

# Termodinámica de los Diagramas de Fase

Curso de Termodinámica avanzada aplicada a la Metalurgia

*Osvaldo Fornaro*

IFIMAT - Facultad de Ciencias Exactas, UNCPBA  
Pinto 399 (B7000GHG) Tandil - Argentina

## Resumen

Este curso pretende brindar conocimientos en el área de la termodinámica que no son abordados durante un curso de termodinámica típico de grado. Es por ello que a partir de los conocimientos adquiridos durante la cursada de Termofísica, correspondiente al tercer año de la Licenciatura en Física, se comienza con criterios de estabilidad de fases de sistemas de un componente, dos y multicomponentes, para obtener las herramientas necesarias para la construcción y utilización de diagramas de fase en el campo de la Metalurgia.

El régimen previsto para la cursada es Presencial. Durante la cursada se prevé la combinación de clases Teóricas, expositivas y actividades prácticas tanto numéricas como de laboratorio.

Para la aprobación de la Cursada se requiere la resolución de alguna problemática, que será presentado al alumno al promediar la cursada. La ejecución de los mismos puede requerir más de una consulta, motivo por el cual no se lo especifica como Evaluación parcial. (El contenido de la propuesta será diferente dependiendo si el alumno es de grado o posgrado)

El examen final consistirá en la defensa ante una mesa de dicha resolución.

# Índice

1.	Introducción a la Termodinámica Metalúrgica. . . . .	6
1.1.	Ecuación de estado . . . . .	6
1.2.	Primera y Segunda Leyes de la Termodinámica . . . . .	7
1.3.	Potenciales termodinámicos. . . . .	8
2.	Metalurgia y termoquímica. . . . .	10
2.1.	Sustancias puras. Medida de los cambios de entalpía. . . . .	10
2.2.	La entropía como variable de estado. . . . .	12
2.3.	Equilibrio de fases en sistemas de un solo componente. . . . .	15
2.4.	Aplicación a reacciones químicas . . . . .	16
3.	Propiedades termodinámicas de las soluciones . . . . .	20
3.1.	Soluciones. . . . .	20
3.2.	Soluciones ideales y regulares . . . . .	22
4.	Origen termodinámico de los diagramas de fase. . . . .	26
4.1.	Equilibrio de dos fases . . . . .	27
4.2.	Sistemas Binarios . . . . .	28
4.2.1.	Sistema isomorfo. . . . .	28
4.2.2.	Sistemas eutécticos . . . . .	31
4.2.3.	Sistemas peritéticos . . . . .	36
4.2.4.	Sistemas monotéticos. Inmiscibilidad líquida . . . . .	37
4.2.5.	Sintéticos . . . . .	38
4.3.	Solubilidad limitada. Fases intermedias, intermetálicos. . . . .	39
4.4.	Formación de diagramas complejos. . . . .	41
5.	Diagramas ternarios y multicomponentes. . . . .	43
5.1.	Sistemas ternarios isomórficos . . . . .	43
5.1.1.	Desarrollo del camino de solidificación en un sistema ternario isomorfo . . . . .	44
5.2.	Equilibrio de tres fases . . . . .	46
5.3.	Equilibrio de cuatro fases. Eutéctico ternario . . . . .	49
5.3.1.	Proyecciones de las líneas de líquidus . . . . .	51
5.3.2.	Secciones isotérmicas . . . . .	53
5.3.3.	Corte de isocomposición (isopleths) . . . . .	54
5.4.	Diagrama con reacción peritética . . . . .	54
5.5.	Topología. Reglas de construcción . . . . .	56
5.5.1.	Topología de las secciones isotérmicas. . . . .	56
5.5.2.	Reglas de fase en los cortes de isocomposición . . . . .	57
5.6.	Diagramas de fases multicomponentes . . . . .	57
5.6.1.	Construcción de diagramas multicomponentes utilizando el criterio de las líneas de fracción de fases nulas (ZPF) . . . . .	59
6.	Generación de experiencias para recolección de datos. . . . .	60
6.1.	Jerarquía del equilibrio . . . . .	60
6.2.	Equilibrio interfacial . . . . .	60
6.3.	Alejamiento total del equilibrio . . . . .	61
6.3.1.	Contribución de la curvatura. . . . .	62
6.3.2.	Cinética de pegado . . . . .	63
6.3.3.	Atrapamiento de soluto . . . . .	65
6.4.	Técnicas experimentales . . . . .	66
6.4.1.	Análisis térmico . . . . .	66
6.4.2.	Muestreo, templado, técnicas similares . . . . .	69
6.4.3.	Otras técnicas. . . . .	70
7.	Cálculo de propiedades termodinámicas. El desarrollo de CALPHAD . . . . .	71
7.1.	Cronología de la termodinámica computacional . . . . .	71

7.2. El método CALPHAD . . . . .	72
7.2.1. El formalismo . . . . .	73

## Bibliografía General

- ASM (1992), *ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams*, Vol. 3 of *ASM Handbook*, 8a edn, ASM International, Ohio Park.
- Barlow, J. O. & Stefanescu, D. M. (1997), 'Computer-aided cooling curve analysis revisited', *AFS Trans.* **105**, 349–354.
- Biloni, H. & Boettinger, W. J. (1996), *Solidification*, Vol. I of *Physical Metallurgy*, 4 edn, R. W. Cahn and P. Haasen Eds., Amsterdam, chapter 8: Solidification, pp. 669–842.
- Chang, Y. A., Chen, S., Zhang, F., Yan, X., Xie, F., Schmid-Fetzer, R. & Oates, W. A. (2004), 'Phase diagram calculation: past, present and future', *Progress in Material Science* **49**, 313–345.  
**URL:** [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6425\(03\)00025-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00025-2)
- Danzig, J. A. & Rappaz, M. (2009), *Solidification*, Engineering Sciences. Materials, 1 edn, EPFL Press, Switzerland. ISBN 978-0-849-38238-3.  
**URL:** <http://www.crcpress.com/product/isbn/9780849382383>
- Dinsdale, A. T. (1991), 'SGTE data for pure elements', *Calphad* **15**, 317–425.  
**URL:** [http://dx.doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](http://dx.doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N)
- Fornaro, O. & Palacio, H. A. (2009), 'Study of dilute Al-Cu solidification by cooling curve analysis', *Journal of Materials Science* **44**(13), 4342–4347.  
**URL:** <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-009-3648-8>
- Fredriksson, H. (1988), *Interpretation and use of cooling curves (Thermal Analysis)*, Vol. 15 (Casting) of *Metals Handbook*, 9th. edn, ASM Int., Ohio, USA, chapter Principles of Solidification, pp. 182–185.
- Gaskell, D. R. (1996), *Physical Metallurgy*, Vol. I, 2nd edn, Elsevier Science, BV, chapter Metallurgical Thermodynamics, pp. 413–469.
- Honig, J. M. (1999), *Thermodynamics*, 2nd edn, Academic Press.
- Kattner, U. R. (1997), 'Thermodynamic modeling of multicomponent phase equilibria', *JOM* **49**(12), 14–19.
- Lee, B. J. & Lee, D. N. (1992), 'A thermodynamic evaluation of the Fe-Cr-V-C system', *Journal of Phase Equilibria* **13**, 349–364. This paper was presented at the International Phase Diagram Prediction Symposium sponsored by the ASM/MSD Thermodynamics and Phase Equilibria Committee at Materials Week, October 21–23, 1991, in Cincinnati, Ohio. The symposium was organized by John Morral, University of Connecticut, and Philip Nash, Illinois Institute of Technology.  
**URL:** <http://dx.doi.org/10.1007/BF02674980>
- Liu, Z.-K. (2009), 'First-principles calculations and calphad modeling of thermodynamics', *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **30**, 517–534.  
**URL:** <http://dx.doi.org/10.1007/s1669-009-9570-6>
- Morse, P. M. (1971), *Termodinámica*, 1era edn, Selecciones Científicas, Madrid.
- Pelton, A. D. (1996), *Physical Metallurgy*, Vol. I, 2nd edn, Elsevier Science, BV, chapter Phase Diagrams, pp. 471–533.
- Platnik, L. S. & Landau, A. I. (1964), *Phase Equilibria in Multicomponent Systems*, Holt, Rinehart and Winston, New York.
- Prince, A. (1966), *Alloy Phase Equilibria*, Elsevier Science., Amsterdam.

---

Spencer, P. J. (2008), 'A brief history of CALPHAD', *Calphad* **32**, 1–8.

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2007.10.001>

Udovsky, A. L. (2002), 'Computational thermodynamics and informational technologies in the field of computer design of materials', *Journal of Mining and Metallurgy* **38**, 189–196.

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1007/s11669-009-9570-6>

Zemansky, M. W. (1973), *Calor y Termodinámica*, 4ta edn, Aguilar-Edición Ciencia y Técnica, Madrid.

Zhao, M., Wan, Q., Song, L. & Feng, S. (2006), 'Comparison of the boundary theory with the contact rule of phase regions and gupta's method', *Science in China. Series B: Chemistry* **49**, 20 – 28.

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1007/s11426-005-0137-z>

# 1. Introducción a la Termodinámica Metalúrgica.

## 1.1. Ecuación de estado

La **termodinámica metalúrgica** tiene que ver con los estados de equilibrio disponibles en los sistemas y con los efectos que sobre ellos tienen las influencias externas (Zemansky 1973, Morse 1971). El estado termodinámico de un sistema se define en términos de las *variables de estado*, las que pueden ser *intensivas* o *extensivas* (Gaskell 1996):

**intensivas:** Presión, temperatura, son valores independientes del tamaño real del sistema

**extensivas:** Energía interna, volumen, variables cuyo valor depende del tamaño del sistema.

Una ecuación de estado relaciona las variables de estado en una única ecuación tal que es posible definir zonas de funcionamiento en condiciones de equilibrio para el dado sistema. La ecuación más simple que se utiliza siempre como ejemplo introductorio ante cualquier discusión es la de ecuación de los gases ideales, que responden a

$$PV = nRT \quad (1)$$

donde  $n$  es el número de moles del gas, y  $R$  es la constante universal de los gases. Considerando un sistema con una cantidad invariable de gas, sólo dos variables de la ecuación (1) son independientes y la otra es dependiente.

De este modo, un diagrama que tenga a las tres variables  $P$ ,  $V$  y  $T$  como coordenadas será tridimensional, y la ecuación de estado estará representada como un superficie en este espacio. En la Figura 1 se puede ver una imagen de esta superficie, en la que se representa en el plano inferior las variables  $V$  y  $T$ , y en el eje vertical la ordenada  $P$ .

En cualquier cambio reversible del estado del gas, el camino de los procesos estarán contenidos en dicha superficie, de tal modo que moverse desde un estado inicial hasta otro final en forma

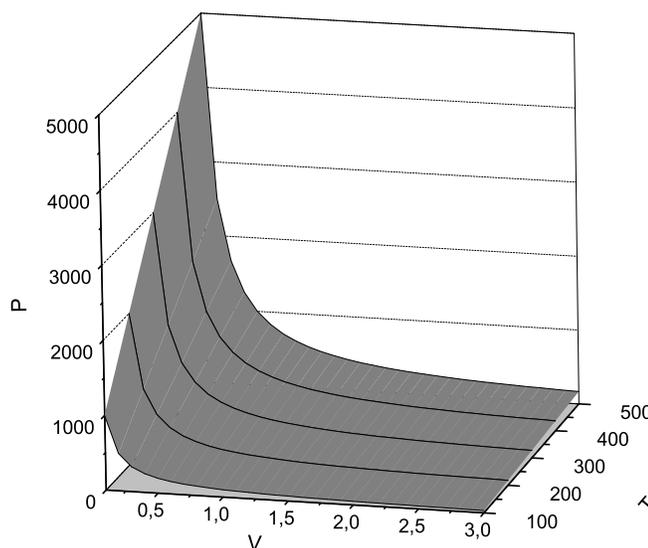


Fig. 1: Representación de la ecuación (1)

reversible implica recorrer una infinidad de estados de equilibrio. El trabajo en estas condiciones podrá calcularse como

$$w = \int_{V_{inicial}}^{V_{final}} PdV \quad (2)$$

y por lo tanto la magnitud  $w$  depende del camino de integración tomado sobre la superficie de equilibrio entre los estados inicial y final. Durante un proceso irreversible, el estado del gas se aleja momentáneamente de la superficie de equilibrio durante su camino entre los estados inicial y final.

## 1.2. Primera y Segunda Leyes de la Termodinámica

Cuando un sistema pasa de un estado de equilibrio a otro, el cambio e la energía interna  $\Delta U$  está dado por

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \delta q - \delta w \quad (3)$$

donde se entiende que  $\delta q$  es el calor entrante mientras que  $\delta w$  es trabajo realizado por el sistema durante el cambio de estado. El incremento diferencial del proceso, el cambio está dado por

$$dU = dq - dw \quad (4)$$

Las ecuaciones (3) y (4) se conocen como *Primera Ley de la Termodinámica*. Por convención, el calor entrante al sistema y el trabajo realizado por el sistema son cantidades positivas. Es remarkable que en la ecuación (3), a pesar que los valores  $\delta q$  y  $\delta w$  dependen del camino de integración definidos por los estados inicial y final, su suma algebraica depende solamente de dichos extremos de integración, y por lo tanto la integral se convierte en la diferencia mostrada en esa ecuación. En definitiva, la integración de la ecuación (4) para obtener (3) requiere conocer el camino de integración y que los procesos sean conducidos en forma reversible o cuasiestática.

La *Segunda ley de la Termodinámica* establece que (en una de sus formas) para un cambio de estado reversible, la integral de  $\delta q/T$  es independiente del camino de integración, constituyéndose en una variable de estado que denominamos entropía,  $S$ , definida por lo tanto como

$$dS = dq_{rev}/T \quad (5)$$

Si el trabajo se produce como consecuencia de un cambio de volumen desarrollado en forma reversible, el trabajo tomo la forma (2) que combinado con (4) y (5) resulta en una única ecuación

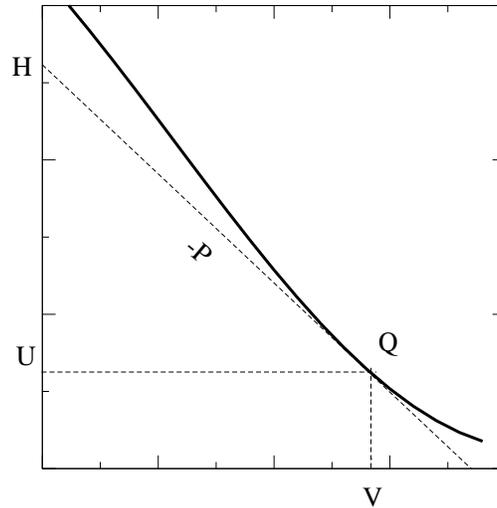
$$dU = TdS - PdV \quad (6)$$

La ecuación anterior (6) es una combinación de la Primera y la Segunda ley de la Termodinámica. En esta ecuación la variación de  $U$  (variable de estado dependiente) queda expresada en función de  $S$  y  $V$  (variables independientes).

Considerando la diferencia entre procesos reversibles e irreversibles y la ecuación (6) correspondiente a la Segunda Ley, tenemos que para sistemas de composición fija, al alcanzar el equilibrio

- $S$  es máxima a  $U$  y  $V$  constantes
- $U$  es mínima a  $S$  y  $V$  constantes.

La ecuación (6) utiliza las propiedades  $S$  y  $V$  como variables de estado independientes. Aunque es posible medir o controlar el volumen de un sistema en forma experimental, no es posible controlar y menos aún medir el estado entrópico del mismo. Esto hace que la ecuación (6) no sea de utilización práctica. Desde el punto de vista de la practicidad, sería preferible obtener una relación similar, pero cuyas variables sean por ejemplo  $P$  y  $T$ , o incluso  $V$ , que son magnitudes en general medibles fácilmente. (Gaskell 1996)

Fig. 2: Transformación de Legendre de  $U(S, V)$  a  $H(S, P)$ 

### 1.3. Potenciales termodinámicos.

Es posible generar una nueva función de estado a partir de una transformación de Legendre de la función  $U$ . Por ejemplo, la ecuación (6) puede ser escrita como (Morse 1971, Gaskell 1996)

$$U = U(S, V)$$

En un punto dado, la función  $U$  tiene un valor dado y una pendiente, dada por

$$-P = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \frac{U - H}{V - 0} \quad (7)$$

donde  $H$  es la transformación de Legendre de  $U$ .

A valor de  $S$  constante, la tangente de la curva de variación de  $U$  respecto de  $V$  corta la ordenada en un nuevo punto  $H$ , como se ve en la Figura 2. Reordenando tenemos que

$$H = U + PV$$

lo que en notación diferencial

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (8)$$

La sustitución en (6) nos entrega

$$dH \leq TdS + VdP \quad (9)$$

donde la igualdad rige para procesos reversibles y la desigualdad para procesos irreversibles. En la ecuación anterior la variable extensiva  $V$  ha sido reemplazada por la intensiva  $P$ . La transformada  $H$  es llamada entalpía y puede ser escrita como

$$H = H(S, P)$$

y por lo tanto  $\left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T$ ;  $\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V$  y  $\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$

Una segunda transformación de Legendre, aplicada a  $H$  que denominaremos  $G$  se obtiene si

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = \frac{H - G}{S - 0} \quad (10)$$

o bien  $G = H - TS$  de donde

$$dG = dH - TdS - SdT = -SdT + VdP \quad (11)$$

en la que la variable extensiva  $S$  ha sido reemplazada por la variable intensiva  $T$ . Esta transformación se denomina energía libre de Gibbs, y es una de las más útiles de las funciones termodinámicas ya que nos provee de el criterio de que esta función  $G$  es minimizada en condiciones de equilibrio.

Una tercer transformada nos conduce a la denominada energía libre de Helmholtz, también conocida como función trabajo,  $A$ , definida como

$$A = U - TS$$

En sistemas multicomponentes, digamos que existen  $i$  diferentes componentes cada uno con  $n_i$  moles, entonces la energía libre  $G = G(T, P, n_1, \dots, n_i)$ , entonces

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right) dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right) dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) dn_i \quad (12)$$

La derivada

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

se conoce como energía libre parcial molar del componente  $i$ , o potencial químico. En vista de lo anterior, la energía libre puede ser escrita como

$$dG = -SdT + VdP + \sum \bar{G}_i dn_i \quad (13)$$

y puede ser utilizada para estudiar cualquier reacción en equilibrio que se desarrolle a temperatura y presión constantes, como por ejemplo, casi todos los procesos que tienen que ver con los cambios de fase. La sublimación, fusión y vaporización son procesos que ocurren en general en estas condiciones y puede suponerse además que transcurren en forma reversible. En consecuencia, en tales procesos la función de Gibbs del sistema permanece constante. Si llamamos a las funciones de Gibbs molares de cada fase como  $g'$ ,  $g''$  y  $g'''$  (sólido, líquido y gaseoso) entonces para la fusión

$$g' = g''$$

mientras que para la sublimación

$$g' = g'''$$

y para la vaporización

$$g'' = g'''$$

y en el punto triple en particular

$$g' = g'' = g'''$$

Como todas las  $g$  pueden considerarse como funciones de  $P$  y  $T$ , las ecuaciones anteriores pueden utilizarse para calcular los valores de  $P$  y  $T$  durante el cambio de fase (Recordar las ecuaciones de Clausius-Clapeyron (Morse 1971, Zemansky 1973))

## 2. Metalurgia y termoquímica.

### 2.1. Sustancias puras. Medida de los cambios de entalpía.

De acuerdo a las ecuaciones (5) y (9), para un proceso reversible que ocurra a presión constante

$$dH = dq_p$$

que integrado puede escribirse como

$$\Delta H = q_p$$

donde  $\Delta H$  es el cambio finito de entalpía molar, por lo que el cambio total de entalpía estará dado por  $\Delta H' = n\Delta H$ . De este modo, durante un proceso desarrollado reversiblemente a presión constante  $P$  puede ser medido como el calor  $q_p$  entrante o saliente del sistema durante tal proceso. En el caso de calor entrante, el proceso involucra un aumento de temperatura del sistema. En estas condiciones, definimos la *capacidad calorífica molar a presión constante* como

$$c_p = \frac{dq_p}{dT} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (14)$$

La capacidad calorífica molar a presión constante de un sistema puede medirse por medios de diferentes técnicas de calorimetría. Es usual que en Metalurgia, pueda ser aproximada por una ecuación de la forma

$$c_p = a + bT + cT^{-2}$$

**Ejemplo 1:** La capacidad calorífica a presión constante de la plata sólida varía con la temperatura en el rango de 298-1234K con la forma

$$c_{p,Ag} = 21.3 + 8.54 \cdot 10^{-3}T + 1.51 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ [J/K mol]}$$

y de aquí, el cambio de entalpía molar de la plata entre 298K y la temperatura  $T$  es la integral

$$\begin{aligned} \Delta H &= \int_{298}^T c_{p,Ag} dT \\ &= 21.3(T - 298) + 4.27 \cdot 10^{-3}(T^2 - 298^2) - 1.51 \cdot 10^5 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \text{ [J/K mol]} \end{aligned}$$

Esta magnitud corresponde a la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de un mol de Ag desde 298K hasta  $T$ . La transformación de una fase de baja temperatura en una de alta temperatura involucra una cantidad de calor latente de cambio de fase. Siguiendo con la plata, el pasaje de Ag sólido a Ag líquido a 1234 K y 1 atm de presión requiere de 11.09 KJ. La entalpía molar de fusión de la plata es

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,Ag,1234K} &= H_{Ag(l),1234K} - H_{Ag(s),1234K} \\ &= 11.09 \text{ KJ} \end{aligned}$$

Como la capacidad calorífica molar a presión constante de la plata líquida es constante  $c_{p,Ag(l)} = 30,5 \text{ J/K mol}$ , la entalpía a una temperatura mayor que la de fusión estará dada por

$$\Delta H = \int_{298}^{1234} c_{p,Ag(s)} dT + \Delta H_{f,Ag(1234K)} + \int_{1234}^T c_{p,Ag(l)} dT$$

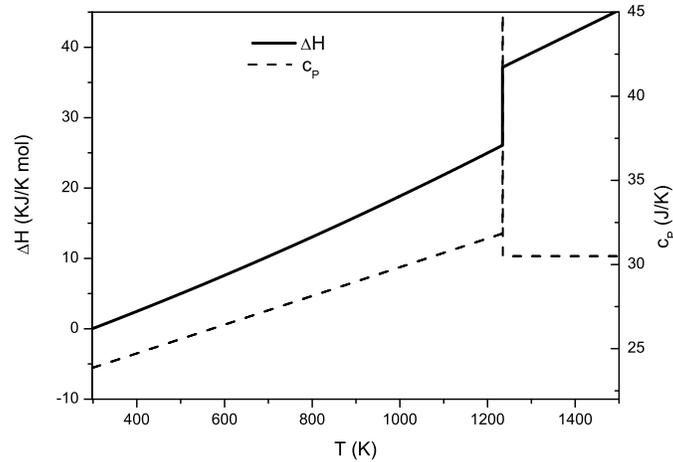
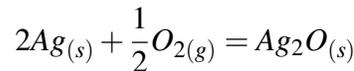


Fig. 3: Entalpía y capacidad calorífica de la plata

**Ejemplo 2:** Una reacción química involucra absorción o evolución de calor, y necesariamente cambio de la entalpía. Como ejemplo, la reacción de oxidación



está acompañada por un intercambio de calor de  $q = -30,5 \text{ KJ/mol}$ . Esto se puede interpretar como que un mol de  $Ag_2O$  tiene una entalpía de  $30,5 \text{ KJ}$  menos que el sistema existiendo como 2 moles de  $Ag$  y medio mol de oxígeno gaseoso a  $298 \text{ K}$ . Las entalpías de las sustancias no son magnitudes medibles, sino que lo es su variación, a través de un ingreso o egreso de cantidad de calor al sistema. Por esta razón es convencional establecer un valor estándar de referencia en donde la entalpía sea designada nula. Este estado de referencia es el estado en el cual la sustancia se encuentra en su estado natural a  $T = 298 \text{ K}$  y  $P = 1 \text{ atm}$ . La designación de  $P = 1 \text{ atm}$  en realidad no es de tanta importancia, ya que en principio, la entalpía de las sustancias en su fase condensada no varía mucho con la presión, mientras que por otro lado la de un gas ideal no depende de la presión. En todo caso

$$\Delta H_{298} = H_{Ag_2O(s),298} - 2H_{Ag(s),298} - \frac{1}{2}H_{O_2(g),298}$$

Como los valores estándar de  $H_{Ag(s),298}$  y  $H_{O_2(g),298}$  son arbitrariamente fijados en cero, la entalpía molar de la sustancia  $Ag_2O$  a  $298 \text{ K}$  es simplemente igual al cambio de entalpía medido experimentalmente como calor de formación. Para cualquier otra temperatura  $T$

$$\begin{aligned} \Delta H_T &= H_{Ag_2O,T} - 2H_{Ag,T} - \frac{1}{2}H_{O_2,T} \\ &= H_{Ag_2O,298} + \int_{298}^T c_{P,Ag_2O} dT - 2H_{Ag,298} - 2 \int_{298}^T c_{P,Ag} dT - \frac{1}{2}H_{O_2,298} - \frac{1}{2} \int_{298}^T c_{P,O_2} dT \\ &= \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta c_P dT \end{aligned}$$

$$\text{donde } \Delta c_P = c_{P,Ag_2O} - c_{P,Ag} - \frac{1}{2}c_{P,O_2}$$

## 2.2. La entropía como variable de estado.

De acuerdo a las ecuaciones (5) y (14)T

$$dS = \frac{dq_P}{T} = \frac{c_P dT}{T}$$

y por lo tanto la variación de la entropía con la temperatura a presión constante se obtiene a través de la medición de la capacidad calorífica haciendo

$$S_T = S_0 + \int_0^T \frac{c_P}{T} dT$$

El Teorema de Nernst, también conocido como *Tercera Ley de la Termodinámica*, establece que todas las sustancias en equilibrio interno total tienen entropía nula en el cero absoluto de temperatura; por lo tanto  $S_0 = 0$ . Al contrario de lo que sucedía para la entalpía, la entropía posee un valor absoluto.

De acuerdo a Gibbs, la entropía es la medida del grado de desorden de un sistema. Así, la entropía del estado gaseoso es mayor que la del estado líquido que es a su vez mayor que la del estado sólido. La transformación de un sólido a su estado líquido a la temperatura normal de fusión  $T_m$  involucra un calor asociado cuyo valor es de  $\Delta H_m$  por mol y por lo tanto la entropía molar del líquido es mayor a la del sólido en la cantidad  $\Delta S_m$  que está dada por

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m} \quad (15)$$

Este salto es el equivalente a la afirmación que el estado líquido es más desordenado que el estado sólido, y  $\Delta S_m$  es la medida de la diferencia de dicho grado de orden. Para metales simples, con estructuras cristalinas y líquidas similares,  $\Delta S_m$  está en el orden de los  $8 - 16 J/K$ . La existencia de esta correlación es conocida como *Regla de Richard*. En forma similar, a la temperatura de evaporación  $T_b$ , la entropía de evaporación  $\Delta S_b$  se obtiene del calor latente de vaporización

$$\Delta S_b = \frac{\Delta H_b}{T_b} \quad (16)$$

Para metales simples se obtiene que  $\Delta S_b$  está en el orden de  $88 J/K$ . Como se puede ver, la diferencia de desorden entre el estado gaseoso y el líquido es mucho mayor que la diferencia correspondiente entre los estados líquido y sólido. Escrita como  $\Delta H_b = 88 T_b$ , esta correlación se conoce como Regla de Trouton.

En la Figura 4 se puede apreciar el cambio de la entropía con la temperatura para la plata pura desde 298K hasta 1400K. El salto que se aprecia corresponde a la transformación de sólido a líquido durante la fusión.

La entropía y por lo tanto el grado de desorden de la materia en su fase condensada no varía significativamente con la presión, aunque si lo hace en su estado gaseoso. La energía interna total de un gas depende solo de  $T$  y por lo tanto una compresión isotérmica desde el estado  $P_1$  hasta  $P_2$  no involucra cambio en  $U$ . El trabajo de compresión es igual al calor transferido desde el gas a el entorno, a la temperatura  $T$  y por lo tanto la entropía tiene un cambio

$$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{w}{T} = \int_i^f \frac{PdV}{T}$$

lo que utilizando la ecuación de estado de los gases ideales nos da

$$\Delta S = \int_i^f \frac{nRdV}{V} = - \int_i^f nRd \ln P = nR \ln \left( \frac{P_i}{P_f} \right)$$

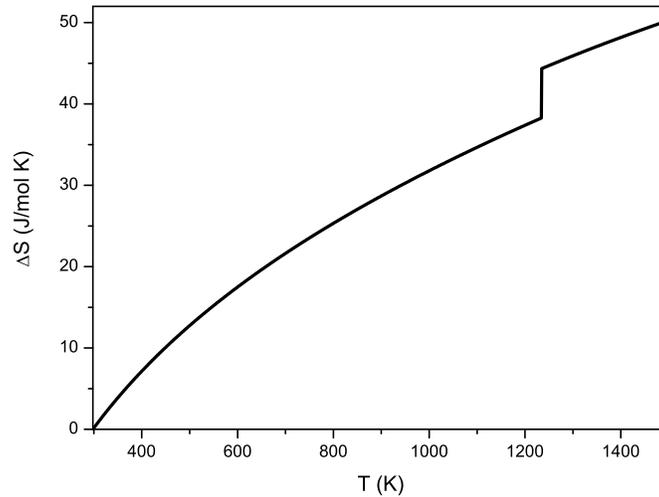


Fig. 4: Evolución de la entropía para la plata entre 298 y 1400K

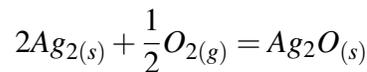
lo que corresponde a que un gas a mayor presión tiende a ser menos desordenado que a bajas presiones.

Como los cambios de entropía son causados por intercambio de calor, las reacciones químicas que involucran cambios de calor, necesariamente implican cambio en la entropía.

Ejemplo 3: A la temperatura ambiente de 298K y a 1 atm de presión, tenemos que

$$\begin{aligned} S_{Ag(s)} &= 42.7 \\ S_{O_2(g)} &= 205 \quad [J/K] \\ S_{Ag_2O(s)} &= 122 \end{aligned}$$

De este modo, la oxidación a 298K



está acompañada por un cambio de entropía de

$$\Delta S = 122 - 2 \cdot 42.7 - 0.5 \cdot 205 = -65.9 J/K$$

lo que significa que la (i) entropía decrece debido a la pérdida de calor del sistema durante la oxidación y (ii) el grado de desorden de un mol de  $Ag_2O$  es menor que el del sistema existiendo como dos moles de  $Ag$  y medio mol de  $O_2$  gaseoso a una atm de presión y 298K de temperatura.

La entropía de una sustancia pura puede considerarse como una función de  $T$  y  $V$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

o bien

$$TdS = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

Para un proceso reversible que transcurra a volumen constante,  $TdS = dQ$  y por lo tanto el primer término define a  $C_V$

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = C_V$$

y según la tercera ecuación de Maxwell (ver Apéndice I)

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

por lo tanto

$$TdS = C_V dT + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (17)$$

**Ejemplo 4** Calcular la transferencia de calor involucrada en la expansión isotérmica reversible que sufre un gas que obedece la ecuación de estado de van der Waals

Si la entropía se representa en función de  $T$  y  $P$  se puede obtener

$$TdS = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP$$

del mismo modo que antes

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = C_P$$

y por la cuarta ecuación de Maxwell

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

y por lo tanto

$$TdS = C_P dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (18)$$

**Ejemplo 5** Calcular la cantidad de calor involucrada en la compresión isotérmica y reversible de un sólido.

Bajo consideraciones similares, si la entropía se define como función de  $P$  y  $V$ , se tiene que

$$TdS = C_V \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + C_P \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV \quad (19)$$

**Ejemplo 6** Utilizando las ecuaciones (17) y (18) y las ecuaciones de Maxwell del Apéndice I, hallar la ecuación de la tercera ecuación  $TdS$  (19).

### 2.3. Equilibrio de fases en sistemas de un solo componente.

A temperatura y presión constantes, el estado de equilibrio será aquel en el cual la energía libre tenga el menor valor posible. En un sistema de un componente los estados de existencia disponibles serán el gaseoso, líquido y las diversas formas alotrópicas o polimórficas posibles del estado sólido. Para la transformación de sólido a líquido

$$\Delta G_m(P, T) = G_l(P, T) - G_s(P, T) = \Delta H_m(P, T) - T\Delta S_m(P, T) \quad (20)$$

Si  $\Delta G_m$  es negativa, la transformación hace disminuir la energía libre, lo que significa que el líquido es más estable que el sólido. Inversamente,  $\Delta G_m$  positiva implica que el sólido es más estable que el líquido.

Las fases sólida y líquida estarán en equilibrio cuando se igualen los valores para cada fase, o sea cuando  $G_l = G_s$ . Como la energía libre de la transformación es

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$$

entonces la temperatura de equilibrio es

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \quad (21)$$

$T_m$  es la temperatura de fusión de la sustancia a la presión  $P$ . Como la energía interna disminuye con la disminución de  $H$  y el incremento de  $S$ , la naturaleza tiende (prefiere) los estados de menor entalpía y mayor entropía. Como  $\Delta H_l > \Delta H_s$ , y  $\Delta S_l > \Delta S_s$ , la contribución de entalpía favorece al sólido, mientras que la de entropía favorece al líquido como estado más estable. Sin embargo, el término de entropía se hace más importante a mayores temperaturas que el de la entalpía, lo que implica que a menor temperatura domina el término entálpico y a mayor lo hace el entrópico, existiendo una temperatura  $T_m$  en la que se cancelan para hacer que  $\Delta G_m = 0$ . Esta condición también implica que  $dG_s = dG_l$  y por lo tanto

$$-S_l dT + V_l dP = -S_s dT + V_s dP$$

En equilibrio

$$(dP/dT)_{eq} = (S_l - S_s) / (V_l - V_s) = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

como  $\Delta H_m = T\Delta S_m$  podemos escribir que

$$\boxed{(dP/dT)_{eq} = \Delta H_m / T\Delta V_m} \quad (22)$$

que es conocida como *ecuación de Clapeyron*, que nos permite evaluar la variación de  $T$  y  $P$  requeridas para mantener el equilibrio de las dos fases sólida y líquida. La integración de esta ecuación con la suposición que  $\Delta H_m$  y  $\Delta V_m$  varían poco con los cambios de  $P$  y  $T$  nos entrega

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

Consideraciones similares permiten hallar una ecuación similar para la transformación de la fase condensada a la fase vapor

$$\boxed{(dP/dT)_{eq} = \Delta H_b / RT^2} \quad (23)$$

que es conocida como *ecuación de Clausius-Clapeyron*.

En la Figura 5 se puede ver esquemáticamente el comportamiento de la energía libre de las distintas fases del agua a una atmósfera de presión. El estado natural será el que tenga menor energía libre. Por ejemplo a baja temperatura  $G_s$  es menor que  $G_l$  y  $G_g$  y por lo tanto el estado natural será el sólido. Del mismo modo, entre 273K y 373K la energía libre del líquido es menor y por encima de los 373K será la del estado gaseoso la que minimice la energía libre.

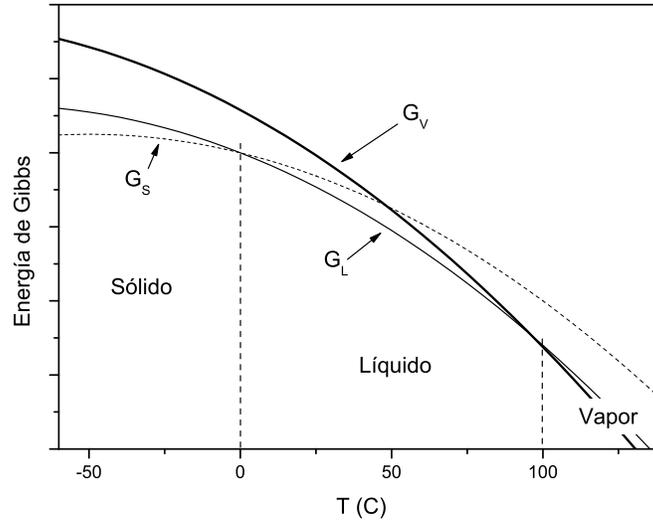


Fig. 5: Representación de la variación de  $G_s$ ,  $G_l$  y  $G_g$  para el agua a 1atm de presión.

## 2.4. Aplicación a reacciones químicas

En una reacción química, una o más de las sustancias que componen el sistema cambia su estructura con acompañamiento de liberación o absorción de energía. Antes de la reacción, esa energía está presente como energía potencial, y durante la reacción esta es liberada en forma de calor que puede ser en parte transformado en trabajo. Esta transformación está representada por la variación de  $\bar{G}_i dn_i$  correspondiente a cada una de las sustancias que intervienen en la reacción. El potencial químico, es una medida de la energía que cada sustancia puede generar por mol en una reacción. Si varios componentes toman lugar en la reacción de tal modo que desaparecen  $dn_1$  y  $dn_2$  moles de las sustancias 1 y 2 para generar  $dn_3$  y  $dn_4$  moles de las sustancias 3 y 4, por ejemplo, entonces  $dn_1$  y  $dn_2$  son negativos, mientras que  $dn_3$  y  $dn_4$  son positivos. siendo la suma

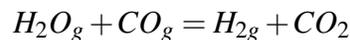
$$dG = \sum \bar{G}_i dn_i$$

la energía liberada en la reacción. A presión constante, esta energía puede ser liberada en forma de calor, ya que

$$dH = TdS - VdP + \sum \bar{G}_i dn_i$$

La reacción procede en la dirección que permite la disminución de la energía interna, mientras que el equilibrio es obtenido cuando la misma es minimizada, es decir que  $dG = 0$ .

Considerar la reacción entre agua y gas



En equilibrio,

$$\begin{aligned} \Delta G &= 0 \\ &= \bar{G}_{H_2} dn_{H_2} + \bar{G}_{CO_2} dn_{CO_2} + \bar{G}_{H_2O} dn_{H_2O} + \bar{G}_{CO} dn_{CO} = 0 \end{aligned}$$

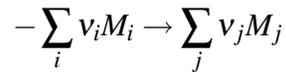
Por consideraciones estequiométricas,  $dn_{H_2} = -dn_{H_2O} = dn_{CO_2} = -dn_{CO}$ , entonces

$$dG = (\bar{G}_{H_2} + \bar{G}_{CO_2} - \bar{G}_{H_2O} - \bar{G}_{CO}) dn_{H_2} = 0$$

y en equilibrio

$$(\bar{G}_{H_2} + \bar{G}_{CO_2}) = (\bar{G}_{H_2O} + \bar{G}_{CO}) \quad (24)$$

**Ecuaciones químicas** Una reacción química se describe por una ecuación como en el Ejemplo 2 que podemos generalizar de la forma



donde  $\nu_i$  moles de reactivo se combinan para producir  $\nu_j$  moles de producto  $M_j$ . Los  $\nu_i$  iniciales son negativos indicando que son los reactivos, mientras que los  $\nu_j$  positivos son los productos de reacción. la función de Gibbs y su variación durante la reacción son

$$G = \sum \bar{G}_i n_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum \bar{G}_i dn_i$$

**Reacciones en gases** Al mezclar varios gases perfectos, cada uno de ellos contribuye a la mezcla en forma independiente a los demás. La energía interna y la entropía totales son la suma de los valores individuales de los gases componentes<sup>1</sup>. Si el gas está caracterizado por su temperatura  $T_0$ , volumen total  $V_0$  y número de moles total  $n_0$ , entonces la energía interna del gas  $i$ ésimo y su entropía a la temperatura  $T$  estará dada por

$$U_i = \frac{n_i}{n_0} U_{0i} + n_i \beta_i R (T - T_0)$$

$$S_i = \frac{n_i}{n_0} S_{0i} + n_i \beta_i R \frac{T}{T_0} + n_i R \ln \frac{n_0 V}{n_i V_0}$$

donde se utilizó la relación  $\beta = 1/V (\partial V / \partial T)_P$ . La energía y la entropía totales de la mezcla

$$U = \sum U_i$$

transferencia isoterma de un mol de gas  $i$  del estado puro a presión  $P_i$  y temperatura  $T$  a una mezcla ideal a presión parcial  $p_i$  involucra un cambio de energía interna

$$U = \sum_{i=1}^N U_i = \sum_{i=1}^N n_i \frac{U_{0i}}{n_0} + R(T - T_0) \sum_{i=1}^N n_i \beta_i$$

$$S = \sum_{i=1}^N S_i = \sum_{i=1}^N n_i \frac{S_{0i}}{n_0} + R \ln \frac{T}{T_0} \sum_{i=1}^N n_i \beta_i + \sum_{i=1}^N n_i R \ln \frac{n_0 V}{n_i V_0}$$

Si los gases que componen la mezcla experimentan una reacción, se establecerá eventualmente un equilibrio para una dada  $T$  y presiones parciales de tal modo que se satisface la ecuación  $dG = \sum \bar{G}_i dn_i = 0$ . Expresando los potenciales químicos de las sustancias  $\mu_i = \bar{G}_i$  en función de  $P$ ,  $T$  y  $n_i$  utilizando la energía interna,

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i$$

obtenemos para  $dV = 0$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - T \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} \quad (j \neq i)$$

$$= \frac{U_{0i}}{n_0} + \beta_i R (T - T_0) - T \frac{S_{0i}}{n_0} - \beta_i R T \ln \frac{T}{T_0} - R T \ln \frac{n_0 V}{n_i V_0} - R T$$

$$\mu_i = g_i(T) + R T \ln \frac{P_i}{P_0} = g_i(T) + R T \left[ \ln \frac{P_0}{P} + \ln(\chi_i) \right]$$

<sup>1</sup> ya que son magnitudes extensivas

donde

$$g_i(T) = \frac{U_{0i} - n_0 \beta_i R T_0}{n_0} + RT \left[ \beta_i + 1 - \frac{S_{0i}}{n_0 R} - (\beta_i + 1) \ln \frac{T}{T_0} \right]$$

La expresión anterior tiene la importancia siguiente: el potencial químico queda expresado por una función  $g_i(T)$  solo de la temperatura y de la relación de las presiones parciales o de la concentración de la mezcla. el valor  $g_i(T_0)$  es la energía libre de formación

$$g_i^0 = g_i(T_0) = \frac{U_{0i}}{n_0} - \frac{T_0 S_{0i}}{n_0} + RT_0$$

La condición de equilibrio químico  $\sum_i \mu_i \nu_i$  toma la forma

$$RT \sum_{i=1}^N \nu_i \left( \ln \frac{P_i}{P_0} + \frac{g_i}{RT} \right) = 0$$

o bien

$$\left( \frac{P_1}{P_0} \right)^{\nu_1} \left( \frac{P_2}{P_0} \right)^{\nu_2} \dots \left( \frac{P_N}{P_0} \right)^{\nu_N} = \exp \left\{ - \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\nu_i g_i(T)}{RT} \right] \right\} \equiv K(T) \quad (25)$$

El miembro izquierdo solamente depende de las presiones, el derecho sólo de la temperatura. En función de la composición de la mezcla,  $\chi_i = P_i/P = n_i/n$ .

$$RT \sum_{i=1}^N \nu_i \left( \ln \frac{P}{P_0} + \ln \chi_i + \frac{g_i}{RT} \right) = 0$$

de donde

$$\chi_1^{\nu_1} \chi_2^{\nu_2} \dots \chi_N^{\nu_N} = \left( \frac{P_0}{P} \right)^{\sum \nu_i} K(T) \quad (26)$$

La magnitud  $K(T)$  se denomina *constante de equilibrio*, mientras que a la ecuación anterior se la llama ley de acción de masas, que determina la concentración  $\chi_i$  con la que se puede alcanzar el equilibrio de la reacción Morse (1971).

**Ejemplo\_7:** Considerar la reacción entre  $n_1$  moles de  $H_2$  y  $n_2$  moles de  $O_2$ . En determinado momento durante la reacción,  $x$  moles de  $O_2$  y  $2x$  moles de  $H_2$  se combinan para formar  $2x$  moles de  $H_2O$ . El número total de moles presentes en la reacción es

$$(n_1 - 2x) + (n_2 - x) + 2x = n_1 + n_2 - x$$

Las concentraciones de equilibrio y los coeficientes estequiométricos de la reacción son

$$\begin{aligned} H_2: \quad \chi_1 &= (n_1 - 2x) / (n_1 + n_2 - x) & \nu_1 &= -2 \\ O_2: \quad \chi_2 &= (n_2 - x) / (n_1 + n_2 - x) & \nu_2 &= -1 \\ H_2O: \quad \chi_3 &= 2x / (n_1 + n_2 - x) & \nu_3 &= 2 \end{aligned}$$

La ley de acción de masas

$$\begin{aligned} \frac{4x^2 (n_1 + n_2 - x)}{(n_1 - 2x)^2 (n_2 - x)} &= \left( \frac{P}{P_0} \right) \exp \left[ \frac{2g_1 + g_2 - 2g_3}{RT} \right] \\ &= \left( \frac{P}{P_0} \right) K(T) \end{aligned}$$

Dado que la reacción es muy exotérmica,  $2g_1 + g_2 \gg 2g_3$  y por lo tanto la exponencial tiene un valor muy grande, salvo que la temperatura sea alta. Por lo tanto para temperaturas moderadas y presiones cercanas a  $P_0$ ,  $x$  estará próximo al menor de los valores  $\frac{1}{2}n_1$  ó  $n_2$ , es decir que la reacción llegará a término cuando uno de los componentes se termine.

### 3. Propiedades termodinámicas de las soluciones

Extendemos el tratamiento desarrollado previamente a las mezclas de dos componentes Danzig & Rappaz (2009), con la consideración que esta mezcla se da en forma homogénea, es decir formando una fase simple o *solución*. Considerar una situación esquemática como en la Figura 6, donde dos fases homogéneas compuestas originalmente por componentes A y B respectivamente son puestas en contacto. En la Figura, B tiene menor cantidad de átomos o moléculas, por lo que se lo denomina *solute*, mientras que A es el *solvente*. Además de las variables termodinámicas, el sistema estará completamente descrito por la composición. El sistema contiene  $n_a$  moles de A y  $n_b$  moles de B. El número total de moles es  $n_a + n_b$ . Podemos utilizar la fracción molar de cada componente,

$$\chi_A = \frac{n_a}{n_a+n_b} \quad \chi_B = \frac{n_b}{n_a+n_b} \quad (27)$$

Se puede ver que  $\chi_A + \chi_B = 1$ . En general se puede utilizar cualquiera de las descripciones siempre que se tenga en cuenta esta propiedad.

#### 3.1. Soluciones.

Insistiendo con la Figura 6, se puede ver que antes de la mezcla, solo existen átomos ligados con un vecino del mismo tipo (A-A ó B-B). Después de la mezcla, algunos de estos enlaces cambian y pueden ser del tipo A-B. Debido a esta interacción, la energía libre de Gibbs será también una función de la composición. Como  $G = G(T, P, n_a, n_b)$ , su diferencial

$$dG = VdP - SdT + \mu_a dn_a + \mu_b dn_b$$

Dividiendo la ecuación anterior por n (total) podemos expresar en cantidades molares

$$dG^{(m)}(P, T, \chi_b) = V^{(m)}dP - S^{(m)}dT + (\mu_b - \mu_a)d\chi_b$$

en virtud de  $d\chi_a = -d\chi_b$ .

A presión y temperatura constantes, la energía libre de Gibbs solo varía con la composición. En estas condiciones

$$G = n_a\mu_a + n_b\mu_b \quad (\text{fijos } T \text{ y } P) \quad (28)$$

Diferenciando

$$dG = n_a d\mu_a + n_b d\mu_b + \mu_a dn_a + \mu_b dn_b$$

Considerando T y P constantes, comparando con la ecuación diferencial de Gibbs,

$$n_a d\mu_a + n_b d\mu_b = 0 \quad (29)$$

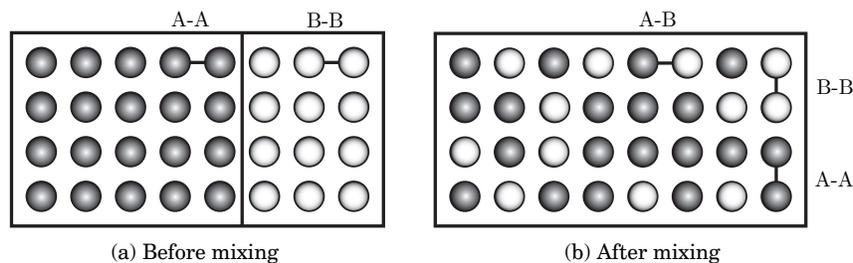


Fig. 6: Representación esquemática de la mezcla de dos componentes A y B.

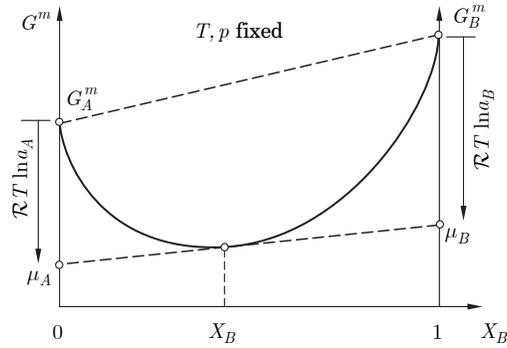


Fig. 7: Energía libre molar de una solución binaria en función de la composición  $\chi_b$ .

conocida como ecuación de Gibbs-Duhem. En función de las fracciones molares

$$\chi_a d\mu_a + \chi_b d\mu_b = 0 \quad (30)$$

La ecuación (28) en forma molar

$$G^{(m)} = \chi_a \mu_a + \chi_b \mu_b \quad (31)$$

que diferenciada

$$\frac{\partial G^{(m)}}{\partial \chi_B} = \mu_b - \mu_a \quad (32)$$

Combinando las dos anteriores

$$\begin{aligned} \mu_a(T, P, \chi_b) &= G^{(m)}(T, P, \chi_B) - \chi_b \left( \frac{\partial G^{(m)}}{\partial \chi_B} \right)_{T, P} \\ \mu_b(T, P, \chi_b) &= G^{(m)}(T, P, \chi_B) + (1 - \chi_b) \left( \frac{\partial G^{(m)}}{\partial \chi_B} \right)_{T, P} \end{aligned} \quad (33)$$

Estas ecuaciones definen la regla de construcción por la tangente. Como se puede ver de las ecuaciones, los potenciales químicos de los componentes A y B para una dada composición  $\chi_b$  surgen del valor de la tangente en dicho punto, intersectando para  $\chi_{a,b} = 1$  el eje de la energía, para el que vale  $\mu_{a,b}$ . La interpretación geométrica de estas ecuaciones se pueden ver en la Figura 7.

A partir de las ecuaciones (33) se puede definir la actividad química de los componentes A y B en función de la composición

$$\begin{aligned} a_a(T, P, \chi_b) &= \exp \left( -\frac{G_a^{(m)} - \mu_a}{RT} \right) \\ a_b(T, P, \chi_b) &= \exp \left( -\frac{G_b^{(m)} - \mu_b}{RT} \right) \end{aligned} \quad (34)$$

donde  $R$  es la constante universal de los gases. La actividad química de un elemento mide la diferencia entre la energía molar del componente puro y de la que posee cuando está diluido en solución. La actividad química queda representada sobre el eje de la energía por el término  $RT \ln a_{a,b}$ , que corresponde a la diferencia  $(G_{a,b}^{(m)} - \mu_{a,b})$

### 3.2. Soluciones ideales y regulares

**Soluciones ideales** Para entender el efecto de las variables termodinámicas sobre la energía libre de la solución, necesitamos introducir algún modelo. En este punto utilizaremos los dos modelos más comúnmente utilizados, los de solución *ideal* y *regular*.

Primero aceptemos la definición

$$S = k \ln w \quad (35)$$

como la relación que define la entropía y el grado de mezclado o si se quiere de desorden de la mezcla. Esta ecuación es conocida como ecuación de Boltzmann. En esta ecuación  $w$  es la cantidad de estados distinguibles de los átomos o moléculas que componen el sistema. Considerar la mezcla de  $n_a$  átomos A y  $n_b$  de B. En el estado sin mezclar, el intercambio de átomos A entre sí, o de B entre sí, no produce nuevos estados distinguibles, por lo tanto  $w_1 = 1$ . Cuando la mezcla se produce, los  $n_a$  átomos de A y los  $n_b$  de B pueden ocupar  $n_a + n_b$  sitios posibles del volumen final en  $(n_a + n_b)!$  modos posibles, de los cuales  $(n_a + n_b)!/n_a!n_b!$  son distinguibles. Por lo tanto,  $w_2 = (n_a + n_b)!/n_a!n_b!$ . Por lo tanto, durante el proceso

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln w_2 - k \ln w_1 = k \ln \frac{(n_a + n_b)!}{n_a!n_b!} \quad (36)$$

Si  $n_a$  y  $n_b$  son valores grandes, puede usarse el teorema de Stirling de los grandes números,

$$\begin{aligned} \ln \frac{(n_a + n_b)!}{n_a!n_b!} &= (n_a + n_b) \ln(n_a + n_b) - n_a \ln n_a - n_b \ln n_b \\ &= -n_a \ln \left( \frac{n_a}{n_a + n_b} \right) - n_b \ln \left( \frac{n_b}{n_a + n_b} \right) = -n_a \ln \chi_a - n_b \ln \chi_b \end{aligned}$$

Por lo tanto, la entropía molar debida a la mezcla es

$$\Delta S^{(m)} = -R(\chi_a \ln \chi_a + \chi_b \ln \chi_b) \quad (37)$$

El aumento de la entropía está originado en el incremento del número de configuraciones espaciales disponibles en el sistema y por lo tanto se trata de un cambio *configuracional*. Si no existe cambio de entalpía durante la mezcla, el cambio de la energía libre estará dado por

$$\Delta G^{(m)} = -T \Delta S^{(m)} = RT(\chi_a \ln \chi_a + \chi_b \ln \chi_b) \quad (38)$$

Suponer el siguiente marco. Sean

$p_a^0, p_b^0$ : las presiones de vapor saturado de las sustancias A, B a la temperatura T

$p_a, p_b$ : las presiones parciales de A, B sobre el cristal de composición  $\chi_a$  a temperatura T.

Entonces, si un mol de A es evaporado desde el cristal A para formar vapor A isotérmicamente, condensando a la presión  $p_a$ . Dado que la evaporación es conducida en equilibrio, no involucra un cambio en la energía libre. Por lo tanto, el vapor es isotérmicamente expandido a la presión  $p_a$  y condensado isotérmicamente sobre el cristal, formando una solución sólida. el cambio de energía libre está presente sólo en la expansión  $p_a^0 \rightarrow p_a$ .

$$\Delta G = \bar{G}_{a(solution)} - G_{a(puro)} = RT \ln \left( \frac{p_a}{p_a^0} \right)$$

y lo mismo para B

$$\Delta G = \bar{G}_{b(solution)} - G_{b(puro)} = RT \ln \left( \frac{p_b}{p_b^0} \right)$$

Por lo tanto, para los  $n_a$  moles de A y  $n_b$  moles de B

$$\Delta G = G_{\text{solution}} - G_{A+B} = n_a (G_a - G_a^0) + n_b (G_b - G_b^0)$$

o en magnitud molar

$$\Delta G^{(m)} = RT \left[ \chi_a \ln \left( \frac{p_a}{p_a^0} \right) + \chi_b \ln \left( \frac{p_b}{p_b^0} \right) \right]$$

Nuevamente, si el proceso no involucra un cambio en la entalpía, comparando con la ecuación (38) significa que  $p_a = p_a^0 \chi_a$  y  $p_b = p_b^0 \chi_b$  que es conocida como *Ley de Raoult*, y una solución que cumple con esta ley exhibe un comportamiento Raoultiano ideal.

Una solución Raoultiana ideal debe cumplir que las energías de los estados ligados y de la solución sean las energías combinadas entre las posiciones vecinas. En otras palabras,

$$E_{AB} = \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2}$$

$E_{AA}$ ,  $E_{BB}$  y  $E_{AB}$  son las energías de ligadura de los pares AA, BB y AB.

Que no se cumpla esta relación, implica que el proceso isotérmico de mezcla está acompañado por intercambio de calor, lo que a presión constante implica evolución de la entalpía del sistema. En este caso una mezcla AB al azar no puede ocurrir y por lo tanto no puede determinarse por la expresión (37). Cualquier cambio en la entalpía de la mezcla aparece como una redistribución de los átomos con cambio en sus niveles de energía, y por lo tanto constituye una contribución térmica, no configuracional al sistema.

$$S_{\text{tot}} = S_{\text{conf}} + S_{\text{term}} = k \ln (w_{\text{conf}} w_{\text{term}})$$

donde  $w_{\text{conf}}$  tiene el mismo significado que antes, mientras que  $w_{\text{term}}$  es el número de modos en que la energía puede ser distribuida en el sistema. Entre dos estados, digamos antes y después de la mezcla total,

$$\Delta S = k \ln \left( \frac{w_{\text{conf}2} w_{\text{term}1}}{w_{\text{conf}1} w_{\text{term}2}} \right)$$

por lo tanto, el cambio en entropía coincide con (37) sólo cuando  $w_{\text{term}1} = w_{\text{term}2}$ , o sea no hay redistribución de energía, no hay contribución entálpica, estando la solución cercana a una condición raoultiana ideal.

Si  $|E_{AB}| > \left| \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} \right|$  la solución tiende a ordenarse, existiendo un gran número de enlaces AB.

Si  $|E_{AB}| < \left| \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} \right|$  la solución tiende a formar clusters, minimizando el número de enlaces AB.

**Soluciones regulares** Las soluciones regulares tienen una entropía de mezcla ideal, pero entalpía no nula. Utilizando un modelo simple de mezcla de  $N_a$  átomos tipo A y  $N_b$  átomos tipo B, la energía interna de la solución es igual a la energía de enlace

$$U = P_{ab} E_{AB} + P_{aa} E_{AA} + P_{bb} E_{BB}$$

donde  $P_{ij}$  y  $E_{ij}$  es el número de enlaces y la energía de cada tipo. Si el número total de átomos es  $z$ , el número relacionado con A y B es  $N_{az} = 2P_{AA} + P_{AB}$  y  $N_{bz} = 2P_{BB} + P_{AB}$  y por lo tanto

$$P_{aa} = \frac{1}{2} N_{az} - \frac{1}{2} P_{AB} \quad \text{y} \quad P_{bb} = \frac{1}{2} N_{bz} - \frac{1}{2} P_{AB}$$

Sustituyendo en  $U$

$$U = \frac{1}{2}N_a z E_{AA} + \frac{1}{2}N_b z E_{BB} + P_{AB} [E_{AB} - (E_{AA} + E_{BB}) / 2]$$

Los dos primeros términos corresponden a la energía interna de los átomos A y B antes del mezclado, por lo tanto el cambio de energía interna es el último término

$$\Delta U = P_{AB} [E_{AB} - (E_{AA} + E_{BB}) / 2]$$

que si no hay cambio de volumen es también el cambio en la entalpía del sistema.

El número de enlaces AB en una mezcla al azar puede ser calculado como el producto de la probabilidad de ocurrencia de pares AB y el número de pares de átomos,

$$P_{AB} = \left[ 2 \cdot \frac{N_a}{N_a + N_b} \cdot \frac{N_b}{N_a + N_b} \right] \left[ \frac{1}{2} (N_a + N_b) z \right] = \frac{N_a N_b}{N_a + N_b} z$$

por lo que el cambio de entalpía debido al la mezcla de  $n_a$  moles de A y  $n_b$  moles de B ( $n_a = N_a N_0$ )

$$\Delta H = \frac{n_a n_b}{n_a + n_b} N_0 z [E_{AB} - (E_{AA} + E_{BB}) / 2]$$

o en magnitudes molares

$$\Delta H^{(m)} = \chi_a \chi_b N_0 z [E_{AB} - (E_{AA} + E_{BB}) / 2]$$

Si  $|E_{AB}| > \left| \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} \right| \Rightarrow \Delta H$  es positivo, lo que implica una mezcla exotérmica.

Si  $|E_{AB}| < \left| \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} \right| \Rightarrow \Delta H$  es negativo, indicando una mezcla endotérmica

La condición  $|E_{AB}| = \left| \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} \right| \Rightarrow \Delta H = 0$  y por lo tanto estamos en presencia de una mezcla ideal.

Definiendo

$$\Omega = N_0 z [E_{AB} - (E_{AA} + E_{BB}) / 2]$$

que es constante para un dado sistema, por lo que  $\Delta H$  es una función parabólica de la composición

$$\Delta H^{(m)} = \Omega \chi_a \chi_b \quad (39)$$

y

$$\Delta S^{(m)} = -R (\chi_a \ln \chi_a + \chi_b \ln \chi_b)$$

Las magnitudes parciales molares extensivas en un sistema binario están relacionadas con sus valores totales por la relación

$$\Delta \bar{M}^{(m)} = \Delta M^{(m)} + (1 - \chi_i) \left( \frac{\partial \Delta M^{(m)}}{\partial \chi_i} \right)$$

donde  $M$  es una variable extensiva, como la entropía, la energía interna o la entalpía. En este último caso,

$$\Delta \bar{H}_i^{(m)} = \Omega (1 - \chi_i)^2$$

y

$$\Delta \bar{S}_i^{(m)} = -R \ln \chi_i$$

La energía libre parcial molar de la sustancia  $i$  es

$$\Delta \bar{G}_i^{(m)} = \Delta \bar{H}_i^{(m)} - T \Delta \bar{S}_i^{(m)} = \Delta \bar{G}_{i(ideal)}^{(m)} + \bar{G}_{i(exceso)}^{(m)} = RT \ln \chi_i + RT \ln \gamma_i$$

De aquí, en una solución regular

$$\bar{G}_{i(exceso)} = \Delta \bar{H}_i^{(m)} = RT \ln \gamma_i = \Omega (1 - \chi_i)^2 \quad (40)$$

De la ecuación anterior se puede deducir que cuando  $\chi_i \rightarrow 1$  el valor de  $\gamma_i \rightarrow 1$ , y la solución se comporta como ideal para el solvente en este caso. Por otro lado cuando  $\chi \rightarrow 0$  el valor de  $\gamma_i^0 = \exp(\Omega/RT)$  tiende a un valor constante. Esta condición se conoce como *Ley de Henry*. en este rango, se dice que la solución exhibe un comportamiento Henriano ideal.

La actividad en el rango henriano puede definirse como

$$a_i = \gamma_i^0 \chi_i$$

Como se puede ver aplicando la ecuación de Gibbs-Duhem a la solución, sobre el rango de composición en que el soluto muestra un comportamiento henriano, el solvente muestra un comportamiento raoultiano ideal. En la Figura 8 se representa la actividad del compuesto B en función de la concentración  $\chi_b$ . El estado ideal está representado cuando  $\chi_b = 1$ . El denominado estado henriano estándar resulta de la extrapolación de la actividad en cercanía de  $\chi = 0$  sobre el eje de la derecha.

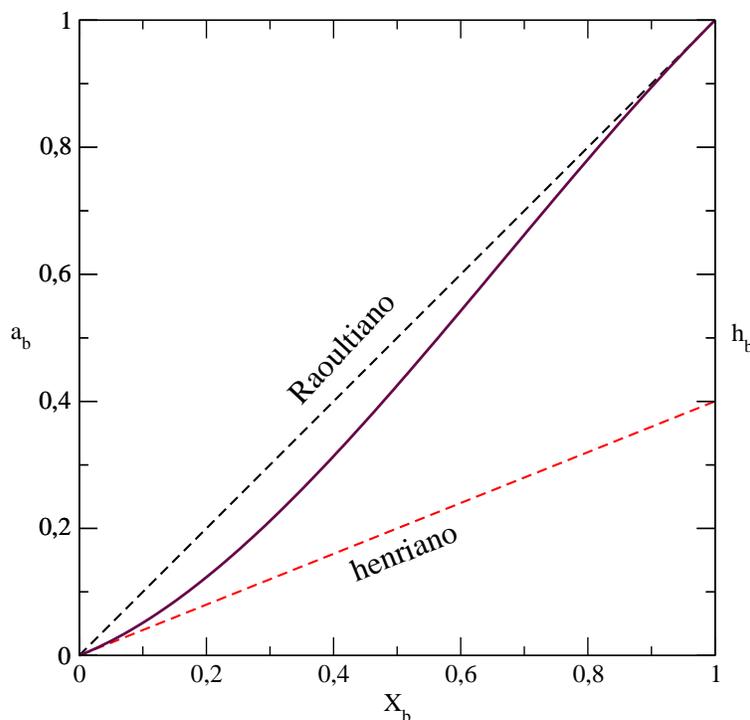


Fig. 8: Esquema de comportamiento de Henry y de Raoult de las soluciones

## 4. Origen termodinámico de los diagramas de fase.

Los diagramas de fase son una de las herramientas más poderosas en el estudio del desarrollo de la microestructura. Un diagrama de fases está constituido por la información derivada de los principios termodinámicos enunciados en los capítulos precedentes, particularmente destacado a determinado rango de composición, y presentado de una forma que facilita su interpretación. El diagrama muestra las fases que están presentes en condiciones de equilibrio, la composición de las fases sobre un rango de temperaturas y presiones. Normalmente (y así será en la mayoría de los ejemplos de este curso), no tenemos en cuenta el efecto de la presión sobre el equilibrio termodinámico de las fases presentes, ya que habitualmente lo hacemos con fases condensadas (sólido o líquido) en sistemas a presión atmosférica.

En la discusión que prosigue debemos tener en cuenta que las leyes de la termodinámica nos indican *que debe suceder*, identificando los niveles de menor energía, sin indicar *cómo* o *cuando* sucederá o *si* sucederá. A menudo, hacemos la suposición que el sistema tiene al menos suficiente tiempo como para alcanzar el equilibrio local en la interface sólido-líquido, si no en todo el sistema. Esto nos permite utilizar los diagramas de fase de equilibrio, aún cuando el transporte sea incompleto.

Las herramientas fundamentales a ser utilizadas son la regla de la tangente, para definir condiciones de equilibrio y la denominada regla de fases de Gibbs. La primera nos permite asegurar que los potenciales químicos de todos los elementos se igualan para las diversas fases presentes. De allí se puede derivar la segunda, como sigue. El número total de variables es  $N_\phi$  presiones,  $N_\phi$  temperaturas y  $N_\phi (N_C - 1)$  concentraciones =  $N_\phi (N_C + 1)$ . Por consideraciones de equilibrio, cada una de las  $N_\phi$  fases debe tener la misma temperatura y presión, y además, la actividad o potencial químico de cada elemento particular debe ser la misma en cada una de las  $N_\phi$  fases. Por lo tanto, por consideraciones de equilibrio, hay  $(N_\phi - 1)$  temperaturas,  $(N_\phi - 1)$  presiones y  $(N_\phi - 1)N_C$  actividades o potenciales dependientes. El número de grados de libertad  $N_F$  es el máximo número de variables que pueden ser independientemente alteradas manteniendo el equilibrio del sistema,

$$\begin{aligned} N_F &= N_\phi (N_C + 1) - (N_\phi - 1) (N_C + 2) \\ &= N_C - N_\phi + 2 \end{aligned} \quad (41)$$

Si restringimos el problema a presión constante tenemos que la descripción completa de un sistema termodinámico que contiene  $N_C$  componentes con  $N_\phi$  fases requiere conocer las temperaturas y presiones de cada una de las  $N_\phi$  fases.

$$N_F = N_C - N_\phi + 1$$

**Algunos Ejemplos:** Como ejemplo, tomemos el sistema de un componente,  $N_F = 2 + 1 - N_\phi$ . Tomando como ejemplo el diagrama del  $H_2O$  que se ve en la Figura 9, es posible mantener el equilibrio de una fase moviendo dos variables simultáneamente, mientras que mantener dos fases en equilibrio requiere poner la presión en función de T. De aquí, el equilibrio entre dos fases en un sistema de un componente

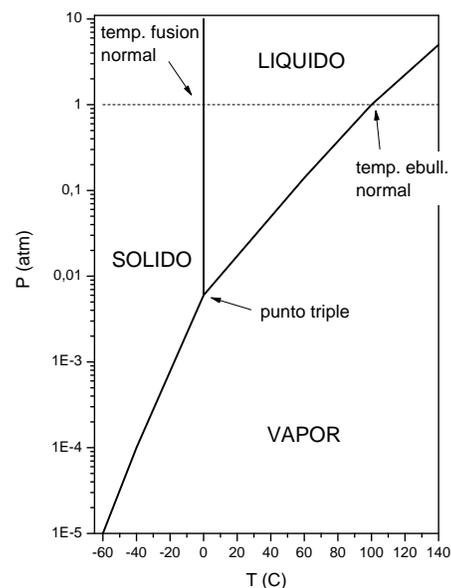


Fig. 9: Diagrama del agua Gaskell (1996)

es univariante. El punto triple, donde las tres fases están en equilibrio ocurre para temperatura y presión fijas, de acuerdo con  $N_F = 0$ . El equilibrio de las tres fases es por lo tanto invariante. Por otro lado, tres es el número máximo de fases que pueden estar en equilibrio en un sistema monocomponente.

#### 4.1. Equilibrio de dos fases

Si existen varias fases en equilibrio en un sistema, la temperatura y presión en todas las fases deben ser iguales. Para el análisis del equilibrio químico, analicemos el caso de una solubilidad total tanto en el líquido como en el sólido. En equilibrio, las fases tienen una composición  $\chi_{Bs}$  y  $\chi_{Bl}$  respectivamente. La composición de cada fase debe ser uniforme, porque de lo contrario la energía libre molar en cada fase no sería constante.

Considerar las aleaciones binarias generadas por los elementos A y B con entropías de fusión  $\Delta S_{fA}^m$  y  $\Delta S_{fB}^m$  y temperaturas de fusión  $T_f^A$  y  $T_f^B$ . Utilizaremos el modelo de solución regular tal como fue expresado anteriormente, las energías libres molares para el líquido y para el sólido estarán dadas por

$$G_l^m(X_B, T) = RT(X_B \ln X_B + (1 - X_B) \ln(1 - X_B)) + \Omega_l^m X_B(1 - X_B) \quad (42)$$

$$G_s^m(X_B, T) = (1 - X_B) \Delta S_{fA}^m (T - T_f^A) + X_B \Delta S_{fB}^m (T - T_f^B) + RT(X_B \ln X_B + (1 - X_B) \ln(1 - X_B)) + \Omega_s^m X_B(1 - X_B) \quad (43)$$

donde  $\Omega_{s,l}^m$  son parámetros de interacción correspondientes a la definición de solución regular. Como se verá más adelante, diversos tipos de diagramas pueden ser obtenidos cambiando los valores de  $\Omega_{s,l}^m$ .

Por ahora, analicemos el caso de una solución ideal para ambas fases, o sea  $\Omega_s^m = \Omega_l^m = 0$  las curvas de  $G^m$  para las fases sólida y líquida calculadas para diferentes temperaturas pueden verse en la Figura 10.

A temperaturas intermedias, segundo o tercer gráfico, las curvas se cruzan en un punto. Se podría estar tentado a afirmar que el sistema tomará simplemente la fase de menor energía por encima o por debajo de este punto, denominado punto  $T_0$ . Extrapolando la pendiente de cada curva en el punto  $T_0$  podemos obtener los potenciales químicos de las sustancias en los respectivos ejes ( $\chi_A \rightarrow 0$  ó  $\chi_B \rightarrow 0$ ), recordar las definición en la Figura 7. Se puede ver que en el punto  $T_0$ , los potenciales químicos de ambas fases no se igualan, y por lo tanto las fases no estarían en equilibrio químico. Por otro lado los potenciales químicos son iguales cuando las pendientes de ambas curvas coinciden (es decir las parciales de G respecto a la composición) por lo que el sistema sigue a la curva de menor energía libre hasta esta pendiente común, y sigue por ella hasta alcanzar nuevamente una curva que minimice la energía, como puede verse en los segundo y tercer cuadros de

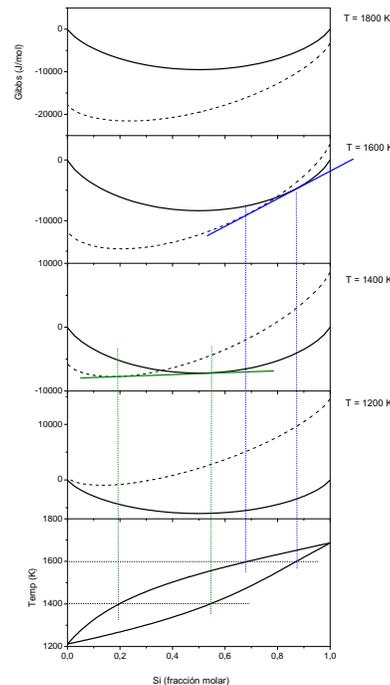


Fig. 10: Origen termodinámico en un sistema isomórfico. El ejemplo corresponde al cálculo del sistema Si-Ge.

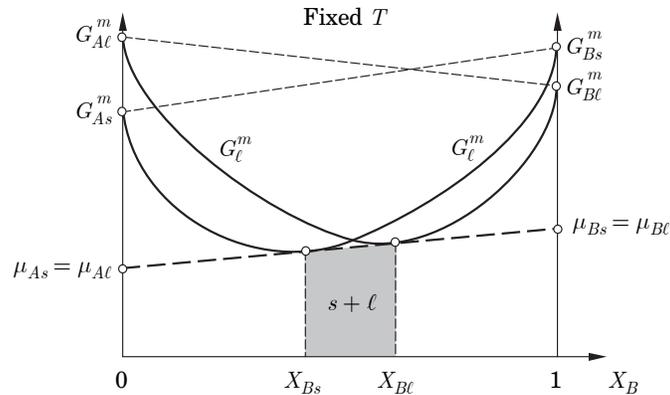


Fig. 11: Energía libre de dos fases como una función de la composición, mostrando las dos fases que pueden coexistir.

la Figura 10 o en detalle en la Figura 11. En la zona en donde la pendiente común está por debajo de la curva de Gibbs, coexisten ambas fases en equilibrio, como se ve en el gráfico inferior de la Figura 10.

## 4.2. Sistemas Binarios

Los sistemas de más de un componente permiten la mezcla parcial o total de dos o más componentes. Analizando la ecuación (41) a presión constante, podemos ver que en el caso de tener dos componentes, dos fases pueden coexistir sobre un rango de composición y temperatura, mientras que un punto invariante involucra tres fases. La clasificación de los diferentes tipos de diagramas de fase se realiza en base a los tipos de transformaciones y las reacciones invariantes que presente.

El diagrama de fases es el resultado de la aplicación de la regla de aplicación de las tangentes, aplicadas sobre las curvas de energía libre de Gibbs de las diversas fases presentes. Se puede considerar que el líquido sea aproximado como una solución regular. El sólido puede resultar más complejo, pero en principio puede ser aproximado por el mismo modelo físico y brindar cualitativamente una serie de diagramas con distintas características.

### 4.2.1. Sistema isomorfo.

El diagrama más simple que puede construirse es el denominado isomorfo, en el cual las fases líquida y sólida son completamente miscibles sobre el rango total de composición, como se ve en la Figura 12. Para que esto sea posible, los componentes individuales deben tener idénticas estructuras cristalinas, los tamaños atómicos deben ser similares, con una diferencia de hasta 15% (aproximadamente) y además deben tener similares electronegatividades. Sistemas de ejemplo que poseen estos atributos son Cu-Ni (Figura 13-a), Fe-Mn o Sn-Bi (Figura 13-b), aunque existen otros ejemplos más complejos como la solución de  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  que exhibe un diagrama de fase isomorfo.

En la Figura 12 se aprecian las distintas fases presentes a diferentes composiciones y temperaturas. El gráfico está planteado suponiendo que la presión es constante a una atmósfera. El diagrama consiste de tres regiones: A alta temperatura hay una zona líquida completamente soluble para todo el rango de composición (Liq). A baja temperatura, existe una única fase sólida en solución (sol). Entre ellas existe una zona sombreada, en donde existe una mezcla de ambas fases sólida y líquida.

Definimos *liquidus* como la curva  $T_{liq}(\chi_B)$ , por encima de la cual el sistema está en fase líquida, y *sólidus* como la curva definida por  $T_{sol}(\chi_B)$ , por debajo de la cual el sistema está sólido. Las curvas *sólidus* y *líquidus* deben coincidir en los extremos del diagrama, ya que corresponden a una única temperatura para cada uno de los elementos puros.

Para una dada temperatura  $T$  y composición  $\chi_{B0}$ , deseamos conocer: las fases presentes (líq y sól), la composición de cada fase ( $\chi_{Bs}$ ,  $\chi_{Bl}$ ), y la fracción de cada fase por separado ( $\chi_s$ ,  $\chi_l$ ). Esta última cumple la definición de fracción total, de modo que  $x_s + x_l = 1$ .

Siguiendo la Figura Si-Ge del ejemplo, para una dada composición  $\chi_{B0}$ , y temperatura entre *sólidus* y *líquidus*, ambas fases sólida y líquida coexisten. Notar que esta afirmación podría ser cierta para cualquier composición entre  $\chi_{Bs}$  y  $\chi_{Bl}$ . Fijando la temperatura (línea de rayas en el diagrama) existen dos fases, por lo que la aplicación de la regla de fases de Gibbs nos entrega  $N_F = N_C - N_\phi = 0$  y por lo tanto, la composición de las fases líquida y sólida se mantienen constantes para una aleación en el rango mencionado a la temperatura  $T_0$ . Como la composición del líquido es  $\chi_{Bl}(T_0)$  y la del sólido  $\chi_{Bs}(T_0)$ , la cantidad de cada fase dependerá de la composición promedio de la aleación  $\chi_{B0}$ . Como se mostró anteriormente, las composiciones de equilibrio corresponden a las tangentes comunes de  $G_s^m(T_0)$  y  $G_l^m(T_0)$ . El segmento que conecta la composición en el sólido y el líquido se conoce como Tie Line, definida del mismo modo para sistemas multicomponentes.

Como se conoce la composición de cada fase, entonces podemos escribir que

$$x_s \chi_{Bs} + x_l \chi_{Bl} = \chi_{B0}$$

Utilizando la definición  $x_l = 1 - x_s$  se obtiene la conocida como la regla de la palanca (en algunos

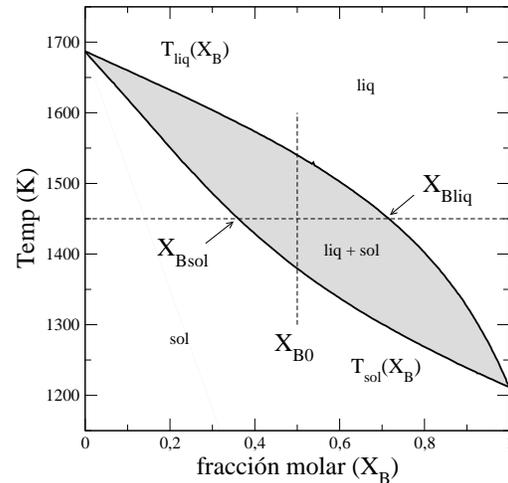


Fig. 12: Diagrama isomorfo, utilizando los cálculos de la Figura 10.

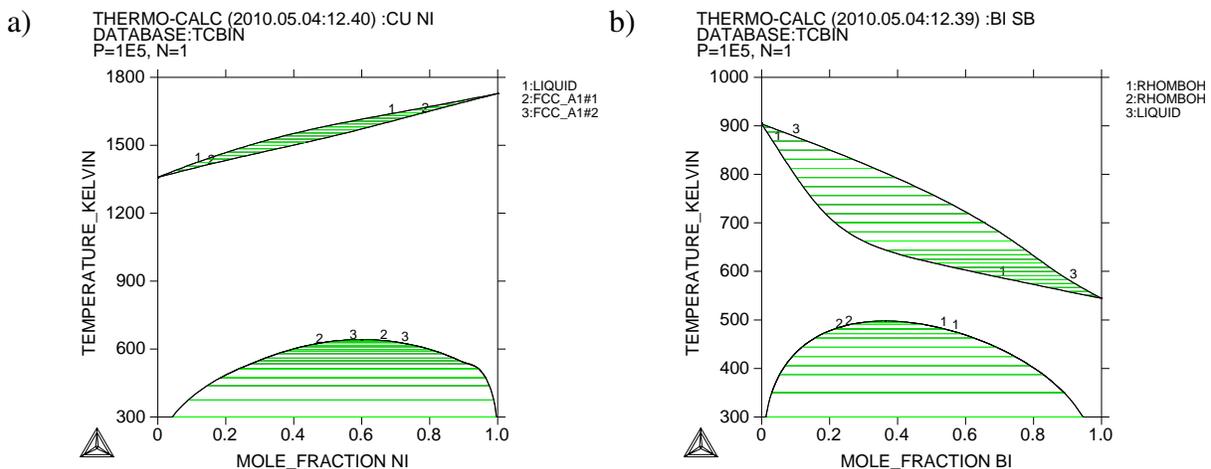


Fig. 13: Ejemplos de diagramas de fase isomorfos. a) Cu-Ni, b) Sn-Bi

Tab. 1: Sistemas de medida de composición más usualmente utilizados

Base	Composición de fase	Definición
moles	$\chi_j$	moles del componente j/total de moles
masa	$C_j$	moles del componente j/masa total
Base	cantidad relativa	Definición
moles	$x_v$	moles de fase v/total de moles
masa	$f_v$	masa de fase v/masa total
volumen	$g_v$	volumen de fase v/volumen total

textos se la menciona como regla de la palanca inversa)

$$x_s = \frac{\chi_{Bl} - \chi_{B0}}{\chi_{Bl} - \chi_{Bs}}; \quad x_l = \frac{\chi_{B0} - \chi_{Bs}}{\chi_{Bl} - \chi_{Bs}} \quad (44)$$

Notar que la relación (44) debe ser aplicada en cualquier región de dos fases del diagrama de fases, y no está restringida a los diagramas isomorfos como el utilizado en el ejemplo.

Hasta el momento, se ha resuelto y utilizado el diagrama de fases en términos de fracción molar. esto es conveniente desde el punto de vista de los cálculos. Sin embargo es más común utilizar otras descripciones, como pueden ser fracción de masa o porcentaje de masa del soluto. En la Tabla 1

Las reglas de transformación entre las diferentes definiciones son directas, usando los pesos moleculares de los componentes y las densidades de las fases. Por ejemplo, la composición de la fase sólida a la temperatura  $T_0$  puede expresarse como

$$C_{Bs} = \frac{\text{masa } B}{\text{masa total}} = \frac{M_B X_{Bs}}{M_B X_{Bs} + M_A (1 - X_{Bs})} = \frac{M_B X_{Bs}}{M_A + (M_B - M_A) X_{Bs}}$$

donde  $M_{A,B}$  son los pesos moleculares de A y B. Similarmente se pueden escribir  $C_{Bl}$  o  $C_{B0}$ .

Siguiendo la definición de la regla de la palanca,

$$f_s = \frac{C_{Bl} - C_{B0}}{C_{Bl} - C_{Bs}} \quad f_l = \frac{C_{B0} - C_{Bs}}{C_{Bl} - C_{Bs}}$$

Utilizando las densidades se pueden escribir en función del volumen como

$$g_s = \frac{f_s/\rho_s}{f_s/\rho_s + f_l/\rho_l} = \frac{\rho_l f_s}{\rho_l f_s + \rho_s f_l}; \quad g_l = \frac{\rho_s f_l}{\rho_l f_s + \rho_s f_l} \quad (45)$$

Los cálculos de fracciones de fase son a menudo desarrollados utilizando las fracciones de masa. también muchas veces se idealiza las líneas sólidas y líquidas como líneas rectas, lo cual es más correcto en aleaciones diluidas. De acuerdo a esto,

$$T_{liq} = T_m + m_l C_l; \quad T_{sol} = T_m + m_s C_s \quad (46)$$

donde  $T_m$  es la temperatura de fusión del solvente puro,  $m_l$  y  $m_s$  son las pendientes de las líneas de sólidos y líquidos. De las relaciones anteriores

$$C_l = \frac{T_{liq} - T_m}{m_l}; \quad C_s = \frac{T_{sol} - T_m}{m_s}$$

La relación entre de la composición entre la fase sólida y líquida es conocida como coeficiente de segregación  $k_0$ . Para la situación linealizada  $k_0 = m_l/m_s$  y es constante, sin embargo esta aproximación solo es aplicable en un rango estrecho de temperaturas y composición, debido a la

aproximación original utilizada. Aún dentro de la aproximación lineal, utilizando la definición de  $k_0$ , la fracción sólida puede ser escrita como

$$f_s = \frac{1}{1 - k_0} \frac{T - T_{liq}(C_0)}{T - T_m} \quad (47)$$

en donde  $T_{liq}(C_0)$  es la temperatura de líquidus de la aleación de concentración  $C_0$ .

Por último, el camino de solidificación es la secuencia de aparición de fases y composiciones que tienen lugar durante la solidificación de una aleación, como se ilustra en la Figura 14. La fase sólida sigue el camino marcado como camino del sólido, mientras que el líquido sigue el camino del líquido en la Figura. Como se asume una condición de equilibrio total, la composición en cada fase es uniforme, es decir se asume que la transformación es suficientemente lenta como para que la difusión en todas las fases alcance su estado de equilibrio. El intervalo o rango de solidificación (*solidification interval* o *freezing range*) está representado por  $\Delta T_0(C_0)$  y corresponde al intervalo de temperatura en la que las fases sólida y líquida coexisten, por lo tanto  $\Delta T_0(C_0) = T_{liq}(C_0) - T_{sol}(C_0)$ .

Se puede experimentar con diferentes valores de  $\Omega_s^m$  y  $\Omega_l^m$  para obtener diferentes resultados. Mantener  $\Omega_l^m = 0$  implica una solución ideal en el líquido, mientras que  $\Omega_s^m < 0$  indica un proceso de homogeneización con intercambio de calor. Esto sucede en el sistema Au-Cu, como se aprecia en la Figura 15. A bajas temperaturas este sistema presenta una descomposición de fases en dos tipos de fase sólida con diferente composición.

#### 4.2.2. Sistemas eutécticos

De acuerdo a la regla de fvasas de Gibbs, para un sistema binario a presión constante, pueden coexistir un máximo de tres fases en equilibrio, es decir que por ejemplo, dos sólidos pueden coexistir junto con la fase líquida en un punto invariante. Una segunda fase puede aparecer por diversas razones. Si por ejemplo los átomos de soluto y solvente no son suficientemente semejantes, sus tamaños no son similares, sus estructuras cristalográficas diferentes, etc. ellos no pueden formar una solución sólida sobre todo el rango de composición.

Cuando los elementos son particularmente atraídos entre sí, pueden formar fases intermedias o incluso fases intermetálicas. En estos casos es necesario considerar una función de Gibbs

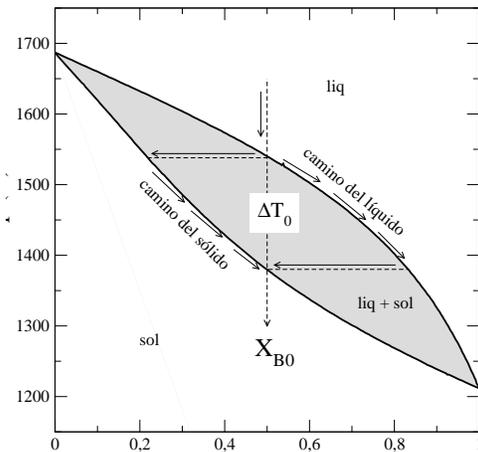


Fig. 14: Camino de solidificación de la aleación de composición  $\chi_{B0}$  para un diagrama isomorfo.

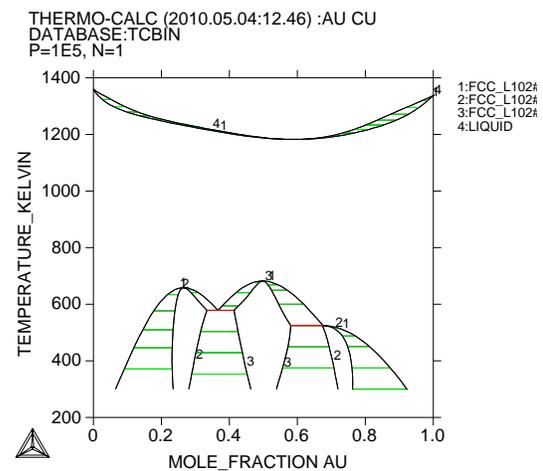


Fig. 15: Diagrama de Fases para el sistema Au-Cu

$G_v^m(T, X_B)$  para cada fase  $v$ , como se muestra en la Figura 16 adjunta. Esta es la forma de encarar el problema de programas de cálculo como Thermocalc<sup>2</sup>, FastSage<sup>3</sup> o Pandat<sup>4</sup>.

Por propósitos didácticos, continuaremos utilizando en este capítulo las ecuaciones (42)-(43) con valores  $\Omega_S^m > 0$ , lo que describe cualitativamente la aparición de dos fases, como se puede ver utilizando por ejemplo el programa didáctico PDTOOL<sup>5</sup> como se ve en la Figura 17.

La ecuación (43) para la solución regular del sólido produce un potencial del tipo de dos pozos o mínimos, con los mínimos cercanos a los de cada una de las funciones  $G_\alpha^m$  y  $G_\beta^m$ . Este procedimiento reemplaza dos fases distintas  $\alpha$  y  $\beta$  por un único sólido que exhibe dos mínimos, que son denotados por lo tanto como  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ . Este procedimiento simple puede reproducir, al

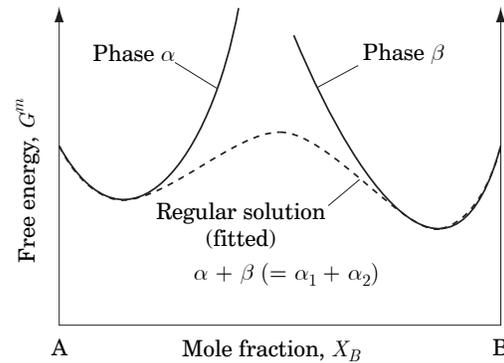


Fig. 16: Esquema de la función de Gibbs para un sólido con dos fases sólidas presentes

<sup>2</sup> <http://www.thermocalc.com>

<sup>3</sup> <http://www.factsage.com/>

<sup>4</sup> <http://www.computherm.com/>

<sup>5</sup> <http://quattro.me.uiuc.edu/~jon/solidification.org/PDTool/>

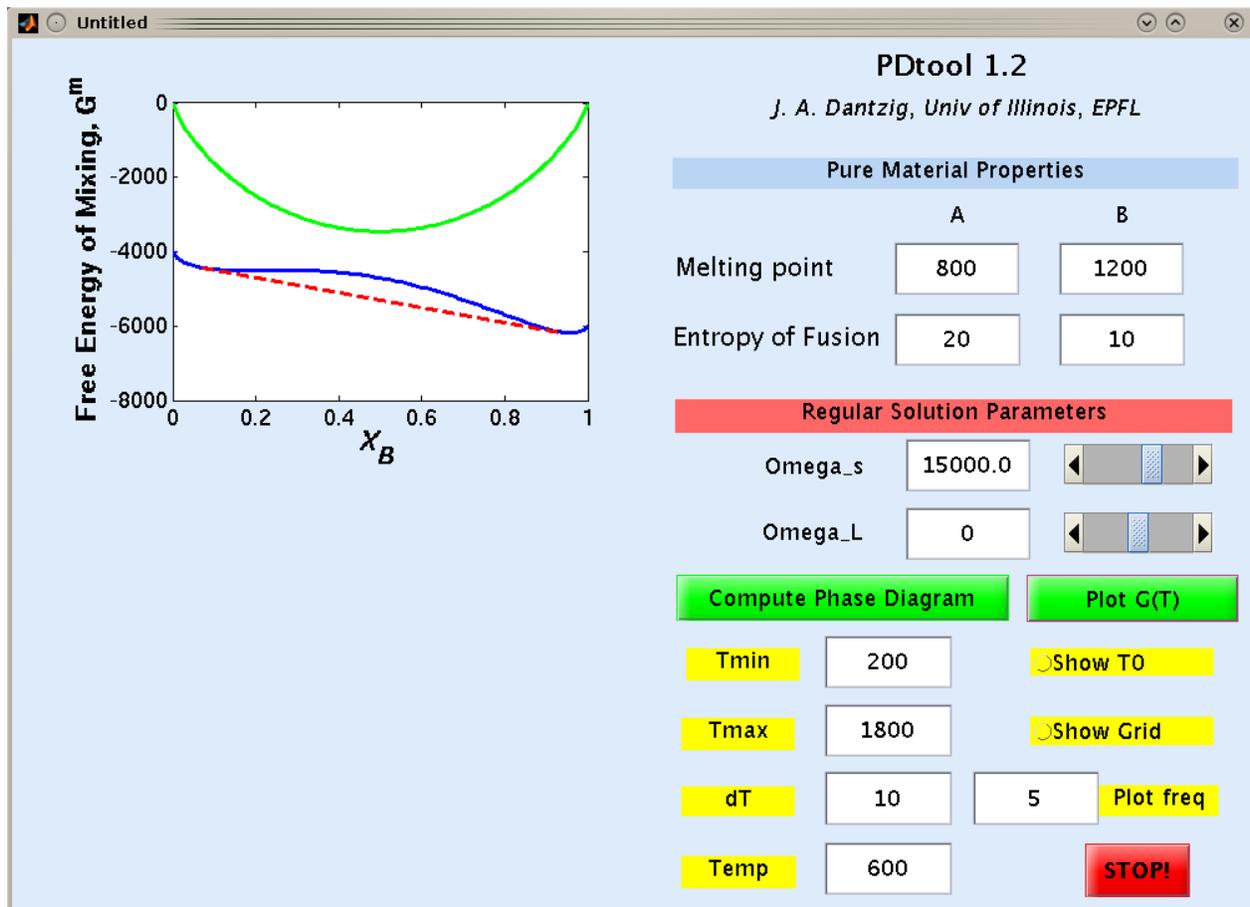


Fig. 17: Utilización de PDTOOL para describir  $G_{S,L}^m$  en un sólido con dos fases

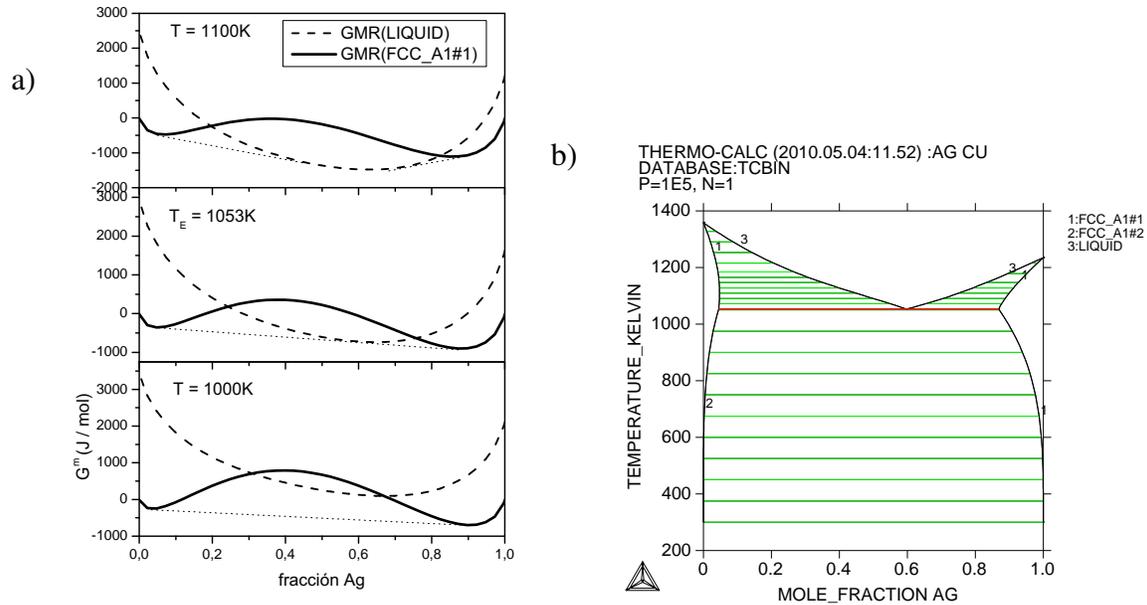


Fig. 18: Curvas de energía libre  $G_{S,L}^m$  para distintas temperaturas en el sistema Cu-Ag.

menos cualitativamente el comportamiento de muchos diagramas de sistemas reales.

El caso de dos sólidos diferentes que no se quieren juntar, corresponde al caso en el que  $\Omega_S^m > 0$ . En la Figura 18a) se grafica la energía libre de las fases sólido y líquido para el sistema Cu-Ag para distintas temperaturas, mientras que a la derecha el diagrama correspondiente a dicho sistema. El valor positivo de  $\Omega_S^m$  genera una porción convexa en la energía libre de la solución regular correspondiente al sólido. a bajas temperaturas, esta curva se ubica por debajo de la energía libre del líquido, como es el caso de la imagen inferior de la Figura. La tangente común a ambos mínimos establece una zona compuesta por dos sólidos de diferente composición que existen en equilibrio. Esto corresponde a la zona central e inferior de la Figura 18b). Observar que la energía del sólido en esta región es menor que la del líquido en todo el rango. Cuando se incrementa la temperatura, la energía libre del líquido disminuye relativa a la del sólido, debido a que la entropía de mezcla aumenta, y eventualmente pasa por un punto donde las pendientes a los tres mínimos coinciden, como se indica en la segunda imagen de la Figura 18a). Esta situación corresponde a una única temperatura en la que conviven dos sólidos y el líquido de distinta composición, en equilibrio. De acuerdo a la regla de fases de Gibbs, este es un punto invariante ya que  $N_F = 2 - 3 + 1 = 0$ . Este punto invariante se denomina *eutéctico*, y la temperatura a la que ocurre suele llamarse Temperatura eutéctica,  $T_E$ .

En condiciones de equilibrio, una aleación de composición  $X_E$  igual a la del líquido que coexiste con los dos sólidos, es decir donde las dos líneas de líquidus se encuentran, generará una reacción del tipo  $líq \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ , esto es, solidificará con un intervalo de solidificación  $\Delta T_0 = 0$  formando dos fases de diferente composición.

Para temperaturas mayores a  $T_E$  el mínimo de la energía libre del líquido es menor que la del sólido en la zona central, aunque aún se pueden ver los mínimos correspondientes a los dos sólidos. En el diagrama esto corresponde a un rango de composición totalmente líquido, uno o dos zonas totalmente sólidas, y dos zonas de sólido y líquido de diferente composición coexistiendo en equilibrio, tal como se ve en la parte superior de la Figura 18a) y en el diagrama de fases de la derecha.

**Ejemplo 8:** Los diagramas eutécticos e isomorfos no son tan diferentes como pareciera al primer golpe de vista. Para ilustrar esto podemos utilizar el modelo de soluciones regulares fijando  $\Omega_l^m = 0$  e incrementando gradualmente el valor de  $\Omega_s^m$  observando el efecto que esto tiene sobre el diagrama de fases. Para valores moderados de  $\Omega_s^m$  la solución sólida nos entrega dos composiciones diferentes a bajas temperaturas. La transformación de una única fase sólida homogénea en la misma fase con dos composiciones diferentes a menor temperatura se conoce como *descomposición espinodal*. Según  $\Omega_s^m$  incrementa su valor, el diagrama de fases mantiene su forma topológica, aunque la región de dos fases se extiende hacia mayores temperaturas. Eventualmente, para un dado valor de  $\Omega_s^m$ , esta región se superpone con la región de líquido + sólido, generando una reacción eutéctica.

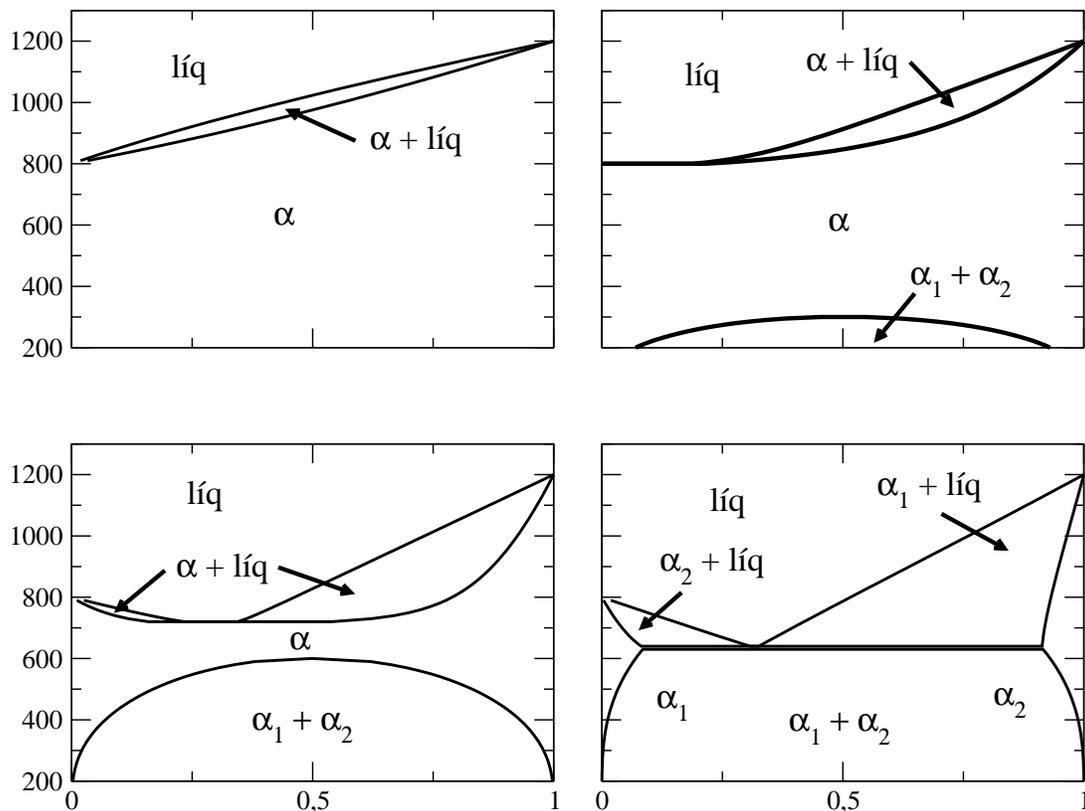


Fig. 19: Ejemplo 8: Cálculo de diagramas de fase incrementando el valor  $\Omega_s^m$

El cálculo de la fracción de sólido durante el cambio de fase se calcula de un modo similar al realizado para el diagrama isomorfo. Considerar el diagrama calculado en la Figura 20a). Los datos de cálculo figuran en el epígrafe por referencia. Para la aleación marcada como  $X_{B0} = 0.05$ , de la observación del diagrama se deduce inmediatamente que el líquido se transforma en  $\alpha_1$ , del mismo modo que una aleación con composición rica en el comuesto B lo hará en el sólido  $\alpha_2$ . Según el líquido se enfría en condiciones de equilibrio, la solidificación comienza a la temperatura

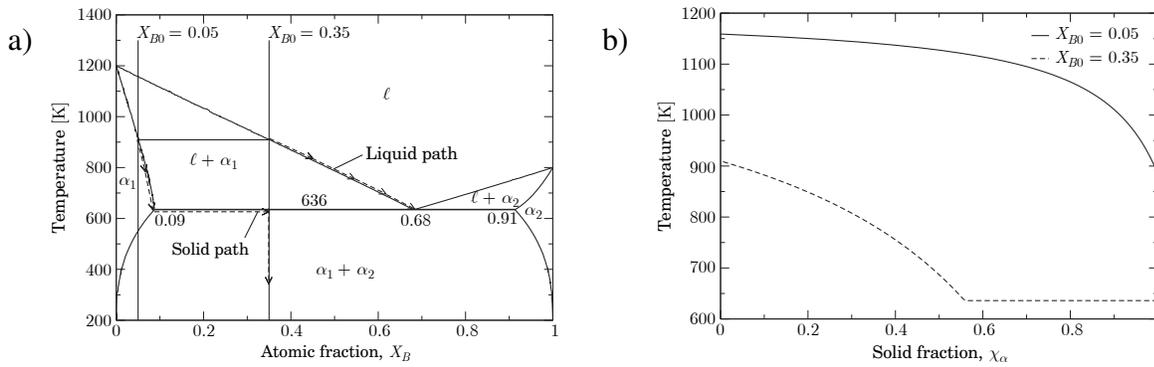


Fig. 20: a) diagrama calculado para  $\Omega_l^m = 0$  y  $\Omega_s^m = 15 \text{ KJ/mol}$ . b) fracción sólida en función de la temperatura para las aleaciones marcadas en a).

$T_{liq}$  y finaliza a la temperatura  $T_{sol}$ . La fracción sólida se calcula aplicando la regla de la palanca como fue descrito antes en el análisis del diagrama isomorfo. Considerando además que las líneas de *liquidus* y de *solidus* sean rectas, es posible estimar

$$m_{\alpha_1} = \frac{636 - 1200}{0.09} = -6267 \text{ K/fracción molar}$$

$$m_L = \frac{636 - 1200}{0.68} = -829 \text{ K/fracción molar}$$

$$k_0 = \frac{m_{\alpha_1}}{m_L} = 0.13$$

siendo todas estas cantidades molares. Con estos valores determinamos que  $T_{liq} = T_M - m_L X_{B_0} = 1159 \text{ K}$  y  $T_{\alpha_1} = 887 \text{ K}$ . Utilizando la ecuación (47) se puede calcular la fracción de fase en función de la temperatura, ya que  $f_s = \frac{1}{1-k_0} \frac{T - T_{liq}(C_0)}{T - T_m}$ , resultado que se muestra en 20b). El resultado es fuertemente no-lineal en el rango de enfriamiento.

Para una segunda composición que supere el rango  $X_{B_0} > 0.09$  como la destacada en la Figura, el cálculo se realiza de la misma manera que en el caso anterior, hasta alcanzar la reacción eutéctica. En el ejemplo, al alcanzar  $T_E$  la fracción de sólido  $\alpha_1$  es  $x_{\alpha_1} = 0.559$ . El líquido restante en ese punto reacciona isotérmicamente formando la estructura eutéctica  $\alpha_1 + \alpha_2$ . Apenas por debajo de  $T_E$ , las cantidades de  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  son aún función de la regla de la palanca. Como la composición nominal de la aleación es de 0,35 tenemos que  $0.35 = 0.09x_{\alpha_1} + 0.91(1 - x_{\alpha_1}) = (1 - x_{\alpha_2})0.09 + x_{\alpha_2}0.91$ .

---

**Ejemplo 9:** Demostrar que se obtiene la misma fracción de fase a partir de los valores que se tienen inmediatamente antes de la reacción eutéctica, sabiendo que la fracción de sólido es  $x_{\alpha_1} = 0.559$  y por lo tanto la cantidad de líquido que se transforma en  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  es  $x_{liq} = (1 - 0.559) = 0.441$ .

---

El camino de solidificación para la aleación  $X_{B_0} = 0.35$  también aparece en la Figura 20a). Notar que la composición del sólido salta al valor nominal después de la reacción eutéctica, aunque está formado por dos fases de diferente composición. La cantidad de cada una de estas fases dependerá de la forma de las líneas de *solvus* del diagrama.

Por último en la Figura 21 podemos ver algunos ejemplos de diagrama de fases eutécticos correspondientes a aleaciones binarias reales, cuyo comportamiento es similar al estudiado en forma idealizada en este punto.

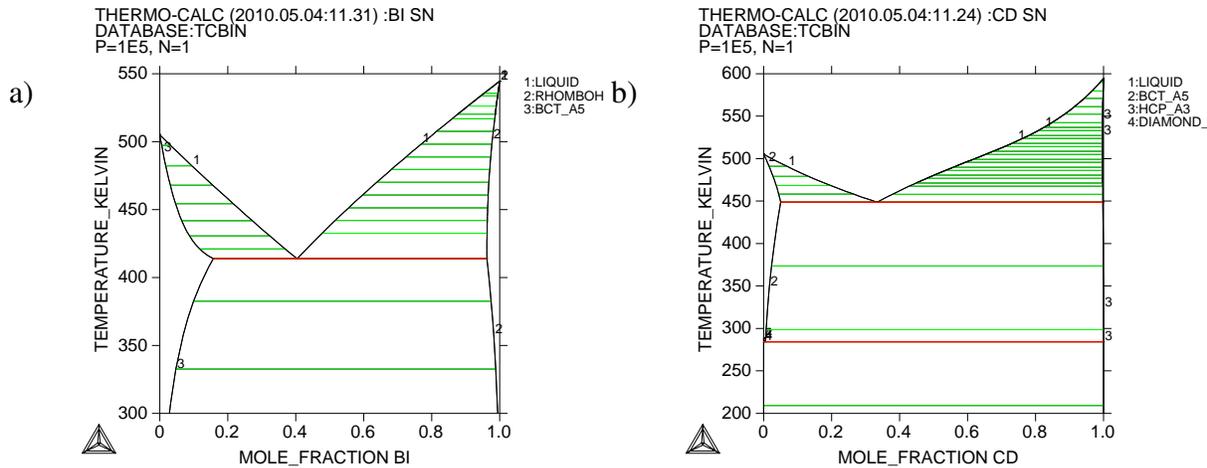


Fig. 21: Diagramas eutécticos simples. a) Bi-Sn, b) Cd-Sn

#### 4.2.3. Sistemas peritéticos

Cuando tanto la fase líquida como la sólida prefieren no mezclarse, esto es  $\Omega_S^m$  y  $\Omega_l^m$  son mayores que cero en la descripción de solución regular, el diagrama resulta en un *diagrama peritético*.

Ejemplo 10: Utilizando los valores de la Tabla adjunta, obtener un diagrama peritético incrementando gradualmente el valor de  $\Omega_S^m$ . Mantener el valor de  $\Omega_l^m = 15 \text{ KJ/mol}$  como valor de referencia. Observar y comentar sobre la forma de la energía libre a diferentes temperaturas.

Componente	$T_f$ [K]	$\Delta S_f^m$ [J/mol K]
A	1200	10
B	800	10

La secuencia se puede ver en la Figura 22. A medida que  $\Omega_S^m$  incrementa su valor, el área  $\alpha_1 + \alpha_2$  aumenta hasta llegar a intersectar la zona de  $(liq + \alpha_1)$  y  $(liq + \alpha_2)$ , obteniéndose también un punto invariante donde coexisten las fases  $liq$ ,  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ , caracterizado por una temperatura  $T_{per}$ . La principal diferencia con el diagrama eutéctico, radica que en este caso la composición del líquido  $X_{liq}$  no está entre los valores de  $X_{\alpha_1}$  y  $X_{\alpha_2}$  como en el caso del eutéctico, sino fuera de este rango, como se ve en la Figura 22. La forma del diagrama hace que para temperaturas por encima de  $T_{per}$ , solo pueda existir una fase sólida,  $\alpha_1$  en este caso. La otra fase solo puede aparecer por debajo de la temperatura  $T_{per}$  y es denominada fase peritética.

Una aleación de composición correspondiente a la fase peritética, y a la temperatura de reacción peritética  $T_{per}$ , solidificará de acuerdo a la reacción



Disminuyendo la temperatura por debajo de la línea de solvus, la fase  $\alpha_2$  se transformará nuevamente para formar  $\alpha_1$ . En los casos en que la línea de solvus indique que la solubilidad disminuya con la temperatura, la línea de solvus se denominará retrógrada. En la Figura 23 se pueden ver dos sistemas con comportamiento peritético. Existen sistemas que pueden mostrar más de una reacción peritética. Por ejemplo el sistema Fe-Au muestra una reacción a 1710K y una segunda a 1441K.

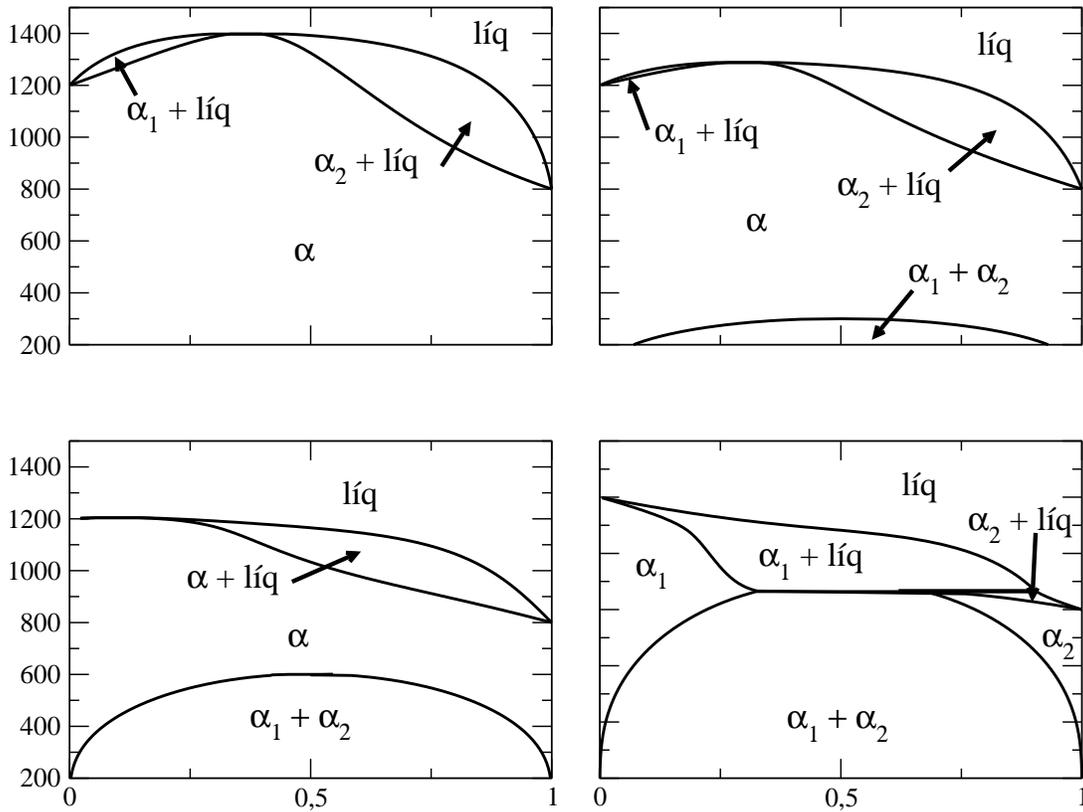


Fig. 22: Diagramas de fase calculados a partir del modelo de soluciones regulares,

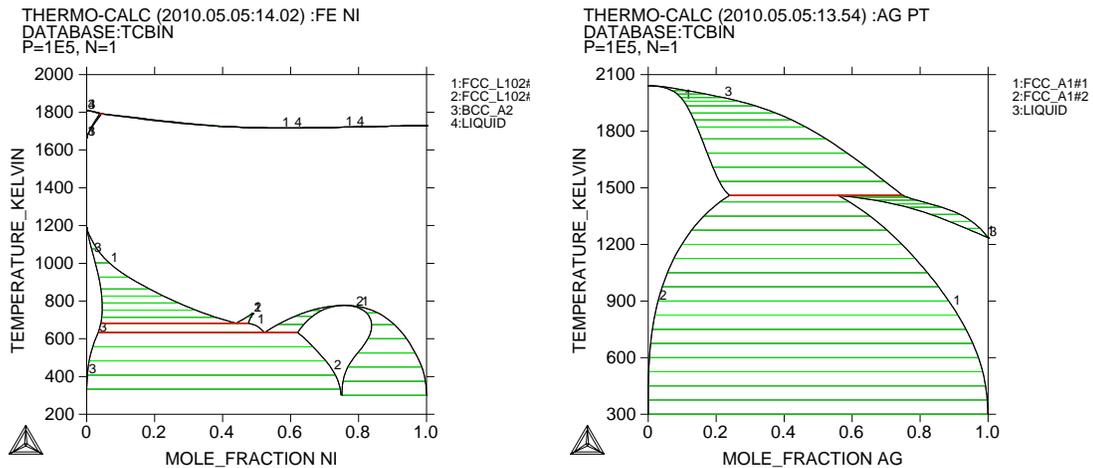


Fig. 23: Ejemplo de sistemas reales con comportamiento peritético

#### 4.2.4. Sistemas montéticos. Inmiscibilidad líquida

Cuando existen desviaciones positivas del líquido, es decir  $\Omega_l^m > 0$ , el sistema tiende a mostrar un defecto de mezcla en el medio líquido. Existen ejemplos en sistemas binarios como el Cu-Pb.

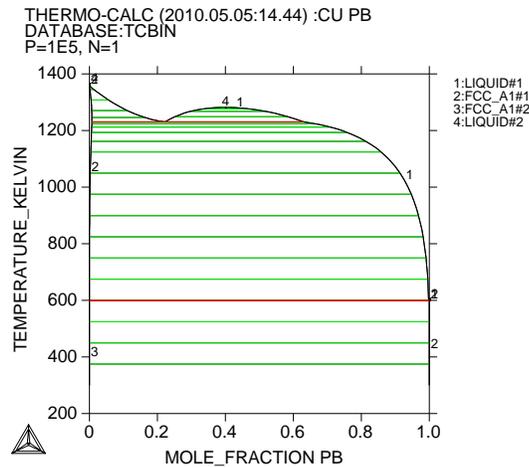
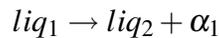


Fig. 24: Ejemplo de sistema monotéctico. Cu-Pb.

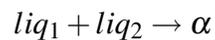
En este caso, la reacción invariante que ocurre es



donde  $liq_1$  y  $liq_2$  son líquidos con distinta composición. La temperatura se mantiene constante durante la transformación, y la composición de todas las fases se mantiene constante hasta que todo el líquido de menor composición se consume formando las otras dos fases. La solidificación continúa con la precipitación de la fase sólida mientras el líquido cambia su composición del líquido a medida que recorre la línea de *liquidus* del diagrama.

#### 4.2.5. Sintéticos

Los sistemas sintéticos son aquellos en que un sólido puede descomponerse para dar lugar a dos líquidos con diferente composición



Es raramente observado en sistemas de aleaciones. Algunos ejemplos son el K-Pb y K-Zn (Hansen[1958]). Otro ejemplo con un rango de inmiscibilidad menor es el sistema Au-Pt.

**Ejemplo 11:** Reunir en un único esquema los diagramas de fase que pueden ser construidos utilizando el modelo de solución regular para el sólido y el líquido, tomando como datos los valores de la Tabla adjunta, variando adecuadamente los valores de  $\Omega_s^m$  y  $\Omega_l^m$ .

Componente	$T_f$ [K]	$\Delta S_f^m$ [J/mol K]
A	1200	10
B	800	10

Como se ha venido haciendo hasta ahora se pueden utilizar las ecuaciones (42) y (43). El programa PDTOOL ha sido propuesto como auxiliar de cálculo. Con él se puede realizar las simulaciones obteniendo la siguiente figura.

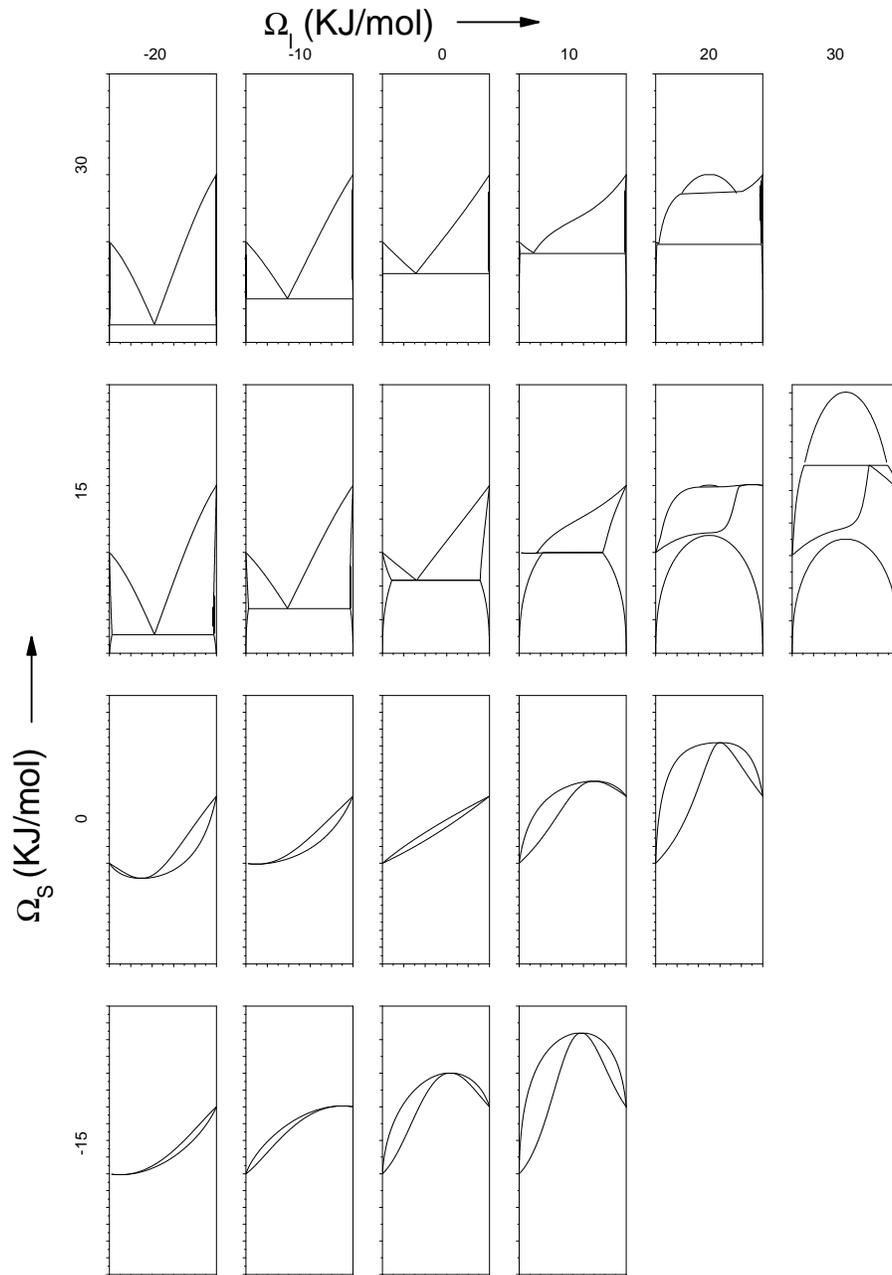


Fig. 25: Familia de Diagramas de fase utilizando el modelo de solución regular en el sólido y el líquido.

### 4.3. Solubilidad limitada. Fases intermedias, intermetálicos.

En la discusión anterior, vimos que una separación en dos fases sólidas puede explicarse utilizando el modelo de soluciones regulares con entalpía de disolución positiva. En este caso, una única curva  $G^m$  era suficiente para describir el sistema. En principio, esta aproximación es justificable solamente en los casos en los que los componentes sólidos puros tienen la misma estructura cristalina. Este podría ser el caso del Ag-Cu, ya que ambos Ag y Cu tienen estructura fcc (face

centered cubic ó cúbica centrada en las caras). El mismo razonamiento podría ser utilizado en el sistema peritético Fe-Au, donde también ambos son fcc.

Suponer un sistema eutéctico de componentes A-B donde el elemento puro A tiene una estructura cristalina hcp (hexagonal closed packed ó hexagonal compacta) y el elemento B es fcc. En este caso no es posible encontrar una única energía libre que pueda describir la transición de composición entre una cristalografía y otra. De hecho, esto está prohibido por cuestiones de simetría, ya que pertenecen a distintos grupos geométricos, o bien no es posible describir una estructura desde la otra. Por lo tanto cada fase sólida debe tener su propia energía libre, como se muestra esquemáticamente en la Figura 26 que ha sido calculada para el sistema Cd-Pb, utilizando Thermocalc v5 para dos temperaturas, por encima y por debajo de la  $T_E$ . Una aproximación al problema consiste en calcular la energía libre para el sólido  $G_{fcc}$  con la suposición que la solución sólida rica en Pb se comporta como una solución Henriana. Esto es, la actividad del solvente en la solución es ideal ( $a_{solv} = \gamma_{solv}^0 X_{solv}$ ;  $\gamma_{solv}^0 = 1$ ), mientras que para el soluto es Henriana ( $a_{solut} = \gamma_{solut}^0 X_{solut}$ ;  $\gamma_{solut}^0$ : coeficiente de actividad de Henry, es independiente de la composición). Como se puede ver en el diagrama, a la temperatura eutéctica, el Cd prácticamente puro ( $X_{Cd} = 0.06$ ) está en equilibrio con la concentración de  $X_{Pb} = 0.94$ . Por lo tanto, para la solución fcc, la actividad del cadmio es prácticamente 1,  $a_{Cd} \approx 1$  con respecto al Cd sólido hcp puro. Por lo tanto  $\gamma_{Cd}^0 = a_0/X_{Cd} = 1/0.06 = 16.6$  a  $T_E$ . Con estos datos,

$$\begin{aligned} G^{fcc} &= \left( X_{Cd} G_{Cd}^{0(hcp)} + X_{Pb} G_{Pb}^{0(fcc)} \right) + RT \left( X_{Cd} \ln a_{Cd} + X_{Pb} \ln a_{Pb} \right) \\ &= \left( X_{Cd} G_{Cd}^{0(hcp)} + X_{Pb} G_{Pb}^{0(fcc)} \right) + RT \left( X_{Cd} \ln (\gamma_{Cd}^0 X_{Cd}) + X_{Pb} \ln X_{Pb} \right) \end{aligned} \quad (49)$$

Como  $\gamma_{Cd}^0$  es independiente de la composición

$$G^{fcc} = \left[ X_{Cd} \left( G_{Cd}^{0(hcp)} + RT \ln \gamma_{Cd}^0 \right) + X_{Pb} G_{Pb}^{0(fcc)} \right] + RT \left( X_{Cd} \ln X_{Cd} + X_{Pb} \ln X_{Pb} \right) \quad (50)$$

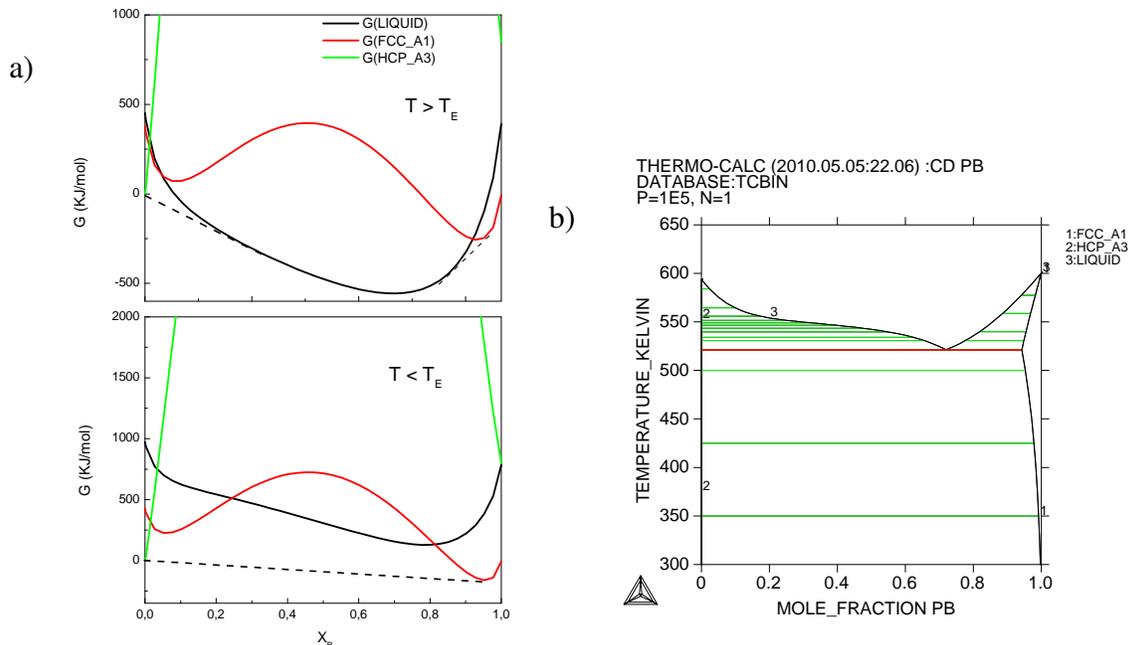


Fig. 26: Cálculos para el Cd(hcp)-Pb(fcc). a) energía libre de los sólidos hcp y fcc y el líquido para  $T \leq T_E$  b) Diagrama de fases para el sistema

Definiendo  $G_{Cd}^{0(fcc)} = G_{Cd}^{0(hcp)} + RT \ln \gamma_{Cd}^0$ , la ecuación anterior queda expresada como si  $G_{Pb}^{0(fcc)}$  fuera una solución ideal.

Aunque este tratamiento tiene la ventaja de la simplicidad numérica, sufre del problema que el valor de  $(G_{Cd}^{0(fcc)} - G_{Cd}^{0(hcp)}) = RT \ln \gamma_{Cd}^0$  depende de la composición y de la actividad, por lo tanto tendrá (podrá tener) diferentes valores para digamos una solución de Cd en Cu o Cd en Fe (Cu, Fe también son fcc). Cuando se desean realizar cálculos de primeros principios, o para estimar diagramas ternarios a partir de los binarios, sería conveniente que  $G_{Cd}^{0(fcc)}$  sea independiente de la composición, y que exista de este modo una energía molar libre estándar para la fase fcc metaestable del Cd. Al respecto, un gran esfuerzo ha sido desarrollado por el consorcio CAL-PHAD para compilar un listado de estabilidades cristalográficas para metales en estados fcc, hcp, bcc y líquido, para obtener el conjunto de los valores  $G^{0(fcc)}$ ,  $G^{0(hcp)}$ , etc para cada metal Kattner (1997). En algunos casos, estos valores pueden calcularse extrapolando las propiedades de zonas de  $T$  y  $P$  donde estas fases sean estables. En otros casos, la estabilidad de una estructura puede ser estimada parcialmente en forma teórica y/o a partir de la observación cuidadosa del comportamiento experimental de los diagramas binarios, seguido de una cuidadosa selección a partir de ellos. Estos datos están ahora tabulados y son conocidos para muchos sistemas metálicos ?.

#### 4.4. Formación de diagramas complejos.

Otros agrupamientos aparecen cuando existe algún tipo de afinidad atómica del tipo  $A_xB_y$  entre átomos de soluto y solvente. En estos casos puede suceder que el diagrama aparezca dividido por la aparición de esta nueva combinación estable, y aunque el nuevo diagrama parezca más complicado, se puede ver que es posible tratarlo como la combinación de dos diagramas  $A - A_xB_y$  y otro  $A_xB_y - B$ , como se puede ver en la Figura 27 para el sistema Ag-Mg. En la zona rica en Al el sistema se comporta como un eutéctico simple, mientras que en la zona rica en Mg se ve una combinación de un eutéctico y un peritético. Como se ve en la figura, la fase intermedia rotulada (3) en ese diagrama tiene estructura BCC y posee un rango de existencia que va desde aproximadamente desde 0,33 al 0,62 medido en fracción molar, dependiendo de la temperatura. El ancho apreciable de esta fase indica que la Ag fcc o bien el Mg (en realidad la fase compleja  $AgMg_3$ ) puede entrar en disolución parcialmente en esta fase, por lo que la forma que tome la energía libre de Gibbs será de una forma similar a las estudiadas hasta ahora. En la Figura 27 b), la línea roja corresponde a la energía libre de Gibbs de la fase  $AgMg_3$ . Existen otros casos en que las fases son

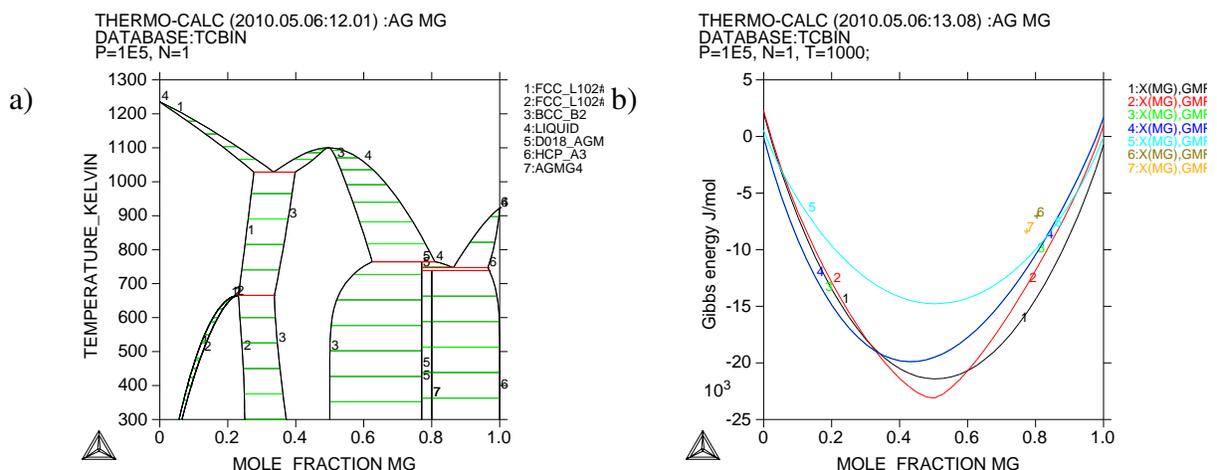


Fig. 27: Diagramas binarios que pueden ser divididos en secciones simples. En el ejemplo Ag-Mg

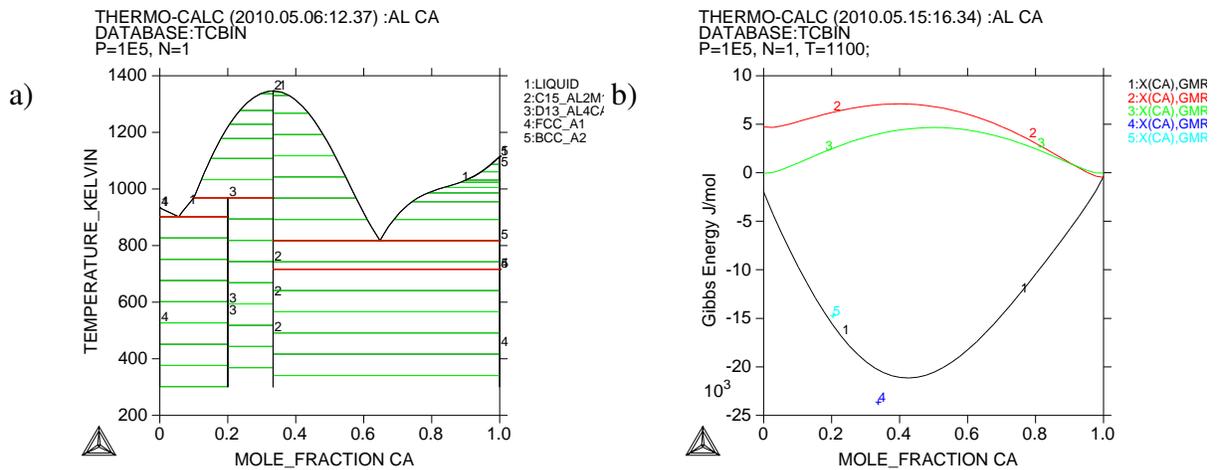


Fig. 28: Ejemplo de un sistema que contiene una fase intermetálica estrecha.

mucho más estables, lo que significa que su energía libre es mucho más estrecha en el rango de concentraciones, y con su mínimo siempre por debajo de las otras fases, como por ejemplo se ve en la Figura 28, en donde se puede apreciar las fases intermetálicas  $Al_4Ca$  y  $Al_2(Ca,Al)$ . En la parte b) se puede ver que la energía libre de Gibbs de estas fases están representadas sólo por su mínimo (punto celeste + (5) y punto azul + (4), respectivamente). A la temperatura de 1100K, la energía libre del líquido está por debajo de la de la fase  $Al_4Ca$ , pero no de la de la fases  $Al_2(Ca,Al)$ , que coincidirá cuando la temperatura sea la de líquidus a esa composición.

Además de estas consideraciones, el diagrama está dividido en dos partes prácticamente eutécticas, salvo que en la zona rica en Al aparece una transformación de orden del tipo  $Al_2(Ca,Al) \rightarrow Al_4Ca$ . El valle eutéctico de la zona rica en Al estará compuesto por  $Al + Al_4Ca$ , mientras que en la zona rica en Ca, la composición será de  $Ca^{bcc} + Al_2(Ca,Al)$  a alta temperatura, y de  $Ca^{fcc} + Al_2(Ca,Al)$  por debajo de los 700K.

En general, fases intermedias pueden aparecer a diferentes temperaturas, correspondiendo a diferentes formas alotrópicas de una dada composición. Se podría construir un diagrama hipotético que muestre una colección de todas las reacciones posibles, tal como son expuestas en la Tabla 2, incluyendo algunas reacciones en estado sólido que no han sido discutidas al momento.

Tab. 2: Reacciones invariantes en sistemas binarios.

tipo	Reacción invariante
Eutéctica	$liq \rightarrow \alpha + \beta$
Peritectica	$liq + \alpha \rightarrow \beta$
Monotéctica	$liq_1 \rightarrow liq_2 + \alpha$
Sintéctica	$liq_1 + liq_2 \rightarrow \alpha$
Congruente	$liq \rightarrow \alpha$
Espinodal	$\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$
Eutectoide	$\gamma \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$
Peritectoide	$\gamma + \alpha \rightarrow \beta$

## 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)

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  $X_B$ .

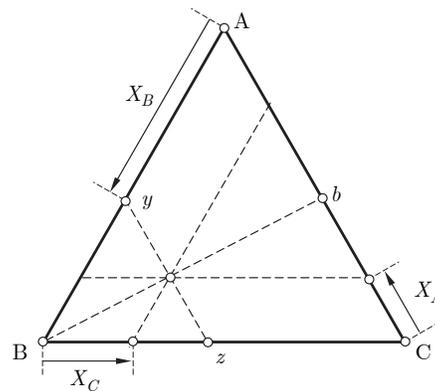


Fig. 29: Triángulo de composición para la representación de un sistema ternario

### 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 sólidus 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 sólidos y líquidus. La intersección del plano de temperatura constante con las superficies de sólidus 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 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

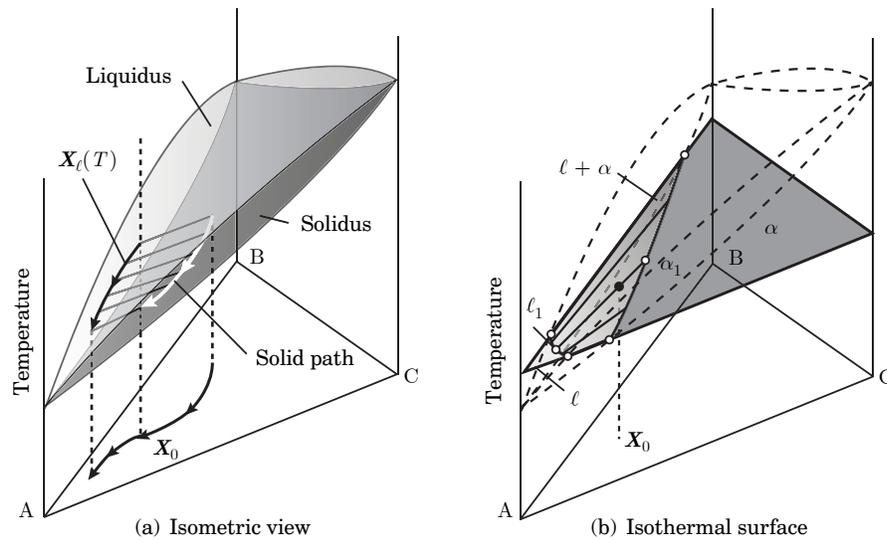


Fig. 30: Vista isométrica de un sistema isomorfo ternario.

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 *sólido* y *líquido*. 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 *sólido* y *líquido*. 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  $\alpha$  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 *líquido*, como se ve en la Figura. Al mismo tiempo, la composición del sólido va cambiando siguiendo la superficie de *sólido*, 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

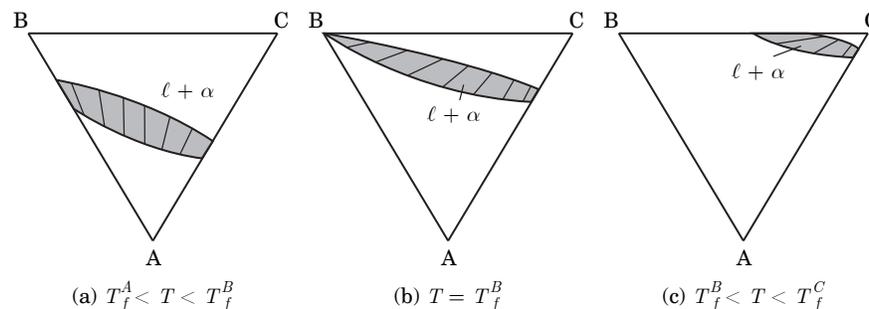


Fig. 31: Serie de secciones isotérmicas en un diagrama de fases isomorfo ternario.

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  $\mu_J$ , medidos en el eje vertical que son los vértices del triángulo, son iguales en las dos fases.

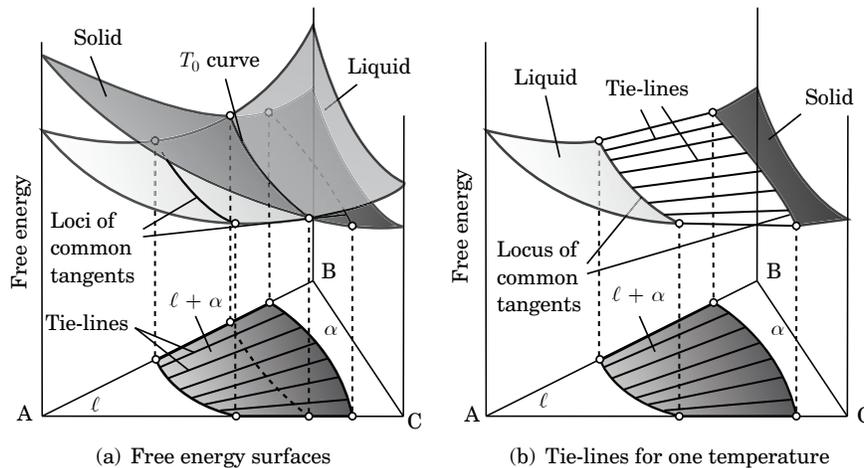


Fig. 32: Superficies de la energía libre de Gibbs para las fases presentes en un sistema ternario en la zona de dos fases. a) Intersección mostrada la curva  $T_0$ . b) La misma figura, donde se ha extraído la zona común, para mostrar las tie-lines.

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 líquidus 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.

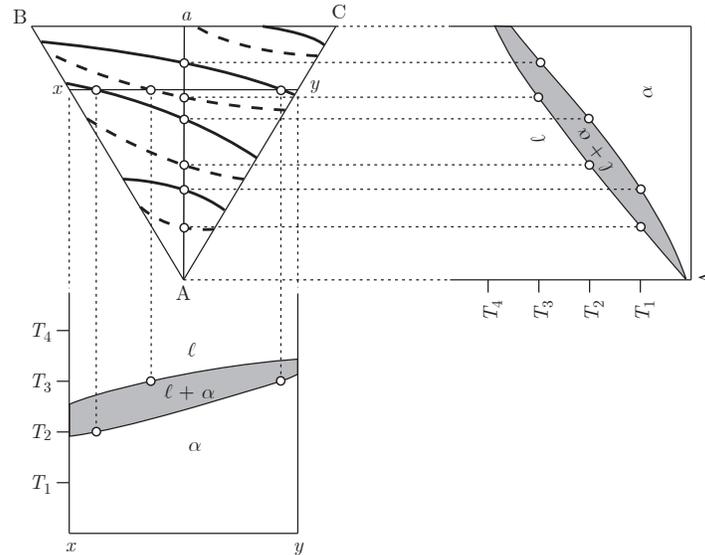


Fig. 33: Vista esquemática de la construcción de secciones verticales a partir de un corte isotérmico. El sistema es el utilizado en el ejemplo de la Figura 31.

## 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  $\alpha_3, \beta_3, l_3$ . La secuencia entre a), b) y c) también muestra la forma en que el líquido va desapareciendo al

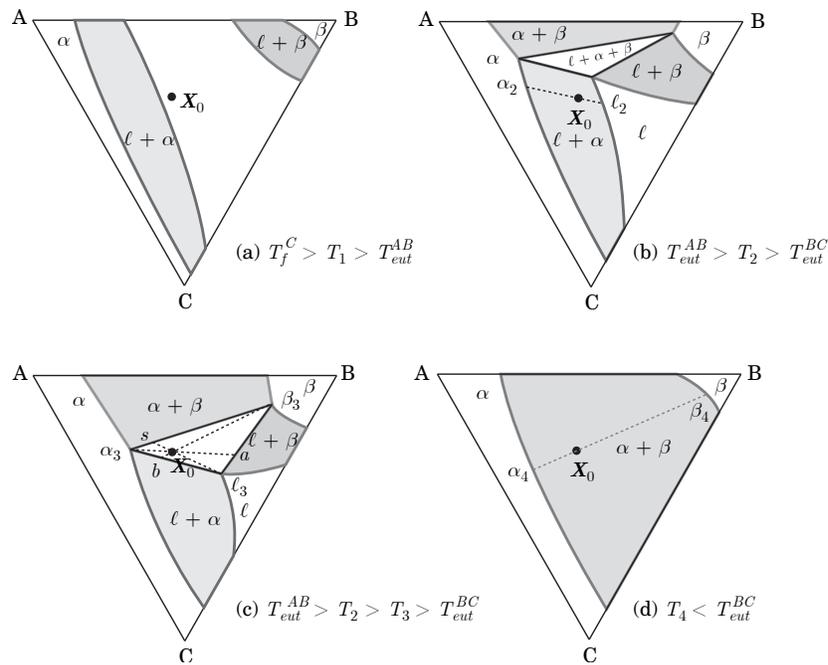


Fig. 34: Serie de secciones isotérmicas de un diagrama que muestra una zona de equilibrio de tres fases.

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  $\alpha$  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  $\alpha_3, \beta_3, l_3$ , 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  $\alpha$  y  $\beta$ .

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  $\beta$ , mientras que del otro lado, será el sólido  $\alpha$ . Las fases  $\alpha$  y  $\beta$  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  $\alpha$ , 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 sólidus de la fase  $\alpha$ . 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  $X_0$ .

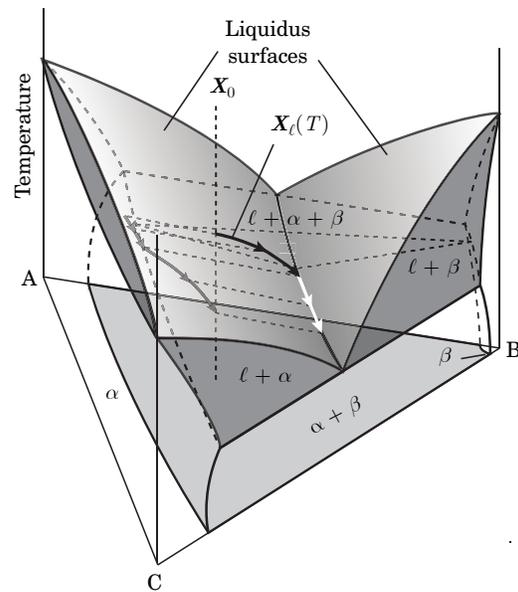


Fig. 35: Diagrama ternario mostrando un equilibrio de tres fases, y el camino de solidificación para la composición  $X_0$ .

**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

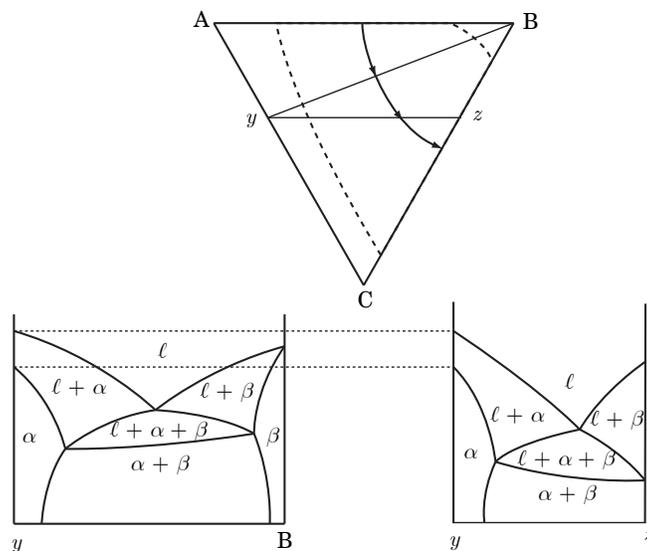


Fig. 36: Secciones verticales del diagrama con equilibrio de tres fases.

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  $\alpha$ , 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

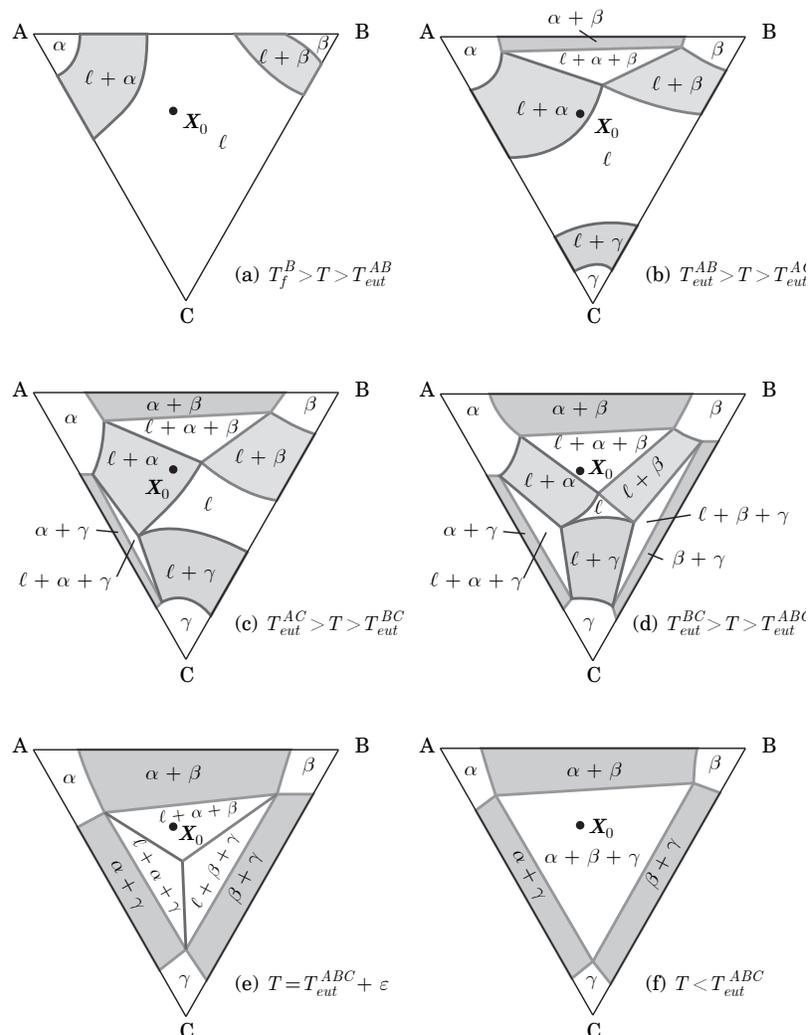


Fig. 37: Serie de cortes isotérmicos en un diagrama de fase ternario con equilibrio de cuatro fases

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  $\alpha$  y  $\beta$ , 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  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  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  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , 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  $a, b, \dots, e$ . El significado y la temperatura de cada uno de ellos se detalla en la Tabla siguiente:

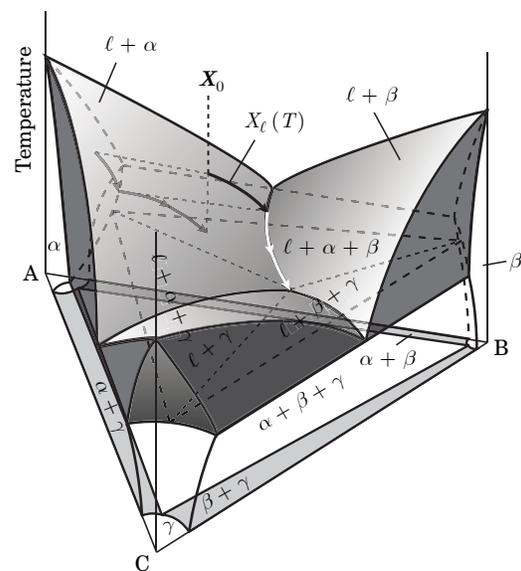


Fig. 38: Diagrama de fase ternario mostrando un equilibrio de cuatro fases, con una reacción eutéctica ternaria.

B	$T_F^B$	Temperatura de fusión de B
a	$T_F^B > T > T_E^{ABC}$	solvus entre $\beta$ 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	$T_F^A > T > T_E^{ABC}$ $T_E^{AC}$	líquidus en AC eutéctico binario $l + \alpha + \gamma$

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

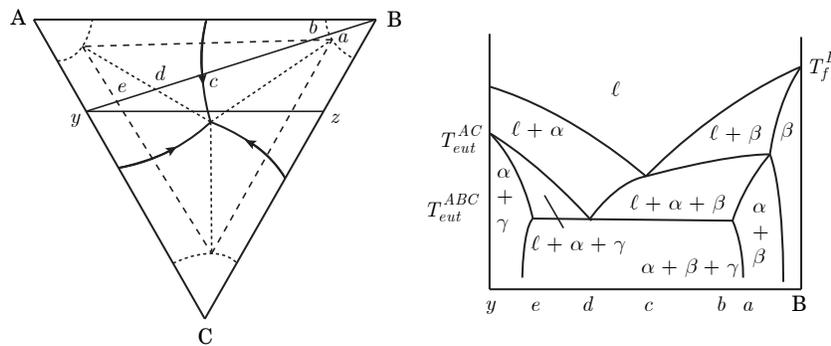


Fig. 39: Proyección del diagrama de fases sobre el triángulo de composición y la sección vertical  $B - y$ .

### 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 difícil 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  $a = (X_{Bi} = 0,05; X_{Sn} = 0,45; X_{Cd} = 0,50)$ . 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 sí 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  $\overline{eE}$ .

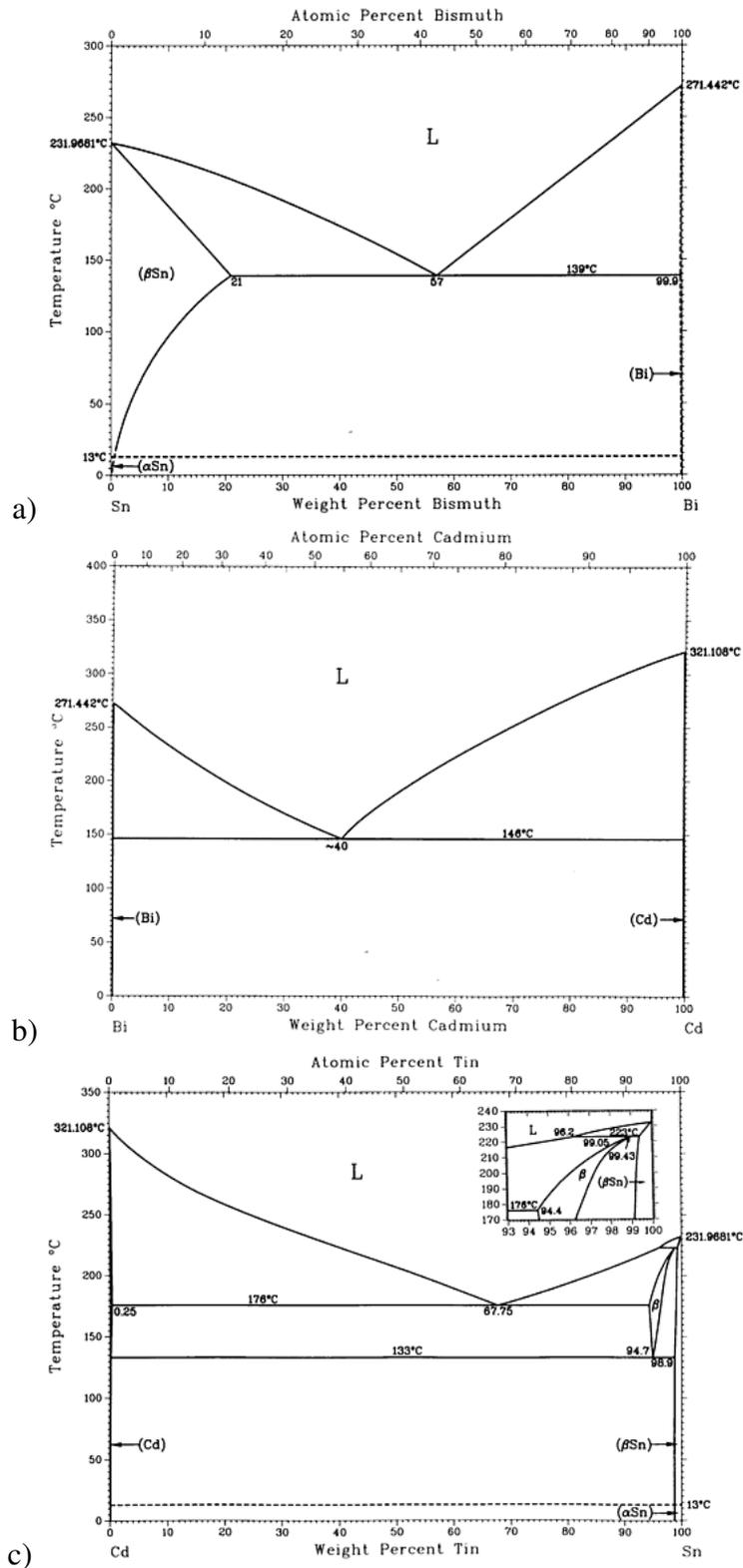
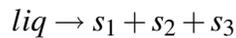


Fig. 40: Diagramas binarios que forman el sistema Bi-Sn-Cd (ASM 1992)

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 líquidos 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 líquidos 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*.

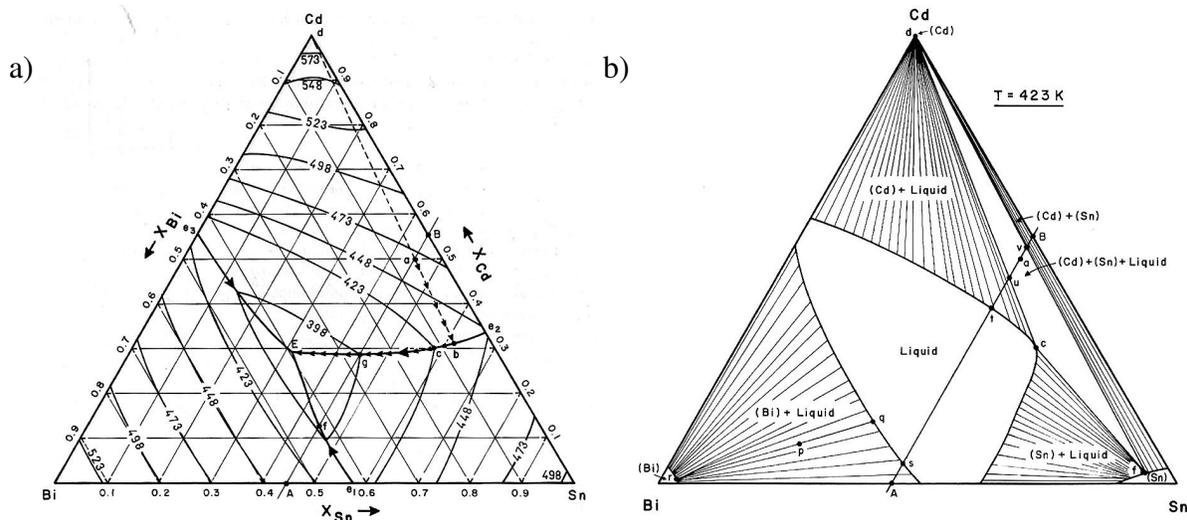


Fig. 41: Vista del sistema ternario Bi-Sn-Cd. a) Proyección de las líneas de Líquidos sobre el triángulo de composición, b) Corte isotérmico a  $T = 423K$ .

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  $T \approx 465K$  comienza la precipitación de Cd en el punto (a).

A  $T \approx 435K$  (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  $T \approx 423K$ .

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.

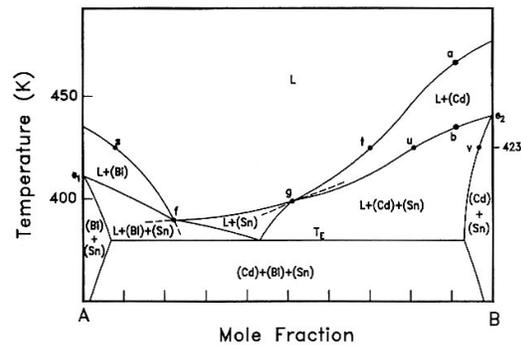


Fig. 42: Corte a composición constante  $\overline{AB}$  del diagrama Bi-Sn-Cd

## 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  $\epsilon$  y una incongruente  $\delta$ , 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  $\epsilon$  y  $\delta$  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 componentes ternarios, como los identificados por  $\eta$  y  $\zeta$ , 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

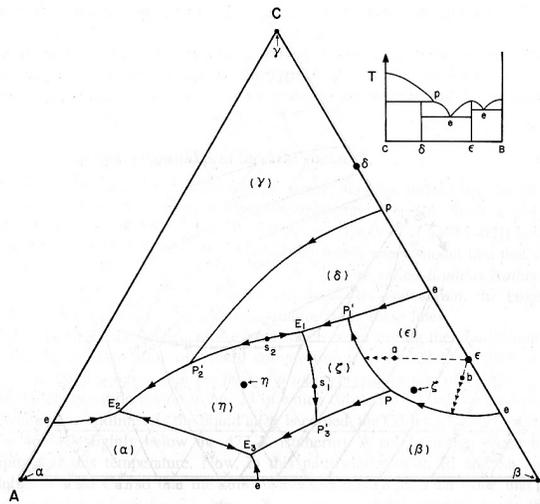


Fig. 43: Proyección de las líneas de líquidus de un sistema ternario ABC donde AB y CA forman autécticos, mientras que BC muestra una combinación de diagramas diferentes.

ningún otro componente en solución, del mismo modo que las fases  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  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 ( $\epsilon$ ) contiene a  $\epsilon$ , ya que esta es una fases congruente, mientras que ( $\delta$ ) no contiene a  $\delta$ , ya que esta es incongruente. Una explicación similar se puede dar para la situación de las fases  $\eta$  y  $\zeta$ , salvo que estas son de composición ternaria.

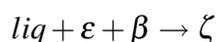
Las líneas univariantes, conducen a algunos puntos eutécticos ternarios  $E_i$ , (tres líneas convergen al punto), a un peritético ternario  $P$  (un línea entre, dos salen) y varios quasi peritéticos ternarios  $P'_i$  (dos líneas convergen, una sale del punto). También encontramos dos zonas tipo "silla 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  $\epsilon$ . Dado que esta es una composición estequiométrica, el camino de solidificación será en una línea recta que pasa por  $a$  y comienza en  $\epsilon$ . La solidificación continúa hasta que el líquido alcanza el valle univariante con dirección a  $P'_1$ . En este recorrido precipitan dos fases  $\epsilon$  y  $\zeta$ . Al alcanzar el punto  $P_1$  ocurre la reacción ternaria quasiperitética



es decir, antes de la transformación existe líquido,  $\epsilon$  y  $\zeta$ , después de la transformación, el líquido remanente y la fase  $\epsilon$  dan lugar a  $\delta$  y más  $\zeta$ . 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  $\epsilon$ , entonces la solidificación termina en  $P'_1$  y (ii)  $\epsilon$  se consume antes que el líquido, por lo que la solidificación continúa por la línea univariante con la co-precipitación de  $\delta$  y  $\zeta$  hasta alcanzar el punto eutéctico 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  $\epsilon$ , por lo que este caso corresponde al (ii).

Una aleación de composición  $b$  solidifica primero como  $\epsilon$ , 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  $\epsilon$  y  $\beta$ , por lo que la solidificación termina en  $P$ , (ii)  $\epsilon$  se consume primero, de modo que la solidificación continúa por  $PP'_3$ ; (iii)  $\beta$  se consume primero, la solidificación continúa por  $PP'_1$ . Los casos mencionados corresponden a (i) la composición promedio está en el triángulo  $\epsilon\beta\zeta$ , (ii) en  $\beta\zeta P$  o (iii) en  $\epsilon\zeta P$ . 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.

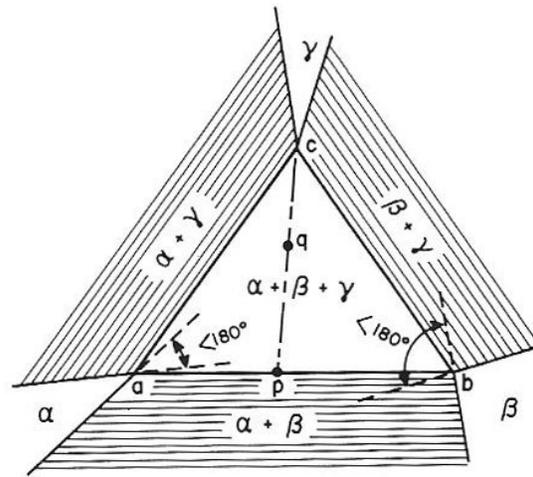


Fig. 44: Tie-Triangle en una sección isotérmica, mostrando la plicación de la regla de la palanca y la regla de extensión.

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 fases puede calcularse aplicando la regla de la palanca. Por ejemplo para la composición  $q$  la fracción relativa de  $\gamma$  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  $\gamma$  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  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ ,  $\eta$  y  $\zeta$  son compuestos intermetálicos binarios con rangos estequiométricos reducido que pueden disolver una pequeña cantidad de un tercer componente. La fase  $\tau$  es un componente ternario con rango de composición bastante amplio.

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  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ ,  $\eta$  y  $\zeta$  son compuestos intermetálicos binarios con rangos estequiométricos reducido que pueden disolver una pequeña cantidad de un tercer componente. La fase  $\tau$  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  $180^\circ$ . Muchos diagramas publicados violan esta regla, como el vértice  $\delta$  del triángulo  $\epsilon\delta\tau$  del diagrama.

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

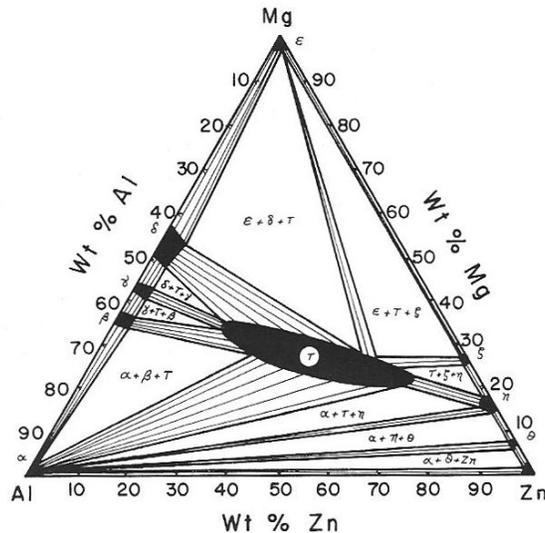


Fig. 45: Sección isotérmica del diagrama Al-Zn-Mg a 300K.

### 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 peritético 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 (Platnik & 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  $T=850\text{ }^{\circ}\text{C}$  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.



### 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  $\alpha$ . La línea **ghijkl** es una ZPF para la fase  $\gamma$ . 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).

## 6. Generación de experiencias para recolección de datos.

Los sistemas encontrados en el proceso de materiales, en general y en particular para los cambios de fase, casi nunca son estrictamente hablando, desarrollados en condiciones de equilibrio.

La razón es simple: la mayoría de los procesos se desarrollan demasiado rápido como para tener el tiempo suficiente para la difusión completa de calor y soluto, conduciendo a condiciones de no equilibrio. Esto no es necesariamente una situación desventajosa, ya que muchos fenómenos de no-equilibrio justifican por ejemplo la existencia de fases metaestables, como la fase diamante en el carbono de pureza o la martensítica en los aceros, que no deberían formarse bajo condiciones de estricto equilibrio. El aumento de la velocidad de solidificación tiende a afinar la microestructura, mejorando las propiedades mecánicas. Por lo tanto, dado que las condiciones de equilibrio no se logran en general en el procesado de los materiales, surge la pregunta *¿es útil el análisis termodinámico utilizado hasta el momento?*

### 6.1. Jerarquía del equilibrio

Los procesos relacionados con los cambios de fase no puede ocurrir en equilibrio. Sin embargo, es posible suponer que existen diferentes grados de apartamiento del equilibrio que pueden considerarse bajo diferentes circunstancias. Podemos considerar la siguiente jerarquía (Biloni & Boettinger 1996)

#### 1. Equilibrio global total

No existen gradientes de potencial químico, y por lo tanto la composición de las fases es uniforme, no existen gradientes térmicos y la regla de la palanca es aplicable en todo lugar y momento.

#### 2. Equilibrio local o interfacial

los potenciales químicos de cada componente son continuos a través de la interface, el diagrama de fase puede aplicarse para calcular la composición y la temperatura sobre la interface. Se puede considerar la corrección de la curvatura de la interface (Efecto Gibbs-Thomson)

#### 3. Equilibrio metaestable local o interfacial.

Aparece cuando fases estables no pueden crecer suficientemente rápido. Puede construirse un diagrama de fases metaestables para determinar el comportamiento de la composición y temperatura de la interface.

#### 4. No-equilibrio interfacial

El diagrama de fases no puede ser utilizado para determinar la composición y la temperatura (ni siquiera sobre la interface), los potenciales químicos no son constantes a través de la interface.

El primer caso corresponde prácticamente a todo el desarrollo de la materia, los otros casos serán

### 6.2. Equilibrio interfacial

El primer alejamiento del equilibrio que podemos considerar surge de la aparición de gradientes, tanto de temperatura como de composición que aparecen al formarse las distintas fases. Como ejemplo, considerar un material puro, en el que se mide la temperatura con una termocupla, como se esquematiza en la Figura 48. La termocupla está ubicada en el líquido mientras el sólido

avanza, midiendo por lo tanto la temperatura local y no la que corresponde a la interface. La temperatura real debería ser la que corresponde al momento en el que la interface pasa a la altura de la termocupla. Notar que la temperatura es continua a través de la interface, mientras que otras variables como la entalpía es discontinua en este punto. En sistemas de aleaciones puede existir simultáneamente gradientes de composición, ya que la difusión de soluto es aún más lenta que la difusión térmica. En este caso, la composición en el líquido y en el sólido podrían ser menores que la composición en la interface,  $X_{Bs}^*$  y  $X_{Bl}^*$  predicha en condiciones de equilibrio. Cualitativamente, esto se puede ver en la Fig. 48b). Nótese que la composición no es continua a través de la interface, mientras que los potenciales químicos son continuos, por la construcción de las tangentes.

En los casos en que el alejamiento del equilibrio es debido a gradientes en las diversas fases, las condiciones de equilibrio derivadas en las secciones precedentes pueden ser aplicadas sobre la interface y por lo tanto esta situación es denominada equilibrio local. Los valores de las variables calculadas o medidas bajo estas condiciones sobre la interface, suelen utilizar un asterisco como supraíndice, como se utilizó para la composición. Así, la temperatura de la interface es  $T^* = T_f$  cuando se produce en equilibrio.

### 6.3. Alejamiento total del equilibrio

La presencia de gradientes térmicos o de soluto, son alejamientos del equilibrio desde que el sistema no se halla en el mínimo de la energía de Gibbs. Por ejemplo, una vez producida la solidificación de una aleación, existirán gradientes de composición que pueden evolucionar con el tiempo si es sometida a temperatura (tratamiento térmico de homogenización o solución). Dado que la interface suele estar en equilibrio local, es posible utilizar el diagrama de equilibrio para analizar el proceso, per solo para determinar los valores sobre la interface. En otras situaciones, la interface podría estar totalmente fuera del equilibrio, por ejemplo, la temperatura y/o composición sobre la interface no corresponde a los valores dados por el diagrama de equilibrio por el diagrama de fase. Las principales desviaciones del equilibrio son:

- energía libre de la interface curvada
- cinética de pegado de átomos y moléculas
- atrapamiento de soluto.

El alejamiento del equilibrio puede ocurrir aún para interfases estáticas en el primer caso, mientras que los dos últimos casos son ejemplos dinámicos debido a la interface en movimiento.

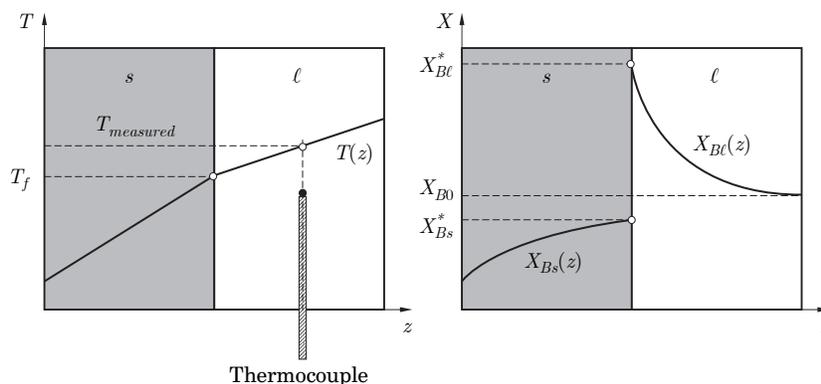


Fig. 48: Vista esquemática de la temperatura medida por la existencia del gradiente térmico en un sistema puro

### 6.3.1. Contribución de la curvatura.

En el caso de un sistema puro, los átomos localizados sobre la interface, no poseen la misma energía molar que aquellos que están en el líquido o en el sólido. Estos átomos poseen un exceso de energía que contempla la sutil diferencia estructural a cada lado de la interface. La integral de este exceso de energía libre, sobre el espesor de la interface es la energía libre interfacial por unidad de volumen molar. Notar que el volumen molar en el sólido y en el líquido es apenas diferente, por lo que debe tomarse alguna determinación al realizarse el cálculo, o como suele tomarse, considerar el promedio del volumen molar entre sólido y líquido.

En general, como el sólido es cristalino, la energía superficial es anisotrópica, factor que influye sobre la microestructura. en el caso del líquido, es posible suponer que la energía interfacial es isotrópica.

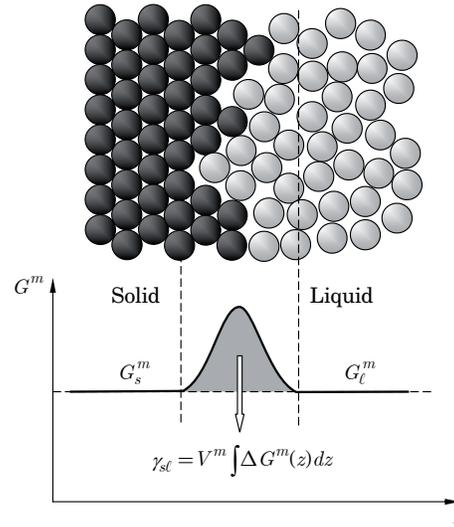


Fig. 49: Energía libre sobre una interfase difusa

$$\gamma_{sl} = V^m \int \Delta G^m dz \quad (54)$$

La energía libre total del sistema puede ser expresada como

$$G = G_s^m n_s + G_l^m n_l + A_{sl} \gamma_{sl} \quad (55)$$

donde  $n_s$  y  $n_l$  es el número de moles del sólido y el líquido,  $A_{sl}$  es el área interfacial. Tomando un número fijo de moles,  $n_l = n - n_s$ , el mínimo de la energía libre

$$\frac{\partial G}{\partial n_s} = G_s^m - G_l^m + \frac{\partial A_{sl}}{\partial n_s} \gamma_{sl} = 0$$

Se asume que la energía interfacial es isotrópica e independiente de  $n_s$ . como el volumen del sólido  $V_s = V_s^m n_s$

$$\frac{\partial A_{sl}}{\partial n_s} = V_s^m \frac{\partial A_{sl}}{\partial V_s} = V_s^m 2\bar{\kappa} \quad (56)$$

donde  $\bar{\kappa}$  es la curvatura

$$\bar{\kappa} = \frac{1}{2} \frac{\partial A_{sl}}{\partial V_s} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (57)$$

los radios de curvatura  $R_1$  y  $R_2$  son medidos según direcciones ortogonales sobre la superficie de la interface. Las direcciones donde los radios toman valores máximos y mínimos, son denominadas curvaturas principales.

En un sistema de un solo componente, la temperatura de una interface curvada (convexa) es menor que la de una interface plana. Esta disminución de la temperatura de fusión se denomina sobreenfriamiento de curvatura

$$\Delta T_R = T_f^\infty - T_f^R = 2\bar{\kappa} \frac{\gamma_{sl} V^m}{\Delta S_f^m} = 2\Gamma_{sl} \bar{\kappa} \quad (58)$$

donde se define el coeficiente de Gibbs-Thomson como

$$\Gamma_{sl} = \frac{\gamma_{sl} V^m}{\Delta S_f^m} = \frac{\gamma_{sl}}{\rho_s \Delta s_f} = \frac{\gamma_{sl} T_f}{\rho_s L_f} \quad (59)$$

La expresión que define la temperatura de fusión de un material puro se conoce como ecuación de Gibbs-Thomson

$$T_f^R = T_f^\infty - 2\Gamma_{sl} \bar{\kappa} \quad (60)$$

Esta ecuación es fundamental para entender el desarrollo de la microestructura de solidificación. El valor típico para metales es de  $\Gamma_{sl} \approx 10^{-7} K m$ . Por lo tanto, una partícula de  $10 \mu m$  de radio, se formará aproximadamente  $0,02 K$  por debajo de la temperatura de equilibrio, lo cual no parece ser muy importante. Sin embargo esta pequeña diferencia es responsable del aspecto general de la microestructura, por ejemplo de la formación de la morfología dendrítica de crecimiento.

En sistemas de aleaciones la situación es un poco más complicada, pero puede ser tratada de un modo similar, tomando la energía libre de las fases sólida y líquida, la contribución de la curvatura se agrega a la fase sólida. Como se puede ver en la Fig. 50 para una aleación diluida con  $k_0 < 1$ , se produce un desplazamiento debido a la disminución de la temperatura de equilibrio. También aparece un desplazamiento de la composición que para el caso de una interface convexa, entrega valores menores de composición respecto a una interface plana.

Para aleaciones diluidas, se puede ver que una buena aproximación es simplemente desplazar las líneas de líquidus y sólidus verticalmente en el valor de  $\Delta T_R$ .

### 6.3.2. Cinética de pegado

Cuando la interface se encuentra en movimiento, existe una contribución que favorece la desviación del equilibrio, debido a efectos cinéticos de pegado de los átomos sobre la misma. Es necesario diferenciar la naturaleza de la interface en estos casos, como se ilustra esquemáticamente en la Fig. 51.

**Interface atómicamente rugosa** La estructura de la mayoría de los metales líquidos no difiere mucho de la del sólido. El espaciado promedio entre los átomos es mayor y por lo tanto la densidad es menor y el acomodamiento de los átomos es simplemente desordenado, al menos a grandes distancias. Puede existir orden local en el líquido, fundamentalmente en fases icosaédricas. Por lo tanto, la diferencia de entropía molar entre las dos fases es bastante pequeña,

$$\Delta S_f^m = S_l^m - S_s^m < 2R \quad (61)$$

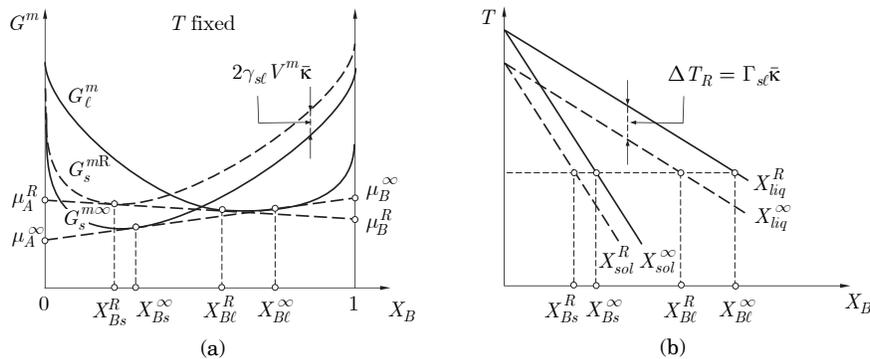


Fig. 50: fases sólida y líquido en equilibrio, considerando la contribución de la curvatura. a) Variación de la energía libre. b) desplazamiento del diagrama de fase.

donde  $R$  es la constante universal de los gases. En estas circunstancias, la transición entre una y otra fase ocurre sobre alguna distancia característica, de espesor  $\delta \approx 1 - 3 \mu m$ , es decir del orden de unos pocos planos atómicos. La interface en este marco se denomina difusa o atómicamente rugosa. En este caso, es posible suponer que la energía interfacial es aproximadamente isotrópica.

**Interface facetada o atómicamente suave** En semiconductores, óxidos, polímeros y otros materiales compuestos por moléculas complejas, la estructura del líquido puede diferir significativamente de la del sólido. Para estos materiales se cumple que

$$\Delta S_f^m = S_l^m - S_s^m > 2R \quad (62)$$

En estos casos, la interface sigue una estructura bien definida de planos atómicos y es por lo tanto suave a escala atómica. La energía interfacial puede ser altamente anisotrópica como se sugiere en la Fig. 51 b). La estructura del cristal es facetada ya que está fuertemente influenciada por la estructura de los planos cristalinos.

Para estas interfaces, las moléculas o átomos usualmente se pegan al cristal por pasos, completando columnas o posiciones perpendicularmente a la dirección aparente de crecimiento. Al completar una columna, se comienza con otra. La energía libre de un átomo posicionado sobre un plano completo es muy alto, y por lo tanto esta situación es muy poco probable. En su lugar, la formación de la nueva fase se da generando defectos, generalmente dislocaciones de tornillo y la generación de planos gemelos, que permiten la aparición de medio plano, que luego se completa por el mecanismo mencionado previamente. (Danzig & Rappaz 2009)

En metales puros, la relación entre la velocidad de la interface  $v_n$  y el sobreenfriamiento cinético  $\Delta T_k$  está dado por

$$v_n = \mu_k \Delta T_k = \mu_k (T_f - T^*) \quad (63)$$

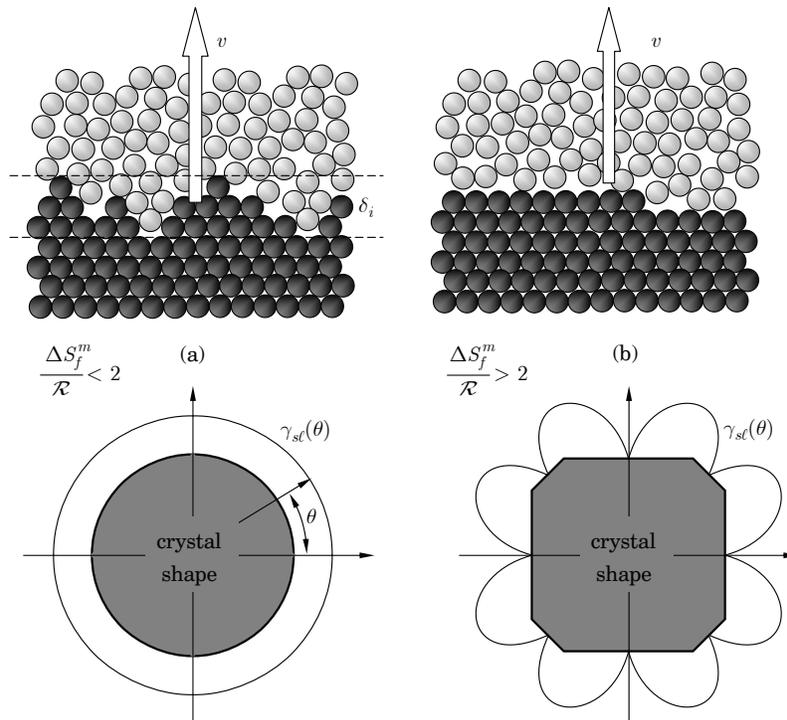


Fig. 51: Tipos de interfaces. a) interfaz difusa, típica de metales. b) interfaz facetada. Debajo se observan los diagramas de  $\gamma_{sl}$  (en línea) y la forma del cristal.

donde  $\mu_k$  es el coeficiente de pegado cinético. En sistemas metálicos,

$$\mu_k = \frac{v_s L_f^m}{RT_f^2}$$

en donde  $v_s$  es la velocidad del sonido en el medio, típicamente del orden de cientos de m/s. Por ejemplo para el Ni,  $\mu_k \approx 2 \cdot 10^4 \text{ m/sK}$ , aunque cálculos recientes realizados por dinámica molecular entregan valores un orden de magnitud por debajo. Además, el coeficiente  $\mu_k$  puede ser fuertemente anisotrópico, de modo que el resultado puede depender del plano considerado. Para el mismo ejemplo,  $\mu_k^{100} > \mu_k^{110} > \mu_k^{111}$ .

Salvo para el caso de solidificación ultrarrápida, en el caso de metales  $\Delta T_k$  posee un valor bajo, del orden de 2-3 K (a 1m/s) y debe evaluarse si su contribución debe ser considerada.

Cuando la velocidad de avance de la interface es muy rápida (100-1000 m/s) el sobreenfriamiento por delante de la interface es muy grande, de modo que los átomos son capturados por las isoterms que se desplazan. En estos casos la estructura del líquido es congelada sin reordenamiento, formándose lo que se denomina vidrios metálicos.

### 6.3.3. Atrapamiento de soluto

Otro mecanismo posible que aparece cuando la interface es móvil es el efecto denominado atrapamiento de soluto. En condiciones de bajas velocidades de avance, la interface se considera en equilibrio local, lo que significa que los átomos y moléculas tienen suficiente tiempo como para moverse localmente dentro de una zona cercana a la interface. Si el líquido enfrente de la interface tiene una composición  $X_l^*$ , entonces la composición del sólido será  $X_s^* = k_0 X_l^*$  como se ilustra en la Fig. 52. Si  $k_0 < 1$ , el salto de composición garantiza la igualdad de los potenciales químicos en ambas fases, como se mostró anteriormente. Al aumentar la velocidad, los átomos de soluto del líquido tienen menos tiempo para difundir, llegando el punto en el que no pueden escaparse del avance de la interface y quedan atrapados por la misma. En este caso,  $X_s^* > k_0 X_l^*$ . A mayores velocidades, la totalidad de los átomos de soluto quedarán atrapados y por lo tanto  $X_s^* = X_l^*$ . Por

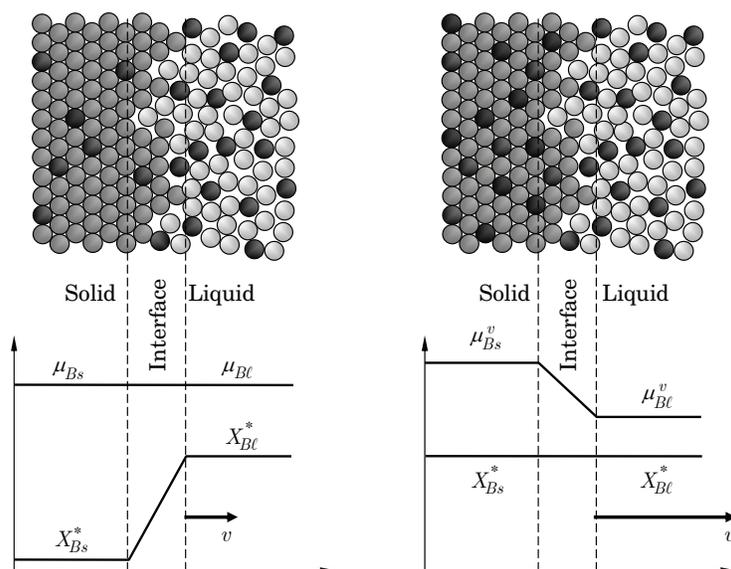


Fig. 52: Atrapamiento de soluto en una interface difusa.

supuesto, en estas condiciones, los potenciales químicos del soluto y del solvente en ambas fases no satisfacen la condición de equilibrio.

En los casos en que existe atrapamiento de soluto, la temperatura de la interface también cambia. Se puede verificar que para aleaciones diluidas, la temperatura de la interface está dada por

$$T^* = T_f + m_v X_l^* - \frac{RT_f}{\Delta S_f^m} \frac{v}{v_0} \quad (64)$$

donde  $v_0$  es la velocidad límite para la cual todavía existe cristalización y  $m_v$  es la pendiente de líquido aparente del sistema, que puede escribirse como (ver discusión completa en (Danzig & Rappaz 2009) o (Biloni & Boettinger 1996))

$$m_v = m_l \left( 1 + \frac{k_0 - k_{0v}(1 + \ln(k_0/k_{0v}))}{1 - k_0} \right) \quad (65)$$

En la expresión anterior, el factor  $k_{0v}$  es un *coeficiente de partición efectivo* que permite explicar la composición del sólido en estas condiciones fuera del equilibrio. Puede verse que  $k_{0v}$  tiene un límite de 1 cuando la composición del sólido iguala a la del líquido en condiciones de muy alta velocidad de crecimiento.

## 6.4. Técnicas experimentales

No es el interés de esta materia adentrarnos en cada una de las técnicas experimentales que podrían entregarnos alguna información en la interpretación de los diagramas de fase, algunos ejemplos pueden ser de utilidad. Esta es un área en continuo desarrollo, de modo que un número grande de ejemplos pueden encontrarse en revistas especializadas como CALPHAD (<http://www.calphad.org>). Algunos textos clásicos que pueden ser consultados son por ejemplo Prince (1966), Gaskell (1996), Pelton (1996).

### 6.4.1. Análisis térmico

El análisis térmico es un método clásico que permite el estudio de la solidificación de metales y aleaciones (Fredriksson 1988, Biloni & Boettinger 1996, Barlow & Stefanescu 1997). Durante el proceso, se funde y solidifica controladamente una muestra metálica, al tiempo que se registran las curvas temperatura-tiempo. Esto permite revelar las características de comportamiento del sistema durante la solidificación. Dado que una curva de enfriamiento refleja el balance entre la evolución y el flujo de calor en el sistema compuesto por la muestra y su entorno, el comienzo de la solidificación es identificable por el comienzo de la liberación del calor latente asociado al cambio de fase. Otras variaciones en la curva pueden ser asociadas con otros procesos, reacciones y por supuesto con el final de la solidificación. En forma analítica:

$$\frac{dQ}{dt} = m \left( f C_p^S + (1 - f) C_p^L \right) \frac{dT}{dt} + m \Delta H_f \frac{df}{dt} \quad (66)$$

donde  $m$  es la masa de la muestra,  $C_p^{S,L}$  son las capacidades caloríficas en el sólido y el líquido respectivamente,  $\frac{dT}{dt}$  es la tasa de enfriamiento del proceso,  $\Delta H_f$  es el calor latente de fusión, mientras que  $f$  es la fracción sólida instantánea. También la ecuación (66) puede ser escrita como:

$$\frac{dQ}{dt} = m \left( f C_p^S + (1 - f) C_p^L + \Delta H \frac{df}{dT} \right) \frac{dT}{dt} \quad (67)$$

en donde  $\frac{dQ}{dt}$  es constante y representa el flujo de calor externo impuesto al sistema. En estas ecuaciones puede notarse que mientras el paréntesis aumenta su valor durante la solidificación debido a que la fracción  $\frac{df}{dT}$  es un valor positivo,  $\frac{dT}{dt}$  debe cambiar para mantener el balance de energía (Fredriksson 1988).

En las ecuaciones (66) and (67) la expresión de  $\frac{dQ}{dt}$  puede ser evaluada mientras la muestra está líquida, ya que  $f \equiv 0$ , si  $m$  y  $C_p^L$  son conocidas. También es posible usar  $C_p^S$  durante la fase sólida haciendo  $f = 1$  and  $\frac{df}{dT} = 0$ , pero el resultado podría involucrar alguna reacción en estado sólido.

Con esto,  $\frac{df}{dt}$  o  $\frac{dT}{dt}$  pueden ser evaluados de las ecuaciones (66) y (67). Notar que en el caso general para el que  $C_p^S \neq C_p^L$ , es necesario resolver una ecuación diferencial de primer orden para hallar  $\frac{df}{dt}$ ,

$$\frac{df}{dt} = \frac{1}{m\Delta H} \left( \frac{dQ}{dt} - m \left( f C_p^S + (1-f) C_p^L \right) \frac{dT}{dt} \right) \quad (68)$$

Sin embargo, considerando que  $C_p^S = C_p^L$  la ecuación puede ser simplificada significativamente <sup>6</sup>

$$\frac{df}{dt} = \frac{1}{m\Delta H} \left[ \frac{dQ}{dt} - m C_p \frac{dT}{dt} \right] \quad (69)$$

La ecuación (69) puede ser calculada graficamente. a partir de los valores de  $\frac{dT}{dt}$ .

En los casos donde exista más de una reacción las ecuaciones anteriores deberán ser modificadas para incluir el efecto observado, pero debe notarse que cada una de las contribuciones tendrán una forma similar a la forma del último término de la ecuación (67) de modo tal de reflejar los cambios en la curva  $\frac{dT}{dt}$ .

Por otro lado, es sabido que la temperatura real de *líquidus* y *sólidus* dependen de la velocidad de enfriamiento debido a efectos cinéticos durante el crecimiento cristalino. Para hallar la verdadera temperatura de equilibrio usualmente se grafica la temperatura de transformación hallada en función de la raíz cuadrada de la velocidad de enfriamiento, extrapolando el resultado a una velocidad de enfriamiento igual a cero. La temperatura de *sólidus* varía en forma más importante que la de *líquidus*, debido a los efectos de la microsegregación durante la solidificación.

En aleaciones donde la fase eutéctica se forma a través de la precipitación de un intermetálico, como Al-Cu, Al-Si y otras, la microsegregación y los efectos convectivos incrementan las inhomogeneidades de la fase líquida, favoreciendo que estas fases aparezcan aún cuando se trate de aleaciones de baja composición, por ejemplo en aleaciones Al-Cu muy diluidas.

Por último, la formación de la fase  $\theta$  decremente la composición del líquido intercelular remanente. Este efecto fue observado bajo condiciones de solidificación unidireccional y tiene una gran importancia durante la precipitación de la fase secundaria durante la obtención de piezas coladas con aleaciones tecnológicas y en el diseño de los posteriores tratamientos térmicos.

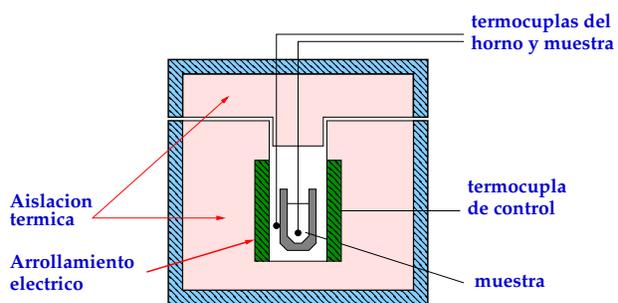


Fig. 53: Disposición esquemática del equipamiento utilizado para la generación de las curvas de enfriamiento.

<sup>6</sup> Si bien esto no es estrictamente cierto, es común realizar la aproximación  $C_p^S = C_p^L = C_p$  donde  $C_p$  es la capacidad calorífica del sólido al comenzar la solidificación. Ver (Fredriksson 1988)

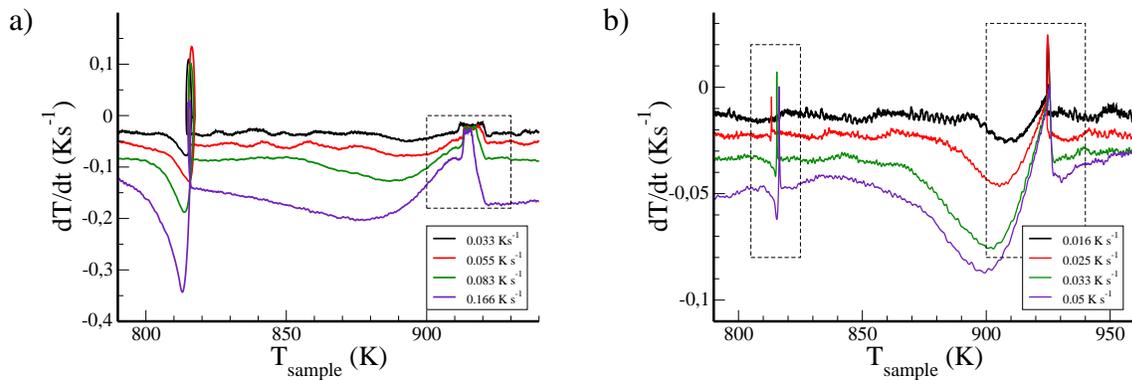


Fig. 55: Comportamiento de  $\frac{dT}{dt}$  en función de  $T$  durante la solidificación de la aleación Al-4%Cu en peso, a diferentes velocidades de enfriamiento.

El sistema experimental utilizado para obtener las curvas de enfriamiento, consiste de un horno eléctrico con un controlador electrónico de temperatura con el que es posible obtener pendientes lineales de temperatura ascendentes o descendentes. Las muestras se colocan en el interior del horno, fundidas y solidificadas a diferentes velocidades. Las temperaturas del horno, y la muestra son tomadas utilizando termocuplas y registradas. En la Figura 53 se muestra esquemáticamente el equipo utilizado para la obtención de las curvas de enfriamiento. En la Figura 54 se muestra una curva típica obtenida para la aleación Al-4 % Cu en peso a una velocidad de enfriamiento de  $10 \text{ Kmin}^{-1} = 0.16 \text{ Ks}^{-1}$ . La derivada  $\frac{dT}{dt}$  se obtiene numéricamente procesando los datos tomados durante la experiencia.

En las Figuras 55 se representa  $\frac{dT}{dt}$  en función de la Temperatura para dos composiciones diferentes. Esta representación resulta más conveniente ya que permite realizar la comparación del comportamiento durante la solidificación para diferentes velocidades de enfriamiento. En estas figuras, la solidificación ocurre de derecha a izquierda, es decir a medida que la temperatura disminuye.

En la Figura 55 a) se puede observar que el aspecto fundamental de las curvas es el mismo para todas las velocidades de solidificación. Las variaciones fundamentales están relacionadas con los valores de  $T_{\text{Liquidus}}$  y  $T_{\text{Solidus}}$ . En el primer caso,  $T_{\text{Liquidus}}$  aparece como una temperatura casi constante o *plateau* en la curva temperatura-tiempo, de manera que en la curva derivada se aprecia una meseta apenas menor que cero. Se puede ver que existe un cambio bien marcado para todas las velocidades estudiadas, alcanzando esta meseta para diferentes valores de  $T_{\text{Liquidus}}$ , sugiriendo que la nucleación comienza con diferente velocidad a la misma temperatura. Continuando el proceso, la derivada alcanza un mínimo local relacionado con la  $T_{\text{Solidus}}$ . Finalmente, existe evidencia de la reacción isoterma eutéctica. El rango de solidificación está compuesto en este caso entre el comienzo de la nucleación y esta reacción eutéctica.

El posterior análisis con la aleación Al-2,5 %Cu nos permite ver un comportamiento similar.

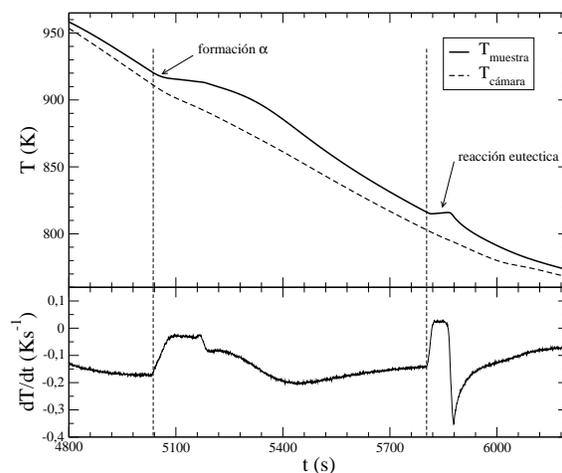


Fig. 54: Curva de enfriamiento de la aleación Al-4% Cu (en peso), enfriamiento a  $0.166 \text{ Ks}^{-1}$

En la Figura 55 b) es posible apreciar claramente la primera etapa de la solidificación desde la formación de fase  $\alpha$  hasta  $T_{Solidus}$ . Si existe algún otro proceso, como sugiere la más rápidamente enfriada, está presente a menor temperatura, aunque esto no es definitivo. Finalmente se puede apreciar la reacción eutéctica isoterma a la temperatura de  $T = 817 K$ , a pesar de la baja concentración nominal de la aleación. El pico que aparece en este caso es significativamente menor que el que se ve en la Figura 55, debido a la menor composición de la aleación.

### 6.4.2. Muestreo, templado, técnicas similares

El análisis térmico puede resultar inadecuado cuando las pendientes de liquidus sean muy pronunciadas. En estos casos puede resultar más útil la utilización de técnicas de muestreo y de medidas de segregación. Por ejemplo, si se mantiene una muestra en una zona de dos fases sólido-líquido el suficiente tiempo para que se establezca el equilibrio. En esta situación, se puede realizar una extracción de líquido con el propósito de determinar su composición. Una situación similar podría ser la obtención de líquido en un diagrama con gap de mezcla (miscibility gap). La seguridad de estos métodos dependerá de la limpieza de la separación de las fases, las pérdidas por oxidación y volatilización durante la extracción.

Para determinación de composición de fase sólida, se utiliza la técnica de templado. Por ejemplo, suponer la situación de varias muestras o composiciones a una dada temperatura, originalmente en una zona de dos fases. Si se les permite alcanzar una distribución de equilibrio y a partir de ella se realiza un enfriamiento abrupto. Si las muestras son observadas microscópicamente, las que contengan algo de líquido exhibirán regiones solidificadas rápidamente, y podrán ser fácilmente distinguidas de zonas sólidas. De este modo, será posible identificar la composición del sólido. Alternativamente, podrían ser templadas muestras de la misma composición desde diferente temperatura, definiendo de este modo la composición en función de la temperatura.

Dado que las transformaciones en estado sólido son usualmente lentas, el análisis térmico puede ser contrastado con técnicas de observación de muestras envejecidas y templadas desde diferentes temperaturas, determinando las fases presentes y usualmente su composición. Para desarrollar determinaciones cuantitativas es necesario aplicar técnicas de metalografía cuantitativa.

En la aplicación de todas estas técnicas de templado y/o extracción es necesario que el templado

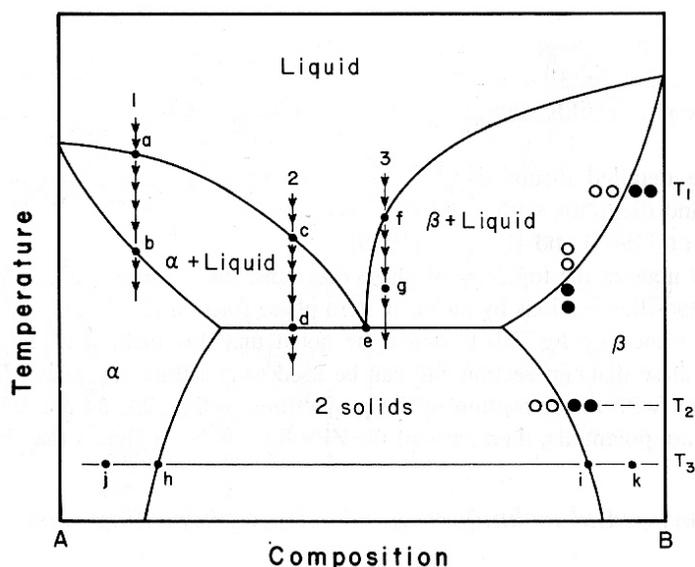


Fig. 56: Diagrama eutéctico utilizado para ilustrar algunas técnicas experimentales

se desarrolle tan rápido como sea posible, para evitar los efectos de la difusión, segregación o reacción durante el enfriamiento.

### 6.4.3. Otras técnicas.

**Rayos X** Suponer que se desea determinar los límites de fase a determinada temperatura, como en la línea j-k de la Figura 56. A lo largo de esa línea, diversas muestras pueden ser templadas y examinadas, encontrándose que el espaciado cristalino de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  responden a una relación lineal cuando es plotado en función de la composición, y se mantienen constante en las zonas de dos fases. La extrapolación e intersección correspondiente a las zonas de una única fase, y de la zona de dos fases, entrega la composición de la línea límite (solvus en este caso). En el caso de existir una descomposición de baja temperatura, puede hacer necesario la medición del espaciado de la red a la temperatura  $T_3$  a la que se desea conocer el diagrama.

**Resistometría** Una técnica que puede entregar resultados similares en principio consiste en determinar la conductividad de la muestra, para varias composiciones a una dada temperatura, recorriendo la línea j-k por ejemplo. Lógicamente puede resultar más simple realizar un barrido en temperatura a una única muestra de composición conocida, analizando el cambio en la conductividad al cruzar un borde de zona en el diagrama de fases. El inconveniente que presenta esta técnica es que el resultado puede depender de la velocidad de cambio de temperatura, debiendo por lo general realizar algún análisis o extrapolación de los resultados a velocidad nula. Las ventajas, consisten en que pueden realizarse tanto a altas como a bajas temperaturas, sin necesidad de templado.

**Interdifusión** En esta técnica, dos muestras perfectamente pulidas son puestas en contacto mientras se las mantiene a una temperatura conocida, por ejemplo de composiciones j, k a temperatura  $T_3$  en la Figura 56. Después de un tiempo suficientemente largo, las muestras son templadas y analizadas por ejemplo con microsonda para analizar la composición y hallar una interface abrupta que corresponderían a las composiciones del borde de fase, es decir h e i.

Otras técnicas utilizadas en Física de Materiales incluyen determinación de dureza, dilatometría, y determinación de propiedades magnéticas. Usualmente, la definición completa de un diagrama de fases requiere una combinación de estas técnicas, dependiendo de las propiedades de los materiales estudiados.

## 7. Cálculo de propiedades termodinámicas. El desarrollo de CALPHAD

La termodinámica es la clave para el estudio de la ciencia de materiales e ingeniería. La manifestación de la termodinámica es a menudo representada a través de diagramas de fase, tradicionalmente binarios y ternarios. Por este motivo, muchas aplicaciones para sistemas multicomponentes han sido más bien limitados. Con el arribo de la termodinámica computacional desarrollado en las últimas décadas, fundamentalmente a partir del consorcio CALPHAD, se ha conseguido liberar este poder para ser utilizado tanto en el ámbito científico académico como en el entorno de aplicaciones prácticas. Junto con esto, los cálculos de primeros principios han permitido incorporar a la descripción detalles de las estructuras a nivel atómico, que a través de la teoría de densidad de funcionales han demostrado alcanzar los límites de la determinación experimental. Esta combinación permite desarrollar cálculos en diversas escalas, ampliando las posibilidades del método CALPHAD original.

### 7.1. Cronología de la termodinámica computacional

Las bases teóricas así como la interpretación geométrica entre las propiedades termodinámicas y los diagramas de fase fueron establecidas por J. W. Gibbs aproximadamente entre 1865-71. Desde el punto de vista teórico las tie-lines del diagrama T-X para un sistema binario es la proyección de la tangente común a las curvas de energía libre de Gibbs en función de la composición a temperatura constante.

A partir de allí se realizaron investigaciones con diagramas hipotéticos. Los trabajos de J. J. van Laar (1908), J. Becker (1937), B. Ya Pines (1941-43) y D. S. Kamenetskaya (1949-56) son los más importantes. A partir de ese momento comienza una corriente que intenta ligar y extrapolar observaciones experimentales con los diagramas conocidos, con el doble propósito de interpretar los resultados y de generar nuevas experiencias para hallar experimentalmente nuevos diagramas de fase.

Los trabajos de C. Zener hallando límites de fase en diagramas base C (1946) y los primeros trabajos de solidificación direccional de W. A. Tiller, K. A. Jackson W. Rutter y B. Chalmers (1953) extendieron el entendimiento y el uso de los diagramas en condiciones de equilibrio local.

Posteriormente, se comenzó a incorporar elementos provenientes de la termoquímica. La presencia de las zonas de inmiscibilidad sólida y líquida fue interpretada por J. J. Meijering (1950-57) e I. L. Aptekar comienza con fenómenos de orden en diagramas binarios (1951).

Simultáneamente, L. Kaufman comienza el estudio de la estabilidad de las redes cristalinas de los elementos puros (1959), e introduce la idea del cálculo metódico de los diagramas de fase (1970) (Udovsky 2002, Spencer 2008)

En ese momento se comienza a trabajar en la dirección de desarrollar métodos de cálculo y un conjunto de datos consistente, para proveer un adscripción matemática de la termodinámica asociada a las propiedades de sistemas materiales. El grupo es conocido por CALPHAD, por CALculation of PHase Diagrams, y la metodología empleada, bien conocida ahora, es referida como "método CALPHAD". (Spencer 2008) Desde ese entonces hasta ahora, las técnicas y el poder de cálculo han aumentado así como nuestro conocimiento del comportamiento de los sistemas. Sin embargo, el método es fundamentalmente el mismo y es básicamente la implementación mecánica de los conceptos de estabilidad desarrollados durante este curso.

En la primera reunión, se destacaron los siguientes puntos

- Materiales puros: se sugiere la re-evaluación de las estabilidades cristalinas de los metales puros, entre ellos el Mn y el Fe. Evaluar el efecto del calor específico de la fase líquida, para

definir la diferencia energía libre entre las fases líquida y sólidas sobre un rango extendido de temperaturas

- Sistemas binarios: Se calcularon diagramas simples como el Cd-Sb, Cr-Fe, Ti-Ni, Bi-Sb y Cr-Co, utilizando solamente las propiedades de mezcla. Se comprobó que en ese momento, los diagramas calculados estaban en un razonable acuerdo con los conocidos experimentalmente.
- Sistemas ternarios: Fueron calculados algunos diagramas como el Cd-Sb-Bi, Al-Ni-Ti y Fe-CrV partiendo de los datos del binario, y con suposiciones acerca de los modelos de interacción.
- Análisis de los modelos de interacción: se estudió el efecto de la suposición del tipo de interacción que conduce a soluciones intersticiales o sustitucionales.
- Contribución magnética: La contribución magnética a la energía libre sustitucional fue estudiada.

A partir de esta primera reunión de trabajo, se constituyó el conjunto inicial de líneas de trabajo, que irían con el tiempo a formar las actuales bases de conocimiento en el comportamiento de los materiales. Estas bases de datos fueron también creciendo con el aporte universal de diferentes autores.

Existen actualmente diversas bases de datos disponibles, algunas liberadas para su utilización universal, y otras protegidas por derechos de uso, fundamentalmente aquellas que dependen de patentes para materiales específicos (materiales de altas prestaciones, estratégicos, etc.). Entre ellas podemos mencionar las bases de datos compiladas por la SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) para elementos puros y para soluciones binarias (Dinsdale 1991)

Los resultados son compilados en el **International Journal CALPHAD** desde 1977 y en el **Bulletin of Phase Diagrams** desde 1980 hasta 1991, cuando cambió de nombre a **Journal of Phase Equilibria**, y **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, desde 2004 hasta el presente. Esta última revista publicaba fundamentalmente resultados experimentales relacionados con los diagramas de fase, incluyendo más recientemente trabajos teóricos y numéricos sobre el tema. Más recientemente, muchos journals y revistas incluyen resultados teóricos, numéricos y experimentales relativos al tema de los diagramas de fase. Podemos citar el **Journal of Alloys and Compounds**, **Materials Transactions**, **Journal of Nuclear Materials**, **Physical Review**, **Z. Metallkunde**, entre otros.

## 7.2. El método CALPHAD

La estrategia del método, por así decirlo incluye los siguientes pasos (Udovsky 2002)

1. Selección y evaluación de datos experimentales en equilibrio y sus propiedades termodinámicas para sistemas de aleaciones binarias.
2. el acoplamiento y cálculo de los diagramas y las propiedades termodinámicas de los binarios, considerando valores optimizados de parámetros de interacción para calcular las energías libres por exceso como función de la composición y temperatura para las diferentes fases del sistema.
3. la aplicación de interpolación termodinámica para calcular algunos parámetros de interacción *solo* para subsistemas binarios en sistemas ternarios o de mayor orden.

4. Estrategias para recibir nuevos datos en sistemas ternarios
5. La corrección de los cálculos, tanto de diagramas de fase como de propiedades, a partir de esos datos experimentales.

Los intereses del Proyecto son

1. La construcción de bases de datos para propiedades termodinámicas de fases estables y metaestables de los elementos puros.
2. la generación de bases de datos termodinámicas basadas en los modelos de descripción de diferentes fases (soluciones sólidas desordenadas, líquidas, componentes estequiométricos, compuestos químicos), en (al menos) sistemas binarios y ternarios.
3. El desarrollo de algoritmos para el cálculo de los diagramas de fase y de las propiedades termodinámicas y la optimización de los mismos, y la generación de software para su utilización en sistemas multicomponentes.

### 7.2.1. El formalismo

En aplicaciones prácticas de ciencia de materiales, las variables de control de proceso son usualmente la temperatura, presión y composición. La función de Gibbs es una función de estado adecuada cuando consideramos en conjunto  $(T, P, N_i)$  y son normalmente utilizadas en el cálculo desarrollado por CALPHAD. Cuando se consideran las interacciones atómicas, distancias atómicas, y cambios de densidad, es más usual utilizar la energía libre de Helmholtz  $F(T, V, N_i)$ , relacionadas entre sí por

$$G(T, P, N_i) = F + PV = F - \frac{\partial F}{\partial V} V \quad (70)$$

$$F(T, V, N_i) = G - PV = G - \frac{\partial G}{\partial P} P \quad (71)$$

Durante el cálculo, la energía libre molar de cada fase es modelada. En los casos en que exista más de una subred en cada fase se utiliza el formalismo de composición de energía, que permite interpretar intercambio de orden de largo o corto alcance. El intercambio de átomos por orden de corto alcance es tratado típicamente por un método de intercambio de pares cuasi-químico (diferencia de energías por sustitución).

Supongamos que la fase  $\alpha$  está formada por  $(A_i \cdots)_a (B_j \cdots)_b \cdots$  componentes y subredes. Cada paréntesis denota una subred, de componentes dados por la letra en su interior, mientras que el subíndice indica el número de la subred. La energía libre molar de la fase  $\alpha$  estará dada por

$$G_m^\alpha = \sum_{A_i, B_j, \dots} \left( \prod_p y_q^p \right) G_{A_i, B_j, \dots}^\Phi + \Delta G_m^{\alpha/\Phi} \quad (72)$$

La suma se extiende sobre todos los elementos de cada subred, y el producto de las fracciones molares  $y_q^p$  sobre todas las subredes  $p$  para cada elemento  $q$ . El término  $G_{A_i, B_j, \dots}^\Phi$  es la energía libre de Gibbs de una estructura  $\Phi$  con un elemento en cada subred de composición  $(A_i \cdots)_a (B_j \cdots)_b \cdots$ , denominados miembros compuestos, y  $\Delta G_m^{\alpha/\Phi}$  es la diferencia entre la energía libre de la fase  $\alpha$  y la energía libre de referencia.

Cuando todos los miembros compuestos tienen la misma estructura, la energía libre coincidirá con la de mezcla  $\Delta G_m^{mix}$ . A menudo, cuando los miembros compuestos tienen una estructura estable,  $\Delta G_m^{\alpha/\Phi}$  corresponde a la denominada energía de formación del compuesto.

Se hace evidente en esta discusión la importancia del concepto de estabilidad de redes (o sub-redes) y la relación que existe con la energía de formación de compuestos y por ende de la energía libre de exceso de mezcla. Dado que no es motivo central de este curso adentrarnos en la conformación del algoritmo de cálculo no se prosigue con la discusión.

Sin embargo, para el que desee introducirse en la utilización o implementación del método, sugiero referirse a las siguientes referencias: (Kattner 1997, Udovskiy 2002, Chang et al. 2004, Spencer 2008, Liu 2009)

## Apéndice I: Teoremas Matemáticos

**Teorema 1** Si existe una relación entre las variables  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , podemos expresar  $z$  en función de  $x$  e  $y$ , por lo tanto

$$dz = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

Llamando

$$M = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y$$

$$N = \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$$

tenemos que

$$dz = M dx + N dy$$

siendo  $z$ ,  $M$  y  $N$  todas funciones de  $x$  e  $y$ . Derivando parcialmente  $M$  respecto de  $y$  y  $N$  respecto de  $x$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial M}{\partial y} \right)_x &= \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \\ \left( \frac{\partial N}{\partial x} \right)_y &= \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \end{aligned}$$

ya que las derivadas cruzadas son iguales,

$$\boxed{\left( \frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial N}{\partial x} \right)_y} \quad (73)$$

conocida como condición de diferencial exacta.

**Teorema 2** Sea  $f(x, y, z)$ , mientras que existe una relación entre las variables  $(x, y, z)$  entonces podrá considerarse a  $f$  como una función de dos de las variables cualquiera entre ellas. En forma análoga, cabe la posibilidad de tomar una de las variables  $(x, y, z)$  y definirla como función de una de las otras dos y de  $f$ . Por lo tanto, si  $x$  es función de  $f$  y de  $y$ ,

$$dx = \left( \frac{\partial x}{\partial f} \right)_y df + \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_f dy$$

Del mismo modo,

$$dy = \left( \frac{\partial y}{\partial f} \right)_z df + \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_f dz$$

y sustituyendo

$$dx = \left[ \left( \frac{\partial x}{\partial f} \right)_y + \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_f \left( \frac{\partial y}{\partial f} \right)_z \right] df + \left[ \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_f \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_f \right] dz$$

pero como también

$$dx = \left( \frac{\partial x}{\partial f} \right)_z df + \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_f dz$$

Igualando los términos en  $dz$  obtenemos

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f &= \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_f \\ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_f &= 1 \end{aligned} \quad (74)$$

**Ecuaciones de Maxwell:** Las propiedades de una sustancia pura pueden describirse en base de la energía interna  $U$ , la entalpía  $H = U + PV$ , la función de Helmholtz  $F = U - TS$  y la energía libre  $G = H - TS$ . Cualquiera de estas funciones puede considerarse como función de dos de las variables  $P$ ,  $V$  y  $T$ . Por otro lado, las funciones  $U$ ,  $H$ ,  $F$  y  $G$  son funciones de estado y por lo tanto sus diferenciales son exactas:

- $dU = TdS - PdV$ ; de donde  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$
- $dH = TdS + VdP$ ;  $\longrightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$
- $dF = -SdT - PdV$ ;  $\longrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$
- $dG = -SdT + VdP$ ;  $\longrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

Las ecuaciones precedentes se conocen como ecuaciones de Maxwell. No se refieren a un determinado proceso, sino que son condiciones que deben cumplirse en cualquier caso en condiciones de equilibrio.

## Index

Attachment kinetics, 63

*capacidad calorífica*, 10

*constante de equilibrio*, 18

*cristalización binaria*, 47

*descomposición espinodal*, 34

*diagrama peritético*, 36

Ecuación de Clapeyron, 15

Ecuación de Clausius-Clapeyron, 15

Ecuación de estado, 6

ecuación de Gibbs-Duhem, 21

Ecuaciones de Maxwell, 76

Ecuaciones TdS, 13

energía libre de Gibbs, 9

energía libre de Helmholtz, 9

entalpía, 8

entropía, 7

Equilibrio local, 61

Equilibrio, jerarquía, 60

fracción molar, 20

*Ley de Henry*, 25

Ley de Raoult, 23

*Primera Ley de la Termodinámica*, 7

Regla de extensión de Schreinemakers, 56

sección de isocomposición, 54

*Segunda ley de la Termodinámica*, 7

solución, 20

*solute*, 20

*solvente*, 20

Teoremas Matemáticos, 75

*Tercera Ley de la Termodinámica*, 12

ternario, 43

*tie-lines*, 43

triángulo de composición, 43