

5. Diagramas ternarios y multicomponentes.

La mayoría de las aleaciones comerciales constan de más de dos componentes, algunas veces de más de una docena como en el caso de las superaleaciones base Ni o de aceros especiales. Los sistemas de tres componentes son conocidos como ternarios y los sistemas de aleaciones de aluminio como la serie 6000 (Al-Mg-Si) o la serie 7000 (Al-Mg-Cu) puede ser interpretada como ternaria en muchas situaciones. Sin embargo estas aleaciones también contienen un número significativo de elementos aleantes tales como Cu, Mn, tierras raras, etc, y no pueden omitirse en algunos aspectos específicos de su comportamiento. Como se puede ver fácilmente, existe una combinación de diferentes diagramas binarios que producen diferentes diagramas ternarios (Danzig & Rappaz 2009)

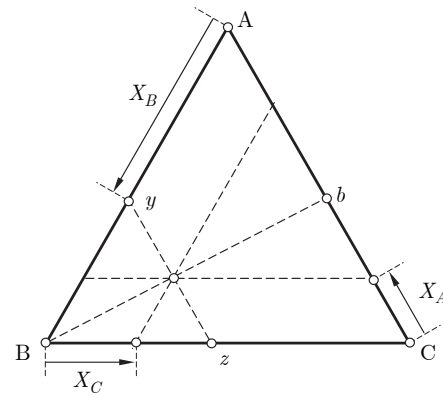


Fig. 29: Triángulo de composición para la representación de un sistema ternario

Dado que $X_A + X_B + X_C = 1$ en un sistema ternario la composición es representada por un triángulo equilátero como se muestra en la Figura 29. Los componentes puros están ubicados en los vértices del triángulo. Una línea que parte de un vértice siempre representa una relación constante de los otros dos componentes, como la línea $\overline{Bb}$ tiene relación constante (X_A/X_C), mientras que una línea paralela a un eje siempre tiene una fracción constante de un componente, como la línea $\overline{yz}$ tiene composición constante de X_B .

5.1. Sistemas ternarios isomórficos

En un sistema ternario, la temperatura de equilibrio se dibuja en un eje perpendicular a la página y al triángulo de composición, formando una figura tridimensional. Esto complica de algún modo la lectura e interpretación de los diagramas ternarios en contraste con los diagramas binarios. La Figura 30 muestra un sistema ternario isomorfo, con solubilidad completa en las fases sólida y líquida en todo el rango de composición. Las líneas de líquidus y sólidas en el diagrama binario se transforman en superficies en este caso. Las regiones de dos fases se reducen a un punto sobre los ejes que pasan por los vértices del triángulo, el diagrama aparece como una doble superficie que intersecta los tres planos de composición. En la Figura 30b) se muestra una sección isoterma del diagrama, indicando las fases presentes a una dada temperatura entre la de sólidas y líquidus. La intersección del plano de temperatura constante con las superficies de sólidas y líquidus produce líneas y no puntos como en el caso de los sistemas binarios. En otras palabras, $N_F = N_C - N_\phi = 3 - 2 = 1$ y por lo tanto si fijamos la temperatura existe aún un grado de libertad, y la composición entre el líquido y el sólido en la región de dos fases no es fija para una dada temperatura. El diagrama debe especificar las líneas donde la composición está en equilibrio en forma de *tie-lines*. En otras palabras, cada *tie-line* especifica cada conjunto de composición en el líquido $(X_{A,l}(T), X_{B,l}(T), X_{C,l}(T))$ que está en equilibrio con el sólido $(X_{A,s}(T), X_{B,s}(T), X_{C,s}(T))$. Las *tie-lines* son representadas en la sección isoterma de la Figura 30b). Se debe notar que en principio no se tiene ningún conocimiento a priori de la ubicación de las *tie-lines* dentro del diagrama. Estas surgirán de la construcción del diagrama a partir de la regla de los planos tangentes de las energías libre de Gibbs.

Los sistemas ternarios son usualmente estudiados a partir de planos horizontales isotérmicos

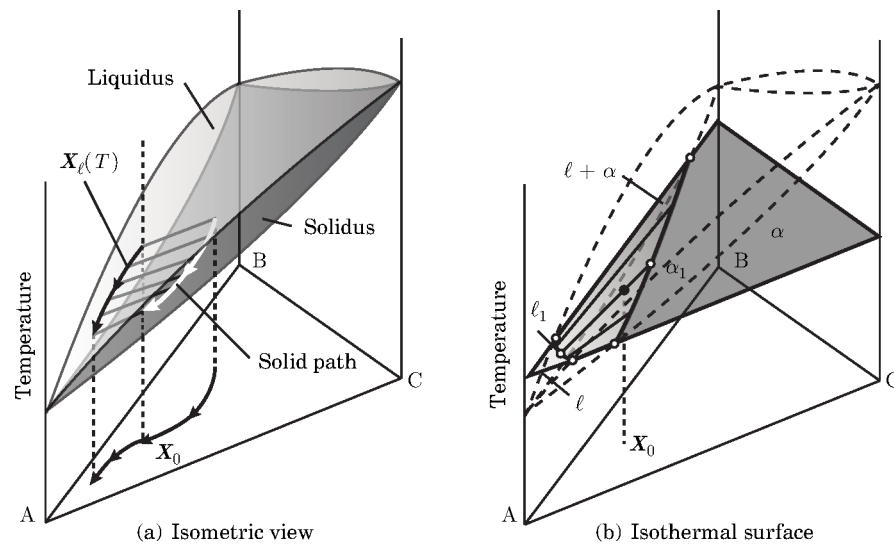


Fig. 30: Vista isométrica de un sistema isomorfo ternario.

o verticales, como secciones pseudo-binarias. La Figura 31 muestra una serie de cortes isotérmicos de un sistema isomorfo ternario a diferentes temperaturas entre las temperaturas de *sólidus* y *líquidus*. El sistema es definido de tal forma que $T_f^A < T_f^B < T_f^C$, de modo que a medida que la temperatura aumenta la región de dos fases va pasando de los vértices B al C. Se supone que la solución es prácticamente ideal, de modo que no existen máximos ni mínimos en las superficies *sólidus* y *líquidus*. Tales máximos o mínimos son sin embargo posibles, como sucede en los sistemas binarios.

5.1.1. Desarrollo del camino de solidificación en un sistema ternario isomorfo

Consideremos una aleación de composición $X_0 = (X_{A0}, X_{B0}, X_{C0})$. La *tie-line* que pasa por X_0 indica la composición de fase líquida que está en equilibrio con el sólido α mientras $X_0(T)$ se encuentre en la región de dos fases. La secuencia está indicada con línea de rayas en la Figura 30a). Al comienzo de la solidificación, cuando la temperatura $T = T_{liq}(X_0)$, la composición del líquido es aún X_0 . La composición del líquido comienza entonces amoverse hacia el vértice A según la solidificación prospera, siguiendo la curva de la superficie de *líquidus*, como se ve en la Figura. Al mismo tiempo, la composición del sólido va cambiando siguiendo la superficie de *sólidus*, hasta que finaliza, cuando la temperatura alcanza $T = T_{sol}(X_0)$, donde la composición del sólido será nuevamente X_0 .

Utilizando el diagrama ternario es posible calcular las fracciones de fase utilizando la regla de

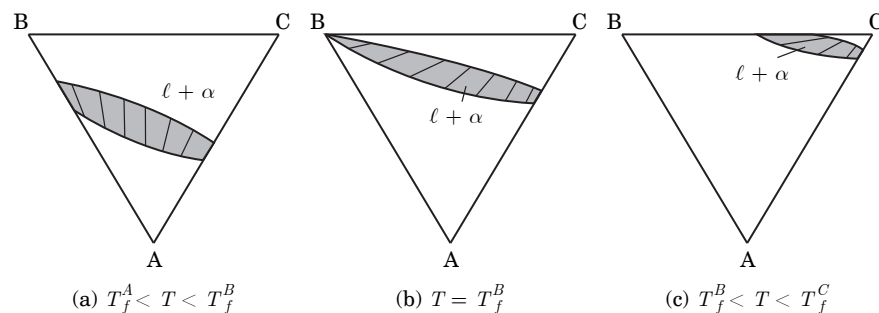


Fig. 31: Serie de secciones isotérmicas en un diagrama de fases isomorfo ternario.

la palanca como en los sistemas binarios. A la temperatura mostrada en la Figura 30b),

$$X_\alpha = \frac{X_0 l_1}{\alpha_1 l_1} \quad X_l = \frac{\alpha_1 X_0}{\alpha_1 l_i}$$

donde $X_0 l_1$, $\alpha_1 l_1$ y $\alpha_1 X_0$ son las longitudes de los segmentos que conectan las composiciones X_0 , $X_l(T) = l_1$ y $X_\alpha(T) = \alpha_1$ a lo largo de la tie-line que corresponde a la temperatura T . Notar que todas las tie lines pasan por X_0 , aunque solo nos interesan las que coinciden con las superficies de líquidus y sólidas. Utilizando algo de geometría, podemos escribir en forma general

$$X_\alpha = \frac{X_{Jl_1} - X_{J_0}}{X_{Jl_1} - X_{J_\alpha}} \quad X_l = \frac{X_{J_0} - X_{J_\alpha}}{X_{Jl_1} - X_{J_\alpha}} \quad J = A, B, C \quad (51)$$

Tanto la forma como la ubicación del diagrama de fases, incluyendo las tie-lines quedan determinadas por la forma de la energía libre de Gibbs de las diversas fases presentes. Utilizando el modelo de soluciones regulares, extendido a tres componentes, teniendo en cuenta solo interacciones entre pares de componentes, nos queda

$$G_l^m(X_A, X_B, X_C, T) = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B + X_C \ln X_C) + \Omega_{lBC}^m X_B X_C + \Omega_{lCA}^m X_C X_A + \Omega_{lAB}^m X_A X_B \quad (52)$$

$$G_s^m(X_B, T) = X_A \Delta S_{fA}^m (T - T_f^A) + X_B \Delta S_{fB}^m (T - T_f^B) + X_C \Delta S_{fC}^m (T - T_f^C) + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B + X_C \ln X_C) + \Omega_{sBC}^m X_B X_C + \Omega_{sCA}^m X_C X_A + \Omega_{sAB}^m X_A X_B \quad (53)$$

De esta forma, el análogo a la minimización de la energía libre en los sistemas binarios corresponde ahora a una superficie en el triángulo de composición, como se puede ver en la Figura 32. El punto T_0 para los binarios corresponde ahora a una línea curva en el espacio que es la línea de intersección de las energías libre de las fases presentes. Existe una colección de líneas tangentes comunes que constituyen la familia de tie-lines para cada temperatura. La construcción de la energía libre con un plano único tangente a las superficies de energía libre, nuevamente garantiza que los potenciales químicos de los tres elementos μ_J , medidos en el eje vertical que son los vértices del triángulo, son iguales en las dos fases.

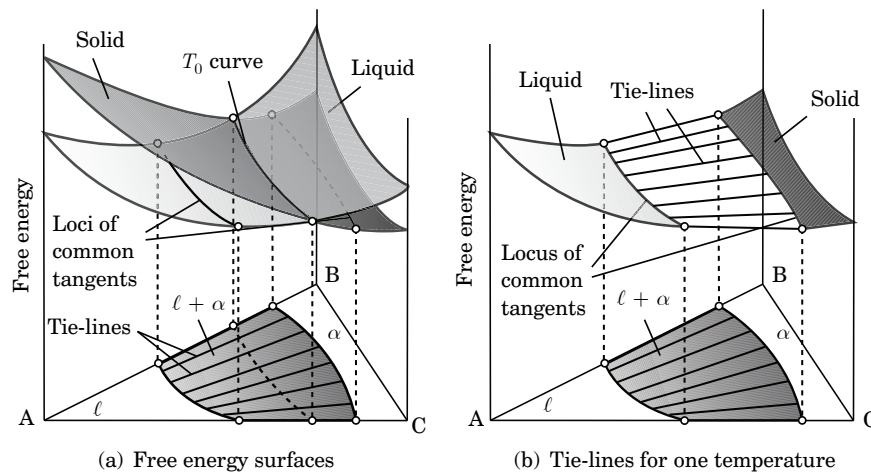


Fig. 32: Superficies de la energía libre de Gibbs para las fases presentes en un sistema ternario en la zona de dos fases. a) Intersección mostrada la curva T_0 . b) La misma figura, donde se ha extraído la zona común, para mostrar las tie-lines.

Los diagramas ternarios son raramente representados en tres dimensiones, dada la dificultad para extraer y utilizar los datos. En lugar de esto, se utilizan cortes isotérmicos con la indicación de las tie-lines como en la Figura 31 o representaciones de contorno como en la Figura 33, donde las líneas de sólidos aparece como de puntos y la de líquidos en línea llena para varias temperaturas. Puede ser informativo construir diagramas pseudo-binarios, algunas veces denominados cortes del diagrama ternario, como se aprecia en la misma Figura.

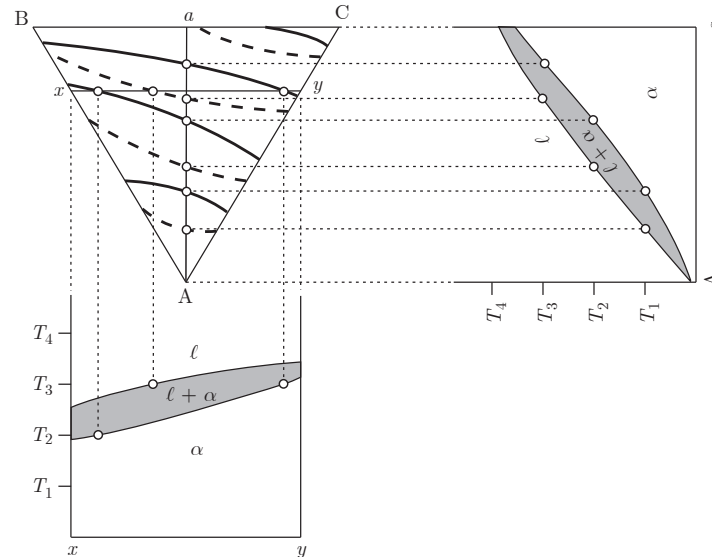


Fig. 33: Vista esquemática de la construcción de secciones verticales a partir de un corte isotérmico. El sistema es el utilizado en el ejemplo de la Figura 31.

5.2. Equilibrio de tres fases

En principio se puede entender que sobre los laterales del prisma triangular en el que se define la temperatura en función de la composición encontraremos un diagrama binario con las características de los estudiados anteriormente, ya que sobre cada lado del triángulo, la composición de cada tercer elemento es nula. En el ejemplo del punto previo, se supuso que los tres binarios quedaban definidos como isomorfos, y por lo tanto el diagrama ternario era también isomorfo. Consideremos el caso en que dos de los binarios $A - B$ y $B - C$ es eutéctico y el tercero $A - C$ isomorfo. En este sistema ahora existe una zona en donde existe equilibrio de tres fases, para la cual $liq \rightarrow \alpha + \beta$. En un sistema binario esta reacción es invariante ya que $N_F = N_C - N_\phi + 1 = 0$, mientras que teniendo tres componentes $N_F = 1$. Esto significa que el equilibrio de tres fases se puede extender sobre un rango de temperatura y composición.

El camino de solidificación se puede interpretar utilizando una serie de cortes isotérmicos como se ven en la Figura 34. En el ejemplo, la temperatura de solidificación de los elementos puros y de los binarios, cumplen que $T_F^A > T_F^B > T_F^C > T_E^{AB} > T_E^{BC}$. En la Figura 34a) se tiene que $T_F^C > T_1 > T_E^{AB}$. Se aprecian dos regiones de dos fases, marcadas como $l + \alpha$ y $l + \beta$. A la temperatura T_1 , la composición X_0 está en equilibrio en fase líquida. Disminuyendo la temperatura se puede ingresar en la zona de dos fases $l + \alpha$, como ocurre para $T_E^{AB} > T_2 > T_E^{BC}$ y se muestra en 34b). Como se ve en este caso, existe una zona identificada como $l + \alpha + \beta$, que forma un pequeño triángulo sobre el rango de composición ABC . En 34c) la temperatura desciende un poco pero aún está sobre la zona de temperatura eutéctica, de modo que $T_E^{AB} > T_2 > T_3 > T_E^{BC}$. La composición de las fases presentes en este caso están dadas por los vértices del triángulo α_3, β_3, l_3 . La secuencia entre a), b) y c) también muestra la forma en que el líquido va desapareciendo al

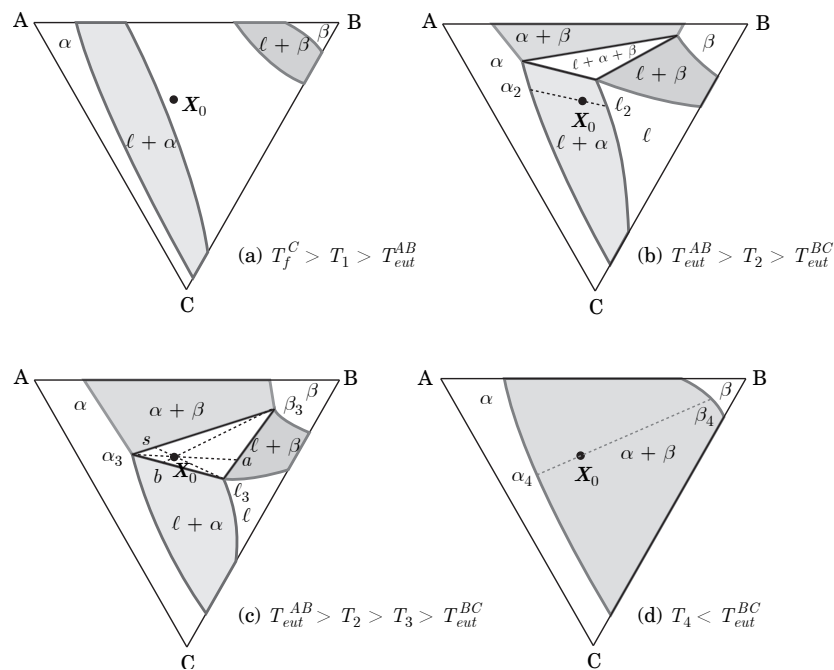


Fig. 34: Serie de secciones isotérmicas de un diagrama que muestra una zona de equilibrio de tres fases.

tiempo que aparecen las otras fases, hasta ocupar todo el espacio como en el caso de 34d). El camino de solidificación por lo tanto es el siguiente:

1. a T_1 la aleación es totalmente líquida, con composición X_0 .
2. La solidificación comienza cuando la temperatura alcanza la temperatura de líquidus pa α para la composición X_0 , $T_{liq}(X_0)$.
3. a T_2 la aleación ingresa a una zona de dos fases $l + \alpha$. La composición y la fracción de fases son determinadas utilizando la regla de la palanca sobre la tie-line, marcada por una línea de puntos, es decir por las longitudes de los segmentos X_0 , X_l y X_s

$$X_\alpha = \frac{l_2 X_0}{l_2 \alpha_2} \quad X_l = \frac{\alpha_2 X_0}{l_2 \alpha_2}$$

4. a T_3 la composición de las tres fases en equilibrio están dadas por los vértices del triángulo α_3, β_3, l_3 , y la fracción de fases por las tie-lines en esa zona, de modo que

$$X_\alpha = \frac{a X_0}{\alpha_3 a} \quad X_l = \frac{s X_0}{l_3 s} \quad X_\beta = \frac{b X_0}{\beta_3 b}$$

La composición del sólido a T_3 está dado por el promedio s , aunque está formado por dos fases α y β .

5. La solidificación finaliza a la temperatura de sólidos $T_{sol}(X_0)$, que corresponde al momento en que el borde del triángulo de tres fases coincida con la composición nominal X_0 .
6. A la temperatura T_4 la aleación sólida consistirá de dos fases $\alpha + \beta$.

La Figura 35 es una vista isométrica del sistema analizado. El conjunto de puntos composición-temperatura que definen la composición del líquido X_l del triángulo de equilibrio de tres fases, conforman una línea curva en el espacio denominada *curva de cristalización binaria* cuyos extremos corresponden a los eutécticos binarios de los respectivos sistemas binarios. También recibe el nombre de línea monovariante, teniendo en cuenta el grado único de libertad que tiene esta reacción, que mantiene al líquido de esa composición determinada y temperatura en equilibrio con dos fases sólidas.

Observando el diagrama se puede ver que del lado B de la curva de cristalización binaria, el primer producto de cristalización es el sólido β , mientras que del otro lado, será el sólido α . Las fases α y β tienen una zona de máxima solubilidad, marcada como línea de puntos en la Figura. Se puede observar que estas composiciones no siempre indican un rango de solubilidad máxima, ya que puede suceder que la línea de solvus no sea función de la temperatura. La Figura también muestra el camino de solidificación para la aleación de composición X_0 . En esta vista resulta más claro que a medida que la solidificación progresa durante la formación de la fase primaria α , la composición del líquido se mueve a lo largo de la superficie de líquidus del diagrama con dirección a la curva de cristalización binaria, mientras la composición del sólido avanza por la superficie de sólidos de la fase α . Cuando la composición de líquido alcanza la curva de cristalización binaria, comienza a seguir esta curva, fijando la temperatura en este camino monovariante y la composición promedio del sólido, ahora formado por dos fases $\alpha + \beta$. La solidificación termina cuando la composición del sólido alcanza la nominal X_0 .

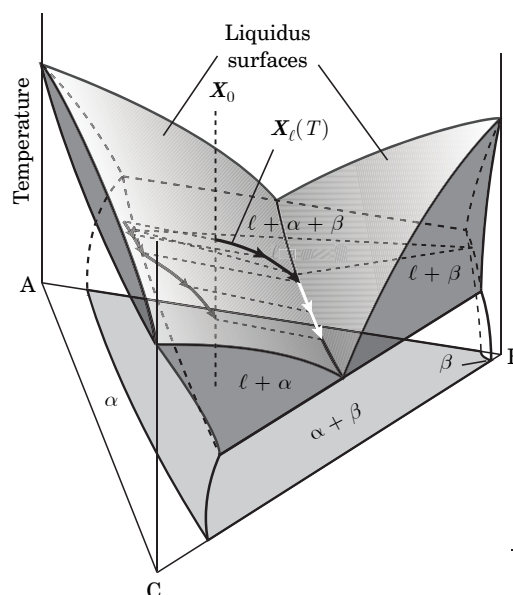


Fig. 35: Diagrama ternario mostrando un equilibrio de tres fases, y el camino de solidificación para la composición X_0 .

Ejemplo 12: La Figura 36 es una vista diferente del mismo ejemplo. La curva de cristalización binaria es la línea sólida, donde las flechas indican la dirección de disminución de la temperatura, y las líneas de puntos son los límites de máxima solubilidad sólida. Las dos vistas inferiores son cortes verticales del diagrama.

El corte de la izquierda corresponde a la línea de composición marcada como yB . Se observa

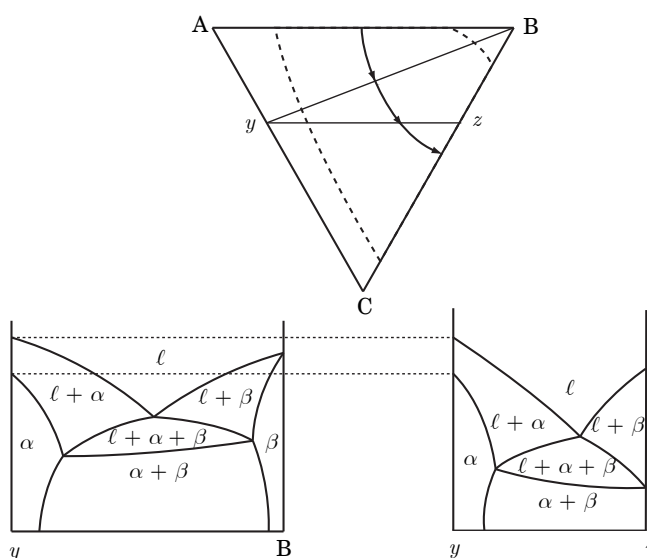


Fig. 36: Secciones verticales del diagrama con equilibrio de tres fases.

que tiene la apariencia de un eutéctico binario, pero notar que la línea sobre la zona $\alpha + \beta$ no es isotérmica ¿cuál es la razón? Además la línea de líquidus no termina en la zona de fase α , como en un binario. La zona de equilibrio de tres fases se aprecia en la zona central.

El segundo corte mostrado a la derecha corresponde a la línea yz. En este caso el extremo sobre y nos muestra una situación similar a la anterior, pero la zona de tres fases termina en un único punto sobre el eje vertical z. Nuevamente: ¿porqué?

5.3. Equilibrio de cuatro fases. Eutéctico ternario

Extendiendo el razonamiento utilizado anteriormente, si un sistema ternario está formado por componentes que de a pares tienen un comportamiento eutéctico, subiremos un grado de libertad en el sistema de tres componentes, o lo que es lo mismo podremos definir una zona de equilibrio de cuatro fases, es decir que existirá una reacción del tipo $liq \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$ que en un sistema de tres componentes será una reacción invariante, ya que $N_F = 0$. Considerar como ejemplo un sistema que cumpla $T_F^A > T_F^B > T_F^C > T_E^{AB} > T_E^{AC} > T_E^{BC} > T_E^{ABC}$, donde T_E^{ABC} es la temperatura de reacción eutéctica. La Figura 37 muestra una serie de cortes isotérmicos siguiendo el progreso de la solidificación en un sistema de este tipo. En la Figura 37a) la temperatura del sistema está por

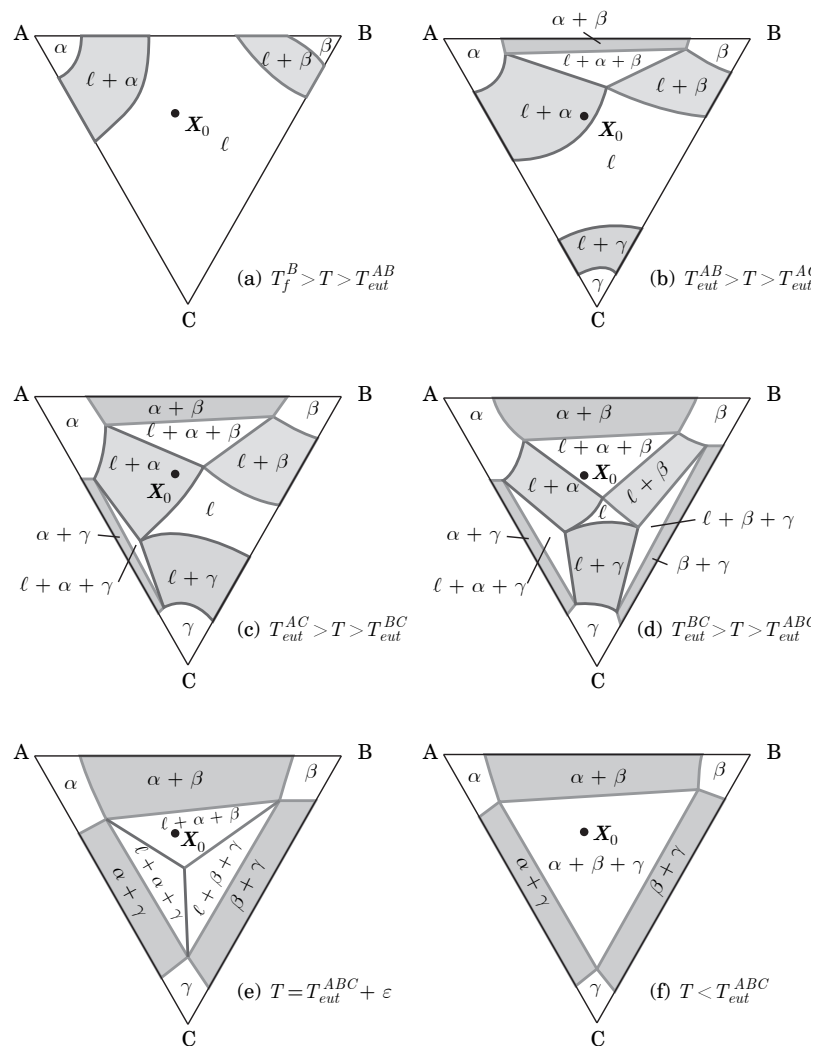


Fig. 37: Serie de cortes isotérmicos en un diagrama de fase ternario con equilibrio de cuatro fases

debajo de la de fusión de los elementos puros A y B, pero por encima de las temperaturas eutécticas binarias y ternaria. Por esta razón, a esta temperatura ya existen zonas de fases α y β , y por lo tanto zonas de dos fases $l + \alpha$ y $l + \beta$. En este punto la situación es similar a la que ofrece el sistema de la Figura 34a), salvo que la zona de dos fases no se extiende hasta la otra cara del triángulo de composición. A medida que la temperatura desciende, las zonas de dos fases se acercan hasta coincidir a la temperatura eutéctica binaria. Por debajo de esta, aparece una zona de dos fases sólidas, como en 37b) ($\alpha + \beta$), c) ($\alpha + \beta, \alpha + \gamma$) o d) ($\alpha + \beta, \alpha + \gamma, \beta + \gamma$). De todos modos, la aparición de zonas de dos fases sólidas, da lugar a una zona de tres fases (dos sólidas y líquido) como en 37b) ($l + \alpha + \beta$), c) ($l + \alpha + \beta, l + \alpha + \gamma$) o d) ($l + \alpha + \beta, l + \alpha + \gamma, l + \beta + \gamma$). Observar cuidadosamente como la cantidad de líquido va disminuyendo a medida que disminuye la temperatura, y va además quedando encerrado alternativamente por zonas de dos fases sólidas y de dos sólidos y líquido, hasta la temperatura única en la que se concentra en un único punto de concentración bien definida, denominada concentración eutéctica, en la que coexisten tres fases sólidas α , β y γ y el líquido. Esta situación se observa en la Figura 37 e). Por debajo de esta temperatura, el diagrama se compone de distintas zonas de fase sólida, caracterizados por los vértices con fase α , β y γ , con un determinado rango de solubilidad sólida, entre ellos y sobre los lados, zonas de dos fases, y en la parte central una zona de tres fases coexistiendo en equilibrio.

La Figura 38 es una representación isométrica de un diagrama ternario eutéctico. Las tres líneas de cristalización binaria nacen en los puntos eutécticos binarios y terminan en un único punto correspondiente al eutéctico ternario. Las líneas monovariantes conforman una zona deprimida o *valle eutéctico binario*. Observar que el eutéctico ternario se halla aún a menor temperatura. En la figura también se pueden ver las distintas zonas mencionadas en el párrafo anterior: zonas de una fase de solución sólida en las proximidades de los vértices, de equilibrio de dos fases sobre los bordes del diagrama y una zona de tres fases en la parte central del triángulo. El camino de solidificación es similar al analizado en el ejemplo anterior, al menos al comienzo del proceso. La diferencia mayor radica en que la solidificación termina al acabarse el líquido en la concentración eutéctica ternaria. De este modo, el último sólido en formarse tiene composición eutéctica, aunque está formado por tres fases. Terminado el líquido que mantiene la reacción eutéctica, se produce un salto a la composición nominal X_0 , en forma análoga a lo que sucede en sistemas binarios.

Finalmente, puede resultar útil la representación de cortes verticales en los diagramas de fase ternarios, como se muestra en la Figura 39. En este caso se realiza la proyección sobre la recta By. Como se ve en la Figura de la izquierda, la línea intersecta límites de fase en diferentes puntos, marcados como a, b, ... , e. El significado y la temperatura de cada uno de ellos se detalla en la Tabla siguiente:

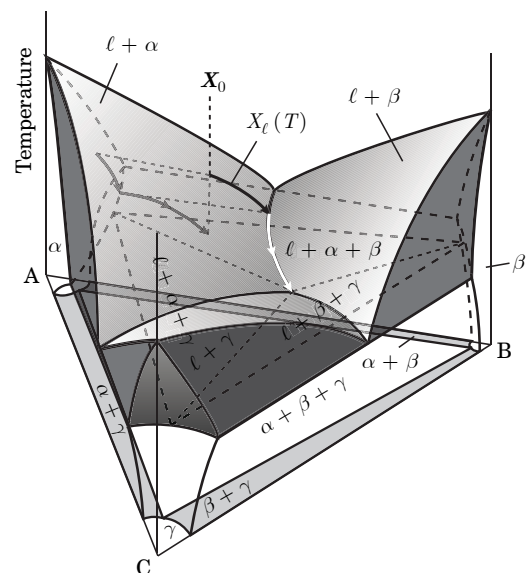


Fig. 38: Diagrama de fase ternario mostrando un equilibrio de cuatro fases, con una reacción eutéctica ternaria.

B	T_F^B	Temperatura de fusión de B
a	$T_F^B > T > T_E^{ABC}$	solvus entre β y $(\alpha + \beta)$
b	T_E^{ABC}	separa $(\alpha + \beta)$ de $(\alpha + \beta + \gamma)$
c	$T_E^{AB} > T > T_E^{ABC}$	curva monovariante $l \rightarrow \alpha + \beta$
d	T_E^{ABC}	separa $(l + \alpha + \beta)$ de $(l + \alpha + \gamma)$
e	T_E^{ABC}	separa $(\alpha + \gamma)$ de $(\alpha + \beta + \gamma)$
y	$T_F^A > T > T_E^{ABC}$	líquidos en AC
	T_E^{AC}	eutéctico binario $l + \alpha + \gamma$

A partir de estos puntos característicos, se construye el diagrama de al derecha.

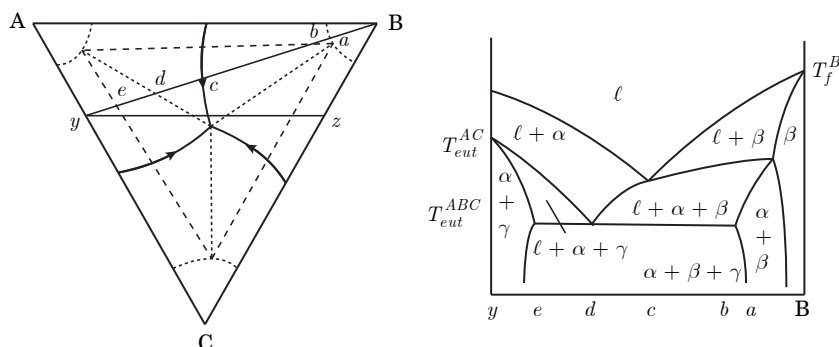


Fig. 39: Proyección del diagrama de fases sobre el triángulo de composición y la sección vertical $B-y$.

5.3.1. Proyecciones de las líneas de líquidus

Para el siguiente ejemplo utilizaremos el sistema Bi-Sn-Cd (Pelton 1996). Este sistema es un sistema ternario eutéctico simple, compuesto por tres binarios eutécticos, como se puede ver en la Figura 40, que formarían los laterales del diagrama ternario. A pesar de ser un diagrama sencillo, puede ser dificultoso realizar un esquema tridimensional para representar las diferentes zonas de equilibrio de fases, por lo tanto se propone una representación de la intersección de la superficie de líquidus a una dada temperatura, para varios valores de temperatura, representada en forma ortogonal sobre el triángulo de composición. Esta representación se puede ver en la Figura 41. Las líneas de temperatura constante son llamadas isotermas de líquidus. Los valles univariantes son marcados con líneas más gruesas, y las flechas sobre ellas indican la dirección de disminución de la temperatura.

En la Figura también se puede ver el camino de cristalización o solidificación de una aleación de composición $a = (X_{Bi} = 0,05; X_{Sn} = 0,45; X = 0,50)$. Para esta composición, el campo de cristalización primaria es el Cd, por lo que el primer sólido que se formará será rico en Cd, con escaso contenido de Bi y Sn. Según la aleación líquida se enfría, alcanza la superficie de líquidus correspondiente a la división $liq + Cd$ aproximadamente a la temperatura de $T \approx 465K$, hallada por interpolación entre las isotermas de 448 y 473K. A partir de este punto, comienza a precipitar el sólido rico en Cd. Además, para este sistema particular, tanto el Bi como el Sn son prácticamente insolubles en Cd, información que no puede desprenderse de este diagrama, pero que si puede observarse en los diagramas binarios de la Figura 40 b) y c). De este modo, a medida que la solidificación continúa, el líquido pierde fundamentalmente Cd, manteniendo una relación X_{Sn}/X_{Bi} aproximadamente constante. Por esta razón la tie-line apunta directamente al rincón Cd y la cristalización procede siguiendo la línea $\overline{ab}$ hasta alcanzar la línea univariante $\overline{eE}$.

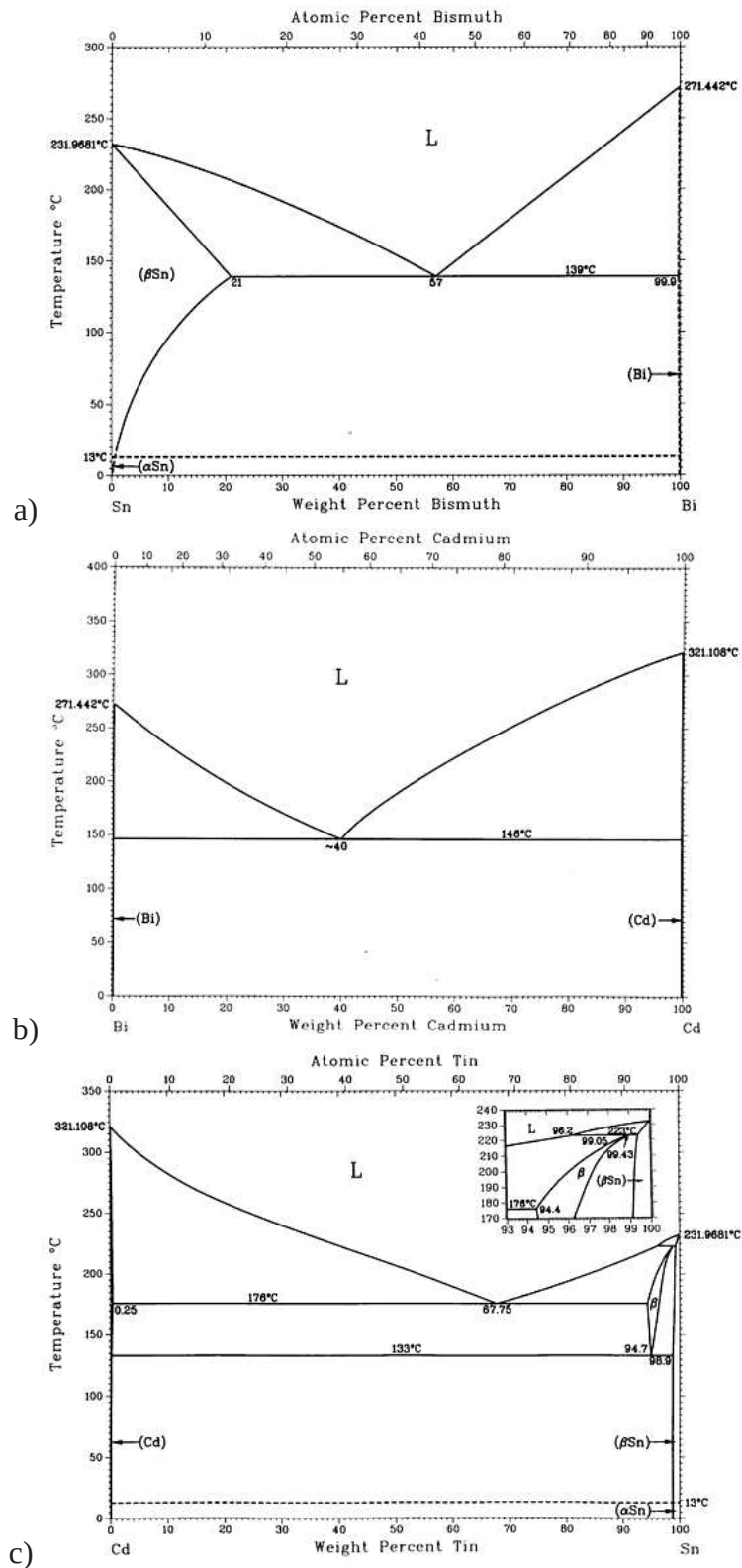
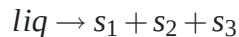


Fig. 40: Diagramas binarios que forman el sistema Bi-Sn-Cd (ASM 1992)

En el caso general, el sólido se forma a partir de una solución sólida conteniendo dos o tres elementos. En estos casos, el camino de solidificación podría no ser una línea recta como en este caso. Este tampoco sería el caso ante la formación de un intermetálico de composición estequiométrica definida o de rango de existencia en composición estrecho, como algunos de los casos vistos en los diagramas binarios. Cuando la cristalización se desarrolla en equilibrio, cuando la composición del líquido alcanza el punto *b* de la Figura 41 aproximadamente a 435K, las fracciones de fase sólida y líquida vienen dadas por la regla de la palanca aplicada a la tie line **dab**. Durante el posterior enfriamiento, el líquido continúa por la línea univariante $\overline{bE}$, al tiempo que sólidos de composición rica en Cd y Sn participan formando una mezcla eutéctica binaria. Cuando el líquido alcanza la composición eutéctica ternaria a la temperatura de $T \approx 380K$ ocurre la reacción invariante eutéctica ternaria



en donde s_1 , s_2 y s_3 son los tres tipos de sólidos en este caso en Cd, Sn y Bi, de composición fija mientras se mantenga la temperatura de la reacción, es decir hasta que se consuma todo el líquido.

5.3.2. Secciones isotérmicas

Las proyecciones isotérmicas de las superficies de líquidus no dan información de la composición de las fases sólidas en equilibrio. Esta información puede ser presentada en un corte a determinada temperatura de interés en una sección isotérmica tal como la que se muestra en la Figura 41b). Este diagrama se puede generar a partir de un corte del diagrama tridimensional del sistema. Las líneas de líquidus que rodean las zonas de una fase en este diagrama son las mismas que aparecen en la parte a) de la misma figura para la misma temperatura, en este caso $T = 423K$. El punto *c* que en la Figura 41a) está sobre la línea univariante, aparece en b) en el vértice que separa el líquido de la zona líquido+Sn+Cd.

Una aleación con composición tal que corresponde a la zona líquida en el corte isotérmico a $T = 423K$, está formado por una única fase. Del mismo modo, si la composición promedio corresponde a una zona de dos fases, entonces la composición de cada fase estará dada por la composición de los extremos de la tie line que contenga a la composición promedio o nominal. y su fracción de volumen vendrán dados por la regla de la palanca. Por ejemplo, el punto denominado **p** en la Figura 41b), consiste de líquido de composición **q** y sólido rico en Bi de composición **r**.

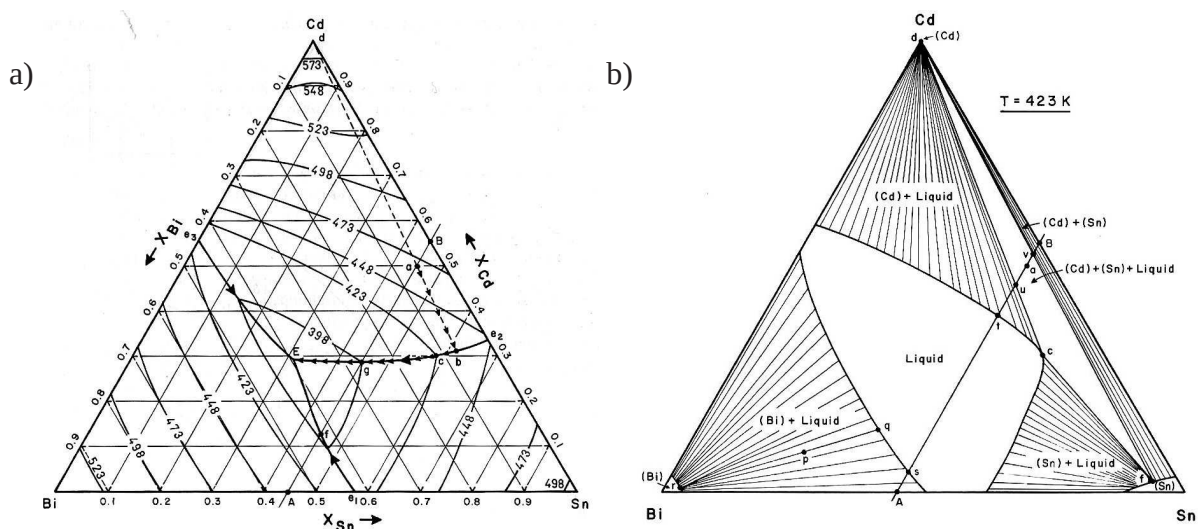


Fig. 41: Vista del sistema ternario Bi-Sn-Cd. a) Proyección de las líneas de Líquidus sobre el triángulo de composición, b) Corte isotérmico a $T = 423K$.

En el campo de dos fases Cd+líquido se puede ver que las tie-lines están dirigidas directamente al vértice del diagrama, ya que el sólido formado es prácticamente Cd de pureza. En los otros dos vértices, puede observarse alguna solubilidad y por lo tanto las tie-lines pueden no dirigirse al vértice. El diagrama muestra también una zona de dos fases ambas sólidas Cd+Sn. Para una aleación de esta composición, el sólido estará formado por las dos fases mencionadas.

A esta temperatura aparece una única zona de tres fases, correspondiente a Cd+Sn+líquido. Las aleaciones con composición dentro de este triángulo estarán formadas por dos sólidos ricos en Cd y Sn de composición **d** y **f** y líquido de composición **c**.

5.3.3. Corte de isocomposición (isopleths)

Como ya hemos visto es posible realizar cortes verticales del diagrama tridimensional para mostrar secciones de interés. En la Fig. 42 se muestra un corte a composición constante, denominado por esta razón sección de isocomposición. Este corte corresponde a la línea $\overline{AB}$ de la Fig. 41a) y b). Por lo tanto los campos de fase mostrados en la Fig. corresponden a las fases en equilibrio para la composición $\overline{AB}$ para cualquier temperatura.

Por ejemplo considerar el enfriamiento en equilibrio desde el estado líquido de una aleación de composición **a**, que como vemos en la Fig. 42 cae en la línea $\overline{AB}$. A $T \approx 465\text{K}$ comienza la precipitación de Cd en el punto (a).

A $T \approx 435\text{K}$ (el punto b) comienza a formarse un sólido rico en Sn. Se puede ver en el diagrama que se ingresa en ese punto en una zona de tres fases (líq+Cd+Sn). Por último, se alcanza la temperatura T_E durante la reacción eutéctica ternaria, durante la cual el líquido restante transforma en Cd, Sn y Bi. La intersección del plano $\overline{AB}$ con las líneas univariantes de la Fig. 42 corresponden a los puntos (f) y (g). También se muestran los puntos (s), (t), (u) y (v) de la isoterma $T \approx 423\text{K}$.

Es importante notar que en general, no podemos esperar que las tie-lines coincidan en el plano de la figura. Por esta razón, el diagrama muestra las fases presentes pero no puede ser utilizado para calcular las composiciones de las fases ni su fracción.

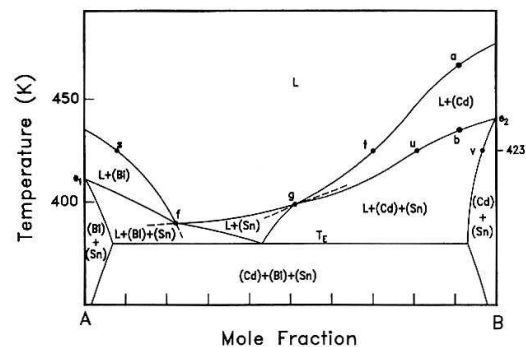


Fig. 42: Corte a composición constante AB del diagrama Bi-Sn-Cd

5.4. Diagrama con reacción peritética

En la Figura 43 se muestra la proyección de las líneas de líquidus de un hipotético sistema ABC, compuesto por dos subsistemas binarios AB y AC, mientras que el subsistema BC contiene una fase congruente ϵ y una incongruente δ , formando una combinación de eutéctico y peritético con dichas fases. En el diagrama no se incorporan las líneas de líquidus, mostrándose solamente las líneas univariantes. Las direcciones de las flechas indican la dirección de decrecimiento de la temperatura.

Las letras **e** y **p** indican eutécticos binarios y puntos peritéticos. Las fases ϵ y δ son denominadas compuestos binarios, ya que solo existen en el campo binario, eventualmente pueden tener aceptar una pequeña cantidad del tercer componente o de otra fase. También pueden existir compuestos ternarios, como los identificados por η y ζ , con composición dentro del triángulo ternario y por lo tanto contiene los tres componentes en alguna relación fuertemente dependiente de la composición. Los compuestos ternarios, tienen composición estequiométrica y por lo tanto no aceptan

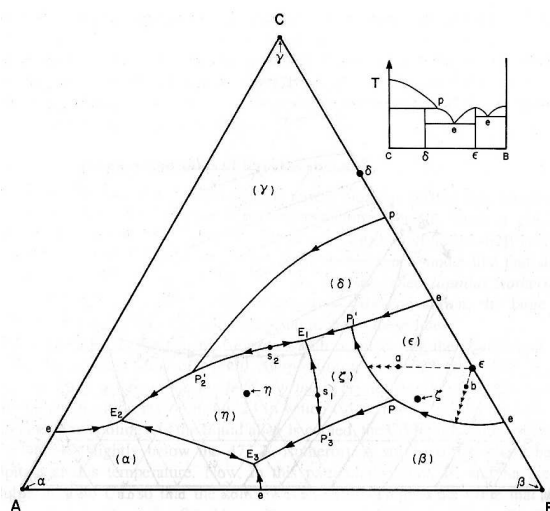
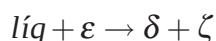


Fig. 43: Proyección de las líneas de líquidus de un sistema ternario ABC donde AB y CA forman autéticos, mientras que BC muestra una combinación de diagramas diferentes.

ningún otro componente en solución, del mismo modo que las fases α , β y γ correspondientes a los elementos puros A, B y C. Los campos de cristalización primaria están indicados entre paréntesis en el diagrama. Puede verse que el campo (ϵ) contiene a ϵ , ya que esta es una fase congruente, mientras que (δ) no contiene a δ , ya que esta es incongruente. Una explicación similar se puede dar para la situación de las fases η y ζ , salvo que estas son de composición ternaria.

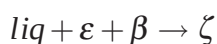
Las líneas univariantes, conducen a algunos puntos eutéticos ternarios E_i , (tres líneas convergen al punto), a un peritético ternario P (un línea entre, dos salen) y varios quasi peritéticos ternarios P'_i (dos líneas convergen, una sale del punto). También encontramos dos zonas tipo "silla de montar" (máximo o mínimo local según una coordenada, aunque puede decrecer o crecer aún más en otra dirección), marcadas como s_i .

En un sistema como en el diagrama, una aleación con composición a encuentra que cristaliza en forma primaria con composición ϵ . Dado que esta es una composición estequiométrica, el camino de solidificación será en una línea recta que pasa por a y comienza en ϵ . La solidificación continúa hasta que el líquido alcanza el valle univariante con dirección a P'_1 . En este recorrido precipitan dos fases ϵ y ζ . Al alcanzar el punto P_1 ocurre la reacción ternaria quasiperitética



es decir, antes de la transformación existe líquido, ϵ y ζ , después de la transformación, el líquido remanente y la fase ϵ dan lugar a δ y más ζ . Debido a que existen dos reactantes, hay dos posibilidades dependiendo de la cantidad de cada una de esas fases: (i) el líquido se consume antes que ϵ , entonces la solidificación termina en P'_1 y (ii) ϵ se consume antes que el líquido, por lo que la solidificación continúa por la línea univariante con la co-precipitación de δ y ζ hasta alcanzar el punto eutético ternario E_1 en donde todo el líquido se transforma en las tres fases $\delta + \epsilon + \zeta$. Para saber cual de los dos casos es el que ocurre, podemos verificar que la composición no cae en el triángulo (tie-triángulo) $\delta\epsilon\zeta$, sino en el $\delta\zeta - liq$ y por lo tanto contendrá en promedio más cantidad de líquido que de fase ϵ , por lo que este caso corresponde al (ii).

Una aleación de composición b solidifica primero como ϵ , hasta que el líquido alcanza la línea univariante. Allí comienza la precipitación de fases $\epsilon + \beta$, hasta que el líquido alcanza la composición peritética P . La reacción invariante peritética ternaria ocurre isotérmicamente



Dado que hay tres reactantes, existen tres posibilidades: i) el líquido se consume antes que ε y β , por lo que la solidificación termina en P , (ii) ε se consume primero, de modo que la solidificación continúa por PP'_1 ; (iii) β se consume primero, la solidificación continúa por PP'_1 . Los casos mencionados corresponden a (i) la composición promedio está en el triángulo $\varepsilon\beta\zeta$, (ii) en $\beta\zeta P$ o (iii) en $\varepsilon\zeta P$. en este caso, la composición **b** corresponde al caso (i).

5.5. Topología. Reglas de construcción

5.5.1. Topología de las secciones isotérmicas.

A temperatura constante, la energía libre de Gibbs de cada fase de un sistema ternario es representada como función de la composición en un prisma triangular recto con la energía de Gibbs sobre el eje vertical y el triángulo de composición como base. Las diferentes composiciones de las fases en equilibrio en el sistema ternario están dadas por los puntos de contacto de un plano tangente común a las superficies de la energía libre. Un plano común a dos superficies de energía libre puede generar un infinito número de pares de contacto y por lo tanto un infinito número de tie-lines en una zona de dos fases. En cambio un plano común a tres superficies de energía libre solo permite la intersección de tres puntos, formando un único tie-triángulo. De aquí es que la principal célula de generación de un diagrama isotérmico ternario lo constituye un triángulo con las tres fases únicas en sus vértices, como se aprecia en la Fig. 44. Como se puede ver en la Figura, acompañan este triángulo zonas de única fase y zonas de dos fases entre ellas. El borde del triángulo es un caso límite de las tie-lines en las zonas de dos fases.

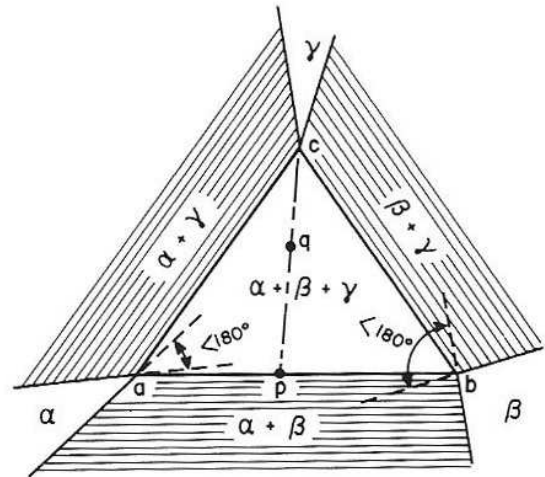


Fig. 44: Tie-Triangle en una sección isotérmica, mostrando la plicación de la regla de la palanca y la regla de extensión.

Cuando la composición nominal promedio cae dentro del triángulo, la composición de cada fase está dada por los vértices del mismo, y la fracción de cada fase puede calcularse aplicando la regla de la palanca. Por ejemplo para la composición **q** la fracción relativa de γ se obtiene proyectando una línea que parte del vértice **c** y pasa por **q** hasta el lado opuesto del triángulo, punto **p**. Luego la fracción de γ es qp/cp .

Los diagramas isotérmicos están generados por lo general por un número de estos triángulos, como puede verse en el diagrama Al-Zn-Mg a 300K que se muestra en la Fig. Las fases β , γ , δ , θ , η y ζ son compuestos intermetálicos binarios con rangos estequiométricos reducido que pueden disolver una pequeña cantidad de un tercer componente. La fase τ es un componente ternario con rango de composición bastante amplio.

La regla de extensión debida a Schreinemakers establece que para los triángulos ternarios de tres fases se debe cumplir que en cada esquina, la extensión de los bordes de las regiones de una fase deben ambos proyectarse o bien fuera o dentro del triángulo simultáneamente. Estas extensiones deberán formar además un ángulo menor de 180° . Muchos diagramas publicados violan esta regla, como el vértice δ del triángulo $\varepsilon\delta\tau$ del diagrama.

Otra regla de construcción establece que las tie-lines de la zona de dos fases no pueden cruzarse.

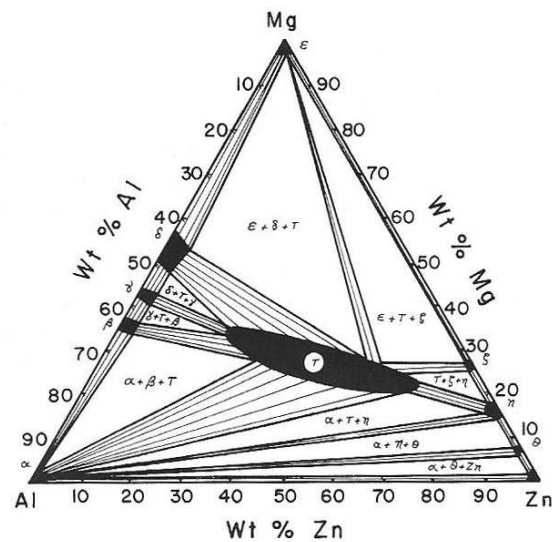


Fig. 45: Sección isotérmica del diagrama Al-Zn-Mg a 300K.

5.5.2. Reglas de fase en los cortes de isocomposición

Si analizamos el diagrama de la Fig. 42, podemos establecer la regla que al cruzar una línea de límite en el diagrama, una única fase aparece o desaparece. Esta es conocida como Ley de regiones de fase adyacentes. En el diagrama, la excepción es el cruce a T_E por la existencia de la reacción eutéctica. El diagrama también debe cumplir la Ley de Schreinemakers cuando tres o más líneas coinciden en un punto, como se muestra en el punto (f). Alguna excepción puede ocurrir cuando el corte coincide con un nodo como sería el caso de un eutéctico o peritéctico ternario, como se mostró en el ejemplo. (Prince 1966)

5.6. Diagramas de fases multicomponentes

Una discusión detallada de este tema puede encontrarse en textos clásicos como el de Palatnik-Landau (Palatnik & Landau 1964) o Prince (Prince 1966). Como regla general es necesario destacar que cuando el sistema tiene cuatro o más componentes resulta necesario realizar y graficar cortes de los diagramas, por lo general el análisis se realiza manteniendo algún componente constante. Desde este punto de vista, estas secciones son similares a los cortes de isocomposición discutidos previamente. En algunos casos, puede ser de utilidad también considerar secciones obtenidas haciendo constante un potencial químico de uno o más componentes, como por ejemplo un diagrama en el que se considere constante la presión parcial de oxígeno.

Como aplicación, veamos el sistema Fe-Cr-V-C (Lee & Lee 1992), como se muestra en las Fig. 46 y 47. En la Figura 46 se puede ver un diagrama temperatura-composición (T vs. %C) en la que se mantiene constante las cantidades de Cr=1.5% y V=0.1%. En la Figura 47 se representa una sección isotérmica a $T=850^\circ\text{C}$ donde además se mantiene el contenido de C constante C=0.3% (porcentajes en peso).

La interpretación y las reglas topológicas de construcción de estas secciones son similares a las discutidas en la construcción de las secciones isotérmicas y de isocomposición de los sistemas ternarios. Por ejemplo, se aplican las mismas reglas en las zonas bidimensionales de composición constante para cualquier número de componentes. Los campos de fase en los diagramas indican las fases presentes en equilibrio para el dado diagrama, dentro de cada sección. Sin embargo, como las Tie-lines no caen en general sobre el plano de la sección, no entregan información sobre la composición de cada fase presente, ni acerca de las cantidades de cada una de ellas.

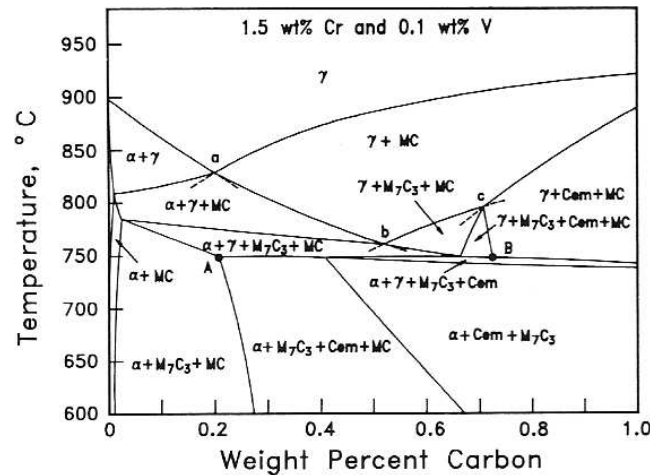


Fig. 46: Sección del sistema Fe-Cr-V-C a 1.5%Cr y 0.1%V (Lee & Lee 1992).

Como cada límite de fase indica con certeza el contenido de la zona que demarca (por construcción), una y sólo una fase aparece o desaparece a través de uno de estos límites, lo que constituye una aplicación de la Ley de regiones de fases adyacentes.

En el caso de la Fig. 46, dado que la temperatura es un eje, entonces pueden aparecer invariantes horizontales (reacciones isotérmicas) como la línea AB en la Figura. Como en el caso de los diagramas ternarios, este puede considerarse como un caso degenerado donde se produce el contacto de varias fases, como se consideró previamente en las reacciones eutécticas o peritécticas. En la línea AB de la Figura, cinco fases están presentes. También es posible aplicar la ley de extensión de Schreinemakers en puntos donde se conectan tres o cuatro límites de fase en ambas figuras.

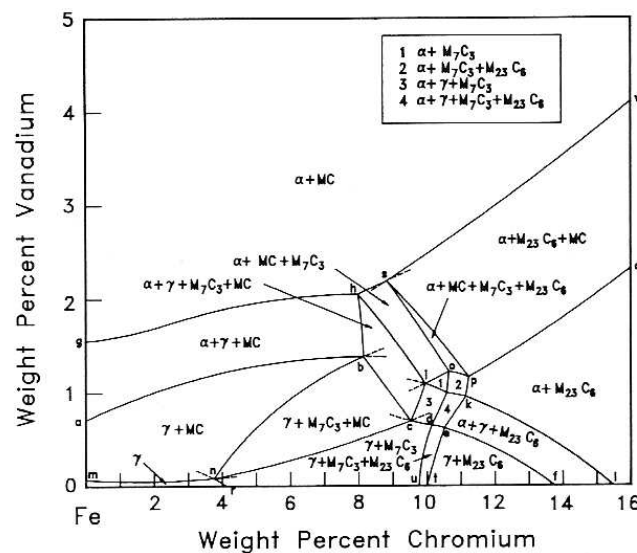


Fig. 47: Sección del sistema Fe-Cr-V-C a 1.5%Cr y 0.1%V (Lee & Lee 1992).

5.6.1. Construcción de diagramas multicomponentes utilizando el criterio de las líneas de fracción de fases nulas (ZPF)

Una propuesta interesante la constituye el concepto de fracción de fase nula (zero phase fraction) propuesto por Gupta y colaboradores en 1986. Una línea ZPF divide un diagrama de fases bi-dimensional en dos regiones, de tal modo que de un lado del mismo, una de las fases está ausente. Por ejemplo, en la Fig. 47 la línea **abcdef** es una línea ZPF para la fase α . La línea **ghijkl** es una ZPF para la fase γ . La línea ZPF para la fase MC es **mnciopq**, y para M_7C_3 es **rnbhspket**, y **udjosv** para la fase $M_{23}C_6$. Estas cinco líneas ZPF sostienen el diagrama por completo. La utilidad de esta descripción está justificada en la idea de la definición de las zonas en donde se encuentra cada fase, en forma independiente de la existencia de las otras, y por esto es particularmente importante en la confrontación con datos experimentales. El método también es útil para el cálculo de diagramas de fase (Zhao et al. 2006).