química del carril extraduro R65 (5469/E-80) .....	86
Tabla 2.9.: Euronorma de composición química de carriles.....	89
Tabla 3.1: Contaje de puntos para las aleaciones estudiadas.....	128
Tabla 3.2: Posición del punto eutéctico .....	130



## **Introducción**

El objetivo de este trabajo de tesis doctoral es poner de manifiesto la importancia que tiene la Termodinámica para el estudio e investigación en Ciencia y Tecnología de los Materiales. Concretamente, se referirá a su aplicación al cálculo e interpretación de los diagramas de fase cara a la relación estructura – propiedades que presentan.

Para ello, se planteará la aplicación de la termodinámica a tres casos, relativos a un arrabio, a un acero perlítico y a un siluminio.

A lo largo de este capítulo introductorio, se plantearán las bases científicas del trabajo. Para ello, se explicará aquella parte de la Termodinámica que tiene especial relevancia para el estudio de los Diagramas de Fases.

### **TERMODINÁMICA DE LOS DIAGRAMAS DE FASE**

#### **I. Sistema Termodinámico<sup>[1]</sup>:**

Para explicar la aplicación de la termodinámica a los Diagramas de Fases, es fundamental repasar unos conceptos básicos.

Sistema: Se dice que un conjunto de sustancias forman un sistema cuando el estado físico-químico de cada uno de ellos depende del estado de los demás.

Fases o constituyentes: Cada uno de los cuerpos que componen el sistema. Son, en el equilibrio, zonas química y físicamente homogéneas en todos sus puntos, separadas unas de otras por intercaras o interfases. Habitualmente, las fases no ocupan una sola parte del sistema, sino que se encuentran entremezcladas (troceadas) las unas con las otras.

Componentes: Elementos o compuestos químicos presentes en las fases del sistema, a partir de los cuales puede definirse la condición de equilibrio del sistema.

Así, la perlita, por ejemplo es, termodinámicamente hablando, un sistema formado por dos fases, ferrita (solución sólida de inserción octaédrica del C en la red BCC de la variedad alotrópica  $\alpha$  del Fe) y el carburo de hierro cementita,  $Fe_3C$ .

A la T y P consideradas, la función termodinámica adecuada para definir el estado de equilibrio del sistema es la energía libre de Gibbs,  $G$ .

Si denominamos  $\alpha, \beta, \gamma \dots$  a las  $f$  fases que integran el sistema, y 1, 2, 3... c, a los C componentes del mismo, por tratarse de una función extensiva:

$$G = G^\alpha + G^\beta + G^\gamma \dots (1 < i < f) \quad [1]$$

Y, para cada fase:

$$G^f = G(n_1^f, n_2^f, n_3^f, \dots, n_c^f, P, T) \quad (1 < i < c) \quad [2]$$

La función termodinámica  $G$  es, matemáticamente hablando, una función extensiva de grado 1, es decir:

$$\lambda G = G(\lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_c, P, T) \quad [3]$$

De modo que, aplicando el teorema de Euler de las funciones homogéneas, a  $P$  y  $T$  constantes:

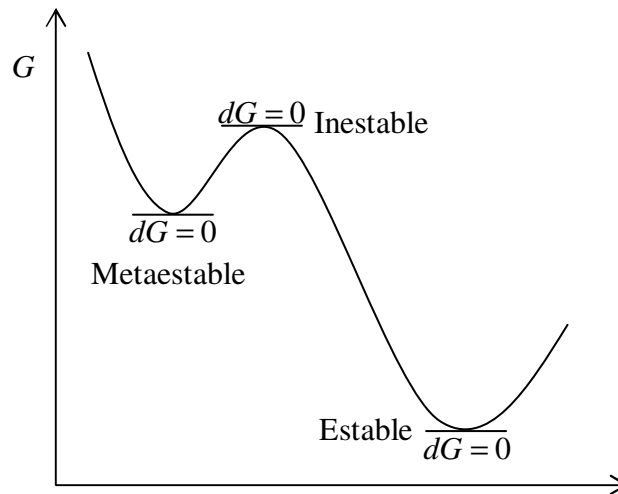
$$G = \sum_1^c \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right) n_i \quad [4]$$

Las funciones  $\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)$  son las denominadas energías libres molares parciales (o potenciales químicos); que, a su vez, son funciones extensivas de grado 0 (no dependen de la cantidad de materia).

$$\mu_i^f = \mu_i(n_1^f, n_2^f, \dots, n_c^f, P, T) = \mu_i(X_1^f, X_2^f, \dots, X_c^f, P, T) \quad [5]$$

Siendo  $X_i^f = \frac{n_i^f}{\sum_1^c n_i^f}$ , las fracciones molares de los componentes  $i$

presentes en la fase genérica  $f$ .



**Figura 0.1.: Tipos de equilibrio termodinámico**

El sistema alcanza su equilibrio cuando llega a la configuración de mínima energía  $G$ , figura 0.1; alcanza el mínimo absoluto tras pasar por las configuraciones intermedias metaestables o inestables. En dichas condiciones:

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta + dG^\gamma + \dots = 0 \quad [6]$$

$$dG^f = \sum_1^c \frac{\partial G^f}{\partial n_i} dn_i = \sum_1^c \mu_i^f dn_i^f \quad (\text{a } P \text{ y } T \text{ constantes}) \quad [7]$$

De donde se deduce que la condición de equilibrio químico, añadida a la de equilibrio térmico ( $T = Cte$ ) y mecánico ( $P = Cte$ ) impone que el potencial químico del componente genérico  $i$  sea el mismo en todas las fases presentes:

$$\forall i \rightarrow \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma = \dots = \mu_i^f \quad (1 < \varphi < F) \quad [8]$$

Lo que impide cualquier trasvase de componentes entre fases en el equilibrio. A modo de ejemplo, si  $dn$  moles del componente  $i$  intentaran pasar de la fase  $\alpha$  a la  $\beta$ :

$$dn_i^\beta = -dn_i^\alpha = dn_i \quad [9]$$

La variación de G asociada sería:

$$dG = \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \mu_i^\beta dn_i^\beta = dn_i(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) = 0 \quad [10]$$

$$\text{Luego: } \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\varphi = \dots \quad [11]$$

De esta afinidad química entre las fases (cada componente posee el mismo potencial en cada una de ellas) y de las igualdades:

$$\sum_i^f X_i^\alpha = 1 \quad (1 < i < C) \quad [12]$$

Derivan:  $C(F-1) + F$  ecuaciones. El número de incógnitas, las fracciones molares de los componentes  $c$  en cada una de las fases,  $cf$ , más presión  $P$  y temperatura  $T$  es igual a  $CF + 2$ . El sistema será compatible si:

$$\text{Número de ecuaciones} \leq \text{Número de incógnitas}$$

$$\text{Es decir: } C(F-1) + F \leq CF + 2 \Rightarrow F \leq C + 2 \quad [13]$$



Denominando  $L$ , grados de libertad, al número de variables intensivas que pueden variar dentro de un determinado rango sin que el equilibrio se rompa, hemos llegado a la regla de las fases o del equilibrio de Gibbs:

$$F + L = C + 2 \quad [14]$$

$F$  es el número de fases,  $C$  el número de componentes,  $L$  los grados de libertad. A presión constante, la expresión anterior resulta:

$$F + L = C + 1 \quad (P = Cte) \quad [15]$$

Ejemplo: En la transformación perlítica de un acero binario coexisten tres fases (austenita, ferrita y cementita). Luego, a presión constante,  $L = 0$ , el sistema es invariante. Para romper el equilibrio, deberá desaparecer en el enfriamiento el constituyente austenita; o en el calentamiento, por transformación alotrópica y cambio de solubilidad, los constituyentes ferrita y cementita.

Más adelante, comentaremos e introduciremos el cálculo de  $G$  en sistemas de uno y varios componentes y su valor cuantitativo, definido a partir de los calores específicos, dato experimental imprescindible.

La función termodinámica, denominada Energía Libre de Gibbs ( $G$ ), es igual a,

$$G = H - T \cdot S \quad [16]$$

H es la Entalpía del sistema; S, es su Entropía y T la temperatura.

La función termodinámica Entalpía es igual a:

$$H = E + PV \quad [17]$$

E es la energía interna del sistema; P y V, la presión y el volumen ocupado por el mismo, respectivamente.

G, H y S son funciones de estado. H y S son definidos teórica y experimentalmente por:

$$H = \int_0^T C_p dT \quad [18]$$

$$S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \quad [19]$$

## II. Sistemas de un único componente<sup>[2]</sup>

### a. Energía libre de Gibbs como función de la temperatura:

$C_p$  -calor específico- es la cantidad de calor (en Julios) que hay que suministrar al componente para que aumente su temperatura en un grado Kelvin. A presión constante:

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad [20]$$

Entonces, si se conoce la variación de  $C_p$  con la temperatura, se podrá conocer el valor de su entalpía.

Por convenio europeo, para un elemento en su estado más estable (sólido, líquido, vapor), a 25 °C (298 K), la entalpía se supone nula:

$$\Delta T = 298K \Rightarrow H = 0 \Rightarrow H = \int_{298}^T C_p dT \quad [21]$$

Para la entropía, se actúa igual, dado que es nula a 0 K:

$$\frac{C_p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \Rightarrow S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad [22]$$

Por lo tanto, usando la ecuación [16] y [17] se obtiene que:

$$dG = -SdT + VdP \quad [23]$$

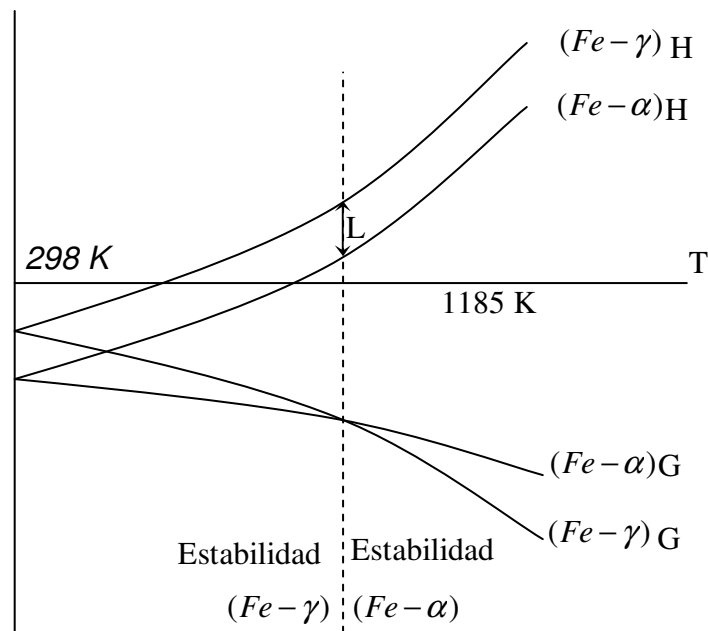
Luego, a presión constante:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad [24]$$

Lo que quiere decir que la función Energía Libre  $G$  es función monótona decreciente de la temperatura, puesto que la entropía siempre es positiva.

*Aplicación a la transformación alotrópica  $Fe-\gamma \rightarrow Fe-\alpha(1185K)$*

La fase  $Fe-\alpha$  tiene siempre mayor entropía que la  $Fe-\gamma$ . A la temperatura de transformación, el calor suministrado al elemento no se invertirá en subir la temperatura, sino en proveer el calor latente ( $L$ ) necesario para pasar de  $Fe-\gamma$  a  $Fe-\alpha$  (reacción invariante). En ese caso,  $C_p$  se hace infinito. La figura 0.2 representa las variaciones genéricas de  $H$  y  $G$  con la  $T$ . La diferencia entre  $H$  y  $G$  suministra el valor  $TS$



**Figura 0.2.: Variaciones de H y G con la Temperatura**

b. Efecto de la presión:

La figura 0.3 representa el efecto de la presión en la estabilidad de las diferentes fases (estructuras) que puede presentar el hierro puro. Aplicando la ecuación [23] a la transformación  $\gamma \rightarrow \alpha$ :

Para el  $Fe_\alpha$ :

$$dG_\alpha = -S_\alpha dT + V_\alpha dP$$

Para el  $Fe_\gamma$ :

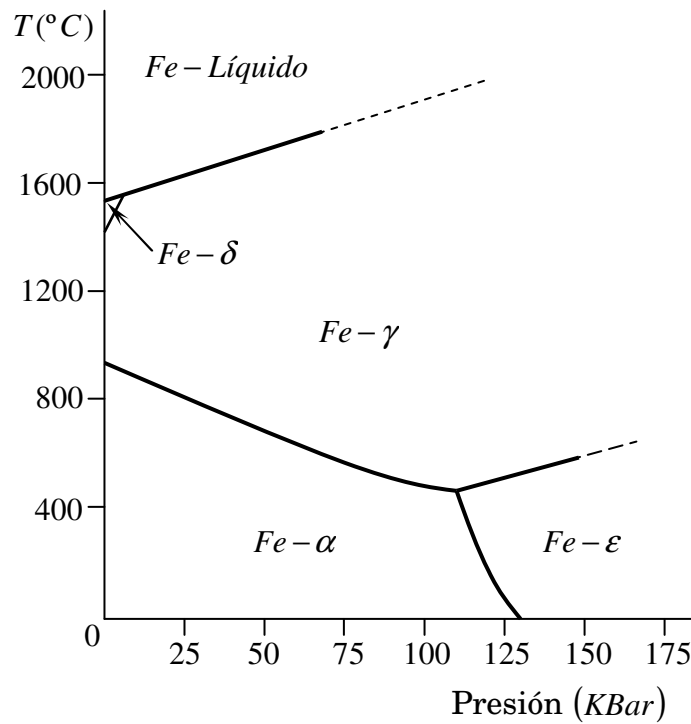
$$dG_\gamma = -S_\gamma dT + V_\gamma dP$$

En el equilibrio:

$$-S_\alpha dT + V_\alpha dP = -S_\gamma dT + V_\gamma dP$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{V_\gamma - V_\alpha}{S_\gamma - S_\alpha} \text{ (Ecuación de Clasius-Clapeyron)} \quad [25]$$

Esto implica que si dos fases en equilibrio tienen diferentes volúmenes molares, sus energías no aumentarán de igual forma con la presión, a temperatura constante; por lo que, al aumentar la presión, se incrementará el dominio del diagrama ocupado por la fase de menor volumen molar.



**Figura 0.3.: Efecto de la presión sobre el hierro puro**

c. Fuerza impulsora de la transformación en sistemas de un solo componente:

En el estudio de las transformaciones de fase nos encontramos, a menudo, con temperaturas diferentes a las de equilibrio.

Para una temperatura T, diferente de la de equilibrio:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [26]$$

Por ejemplo, para la transformación  $\gamma \rightarrow \alpha$  :

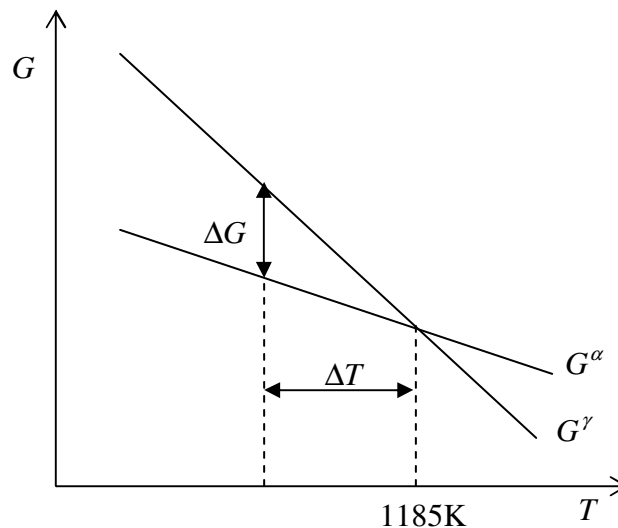
$$G_\alpha = G_\gamma \Rightarrow \Delta G = 0 \Rightarrow \Delta H - T_m \Delta S = 0 \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T_m} = \frac{L}{T_m} \quad [27]$$

$\Delta S$  se conoce con el nombre de entropía de transformación. En la transformación  $L \rightarrow S$ , suele tomar un valor aproximadamente igual a  $R$  (siendo  $R = 8.4 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) para la mayoría de los metales (regla de Richard).

Para pequeños subenfriamientos ( $\Delta T$ ), las curvas  $G_\alpha$  y  $G_\gamma$  pueden aproximarse a rectas, lo que equivale a decir que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son independientes de la temperatura. Por lo tanto, se tiene que:

$$\Delta G \approx \frac{L\Delta T}{T} \quad [28]$$

La fuerza impulsora de la transformación  $\gamma \rightarrow \alpha$  aumenta con el subenfriamiento, ( $\Delta T$ ), figura 0.4.



**Figura 0.4: Variación de  $\Delta G$  con el subenfriamiento**

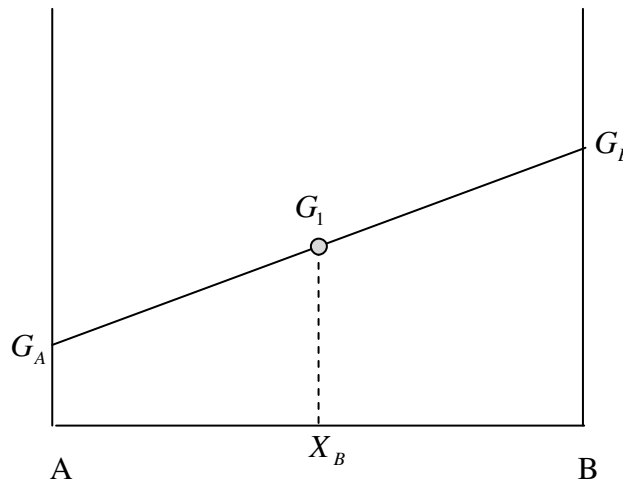
### III. Soluciones Binarias<sup>[2]</sup>

Además de la presión y la temperatura, en este caso, es necesario definir también la composición como variable del sistema. En una primera aproximación suponemos que trabajamos a  $P = Cte$ .

#### G de soluciones binarias (A-B):

G se calcula a partir de la Energía libre de A y de B. En primera instancia suponemos que poseen la misma red cristalina y son solubles, uno en el otro, en cualquier proporción. Es decir,  $A + B = AB$ . Si  $X_A = n_A/n$  y  $X_B = n_B/n$ :

$$G_1 = X_A G_A + X_B G_B \quad [29]$$



**Figura 0.5.: Energía de las sustancias reaccionantes**

La energía del producto de reacción AB será:



$$G_2 = G_1 + \Delta G_{mix} \Rightarrow \Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad [30]$$

$\Delta H_{mix}$  es el calor intercambiado durante la disolución

$\Delta S_{mix}$  es la entropía de disolución o de mezcla

*a. Caso a: Soluciones ideales:*

Son las más sencillas. Su  $\Delta H_{mix} = 0 \Rightarrow \Delta G_{mix} = -T\Delta S_{mix}$

El tercer principio de la Termodinámica establece que la entropía es:

$$S = k \ln W \quad [31]$$

Siendo  $k$  la constante de Boltzman y  $W$  el número de configuraciones espaciales y térmicas que puede adoptar la fase considerada.

La entropía total es la suma de la espacial y la térmica:

Térmica: al no existir cambios apreciables en el volumen ni intercambio de calor durante la mezcla, su contribución a  $\Delta S_{mix}$  se considera nula.

Espacial: para ella,  $W$  es el número de configuraciones diferentes para distribuir los átomos de A y B en solución, en una red cristalina común.

Inicialmente, los átomos de A y de B por separado, admiten una sola configuración; por tanto:

$$S_1 = k \ln 1 = 0 \Rightarrow \Delta S_{mix} = S_2 \quad [32]$$

Si el proceso de solución (aleación en los sistemas metálicos) es por sustitución y todas las configuraciones de A y B son igualmente probables (mezcla aleatoria):

$$W_{config} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad [33]$$

Utilizando la aproximación de Stirling ( $\ln N! = N \ln N - N$ ) y teniendo en cuenta que para un mol de materia  $N_A k = R$ , se tiene que:

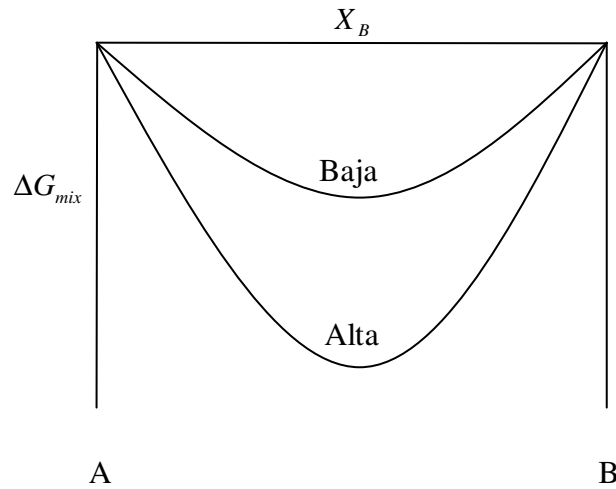
$$\Delta S_{mix} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B), \text{ por mol de solución (positiva)} \quad [34]$$

$$\Delta G_{mix} = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B), \text{ por mol de solución (positiva)} \quad [35]$$

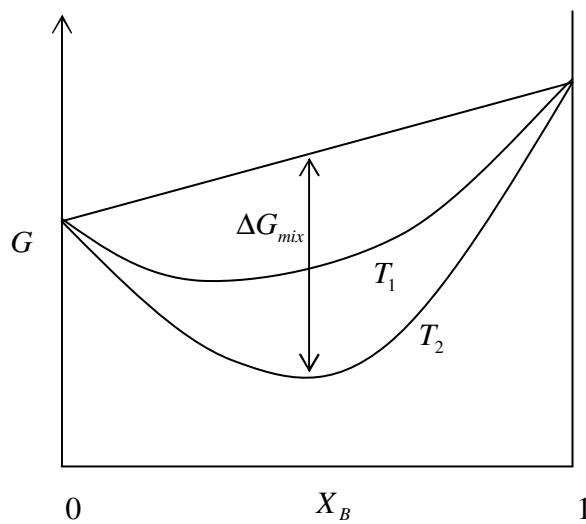
Por lo tanto, el valor de  $G$ , ecuaciones [29], [30] y [32], será igual a:

$$G = G_2 = X_A G_A + X_B G_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad [36]$$

Las figuras 0.6 y 0.7 muestran la energía libre de mezcla y la energía libre total.



**Figura 0.6.: Energía libre de mezcla de una solución ideal**



**Figura 0.7.: Energía libre molar de una solución ideal a diferentes temperaturas ( $T_1 < T_2$ )**

Al añadir a la solución una pequeña cantidad de A,  $dn_A$  moles, su energía libre variará en un determinado  $dG$ . De modo que:

$$dG = \mu_A dn_A \quad [37]$$

A la constante de proporcionalidad  $\mu_A$  se le conoce como potencial químico del elemento A en la fase considerada. Expresa la variación de energía libre de la solución por mol de A. Es decir:

$$\mu_A = \left( \frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T,P,n_B} \quad [38]$$

Que coincide con la definición matemática expresada anteriormente [7]. Del mismo modo, se tiene:

$$\mu_B = \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,P,n_A} \quad [39]$$

Luego, para una solución binaria:

$$G = \mu_A n_A + \mu_B n_B; G(\text{molar}) = \mu_A X_A + \mu_B X_B \quad [40]$$

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad (\text{P y T constantes}) \quad [41]$$

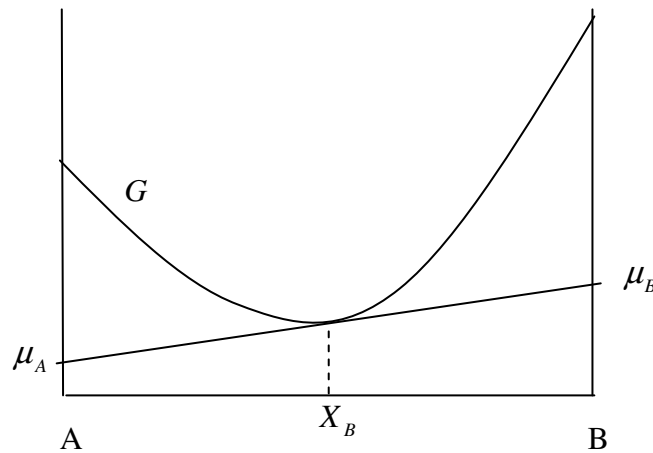
$$dG = \mu_A dX_A + \mu_B dX_B \quad [42]$$

Que coincide también con las expresiones genéricas [4] y [7]

En general, para un sistema monofásico de más componentes que incluya cambios de presión y temperatura,

$$dG = -SdT + VdP + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \dots \quad [43]$$

La figura 0.8 muestra, a partir de la representación analítica de  $G$ , los valores de  $\mu_A$  y  $\mu_B$ , función de la concentración de  $X_B$  (convenio) de la solución:



**Figura 0.8.: Relación entre energía libre de una solución y los potenciales químicos de sus elementos**

De la conjunción de las ecuaciones [35] y [40] se obtiene que:

$$\begin{aligned} \mu_A &= G_A + RT \ln X_A \\ \mu_B &= G_B + RT \ln X_B \end{aligned} \quad [44]$$

Los valores genéricos de  $RT \ln X_A$  y  $RT \ln X_B$  aparecen representados en la figura 0.9:

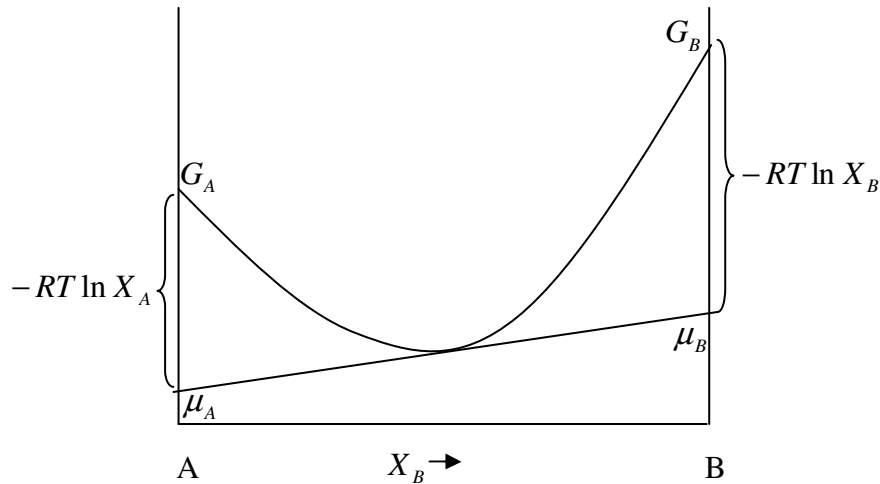


Figura 0.9.: Representación de los valores de  $RT \ln X_A$  y  $RT \ln X_B$

b. Caso b: Soluciones regulares:

En el primer supuesto, se ha considerado que la entalpía de mezcla es nula, caso más bien infrecuente; las reacciones de mezcla suelen ser exotérmicas o endotérmicas.

El modelo regular supone que el calor de mezcla deriva exclusivamente de los enlaces entre átomos. Otras simplificaciones añadidas son que las densidades de A y B puros son iguales e idénticas a las de solución, con lo que las energías de enlace y las distancias interatómicas son independientes de  $X_A$  y  $X_B$ .

Existen tres tipos de enlace en la solución: los A-A, con energía  $\varepsilon_{AA}$ ; los B-B, con  $\varepsilon_{BB}$  y los A-B, con  $\varepsilon_{AB}$ . Estas tres energías son tanto más negativas cuanto más fuertes son los enlaces. La energía de la solución dependerá de ellas y del número de enlaces de cada tipo,  $P_{ij}$ :

$$E = P_{AA} \epsilon_{AA} + P_{BB} \epsilon_{BB} + P_{AB} \epsilon_{AB} \quad [45]$$

La entalpía de mezcla sería (despreciando la contribución del término  $PV$ ):

$$\Delta H_{mix} = P_{AB} \epsilon \quad [46]$$

Siendo

$$\epsilon = \epsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \quad [47]$$

Si  $\epsilon$  es negativo, los átomos de tipo A tenderán a rodearse prioritariamente de los átomos de B y viceversa, con lo que  $P_{AB}$  podrá ser igual a  $N_A Z X_A X_B$  (por mol). Luego:

$$\Delta H_{mix} = \Omega X_A X_B, \text{ siendo } \Omega = N_A Z \epsilon \quad [48]$$

Por lo tanto:

$$\Delta G_{mix} = \Omega X_A X_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad [49]$$

De su representación, figura 0.10, se deduce que, salvo en el cero absoluto, la entalpía de mezcla será siempre negativa a dilución infinita

( $X_A \rightarrow 0; X_B \rightarrow 0$ ). La insolubilidad total es un caso ideal, termodinámicamente hablando.

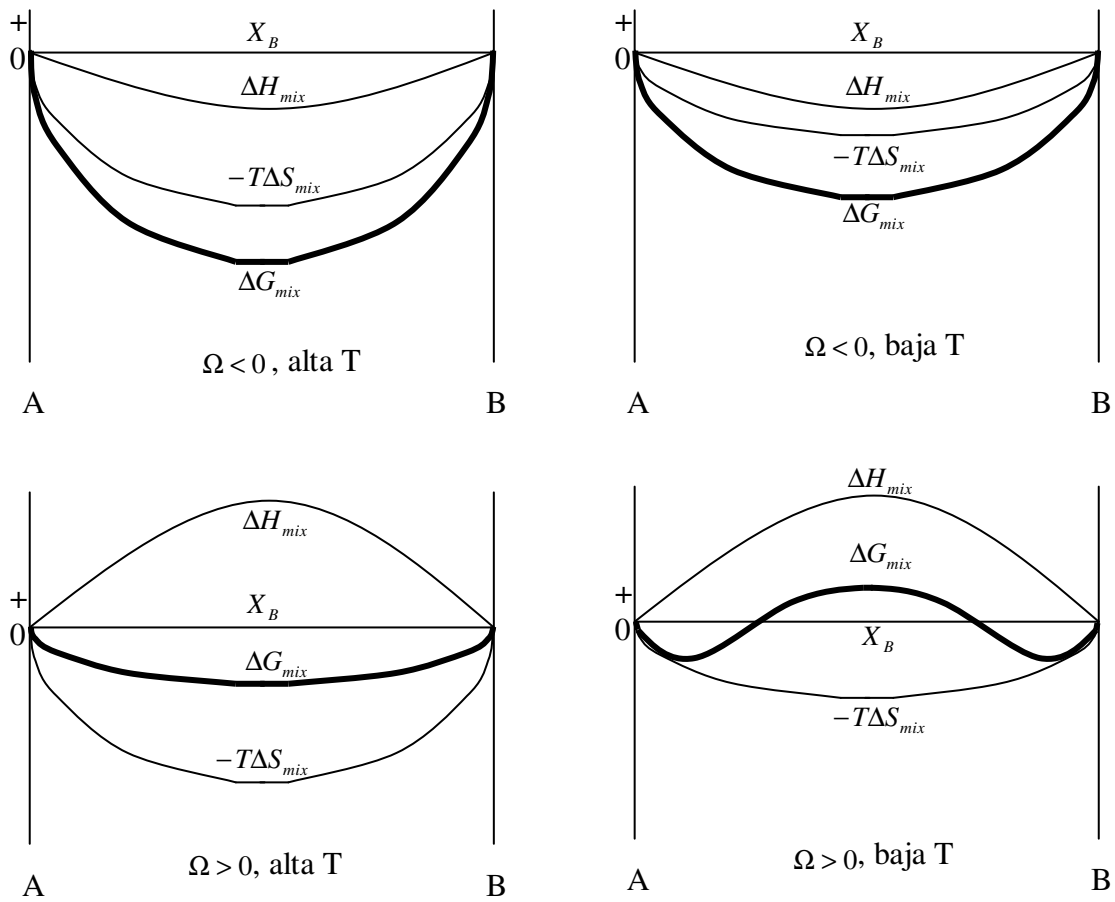


Figura 0.10.: Efecto de  $\Delta H_{mix}$  y  $T$  sobre  $\Delta G_{mix}$

El valor de  $G$ , deducido de las expresiones [36] y [48] será igual a:

$$G = X_A G_A + X_B G_B + \Omega X_A X_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad [50]$$



Utilizando la equivalencia  $X_A X_B = X_A^2 X_B + X_B^2 X_A$  e introduciéndola en la ecuación anterior [50], conservando la expresión general [40], se obtiene:

$$\begin{aligned}\mu_A &= G_A + \Omega(1 - X_A)^2 + RT \ln X_A = G_A + RT \ln a_A \\ \mu_B &= G_B + \Omega(1 - X_B)^2 + RT \ln X_B = G_B + RT \ln a_B\end{aligned}\quad [51]$$

Manteniendo el formalismo en la formulación del potencial químico, se define el concepto de actividad, figura 0.11.

$$\begin{aligned}\mu_A &= G_A + RT \ln a_A = G_A + RT \ln \gamma_A X_A \\ \mu_B &= G_B + RT \ln a_B = G_B + RT \ln \gamma_B X_B\end{aligned}\quad [52]$$

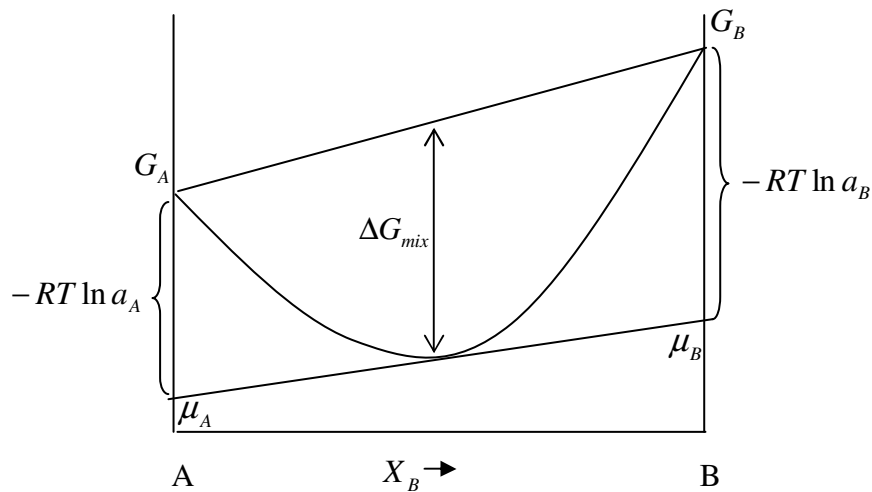


Figura 0.11.: Relación entre energía libre y actividad

Y del coeficiente de actividad:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_A &= \ln \frac{a_A}{X_A} = \frac{\Omega}{RT} (1 - X_A)^2 \\ \ln \gamma_B &= \ln \frac{a_B}{X_B} = \frac{\Omega}{RT} (1 - X_B)^2 \end{aligned} \quad [53]$$

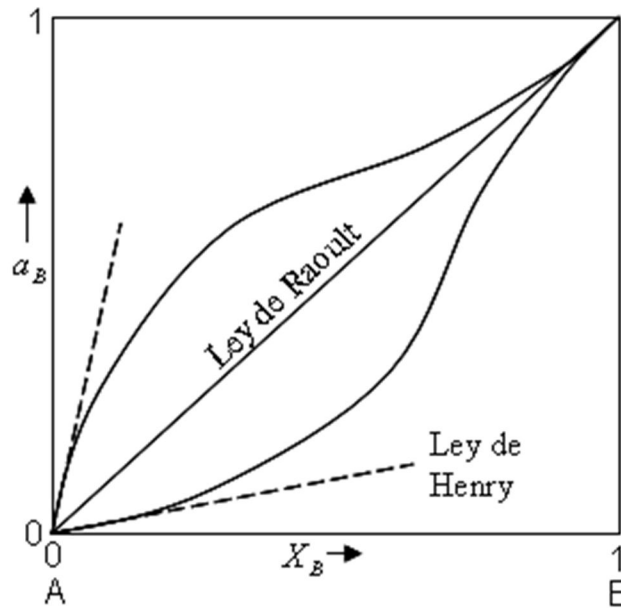
De forma que en una solución diluida de B en A, la fracción molar de B tiende a cero, y la de A tiende a 1.

En soluciones diluidas ( $B \rightarrow 0$ ), la ley de Henry, figura 0.12, establece que la actividad es proporcional a la concentración (fracción molar):

$$\gamma_B = \frac{a_B}{X_B} \approx \text{constante} \quad [54]$$

En soluciones concentradas ( $B \rightarrow 1$ ), la ley de Raoult, figura 0.12, establece que la actividad es equivalente a la concentración:

$$\gamma_A = \frac{a_B}{X_B} \approx 1 \quad [55]$$

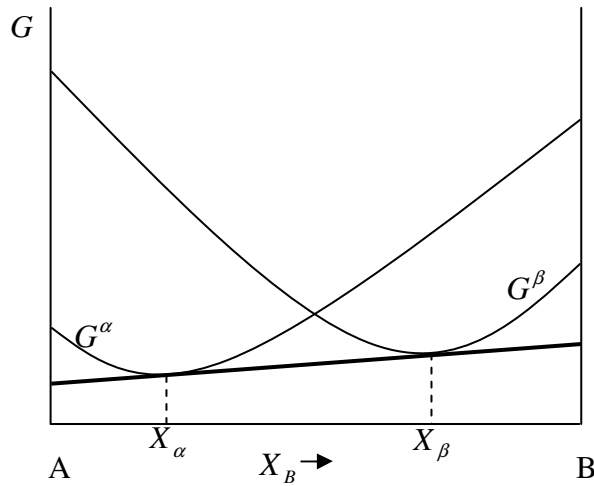


**Figura 0.12.: Leyes de Raoult y Henry**

La actividad y el potencial químico son simplemente una medida de la tendencia que tienen los átomos de A y de B a abandonar la solución en la que se encuentran. Valores bajos, expresan la tendencia a quedarse en solución. Valores altos, a salirse de ella, a formar otra fase, como se verá a continuación.

#### **IV. Equilibrio en sistemas heterogéneos<sup>[2]</sup>:**

A y B no poseen la misma estructura cristalina a una temperatura determinada en su estado puro. Por lo tanto, es necesario definir  $G^\alpha$ , solución de B en la red cristalina de A; y  $G^\beta$ , solución de A en la red cristalina de B. De su representación analítica y del trazado de la tangente común a ambas se obtiene:



**Figura 0.13.: Energías libres de las fases  $\alpha$  y  $\beta$**

Para  $0 < X < X_\alpha$ : La aleación estable será monofásica ( $\alpha$ )

Para  $X_\alpha < X < X_\beta$ : La aleación será bifásica ( $\alpha + \beta$ )

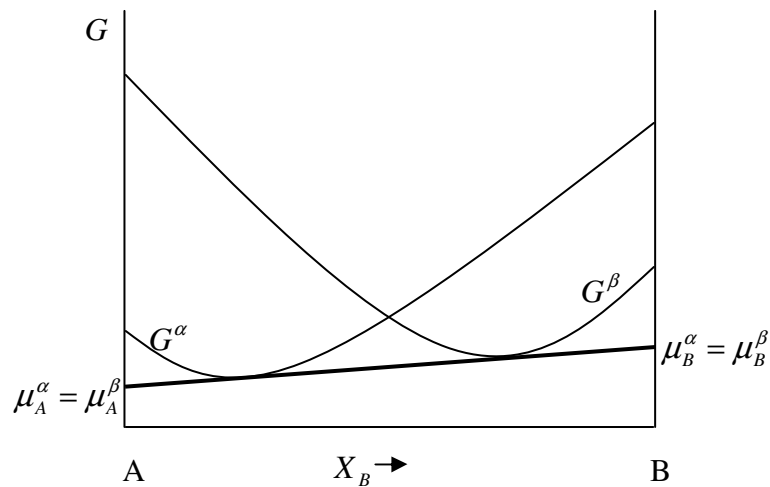
Para  $X_\beta < X < 1$ : La aleación será monofásica ( $\beta$ )

Lo que, traducido en términos de equilibrio químico, según vimos en el apartado I de este capítulo (ecuación [8]) se expresa como:

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \text{ y } \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta \quad [56]$$

$$a_A^\alpha = a_A^\beta \text{ y } a_B^\alpha = a_B^\beta \quad [57]$$

Los potenciales químicos de cada componente deberán ser iguales en cada fase en la que se encuentre, figura 0.14. Lo mismo ocurre con sus actividades.



**Figura 0.14.: Potenciales químicos y actividades en el equilibrio entre dos fases**

Estos son los supuestos que hacen posible el cálculo termodinámico de un diagrama de fases. Se basa en calcular, para cada temperatura, las curvas de energía libre para las diferentes fases posibles en el equilibrio. Una vez obtenidas, a partir de su tangente común, se tiene acceso a sus composiciones químicas y proporciones (molares o ponderales) de cada una de las fases en el equilibrio. Procediendo así, para cada temperatura, representamos su diagrama de fases ( $T$ ,  $X$ ). En él aparecen dominios, separados por líneas, que delimitan la (las) posible(s) fase(s) en equilibrio, función de la temperatura y composición elegidas.

Para seguir con esta introducción teórica, se utilizará el ejemplo del diagrama de fases Fe-Fe<sub>3</sub>C.

## V. Tratamiento termodinámico del sistema Fe-C

En resumen, el cálculo termodinámico de un diagrama de fases multicomponente está basado en la determinación de la Energía Libre de Gibbs,  $G$ , de cada una de sus fases, en el intervalo de presión, temperatura y composiciones requerido. En el equilibrio, a  $T$  y  $P$  dadas, la condición de equilibrio para cada componente  $i$  del sistema viene dada por la igualdad de potenciales químicos ya mencionada [8]:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma = \mu_i^\delta$$

Donde  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$  son las posibles fases presentes y  $\mu$  es el potencial químico o energía libre molar parcial del componente  $i$  considerado.

Para ello, resulta necesario conocer los valores termodinámicos de los calores específicos y los coeficientes de actividad de cada componente para cada una de las fases en supuesto equilibrio. En nuestro caso hemos empleado las bases de datos elaboradas por Thermo-Calc Software<sup>[3]</sup>, aplicadas al sistema binario Fe-C; a los ternarios Fe-C-Mn y Fe-C-Si; y al cuaternario Fe-C-Mn-Si.

Por ejemplo, para soluciones sólidas binarias ideales (las actividades coinciden con las fracciones molares), maneja expresiones del tipo:

$$G = RT \sum X_i \ln X_i + \sum G_i X_i \quad [58]$$

Cuando las soluciones sólidas, fases, no son ideales sino regulares (sistema Fe-C), se necesitan expresiones matemáticas para completar la desviación del comportamiento ideal, es decir el exceso (positivo o negativo) de energía libre de Gibbs vía los coeficientes de actividad. Para una aleación binaria A-B regular, resultaría:

$$\Delta G^{ex} = \Omega X_A X_B \quad [59]$$

$\Omega$  (ecuación [48]) es una función del calor de disolución o entalpía de mezcla, distinta de cero (solución ideal). De modo que, según vimos (ecuaciones [52] y [53]):

$$\begin{aligned} \mu_A &= G_A + RT \ln a_A \rightarrow \ln \left( \frac{a_A}{X_A} \right) = \ln \gamma_A = \frac{\Omega}{RT} (1 - X_A)^2 \\ \mu_B &= G_B + RT \ln a_B \rightarrow \ln \left( \frac{a_B}{X_B} \right) = \ln \gamma_B = \frac{\Omega}{RT} (1 - X_B)^2 \end{aligned} \quad [60]$$

Calores de disolución positivos significan valores de los coeficientes de actividad  $\gamma_A$  y  $\gamma_B$  positivos (A y B tenderían más a salir de la solución sólida que a ser retenidos en la misma). Y lo contrario.

En sistemas formados por más de dos componentes, se parte de datos termodinámicos extraídos (conocidos) de sistemas más simples.

Así, en un sistema ternario ABC, no ideal (sistemas Fe-C-Mn o Fe-C-Si), el exceso de energía libre de Gibbs se calcula a partir de expresiones del tipo:

$$\Delta G_{AB}^{ex} = X_A X_B \sum L_{AB}^{(i)} (X_A - X_B)^i \quad [61]$$

Ajustando datos del sistema binario A-B, pueden calcularse los parámetros de energía de interacción  $L_{AB}^{(i)}$ . Para  $i=0$ ,  $\Delta G_{AB}^{ex} = X_A X_B L_{AB}^{(0)}$ , coincide con la fórmula [59]. Los parámetros  $L_{AB}^i (i \neq 0)$  expresan la dependencia de  $\Delta G_{AB}^{ex}$  con la composición. De modo que, de forma general, en un sistema ternario, el exceso de Energía Libre de Gibbs, en una determinada fase vendría dada por:

$$\Delta G_{ABC}^{ex} = X_A X_B \sum L_{AB}^{(i)} (X_A - X_B)^i + X_A X_C \sum L_{AC}^{(i)} (X_A - X_C)^i + X_B X_C \sum L_{BC}^{(i)} (X_B - X_C)^i \quad [62]$$

Lógicamente, cuando existen datos experimentales en sistemas ternarios, las propiedades medidas deben ser cotejadas con la aproximación escogida, denominada de Redlich-Kister. Cualquier desviación encontrada se corrige añadiendo el término  $X_A X_B X_C L_{ABC}^{(0)}$ ; o bien, si no es suficiente, otro más complejo, del tipo:

$$X_A X_B X_C \left[ L_{ABC}^{(0)} + \frac{1}{3}(1+2X_A - X_B - X_C)L_{BCA}^{(1)} + \frac{1}{3}(1+2X_B - X_A - X_C)L_{ABC}^{(1)} + \frac{1}{3}(1+2X_C - X_A - X_B)L_{CAB}^{(1)} \right]$$

Para sistemas de cuatro componentes, como es el Fe-C-Mn-Si y en los que se dispone de datos termodinámicos suficientes en los ternarios, se



añade un término del tipo  $X_A X_B X_C X_D L_{ABCD}^{(0)}$  al exceso de energía libre de Gibbs<sup>[2]</sup>.

Por añadidura, en los elementos químicos simples y compuestos, sustancias puras, los valores de G son calculados a partir de las funciones de estado H y S, a su vez, determinadas a partir de los calores específicos correspondientes:

$$H = H^{ref} + \int_0^T C_p dT \quad (\text{Vid. [18]})$$

$$S = S^{ref} + \int_0^T C_p \frac{dT}{T} \quad (\text{Vid. [19]})$$

$$G = H - TS \quad (\text{Vid. [16]})$$

El calor específico, a presión constante, se calcula a partir de una función polinómica tal como la propuesta por Mayer y Killey:

$$C_p = A_a + A_b T + A_c T^2 + \frac{A_d}{T^2} \quad [63]$$

De modo que, en condiciones estándar, la energía libre de Gibbs adoptaría una expresión del tipo:

$$G = B_1 + B_2 T + B_3 T \ln(T) + B_4 T^2 + B_5 T^3 + \frac{B_6}{T} \quad [64]$$

Según convenio europeo los estados estándar de referencia a  $T=298.15$  K y  $P=1$  atm son:

- $H=0$  para todos los elementos
- $S$  toma, para cada elemento, el valor absoluto correspondiente a dicha temperatura.

Todas las constantes reseñadas figuran en las bases de datos de la energía libre de Gibbs  $G$ .

Las expresiones se hacen cada vez más complejas, y su estudio prácticamente imposible sin la ayuda de algún software preparado para ello. En nuestro caso utilizamos el ThermoCalc Software<sup>[3]</sup>. Lo que hace este programa es aplicar las ecuaciones que hemos referido para calcular las energías libres de cada fase en el sistema (en el caso del Fe-Fe<sub>3</sub>C, austenita, ferrita y cementita), a la temperatura considerada. De este modo, aplicando la regla de la tangente común, se obtienen las composiciones e intervalos de coexistencia de las fases en equilibrio.

Como ejemplo de aplicación al sistema Fe-C metaestable escogeremos dos temperaturas, una superior y otra inferior a la temperatura eutectoide. Las posibles fases presentes y para las cuales se realizará el cálculo de la Energía Libre de Gibbs son la ferrita, la austenita y la cementita. La tangente común mostrará las composiciones de C en cada una de las fases e intervalos de existencia, figuras 0.15 y 0.16:

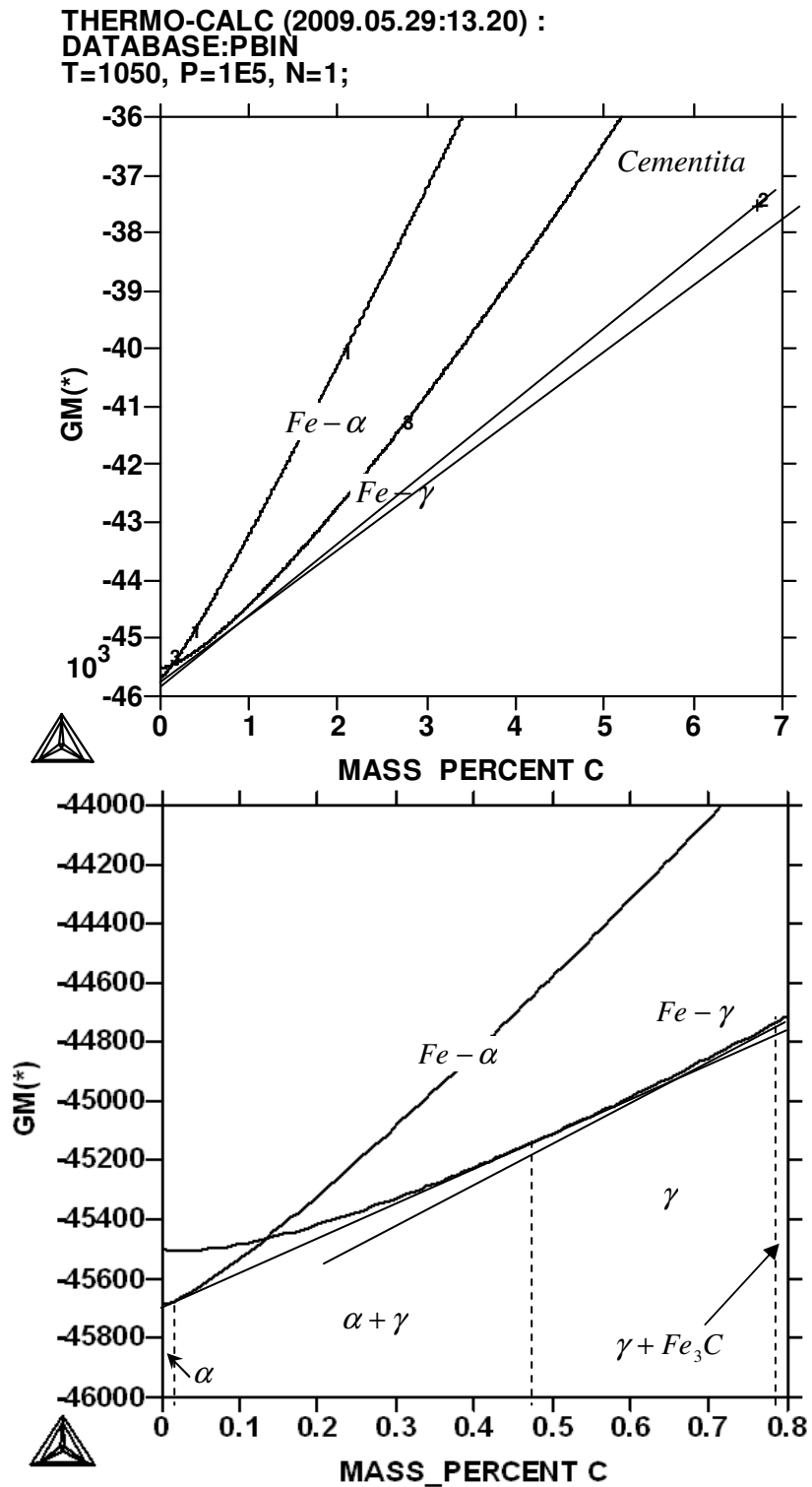


Figura 0.15.: Curvas de energía para la Ferrita, Austenita y Cementita, a temperatura ligeramente superior a la eutéctica (1050K)

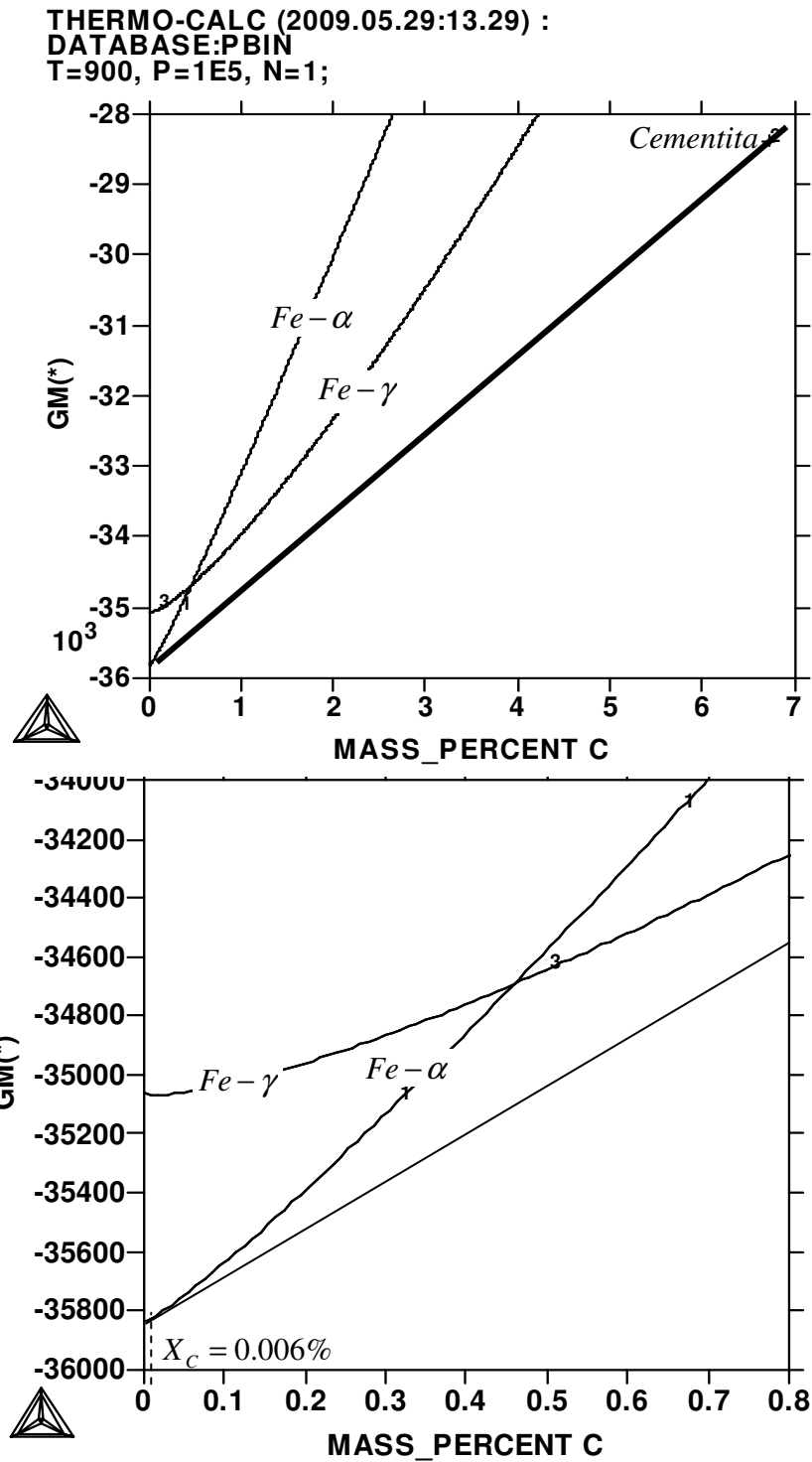


Figura 0.16.: Curvas de energía para la Ferrita, Austenita y Cementita, a temperatura inferior a la eutéctica (900K)

Por poner otro ejemplo, se representan las energías libres  $G^\alpha$ ,  $G^\beta$  y  $G^{Fe_3C}$  a la temperatura eutéctica, figura 0.17. Existe una tangente común a las tres fases, que se corresponde con la transformación invariante  $\gamma \rightarrow$  perlita.

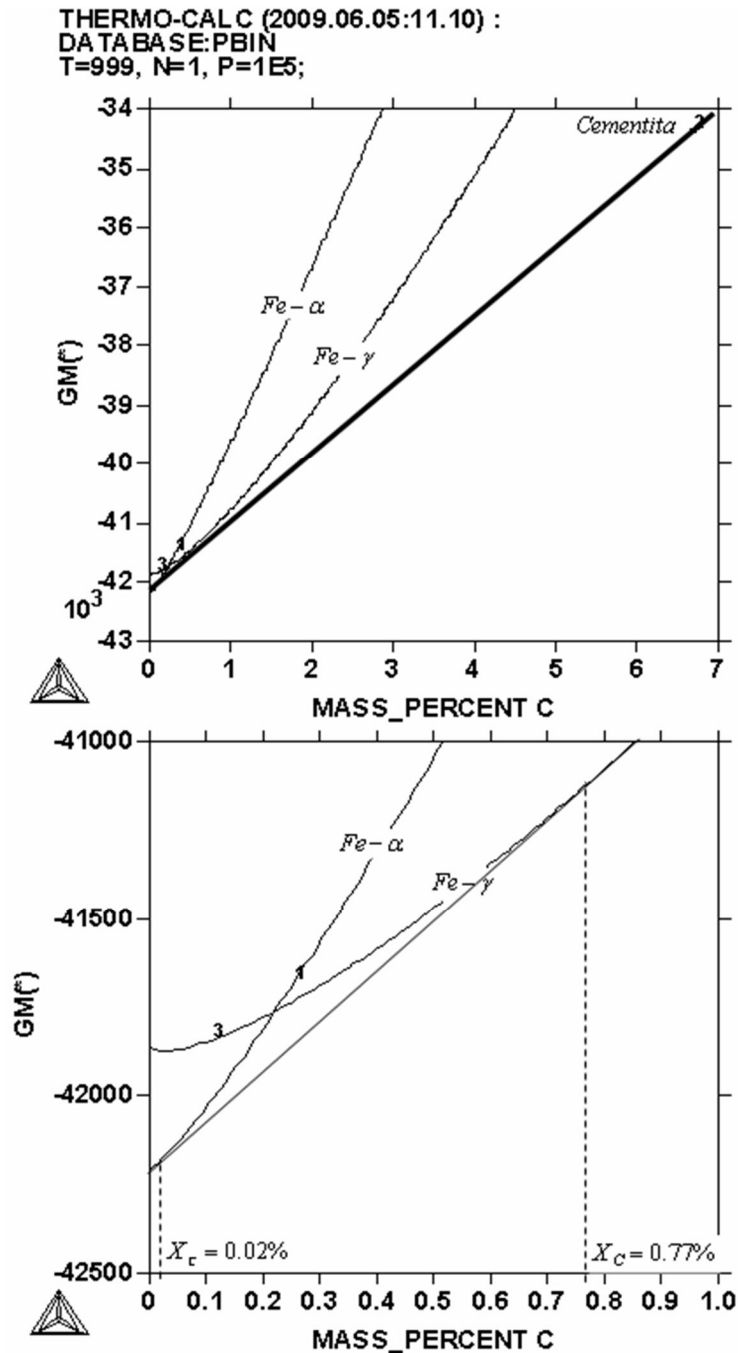
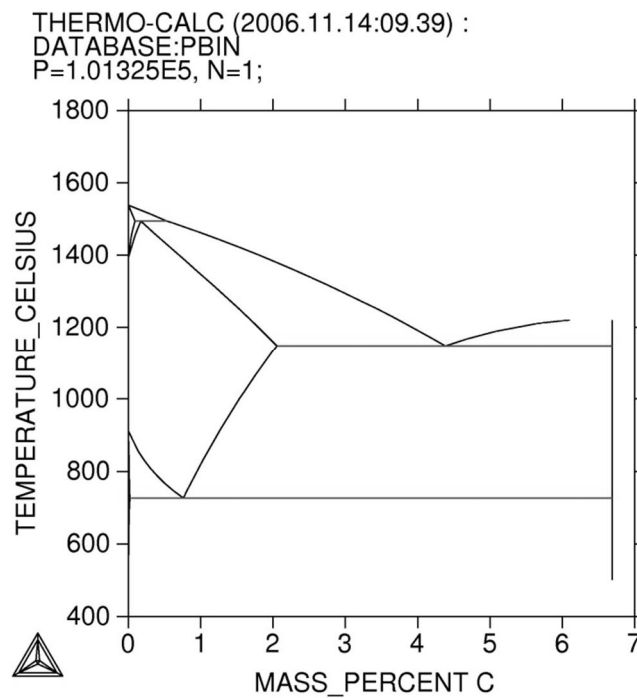


Figura 0.17.: Curvas de energía para la Ferrita, Austenita y Cementita, a la temperatura eutéctica (1000K)

Se puede observar que la cementita tiene un valor de  $G$  que se reduce a un punto en el diagrama. Esto se debe a su condición de compuesto puro (carburo) en el acero, con lo que no acepta otra composición que la estequiométrica  $Fe_3C$  (6.67%C). Por lo tanto, presenta una curva de energía libre tan aguda que se puede considerar como un punto.

Finalmente, el programa puede calcular, a cualquier temperatura, las energías libres para todas las fases, y composiciones, con lo que se podrá representar el diagrama completo, que se adjunta, figura 0.18.



**Figura 0.18: Diagrama de equilibrio Fe-C metaestable**

**Bibliografía**

- [1]. Pero-Sanz Elorz, J.A.: “Ciencia e Ingeniería de Materiales”, Ed. Dossat 5ª Edición (Madrid, 2006)
- [2]. Porter, Easterling y Sherif, “Phase transformations in Metals and Alloys”, CRC Press. 1980, pp.1-59 (cap.1)
- [3]. Thermo-Calc: "Thermo-Calc Thermodynamics Software", <http://www.thermocalc.com>, 2007.

**Relación de figuras**

Figura 0.1.: Tipos de equilibrio termodinámico..... 22

Figura 0.2.: Variaciones de H y G con la Temperatura..... 27

Figura 0.3.: Efecto de la presión sobre el hierro puro ..... 29

Figura 0.4.: Variación de  $\Delta G$  con el subenfriamiento ..... 30

Figura 0.5.: Energía de las sustancias reaccionantes ..... 31

Figura 0.6.: Energía libre de mezcla de una solución ideal..... 34

Figura 0.7.: Energía libre molar de una solución ideal a diferentes temperaturas ( $T_1 < T_2$ )..... 34

Figura 0.8.: Relación entre energía libre de una solución y los potenciales químicos de sus elementos..... 36

Figura 0.9.: Representación de los valores de  $RT \ln X_A$  y  $RT \ln X_B$  ..... 37

Figura 0.10.: Efecto de  $\Delta H_{mix}$  y  $T$  sobre  $\Delta G_{mix}$  ..... 39

Figura 0.11.: Relación entre energía libre y actividad ..... 40

Figura 0.12.: Leyes de Raoult y Henry ..... 42

Figura 0.13.: Energías libres de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  ..... 43

Figura 0.14.: Potenciales químicos y actividades en el equilibrio entre dos fases..... 44



Figura 0.15.: Curvas de energía para la Ferrita, Austenita y Cementita, a temperatura ligeramente superior a la eutéctica (1050K)..... 50

Figura 0.16.: Curvas de energía para la Ferrita, Austenita y Cementita, a temperatura inferior a la eutéctica (900K) ..... 51

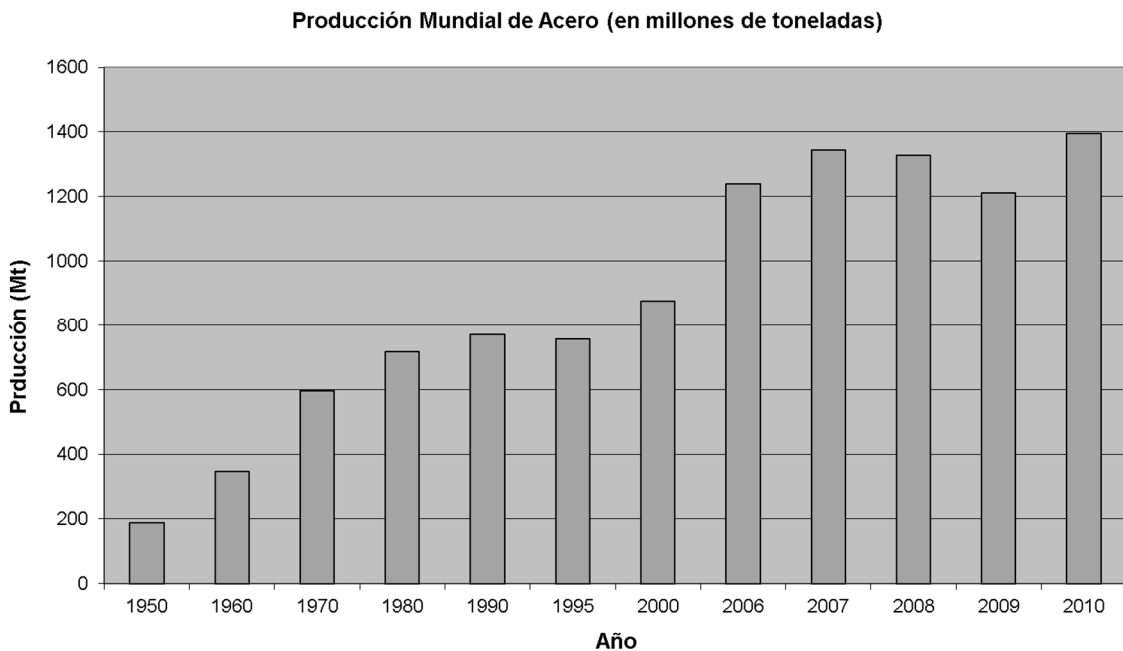
Figura 0.17.: Curvas de energía para la Ferrita, Austenita y Cementita, a la temperatura eutéctica (1000K) ..... 52

Figura 0.18: Diagrama de equilibrio Fe-C metaestable ..... 53

## Elementos de aleación en arrabios

### I. Introducción

El horno alto es una instalación que, aunque antigua (los primeros hornos aparecieron en Europa en el siglo XV) sigue siendo necesaria en los procesos de siderurgia primaria. En el 2010, la producción mundial de acero se situó en las 1395.5 millones de toneladas (ver figura 1.1), de las cuales se estima que 62% se corresponden con el obtenido a partir del horno alto, 30% del horno eléctrico y un 8% del horno de reducción directa (DRI).



**Figura 1.1.: Producción mundial de Acero<sup>[4,5]</sup>**

Si se tiene en cuenta que el precio de un horno alto diseñado para producir 2.5 millones de toneladas anuales es de aproximadamente 150 millones de euros, se comprende que uno de los factores que determinan su empleo es la duración de su campaña. Excluyendo los fallos que pueden venir por un uso o mantenimiento erróneo de la instalación, normalmente el factor que condiciona la duración de la campaña es la erosión de los refractarios que componen el horno. Las temperaturas y condiciones que soporta el crisol le convierten en la parte del horno que realmente definirá la vida útil del mismo.

El horno alto es un reactor químico industrial en la que se produce la transformación de mineral de hierro en arrabio. El proceso es, básicamente, una reducción de los óxidos de hierro por el gas CO procedente del coque siderúrgico. Durante este proceso se generan las escorias (que normalmente flotan sobre el líquido) y el propio arrabio.

El arrabio está compuesto principalmente por hierro (90-95%), carbono (3-5%, procedente de la carga de coque), silicio y manganeso (normalmente menos del 1%), procedentes de la ganga del mineral, así como otros componentes en cantidades pequeñas que no se han podido incorporar a la escoria o a los gases.

El crisol del horno alto es la zona inferior del mismo, y en ella se acumulan los líquidos. Esta es la zona más crítica en cuanto a la selección del refractario que se ha de utilizar, ya que las temperaturas que se alcanzan son elevadas (1500°C) y los periódicos procesos de colada y sangrado del horno hacen que sufra una gran corrosión a lo largo de su vida útil.

Debido a su importancia, el crisol ha ido recibiendo multitud de modificaciones para alargar su vida útil. De hecho, observando las últimas décadas, se puede señalar cómo desde los años 70 se sustituyeron los materiales que constituían el crisol (silico-aluminosos) por bloques de antracita o carbón semigrafítizado. Esta medida prolongó la campaña del horno alto de tres a seis años.

En la de los 80, se comenzó a construir los crisoles con materiales únicamente carbonosos con alto contenido en grafito, lo que se tradujo en una vida media de 10 años.

Ya en los 90 empezaron a utilizarse materiales oxídicos, carbonosos y nitrurados, siguiendo las propuestas de la industria japonesa.

Además de modificar los materiales que constituían el crisol, se pudo comprobar que aumentar las dimensiones del crisol también alargaba su vida útil. Se empezaron a construir casi exclusivamente crisoles de diámetros superiores a los 10 metros.

Llegados a este punto, se puede comprender con facilidad que el diseño inicial de un crisol de horno alto tiene una relevancia altísima. Un buen diseño prolongará la vida del horno alto por unos 15 años (duración aproximada actual del mismo), mientras que un diseño erróneo puede cubrir campañas más cortas, con la consiguiente pérdida de producción (además del elevado coste de la instalación).

Una herramienta ampliamente utilizada para estudiar la corrosión de los materiales refractarios que componen el crisol son los ensayos de corrosión dinámicos en laboratorio. El más extendido es el “finger test”, que

consiste en introducir una probeta de refractario en un arrabio fundido y escoria, y agitarlo. Sin embargo, se ha podido demostrar que, por sí mismos, estos ensayos no consiguen reproducir bien las condiciones a las que realmente se enfrentará el refractario a lo largo de la campaña del horno alto.

Por lo tanto, para realizar el diseño de un crisol de horno alto se considera más adecuado utilizar la simulación de su corrosión a lo largo de los años. Gracias a ella se puede estimar la duración del mismo, el tipo de corrosión que sufrirá, la refrigeración idónea... Un método de cálculo que se está aplicando actualmente para conocer el desgaste que puede sufrir el refractario es el Modelo de Desgaste Nodal (MDN o NWM). Este modelo pretende dar una explicación cuantitativa de los procesos de corrosión más conocidos.

A la hora de aplicar las ecuaciones de corrosión a un modelo, es usual considerarlo como un todo en el que la corrosión es uniforme a lo largo de todas las zonas. Sin embargo, la experiencia demuestra que esto no es correcto: siempre hay zonas (por ejemplo, los puntos triples de contacto metal-refractario-escoria) en los que la corrosión es muy singular. El Modelo de Desgaste Nodal tiene en cuenta esta falta de uniformidad en las corrosiones, considerando los gradientes térmicos diferentes en cada zona del crisol. Para ello, utiliza el Método de los Elementos Finitos.

El objetivo del presente trabajo es el de exponer de forma pormenorizada cómo afecta la composición de un arrabio sobre la temperatura líquidus del mismo y de qué modo influye la variación de dicha temperatura sobre la corrosión a largo plazo del crisol.

La corrosión de materiales refractarios y cerámicos por escorias, vidrios o fundidos de carácter metálico se ha considerado tradicionalmente un tema trascendente y complejo debido a la diversidad de mecanismos que pueden actuar de forma simultánea: ataque químico, termomecánico o procesos de desgaste tribológico. Una de las variables a considerar, es la posible influencia que pudieran tener los elementos metálicos (Mn y Si) que acompañan al fundido en el proceso integral de producción de acero en el alto horno (Fe-C (4.50% C)).

Mediante la aplicación del Nodal Wear Model (NWM), se puede cuantificar la influencia que puede tener el manganeso y el silicio disueltos en el hierro (arrabio), sobre la velocidad de corrosión de los materiales carbonosos que revisten las paredes y el fondo del crisol de un alto horno. Por esta razón, es necesario conocer los fundamentos del NWM y las ecuaciones de corrosión aplicables al desgaste de productos carbonosos.

La corrosión de los materiales refractarios por escorias, vidrios y metales fundidos constituye un área de conocimiento de gran importancia conceptual y económica. Una de las aplicaciones más comunes de los materiales refractarios y cerámicos son los revestimientos utilizados en procesos de reducción y afino del acero, metales no férreos, industria del vidrio u otro tipo de dispositivos en los que se manifiesten contactos de materiales con cenizas, escorias o gases a altas temperaturas y elevadas velocidades de circulación [6,7].

El NWM se ha significado como un instrumento que ha permitido estudiar cuantitativamente distintos problemas industriales de corrosión [7,8,9]. No obstante, en el presente trabajo se quiere prestar especial atención

a la aplicación del NWM a la influencia del manganeso y el silicio en la corrosión de materiales carbonosos en el crisol del alto horno. Concretamente, se abordarán los desgastes que pueden experimentar los materiales cerámicos carbonosos, con distintos niveles de grafitización y porosidad abierta nula, en paredes, fondo o esquinas del crisol, en contacto con un fundido, (arrabio, pig iron) con el 4.5% C.

## II. El Modelo de Desgaste Nodal (NWM)

La determinación, en estado estacionario, del perfil térmico del revestimiento cerámico en un horno de tratamiento de materiales, en un crisol que contenga un producto fundido o en una pequeña probeta cerámica sometida al “static-dynamic finger test” en un laboratorio, permite conocer la temperatura en la interfase fundido/cerámico (temperatura nodal,  $T_i$ ), partiendo de unas condiciones límites conocidas.

La temperatura y el flujo de calor a lo largo de la coraza externa del horno, es una de las condiciones límites del problema, que además, puede ser medida de forma experimental.

Otra condición de contorno necesaria para la solución del problema térmico hace referencia al coeficiente de transporte global (suma de los mecanismos convectivo y radiante),  $h_g$ , entre el fluido corrosivo y la cerámica refractaria protectora de la estructura (materiales que conforman el revestimiento del crisol del alto horno). Este coeficiente,  $h_g$ , puede calcularse de forma empírica, por ejemplo, conociendo los valores que

alcanza la temperatura en estado estacionario, para diferentes alturas-espesores del revestimiento cerámico. Con estos datos, y en estado estacionario, se puede determinar, conociendo la conductividad térmica de los materiales, el flujo de calor que se disipa a lo largo del revestimiento cerámico y, por lo tanto, el que se transmite desde el fundido, que se encuentra a una temperatura conocida, hacia el revestimiento refractario del crisol.

Sin embargo, el fenómeno de corrosión modifica la geometría del sistema, por lo tanto, la solución del problema térmico transcurrido un  $\Delta t$  no es válida ya que una nueva distribución de temperatura se ha ido estableciendo a lo largo de la solera cerámica. El cálculo de la nueva geometría se obtiene aplicando a cada uno de los nodos de la intercara del cerámico con el fundido la correspondiente ecuación de corrosión. Esta ecuación, característica según el mecanismo controlante del proceso de desgaste, puede ser determinada de forma fenomenológica o semiempírica en algunos casos concretos (como sucede en la situación particular de los materiales carbonosos). Por otra parte, en la ecuación de corrosión se van a considerar las variables que intervienen en el proceso que, en definitiva, son una función de la temperatura nodal,  $T_i$ , y de la diferencia de temperatura entre este y sus nodos adyacentes <sup>[7,9]</sup>. Es decir, la velocidad de corrosión en el nodo  $i$  expresada en unidades de longitud por unidad de tiempo:

$$v(\text{corrosión})_i = f(T_i; \Delta T_i)$$

El desgaste en cada nodo se determina suponiendo que la temperatura permanece constante durante el intervalo de tiempo,  $\Delta t$ :



$$(\text{desgaste})_i = v(\text{corrosión})_i \Delta t$$

La geometría del sistema se modifica y se debe resolver nuevamente el problema térmico para obtener un nuevo perfil de desgaste en la solera mediante un proceso iterativo. Si cada ciclo iterativo tiene lugar después de haber transcurrido un  $\Delta t$  determinado, el proceso de cálculo para el nodo  $i$  en la iteración  $n$ :

- Temperatura en el nodo  $i$  por FEM:  $T_{i,n-1}$
- Velocidad de corrosión en el nodo  $i$ :  $v(\text{corrosión})_i = f(T_{i,n-1}; \Delta T_{i,n-1})$
- Desgaste en el intervalo  $\Delta t$  de la iteración  $n$  en el nodo  $i$ :  
 $(\text{desgaste})_i = v(\text{corrosión})_i \Delta t$
- Definición de la nueva geometría y determinación del nuevo campo nodal de temperaturas,  $T_{i,n}$  a lo largo de solera del horno en general y de la intercara refractario-cerámico/fundido en particular.

*a. Ataque químico. Ecuación convectiva*

Cuando la porosidad abierta del cerámico es pequeña y el mojado del cerámico por el fundido no representa una variable a tener en cuenta en el proceso <sup>[10]</sup>, el mecanismo controlante del proceso de corrosión se traslada normalmente hacia el ataque - disolución del constituyente matriz del refractario (en donde se concentran generalmente los compuestos - fases más fácilmente atacables) en el fundido. Normalmente, cuando la temperatura supera los 1000 °C, la etapa controlante del proceso es la difusión de los productos de reacción a través de la capa límite del fundido

que contacta con el material. El flujo de transporte difusional de la especie atacada,  $J_i$ , en función del coeficiente de transporte de materia,  $k_i$ , es igual:

$$J_i = k_i \Delta C_i \quad [1]$$

Donde  $\Delta C_i$ , es el gradiente de concentración de la especie que difunde entre la intercara y el fundido. No obstante y con el objeto de reflejar la corrosión del cerámico en unidades de longitud por unidad de tiempo, la ecuación [1] se transforma en:

$$v(\text{corrosión})_i = k_i \Delta C_i \left( \frac{\rho_i}{\rho_g} \right) \left( \frac{100}{\%cm} \right) \quad [2]$$

donde, en este caso,  $\Delta C_i$  representa el gradiente de concentración de la especie que difunde en tanto por uno;  $\rho_i$ , es la densidad nodal del fundido en contacto con el cerámico;  $\rho_g$ , es la densidad global o másica (bulk density) del cerámico y  $\%cm$  es el tanto por ciento del constituyente matriz consecuencia del análisis microestructural del cerámico (componente estructural del cerámico).

El valor del coeficiente de transporte de materia nodal desde una superficie (cerámico -refractaria) hacia un fluido (medio corrosivo) en contacto con ella es igual <sup>[11]</sup>:

$$k_i = 0.332 Re^{1/2} Sc^{1/3} \left( \frac{D_i}{L} \right) \quad [3]$$

Donde,  $D_i$ , es el coeficiente de difusión de la especie química atacada;  $L$ , es la dimensión lineal característica del sistema;  $Re$ , el número de Reynolds y  $Sc$  el número de Schmidt.

La ecuación de corrosión resultante de sustituir la expresión [3] en la [2] es la siguiente:

$$v(\text{corrosión})_i = 0.332 Re^{1/2} Sc^{1/3} \left( \frac{D_i}{L} \right) \left( \frac{\rho_i}{\rho_g} \right) \left( \frac{100}{\%cm} \right) \quad [4]$$

La aportación del mecanismo químico, dentro del Modelo de Desgaste Nodal, radica en cómo calcular la velocidad nodal del fluido corrosivo,  $\bar{v}_i$ , que interviene en el número de Reynolds de la expresión [4]. Para ello se sigue el siguiente razonamiento:

Partiendo de la ecuación de flotación de partículas de densidad,  $\rho_p$ , y de tamaño  $D_p$ :

$$\bar{v}_i = g \frac{D_p^2}{18\mu} (\rho_m - \rho_p) \quad [5]$$

Conociendo que el espesor de la capa límite de velocidades,  $\delta_v$ , que se desarrolla en un fluido que circula sobre una superficie plana, es igual:

$$\delta_v = 5.0 \left( \frac{\mu L}{\bar{v}_i \rho} \right)^{1/2} \quad [6]$$

Si se identifica:

La dimensión lineal característica del sistema,  $L$ , de la ecuación [6] con  $\delta_v$  ( $L = \delta_v$ ).

El diámetro de las partículas de la ecuación de Stokes con  $\delta_v$  ( $D_p = \delta_v$ ).

La diferencia  $(\rho_m - \rho_p)$  de la ecuación [5] con  $\Delta\rho_i$ , gradiente de densidades entre el nodo  $i$  y su adyacente.

Se obtiene la velocidad del fluido en el nodo  $i$ ,  $\bar{v}_i$  (2,3,4) :

$$\bar{v}_i (ms^{-1}) = 6.98 \mu_i^{1/3} \rho_i^{-2/3} \Delta\rho_i^{1/3} \quad [7]$$

En donde  $\mu_i$  y  $\rho_i$  serían respectivamente el valor de la viscosidad y la densidad del fluido en el nodo  $i$ . Sustituyendo la ecuación [7] en la [4] se obtiene finalmente la velocidad de corrosión en cualquiera de los nodos de la intercara sólido-fluido expresada en (m/s.):

$$v(\text{corrosión})_i = 8.80 \cdot 10^{-3} L^{-1/2} \left( \frac{\Delta\rho_i}{\rho_i} \right) D_i \Delta(\%C)_i \left( \frac{\rho_i}{\rho_g} \right) \left( \frac{100}{\%cm} \right) \quad [8]$$

en donde el gradiente de concentración de la especie que difunde,  $\Delta(\%C)_i$ , se encuentra expresado en tanto por ciento.

*b. Ataque químico. Ecuación difusional*

Cuando la diferencia de temperatura entre dos nodos contiguos de la intercara del cerámico con el fundido es inferior al grado centígrado, la velocidad de desplazamiento relativo del fundido con respecto al cerámico ya no puede ser calculada utilizando la expresión [7]. Bajo esta situación, la velocidad de movimiento del fundido es directamente proporcional al valor del coeficiente de difusión de la especie que difunde. Es decir, que si:

$$D_i = \bar{v}_i \bar{d} \quad [9]$$

donde  $\bar{d}$ , representa el desplazamiento de los átomos en el fundido en un segundo. Conociendo por otra parte que:

$$D_i = \left(\frac{1}{3}\right) \bar{d}^2 f \quad [10]$$

donde  $f$ , es la frecuencia de salto de los átomos en el fundido. En un segundo la distancia que pueden recorrer según la expresión [10] es de  $(3D_i)^{1/2}$ , por lo cual la velocidad de desplazamiento relativo del fundido sobre el nodo  $i$  del cerámico será igual:

$$\bar{v}_i = \frac{(3D_i)^{1/2}}{3} \quad [11]$$

Sustituyendo la expresión [11] en la [4], se obtiene lo que denominamos ecuación de corrosión difusional en el nodo  $i$  expresada en (m/s.):

$$v(\text{corrosión})_i = 2.0 \cdot 10^{-3} L^{-1/2} \rho_i^{1/6} \mu_i^{-1/6} D_i^{11/12} \Delta(\%C)_i \left(\frac{\rho_i}{\rho_g}\right) \left(\frac{100}{\%cm}\right) \quad [12]$$

De manera semejante a la ecuación [8], ecuación convectiva, el gradiente de concentración de la especie que difunde a través de la capa límite que contacta con el cerámico en la ecuación [12], ecuación de desgaste difusional, se encuentra expresado en tanto por ciento.

### III. Resultados experimentales

A través del NWM se ha llevado a cabo el cálculo de las velocidades de corrosión, según el mecanismo convectivo, expresión [8], y difusional, ecuación [12], existentes en el crisol de un alto horno construido a base de materiales cerámicos carbonosos monofásicos, de porosidad abierta nula. La naturaleza monofásica de los materiales provoca una ligera modificación en las ecuaciones de corrosión [8] y [12], ya que bajo esta situación, el término estructural [12]:

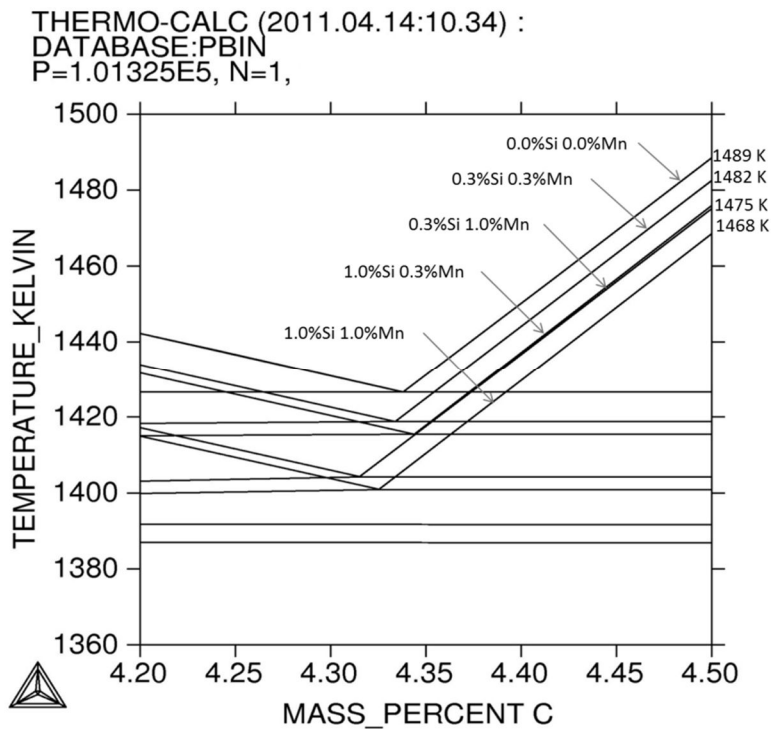
$$\left(\frac{100}{\%cm}\right)$$

es prácticamente igual a la unidad.

Como medio corrosivo de referencia, se utiliza el binario hierro – carbono con el 4.5% C. Realmente la composición de un arrabio industrial (pig iron) es la correspondiente a un sistema multicomponente que, además de carbono, contiene silicio, manganeso, fósforo y azufre. En las simulaciones llevadas a cabo con el NWM hasta el momento <sup>[12]</sup>, se ha querido simplificar el problema tanto desde el punto de vista termodinámico como cinético al considerar al carbono como único elemento activo en el sistema, descartando cualquier otro mecanismo paralelo de desgaste químico del cerámico carbonoso por el fundido metálico. Si bien esto podría ser cierto, no se ha considerado, la influencia que sobre la máxima solubilidad del carbono en el arrabio tienen el manganeso y el silicio, Figura 1.2 y Tabla 1.1.

Sistema Fe-C	Porcentaje en Si (%)	Porcentaje en Mn (%)	%C en el Eutéctico	Temperatura Eutéctica (K)	Temperatura Líquidus para el 4.50 %C
(A)	0.00	0.00	4.34	1427	1.489
(B)	0.30	0.30	4.33	1418	1.482
(C)	0.30	1.00	4.34	1415	1.475
(D)	1.00	0.30	4.31	1404	1.476
(E)	1.00	1.00	4.32	1400	1.468

**Tabla 1.1: Influencia del manganeso y silicio sobre la máxima solubilidad del carbono en el hierro.**



**Figura 1.2: Influencia del manganeso y silicio sobre la máxima solubilidad del carbono en el hierro.**

La máxima solubilidad del carbono en el hierro líquido, en función de la temperatura y debido a la presencia de diferentes cantidades de manganeso y silicio, se muestran en la Figura 1.2 y en la Tablas 1.1 y 1.2 [13]. A la vez que se muestran los datos del Thermo-Calc, se incluyen los



correspondientes a los de la “línea líquidus” de binario Fe-C de las referencias (11) y (13), Tabla 1.2.

Sistema Fe-C de la Tabla I	Máxima Solubilidad del Carbono, %C <sup>=</sup> .
A (Thermo-Calc)	$\%C^{\text{=}} = 0.00258 T (\text{K}) + 0.657$
B (Thermo-Calc)	$\%C^{\text{=}} = 0.00266 T (\text{K}) + 0.563$
C (Thermo-Calc)	$\%C^{\text{=}} = 0.00267 T (\text{K}) + 0.567$
D (Thermo-Calc)	$\%C^{\text{=}} = 0.00264 T (\text{K}) + 0.605$
E (Thermo-Calc)	$\%C^{\text{=}} = 0.00265 T (\text{K}) + 0.614$
Referencia (8)	$\%C^{\text{=}} = 0.00254 T (^\circ\text{C}) + 1.340$
Referencia (6)	$\%C^{\text{=}} = 0.00258 T (\text{K}) + 0.5656$

**Tabla 1.2: Ecuaciones para expresar la solubilidad del carbono en el hierro en función de los contenidos en manganeso y silicio presentes**

El valor de  $\Delta(\%C)_i$  que figura en las ecuaciones [8] y [12] se identifica:

$$(\%C)^{\text{=}} \sim (\%C)_0 \quad [13]$$

donde  $(\%C)_0$ , es la concentración del carbono en el fundido.

Si se lograra alcanzar en el fundido la máxima solubilidad permitida al carbono según la expresiones de la Tabla 1.2, la velocidad de corrosión del cerámico carbonoso (tanto por el mecanismo convectivo como por el difusional, ecuaciones [9] y [13] respectivamente) será igual a cero. Consecuencia de ello sería, además de la estabilización de los perfiles de corrosión a una determinada profundidad, la posibilidad de precipitación de

carbono (accretions) u otros compuestos compatibles con las condiciones termodinámicas existentes (carburo de hierro,  $\text{Fe}_3\text{C}$ , cementita) [14].

En la Tabla 1.3, se muestran los valores alcanzados en la corrosión de materiales carbonosos en el crisol de un alto horno, bajo las siguientes condiciones:

Temperatura nodal,  $T_i$ , 1420 °C.

Tanto por ciento de carbono en el arrabio,  $(\%C)_0$ , 4.50% C.

Gradiente térmico entre dos nodos adyacentes en el mecanismo de desgaste convectivo, ecuación [9],  $\Delta T = 40$  °C.

Dimensión lineal característica, L, 5.00 metros.

Datos de la Tabla 1.4.

Sistema Fe-C considerado	Velocidad de desgaste convectivo (m/s)	Desgaste anual en centímetros (convectivo)	Velocidad de desgaste difusional (m/s)	Desgaste anual en centímetros (difusional)
Referencia (6)	$1.8721 \cdot 10^{-8}$	59.0	$1.4747 \cdot 10^{-9}$	4.7
A, Tabla I	$5.4171 \cdot 10^{-8}$	170.8	$1.7857 \cdot 10^{-9}$	5.6
C, Tabla I	$6.0607 \cdot 10^{-8}$	191.1	$1.9978 \cdot 10^{-9}$	6.3
D, Tabla I	$6.1963 \cdot 10^{-8}$	195.4	$2.0425 \cdot 10^{-9}$	6.4

**Tabla 1.3: Velocidades y desgastes en materiales carbonosos bajo distintas condiciones experimentales**

Los valores de la corrosión a través del mecanismo convectivo, reflejan el comportamiento de aquellos productos carbonoso situados cerca

de las esquinas del crisol, mientras que el desgaste calculado por el mecanismo difusional, caracteriza el comportamiento de los materiales situados en la parte central del fondo del crisol.

La situación descrita por los desgastes calculados en la Tabla III, puede dar lugar a lo largo de la campaña de un alto horno, a que se puedan dibujar en el crisol los perfiles de corrosión tipo seta, (mushroom) o de huella de elefante (elephant foot) [7,12].

<p>Arrabio (18)(19)</p>	<p>Densidad (<math>\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}</math>): <math>\rho = 8503 - 0,930T</math> ; (1400-2000 K)                      Viscosidad (Pa·s): <math>(24 - 0,0102 T)10^{-3}</math> ; (1400-2000 K)                      C. Térmica (<math>\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}</math>): <math>\lambda = 34,07 - 0,0134T + 4,67\cdot 10^{-6} T^2</math>; (1400-1900 K)                      Calor Específico (<math>\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}</math>): <math>c_p = 1260 - 1,06T + 4,66\cdot 10^{-4} T^2</math>; (1400-2000 K)                      C. de difusión del carbono (<math>\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}</math>): <math>D_c = 7,17\cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{6259}{T}\right)</math> (1400-1900 K)</p>
<p>Escoria (20)</p>	<p>Densidad (<math>\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}</math>): <math>\rho = 3003 - 0,180T</math> ; (1500 -1900 K)                      Viscosidad (Pa·s): <math>\mu = 9,59\cdot 10^{-8} \exp\left(\frac{2,71\cdot 10^4}{T}\right)</math>; (1500-1900 K)                      Conductividad Térmica (<math>\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}</math>): <math>\lambda = -0,528 + 0,00120T</math> ; (1200-1800 K)</p>

**Tabla 1.4: Propiedades físicas y térmicas del arrabio y la escoria de alto horno**

#### IV. Conclusiones

El NWM además de aportar criterios cuantitativos y cualitativos relativos, relacionados con la corrosión de productos carbonosos de los revestimientos del crisol de un alto horno, pueden igualmente ayudada a discernir el peso que tendría alguna de las múltiples variables implicadas en el desgaste del crisol.

La influencia del manganeso y silicio, sobre todo cuando se encuentran en altas proporciones (alrededor del 1,00 % en peso), pueden resultar importante cuando los mecanismos controlantes de la corrosión son los convectivos (esquinas y ciertas zonas de la pared del crisol). Se puede encontrar, al cabo de un año de producción, diferencias de espesor del revestimiento de hasta 25.0 cm., si se utilizaran arrabios con altos contenidos en silicio y manganeso.

No obstante, la influencia del silicio y el manganeso disueltos en el hierro sobre la solubilidad del carbono, puede quedar en un claro segundo plano debido a la dispersión de los datos experimentales manejados: máxima solubilidad del carbono en el hierro líquido sin tener en cuenta la presencia del silicio y el manganeso. De esta forma, los valores correspondientes a las referencias (11) y (13), son muy similares mientras que los aportados por el ThermoCalc, marcan notable diferencias. Se pueden encontrar diferencias en el desgaste del crisol, después de un año de trabajo, del orden de los 110.0 cm. Es posible, que el ajuste de los datos del ThermoCalc, tengan una validez experimental entre los 1400 y 1500 K,

produciéndose notables desviaciones cuando la temperatura supera los 1500 K.

Finalmente, la influencia del silicio y manganeso disueltos en el hierro líquido en los mecanismos de desgaste difusionales de los materiales carbonosos, son prácticamente inexistentes. Las posibles alteraciones en el desgaste a lo largo de un año provocado por la presencia de arrabios con altos contenidos de silicio y manganeso, no superan los 2.0 cm. La propia incertidumbre en la determinación de los perfiles de corrosión, en la mejor de las situaciones experimentales, se encontrarían dentro de los  $\pm 2.0$  cm .

## Bibliografía

- [4]. Sancho, J. P.; Verdeja, L. F.; Ballester, A.; “Metalurgia Extractiva: Procesos de Obtención”. Ed. Síntesis, Madrid (2000), p.17.
- [5]. “La Industria Siderúrgica en el 2006, 2007, 2008, 2009 y 2010”. Unión de Empresas Siderúrgicas, Madrid.
- [6]. 1. R. A. McCauley. “ Corrosion of Ceramics”. Ed. Marcel Dekker. New York (USA) 1995.
- [7]. 2. L. F. Verdeja, J. P. Sancho, A. Ballester. “Materiales Refractarios y Cerámicos”. Ed. Síntesis, Madrid (España) 2008, pp. 156-176.
- [8]. 3. L. F. Verdeja, R. González, and A. Ordoñez, “Using FEM to determine temperature distribution in a blast furnace crucible”, JOM, 52 [2] 74-77 (2000).
- [9]. 4. L. F. Verdeja, R. Parra, J. P. Sancho, and J. Bullón, “Corrosion mechanism and wear prediction on the sole of an electric arc furnace”, ISIJ-Int., 43 [2] 192-200 (2003).
- [10]. 5. W.E. Lee and S. Zhang, “Melt corrosion of oxide – carbon refractories”, Int. Mater. Rev., 44 [3] 77-104 (1999).
- [11]. 6. J. P. Sancho, L. F. Verdeja, A. Ballester. “Metalurgia Extractiva. Procesos de Obtención”. Ed. Síntesis, Madrid (España) 2000, pp. 101, 66.
- [12]. 7. M<sup>a</sup>. F. Barbés, E. Marinas, E. Brandaleze, R. Parra, L. F. Verdeja, G. A. Castillo, R. Colás. “Design of blast furnace crucibles by means of the Nodal Wear Model”. ISIJ International, 48 (2008) 134-140.

- [13]. 8. L. Coudurier, D. W. Hopkins, I. Wilkomirsky. “ Fundamentals of Metallurgical Processes”. Ed. Pergamon Press 2 th, Oxford (UK) 1985, pp. 261.
- [14]. 9. T. P. Fredman, “Accretions in the blast furnace stack”, Canad. Metall. Quart., 41 [4] 475-486 (2002).

**Relación de figuras:**

Figura 1.1.: Producción mundial de Acero<sup>[4,5]</sup> ..... 57

Figura 1.2: Influencia del manganeso y silicio sobre la máxima solubilidad del carbono en el hierro..... 71



**Relación de tablas**

Tabla 1.1: Influencia del manganeso y silicio sobre la máxima solubilidad del carbono en el hierro..... 71

Tabla 1.2: Ecuaciones para expresar la solubilidad del carbono en el hierro en función de los contenidos en manganeso y silicio presentes ..... 72

Tabla 1.3: Velocidades y desgastes en materiales carbonosos bajo distintas condiciones experimentales ..... 73

Tabla 1.4: Propiedades físicas y térmicas del arrabio y la escoria de alto horno..... 74

## Elementos de aleación en aceros eutectoides

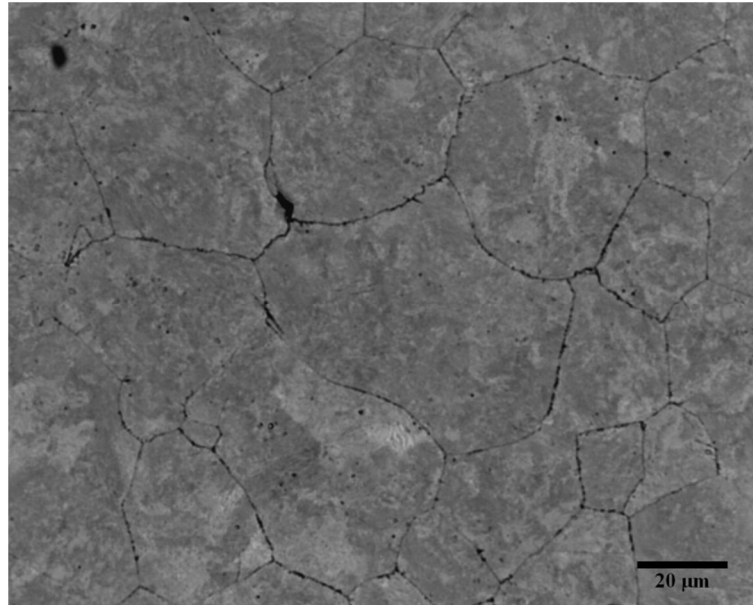
### I. Introducción<sup>[15]</sup>

Los aceros con estructura predominantemente perlítica tienen tres aplicaciones fundamentales:

- Aceros para carriles
- Alambres para refuerzo de hormigón pre o post tensado
- Aceros trefilados para refuerzo de neumáticos

Contenidos crecientes en perlita aumentan la resistencia mecánica y al desgaste, pero disminuyen su resistencia al impacto (tenacidad) y su ductilidad. Esto también se podría conseguir disminuyendo el contenido en carbono, introduciendo ferrita proeutectoide en su microestructura, con la consiguiente disminución de resistencia mecánica y al desgaste.

Los aceros con cementita proeutectoide muestran en su estructura micrográfica un orillo de cementita que rodea los granos de perlita. Esta se aprecia de un modo más claro al atacar la probeta con picrato sódico a ebullición (este reactivo oscurece la cementita dejando inalterada la ferrita, figura 2.1).



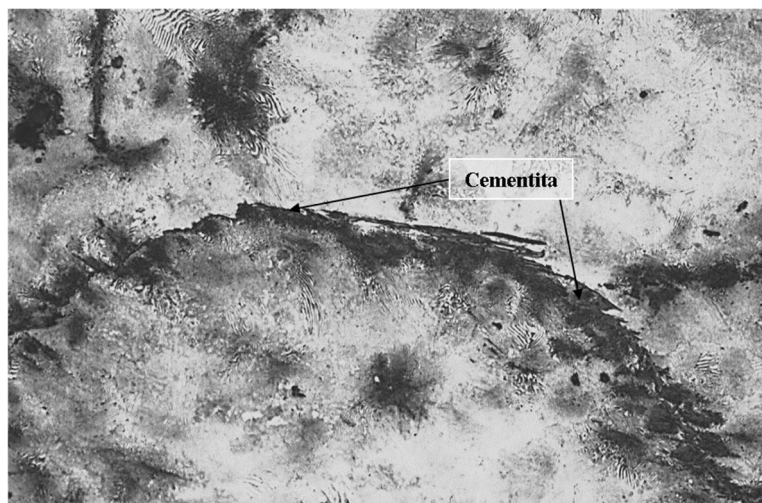
**Figura 2.1: Acero hipereutectoide atacado con picrato sódico a ebullición.**

La presencia de esta matriz cerámica arruina las propiedades de resistencia, ductilidad y tenacidad del acero. De todas formas, para que este efecto llegue a ser realmente crítico es necesario que exista suficiente cementita proeutectoide como para rodear completamente los granos de perlita.

Por ejemplo, en un carril de composición conocida (tabla 2.1), se puede detectar la presencia de cementita proeutectoide, aunque en una cantidad inferior a la necesaria para que se comporte como matriz de la aleación (figura 2.2). De hecho, aunque no se suelen admitir aceros hipereutectoides, excepcionalmente y para el caso de aquellos destinados al trefilado, se pueden admitir contenidos de hasta un 10% en cementita proeutectoide.

C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	V	Cu	Al	N
1.33	1.15	0.7	0.012	0.019	0.10	-	0.19	-	0.22	-

**Tabla 2.1: Composición química del carril 6454**



**Figura 2.2: Carril 6454 atacado con Nital (arriba) y con picrato sódico a ebullición (abajo).**

Los parámetros microestructurales que definen el compromiso resistencia – tenacidad en los aceros perlíticos son la fracción de ferrita (si la hubiera), el espaciado interlaminar de la perlita y el espesor de las láminas.

Aunque las aplicaciones de los aceros perlíticos son muchas, como ya se ha dicho, en este capítulo se hablará especialmente de su utilización para carriles.

Un carril se define como un producto largo, laminado en caliente en fase  $\gamma$ , suministrado en estándares de longitud de 18, 36, 72 o 144 metros (condicionado a las posibilidades de almacenamiento y transporte).

En cuanto a su resistencia, se distinguen tres grados:

***Normal***: Se conoce como acero de grado normal al empleado para el servicio de trenes convencionales (velocidades medias de hasta 100 Km/h en rectas y hasta 25 toneladas de carga por eje). Las características mecánicas y las composiciones químicas se pueden ver en las tablas 2.2 y 2.3

<b>Carga de rotura</b>	700 MPa
<b>Alargamiento en tracción</b>	14%
<b>Dureza</b>	250 HB
<b>Espaciados interlaminares:</b>	0.30 $\mu$ m

**Tabla 2.2: Características mecánicas de carriles de grado normal**

	<b>% Mínimo</b>	<b>% Máximo</b>
<b>C</b>	0.45	0.6
<b>Mn</b>	0.8	1.25
<b>Si</b>	0.05	0.35

**Tabla 2.3: Composición química de carriles de grado normal**

***Duro***: Los carriles de grado duro son los que se utilizan para vías en las que en los tramos rectos se superan los 140 *Km/h*. Sus características mecánicas y sus composiciones químicas se muestran en las tablas 2.4 y 2.5.

<b>Carga de rotura</b>	900 MPa
<b>Alargamiento en tracción</b>	10%
<b>Dureza</b>	300 HB
<b>Espaciados interlaminares:</b>	0.20 $\mu$ m

**Tabla 2.4: Características mecánicas de carriles de grado duro**

	<b>% Mínimo</b>	<b>% Máximo</b>
<b>C</b>	0.65	0.8
<b>Mn</b>	0.8	1.3
<b>Si</b>	0.1	0.5

**Tabla 2.5: Composición química de carriles de grado duro**

***Extraduro***: Estos carriles tienen un grado altamente resistente al desgaste, y se utilizan en cruzamientos de vía, curvas y desvíos de trenes de alta velocidad (300 *Km/h*). Sus características mecánicas y sus composiciones químicas se muestran en las tablas 2.6 y 2.7. Además de Mn y Si, es necesario el uso de microaleantes tales como el Vanadio (endurecimiento por precipitación), Cromo y Molibdeno (para afino de la perlita).

<b>Carga de rotura</b>	1100 MPa
<b>Alargamiento en tracción</b>	9%
<b>Dureza</b>	400 HB
<b>Espaciados interlaminares:</b>	$\leq 0.1\mu m$

**Tabla 2.6: Características mecánicas de carriles de grado extraduro**

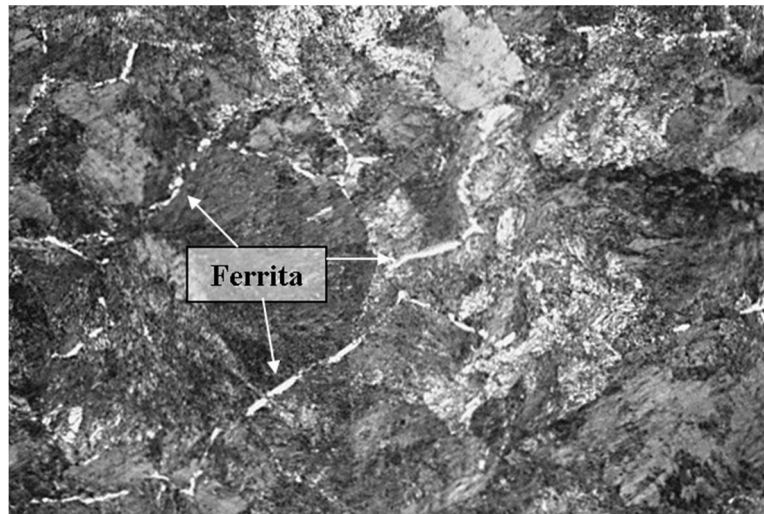
	<b>% Mínimo</b>	<b>% Máximo</b>
<b>C</b>	0.6	0.82
<b>Mn</b>	0.8	1.6
<b>Si</b>	0.9	1.3

**Tabla 2.7: Composición química de carriles de grado extraduro**

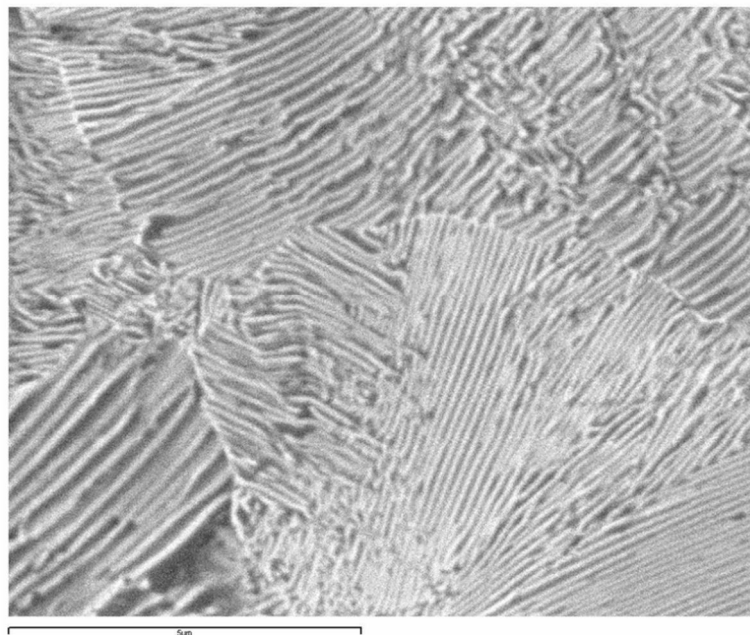
Por poner un ejemplo, se puede observar un carril extraduro. Su composición química se muestra en la tabla 2.8. Al microscopio óptico (figura 2.3) se puede detectar la presencia de ferrita proeutectoide (no se oscurece por acción del picrato sódico a ebullición) en la muestra. Además, mediante metalografía cuantitativa en microscopio electrónico se determinó que su espaciado interlaminar es de  $0.05\mu m$  (figura 2.4).

<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>S</b>	<b>P</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>V</b>	<b>Cu</b>	<b>Al</b>	<b>N</b>
0.763	0.895	0.345	0.012	0.010	0.032	0.045	0.040	0.007	0.004	-

**Tabla 2.8: Composición química del carril extraduro R65 (5469/E-80)**



**Figura 2.3: Carril extraduro R65 (5469/E-80) atacado con Nital.**



**Figura 2.4: Carril extraduro R65 (5469/E-80) al microscopio electrónico.**

El hecho de que se use principalmente silicio y manganeso se debe al bajo precio que tienen los ferromanganesos y los ferrosilicios. En todo caso,



como se mencionó antes, para todos los grados es necesario que la estructura sea eutectoide: la matriz cementítica no sería capaz de soportar las duras condiciones de servicio a las que están sometidos, y aumentaría el riesgo de rotura frágil debida a la fragilidad que tendría como material compuesto de matriz cerámica y refuerzo metálico.

La estructura hipereutectoide se da (según diagrama de fases Fe-C metaestable, figura 0.18) a partir de contenidos superiores al 0.77% en carbono. A partir de ahí, siempre según este diagrama, el componente matriz de la pieza final sería la cementita, que aportaría al acero resultante propiedades de material cerámico, con una alta dureza pero con una escasa tenacidad. Sin embargo, la Euronorma de Composición Química de Carriles (Tabla 2.9) contempla la posibilidad de fabricar carriles con tenores de carbono de hasta 0.85%.

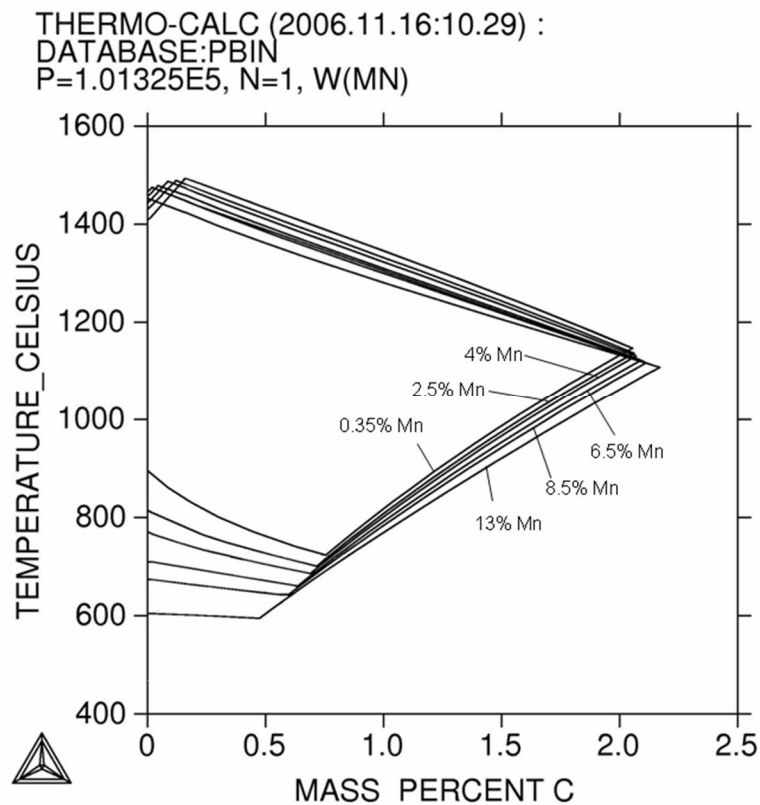
El objetivo de este capítulo es explicar, desde el punto de vista de la termodinámica, cómo es posible que la norma acepte contenidos de carbono tan elevados, habida cuenta que se sabe que el Manganeso y el Silicio por sí solos tienden a desplazar el punto eutectoide hacia la izquierda. Para ello, se estudiará el papel del Manganeso y del Silicio en los aceros y su influencia en el punto eutectoide.

Element	Permitted Range %		Working Range	Rail Grade [ref.EN(Rails)]
	Minimum	Maximum		
Carbon	0.30	0.55	±0.12	200
	0.40	0.70	±0.12	220
	0.50	0.75	±0.12	260, 260Mn
	0.60	0.85	±0.12	320Cr, 350HT, 350LHT
Silicon	0.00	1.20	±0.25	All
Manganese	0.50	1.00	±0.20	200
	0.60	1.20	±0.20	220
	0.70	1.40	±0.20	260, 320Cr, 350HT, 350LHT
	0.80	1.60	±0.20	260Mn
Phosphorous	0.00	0.035	-	All
Sulphur	0.00	0.030	-	All
Chromium	0.00	0.20	-	200, 220, 260, 260Mn
	0.00	0.80	±0.20	320Cr, 350HT, 350LHT
Molybdenum	0.00	0.10	-	All
Nickel	0.00	0.10	-	All
Aluminium	0.02	0.60	±0.20	All
Copper	0.00	0.12	-	All
Tin	0.00	0.02	-	All
Antimony	0.00	0.02	-	All
Titanium	0.00	0.05	-	All
Niobium	0.00	0.01	-	All
Vanadium	0.00	0.20	-	320Cr, 350HT, 350LHT
	0.00	0.10	-	260, 260Mn
	0.00	0.05	-	Others

**Tabla 2.9.: Euronorma de composición química de carriles**

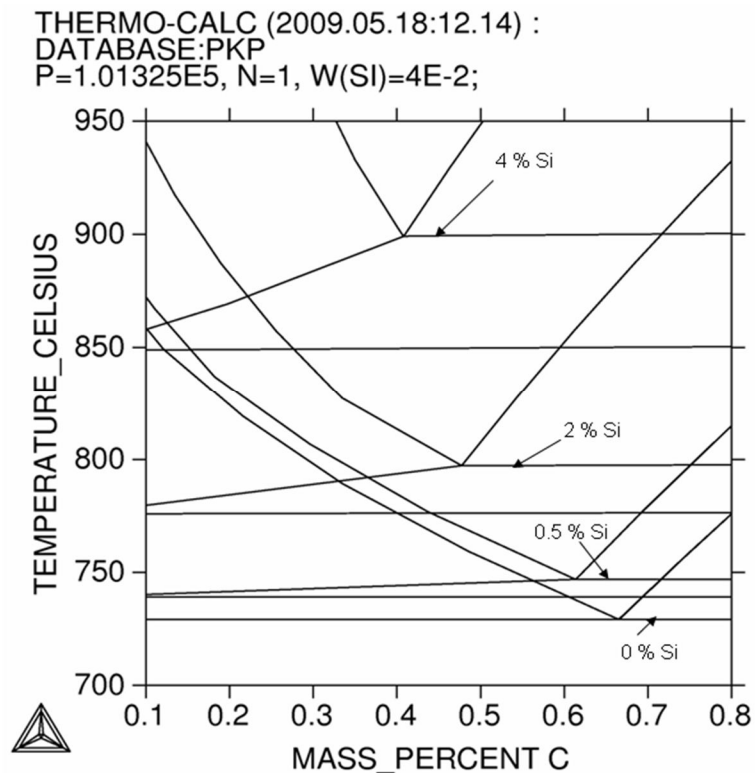
## II. El manganeso y el silicio como aleantes en los aceros<sup>[16,17]</sup>

Es bien conocido el carácter gammágeno del Mn, figura 2.5. Dicho elemento expande el dominio de existencia de la austenita (solución sólida de inserción octaédrica del C en la red FCC del Fe- ). Aumenta las temperaturas  $A_1$  y  $A_2$ , a la vez que disminuye la  $A_{cm}$ , permaneciendo aproximadamente invariante la temperatura  $A_{e1}$ . El punto eutectoide se desplaza hacia contenidos inferiores al 0.77%C.



**Figura 2.5.: Cortes pseudobinarios del diagrama ternario Fe-C-Mn**

Así mismo, se conoce el carácter alfégeno, no carburígeno del Si, figura 2.6. Dicho elemento contrae el bucle : disminuye las temperaturas y S, a la vez que aumenta las temperaturas y . El punto eutectoide se desplaza hacia contenidos inferiores al 0.68% C (en este caso, se muestra el diagrama estable del Fe-C, dado que el Si es un elemento grafitizante).



**Figura 2.6: Cortes pseudobinarios del diagrama ternario Fe-C-Si**

Dado que ambos elementos, por separado, desplazan el punto eutectoide hacia contenidos en carbono inferiores a 0.77%, nos planteamos la siguiente cuestión: ¿Cómo es posible que puedan fabricarse aceros perlíticos con tenores en C de hasta 0.85%, Mn de hasta 1.6 % y Si de hasta 1.2%, evitando la aparición de una matriz cementítica, que arruinaría las propiedades en tracción y la ductilidad de los aceros perlíticos, haciendo inviables las aplicaciones anteriormente mencionadas? (Vid. Tabla 2.9).

La respuesta podría encontrarse en el cálculo termodinámico del diagrama cuaternario Fe-C-Mn-Si, con la determinación de las interacciones mutuas entre los solutos C (en solución sólida de inserción), Mn y Si (ambos en solución sólida de sustitución); así como de los contenidos críticos en dichos elementos y del rango de temperaturas de transformación de la austenita en perlita o ferrito-perlita, evitando la aparición del constituyente cementita secundaria o proeutectoide.

Las figuras adjuntas (2.7, 2.8 y 2.9), obtenidas mediante el uso del ThermoCalc Software, son cortes pseudo-binarios del diagrama Fe-C para tres concentraciones diferentes en Mn y Si.

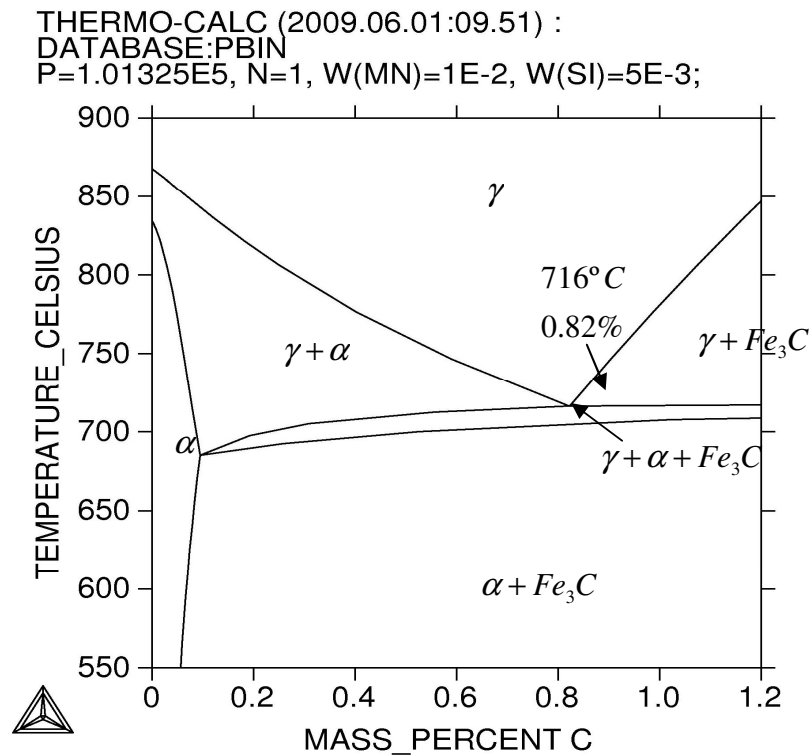


Figura 2.7.: Diagrama pseudo-binario Fe-C-1%Mn-0.5%Si

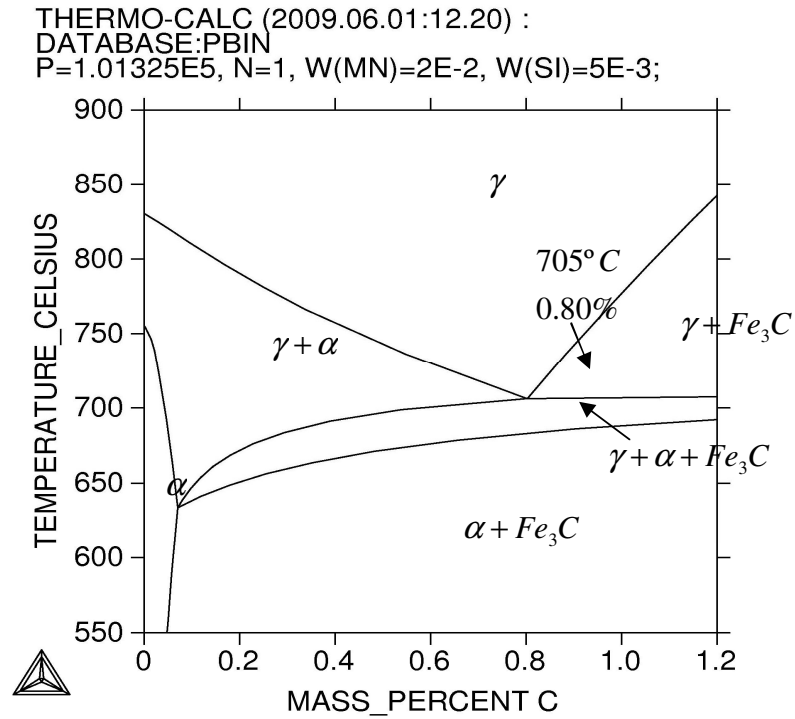


Figura 2.8.: Diagrama pseudo-binario Fe-C-2%Mn-0.5%Si

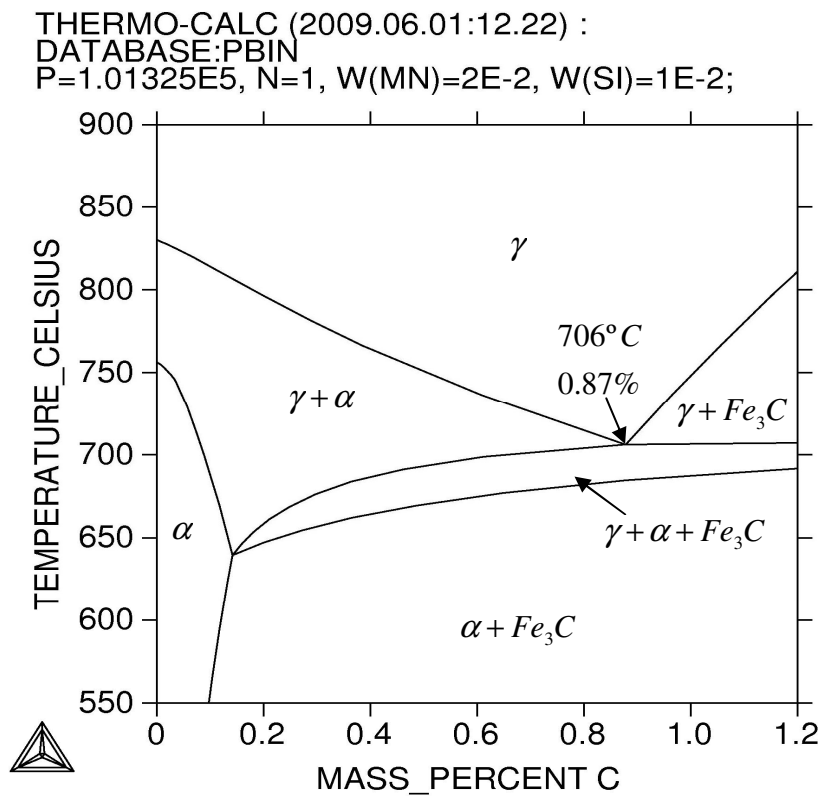


Figura 2.9.: Diagrama pseudo-binario Fe-C-2%Mn-1%Si

En los tres casos se puede comprobar que el efecto conjunto de los aleantes Mn y Si en las proporciones citadas producen un desplazamiento del punto eutectoide hacia concentraciones de C superiores al 0.77% y temperaturas inferiores a las correspondientes al diagrama binario Fe-C.

Atendiendo a la norma de carriles expuesta en la introducción de este capítulo, tabla 2.9, se observa que se pueden admitir concentraciones de carbono inferiores a 0.85%, de Mn menores o iguales a 1.6% y de Si menores o iguales a 1.2%. Realizando el mismo proceso para estas concentraciones límite, se obtiene el pseudobinario Fe-C-1.6%Mn-1.2%Si, que ratifica los resultados anteriores, puesto que el contenido en C correspondiente a la austenita más estable es de 0.92% y que la temperatura desciende hasta 710 °C, figura 2.10. Dicho de otro modo, los aceros hipereutectoides tendrán que tener, para los tenores máximos de Mn y Si, más de 0.92%C.

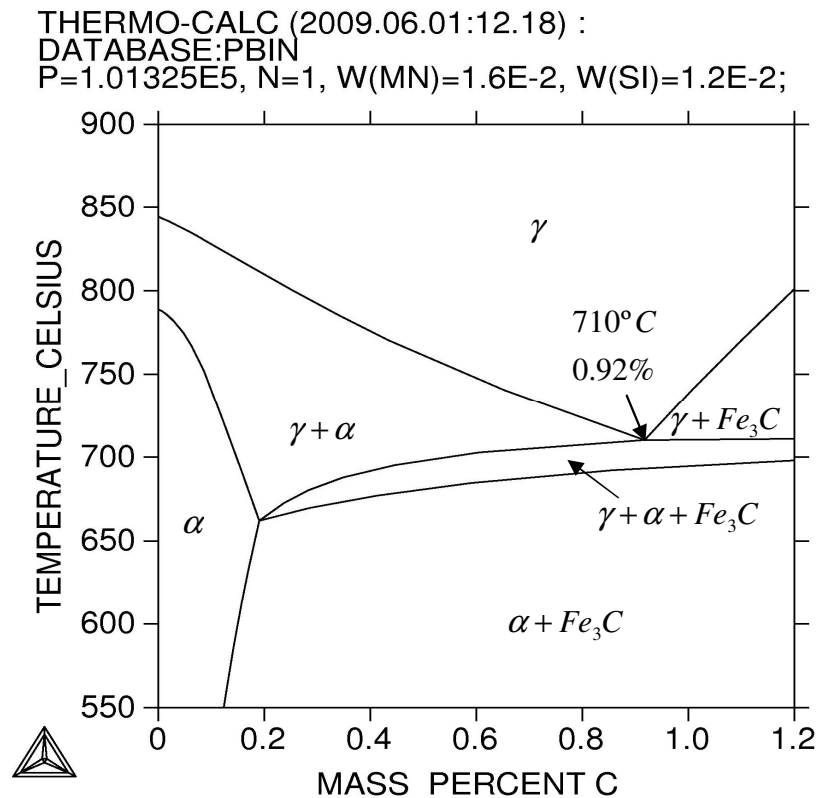


Figura 2.10: Diagrama pseudo-binario Fe-C-1.6%Mn-1.2%Si

### III. Mapa de aceros eutectoides débilmente aleados con Mn y Si [18,19].

Los aceros perlíticos no aleados o débilmente aleados verifican la ley de Henry. La actividad del elemento C,  $a_C$  está vinculada con su fracción molar en cada una de las fases presentes por la ecuación:

$$a_C = \gamma_C X_C \quad [1]$$

A dilución infinita, cuando  $X_C \rightarrow 0$  se cumple:

$$a_C = \gamma_C^* X_C \quad [2]$$

$\gamma_C^*$ , coeficiente de actividad a dilución infinita; depende exclusivamente de la temperatura. Por lo tanto, si  $X_C \rightarrow 0$ , a temperatura constante se verifica:

$$\lim_{X_C \rightarrow 0} \frac{a_C}{\gamma_C X_C} = 1 \quad [3]$$

Incorporando a la ley de Henry los coeficientes de interacción entre solutos tenemos:



$$\ln \gamma_C = \ln \gamma_C^* + \varepsilon_C^C X_C + \sum_2^n \varepsilon_C^j X_j \quad [4]$$

$\varepsilon_C^C$  es el parámetro de autointeracción de primer orden del soluto C

$\varepsilon_C^j$  son los parámetros de interacción del resto posible de solutos  $j$  (Si, Mn, Cr, V...) sobre el soluto C.

Para este caso, es necesario tener en cuenta los parámetros de interacción de segundo orden, que implicaría la influencia del silicio sobre el manganeso y el carbono en conjunto ( $\varepsilon_{C,Mn}^{Si}$ ) y la influencia del manganeso sobre el silicio y el carbono en conjunto ( $\varepsilon_{C,Si}^{Mn}$ )

Apliquémoslo al acero perlítico para cables o refuerzo de hormigón: 0.85%C-0.80%Si-0.70%Mn. ¿Será o no hipereutectoide?

En el equilibrio eutectoide:

$$a_c^\alpha = a_c^\gamma = a_c^{Fe_3C} = 1 \quad [5]$$

de modo que, para estas fases,  $\gamma_C X_C = 1$  (a 727°C).

Para la fase  $\gamma$  (austenita), los datos experimentales disponibles [11] son:

$$P_{Fe} = 55.85$$

$$\gamma_C^* = 14.26; \varepsilon_C^{Si} = 2; P_{Si} = 28.1$$

$$\varepsilon_C^{Mn} = 5; P_{Mn} = 54.94$$

$$\varepsilon_{C,Mn}^{Si} = -19; \varepsilon_{C,Mn}^{Si} = -0.5$$

Aplicando la ecuación [4] al binario Fe-C:

$$\ln \gamma_C = \ln 14.26 + \varepsilon_C^C X_C$$

$$\ln \gamma_C = \ln \frac{1}{X_C} = \varepsilon_C^C X_C + 2.64$$

$$\ln X_C + \varepsilon_C^C X_C + 2.64 = 0 \quad [6]$$

El mapa se confecciona a partir del cálculo del valor  $\varepsilon_C^C$  en un acero binario eutectoide:

$$W_C = 0.77\% \Rightarrow X_C = 0.0349$$

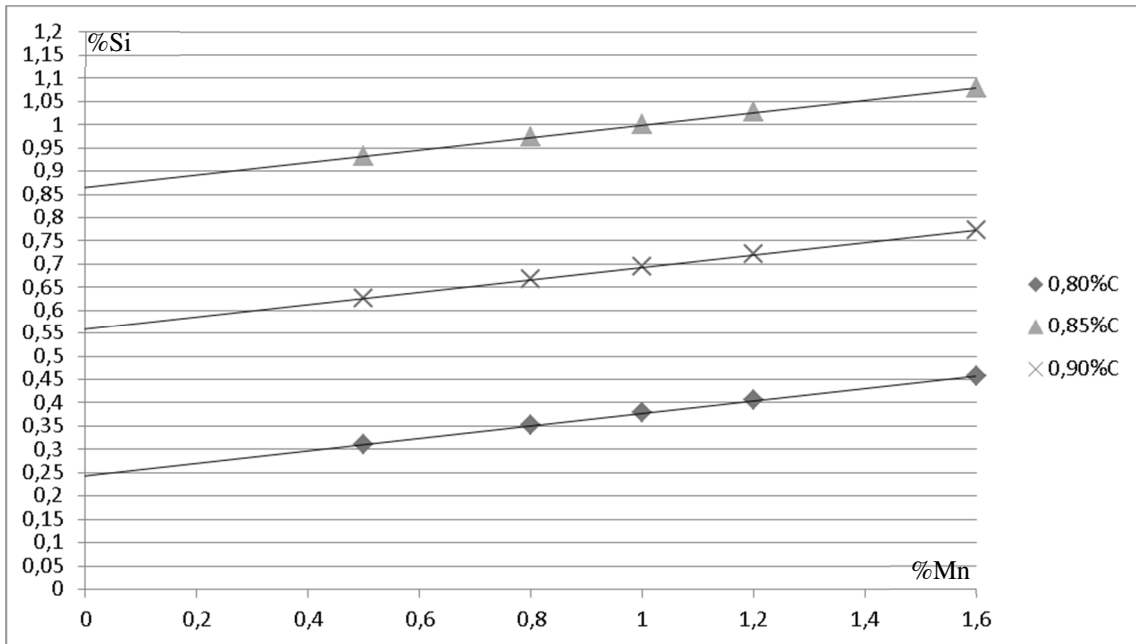
Sustituyendo en la ecuación [5]:

$$\ln 0.0349 + \varepsilon_C^C \cdot 0.0349 + 2.64 = 0 \Rightarrow \varepsilon_C^C = 20.52$$

Y de la ecuación general [3] con Mn y Si como solutos:

$$\ln \gamma_C^* + \ln X_C + \varepsilon_C^C X_C + \varepsilon_C^{Si} X_{Si} + \varepsilon_C^{Mn} X_{Mn} + \varepsilon_{C,Mn}^{Si} X_{Si} + \varepsilon_{C,Si}^{Mn} X_{Mn} < 0 \quad [7]$$

Representando esta desigualdad para diferentes concentraciones de carbono, se obtiene la figura 2.11.



**Figura 2.11.: Mapa de Aceros Eutectoides**

De lo que se deduce que el acero será eutectoide si, tomando como parámetro el C, está situado sobre la línea continua de referencia; ligeramente hipereutectoide si está situado por debajo de la línea; e hipoeutectoide si está situado por encima de ella; al menos en condiciones termodinámicas de equilibrio. El acero 0.85%C-0.8%Si-0.70%Mn será pues, ligeramente hipoeutectoide: no aparecerá en su microestructura cementita proeutectoide.

#### IV. Conclusiones

Una vez más, se pone de manifiesto la importancia de la termodinámica como instrumento de investigación para la Ciencia y Tecnología de los Materiales.

Así como los parámetros de interacción de primer orden, utilizados para el cálculo del mapa de aceros eutectoides, están tomados de referencias bibliográficas [18,19], los parámetros de interacción de segundo orden han sido obtenidos a través del Thermocalc. Pese a la potencia de este software y de sus posibilidades, es importante señalar que la precisión de los valores está ligada a la calidad de los parámetros termodinámicos incluidos en sus bases de datos.

Pese a todo, la tendencia que demuestra el mapa eutectoide explica correctamente el papel que estos aleantes desempeñan de manera conjunta en los aceros. En efecto, su tendencia a desplazar el punto eutectoide hacia menores contenidos en carbono (signo positivo en el parámetro de interacción de primer orden) cuando alean al acero por separado, cambia (signo negativo en parámetro de segundo orden) cuando alean al mismo de forma conjunta.

Esto explica las estructuras que se observan metalográficamente para aceros teóricamente hipereutectoides (atendiendo exclusivamente al contenido en carbono) pero que en la práctica presentan estructura eutectoide o hipoeutectoide.

## Bibliografía

- [15]. Pero-Sanz Elorz, J.A.: “Ciencia e Ingeniería de Materiales”, Ed. Dossat 5ª Edición (Madrid, 2006).
- [16]. Pero-Sanz Elorz, J. A.: “Aceros: Metalurgia Física, Selección y Diseño”, 2004, Dossat 2000, pp. 43-51.
- [17]. Bain, E.C. and Pastón, H.W.: “Alloy elements in Steel”, 1966. Metals Park, OH, ASM, pp. 35-38.
- [18]. Ballester, A.; Verdeja, L.F.; Sancho, J.: "Metalurgia Extractiva, Volumen I: Fundamentos", Ed. Sintesis, 2003, pp. 492-497.
- [19]. Ballester, A.; Verdeja, L.F.; Sancho, J.: "Metalurgia Extractiva, Volumen II: Procesos de Obtención", Ed. Sintesis, 2003, pp. 139.

## Relación de figuras

Figura 2.1: Acero hipereutectoide atacado con picrato sódico a ebullición. .	82
Figura 2.2: Carril 6454 atacado con Nital (arriba) y con picrato sódico a ebullición (abajo).....	83
Figura 2.3: Carril extraduro R65 (5469/E-80) atacado con Nital. ....	87
Figura 2.4: Carril extraduro R65 (5469/E-80) al microscopio electrónico. ...	87
Figura 2.5.: Cortes pseudobinarios del diagrama ternario Fe-C-Mn.....	90
Figura 2.6: Cortes pseudobinarios del diagrama ternario Fe-C-Si.....	91
Figura 2.7.: Diagrama pseudo-binario Fe-C-1%Mn-0.5%Si.....	92
Figura 2.8.: Diagrama pseudo-binario Fe-C-2%Mn-0.5%Si.....	93
Figura 2.9.: Diagrama pseudo-binario Fe-C-2%Mn-1%Si.....	93
Figura 2.10: Diagrama pseudo-binario Fe-C-1.6%Mn-1.2%Si.....	94
Figura 2.11.: Mapa de Aceros Eutectoides.....	98

**Relación de tablas**

Tabla 2.1: Composición química del carril 6454 ..... 83

Tabla 2.2: Características mecánicas de carriles de grado normal..... 84

Tabla 2.3: Composición química de carriles de grado normal..... 84

Tabla 2.4: Características mecánicas de carriles de grado duro..... 85

Tabla 2.5: Composición química de carriles de grado duro ..... 85

Tabla 2.6: Características mecánicas de carriles de grado extraduro ..... 86

Tabla 2.7: Composición química de carriles de grado extraduro ..... 86

Tabla 2.8: Composición química del carril extraduro R65 (5469/E-80) ..... 86

Tabla 2.9.: Euronorma de composición química de carriles ..... 89

## La presión en los Siluminios inyectados

### I. Introducción [20,21]

Los factores determinantes a la hora de seleccionar aleaciones ligeras, de base aluminio, para fundición de piezas son, principalmente:

- Aptitud para moldeo,
- Requerimientos de propiedades mecánicas
- Factores económicos

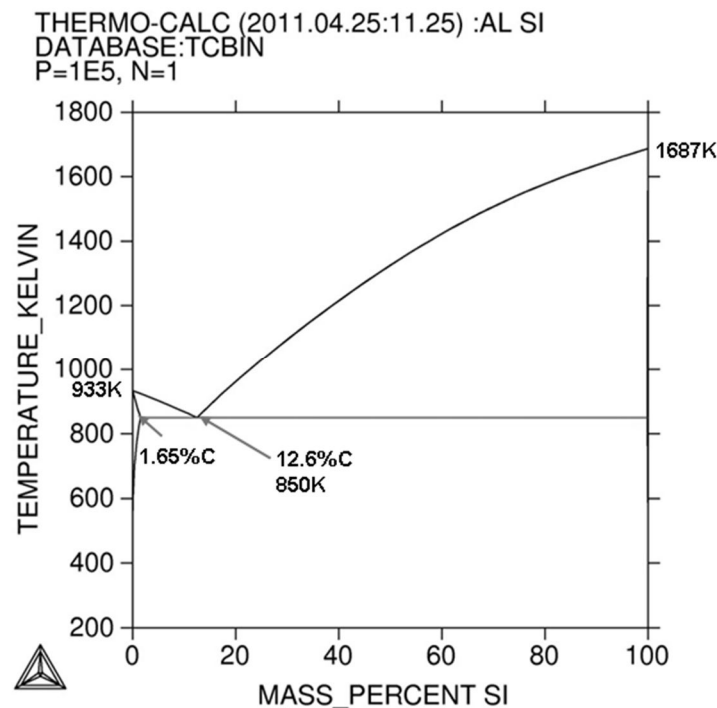
Una aleación es apta para el moldeo cuando partiendo del estado fundido pueden obtenerse, por solidificación, piezas sanas, es decir, buena colabilidad (que reproduzcan a la perfección el molde), compacidad (sin porosidades por gases ni microrrechupes) y que no se agrieten durante el enfriamiento. Para las dos primeras condiciones, es muy útil seleccionar aleaciones con intervalos de solidificación pequeños; aleaciones con solidificación congruente, como las eutécticas, son idóneas para esto.

Sin embargo, otras consideraciones, como por ejemplo las propiedades mecánicas del material, pueden hacer aconsejable utilizar otras composiciones.

Como se puede ver en su diagrama de equilibrio (figura 3.1), el aluminio es prácticamente insoluble en el silicio, y el silicio tiene muy poca



solubilidad en aluminio. Concretamente, a 577 °C, temperatura a la cual es máxima la solubilidad del silicio en aluminio, el porcentaje máximo admisible en el aluminio, en forma de solución sólida, es 1.65%. El aluminio y el silicio forman, como puede verse en el diagrama, una eutéctica para 12.6% en peso de silicio a la temperatura de 577 °C.



**Figura 3.1: Diagrama de equilibrio Aluminio - Silicio**

De entre todas las posibles aleaciones del sistema Al-Si, la que tiene mayor interés industrial es la aleación eutéctica. Su principal uso es para la fabricación de piezas moldeadas de pequeño espesor, como bloques motor, radiadores, aparatos eléctricos... Su interés se fundamenta en que su temperatura de solidificación es relativamente baja, 577°C (ver figura 3.1).

Además, presenta muy buena colabilidad, por tratarse de una eutéctica, y solidifica a temperatura constante, con lo que la segregación será teóricamente inexistente.

La contracción que experimenta en el paso del estado líquido al estado sólido es pequeña, del 11‰, con lo que apenas produce rechupe. No tiene riesgo de agrietamiento en caliente porque, en parte, su intervalo de solidificación es nulo y, por consiguiente, no se presta a la presencia de microrrechupes. Por otra parte, también el Si favorece ese comportamiento a la no fisuración en caliente. Sin embargo, la eutéctica presenta la particularidad, observando el diagrama de equilibrio, de ser una eutéctica anormal.

La proporción de aluminio para la composición eutéctica es notablemente superior a la proporción de silicio, como fácilmente puede deducirse por aplicación de la regla de los segmentos inversos en el diagrama Al-Si:

$$f_{\alpha} = \frac{100 - 12.6}{100 - 1.65} = 88.87\%$$

$$f_{Si} = \frac{12.6 - 1.65}{100 - 1.65} = 11.13\%$$

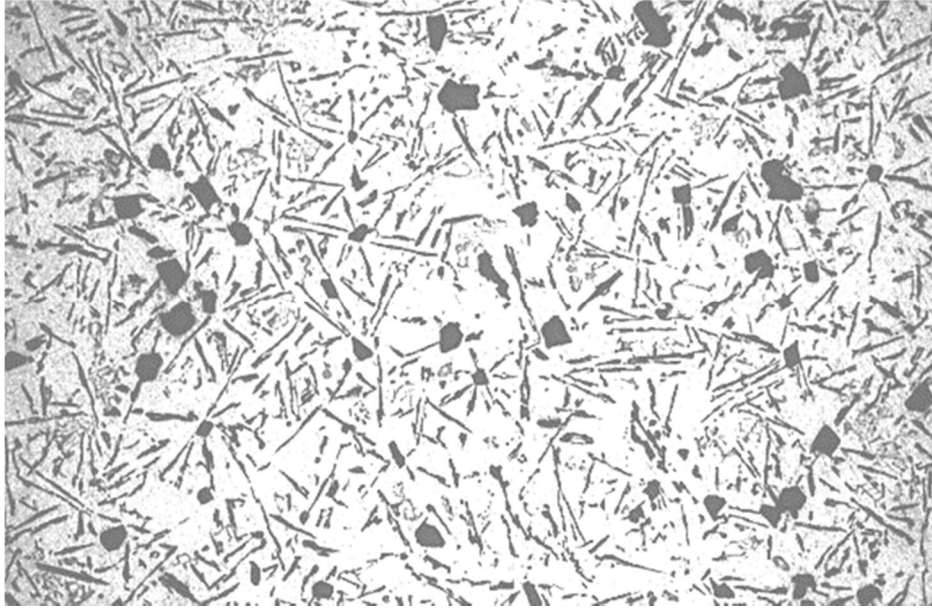
Dado que la densidad del silicio es de 2.33 y la del aluminio es de 2.669, el volumen de aluminio en la eutéctica es unas 7 veces mayor que el del silicio.

Por otro lado, el silicio tiene una temperatura de fusión (1414 °C) claramente más alta que la del aluminio (660°C).

En definitiva, esta eutéctica nos recuerda bastante a la eutéctica Fe – C estable, típica de fundiciones grises, en la que se sabe que no se da germinación recíproca de las dos fases con crecimiento mutuamente coherente, ni el crecimiento simultáneo tiene lugar sobre un frente común. Cabe esperar, por tanto, que la eutéctica Al–Si tenga características relativamente parecidas a las características que advertíamos en el sistema Fe–C estable. Concretamente, las aleaciones eutécticas suelen presentar cristales poliédricos primarios de silicio, dado que el este tiende a solidificar antes que el aluminio.

En efecto, el núcleo rector de la solidificación es el silicio, dado el importantísimo salto térmico que hay entre la temperatura eutéctica (577°C) y su temperatura de solidificación (1414°C). Es más, las aleaciones eutécticas aparecen como ligeramente hipereutécticas: primero se forman cuboides de Si y, finalmente, éstos quedan englobados en el constituyente matriz eutéctico (ver figura 3.2). Estos cuboides de silicio serán mayores a medida que disminuya la velocidad de enfriamiento de la aleación, y tienen gran influencia en la tenacidad (muestras moldeadas en coquilla presentarán una mayor tenacidad que las moldeadas en arena).

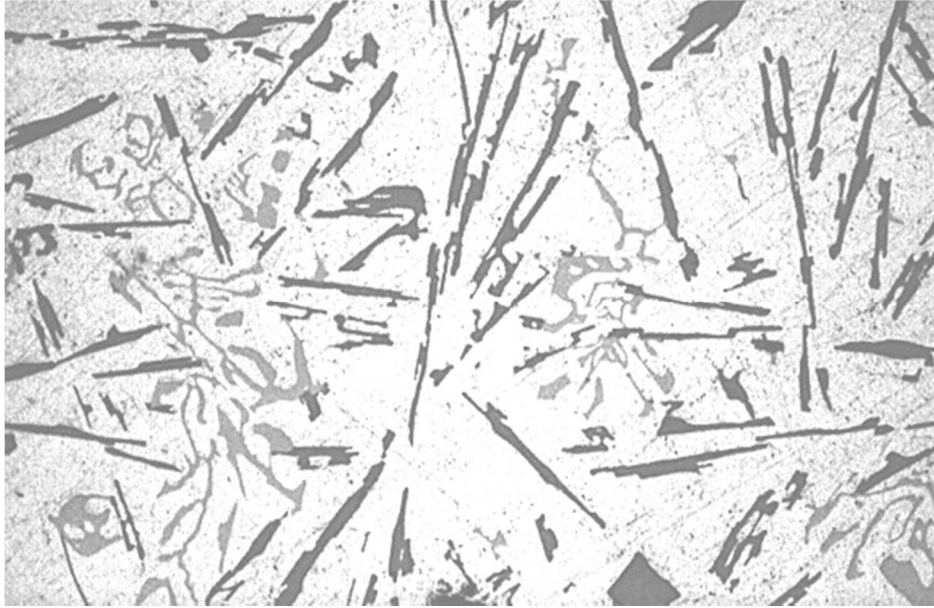
La eutéctica suele estar constituida por cristales no orientados y gruesas agujas. Su estructura recibe el nombre de acicular, y suele atribuirse a la presencia de fósforo introducido como impureza del silicio; este forma unos gérmenes de fosfuro de aluminio sobre los cuales el silicio tiende a cristalizar en forma de plaquetas, con un crecimiento basal, algo similar al crecimiento laminar del carbono, del grafito, en el sistema Fe-C estable.



**Figura 3.2: Pieza moldeada en arena, pulida, a 100X**

La figura 3.2 muestra un siluminio, es decir, una aleación de aluminio con 12% de silicio que presenta la estructura acicular a que nos hemos referido. El Siluminio con esta estructura suele recibir el nombre de Siluminio no modificado. A 100  $\times$  suele verse el silicio como constituyente relativamente gris oscuro; aparece en forma de plaquetas y en formas poligonales. Esta forma acicular, característica del silicio proeutéctico, indica que existe una notable anisotropía de energía interfacial entre los núcleos de crecimiento y el líquido eutéctico. También se advierte silicio en forma de plaquetas.

A mayores aumentos, figura 3.3, puede apreciarse también la presencia de otro constituyente de color gris más pálido, que es una fase intermetálica Fe-Si-Al. Se suele encontrar en formas denominadas “arabescas”, por su parecido con el tipo de escritura árabe.



**Figura 3.3: Pieza moldeada en arena, pulida, a 500X**

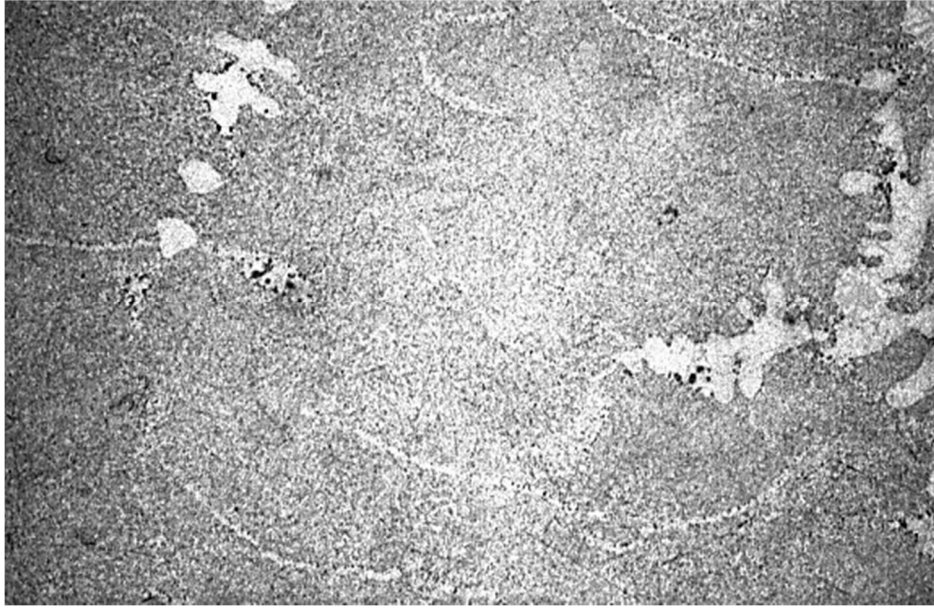
En definitiva, la estructura micrográfica de la aleación eutéctica binaria solidificada de Al-Si, que recibe el nombre de Siluminio, corresponde a silicio (en forma de poliedros o acicular) disperso en una matriz de aluminio.

Al someterlo a esfuerzos mecánicos, tiene lugar la descohesión interfacial entre el aluminio y las partículas alargadas de silicio, acompañado de la fractura de estas partículas, dado que su capacidad de deformación a temperaturas inferiores de  $630^{\circ}\text{C}$  es prácticamente inexistente. Se justifica así la baja tenacidad de estos siluminios.

La diferencia de coeficientes de expansión térmica del aluminio puro y la del silicio (ocho veces inferior la de este último) es suficiente para explicar su habitual fallo por fatiga térmica.

Para mejorar esta deficiencia, existe un procedimiento para afinar la estructura acicular consistente en añadir 0.1% de sodio o estroncio justo antes de colar la aleación eutéctica. Se obtiene de este modo una estructura eutéctica muy fina, sin formas poliédricas de silicio ni plaquetas de éste. Gracias a este afino, se mejoran sensiblemente las propiedades mecánicas de la aleación: aumenta la resistencia y el alargamiento, y, sobre todo, presenta una mayor tenacidad (de hecho, a 427°C estos siluminios modificados pueden presentar comportamiento superplástico debido a la esferoidización y coalescencia del silicio). Además, las piezas que reciben este tratamiento presentan una mejor estanqueidad (al evitarse el microrrechupe).

Este tratamiento de afino fue descubierto por Aladar Pacz y ha dado nombre comercial a la aleación de Al–Si 12% tratada de este modo (ALPAX). El tratamiento de modificación, mediante la adición de sodio o estroncio, produce un desplazamiento hacia abajo y hacia la derecha del punto eutéctico. Concretamente la composición de la eutéctica pasa a ser 13% de silicio y su temperatura 564 °C en vez de 577 °C. Gracias a esta modificación en la posición del punto eutéctico, la aleación de 12% de Si pasará a ser una aleación ligeramente hipoeutéctica. En ella se puede detectar la presencia de solución sólida de Si en el Al como constituyente primario o disperso, englobado en una matriz eutéctica de Al–Si (figura 3.4). Se puede observar la ausencia de agujas o plaquetas de silicio a lo largo de la muestra.



**Figura 3.4: Pieza modificada con Na, pulida, a 100X**

## **II. Los Siluminios inyectados: Fundamentos**

El proceso de moldeo a presión consiste en introducir el metal fundido a alta presión en un molde metálico. De este modo se alcanzan velocidades de flujo muy altas. Gracias a este rápido llenado del molde, se pueden obtener piezas de formas mucho más complicadas que con otras técnicas y en tiempos muy cortos. Además, se persigue que las piezas se obtengan en su estado final, y no necesiten ningún tratamiento posterior (near net shape).

Para poder utilizar esta técnica, son necesarios materiales que presenten una excelente moldeabilidad y una gran resistencia al agrietamiento a altas temperaturas, siendo perfectas para esto las aleaciones de Al-Si hipoeutécticas o eutécticas. Para aumentar la resistencia

a elevadas temperaturas y facilitar la inyección, así como para evitar la soldadura del material inyectado con el molde, se suelen utilizar aleaciones con un contenido de hierro del 0.8-1.1%.

En esta técnica, después de cerrar y bloquear el molde (que puede estar precalentado o no, en función de las necesidades específicas), el metal líquido (previamente fundido en un horno y desgasificado con nitrógeno) es introducido en una bomba de tipo pistón, que suele estar precalentado a la temperatura del fundido. El émbolo de la bomba introduce el metal a alta presión a través de un sistema de llenado, al mismo tiempo que el aire del molde sale por unos conductos de ventilación (es muy importante en el diseño de los moldes encontrar la forma de desalojar bien todo el gas preexistente en el molde, para evitar que quede atrapado durante el llenado, con consecuencias no deseables para la pieza). Se introduce suficiente metal para llenar bien cada hueco del molde y algo más, para asegurar el llenado de los overflows del mismo. Mientras que el metal va solidificando, se mantiene la presión en el resto de metal fundido durante el tiempo necesario para la solidificación total de la pieza. Se abre entonces el molde y la pieza se extrae. Se limpia entonces el molde y se repite el proceso.

Las principales ventajas de este método son:

- Se pueden fabricar piezas con ángulos y formas más complejas que con el resto de procesos de moldeo.
- Como el proceso ocurre a altas presiones, se pueden fabricar piezas con paredes delgadas, con gran ratio longitud/espesor, con formas complejas...



- La capacidad de producción es mayor que en otros procesos, especialmente si se cuenta con moldes que produzcan más de una pieza a la vez (no hay problemas por la complejidad del molde).
- La inversión en la fabricación de las piezas es pequeña, dado que los productos obtenidos no requiere normalmente otros tratamientos.
- Los moldes son capaces de producir cientos de piezas sin que ocurra un cambio significativo en los tamaños de los mismos.
- Al poder fabricar piezas tan delgadas, se puede ahorrar mucho metal.
- En muchas ocasiones los acabados son suficientes como para no necesitar más tratamientos superficiales.
- En el caso de aleaciones de aluminio, se suelen obtener materiales de mayor resistencia que los obtenidos en moldes de arena.

Sin embargo, también hay limitaciones:

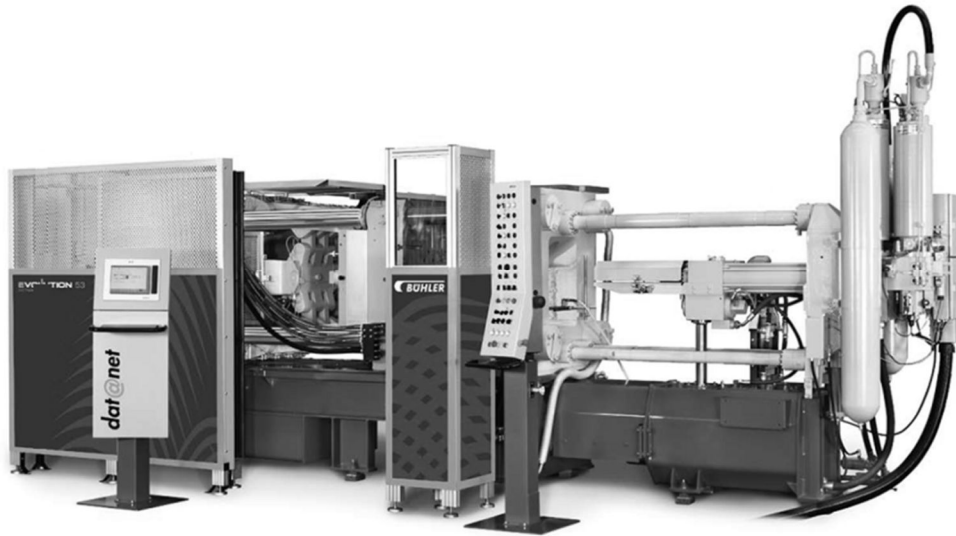
- Las piezas no pueden ser excesivamente grandes (rara vez alcanzan los 23 kg y normalmente no superan los 4.5 kg).
- Como ya se indicó, se puede encontrar gran dificultad para extraer el aire del molde.
- Las instalaciones suelen ser muy caras. Para amortizarla, se necesitan producciones de al menos 1000 piezas al año.

- Con algunas pocas excepciones, sólo se pueden utilizar para aleaciones con temperaturas de fusión menores que las de base cobre (1000°C).

### III. Los Siluminios inyectados: Equipos

En cuanto a los equipos empleados para realizar este tipo de moldeo, en primer lugar se puede decir que todos ellos utilizan para la inyección del metal o un sistema de cámara caliente o uno de cámara fría.

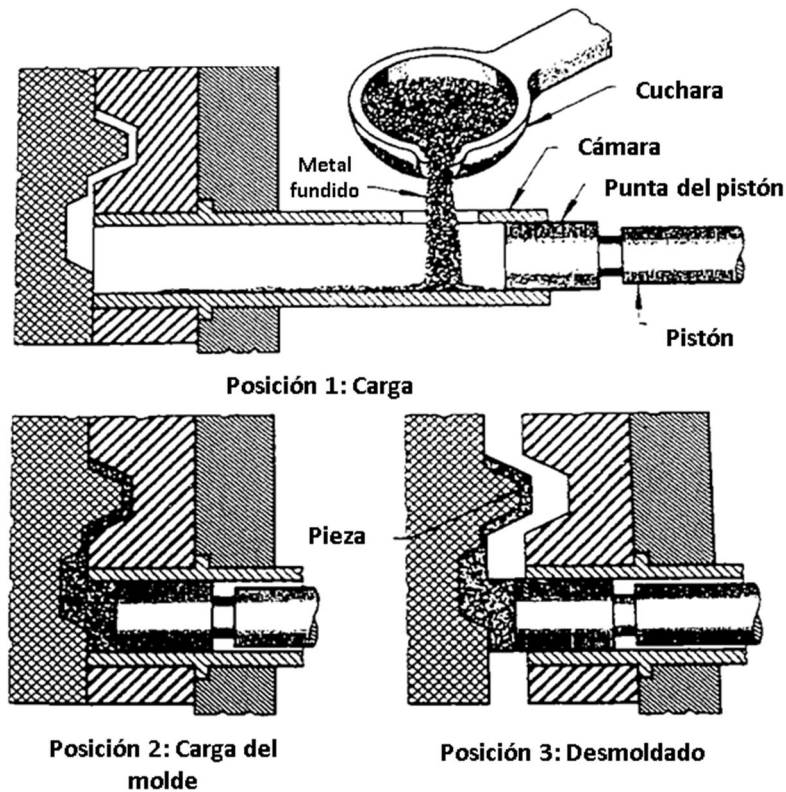
Si el metal funde a baja temperatura o no ataca el material de las bombas de inyección, la bomba se puede poner directamente en el baño de metal fundido (máquinas de cámara caliente). Si, por el contrario, el metal a moldear ataca a las bombas a la temperatura de moldeo, la bomba no se debe situar en el baño de metal fundido, siendo necesario el uso de una máquina de cámara fría. En el caso de las aleaciones de aluminio, se deben utilizar este tipo de cámaras. Existen dos sistemas principales, el de cámara horizontal y el de cámara vertical, siendo el primero el utilizado normalmente para la inyección de aleaciones de aluminio. La figura 3.5 muestra un ejemplo de equipo para la inyección en cámara horizontal.



**Figura 3.5: Equipo de inyección “Evolution and Carat”, de Bühler.**

La primera parte del proceso consiste en preparar la aleación deseada en horno eléctrico. De ahí se pasa a otro horno de mantenimiento. Este es capaz de mantener la aleación fundida y dosificar, mediante pulsos, la cantidad adecuada para cada molde.

Estos pulsos de aleación se vierten en una cuchara (de mucha base y poca profundidad), en la cual se busca favorecer los procesos de desgasificación del caldo.



**Figura 3.6: Esquema y funcionamiento de un horno de inyección de cámara horizontal y fría.**

En la figura 3.6 se puede ver un esquema del dispositivo. En este caso, la cámara no es calentada más que por el propio metal fundido que se introduce en ella. Por otro lado, la punta del émbolo es refrigerada con agua para evitar su sobrecalentamiento. Para facilitar el vertido del metal en la cámara, esta está montada en horizontal con una abertura superior.

En esa misma figura se puede ver el ciclo completo del sistema. La posición 1 permite el llenado de la cámara a través de la abertura superior. Se mueve entonces el émbolo, cerrando primero la abertura y empujando el metal en el molde (posición 2). Después de un determinado tiempo

(calculado en función del metal y de la pieza a moldear) el metal ya habrá solidificado completamente, de modo que se abrirá el molde y el émbolo regresará a su posición inicial (posición 3). Este movimiento favorece además la apertura del molde. Los tiempos típicos de este proceso son de 30 segundos desde la inyección hasta el desmoldado (para siluminios).

Las principales ventajas de este método son:

- El equipo apenas es atacado por el metal fundido, dado que ni la cámara ni el pistón están sumergidos en el mismo.
- Las altas presiones que se pueden obtener. El rango típico de presiones que se pueden utilizar va de 500 a 2000 Bar. Incluso se han llegado a utilizar (aunque de forma más experimental) presiones de hasta 3500 Bar

Y las principales desventajas serán:

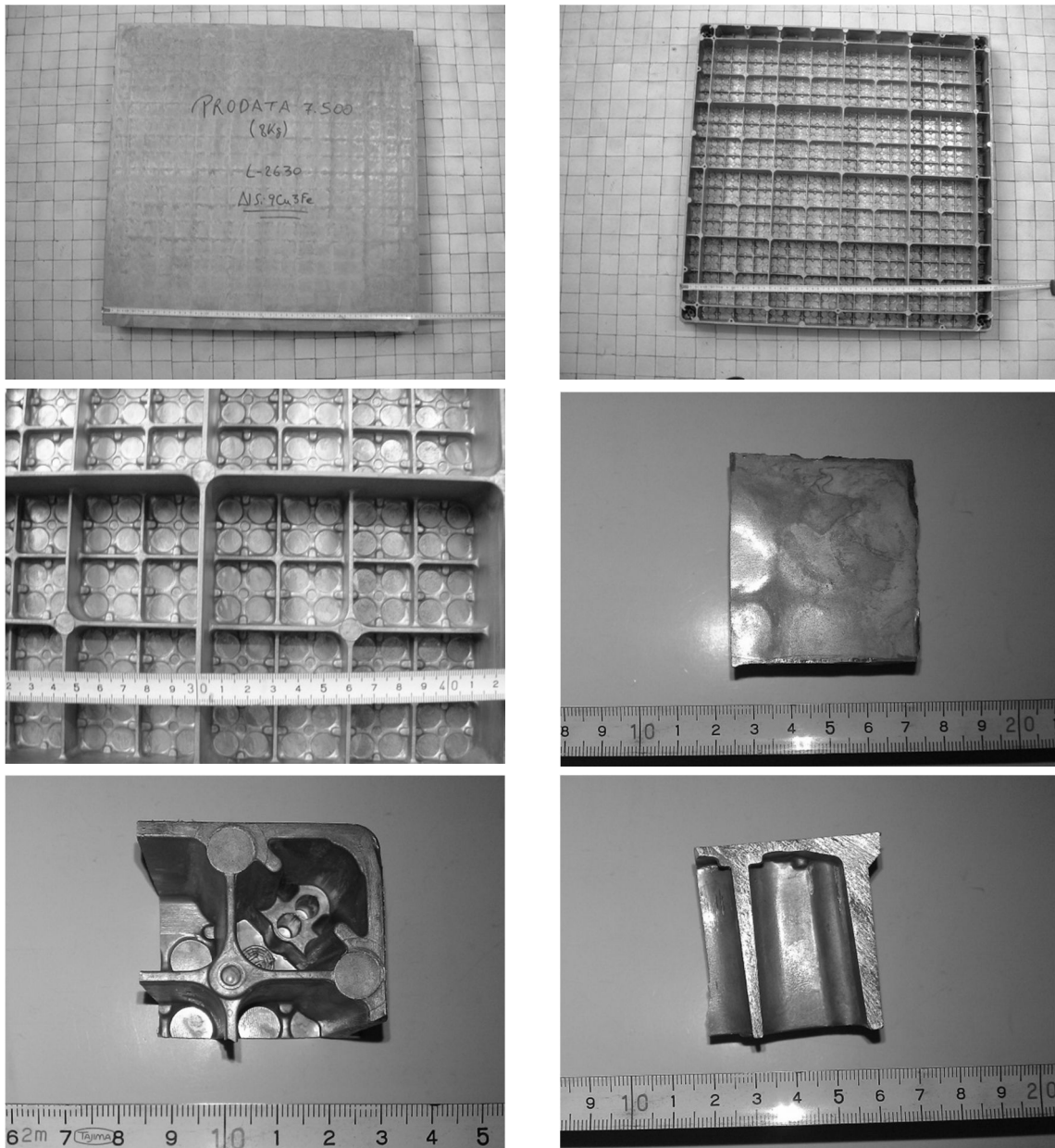
- La necesidad de un método auxiliar para alimentar el equipo
- Cada ciclo de proceso es más largo que con el uso de la cámara caliente
- Es posible que aparezcan defectos en el metal por la pérdida de calor por contacto con la cámara fría.

#### IV. Planteamiento y datos experimentales.

Se sabe que piezas de aleaciones eutécticas de siluminio presentan estructuras anómalas<sup>[23]</sup>. Para el presente estudio, se ha utilizado una plaqueta de siluminio (figura 3.7) de aleación 8.5Si3Cu

Se trata de una baldosa para suelos técnicos. Su objetivo es proporcionar una superficie blanca (limpia), y se usa típicamente en entornos de alta tecnología, tales como laboratorios biomédicos, farmacéuticos, microelectrónica... La pieza debe además tener propiedades mecánicas suficientes para proporcionar un suelo estable, estando apoyado en pivotes en sus cuatro esquinas. Además, debe ser de fácil lavado.

La pieza ha sido fabricada mediante la técnica de moldeo inyectado a presión en cámara horizontal y fría.



**Figura 3.7: Baldosa para suelo técnico**

De una loseta de 8 Kg se ha seleccionado una esquina para su estudio micrográfico. Dentro de la pieza, se han estudiado cinco partes por separado, la superficie (interna, externa y central), y el nervio (periferia y núcleo).

Así mismo, se ha fundido un trozo de muestra para ser solidificado en coquilla metálica, para comparar las microestructuras (figura 3.8).

Por último, y para comprobar el impacto de la velocidad de enfriamiento en la microestructura, se ha fundido una muestra en crisol de alúmina, y se ha dejado enfriar en el propio horno (figura 3.9)



**Figura 3.8: Aleación moldeada en coquilla**



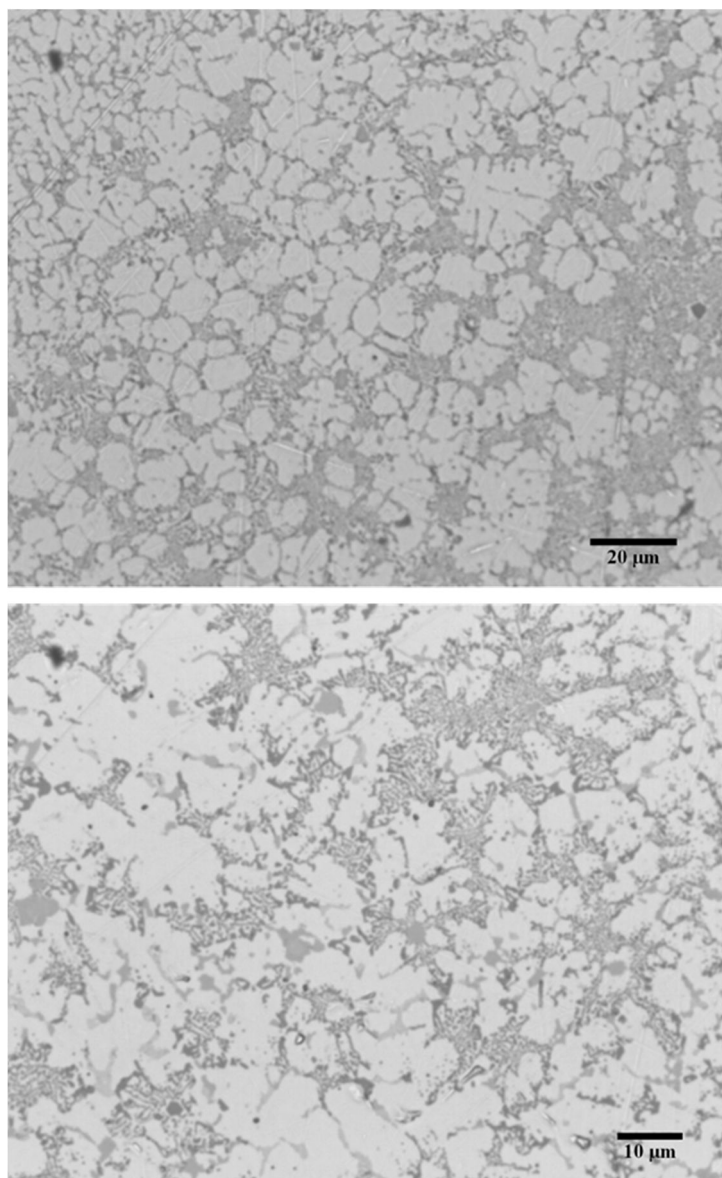
**Figura 3.9: Aleación moldeada en crisol de alúmina**



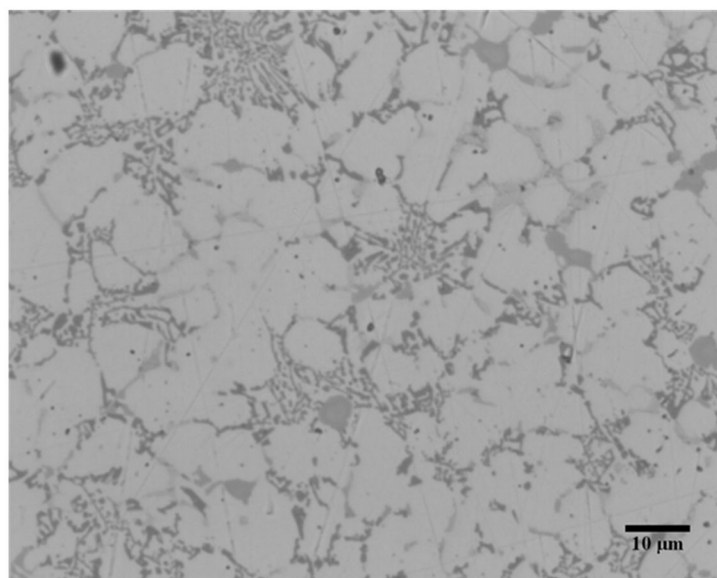
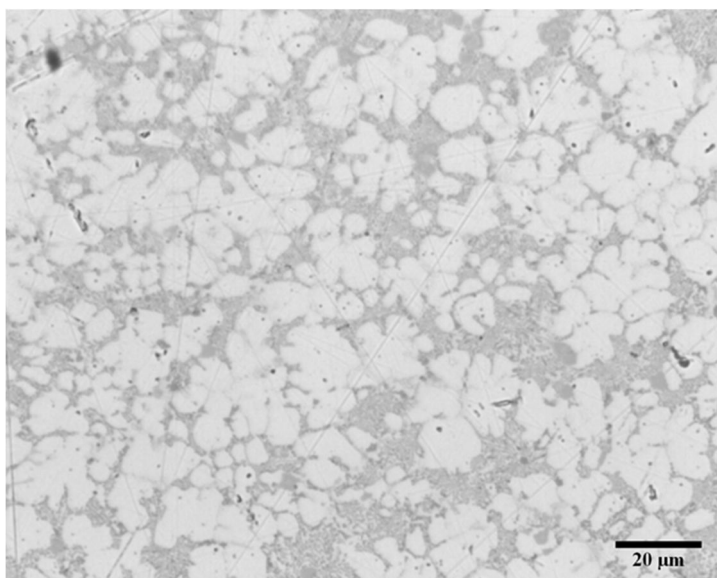
En total, se han analizado metalográficamente siete muestras:

1. Nervio (Periferia)
2. Nervio (Núcleo)
3. Loseta superficie (Parte externa)
4. Loseta superficie (Parte media)
5. Loseta superficie (Parte interna)
6. Coquilla metálica
7. Crisol alúmina

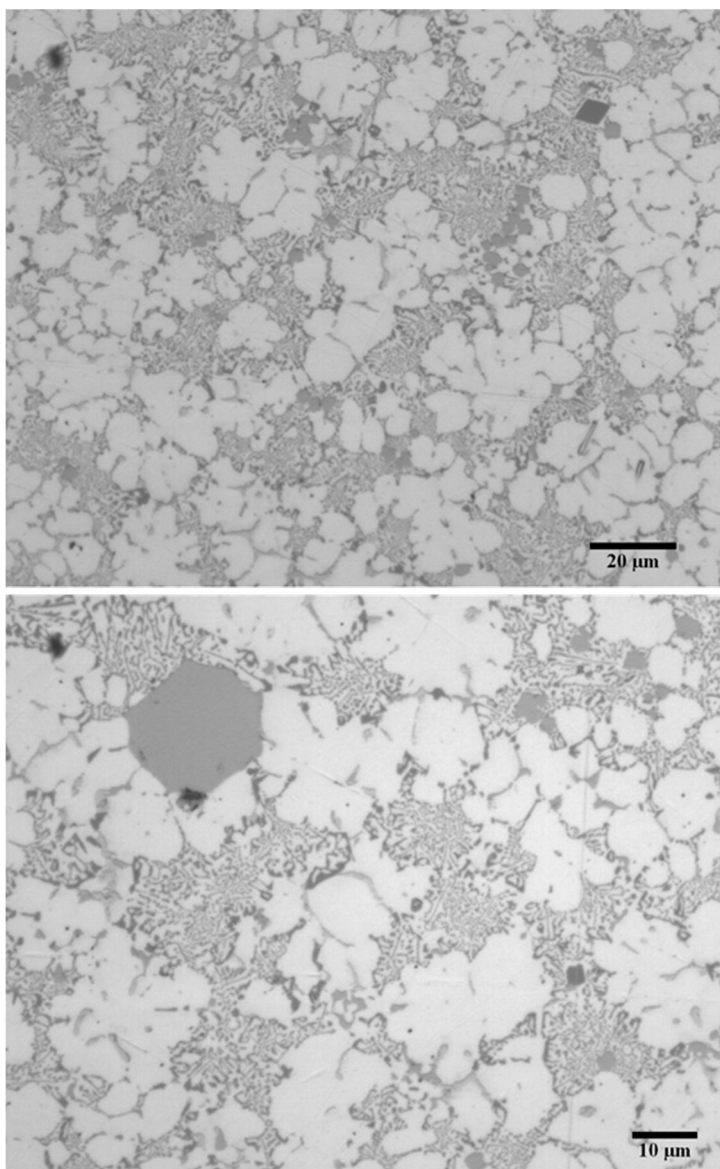
Las micrografías (figuras 3.10 a 3.16) se muestran en estado pulido y a distintos aumentos.



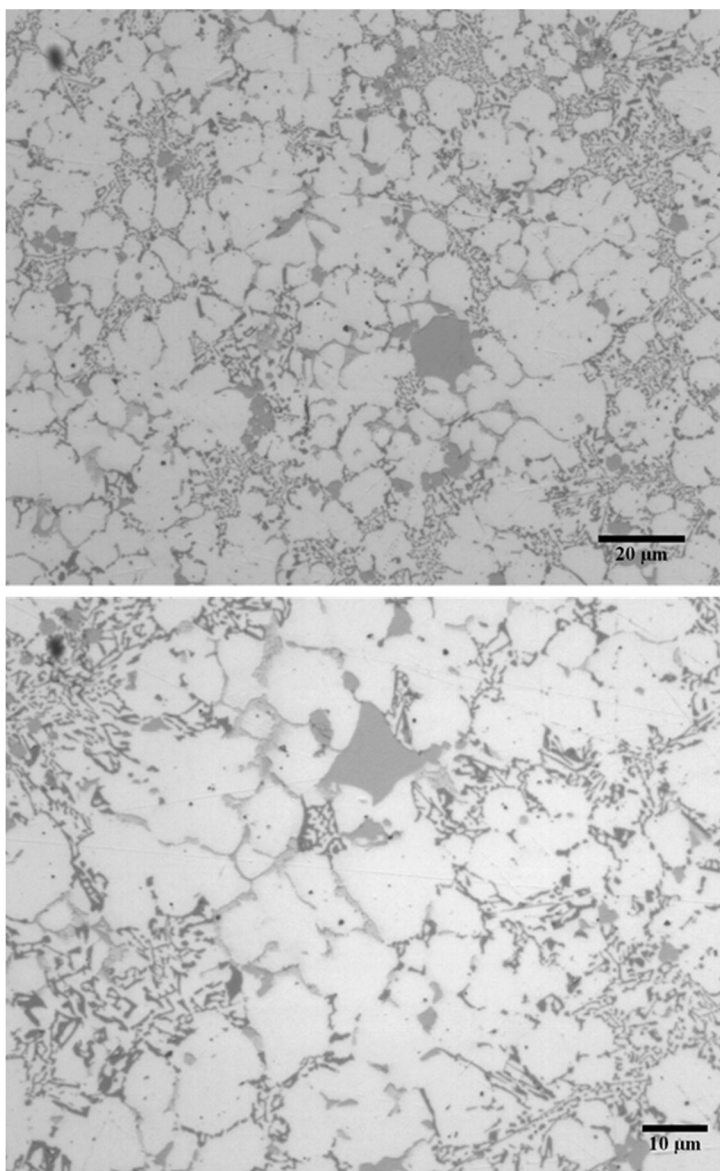
**Figura 3.10: Nervio (Periferia)**



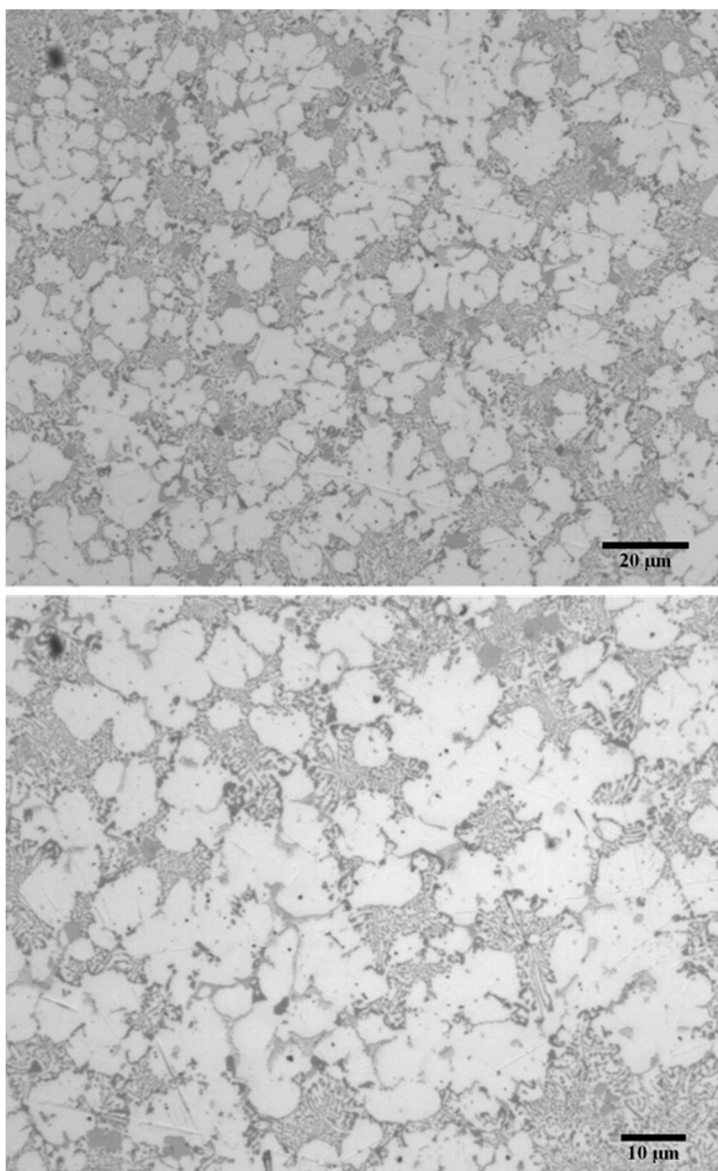
**Figura 3.11: Nervio (Núcleo)**



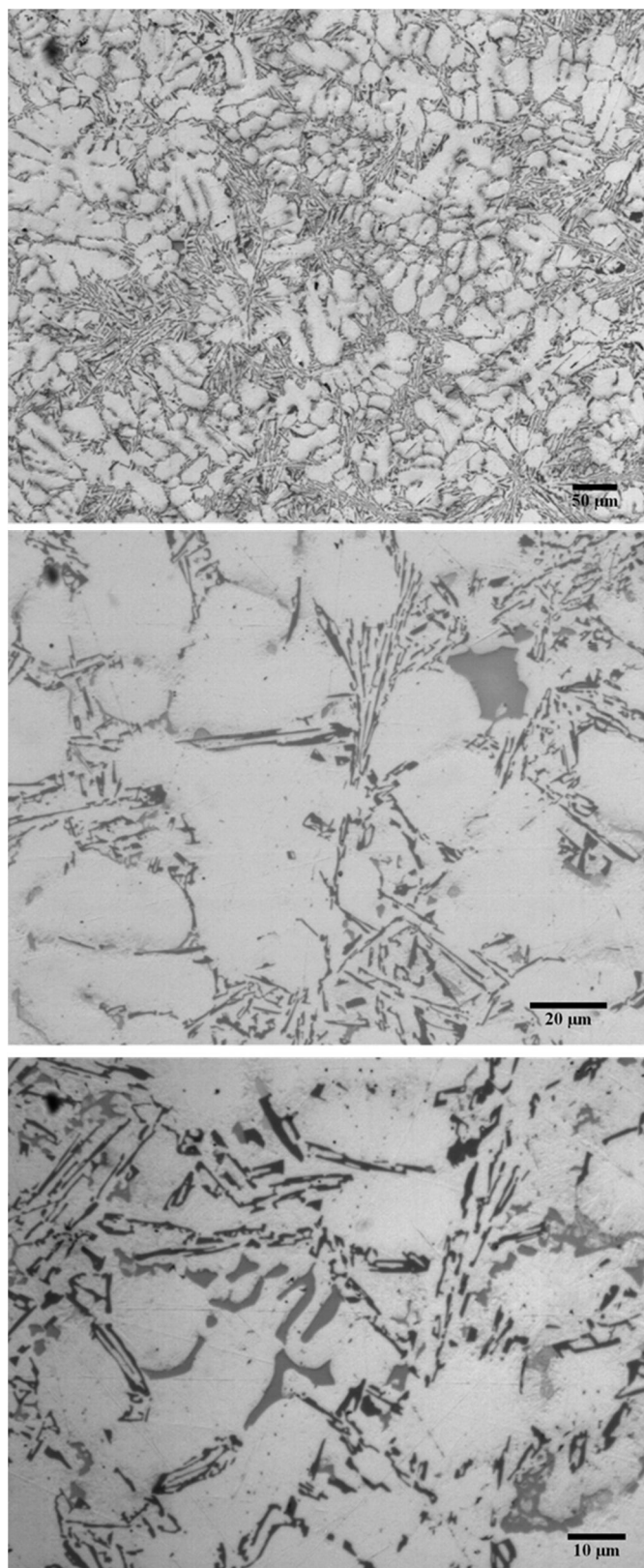
**Figura 3.12: Superficie (parte interna)**



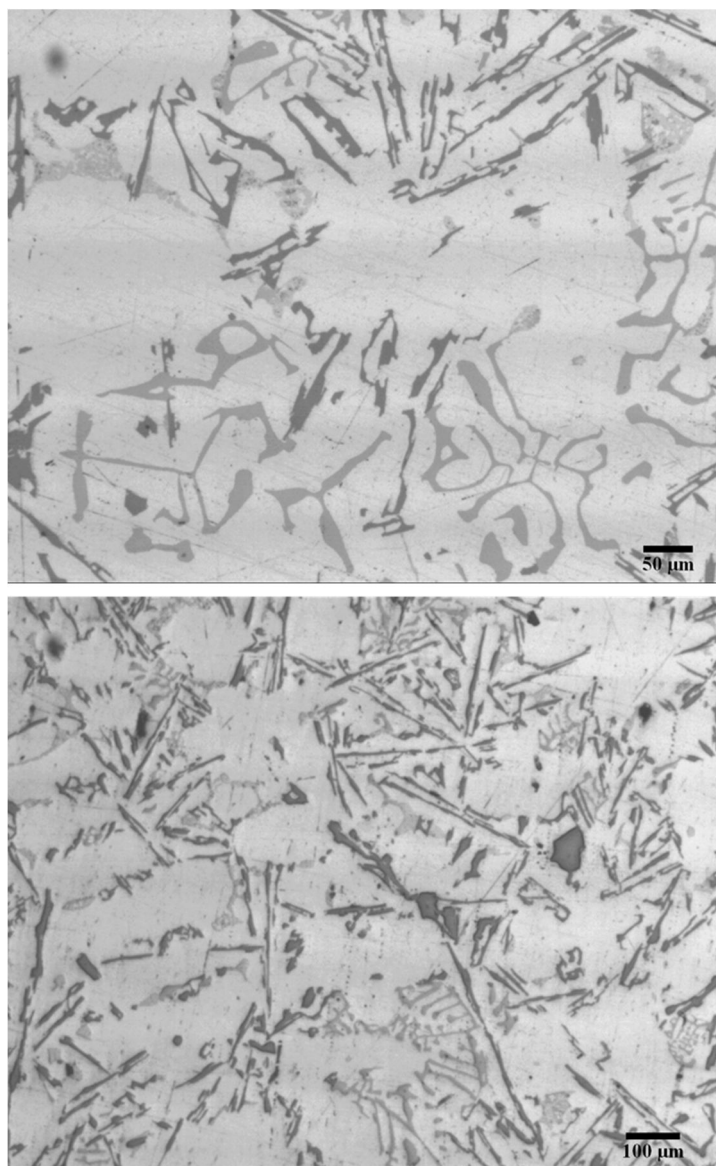
**Figura 3.13: Superficie (parte media)**



**Figura 3.14: Superficie (parte externa)**



**Figura 3.15: En coquilla metálica**



**Figura 3.16: En crisol de alúmina**



Para todas las muestras se realizó la determinación de las proporciones de las fases eutéctica (constituyente matriz) y  $\alpha$  (constituyente disperso) mediante metalografía cuantitativa. Los resultados obtenidos para las concentraciones de las diferentes fases se muestran en la tabla 3.1.

Loseta 8 Kg	Puntos	Fracción eutéctica (%)	% Eutéctica ( $LC_{95\%}$ )	Fracción $\alpha$ (%)	% $\alpha$
Nervio interno (Periferia)	155	44.3	44.4 ( $\pm 3.0\%$ )	65.7	65.6
	154	44.0		66.0	
	157	44.9		65.1	
Nervio interno (Núcleo)	156	28.4	28.4 ( $\pm 2.2\%$ )	71.6	71.6
	157	28.3		71.7	
	150	28.6		71.4	
Loseta superficie (Parte externa)	157	40.1	40.2 $\pm 2.8\%$	59.9	59.8
	160	40.8		59.2	
	156	39.8		60.2	
Loseta superficie (Parte media)	169	34.5	28.8 $\pm 2.2\%$	65.5	71.2
	158	26.9		73.1	
	160	25.1		74.9	
Loseta superficie (Parte interna)	170	49.6	46.3 $\pm 3.0\%$	50.4	53.7
	163	41.6		58.4	
	164	47.8		52.2	
Coquilla metálica	171	43.6	48.0 $\pm 3.1\%$	56.4	52.0
	165	48.1		51.9	
	154	52.4		47.6	
Crisol alúmina	165	67	66.7 $\pm 3.4\%$	33	33.3
	159	66.5		33.5	
	158	66.7		33.3	

**Tabla 3.1: Contaje de puntos para las aleaciones estudiadas**

En estos resultados se puede constatar que existe una importante diferencia entre las concentraciones de cada fase en función de qué parte de

la pieza se está observando. Esto es algo muy común en piezas moldeadas, aunque en este caso la diferencia es excesiva.

Además, se puede apreciar una fuerte variación en la estructura en función de la velocidad de enfriamiento, fácilmente apreciable al observar la diferencia entre la muestra fundida y enfriada en coquilla metálica (enfriamiento rápido) y la fundida y enfriada en el horno, en crisol de alúmina (figuras 3.15 y 3.16). No es sorprendente, además, la diferencia entre estas y las obtenidas por inyección, dado que el enfriamiento en el proceso es mucho más severo.

La concentración media real de la pieza observada es de 8.5% en Si y 3% en Cu. No se tendrá en cuenta en este estudio el papel del cobre, aunque sí se apuntará que tiende a desplazar el punto eutéctico hacia contenidos en Silicio ligeramente inferiores.

Según esta composición, las fracciones de matriz ( $f_e$ ) y de disperso ( $f_\alpha$ ) serían:

$$f_\alpha = \frac{12.6 - 8.5}{12.6 - 1.65} = 37\%$$

$$f_e = \frac{8.5 - 1.65}{12.6 - 1.65} = 63\%$$

En primer lugar, comparando los resultados obtenidos con los teóricos, se puede indicar que no sorprende el hecho de que la muestra solidificada en el horno en crisol de alúmina muestre un contenido ligeramente superior en eutéctica del esperado por diagrama de fases. Esto se debe, como se señaló anteriormente, a que en el contaje de puntos para la

metalografía cuantitativa se está considerando también como eutéctica de Al-Si la que forma el cobre con el aluminio.

Utilizando la regla de los segmentos inversos (balance de materia):

$$\%_{Si_{eut}} = \left( \frac{8.5 - 1.65}{f_e} + 1.65 \right) \times 100$$

Se podría calcular (tabla 3.2) la posición en la que se encontraría el eutéctico, según la estructura encontrada en cada muestra:

Loleta 8 Kg	% Eutéctica	% $\alpha$	%Si <sub>eut</sub>
Nervio interno (Periferia)	44.4	65.6	17.1
Nervio interno (Núcleo)	28.4	71.6	25.8
Loleta superficie (Parte externa)	40.2	59.8	18.7
Loleta superficie (Parte media)	28.8	71.2	25.4
Loleta superficie (Parte interna)	46.3	53.7	16.4
Coquilla metálica	48.0	52.0	15.9
Crisol alúmina	66.7	33.3	11.92
Diagrama de Fases	63	37	12.6

**Tabla 3.2: Posición del punto eutéctico**

Se puede ver que la variación en la velocidad de enfriamiento justifica un cambio de un 4% aproximadamente en la posición del punto eutectoide.

Como ya se señaló, las condiciones de enfriamiento a las que se ha sometido la pieza son mucho más severas que las que hemos reproducido en el enfriamiento en coquilla. Sin embargo, se piensa que no se puede achacar a la refrigeración toda la desviación de la posición eutéctica.

En efecto, las partes más fuertemente refrigeradas (las partes que contactan directamente con el molde) no son las que muestran una mayor desviación del diagrama de equilibrio. Es en el centro, en la parte que solidifica en último lugar, donde menos eutéctica se puede encontrar.

La segregación no podría explicar este fenómeno. Al empezar a solidificar, en primer lugar solidificaría el constituyente  $\alpha$ , con lo que la última aleación en solidificar estaría empobrecida en este elemento, mientras que la realidad es la contraria. Por otro lado, la solidificación del eutéctico ocurre a temperatura constante y composición constante, con lo que la segregación no es posible en ese momento. Es precisamente por esto por lo que se suelen utilizar composiciones eutécticas para el moldeo. Además, la solubilidad del silicio en aluminio es baja.

Se puede ver, por lo tanto, que ni el fuerte enfriamiento ni la segregación son capaces de justificar todas las peculiaridades estructurales de la pieza. Se hace necesario, por lo tanto, buscar otra posible razón.

Para explicar este fenómeno se ha utilizado la introducción de la variable presión en las ecuaciones termodinámicas que se utilizan para construir un diagrama de fases.

## V. La Presión como variable en los Sistemas Termodinámicos.

Tradicionalmente, no se tiene en cuenta la influencia de la presión en los sistemas de equilibrio. Esto se debe, principalmente, a dos motivos:

- En la mayoría de los procesos, la presión suele ser constante, la atmosférica.
- A una atmósfera, el aporte de la presión a los valores de la energía libre de las distintas fases suele ser despreciable frente al resto de términos.

Sin embargo, en determinados procesos, la presión puede ser muy superior a la atmosférica, con lo que términos energéticos habitualmente despreciables, pueden pasar a tener un papel determinante. Un ejemplo de esto es el caso que se está estudiando en este tema: el moldeo por inyección a presión.

En la bibliografía <sup>[23]</sup> se puede encontrar un diagrama (figura 3.17) realizado por Chernov, D.B. y Schinyaev, A. Ya., que en su artículo (traducido del ruso) “Influence of High Pressure on the Composition Diagram of the Al-Si System”, señala la influencia de la presión en el diagrama Al- Si. Este diagrama fue realizado de modo puramente experimental.

Uno de los objetivos del presente capítulo es plantear las ecuaciones termodinámicas necesarias para poder reproducir correctamente este diagrama experimental. Posteriormente, se tratará de explicar la disminución drástica que sufre la fracción de eutéctica en la aleación que se

está estudiando como consecuencia del proceso del moldeo por inyección a alta presión.

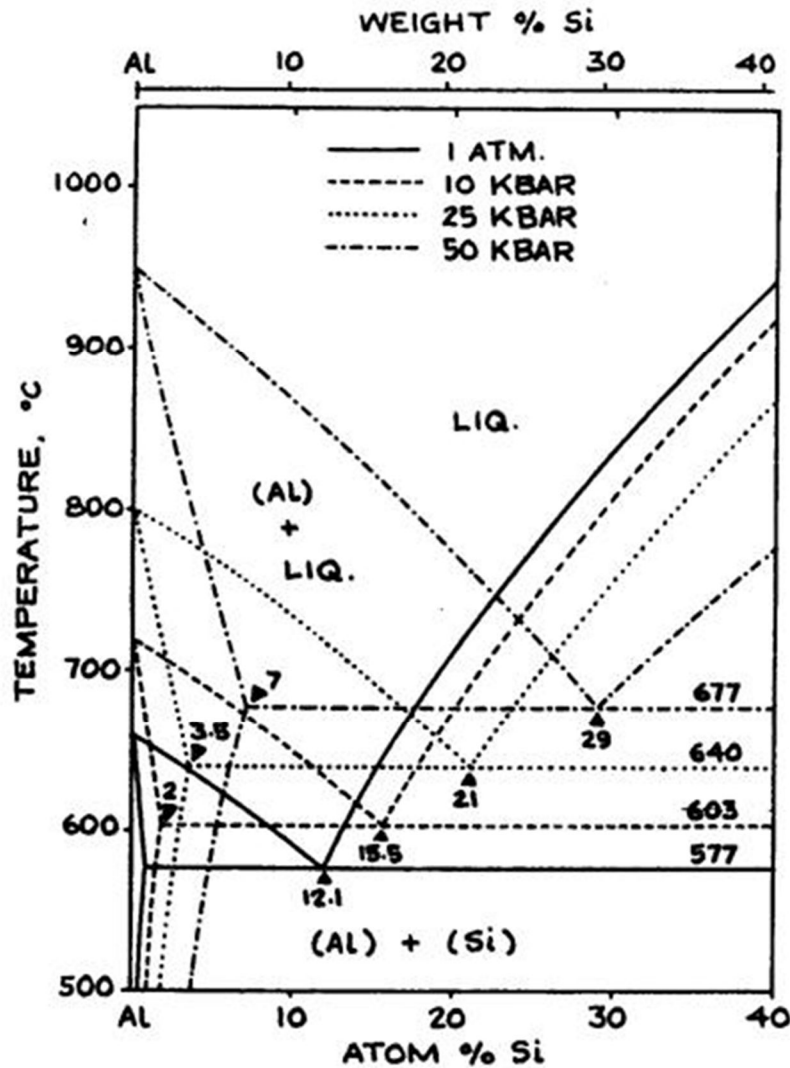


Figura 3.17: Influencia de la Presión en el sistema Al-Si, según Chernov, D.B. y Schinyaev, A. Ya.<sup>[23]</sup>

En el apartado II.b del primer capítulo del presente trabajo, se habla del efecto de la presión en la termodinámica de los diagramas de fase. Básicamente, se trata de añadir un sumando a la energía libre de cada fase. Por lo tanto, en el caso de las fases presentes en el sistema Al-Si,

- Para la fase  $\alpha$ :  $dG_\alpha = -S_\alpha dT + V_\alpha dP$
- Para el Silicio puro:  $dG_{Si} = -S_{Si} dT + V_{Si} dP$
- Para la fase líquida:  $dG_L = -S_L dT + V_L dP$

El software que se utilizó para calcular mediante la termodinámica los diagramas de fase no incluye en sus bases de datos la posibilidad utilizar la presión como variable del sistema. Para poder realizar los cálculos, se ha tenido que editar una base de datos del programa (PBIN) para introducir en las ecuaciones y parámetros de interacción el valor total de los sumandos  $VdP$  para cada una de las presiones analizadas.

El resultado obtenido se muestra en la figura 3.18. Se puede comprobar que se ha conseguido reproducir con gran acierto el diagrama antes mencionado (figura 3.17).

Una vez comprobada la fiabilidad de las ecuaciones para reproducir el comportamiento de la aleación a diferentes presiones, se pueden representar (figura 3.19) para las presiones más típicas del proceso.

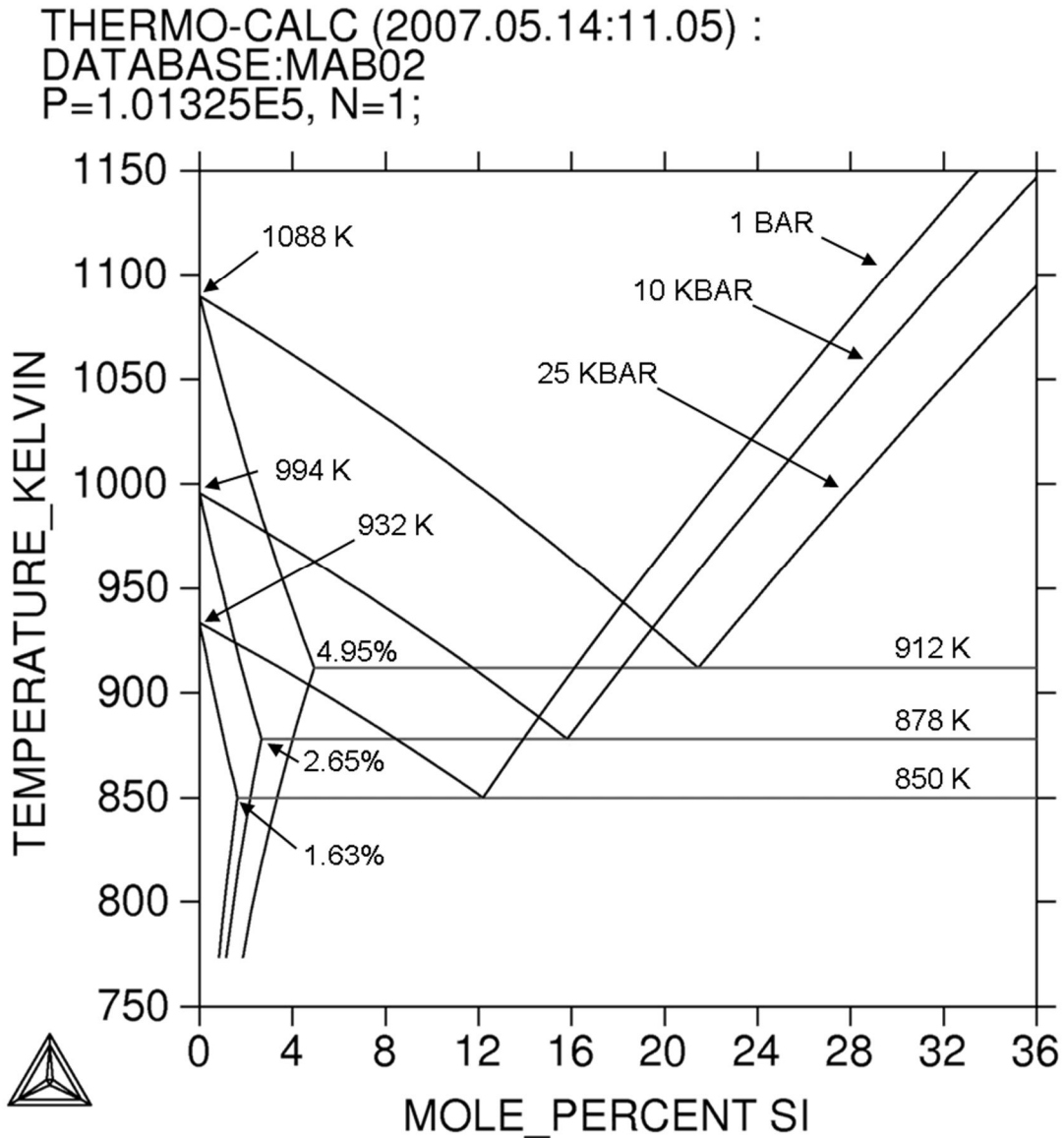
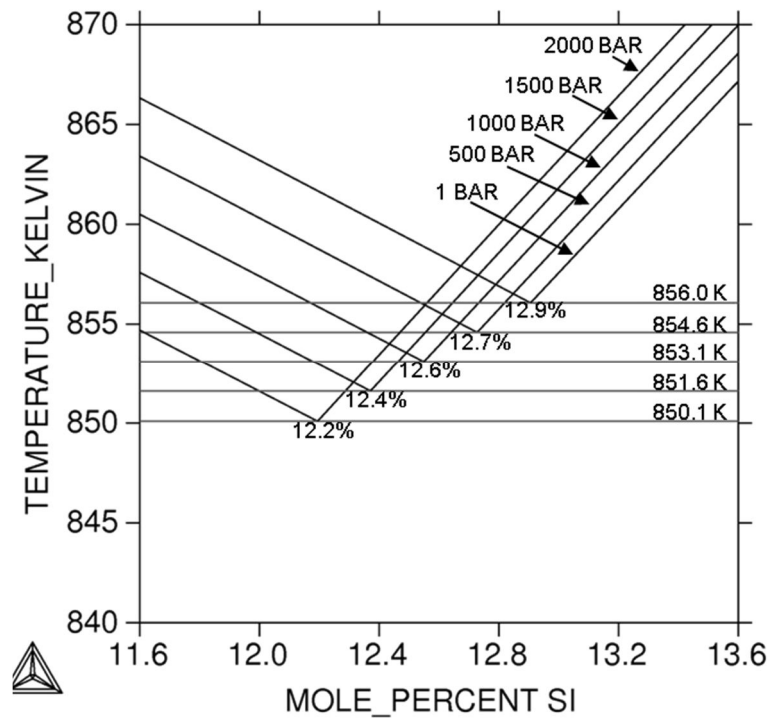
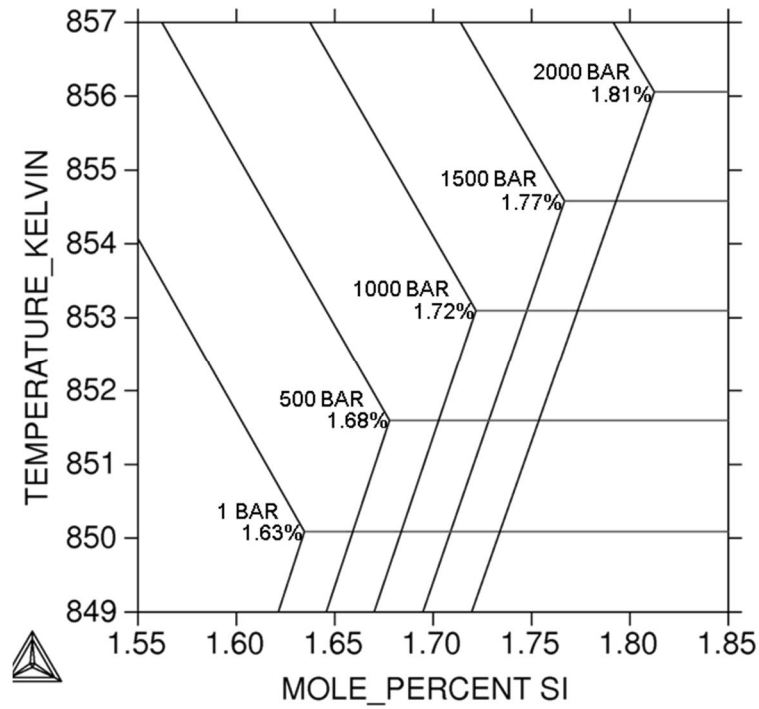


Figura 3.18: Influencia de la Presión en el sistema Al-Si, calculado a través de la Termodinámica (entre 1Bar-25KBar).

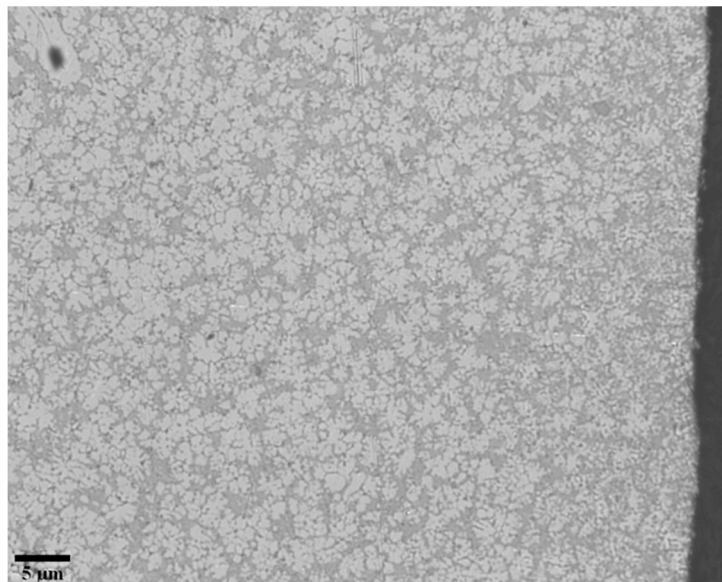




**Figura 3.19: Influencia de la Presión en el sistema Al-Si, calculado a través de la Termodinámica (entre 1Bar-2KBar).**

Se puede comprobar que las presiones del proceso (las aportadas por la inyección) no son suficientes, por si solas, para explicar un cambio tan brusco en la posición del punto eutéctico, aunque sumado al efecto del enfriamiento rápido, se podría llegar a composiciones como las que da la superficie de la loseta en su periferia o las que se encuentran en la periferia de los nervios (las primeras zonas en solidificar).

Sin embargo, los valores no concuerdan claramente con las fracciones de eutéctico presentes en la parte central de la superficie y de los nervios de la loseta. Y, sobre todo, no justifican el hecho de que la parte que ha solidificado en último lugar tenga una estructura con tan bajos contenidos en eutéctica (en la figura 3.20 se puede apreciar esta variación en la cantidad de eutéctica entre la periferia y el núcleo a pocos aumentos).



**Figura 3.20: Nervio a pocos aumentos**

Todo esto explica la necesidad de buscar un fenómeno complementario, no considerado hasta el momento, capaz de justificar que

las proporciones de disperso son muy superiores de las que se derivarían de una explicación simple del diagrama de equilibrio tradicional (figura 3.1).

Podría encontrarse una justificación en la solubilidad de los gases en el aluminio fundido (figura 3.21). Para el H disuelto en una aleación Al-8%Si, los parámetros de la ley de Sievert serían<sup>[24]</sup>:

$$\log S = -\frac{A}{T} + B$$

$$A = 3050$$

$$B = 2.95$$

Con lo que a 700°C:

$$\log S = -\frac{3050}{973} + 2.95 = -0.185$$

$$S = 0.654 \frac{\text{cm}^3}{100\text{g}}$$

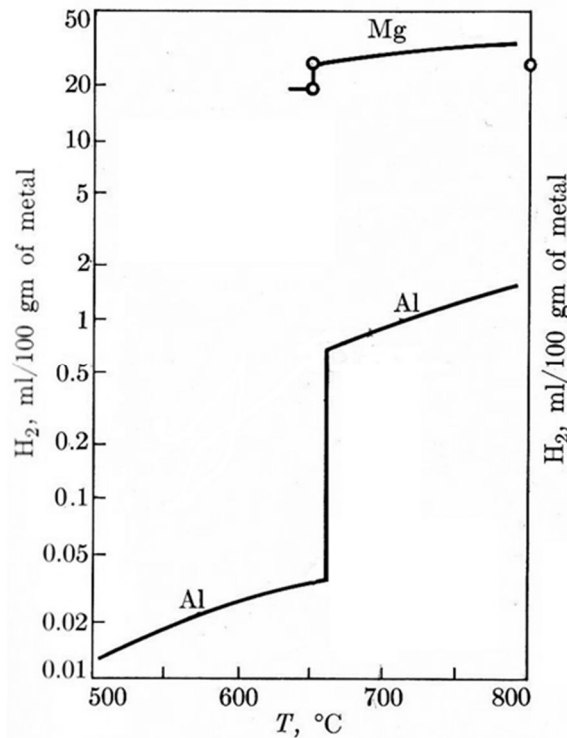


Figura 3.21: Solubilidad del Hidrógeno en Aluminio

Durante el proceso de solidificación, las aleaciones van desprendiendo los gases que tienen en disolución a medida que van enfriándose. Estos gases se suelen manifestar como poros en las piezas finales. El gas que va eliminando el metal según se va solidificando tiende a salir a la atmósfera. Sin embargo, en el caso que se está estudiando, el gas tenderá a migrar desde las partes frías a las calientes, en las cuales la solubilidad es mayor. En el momento en el que la parte más caliente de la pieza se sature en hidrógeno (especialmente debido a su propio descenso de temperatura) y ante la falta de agentes nucleantes de burbuja, el hidrógeno se desprenderá súbitamente a lo largo de la pieza. Las condiciones tan extremas de enfriamiento y presión exterior impedirán que la burbuja tenga tiempo de crecer y expandirse durante la solidificación. Todo el gas quedará por tanto

recluido en burbujas de tamaño nanométrico. En definitiva, un gas que tendería a ocupar volúmenes elevados, quedará atrapado en estos poros submicroscópicos.

La presión que ejerce una burbuja de gas sobre el fluido que la contiene es:

$$P = \frac{2\gamma}{r}$$

Se puede considerar que una microburbuja (un germen de burbuja) podría tener un tamaño del orden del nanómetro.

Teniendo esto en cuenta y dado que el aluminio tiene una tensión superficial de  $\gamma = 0.914 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ , la presión que ejercerá este gas en el interior del material sería de 20 KBar.

Estas microburbujas a lo largo del material justificarían un aumento elevadísimo de la presión de forma local en las últimas zonas en solidificar.

Observando la figura 3.18, se aprecia que una presión de esa magnitud aporta suficiente energía libre al sistema como para forzar un desplazamiento del punto eutéctico en torno al 7%. Si se comprueba la diferencia en la posición del eutéctico entre las partes más fuertemente refrigeradas de la pieza (la parte exterior de la superficie y del nervio) y las últimas en solidificar (las partes internas de la superficie y del núcleo), se puede ver que es del mismo orden (ver tabla 3.2)

## VI. Conclusiones

Las piezas estudiadas se desvían de la estructura prevista por el diagrama de fases Al-Si convencional por varios factores.

En primer lugar, el enfriamiento afecta notablemente al sistema, como se puede apreciar en la diferencia que existe entre la posición del punto eutéctico en la aleación solidificada en coquilla y la solidificada en el horno (crisol de alúmina) (tabla 3.1). Si se tiene en cuenta que las condiciones de enfriamiento en el moldeo a presión (desde la inyección hasta el desmoldeo pasan 30 segundos) son muy superiores a las que reproducimos en el laboratorio (refrigerada al aire en coquilla metálica), se entiende mejor el cambio microestructural que se da entre las piezas refrigeradas en coquilla y las moldeadas por inyección.

Por otro lado, la presión de inyección aportada por el émbolo es del orden del KBar, lo cual desplazará el punto eutéctico hacia la derecha en menos de un 1% de su posición de equilibrio.

Por último, si a los anteriores efectos se suma el producido por la presión interna debida a los gases (principalmente hidrógeno) retenidos durante el proceso de solidificación, se podría llegar a justificar la variación de estructura metalográfica observada a lo largo del espesor.

Se vuelve, por tanto, a poner de manifiesto la importancia del estudio de la termodinámica aplicada a los diagramas de fase como herramienta de investigación en la ciencia y tecnología de los materiales, y su influencia en la relación estructura-propiedades.

## Bibliografía

- [20]. Pero-Sanz Elorz, J.A.: “Ciencia e Ingeniería de Materiales”, Ed. Dossat 5ª Edición (Madrid, 2006).
- [21]. D. Plaza, J.A. Pero-Sanz, J.I. Verdeja “La estructura Micrográfica, determinante para los límites en composición de aleaciones ligeras. El Sistema Al-Cu-Si.” Revista de Minas, nº 11 y 12, Oviedo, 1995
- [22]. B. Suarez-Peña, J.Asensio-Lozano, J.I. Verdeja, J.A. Pero-Sanz “ Microstructural characterization and process selection by attributive analysis of eutectic and quasieutectic Al-Si alloys for pressure die casting.
- [23]. Chernov, D.B and Schinyaev, A. Ya. “Influence of High pressure on the composition Diagram of the Al-Si System”, 1974, pp 80-84.
- [24]. Javier Elustondo “El estado líquido”. Monografía, pp 10-15

**Relación de figuras**

Figura 3.1: Diagrama de equilibrio Aluminio - Silicio .....	104
Figura 3.2: Pieza moldeada en arena, pulida, a 100X.....	107
Figura 3.3: Pieza moldeada en arena, pulida, a 500X.....	108
Figura 3.4: Pieza modificada con Na, pulida, a 100X.....	110
Figura 3.5: Equipo de inyección “Evolution and Carat”, de Bühler.....	114
Figura 3.6: Esquema y funcionamiento de un horno de inyección de cámara horizontal y fría.....	115
Figura 3.7: Baldosa para suelo técnico .....	118
Figura 3.8: Aleación moldeada en coquilla .....	119
Figura 3.9: Aleación moldeada en crisol de alúmina.....	119
Figura 3.10: Nervio (Periferia) .....	121
Figura 3.11: Nervio (Núcleo) .....	122
Figura 3.12: Superficie (parte interna) .....	123
Figura 3.13: Superficie (parte media) .....	124
Figura 3.14: Superficie (parte externa).....	125
Figura 3.15: En coquilla metálica .....	126
Figura 3.16: En crisol de alúmina .....	127



Figura 3.17: Influencia de la Presión en el sistema Al-Si, según Chernov, D.B. y Schinyaev, A. Ya. <sup>[23]</sup> .....	133
Figura 3.18: Influencia de la Presión en el sistema Al-Si, calculado a través de la Termodinámica (entre 1Bar-25KBar). ....	135
Figura 3.19: Influencia de la Presión en el sistema Al-Si, calculado a través de la Termodinámica (entre 1Bar-2KBar). ....	136
Figura 3.20: Nervio a pocos aumentos .....	137
Figura 3.21: Solubilidad del Hidrógeno en Aluminio .....	139

**Relación de tablas**

Tabla 3.1: Contaje de puntos para las aleaciones estudiadas..... 128

Tabla 3.2: Posición del punto eutéctico ..... 130