

Diagramas y transformaciones de fase

2. Fundamentos termodinámicos, sistemas de un componente, sistemas binarios y ternarios

M^a Concepción Merino Casals

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.
Facultad de Ciencias Químicas. Ciudad Universitaria 28040 Madrid
cmerinoc@quim.ucm.es

Resumen: En este tema suponemos que el alumno está familiarizado con los conceptos termodinámicos básicos, por lo que solo se va a plantear un recordatorio de los conceptos necesarios para entender los diagramas de fases en sistemas condensados. Se plantea la aplicación de la regla de las fases a estos sistemas condensados y se deduce la termodinámica de las soluciones en estado sólido. Se definen los distintos equilibrios de tres fases. Se emplea el concepto de entalpía de mezcla y entropía de mezcla y potencial químico. A partir de los diagramas de energía libre composición se trazan los diagramas de fases tanto binarios como ternarios. Además se explica su utilización para predecir el sentido de una determinada transformación en estado sólido.

Palabras clave: Termodinámica de soluciones. Diagramas de fases binarios. Diagramas de fase ternarios

FUNDAMENTOS TERMODINÁMICOS

Vamos a comenzar recordando los principios de la termodinámica que se necesitan para comprender las transformaciones de fase que se producen en el estudio de los materiales. Si consideramos el caso más general de una determinada transformación que pasa del estado 1 al 2 en un sistema cerrado, de acuerdo con la termodinámica, el primer principio dice que $U_2 - U_1 = \delta Q - \delta W$, donde U_2 y U_1 son las energías internas del estado 2 y 1, respectivamente, δQ y δW son las variaciones que sufren el calor Q y el trabajo W durante la transformación. En el caso de un sistema simple, podemos escribir que la variación que sufre la energía interna es $dU = C_v dT - PdV$, donde C_v es el calor específico a volumen constante, P la presión y dT y dV las variaciones de la temperatura y volumen respectivamente.

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^C \mu_i dN_i$$

Si consideramos un sistema simple abierto (llamada ecuación de Euler) tenemos que considerar en la ecuación tanto la variación de la entropía dS , como la suma de las variaciones de los potenciales químicos μ_i de cada uno de los componentes del sistema 1, 2, 3,C, por el número de moles de cada componente N .

La ecuación fundamental de la termodinámica dice que la energía interna U es función de S , V y el número de moles de cada componente N_i como refleja la siguiente ecuación $U = U(S, V, N_1, \dots, N_C)$. De la misma forma podemos escribir la variación de la entropía $S = S(U, V, N_1, \dots, N_C)$. De estas ecuaciones se deduce que la variación de la energía interna cuando se mantienen constantes S , V , y los moles de todos los componentes es mayor o igual a cero, $(\delta U)_{S, V, N_1, \dots, N_C} \geq 0$. Por otra parte la variación de la entropía cuando se mantienen constantes U , V , y los moles de todos los componentes es menor o igual a cero, $(\delta S)_{U, V, N_1, \dots, N_C} \leq 0$.

A partir de la ecuación de Euler se puede derivar la energía interna U respecto a la entropía S , volumen V y número de moles de cada componente y tendremos los valores de T , P y μ_i en las ecuaciones siguientes $T = \frac{\partial U}{\partial S} = T(S, V, N_1, \dots, N_C)$,

$$P = \frac{\partial U}{\partial V} = P(S, V, N_1, \dots, N_C), \quad \mu_i = \frac{\partial U}{\partial N_i} = \mu_i(S, V, N_1, \dots, N_C)$$

Concepto de Equilibrio

Se dice que un sistema termodinámico está en equilibrio cuando nada observable le sucede en el transcurso del tiempo, es decir, cuando todas sus propiedades medibles permanecen estacionarias. En estas condiciones todas las fuerzas exteriores deben neutralizarse, tanto las exteriores como las interiores.

En un sistema termodinámico, existirán tres tipos de equilibrio: térmico que supone igualdad de temperaturas en todos los puntos del sistema; mecánico la igualdad de presiones en todas las partes del sistema y químico la igualdad de potenciales químicos que supone que los átomos que forman el sistema no tienen tendencia a modificar su estructura, ya sea mediante transformaciones físicas (cambios de estado de agregación, polimórficos, disolución, difusión o precipitación) o mediante reacciones químicas entre partes del sistema o entre estas y el medio exterior. Un sistema está en equilibrio cuando está en equilibrio térmico, mecánico y químico.

Para entender mejor el concepto de equilibrio vamos a utilizar un ejemplo mostrado en la figura 1. Disponemos una caja de forma rectangular sobre una superficie plana como una mesa. Cuando la caja está apoyada por su cara más larga, se dice que el equilibrio es estable, caso A, ya que no hay otra forma de colocar la caja

que suponga menor energía. En el caso de que estuviera apoyada por la cara más corta, C, sería un equilibrio metaestable. Este tipo de equilibrio representa que la caja no se caería de su posición, pero hay “otra forma de estar” que supone mayor estabilidad (caso A). Por último si la colocamos por un vértice, sería el equilibrio inestable, B, la caja se caería para adoptar una forma de mayor estabilidad.

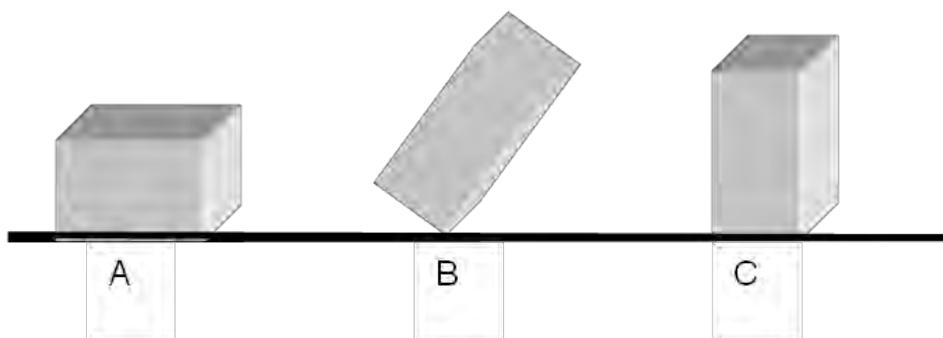


Figura 1 Ejemplo de equilibrio. A) Estable, B) Inestable, C) Metaestable.

Condiciones de equilibrio

Imaginemos un sistema capaz de experimentar alguna de las transformaciones citadas. Prueba la experiencia que basta modificar alguna de las condiciones exteriores presión, volumen o temperatura, para que la transformación se produzca, si el sistema estaba en equilibrio, y si no, cese o cambie el sentido.

Los principios fundamentales de la termodinámica permiten predecir el sentido de una transformación y saber cuando el sistema está en equilibrio. Vamos a comentar los principales conceptos termodinámicos.

Energía interna

La energía interna de un sistema se define como la suma de todas las energías cinéticas y potenciales de todas las partes del sistema. Si el sistema está aislado del exterior (cerrado) la energía interna del sistema permanecerá constante, pero si se le permite reaccionar con el exterior la energía interna cambiará. Cuando cambia el estado del sistema, se produce un incremento de energía interna que será $U_2 - U_1 = \delta Q - \delta W$. Podemos considerar un gas a la presión P que se expande. El gas realizará un trabajo contra el exterior, siendo el trabajo $\delta W = PdV$, por lo que la primera Ley de la termodinámica (Ley de la conservación de la energía) podemos escribirla:

$$dU = \delta Q - PdV$$

Contenido calorífico o Entalpía

El contenido calorífico o entalpía está relacionado con la energía interna por la ecuación:

$$H = U + PV$$

La capacidad calorífica de una sustancia se define como la cantidad de calor que hay que suministrar al sistema para elevar un grado su temperatura.

$$C = \frac{\delta Q}{\delta T}$$

Dividiendo la ecuación $dU = \delta Q - PdV$ por dT tendremos:

$$\frac{dU}{dT} = \frac{\delta Q}{dT} - P \frac{dV}{dT}$$

Que a si consideramos el volumen constante nos daría la capacidad calorífica a volumen constante:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$$

Para obtener la capacidad calorífica a presión constante C_p , se diferencia la ecuación $C = \frac{\delta Q}{\delta T}$, considerando P como una constante, se sustituye dU por el valor de este en función de la entalpía H y se divide por dT

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p$$

En el estudio de los materiales se trabaja con C_p ya que los cambios de entalpía son más importantes que los cambios de energía interna.

Entropía

La entropía puede ser considerada desde dos puntos de vista. La termodinámica clásica, en la que la entropía es una función termodinámica que se define como $dS = \delta Q/T$ y la aproximación atomística o de la mecánica estadística, en la que la entropía es una medida del número de formas de colocarse los átomos o moléculas que forman un sistema. $S = K \ln p$, donde k es la constante de Boltzmann ($k = R/N_a$, R es la constante de los gases y N_a el número de Avogadro) y p la probabilidad de una distribución dada.

Energía libre

En un sistema aislado está en equilibrio cuando la entropía es máxima. En el estudio de los materiales los sistemas no están aislados del exterior, por lo que no podemos utilizar la entropía como criterio para establecer el equilibrio. Necesitamos una función que nos defina las condiciones de equilibrio en cualquier caso. Esta función es la energía libre.

En condiciones isobáricas e isotermas la expresión $d(H - TS)_{T,P} \leq 0$ define las condiciones de equilibrio del sistema. Para reacciones reversibles $H - TS = 0$ y en reacciones irreversibles $H - TS < 0$. A esta expresión $H - TS$ se le llama energía libre de Gibbs, G. Si las condiciones son a temperatura y volumen constante $d(U - TS)_{T,V} \leq 0$ a esta expresión $(U - TS)_{T,P}$ se le llama energía libre de Helmholtz cuyo símbolo es F

Utilización de G.

Sabemos por las ecuaciones $G = H - TS$ y $H = U + PV$, que la energía libre de Gibbs es $G = U + PV - TS$. Si expresamos dicha ecuación en forma diferencial tenemos $dG = dU + d(PV) - d(TS)$. Si operamos y utilizamos la ecuación de Euler

$$dG = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i - SdT - TdS + VdP + PdV$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i = \sum_i N_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dN_i$$

Si derivamos respecto a la temperatura $\frac{\partial G}{\partial T} = -S$ tenemos la entropía con signo negativo; si lo hacemos respecto a la presión $\frac{\partial G}{\partial P} = V$ tenemos el volumen; y si lo hacemos respecto al número de moles del componente i , $\frac{\partial G}{\partial N_i} = \mu_i$ cuando $i = 1, \dots, C$ tenemos el potencial químico.

Propiedades molares parciales

Sea Y una magnitud extensiva $Y = Y(T, P, N_1, \dots, N_C)$ que depende de T, P, y número de moles de cada componente. La propiedad molar parcial \bar{Y}_i será la derivada parcial de esa magnitud respecto al número de moles del componente i permaneciendo constantes T, P y los números de moles de los otros componentes del sistema, que se expresa como

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} = \bar{Y}(T, P, x_1, \dots, x_{C-1})$$

Si aplicamos la ecuación de Euler: $\bar{Y}_i = \sum_{i=1}^c \bar{Y}_i N_i$ que nos dice que la propiedad

molar parcial es el sumatorio desde el componente 1 hasta el C del producto de las propiedades molares parciales de cada componente por el número de moles de ese componente.

Podemos ver en la figura 2, como se puede representar la variación de la magnitud con la fracción molar y la definición de los valores de la magnitud molar parcial.

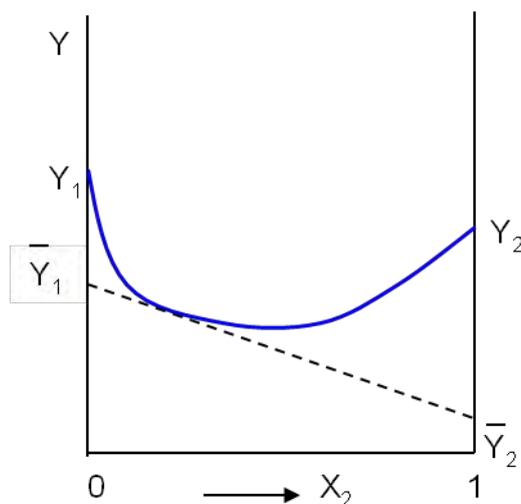


Figura 2. Representación gráfica de la variación de la magnitud con la fracción molar.

Podemos definir alguna propiedad molar parcial como ejemplo. Así tenemos que el volumen molar parcial es $\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}}$, y el volumen molar $V = \sum_{i=1}^c \bar{V}_i N_i$ la

entalpía molar parcial $\bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}}$ y la entalpía molar $H = \sum_{i=1}^c \bar{H}_i N_i$ y por último la

energía libre molar de Gibbs $\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} \equiv \mu_i$, que es el llamado potencial

químico del componente i y la energía libre molar $G = \sum_{i=1}^c \mu_i N_i$

CONDICIONES TERMODINÁMICAS DE EQUILIBRIO. REGLA DE LAS FASES DE GIBBS

En termodinámica, normalmente las fases se denominan con letras griegas. Podemos definir fase como cualquier porción de materia macroscópicamente homogénea que tiene las mismas propiedades en todos sus puntos. Un sistema homogéneo de varios componentes es el que está formada por una sola fase, estando formada por la mezcla de varias especies químicas, que no reaccionan entre sí y cuyas proporciones pueden variar sin la aparición de una nueva fase.

		Fases
		$\alpha, \beta, \chi, \dots, \varphi$
componentes	1	$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \mu_1^\chi \dots \mu_1^\varphi$
	2	$\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \mu_2^\chi \dots \mu_2^\varphi$
	3	$\mu_3^\alpha = \mu_3^\beta = \mu_3^\chi \dots \mu_3^\varphi$
	.	.
	.	.
	.	.
	.	.
	.	.
	C	$\mu_X^\alpha = \mu_X^\beta = \mu_X^\chi \dots \mu_X^\varphi$

Nº de igualdades por componente

Figura 3. Relaciones entre componentes, fases y número de igualdades entre ellas.

Supongamos una fase φ en la que la energía libre de Gibbs de dicha fase será igual a $G^\varphi = \sum_i \mu_i^\varphi N_i^\varphi$, siendo μ_i^φ el potencial químico o energía molar parcial del componente i en la fase φ y N_i^φ el número de moles del componente i en la fase φ . De acuerdo con este razonamiento, la energía libre de Gibbs de la fase φ será función de la presión, la temperatura y los números de moles de cada componente en la fase, es decir $G_i^\varphi(T, P, N_1^\varphi, \dots, N_c^\varphi)$. De ello se deduce que el potencial químico del componente i en la fase φ también dependerá de T y P y de las fracciones molares de cada componente en la fase $\mu_i^\varphi(T, P, X_1^\varphi, \dots, X_c^\varphi)$ para $i = 1, \dots, C$.

Vamos a considerar que en el sistema tengamos varias fases, sería un equilibrio multifásico. Tenemos $1, 2, 3, \dots, C$ componentes y $\alpha, \beta, \chi, \dots, \varphi$ fases.

El potencial químico del componente 1 es el mismo en todas las fases. Lo mismo ocurre con el componente 2y con el C. Por ello tendremos tantas igualdades como fases hay menos 1, es decir, número de igualdades $(F-1)$ y como tenemos C componentes, tendremos $C(F-1)$ igualdades.

Por otra parte tenemos que el número de variables (presión, temperatura y las fracciones molares de las fases) son $2 (P \text{ y } T) + (C-1)F$, puesto que la suma de fracciones molares es 1, conociendo todas menos una tendríamos todas las fracciones, $(C-1)$ y esto sería para cada fase, es decir $(C-1)F$, Figura 3. Si llamamos al número de variables independientes L tendremos que sería igual al número de variables que tenemos menos el número de ecuaciones que las ligan, $L = 2 + (C-1)F - C(F-1)$. Por tanto $L = C - F + 2$ ó la llamada Regla de las fases $F + L = C + 2$.

Equilibrios posibles

Podemos representar en la tabla 1 tanto los nombres de los sistemas en función del número de componentes como las libertades que existen en cada caso. Además podemos recoger el tipo de representación grafica que implica cada sistema, punto, línea o superficie. Por otra parte se considera que en el caso de los sistemas condensados (fases sólidas o líquidas) no hay variación de presión, y porque además casi siempre se trabaja a presión atmosférica, por lo que disminuye en 1 el número de libertades posibles. En un sistema de 2 componentes $F + L = C + 1 \rightarrow F + L = 2 + 1 = 3 \rightarrow L = 3 - F$.

$$F = 1 \rightarrow L = 3 - 1 = 2 \text{ superficie}$$

$$F = 2 \rightarrow L = 3 - 2 = 1 \text{ línea}$$

$$F = 3 \rightarrow L = 3 - 3 = 0 \text{ punto}$$

Nº de componentes individuales			1	2	3	4	C
Nombre del sistema			Monario	Binario	Ternario	Cuaternario	-
Nº variables composición por fase			0	1	2	3	-1
Nº máximo de L=nº total variables			2	3	4	5	1
Dimensiones representación geométrica más completa			2	3	4	5	+1
Libertades	Nombre equilibrio	Dimensión representación geométrica	Nº de fases presentes				
0	Invariante	Punto	3	4	5	6	C+2
1	Mono variante	Línea	2	3	4	5	C+1
2	Bivariante	Superficie	1	2	3	4	C
3	Trivariante	Volumen	0	1	2	3	C-1
4	4-variante	4-dimensiones	0	NO	1	2	C-2

Tabla 1. Datos de fases, libertades, y nombre de los posibles sistemas

SISTEMAS DE UN COMPONENTE

Si aplicamos la regla de las fases a un sistema de un componente tendremos que $F + L = C + 2$ por lo que si el número de componentes es uno, $C = 1 \rightarrow F + L = 3$. Las posibles fases serían 1, 2 ó 3. Cuales serían dichas fases lo podemos visualizar en el ejemplo. Un sistema con un solo componente podría estar como fase sólida, líquida o gas. Si el sistema no tiene ninguna libertad y tienen que existir tres fases, éstas han de ser sólido, líquido y gas y en este caso al no haber ninguna libertad la temperatura es constante, es decir, solo puede hacer una temperatura donde coexistan las tres fases y su representación en un diagrama temperatura composición sería un punto, $F = 3$; $L = 0$ y las fases sólido + líquido + gas. ●

Si el sistema tiene una libertad habrá dos fases, $F = 2$; $L = 1$, que serán una de las parejas que mostramos a continuación (sólido + líquido), (sólido + gas) o (gas+ líquido) y en este caso la representación en el diagrama temperatura composición sería una línea 

En el caso de dos libertades, solo existirá una fase $F = 1$; $L = 2$ que puede ser sólido, líquido o gas y cuya representación en un diagrama temperatura composición sería una superficie 

La siguiente cuestión es cuales serían las libertades. En el caso de un componente sería la presión y la temperatura ya que la composición de la fase no varía al ser un componente puro.

Para conocer la energía libre de una sustancia es necesario conocer tanto la entalpía como la entropía a una determinada temperatura. Estas cantidades las podemos conocer a partir del calor específico a presión constante de acuerdo con las

$$\text{ecuaciones } H(T, P_0) \approx H_{0K}^0 + \int_0^T C_p dT \text{ y } S(T, P_0) \approx \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

La representación grafica de la energía libre en función de la presión P y la temperatura T la podemos ver en la figura 4. Al variar P y/o T los valores de G se sitúan sobre una superficie curva como se observa en la figura 4.

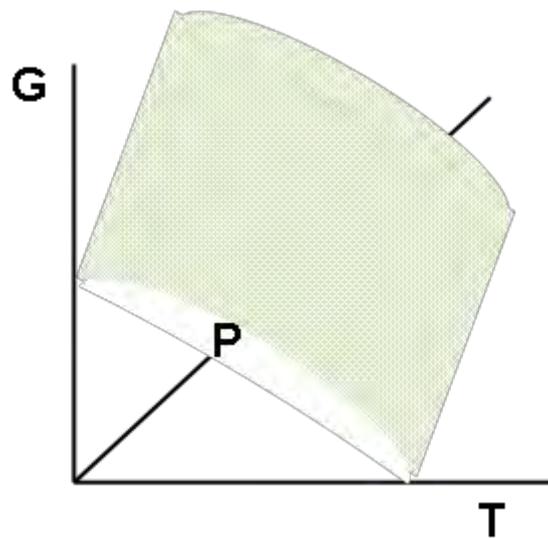


Figura 4. Representación del diagrama G-P-T para un componente.

En el caso de que existan dos fases, como f y g, cada una tendrá una superficie como la de la figura 4, por lo que existirá una línea que representa el corte de los dos planos. Sobre esa línea, figura 5 A, se dan las condiciones de equilibrio entre dos fases. De la misma forma podemos ver el equilibrio entre tres fases f, g y v, con tres líneas de corte y un punto común donde coexisten las tres fases sin ningún grado de libertad, figura 5 B.

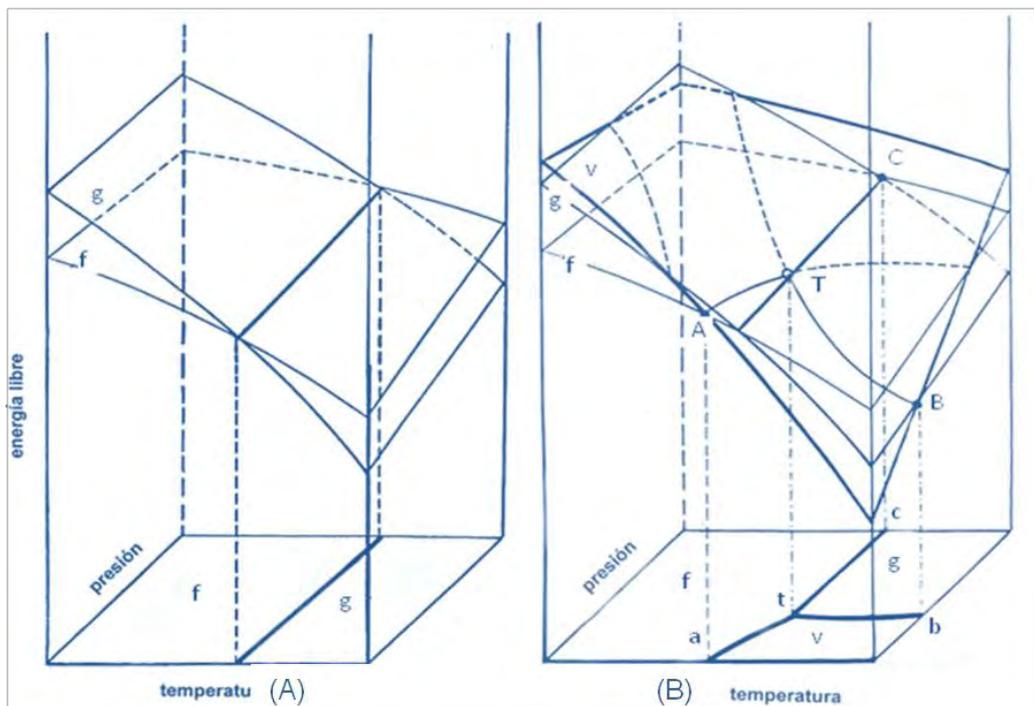


Figura 5. Representación del diagrama G-P-T A) para un sistema de dos componentes y B) para un sistema de tres componentes.

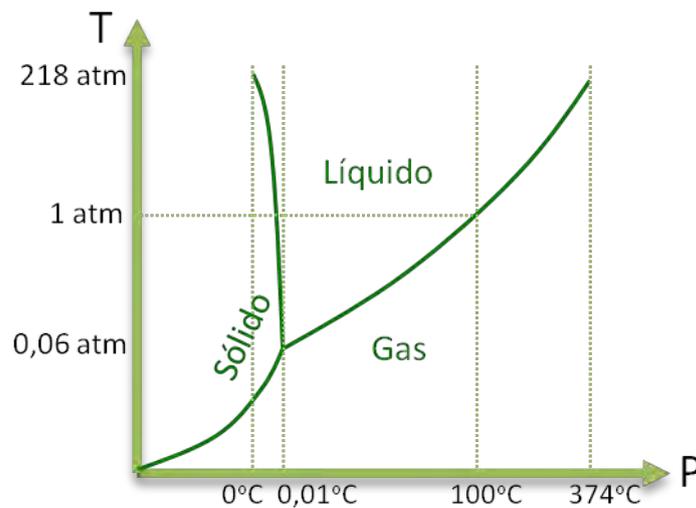


Figura 6. Representación del diagrama P-T para el agua.

Una forma más sencilla de representar el equilibrio en un sistema de un componente es en un diagrama P-T. En la figura 6 tenemos la representación para el agua, donde se muestran superficies con una fase, líneas que representan el equilibrio de dos fases y un punto triple donde coexisten tres fases a P y T constantes. Tc es la temperatura crítica, que es la máxima temperatura a la cual una sustancia puede existir como líquido.

La condición de equilibrio en un sistema de un solo componente en el que coexisten dos fases es: $\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta$, es decir que el potencial químico del componente 1 es el mismo en las dos fases, , que como solo hay un componente pueden eliminarse los subíndices, $\mu^\alpha = \mu^\beta$, lo que implica que $\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial N^\alpha}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial N^\beta}\right)_{T,P}$, que siendo la energía libre G' una magnitud extensiva (diferente de G que es la energía libre molar) será igual a $G'^\alpha = N^\alpha \cdot G^\alpha$ y $G'^\beta = N^\beta \cdot G^\beta$ de lo que se deduce que $G^\alpha = G^\beta$. Podemos decir, que para que se encuentren en equilibrio dos fases de un elemento puro, deben ser iguales las energías libres molares. Esta condición se representa en la figura 7 para el caso del agua. Tenemos líneas donde $G^S = G^L$; $G^S = G^V$ y $G^V = G^L$ y un punto donde coexisten las tres fases y $G^S = G^L = G^V$.

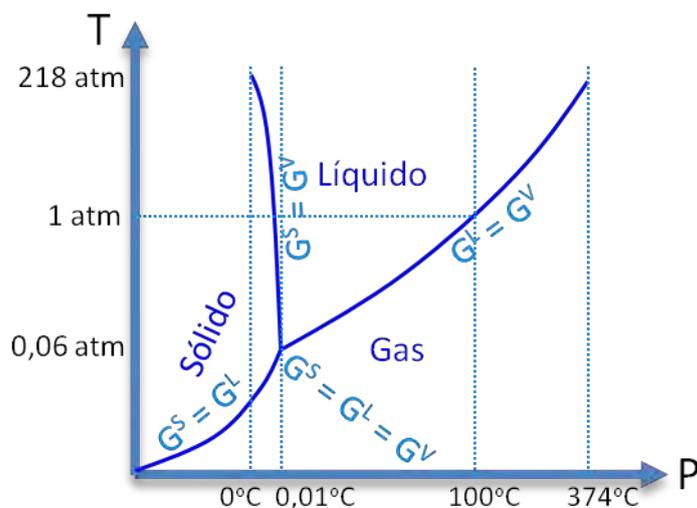


Figura 7. Diagrama P-T del agua con los puntos, líneas y superficies donde coexisten una, dos o tres fases.

CAMBIOS DE FASE

Analizadas las condiciones de equilibrio de un sistema de un componente, estudiaremos las condiciones en las que se producen cambios de fase. Una sustancia está en equilibrio, en condiciones dadas de presión y temperatura, se presentará en la forma a la que corresponda un valor mínimo de energía libre molar dado por $G = H - TS$.

Para el caso del carbono en que pueden existir dos fase solidas, grafito y diamante, se establecen los equilibrios entre las fases, al igual que el caso del agua. Se dice que el carbono tiene dos formas alotrópicas o polimórficas, figura 8 A. En el caso de la sílice tenemos cuatro fases sólidas, α -cuarzo, β -cuarzo, β -tridimita y β -cristobalita, figura 8 B.

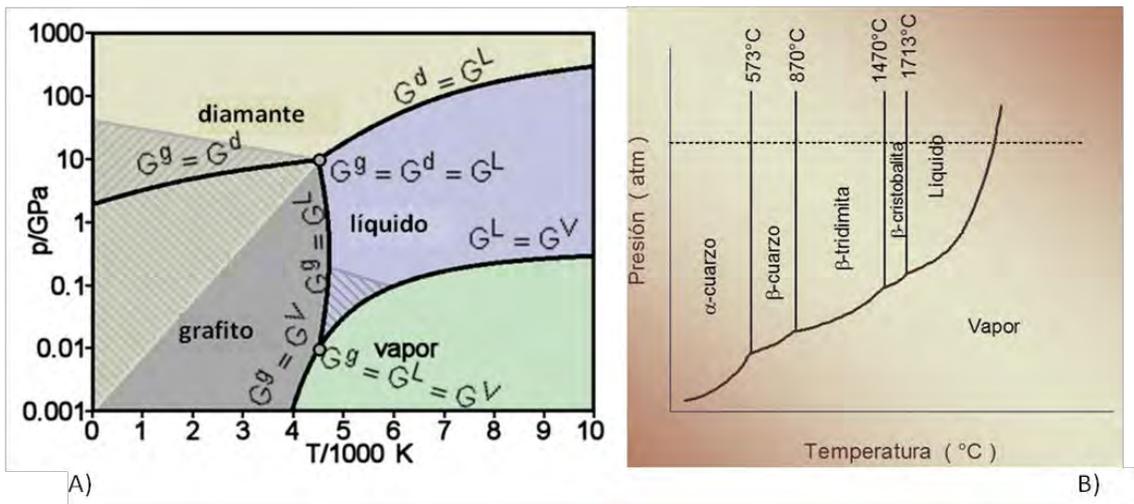


Figura 8. Representación del diagrama P-T para A) Carbono y B) Sílice.

Como acabábamos de comentar, en el equilibrio la energía libre de Gibbs es un mínimo a T y P dadas. Vamos a establecer cómo cambia dicha energía libre de Gibbs, G en función de la temperatura. Para ello vamos a ver cómo cambian H y S con la temperatura.

Por una parte tenemos que la variación de entalpía es el calor cedido o absorbido por el sistema $dH = dQ$. Como esta variación de calor es $C_p dT$, lo que implica que si integramos respecto a la temperatura tenemos $H = H_0 + \int_0^T C_p dT$

En el caso de la entropía, S, la variación de la entropía $dS = \frac{dQ}{T}$ o que en función de C_p sería $dS = \frac{C_p}{T} dT$ que si integramos respecto a la temperatura, queda

que $S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$ ya que S_0 es cero a 0K.

Podemos realizar una representación gráfica donde se muestre como cambian tanto C_p , H, S y G con la temperatura.

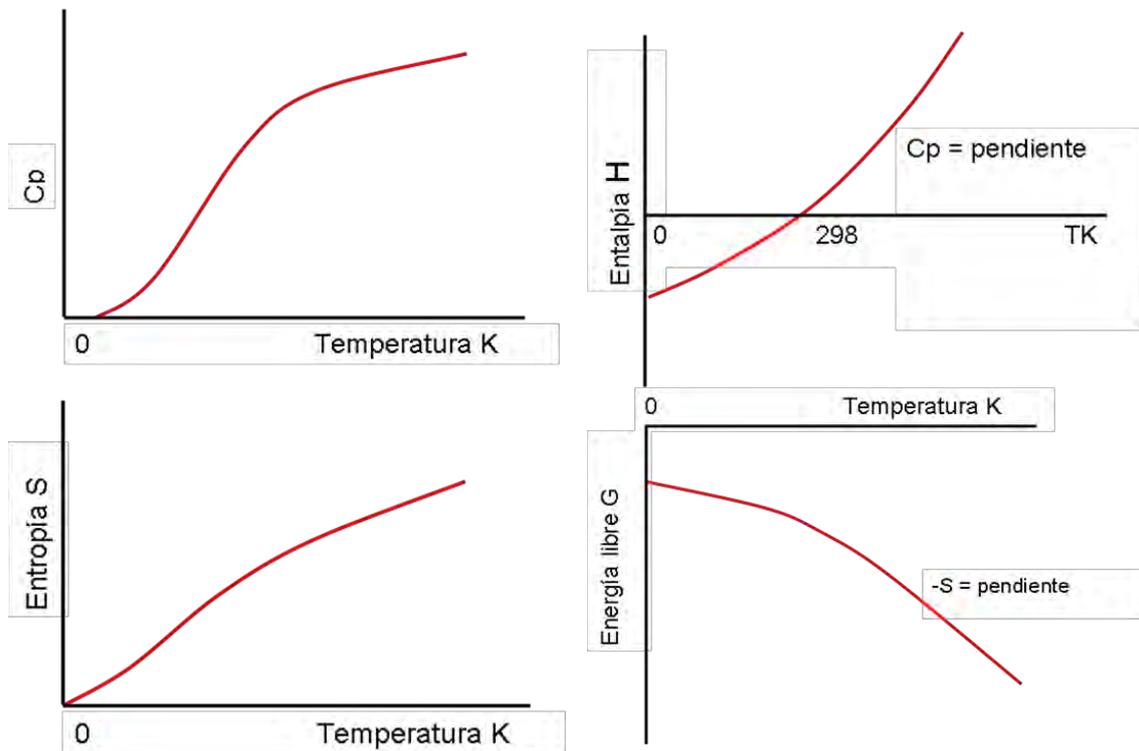


Figura 9. Representación gráfica de Cp, H S y G frente a la temperatura.

Consideremos ahora un cuerpo puro que puede existir en fase sólida y en fase líquida, como vemos en la Figura 10, donde se muestra la representación grafica de la entalpía y la energía libre para un cuerpo puro frente a la temperatura. A cualquier temperatura, la entalpía de la fase líquida es mayor que la entalpía de la fase sólida. $H_L > H_S$, lo que indica que la fase líquida tiene mayor energía interna U . En el punto de fusión P_f , el calor aportado no aumenta la temperatura, se utiliza para aportar el calor latente L , que se necesita para convertir el sólido en líquido, lo que significa que a esa temperatura el C_p es infinito.

Vemos también que a bajas temperaturas, la energía libre de Gibbs es mayor para la fase líquida, $G_L > G_S$. La fase líquida tiene mayor entropía que la fase sólida, mayor desorden, lo que hace que la energía libre de la fase líquida disminuye más deprisa que la energía libre de la fase sólida a medida que aumenta la temperatura. Por debajo del punto de fusión, es decir a bajas temperaturas, la energía libre de la fase sólida es menor que la de la fase líquida, $G_S < G_L$. Cuando se cruzan las dos curvas, la energía libre de la fase sólida y líquida son iguales, indicando la coexistencia de las dos fases, siendo el punto de fusión el punto donde se cumple que $G_S = G_L$. Por último, para elevadas temperaturas la energía libre de la fase líquida es menor que la de la fase sólida $G_L < G_S$, estableciendo que por encima del punto de fusión la fase más estable es la fase líquida.

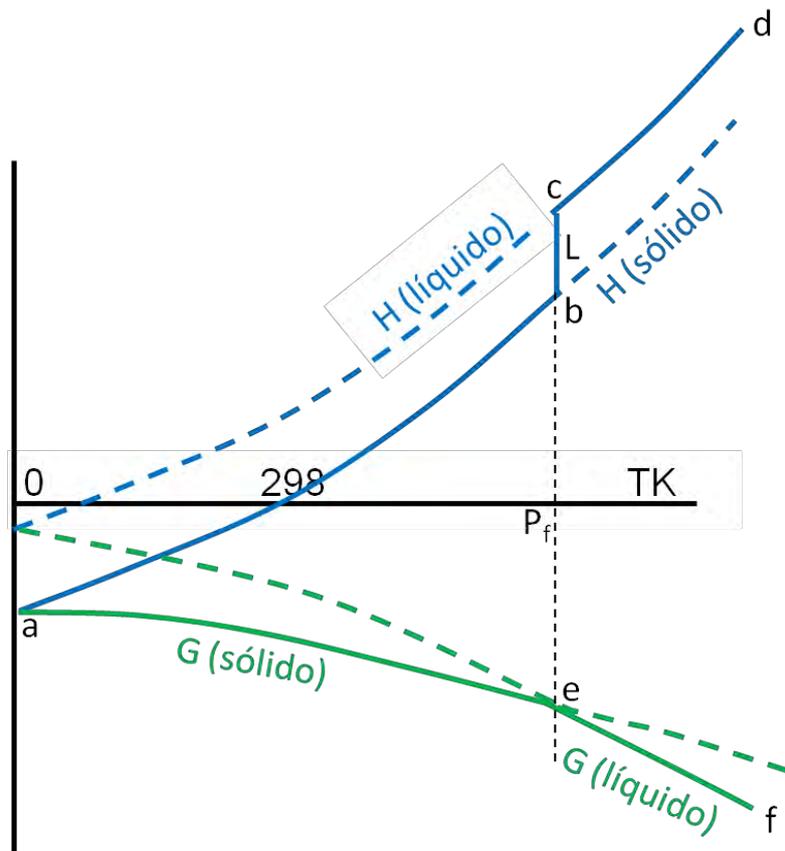


Figura 10. Representación gráfica de la entalpía y la energía libre para un cuerpo puro frente a la temperatura.

Vamos a ver un ejemplo de un metal como el estaño, capaz de adoptar dos formas alotrópicas. La variedad β o estaño blanco (metálico), tetragonal centrado en el cuerpo y la variedad α o estaño gris (no metálico) que cristaliza con la estructura cúbica diamante. A $13,2^\circ\text{C}$ se produce el equilibrio entre las dos fases sólidas α y β , lo que significa que $G^\alpha = G^\beta$. Por encima de esa temperatura es estable el estaño blanco y por debajo el estaño gris. A presión atmosférica, la energía libre molar del estaño blanco G^β , por encima de $13,2^\circ\text{C}$ es menor que la energía libre molar del estaño gris G^α y por debajo de esa temperatura ocurrirá lo contrario.

Si anteriormente hemos visto que en el caso de una fase sólida y una líquida podíamos explicar fácilmente la estabilidad de cada fase en función de la mayor o menor entropía y energía interna, vamos a ver cómo podemos justificar la estabilidad de estas dos fases sólidas en función de la temperatura.

Para ello volvemos a la ecuación de la energía libre $G = H - TS = U + PV - TS$. Cuando la temperatura es baja, el producto TS es pequeño, lo que implica que no hay vibración y por tanto no hay desorden. Cuando las fases son condensadas (sólidos o líquidos) el

producto PV también es pequeño lo que hace que en este caso la energía libre de Gibbs es aproximadamente igual a la energía interna $G \cong U$.

La fase estable será aquella de menor energía interna, es decir aquella fase de enlaces más fuertes. Ocurrirá también el caso contrario, la fase de mayor energía interna será la de enlaces más débiles. Las fases más compactas tienen menor energía interna y las menos compactas tienen mayor entropía de vibración. En el caso de estaño, la fase α Sn de estructura cúbica diamante es menos compacta que la fase β Sn tetragonal, pero tiene mayor fuerza de enlace lo que hace que a baja temperatura la fase α Sn es la fase estable.

SISTEMAS BINARIOS

Cuando en un sistema tenemos dos componentes la aplicación de la regla de las fases nos lleva a que $F + L = C + 2$ que al ser $C = 2$ nos queda que $F + L = 4$. Las posibilidades son: $F = 4; L = 0$ lo que supone puntos invariantes; si el número de fases es $F = 3; L = 1$, serán curvas monovariantes; y si hay dos fases, $F = 2; L = 2$ se representa como superficies; por último si solo hay una fase, $F = 1; L = 3$ corresponden a volúmenes.

El número máximo de variables independientes sería 3 y tendríamos que establecer cuáles son estas variables. Existen tres opciones la temperatura, T, la presión, P y la composición de cada fase.

Para poder representar el equilibrio necesitaremos un espacio de tres dimensiones. Debido a la complejidad de esta representación podemos hacer representaciones en dos dimensiones. Tenemos varias posibilidades, la primera sería trazar secciones isotérmicas a temperatura constante, la segunda diagramas presión-composición en representación plana, diagramas a presión constante, sección isóbara, o la tercera posibilidad, diagrama temperatura-composición en representación plana.

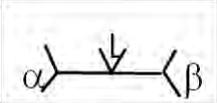
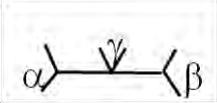
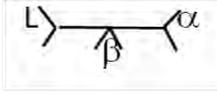
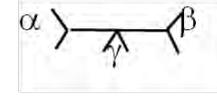
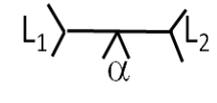
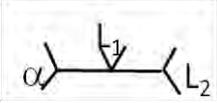
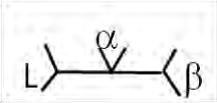
Sistemas binarios condensados

Hemos visto que la variación parcial de la energía libre en función de la presión a temperatura constante es la variación de volumen. En sistemas condensados esta variación de volumen es despreciable. $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V \cong 0$, lo que supone una débil influencia de la presión en los equilibrios. Este hecho se traduce en una reducción de los dominios de equilibrio en condiciones isobaras. Por tanto a presión constante (presión atmosférica) si tenemos tres fases $F = 3$, el número de libertades reducidas L_r sería cero; con dos fases $F = 2; L_r = 1$ y en el caso de una fase $F = 1; L_r = 2$. Por tanto en el estudio de materiales es habitual utilizar este hecho ya que la mayoría de los

procesos se realizan a presión atmosférica, donde la variación de volumen es despreciable, y donde normalmente no se utilizan fases gaseosas.

Vamos a ver la nomenclatura de los posibles equilibrios en los que interviene una fase líquida, L, o dos fases líquidas L_1 y L_2 y de una a tres fases sólidas α , β o γ a una temperatura constante llamada temperatura del equilibrio. De todos estos equilibrios, la mayoría de los sistemas que tienen aplicación industrial tienen reacciones del tipo eutéctico, eutectoide y peritético. Los otros tipos de equilibrios invariantes en los que participan tres fases suponen casos específicos de algunos sistemas.

El esquema que se muestra en cada uno de los equilibrios invariantes representa como se ve el equilibrio en el diagrama de equilibrio que vamos a utilizar para establecer las condiciones de equilibrio de un sistema dado.

$L \rightleftharpoons \alpha + \beta$		reacción eutéctica
$\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$		reacción eutectoide
$L + \alpha \rightleftharpoons \beta$		reacción peritética
$\alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma$		reacción peritectoide
$L_1 + L_2 \rightleftharpoons \alpha$		reacción sintética
$L_1 \rightleftharpoons \alpha + L_2$		reacción monotética
$\alpha \rightleftharpoons L + \beta$		reacción metatética

Energía libre de una solución binaria

Vamos a considerar que mezclamos dos componentes puros 1 y 2. La energía libre de la mezcla mecánica (poner en contacto) de esos elementos puros será $G_{mez.mec} = N_1 G_1 + N_2 G_2$ siendo G_1 y G_2 las energías libres de cada componente y N_1 y N_2 los moles de cada componente. Ahora si formamos un mol de solución la energía libre molar será $\bar{G} = x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2$, siendo x_1 y x_2 las fracciones molares de cada elemento, y \bar{G}_1 y \bar{G}_2 las energías libres molares parciales o potenciales químicos μ_1 y μ_2 , $G = x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2 = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2$.

Vamos a ver cuál es la energía libre de mezcla, es decir la energía que se ha puesto en juego por el hecho de producirse la mezcla ΔG_M , será el resultado de restar a la energía de la solución una vez formada, la que tenía la mezcla mecánica.

$$\Delta G_M = G_{sol.} - G_{mez. mec.} = x_1 (\bar{G}_1 - G_1) + x_2 (\bar{G}_2 - G_2)$$

De la misma forma podremos establecer la entalpía de mezcla ΔH_M

$$\Delta H_M = H_{sol.} - H_{mez. mec.} = x_1 (\bar{H}_1 - H_1) + x_2 (\bar{H}_2 - H_2)$$

O el volumen de mezcla ΔV_M

$$\Delta V_M = V_{sol.} - V_{mez. mec.} = x_1 (\bar{V}_1 - V_1) + x_2 (\bar{V}_2 - V_2)$$

En general para cualquier magnitud extensiva podemos escribir $\Delta Y_M = \sum_{i=1}^c x_i (\bar{Y}_i - Y_i)$ donde ΔY_M puede ser positivo o negativo, por lo que podremos hacer una representación donde podremos ver la variación de la propiedad extensiva con la fracción molar, figura 11.

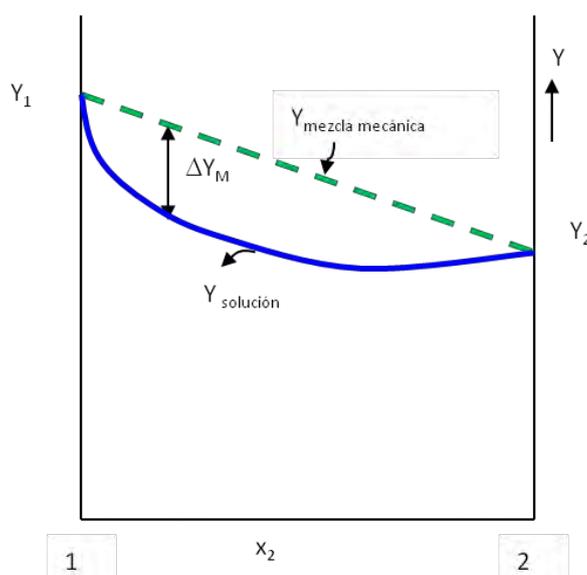


Figura 11. Representación de un diagrama de una magnitud extensiva en función de la fracción molar para la mezcla homogénea de los componentes 1 y 2.

Sistemas binarios con una sola fase

Vamos a ver como calculamos la energía libre de Gibbs G de una solución binaria de átomos de A y B. Suponemos que ambos tienen la misma estructura cristalina y que pueden mezclarse en cualquier proporción. Suponemos que se forma una solución sólida homogénea que tiene la misma estructura cristalina que A y B puros. Para obtener la solución mezclamos x_A moles de A (bolas negras) y x_B moles de B (bolas rojas) y formamos 1 mol de solución sólida donde $x_A + x_B = 1$.

La mezcla se va a realizar en dos etapas: en la primera pongo juntos x_A moles de A y x_B moles de B y en la segunda permitimos que los átomos se mezclen y formen solución sólida homogénea.

En la etapa 1 tendremos que la energía libre de esa etapa es: $G_1 = x_A G_A + x_B G_B$. Siendo G_A y G_B la energía libre de A y B puros a la temperatura y presión considerada. Podemos suponer que mezclamos átomos de A y B de la forma mostrada en la figura 12.

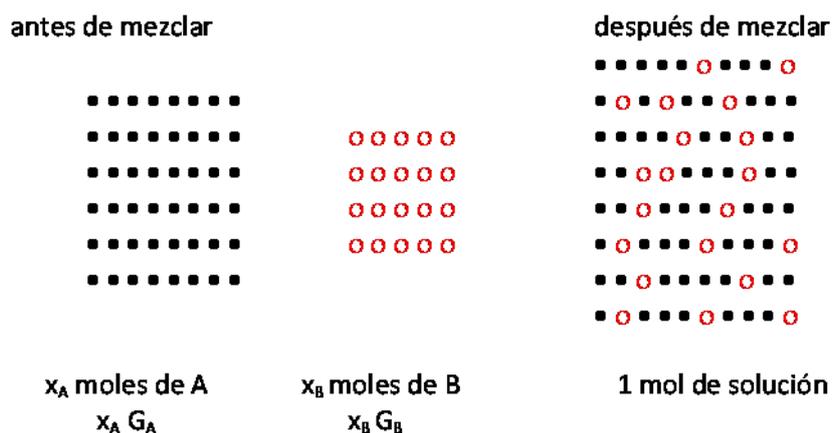


Figura 12. Representación de una mezcla bolas negras (x_A átomos de A) y bolas rojas (x_B átomos de B). Antes de la mezcla, etapa 1 las bolas están separadas y en la etapa 2 formamos 1 mol de solución.

La energía libre del paso 1 es $G_1 = x_A G_A + x_B G_B$ y después de haber mezclado en la etapa 2 la energía de la solución será la de la etapa 1 más la que se ha puesto en juego por el hecho de mezclar, que llamamos energía libre de mezcla ΔG_{mezcla} , luego la energía libre de la solución es $G_2 = G_1 + \Delta G_{mezcla}$.

Podemos representar la variación de energía libre de la etapa 1 (antes de mezclar) frente a la fracción molar siendo G_A y G_B las energías libres de los componentes puros A y B. Para cualquier composición de la aleación formada con A y B, G_1 estará sobre la recta que une G_A y G_B , figura 13. La energía libre del sistema

permanecerá constante durante la mezcla de los átomos de A y B y después de la etapa 2 la energía libre de la solución sólida G_2 será: $G_2 = G_1 + \Delta G_{mezcla}$.

ΔG_{mezcla} es el cambio de energía libre por el hecho de mezclarse. Si establecemos los valores de las energías libres de las distintas etapas, en la etapa 1 tendremos $G_1 = H_1 - TS_1$ y en la etapa 2; $G_2 = H_2 - TS_2$, por lo que la entalpía de la mezcla será $\Delta H_{mez} = H_2 - H_1$ y la entropía $\Delta S_{mez} = S_2 - S_1$. De esta forma podemos expresar que la energía libre que se pone en juego durante la mezcla es $\Delta G_{mez} = \Delta H_{mez} - T\Delta S_{mez}$

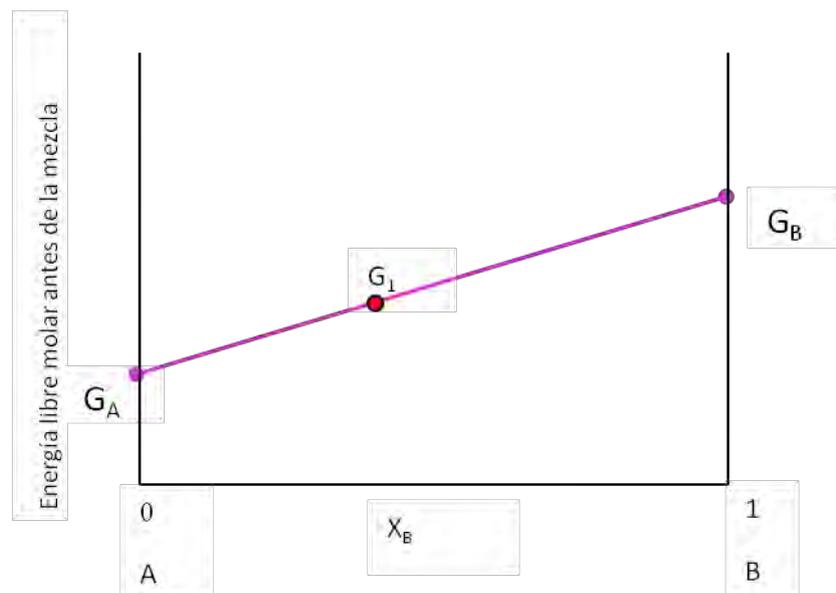


Figura 13. Variación de G_1 con la composición de la aleación (X_A o X_B).

Donde ΔH_{mez} es el calor absorbido o cedido durante la mezcla es decir el calor de disolución y si se desprecian los cambios de volumen durante el proceso, y representará la diferencia de energía interna U antes y durante la mezcla. ΔS_{mez} es la diferencia de entropía entre el estado mezclado y no mezclado.

Soluciones ideales

Una solución ideal es aquella en la que durante la mezcla no se desprende ni se absorbe calor lo que hace que $\Delta H_{mez} = 0$ y por tanto la energía libre de mezcla solo depende de la entropía de mezcla y de la temperatura $\Delta G_{mez} = -T\Delta S_{mez}$

Si S_1 es la entropía antes de la mezcla y esta es igual a 0, ya que la entropía mide el grado de azar y como no se ha producido todavía la mezcla, los átomos están separados, luego solo hay una forma de estar.

De acuerdo con la mecánica estadística el valor de la entropía se define como $S = k \ln \omega$, donde k es la constante de Boltzman y ω es una medida del azar. Está establecido que existen dos contribuciones a la entropía de una solución sólida: una entropía térmica S_{ter} y una configuracional S_{config} .

Para la entropía térmica ω es el número de formas en la que la energía térmica del sólido puede dividirse entre los átomos, es decir el número total de formas en las que las vibraciones pueden afectar a los sólidos. Las soluciones tienen una libertad adicional debida a las diferentes formas en que los átomos pueden colocarse. Esta entropía extra es, S_{config} , de forma que para cada ω , S_{config} es el número de formas distintas de colocarse los átomos en la solución.

Si no hay cambio de volumen o cambio de calor durante la mezcla, la única contribución a la ΔS_{mez} es la S_{config} . Antes de la mezcla, en la etapa 1, los átomos de A y B están separados en el sistema y solo hay una forma distinguible en que se pueden colocar los átomos, $\omega = 1$. En consecuencia $S_1 = k \ln 1 = 0$ y por tanto $\Delta S_{\text{mez}} = S_2$

Suponemos que la mezcla de átomos de A y B forman una solución sólida sustitucional y que todas las configuraciones de átomos de A y B son igualmente probables, el número de formas distintas de colocarse los átomos en sus sitios es

$\omega_{\text{config}} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$ donde N_A es número de átomos de A y N_B el número de átomos de B. Como hemos formado un mol de solución y siendo N_a el número de Avogadro, tenemos $N_A = x_A N_a$ y $N_B = x_B N_a$.

Si sustituimos en las dos ecuaciones anteriores y usando la aproximación de Stirling ($\ln N! \cong N \ln N - N$) y como la relación $N_a k = R$ (constante universal de los gases) obtenemos que $\Delta S_{\text{mez}} = -R (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ que es mayor que 0 ya que x_A y x_B son menores que la unidad, lo que significa que hay un aumento de entropía por efecto de la mezcla, como era de esperar.

La energía libre de mezcla será: $\Delta G_{\text{mez}} = -T\Delta S_{\text{mez}} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$. Podremos entonces representar el valor de la energía libre de mezcla en función de la fracción molar. Tendremos dos curvas en función de que la temperatura sea alta o baja., como vemos en la figura 14.

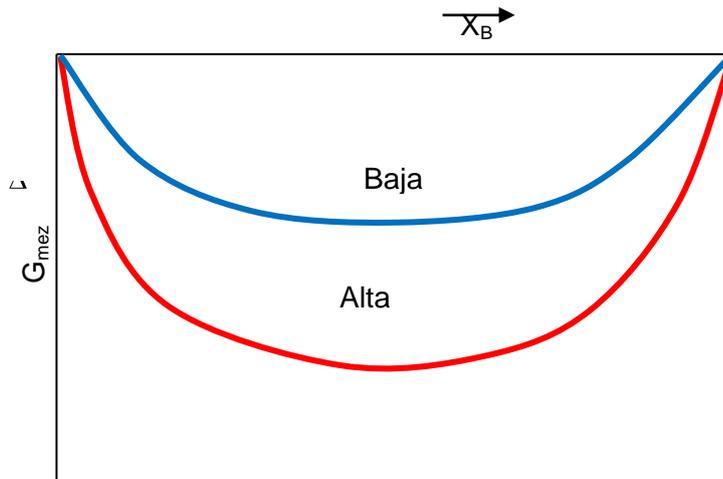


Figura 14. Energía libre de mezcla para una solución ideal.

La energía libre de la solución después de producida la mezcla dependerá también de G_A y G_B y será: $G = G_2 = G_1 + \Delta G_{mez}$ que en función de la energía libre de mezcla $G = x_A G_A + x_B G_B + RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$.

Al aumentar la temperatura, G_A y G_B disminuyen y las curvas de energía libre adoptan una mayor curvatura. La disminución de G_A y G_B se debe a la entropía térmica de ambos componentes, figura 15.

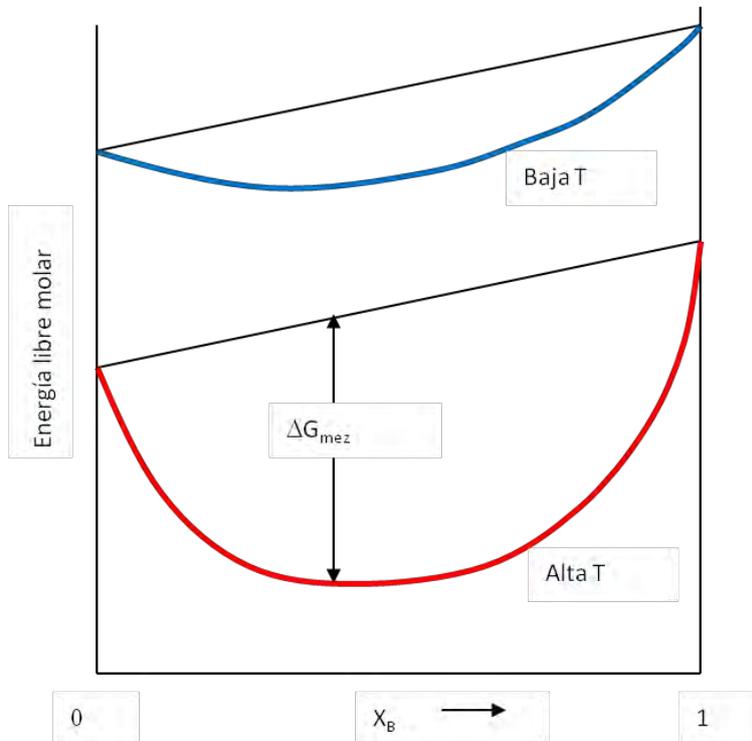


Figura 15. La energía libre molar (energía libre por mol de solución) para una solución ideal. Combinación de las figuras 2 y 3.

Potencial químico

¿Cómo se modifica la energía libre de una solución si añadimos o quitamos una pequeña cantidad de átomos?. Si añadimos una pequeña cantidad de A, dn_A moles, a una gran cantidad de fase a presión y temperatura constante, el tamaño del sistema aumentará en dn_A y por tanto lo hará su energía libre total en una cantidad dG' , que será proporcional a la cantidad de A añadida $dG' = \mu_A dn_A$ (T, P, dn_B cte)

La constante de proporcionalidad μ_A representa la energía libre molar parcial de A o potencial químico de A en la fase. El potencial químico del componente A μ_A es función de la composición de la fase por lo que dn_A debe ser tan pequeño que no se altere significativamente la composición, quedando la expresión $\mu_A = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_A} \right)_{T,P,n_B}$

G' es la energía libre del sistema, mientras que G es la energía libre molar y por tanto es independiente del tamaño del sistema. Para otros componentes de la solución a presión y temperatura constantes $dG' = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$. Si cambia P y T y existen más de dos componentes la ecuación global será: $dG' = -SdT + VdP + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \dots$

Para un mol de la fase original que contengan x_A moles de A y x_B moles de B, podemos modificar el tamaño del sistema sin cambiar la composición si añadimos A y B en proporciones tales que $dn_A/dn_B = x_A/x_B$

Vamos a presentar un ejemplo. Si la aleación contiene $x_A = 3/4$ y $x_B = 1/4$ y añadimos tres átomos de A por cada átomo de B $dn_A/dn_B = 3$, podremos incrementar el tamaño del sistema en 1 mol sin cambiar μ_A y μ_B . Podremos aumentar x_A moles de A y x_B moles de B y aumentará la energía libre molar G

$$G = x_A \mu_A + x_B \mu_B \text{ J mol}^{-1}$$

Como G es una función de x_A y x_B , los potenciales químicos μ_A y μ_B pueden obtenerse en la figura 16 extrapolando la tangente a la curva G hasta los lados del diagrama donde se representa la energía libre molar. Diferenciando $G = x_A \mu_A + x_B \mu_B$, sabiendo que $x_A + x_B = 1$, por lo que $dx_A = -dx_B$. Está claro que μ_A y μ_B varían sistemáticamente con la composición de la fase.

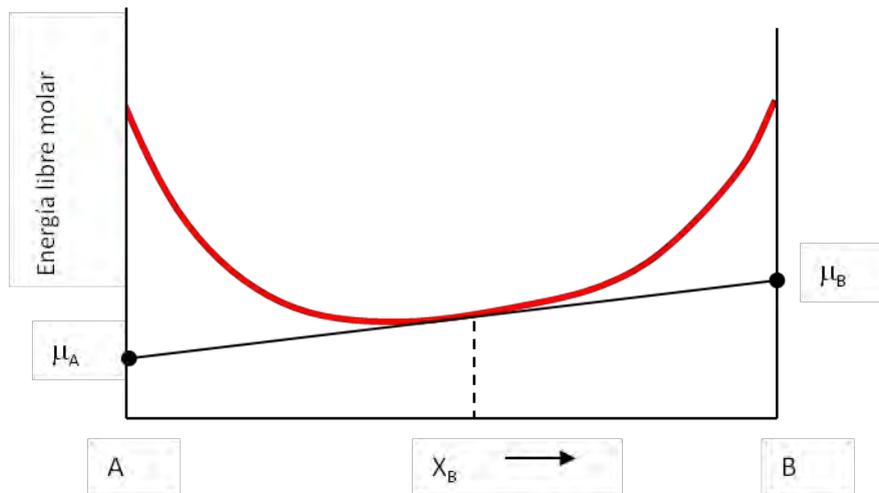


Figura 16. La relación entre la curva de energía para una solución y los potenciales químicos de los componentes.

A partir de las ecuaciones anteriores $G = x_A G_A + x_B G_B + RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ y $G = x_A \mu_A + x_B \mu_B$ se obtienen las expresiones: $\mu_A = G_A + RT \ln x_A$ y $\mu_B = G_B + RT \ln x_B$, que representan la forma más simple de la ecuación de la energía libre

En la figura 17, vemos que de acuerdo con la representación las distancias ac y bd son respectivamente $-RT \ln x_A$ y $-RT \ln x_B$.

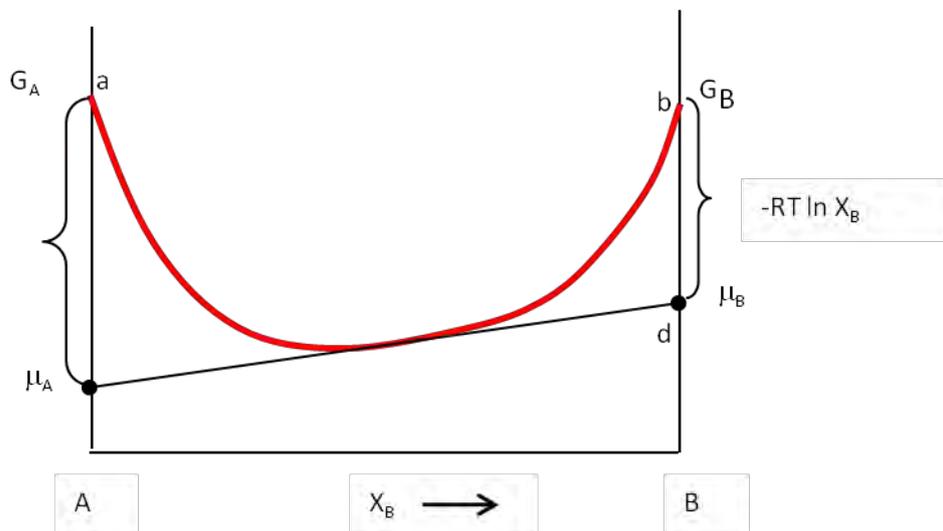


Figura 17. La relación entre la curva de la energía libre y el potencial químico para una solución ideal.

Soluciones regulares

Que la entalpía de mezcla sea cero $\Delta H_{mez} = 0$, es un comportamiento excepcional en la práctica. La formación de una solución se produce bien con absorción de calor, endotérmica o cediendo calor, exotérmica. En cualquiera de los casos la entalpía de mezcla es distinta de cero, $\Delta H_{mez} \neq 0$.

Vamos a aplicar una aproximación cuasi-química. Suponemos que el calor de mezcla solo se debe a las energías de enlace de los átomos adyacentes, que los volúmenes de los átomos son iguales y que estos no cambian en la mezcla $V_A = V_B$, y por último que las energías de enlace y las distancias interatómicas son independientes de la composición.

De acuerdo con esta aproximación, vamos a ver qué tipos de enlace pueden formarse entre átomos de A y B. Existirán tres tipos de enlace interatómico: a) enlaces A-A, cada uno con una energía ϵ_{AA} , b) enlaces B-B, cada uno con una energía ϵ_{BB} y c) enlaces A-B, cada uno con una energía ϵ_{AB} , como vemos en la figura 18.

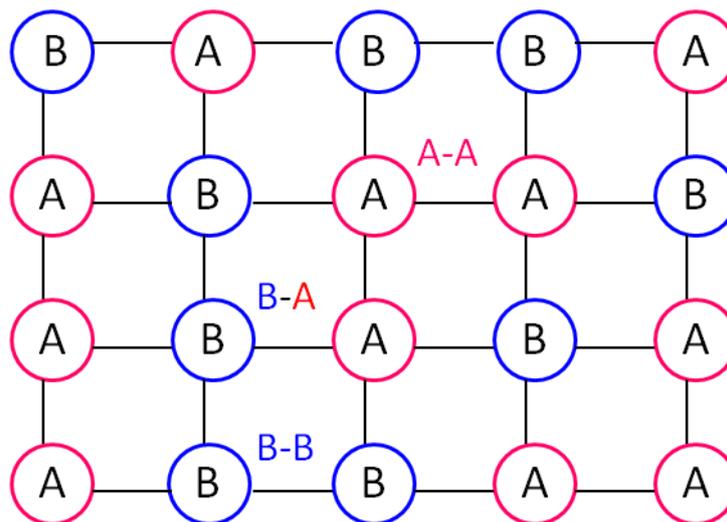


Figura 18. Diferentes tipos de enlaces interatómicos en una solución sólida.

Vamos a considerar que la energía de un enlace cuyos átomos están separados infinito es cero y que las energías de enlace, ϵ_{AA} , ϵ_{BB} y ϵ_{AB} son cantidades negativas y mayores en valor absoluto para enlaces más fuertes.

La energía interna del sistema U , dependerá del número de enlaces de cada tipo, que llamamos P_{AA} , P_{BB} y P_{AB}

$$U = P_{AA} \epsilon_{AA} + P_{BB} \epsilon_{BB} + P_{AB} \epsilon_{AB}.$$

Antes de mezclar A solo tiene enlaces A-A y B enlaces B-B. Considerando las relaciones entre P_{AA} , P_{BB} y P_{AB} en la solución puede demostrarse que $\Delta H_{mez} = P_{AB} \epsilon$,

donde $\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})$. ε es por tanto la diferencia entre la energía de enlace A-B y la media de las energías de enlace A-A y B-B

Si la energía de enlace es cero, $\varepsilon = 0$ tendríamos el caso de la solución ideal $\Delta H_{mez} = 0$, los átomos son completamente libres de colocarse en la red (desordenada). En estas soluciones tendremos que $P_{AB} = N_a z x_A x_B$ enlaces mol^{-1} , siendo N_a = número de Avogadro y z el número de enlaces por átomo.

Si la energía de enlace es menor que cero, $\varepsilon < 0$ los átomos de la solución prefieren rodearse de átomos distintos e incrementar P_{AB} respecto a la solución ideal y si la energía de enlace es mayor que cero, $\varepsilon > 0$ los átomos de la solución prefieren rodearse de átomos iguales, así disminuye P_{AB} con respecto a la solución ideal. En cualquier caso ε no es muy diferente de 0. Podemos entonces formular que $\Delta H_{mez} = \Omega x_A x_B$, donde $\Omega = N_a z \varepsilon$. Las soluciones que cumplen esta ecuación se llaman soluciones regulares.

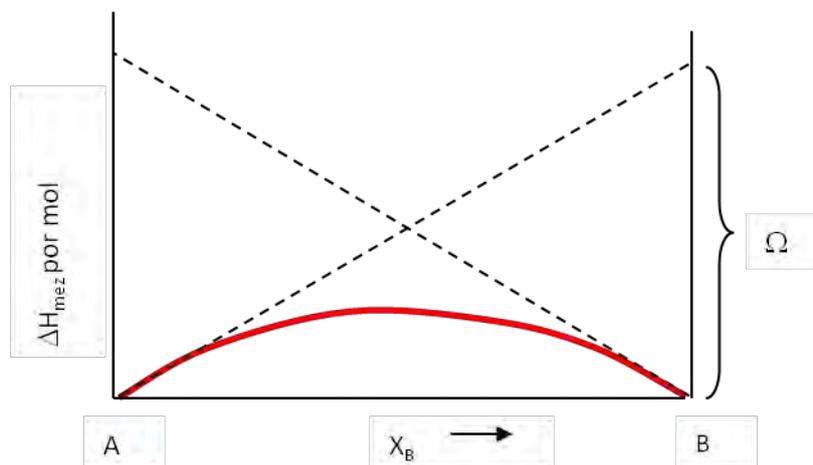


Figura 19. Variación de ΔH_{mez} con la concentración para una solución regular cuando $\Omega > 0$.

La variación de ΔH_{mez} tiene un trazado parabólico como vemos en la figura 19. Si trazamos las tangentes a dicha curva por $x_A = 0$ y $x_A = 1$ podemos obtener el valor de Ω .

Una vez conocida Ω , podemos ver como varía la energía libre de mezcla, ΔG_{mez} de una solución regular. Para ello representamos valores de Ω mayores y menores que cero y altas y bajas temperaturas

$$\Delta G_{mez} = \underbrace{\Omega x_A x_B}_{\Delta H_{mez}} + RT \underbrace{(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)}_{-T\Delta S_{mez}}$$

En la figura 20 se muestra el efecto de la entalpía de mezcla y la temperatura en el valor de la energía libre de mezcla. Se había comentado que la entalpía de mezcla podía ser positiva o negativa, o lo que es lo mismo endotérmica o exotérmica. En la figura 20 A y B se representa el caso de que la entalpía sea negativa y en el C y D cuando la entalpía es mayor que cero. En el caso de que la entalpía sea menor que cero y la temperatura sea alta, caso A), tenemos que para todas las composiciones de la mezcla la energía libre de mezcla es menor que cero. Es decir que se producirá la mezcla. Lo mismo ocurre en el caso B) de baja temperatura.

Cuando la entalpía de mezcla es mayor que cero caso C) y la temperatura es alta, la suma de $\Delta H_{mez} + -T\Delta S_{mez}$ es en todos los casos negativa por lo que la mezcla se producirá. Cuando la temperatura es baja, caso D), ya la suma de los dos términos no es cero en todas las composiciones sin que adopta un trazado como el que vemos en la figura 20 D. Para composiciones intermedias la energía libre de mezcla es positiva, es decir no se producirá la mezcla.

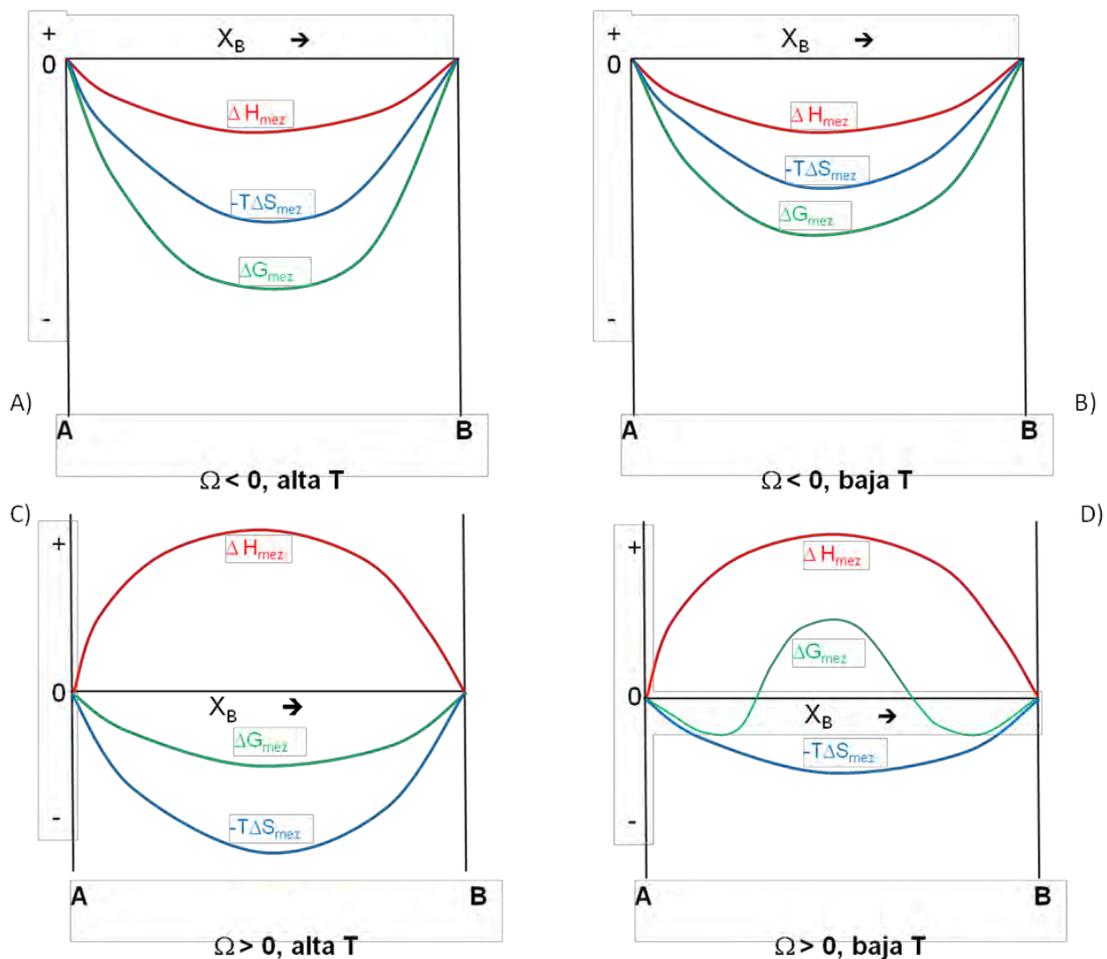


Figura 20. El efecto de ΔH_{mez} y la temperatura sobre ΔG_{mez} .

En todos los casos, cuando x_A o x_B tienden a cero la curva $-T\Delta S_{mez}$ se hace vertical y la pendiente de la curva ΔH_{mez} tiende a un valor finito de Ω lo que hace que excepto en el 0 absoluto ΔG_{mez} siempre disminuye por adición de una pequeña cantidad de soluto.

Como la energía libre de la solución depende también de los valores de G_A y G_B podemos establecer la ecuación general para la formación de una solución sólida:

$$G = x_A G_A + x_B G_B + \Omega x_A x_B + RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

Utilizando la expresión $x_A x_B = x_A^2 x_B + x_B^2 x_A$, podemos obtener los valores de los potenciales químicos de A y B.

$$\begin{aligned} \mu_A &= \Omega (1 - x_A)^2 + RT \ln x_A \\ \mu_B &= \Omega (1 - x_B)^2 + RT \ln x_B \end{aligned}$$

Actividad

Para cualquier solución, tendremos que definir la actividad de un componente A, como las distancias ac y bd en la figura 21, siendo iguales a $-RT \ln a_A$ y $-RT \ln a_B$. Los potenciales químicos se pueden expresar como $\mu_A = G_A + RT \ln a_A$ y $\mu_B = G_B + RT \ln a_B$ siendo las actividades de los componentes a_A y a_B distintas de las fracciones molares x_A y x_B

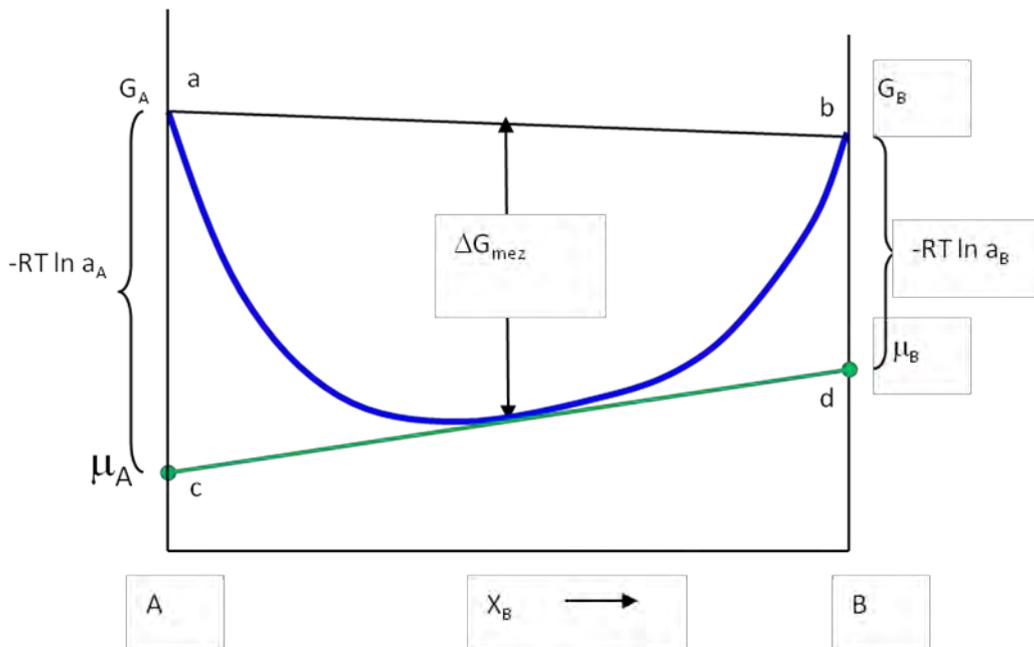


Figura 21. La relación entre la energía libre molar y la actividad.

La relación entre a_A/x_A es el coeficiente de actividad de A, γ_A . Actividad y potencial químico miden la tendencia de un átomo a abandonar la solución. Si actividad o potencial químico son bajos los átomos no quieren abandonar la solución.

Soluciones reales

En modelos previos se considera el efecto de la entropía configuracional y la energía de enlace sobre la energía libre de Gibbs de una solución binaria. Esta simplificación hace que en muchos casos no pueda predecirse la dependencia de la concentración y la temperatura en la variación de la energía libre de mezcla, ΔG_{mez} .

Cuando ΔH_{mez} no es 0 (ϵ y $\Omega \neq 0$) no siempre se cumple que la forma de situarse los átomos al azar sea la más estable, y el valor de ΔG_{mez} no es el mínimo, se establece un compromiso entre la menor energía interna con la suficiente entropía o libertad para llegar al mínimo de energía libre.

Si la energía de enlace es menor que cero $\epsilon < 0$, la energía interna se reduce aumentando el número de enlaces A-B ordenando los átomos como vemos en la figura 22 A.

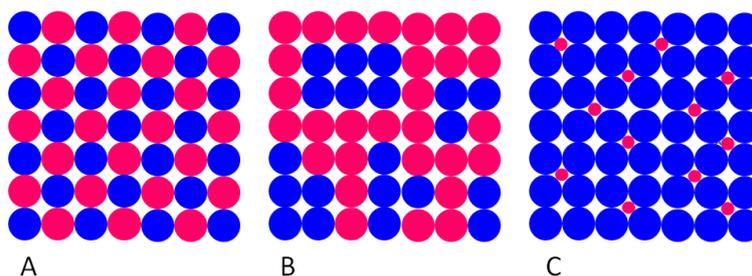


Figura 22. Representación esquemática de las soluciones sólidas: (A) sustitucional ordenada, (B) agrupada y (C) intersticial al azar.

Si $\epsilon > 0$ la energía interna se reduce aumentando el número de enlaces A-A y B-B es decir agrupándose los átomos en grupos ricos en A y ricos en B. figura 22 B. La ordenación o agrupamiento disminuye al aumentar la temperatura ya que aumenta la importancia de la entropía. Cuando hay una importante diferencia de tamaños entre los átomos, el modelo cuasi-químico no considera en el cambio de energía interna, el efecto de la energía de deformación en la ΔH_{mez} . Si esta diferencia es importante este efecto puede dominar sobre el término químico. Cuando la diferencia es muy importante se favorece energéticamente una solución sólida intersticial, figura 22 C. Si existe un enlace químico muy fuerte hay tendencia a la formación de fases intermetálicas. Distinguiremos las soluciones basadas en los componentes puros de las que tienen distinta estructura cristalina y pueden ser altamente ordenadas. Estudiaremos con detalle las soluciones en un tema posterior.

EQUILIBRIO EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS

Supongamos que tenemos dos componentes A y B que no tienen la misma estructura cristalina en sus estados puros a una determinada temperatura. A tiene una estructura ccc y B cc. Suponemos que se forman dos soluciones sólidas, la fase α que tiene la estructura cristalina de A ccc, y la fase β de estructura cc como la del componente B. Para establecer la variación de la energía libre de cada una de estas soluciones sólidas tendremos que trazar dos curvas de energía libre, una para cada estructura.

En la figura 23 A representamos el punto a como la energía libre del componente A puro G_A (ccc). El punto c sería el valor de la energía libre del componente B si lo convertimos en una estructura ccc, que será necesariamente inestable y por tanto el valor de G_B (ccc) será un valor elevado.

Realizaremos una representación de la variación de la energía libre de la fase α , G^α . Una mezcla de átomos de composición X_B tendrá menor energía libre si se forma una solución sólida α punto e de la figura 23 A que si solo se ponen en contacto los átomos como en el punto d. La diferencia de es la energía libre de mezcla.

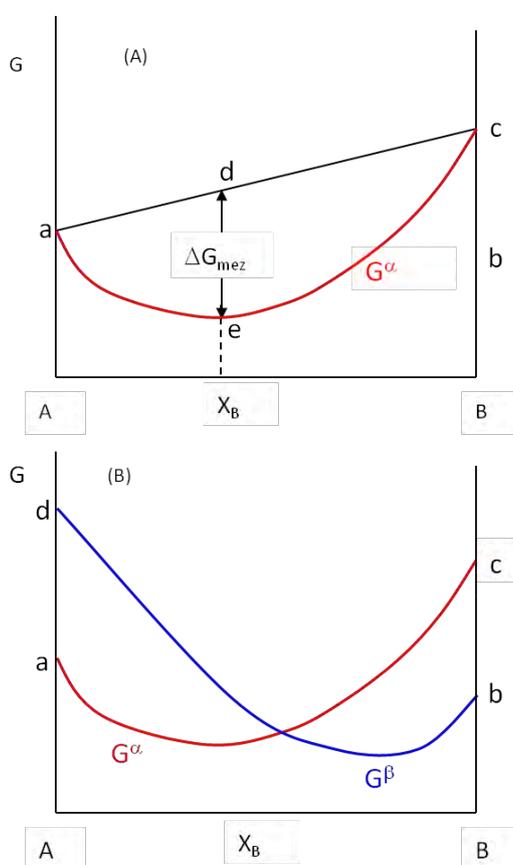


Figura 23. (A) la curva de energía libre molar para la fase α (B) La curva de energía libre molar para las fases α y β .

En la figura 22 B, representamos además de la curva de variación de la energía libre para la fase α , la de la fase β . En este caso el punto b es la energía libre del componente B puro G_B (cc). Al igual que con el componente A, convertimos el componente B (cc) en (ccc) necesariamente inestable, habrá recolocado los átomos adecuadamente se habrá producido un aumento de la energía libre en bc. ad representa la diferencia de energía libre entre la energía libre del componente A de estructura inestable cc, $G_A(cc)$ y G_A de estructura estable ccc. Podemos trazar la curva de variación de la energía libre de la fase β con la composición, G^β . En este caso de dos fases α y β las aleaciones ricas en A tendrán menor energía libre en forma de fase α , aleaciones ricas en B tendrán la energía libre más baja como fase β .

En el caso de las aleaciones cuyas composiciones estén cerca de la intersección de las curvas de la fase α , G^α y de la fase β , G^β no es tan evidente que fase o fases existirán. Vamos a ver que la energía libre total se reduce separándose los átomos en dos fases. Para ello vamos a aplicar una propiedad general de los diagramas de energías libres molares cuando existe una mezcla de fases. En este caso la aleación A-B está formada por dos fases ($\alpha + \beta$). Cada una de las fases tendrá su energía libre molar G^α y G^β . La composición global de la aleación es X_B y mediante la aplicación de la regla de la palanca obtendremos el número de moles de la fase α y de la fase β . Además sabemos que la energía libre de la mezcla de fases $G_{(\alpha + \beta)}$ estará en un punto sobre la recta que une ($\alpha + \beta$) como vemos en la figura 23. punto e. Vamos a utilizar un razonamiento geométrico para demostrar cual es el valor de la energía libre molar de la mezcla de fases, $\alpha + \beta$.

Los segmentos ad y cf son, respectivamente, G^α y G^β . El punto g es la intersección de be y dc. Si vemos la relación entre los triángulos bdg y acd, y deg y dfc, observamos que son semejantes. La relación de lados en triángulos semejantes son iguales luego podemos poner que $bg/ad = bc/ac$ y $ge/cf = ab/ac$. Como estamos considerando 1 mol de aleación la relación bc/ac representa el número de moles de la fase α y ab/ac el número de moles de la fase β . Por otra parte bg y ge son las contribuciones de las fases α y β a la energía libre total de 1 mol de aleación, por lo que el segmento be representa la energía libre molar de la mezcla de las fases α y β y está situado sobre la recta que une las fases α y β .

Vamos ahora a considerar que fases existen en una aleación cuya composición sea X^0 en el diagrama de la figura 24, es decir la energía libre de esa aleación. Para esa composición si solo hubiera una fase homogénea, la energía libre molar más baja correspondería una fase α (G_0^α por mol) ya que como fase β la energía libre sería G_0^β . Sin embargo, podemos ver que el sistema reduce su energía libre total si separan en dos fases de composiciones α_1 y β_1 cuyas energías serían G_1^α y G_1^β respectivamente. La energía libre del sistema se reduciría de G_0^β a G_1 , figura 24 A. Se puede reducir más esta energía libre si entre las fases α y β se intercambian átomos A y B hasta alcanzar esas fases las composiciones correspondientes a α_e y β_e en la figura 24 B. En estas

condiciones la energía libre G_e sería la mínima y no habría razón para más cambios, el sistema estaría en equilibrio, bifásico, cuyas fases serían α_e y β_e .

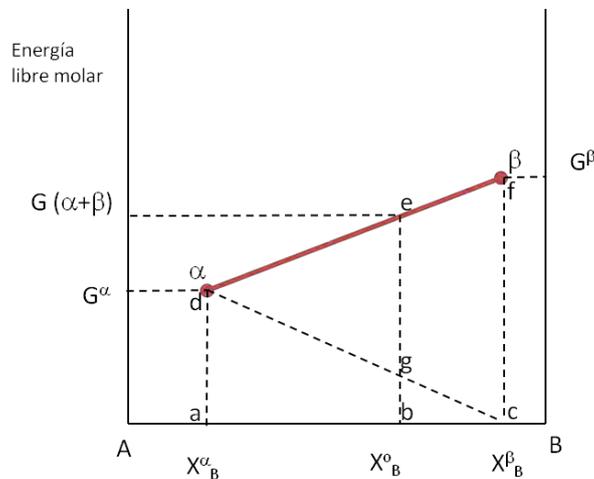


Figura 23. La energía libre molar de la mezcla de dos fases ($\alpha + \beta$).

Fuera del intervalo α_e y β_e la energía libre de la aleación estará sobre la curva de G^α o G^β y correspondería a un sistema monofásico.

De la figura 24, se deduce que el equilibrio entre dos fases requiere que la tangente a cada curva de energía libre de cada fase por los puntos de las composiciones de equilibrio de ambas fases, sea común. O dicho de otra forma que para la temperatura a la que está trazado este diagrama, exista una tangente común a las dos curvas G^α y G^β que define las composiciones de las fases en equilibrio.

De esta forma se consigue que cada componente tenga el mismo potencial químico en ambas fases $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$ y $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$ así como las actividades $a_A^\alpha = a_A^\beta$ y $a_B^\alpha = a_B^\beta$ ya que el corte de la tangente común a las dos curvas en el componente puro A y B define los potenciales químicos.

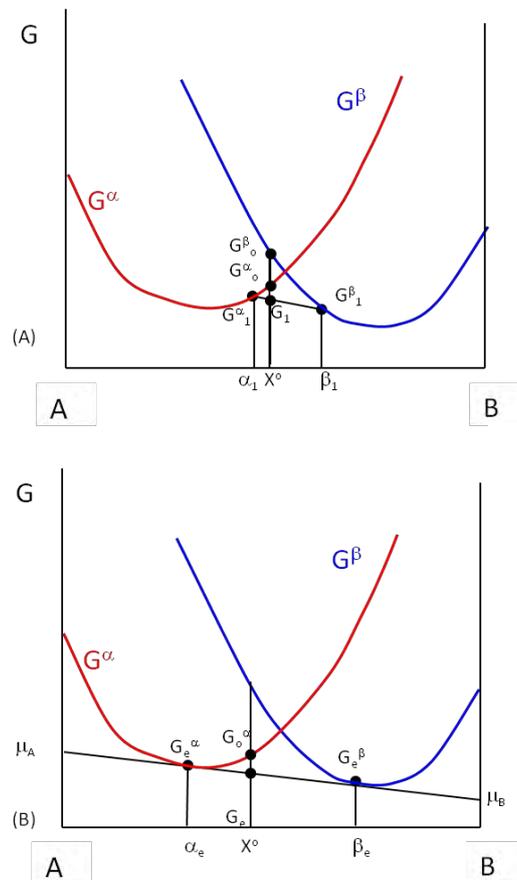


Figura 24. (A) la aleación X^0 tiene una energía libre G_1 como una mezcla de $\alpha_1 + \beta_1$. (B) en el equilibrio la aleación X^0 tiene un mínimo de energía libre G_e cuando es una mezcla de α_e y β_e .

Entre las composiciones A y α_e y β_e y B donde el sistema es monofásico, las actividades (o los potenciales químicos) varían de forma lineal (solución ideal) con la fracción molar, X. Entre α_e y β_e no varían las concentraciones de las fases, modificándose solo las cantidades relativas de cada fase con la composición de la aleación.

DIAGRAMAS DE FASE BINARIOS

A partir de las curvas de variación de la energía libre molar para cada temperatura podemos evaluar cómo se modifica el estado de equilibrio cuando varía la temperatura. Vamos a comenzar por el caso más sencillo.

Tenemos una aleación cuyos componentes son A y B y suponemos que son completamente solubles (miscibles) tanto en estado sólido como en líquido y que forman soluciones ideales. Vamos a ver el trazado de las curvas de energía libre molar-composición a diferentes temperaturas, figura 25.

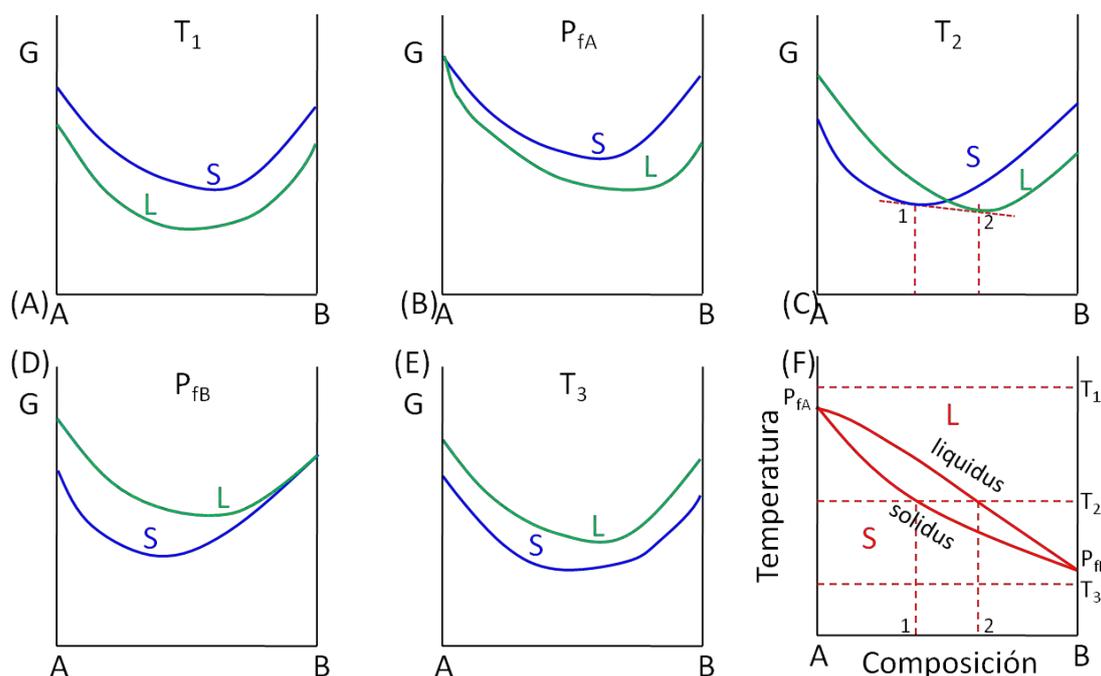


Figura 25. La construcción de un diagrama de fase simple a partir de las curvas de energía libre para el líquido (L) y el sólido (S).

Vamos a ir viendo como varia el trazado de las curvas a medida que desciende la temperatura. Para altas temperaturas, como T_1 que es mayor que el punto de fusión del componente A, P_{fA} y que el del componente B, vemos que la curva de la fase líquida está, para todas las composiciones, por debajo de la fase sólida, luego la fase estable a todas las composiciones y a la temperatura T_1 es la fase líquida L, figura 25 A.

A menores temperaturas llegamos al punto de fusión del componente A, P_{fA} , donde $G_A^S = G_A^L$. Además las curvas de variación de la energía libre de las fases van modificando su curvatura al descender la temperatura, reduciéndose de forma más importante, en el caso de la fase sólida ya que la contribución del término $-T\Delta S_{mez}$ al valor de la energía libre es menor figura 25 B.

A una temperatura como T_2 , figura 25 C las curvas de variación de energía libre de las fases S y L se cortan y la tangente indica que las aleaciones de composiciones globales comprendidas entre A y 1 son sólidas y monofásicas en el equilibrio, que las de composiciones globales comprendidas entre 2 y B son monofásicas y líquidas y por último que las de composiciones comprendidas entre 1 y 2 serán bifásicas (sólido + líquido), siendo la composición de la fase sólida la correspondiente al punto 1 y la de la fase líquida la del punto 2.

Entre T_2 y P_{fB} , la curva de energía libre de la fase líquida continua elevándose más deprisa que la de la fase sólida. Los puntos 1 y 2 en la figura 25 C se desplazarán hacia

la derecha, trazando las líneas solidus y líquidus en el diagrama de fases. Así se llegaría a la temperatura P_{fB} a la cual 1 y 2 coincidirán en B, figura 25 D. Por debajo de P_{fB} la energía libre de la fase sólida es en todas las composiciones del sistema A-B, inferior que la de la fase líquida y todas las aleaciones serán sólidas y monofásicas, figura 25 E.

A partir de estos diagramas de energía libre-composición podremos trazar el diagrama de equilibrio temperatura-composición. Para ello llevamos la información obtenida para cada temperatura, a este diagrama T-X. Si unimos todos los puntos que delimitan las composiciones y temperaturas de comienzo de solidificación obtenemos la curva de liquidus. Si hacemos lo mismo con el final de la solidificación obtenemos la curva de solidus, figura 25 F.

Sistemas con laguna de miscibilidad

Vamos a ir viendo como se obtienen los diagramas de equilibrio T-X a partir de las curvas de variación de energía libre con la composición en sistemas algo más complejos.

Si tenemos un sistema en el que la fase líquida es aproximadamente una solución ideal, y la fase sólida se forma con una entalpía mayor que cero, caso D de la figura 20. Habrá unas composiciones donde no se produce la mezcla de A y B.

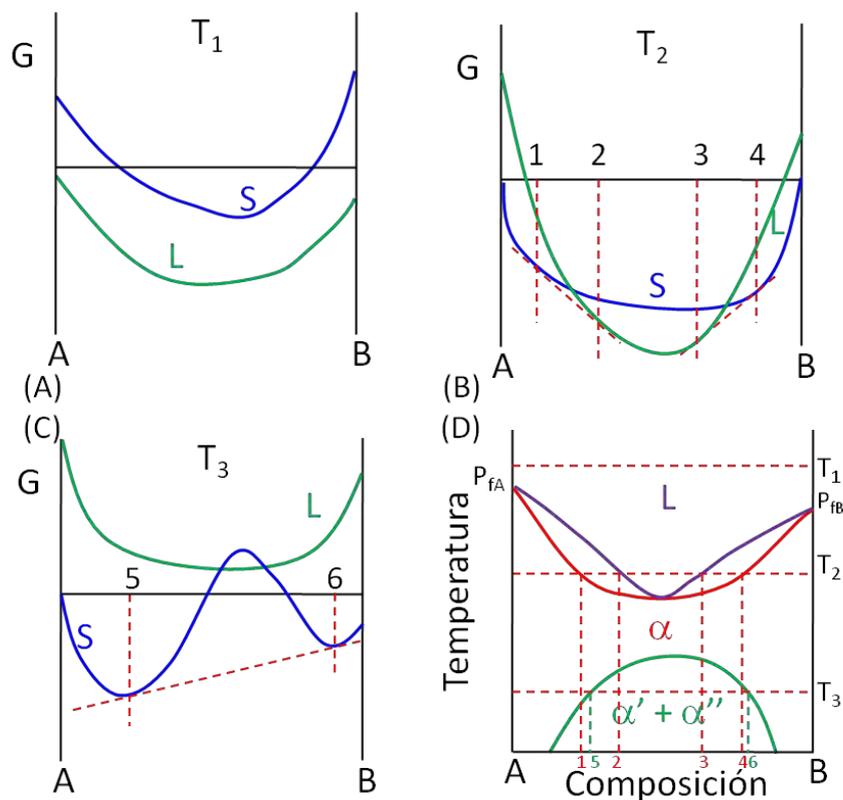


Figura 26. El trazado de un diagrama de fases en el que $\Delta H_{mez}^S > 0$ $\Delta H_{mez}^L = 0$. Curvas energía libre composición para (A) T_1 , (B) T_2 y (C) T_3 . (D) diagrama de equilibrio con laguna de miscibilidad.

A temperaturas elevadas la fase estable es la fase líquida, figura 26 A. En la figura 26 B podemos ver que a temperaturas intermedias como T_2 se produce el corte de las dos curvas de energía libre de las fases en dos puntos. Este hecho implica que se pueden trazar las dos tangentes, por lo que tendremos dos intervalos de mezcla de fases sólida y líquida correspondientes a los puntos 1 a 4, figura 26 C.

A menores temperaturas como T_3 , la curva de energía libre de la fase S presenta en el centro, una curvatura “negativa” y este hecho implica que en esas condiciones, es más estable una mezcla de dos fases α' y α'' con composiciones 5 y 6 que como una sola fase.

A aumentar la temperatura el término $-T\Delta S_{mez}$ se hace cada vez mayor. Esto hace que los puntos de corte de la tangente 5 y 6 se vayan aproximando y llegan a un punto común a una temperatura, a partir de la cual las fases $\alpha' + \alpha''$ tienen la misma composición, por lo que al no distinguirse una fase de otra, pasa a ser la fase α desordenada. Al intervalo de temperaturas y composiciones donde coexisten las dos fases $\alpha' + \alpha''$ se denomina laguna de miscibilidad, figura 26 D.

Este efecto de que en el sólido la entalpía de mezcla sea positiva, se manifiesta a temperaturas más elevadas como un punto de fusión mínimo o punto congruente mínimo, donde una determinada composición de la aleación se comporta como un componente puro. En este caso, todas las aleaciones tienen temperaturas de fusión inferiores a P_{fA} o P_{fB} .

Aleaciones ordenadas

Un efecto de la temperatura opuesto al que hemos comentado en el apartado anterior es cuando la entalpía de mezcla es menor que cero. En estos sistemas la fusión será más “difícil” en las aleaciones que para los componentes puros y puede producirse un máximo para la temperatura de fusión de una solución con cierta composición, mostrando un punto congruente máximo. Este tipo de aleación tiene también tendencia a ordenarse a temperaturas bajas (dentro del campo de solución sólida) como vemos en la figura 27 A.

Si la atracción entre átomos desiguales (A y B) fuese muy fuerte, se formaría una fase intermedia, fase β en la figura 27B, al extenderse la fase ordenada hasta encontrar a la fase líquida.

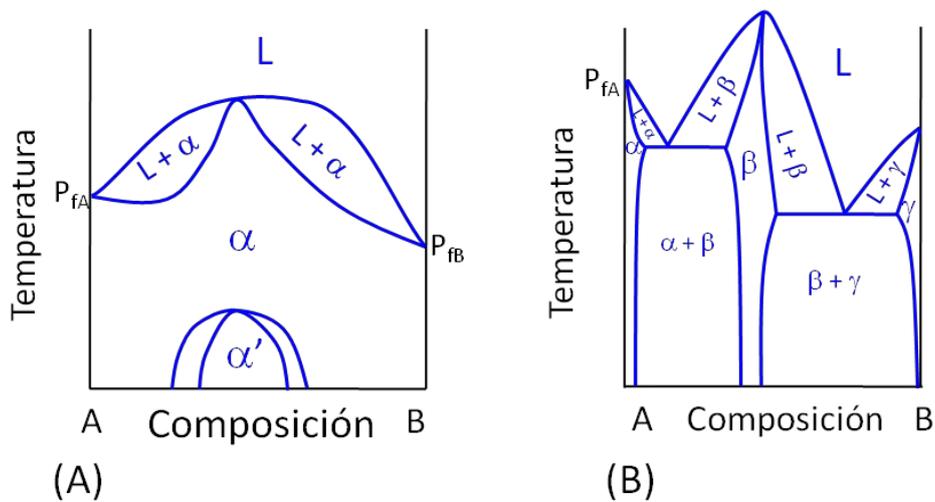


Figura 27. (A) La construcción de un diagrama de fase donde $\Delta H_{mez}^S < 0$ (B) como A pero con ΔH_{mez}^S más negativo.

Sistemas eutécticos simples

Cuando la entalpía de mezcla, ΔH_{mez}^S en la fase sólida es mucho mayor que cero, tendremos otro trazado de las curvas de energía libre composición. Una posibilidad sería que la falta de miscibilidad representada en la figura 26 D se puede extender hasta que la fase líquida se hace estable, obteniéndose un equilibrio eutéctico. Este caso, bastante inusual, se produciría cuando los componentes A y B tienen las mismas estructuras cristalinas, lo que daría lugar a que se separarían dos fases sólidas α' y α'' a partir de la fase líquida.

El caso más común es cuando los componentes A y B tienen diferentes estructuras cristalinas. Este hecho implica que cada una de las fases sólidas muestra una curva de variación de la energía libre con la composición como vemos en la figura 28 A.

Las curvas de las tres fases, α , β y L van modificando su posición y curvatura, encontrando tangentes a dos curvas que definen composiciones de equilibrio de dos fases a las temperaturas T_1 y T_2 , y T_4 de la figura 28. En el caso de la temperatura T_3 tenemos una tangente común a las tres curvas que definen, sobre los ejes de cada componente puro, que el potencial químico de cada componente en las tres fases es el mismo, $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta = \mu_A^L$ y $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \mu_B^L$. Este hecho implica que a esa temperatura tenemos el equilibrio entre las tres fases, siendo las composiciones de cada una de ellas el punto de tangencia. Cuando la composición de la fase líquida está entre las composiciones de las dos fases sólidas tenemos el equilibrio eutéctico.

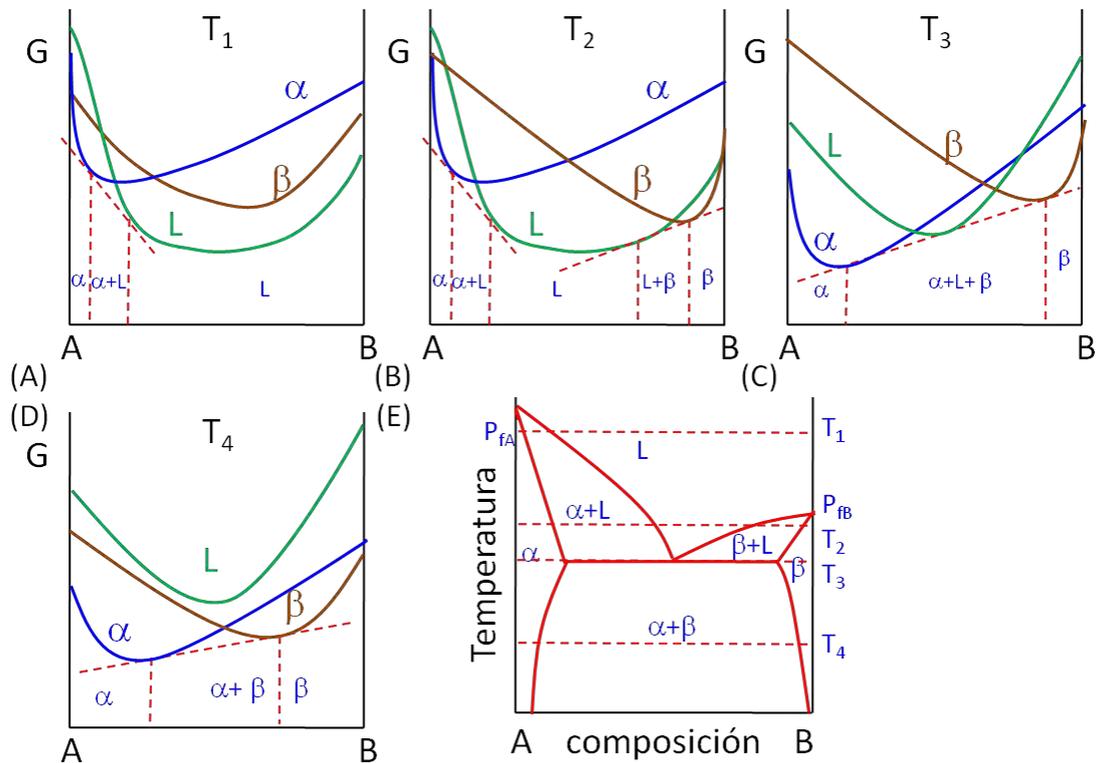


Figura 28. Trazado del diagrama de fases cuando los componentes A y B tienen distintas estructuras cristalinas.

Diagramas conteniendo fases intermedias

Si entre los componentes A y B se forman fases intermedias, deben aparecer en los diagramas de energía libre composición tantas curvas de como fases se tengan. En el ejemplo de la figura 29 vemos la formación de una fase intermedia β , además de las fases terminales α y β . Se tienen dos equilibrios invariantes, un eutéctico y un peritéctico a mayores temperaturas. En este caso la composición de la fase líquida se sitúa a la derecha de las dos fases sólidas.

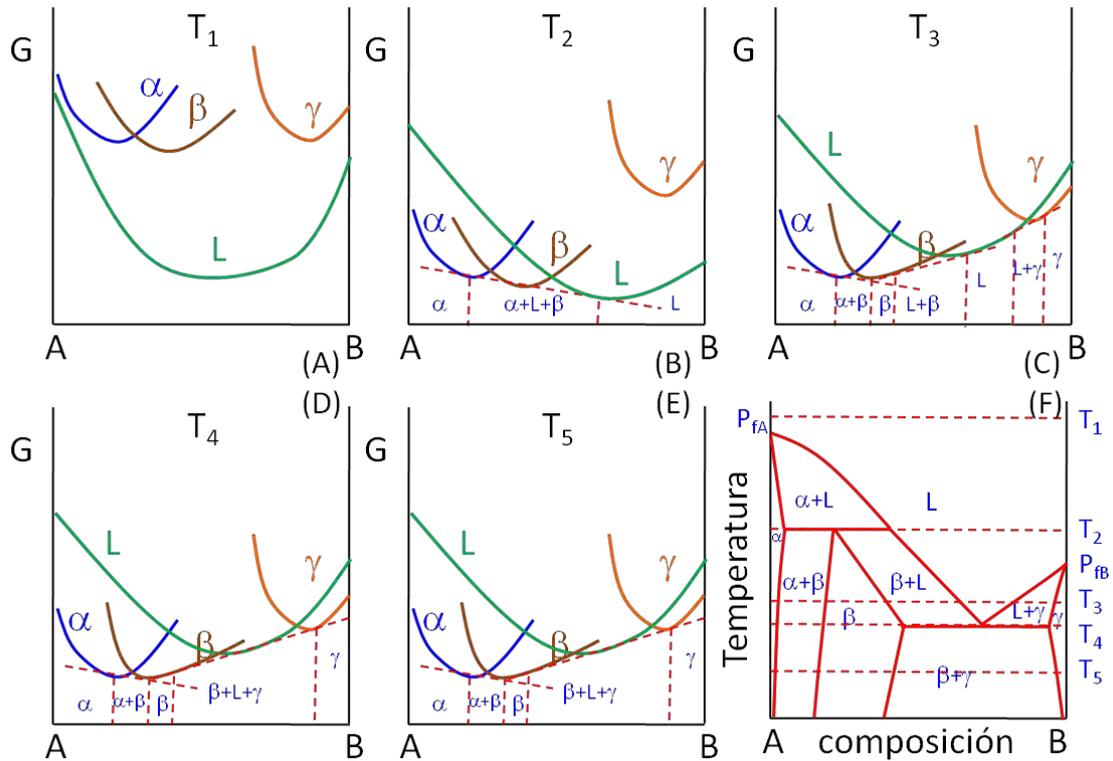


Figura 29. Trazado de un diagrama de fases complejo.

La fase intermedia, figura 29 C, muestra dos puntos de tangencia que determinan dos composiciones estables para esa fase β en puntos de la curva que no tienen un mínimo de energía libre. La composición de la fase en equilibrio se desvía de aquella que pudiera predecirse de la estructura cristalina. Así vemos en la figura 30 que las dos tangentes sobre la fase β no coinciden con el mínimo valor de la energía libre al ser una solución sólida.

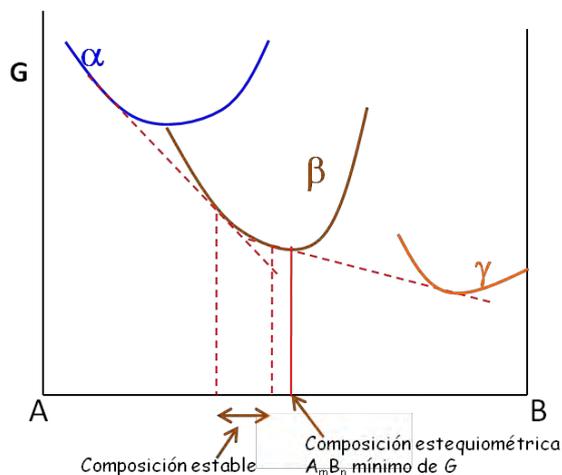


Figura 30. Como la composición de la fase es función de la energía libre molar de las otras fases en equilibrio.

EQUILIBRIOS TERNARIOS

Este tipo de diagramas son necesarios cuando tenemos sistemas con tres componentes. Podrían ser tres componentes A, B y C pero también existen sistemas ternarios parciales en los que las fases intermedias se consideran como un componente del sistema.

No es posible describir la composición de una aleación ternaria con un simple número o fracción como en las binarias, pero se puede definir la aleación con dos valores como en el caso de las aleaciones Fe-Cr-Ni que solo es necesario dar dos valores de composición 18%Cr, 8%Ni.

Si necesitamos dos parámetros para definir la composición necesitamos una representación en dos dimensiones solo para definir la composición en un diagrama de fases ternario.

Las variables externas son temperatura, T, presión P, composición % X y composición % Y. Tendremos que utilizar un espacio de cuatro dimensiones. De nuevo vamos a considerar que los sistemas son condensados por lo que la variable presión se considera constante e igual a 1 atm. Llegamos entonces a que necesitamos representaciones tridimensionales en los que las variables son la temperatura y dos parámetros de composición. Las composiciones las representamos en un plano horizontal y la temperatura en el vertical, figura 31. Podremos trazar secciones en dos dimensiones por cortes isotérmicos (horizontales) a diferentes temperaturas o verticales a composiciones constantes.

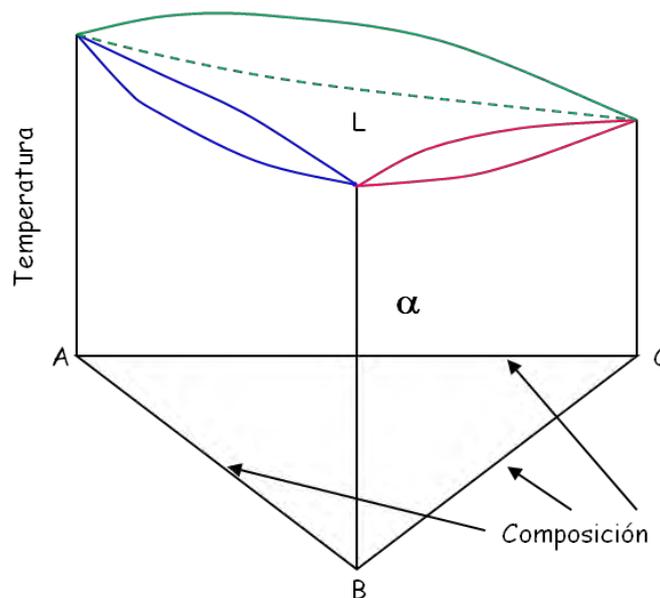


Figura 31. Representación de las variables en un sistema ternario.

El triángulo de Gibbs

Es un triángulo equilátero donde se representa la composición ternaria. En este triángulo los componentes puros se representan en las esquinas A, B y C. Las composiciones binarias están representadas por las aristas, los sistemas binarios AB, BC y AC. De esta forma una aleación ternaria se representa dentro del área del triángulo punto P de la figura 32.

Los lados del triángulo de Gibbs se divide en 100 partes iguales, cada lado representa el 100% de la composición binaria, a representa el porcentaje de A en P, b el porcentaje de B en P y c el porcentaje de C en P.

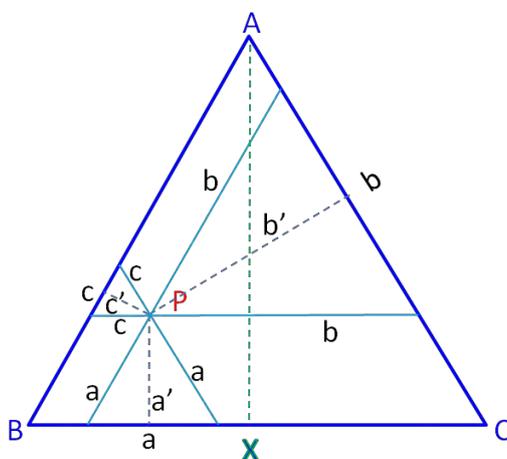


Figura 32. El triángulo de Gibbs.

Podemos trazar líneas paralelas a cada uno de los lados del triángulo por el punto P, línea continua y se forman tres triángulos equiláteros pequeños aaa, bbb, ccc. Se trazan además las alturas de los triángulos pequeños por el punto P, a', b' y c' y del triángulo de Gibbs AX.

Se puede demostrar que se cumplen las siguientes igualdades: $3a + 3b + 3c = AB + AC + BC$; $a + b + c = AB = AC = BC$; $a' + b' + c' = AX$.

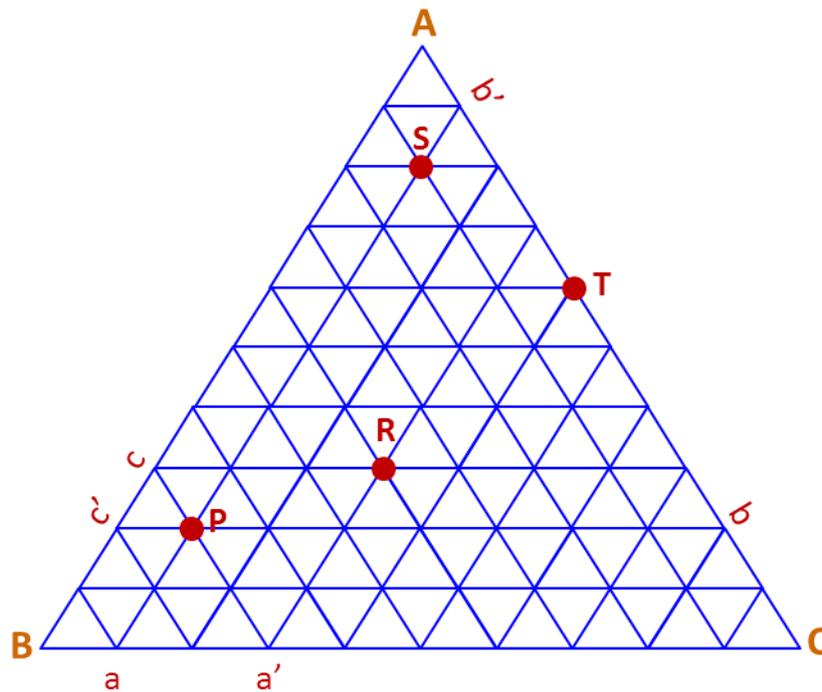


Figura 33. Determinación de la composición del punto P sobre el triángulo de Gibbs.

Como la suma de estas longitudes es igual a un lado del triángulo, la suma será también igual a 100%. Es evidente que un 1% tiene la misma longitud medido sobre una arista del triángulo que sobre cualquier línea paralela inscrita.

Vamos a ver como se calcula la composición de un punto como el P de la figura 33. Se traza una línea paralela al lado opuesto al vértice que queremos saber su composición A; corta a los lados AB y AC en dos segmentos iguales sobre los dos lados del triángulo Bc' y Cb. El segmento más alejado del vértice A dará la concentración en A de ese punto P. $\%A = Bc' = Pa = Pa'$. En el caso del porcentaje de B al trazar un segmento paralelo al lado opuesto a B nos dan los segmentos Ca' y Ac y determinaremos la composición del punto P, $\%B = Ca' = Pb = Pb'$. Y por último la composición en C se traza un segmento paralelo al lado opuesto a C por el punto P que son los segmentos Ba y Ab' y tenemos que el porcentaje en C es $\%C = Ab' = Pc = Pc'$. De la misma forma podremos establecer la composición de los otros puntos R y S. La composición del punto T corresponde a un sistema binario AC.

En la figura 34 se determinan las composiciones de otros puntos en el triángulo de Gibbs.

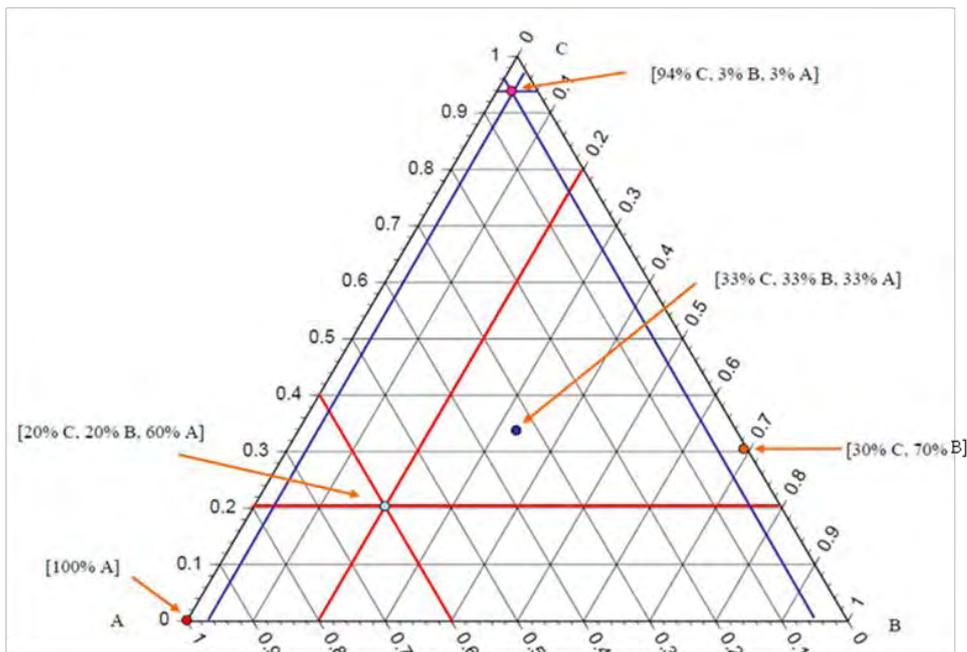


Figura 34. Determinación de la composición de varios puntos sobre el triángulo de Gibbs.

La energía libre de Gibbs en los sistemas ternarios

Cuando se vio en apartados anteriores las curvas de energía libre de los sistemas binarios, establecimos las condiciones de estabilidad de las fases. Al aplicar la regla de las fases tenemos que en un sistema de tres componentes y considerando la presión constante, el número máximo de fases será 4. Para realizar la representación de los diagramas de energía libre de Gibbs frente a la composición en el caso de sistemas ternarios tendremos que incluir una dimensión más, por lo que las líneas en los sistemas binarios se convierten en superficies como se observa en la figura 35.

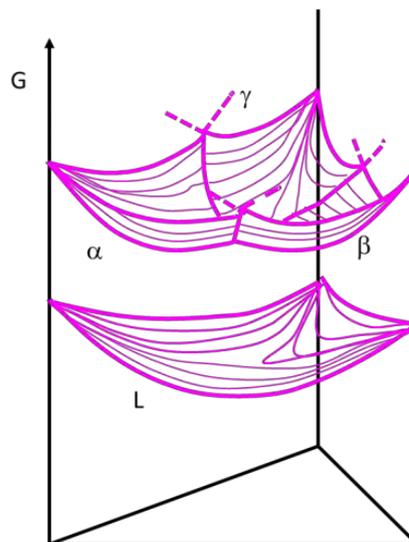


Figura 35. Energía libre de la fase líquida y tres fases sólidas en el equilibrio ternario.

Cada fase tendrá una superficie de energía libre α , β , γ y L a cada temperatura y el valor de la energía libre G será la distancia vertical desde el plano de composición. A esta temperatura, la fase líquida L es la fase más estable.

Para el caso de una fase líquida L y una fase sólida α , al descender la temperatura la superficie G^L sube y va bajando G^α , produciendo la intersección como se ve en la figura 36, a distintas temperaturas. La figura 36 A muestra una temperatura entre el punto de fusión de B y el de A. En el apartado B se representa la curva de variación de la energía libre con la temperatura a la temperatura de fusión de A y en C una temperatura entre el punto de fusión de A y C. La línea de trazo discontinuo representa la fase L y la de trazo continuo la fase α .

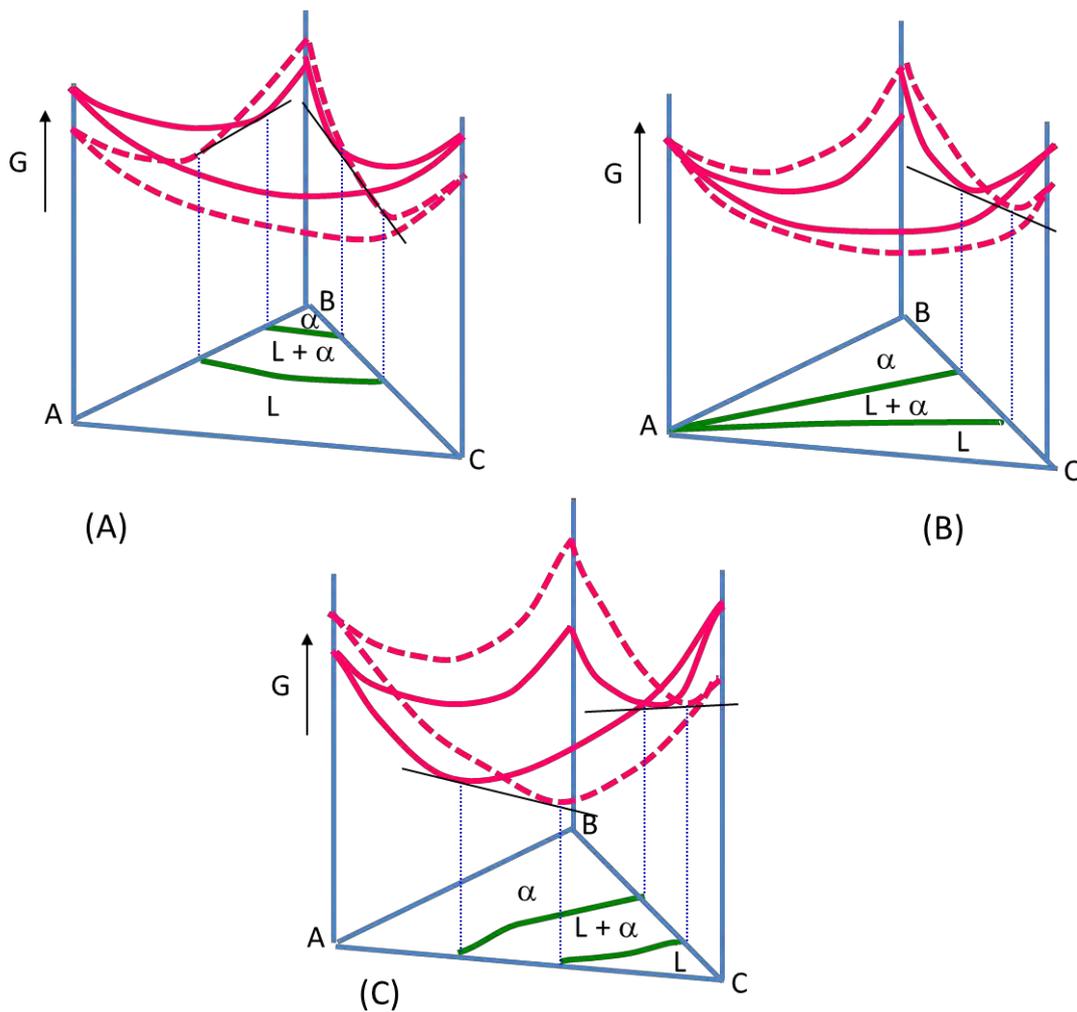


Figura 36. Equilibrio de las fases L y α a distintas temperaturas A) entre P_{FB} y P_{FA} B) a P_{FA} C) entre P_{FA} y P_{FC} - - - - - fase L, - - - - - fase α .

Los valores de los potenciales químicos de cada componente A, B, y C vendrá dado por los puntos donde el plano tangente a la superficie de energía libre corte a los ejes, como vemos en la figura 37 A. Los puntos de corte, s y l, es decir las composiciones de las fases S y L en equilibrio pueden representarse sobre la sección isotérmica y las líneas de unión se llaman líneas de conjunción. El giro del plano tangente da lugar a una serie de cortes s y l sobre las curvas de energía libre que al proyectar sobre el triángulo de composición nos define la zona de coexistencia de dos fases L+S, figura 37 B.

Si tenemos una aleación de composición x en la figura 37 B, disminuirá su energía libre G separándose en un sólido de composición s y un líquido de composición l. La cantidad relativa de cada una de las fases las dará la regla de la palanca. Las composiciones de las aleaciones ternarias que estén dentro de la sección Apq serán sólidas y las que caigan dentro de la sección BCrt serán líquidas.

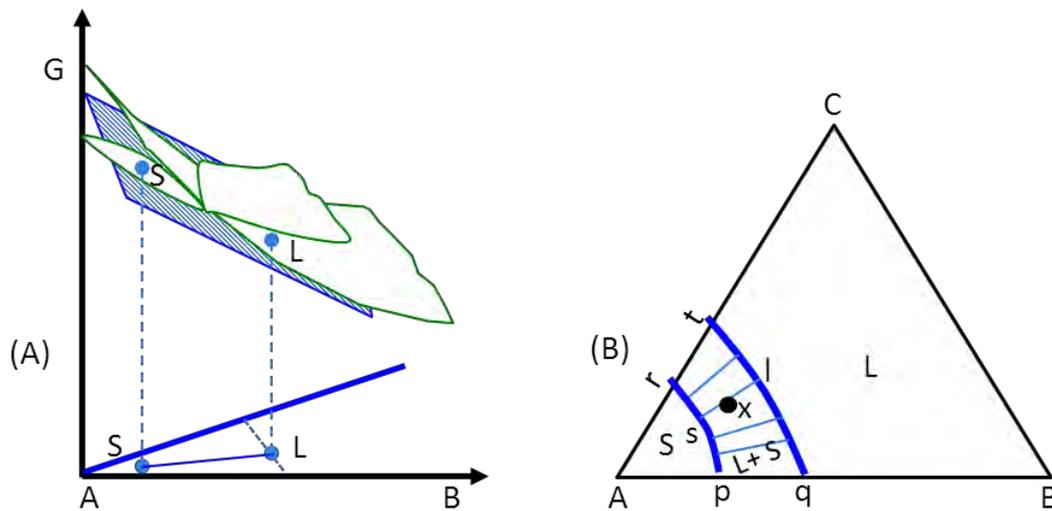


Figura 37. A) Plano tangencial que define s y l en el sistema ternario. B) Sección isotérmica donde se obtiene la región de dos fases (L + S) y varias líneas de conjunción. Las cantidades de s y l del punto x se calculan por la regla de la palanca.

La aplicación de la regla de las fases en los equilibrios ternarios, $F + L = C + 1$, nos dará las posibilidades de coexistencia de fases como vemos en la tabla 2

Componentes	Fases	Libertades	Equilibrios
3	1	3	Trivariante
3	2	2	Bivariante
3	3	1	Monovariante
3	4	0	Invariante

Tabla 2 Aplicación de la regla de las fases a sistemas ternarios.

Se tienen reacciones del mismo tipo que en los sistemas binarios con una fase más. Podremos tener 4 fases sólidas en equilibrio y sólo 3 fases líquidas (es un hecho experimental que no puede haber más fases líquidas que componentes).

Tendremos distintas combinaciones de fases sólidas y líquidas que nos darán los equilibrios, siendo las variables posibles la temperatura T, la composición de una fase α , la composición de dos fases α y β y por último la composición de tres fases α , β , y γ . Solo coexisten cuatro fases en equilibrio cuando la temperatura es constante y por tanto las composiciones de las cuatro fases se situarán en un plano horizontal.

Cuando podamos tener cuatro fases en equilibrio, las posibilidades serán: una fase para dar tres $\alpha \Leftrightarrow \beta + \gamma + \delta$; dos fases para dar otras dos $\alpha + \beta \Leftrightarrow L + \gamma$; o tres fases para dar solo una fase $\alpha + \beta + L \Leftrightarrow \gamma$.

En el caso de que existan tres fases en equilibrio las posibilidades son o una fase da dos fases $\alpha \Leftrightarrow \beta + \gamma$; o dos fases dan una $\alpha + \beta \Leftrightarrow L$.

Líneas de conjunción

Si dos aleaciones ternarias se mezclan juntas, la composición de la mezcla está sobre la recta que une las dos composiciones originales. Inversamente, si una aleación se descompone en dos fracciones de distinta composición estas estarán en los extremos opuestos de la recta que los une pasando por la composición original de la aleación. Esto es verdad si se conservan las proporciones de las dos aleaciones.

Vamos a ver un ejemplo. Sean S y L, dos aleaciones ternarias mostradas en la figura 38, cuyas composiciones son: El punto S tiene 20%A+70%B+10%C y el punto L 40%A+30%B+30%C. Suponemos que una parte de S se mezcla con tres partes de L y se analiza dicha mezcla para ello vemos que de cada componente participa en la composición final en la relación 1/3 es decir 0.25 y 0.75. Por tanto

$$0.25 \times 20\%A + 0.75 \times 40\%A = 35\%A$$

$$0.25 \times 70\%B + 0.75 \times 30\%B = 40\%B$$

$$0.25 \times 10\%C + 0.75 \times 30\%C = 25\%C$$

Esta composición es la del punto P, punto sobre la línea de conjunción de S y L.

La línea SL es línea de conjunción, es isobárica e isoterma, situada en el plano de composición perpendicular al eje de temperaturas y a presión constante.

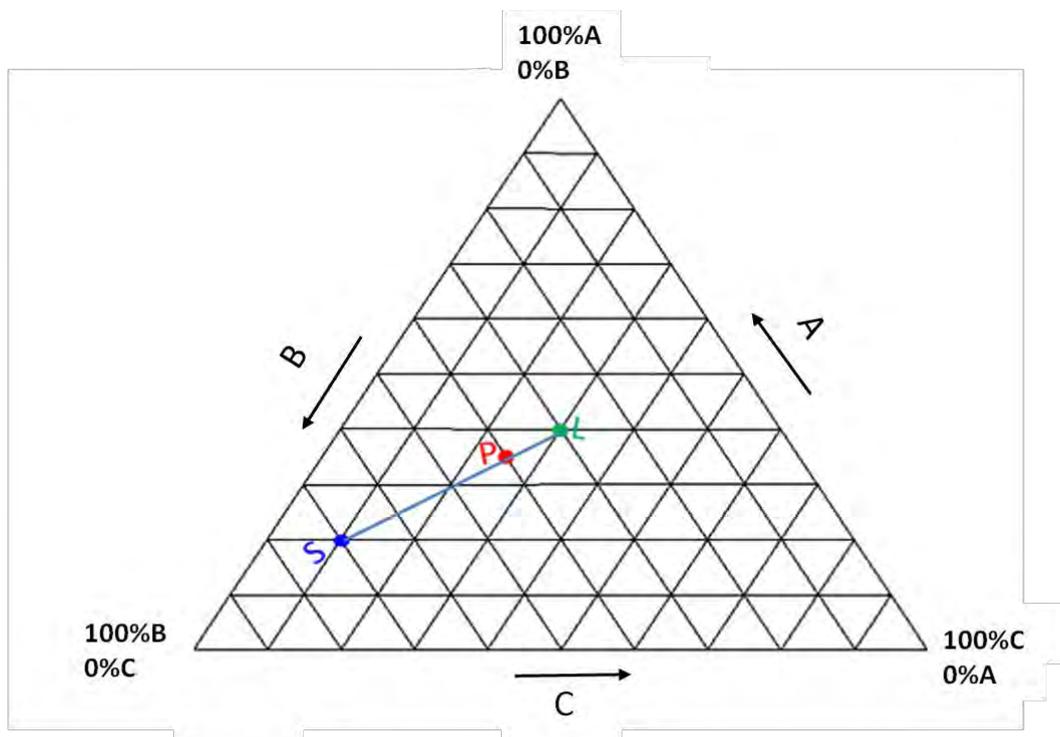


Figura 38. Determinación de la composición de una aleación ternaria.

Se puede aplicar la regla de la palanca a estas líneas ya que SL puede representar las condiciones de una aleación de composición P que se enfría parcialmente hasta una temperatura tal que está formada por un 25% de S de composición S y un 75% de L de composición L. Al aplicar la regla de la palanca tenemos que la cantidad de fase S será $\%S = PL/SL \times 100$ y la cantidad de fase L será $\%L = SP/SL \times 100$. Para comprobar que es cierto cogemos una regla y medimos los segmentos SP y PL y comprobamos que están en la relación 25/75

El diagrama espacial: equilibrio entre una fase sólida y una líquida

Vamos a ver el diagrama más sencillo, un sistema que esté formado por una fase sólida y una fase líquida. Diagrama temperatura composición de un sistema isomorfo. Vemos que tenemos dos superficies, figura 39, la superficie de liquidus y la de solidus. Al igual que en los sistemas binarios, por encima de liquidus todas las aleaciones serán líquidas y por debajo de solidus todas las aleaciones serán sólidas. Entre las dos superficies tendremos el equilibrio entre una fase sólida y una líquida.

Las líneas de conjunción que unen las composiciones de las fases que están en equilibrio, no están restringidas a un área de dos dimensiones y son haces de líneas de dirección variable, horizontales, isotérmicas, llenando el espacio tridimensional de dos fases.

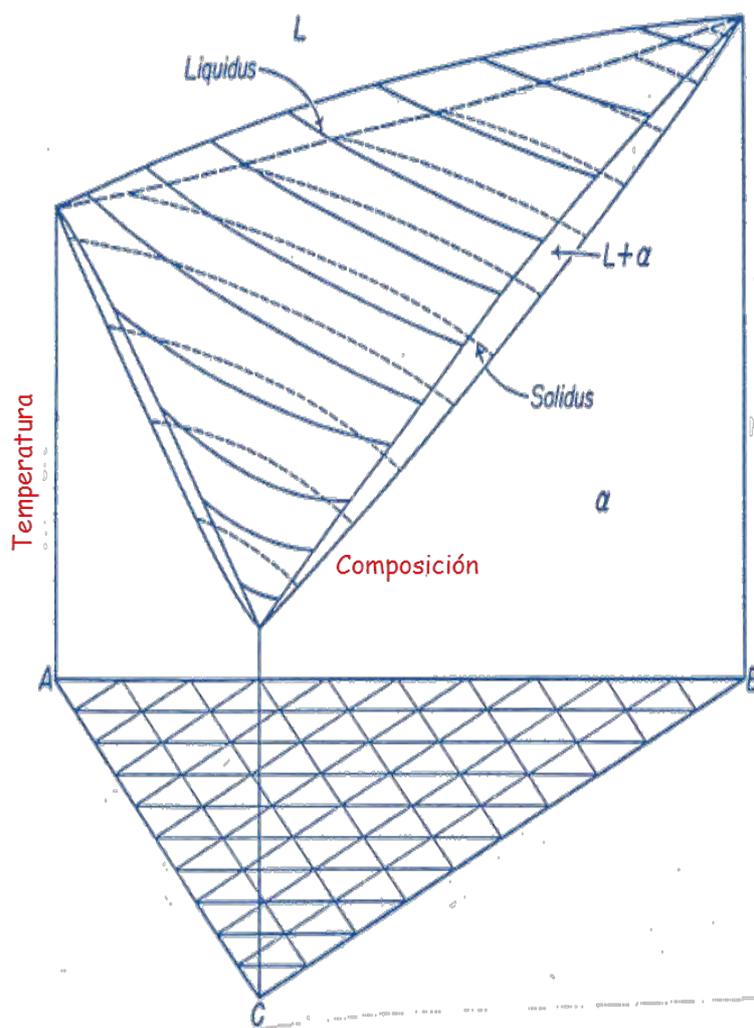


Figura 39. Diagrama espacial temperatura-composición de un sistema ternario isomorfo.

FORMAS DE REPRESENTAR LAS REACCIONES Y ESTABILIDADES QUE SE PRODUCEN EN LOS SISTEMAS TERNARIOS

Existen varias posibilidades para estudiar los diagramas ternarios. La razón de este hecho es que el diagrama tridimensional, similar al binario, supone un grado elevado de dificultad para interpretar las reacciones y estabilidades de las fases en este tipo de sistemas. Por ello se recurre a representar la información en estos cuatro tipos de diagramas.

1. Modelos tridimensionales.
2. Proyección sobre el triángulo de concentración ABC tanto de la superficie de solidus como de liquidus.
3. Secciones horizontales, isotérmicas.
4. Secciones verticales.

Vamos a comentar cada uno de estos diagramas.

Modelos tridimensionales

El modelo tridimensional es un sistema complicado de representación en el que no es fácil ni el trazado del diagrama ni su interpretación como vemos en la figura 40, en la que se muestra un diagrama ternario, de los más sencillos formado por tres binarios con eutécticos sin solubilidad en estado sólido, por lo que se busca otro sistema de representación de estos diagramas.

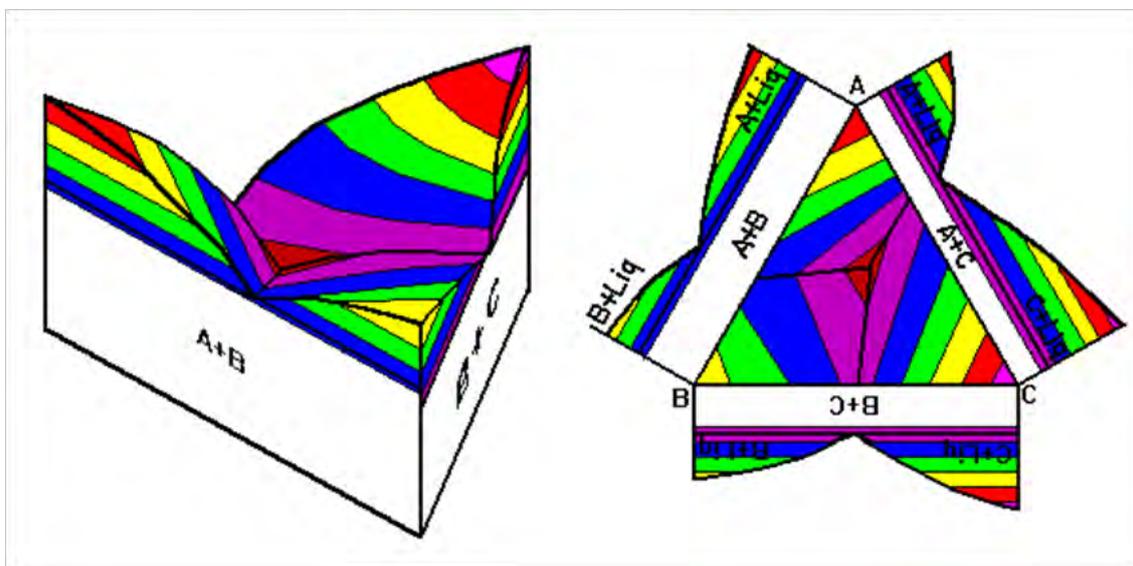


Figura 40. Diagrama espacial temperatura-composición de un sistema ternario de eutécticos de componentes puros.

Proyecciones sobre el triángulo de concentración

Se trata de representar las superficies de solidus y liquidus sobre el triángulo de concentración. Se representan a intervalos de temperatura fijos y se interpretan de la misma forma que las curvas de nivel en los mapas de campo.

Un espaciado pequeño de las isotermas indica una pendiente acusada mientras que un espaciado ancho indica una pendiente suave de la superficie. En el diagrama se representa la disminución de la temperatura desde T_1 a T_7 y la evolución es $T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_3 \rightarrow T_4 \rightarrow T_5 \rightarrow T_6 \rightarrow T_7$. La línea de trazo continuo corresponde a la isoterma de liquidus y la de trazo discontinuo a la isoterma de solidus

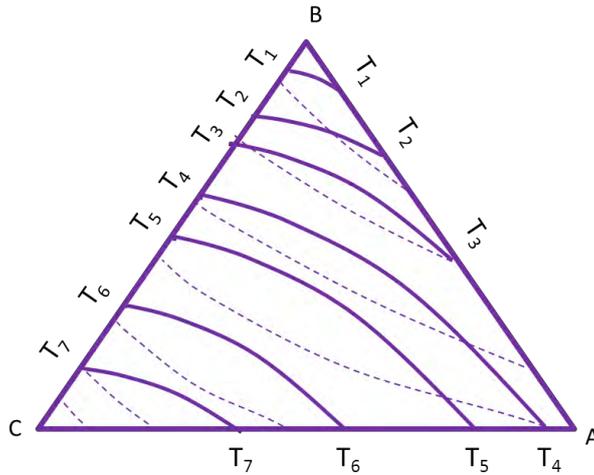


Figura 41. Proyección de liquidus y solidus sobre el triángulo ABC.

Las secciones isotérmicas (horizontales)

Este tipo de representación son las más ampliamente utilizadas como método para presentar los datos experimentales. La localización de las líneas de conjunción, pueden visualizarse más fácilmente en este tipo de representación. Estas secciones isotérmicas cortan al diagrama espacial en una serie de niveles de temperatura o planos como los representados en líneas de puntos en la figura 42 a las temperaturas T_1 , T_2 , T_3 . Los puntos de corte dibujan sobre el triángulo de composición las zonas de coexistencia de las distintas fases, así como la composición de las fases en equilibrio en los campos bifásicos, $L+\alpha$.

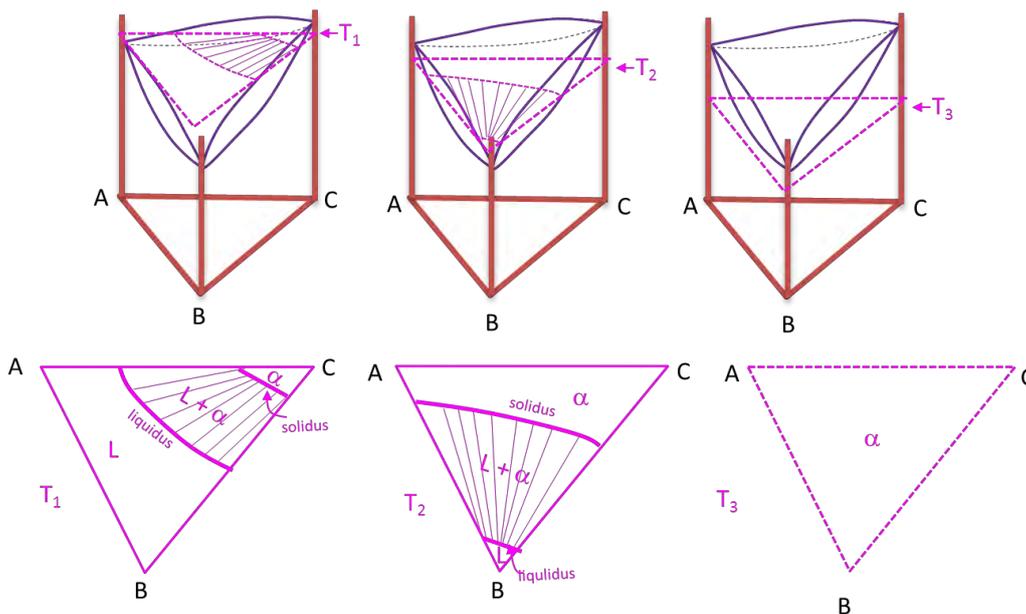


Figura 42. Secciones a tres temperaturas T_1 , T_2 y T_3 .

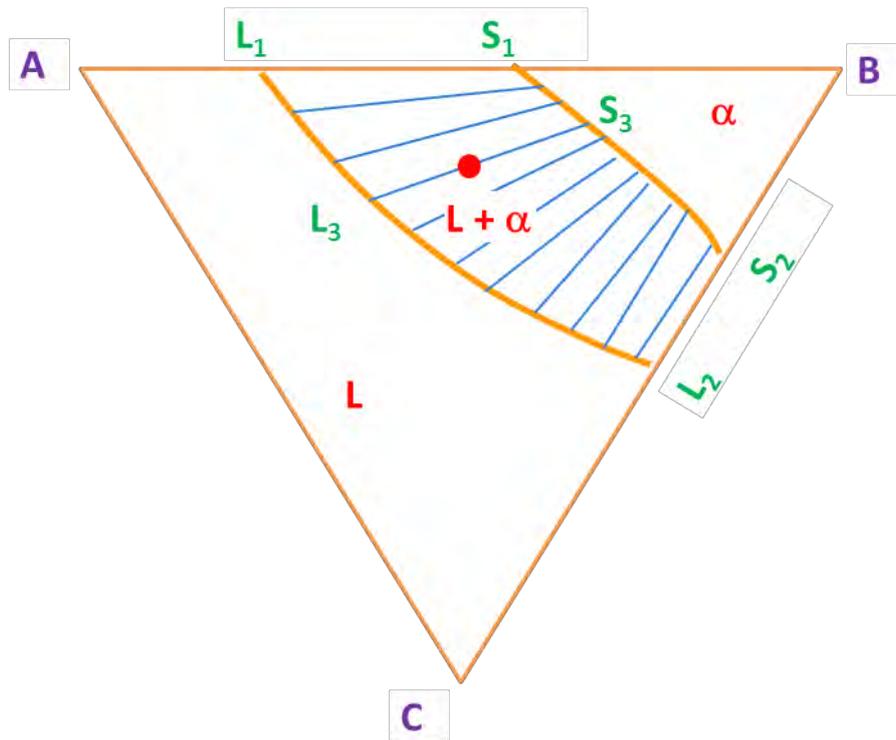


Figura 43. Sección isotérmica detallada a T_1 .

Si detallamos que información proporcionan estos cortes horizontales, figura 43, podemos observar que la temperatura T_1 , en la zona de composiciones cercana a B tenemos fase sólida α , en las zonas entre los componentes A y C está la fase líquida y en medio una zona de composiciones donde coexisten dos fases $L + \alpha$. La sección marcada corta a la superficie liquidus según la línea curva l_1l_2 y a la superficie solidus según la línea curva s_1s_2 . La sección delimitada por l_1l_2AC l_1 serán las de las aleaciones líquidas y la sección s_1s_2B s_1 son las aleaciones sólidas. Entre l_1l_2 y s_1s_2 dos fases líquidas sobre la línea l_1l_2 y la sólida sobre s_1s_2 . Un punto como el X estará situado dentro del campo de coexistencia de dos fases y estará formado por fase sólida de composición s_3 y fase líquida de composición l_3 según la línea de conjunción l_3xs_3 . Las líneas l_1s_1 y l_2s_2 corresponden a las fases conjugadas del binario. Vemos que las direcciones de las líneas de conjunción varían en abanico y de esta forma tendremos las fases conjugadas l_3 y s_3 y corresponderán a todas las aleaciones que se sitúen sobre la línea l_3xs_3 . Las cantidades relativas de cada fase se hallan por la regla de la palanca. En el caso del

$$\text{punto X \% solido} = \frac{x \cdot l_3}{s_3 \cdot l_3} \times 100 \text{ y el de \% líquido} = \frac{s_3 \cdot x}{s_3 \cdot l_3} \times 100.$$

Las líneas de conjunción no intersectan la esquina del diagrama, salvo que no haya solubilidad, figura 44 A. Si pudiera intersectarse la fase sólida de composición s_4 sería la fase conjugada con l_4 y l_6 , figura 44 B, luego una fase sólida estaría en equilibrio con dos fases líquidas lo que va en contra de la regla de las fases.

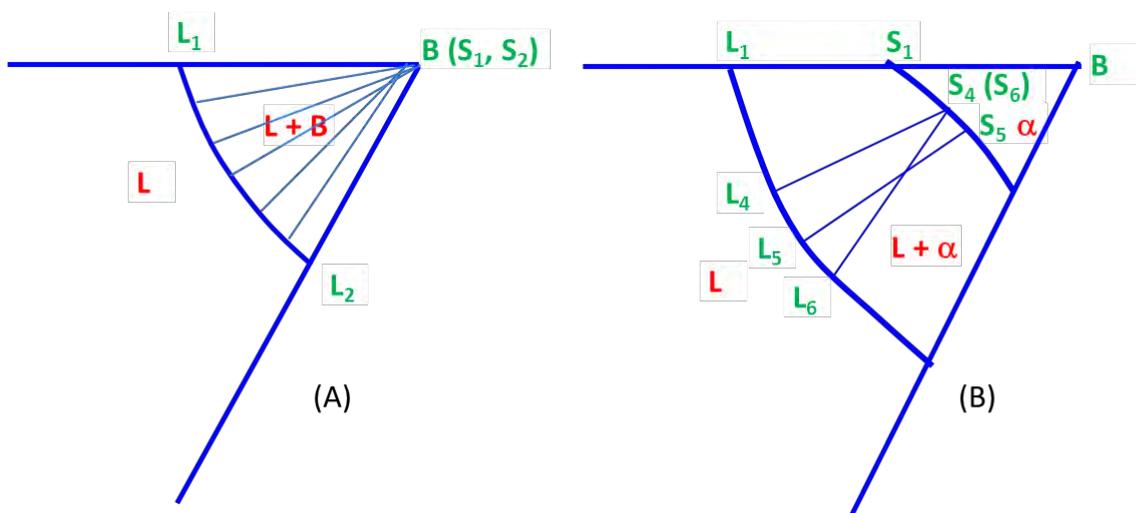


Figura 44. A) Las líneas de conjunción llegan a la esquina de B. B) Imposibilidad de intersección de las líneas de conjunción.

A una determinada temperatura las líneas de conjunción no se pueden cruzar ya que se iría en contra de la regla de las fases. Vamos a ver un ejemplo mostrado en la figura 44b. Si las líneas l_5s_5 y l_6s_6 se cruzan la línea l_6s_6 ha de coincidir otra como la l_4s_4 donde la composición s_4 es igual a s_6 . En las líneas l_4s_4 y l_6s_6 habría tres fases en equilibrio $l_4, l_6, s_4(s_6)$

Secciones verticales

Las secciones verticales de un diagrama ternario espacial se determinan experimentalmente estudiando las series de reacciones de las aleaciones cuyas composiciones se sitúan sobre una línea recta. Hay dos tipos de secciones que son las más usadas:

- Secciones radiales desde uno de los vértices del diagrama espacial, que representan una razón fija de los otros dos componentes.
- Secciones que son paralelas a uno de los lados del diagrama espacial y que representan una concentración constante de uno de los componentes

Los dos tipos de secciones sobre un diagrama isomorfo las podemos ver en la figura 45. Se puede observar que el campo $L + \alpha$ está abierto es sus extremos. Estas secciones tienen el inconveniente de que no se pueden representar las líneas de conjunción ya que las composiciones conjugadas no están sobre el mismo plano, sin embargo, si se pueden leer las temperaturas de liquidus y solidus.

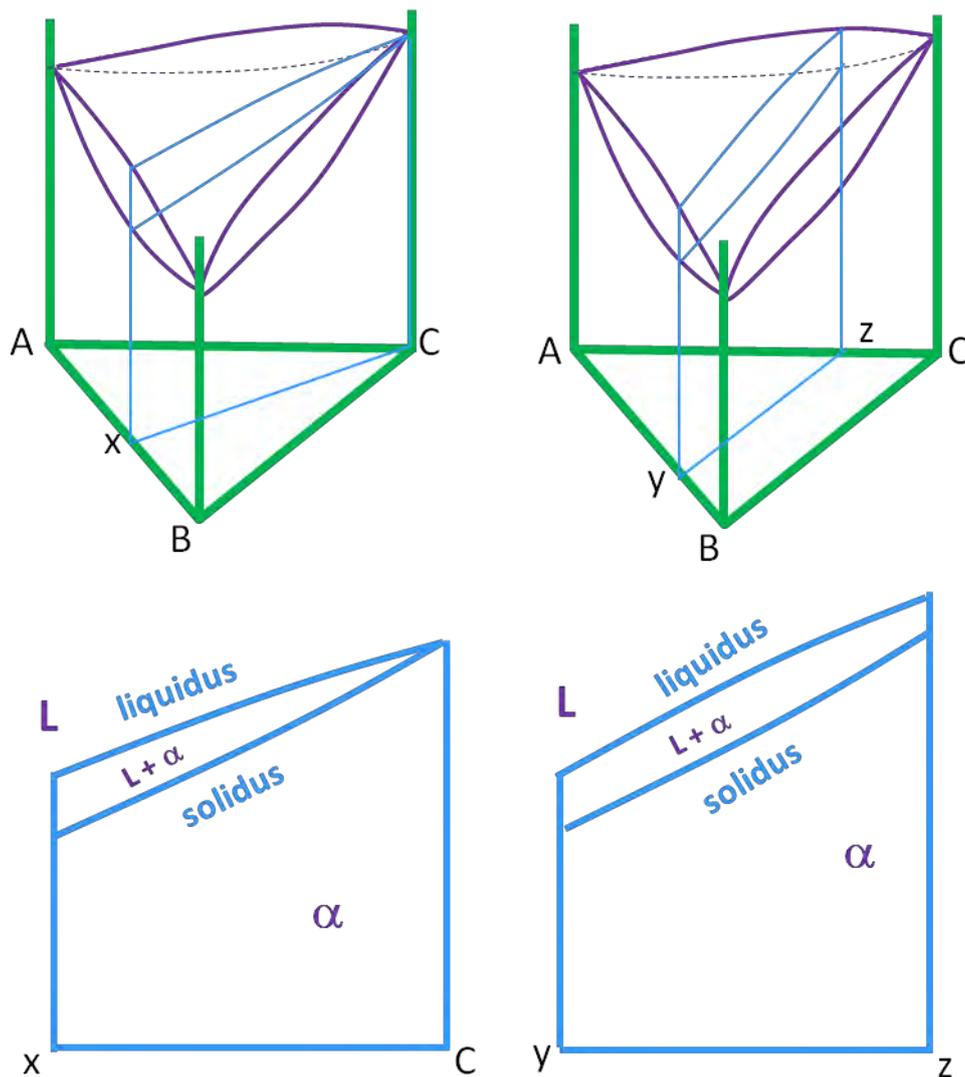


Figura 45. A) Sección vertical desde un vértice sobre el diagrama espacial. B) Sección vertical para una composición constante. C) y D) Secciones verticales en un diagrama isomorfo.

Vamos a detallar un ejemplo de la información que se puede obtener de una sección vertical. Supongamos que trazamos la sección vertical ab del diagrama isomorfo de la figura 46. El plano intersecta a liquidus de AC en l_1 , la fase conjugada de l_1 es s_4 y no está sobre la sección, lo que hace que no podamos saber las composiciones de las fases en equilibrio. Por otra parte el conjugado de s_1 no está en el plano vertical. El conjugado de l_3 es s_3 que tampoco está en el plano de la sección.

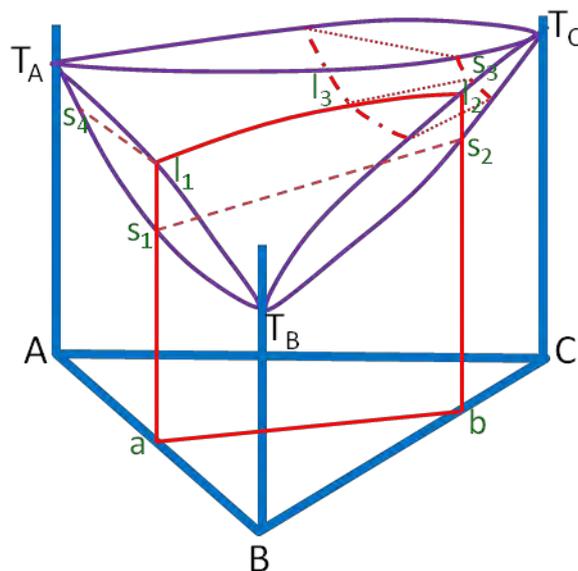


Figura 46. La sección vertical ab en relación con el modelo espacial.

APLICACIÓN DE LA REGLA DE LAS FASES

Vamos a considerar algunos ejemplos de cómo se aplica la regla de las fases en estos sistemas de tres componentes.

Equilibrio ternario monofásico

Podemos hacer un corte al diagrama a temperatura por debajo de la temperatura de solidus, y obtendremos un volumen como el de la figura 47 A. En los volúmenes monofásicos de un diagrama ternario los campos como L y α tienen tres grados de libertad ya que $F + L = C + 1$, por lo que $1 + 3 = 3 + 1$. Las libertades serán la temperatura, la composición x_A y la composición x_B . Si eliminamos las superficies liquidus y solidus y representamos una porción del campo α y además fijamos la temperatura como T_1 y la composición de la fase como 20%A y 40%B. El plano horizontal por esa temperatura T_1 es abc, en la figura 47B. Levantamos el plano defg por el 20%A. Corta al plano T_1 por la línea fg. Hay muchas aleaciones α , con 20%A a la temperatura T_1 . Hacemos lo mismo para el 40%B la línea jk corta a fg en el punto P. Este punto define las condiciones fijadas de temperatura x_A y x_B , lo que implica que las regiones de una fase son volúmenes.

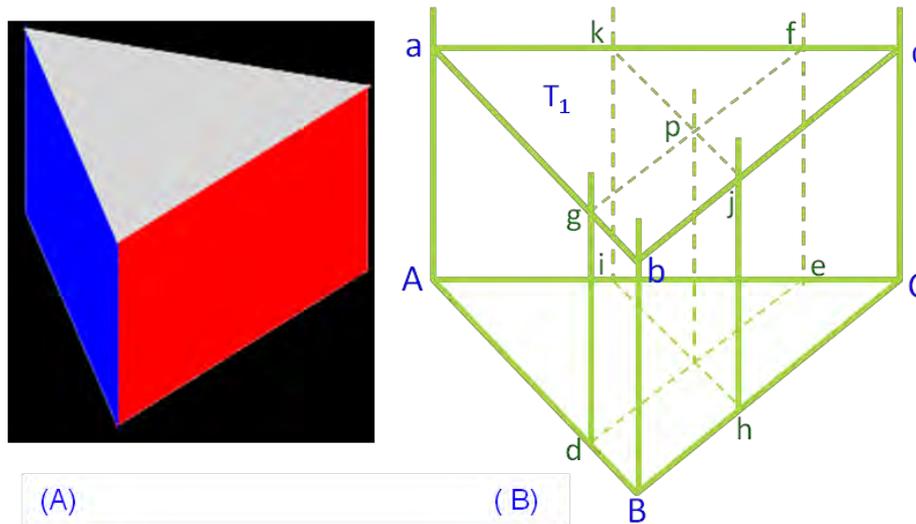


Figura 47. A) Volumen monofásico. B) Grados de libertad de la fase sólida.

Equilibrio ternario bifásico

Cuando coexisten dos fases tendremos dos grados de libertad de acuerdo con la regla de las fases. $F + L = C + 1$, por lo que $2 + 2 = 3 + 1$. Hablamos de un sistema bivalente, donde los pares de grados de libertad serían temperatura y composición x_1 , temperatura y composición x_2 , o las dos composiciones x_1 y x_2 .

Si fijamos una temperatura como T_1 y tenemos la sección como la de la figura 48 y la composición de una de las fases contiene 15%A. Trazamos una línea de que representa todas las composiciones con un 15%A. Si suponemos ahora que la fase es la líquida, todas las aleaciones líquidas con 15%A estarán representadas en la línea dg. Solo una composición de todas ellas g (sobre liquidus) estará en equilibrio con fase sólida cuya fase conjugada será i (sobre solidus), dada por la línea de conjunción.

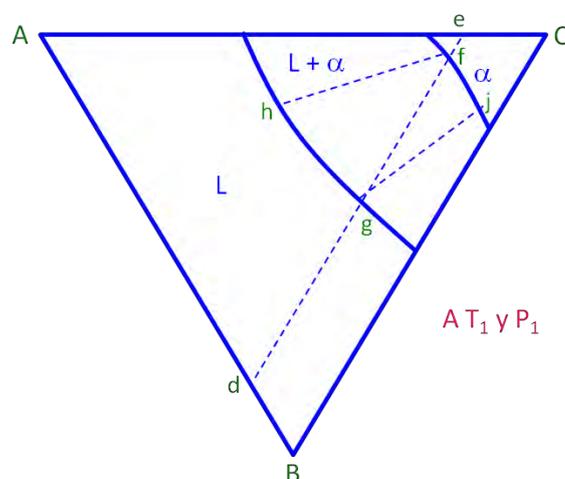


Figura 48. Determinación de las composiciones en un sistema con dos fases sobre la sección isotérmica.

Si fuera la fase sólida la que tiene un 15%A la composición del sólido es f y la del líquido h . En el caso de que dispusiéramos de dos valores de composición de la fase líquida, 5%B y 10%C. Levantamos dos planos por esas composiciones, como se muestra en la figura 49 que se intersectan en la vertical L_1P , y que corta a la superficie de liquidus en L_1 . L_1 cae sobre la sección isotérmica $adcd$ estando asociada a α_1 por lo que conocemos T_1 , α_1 y L_1 .

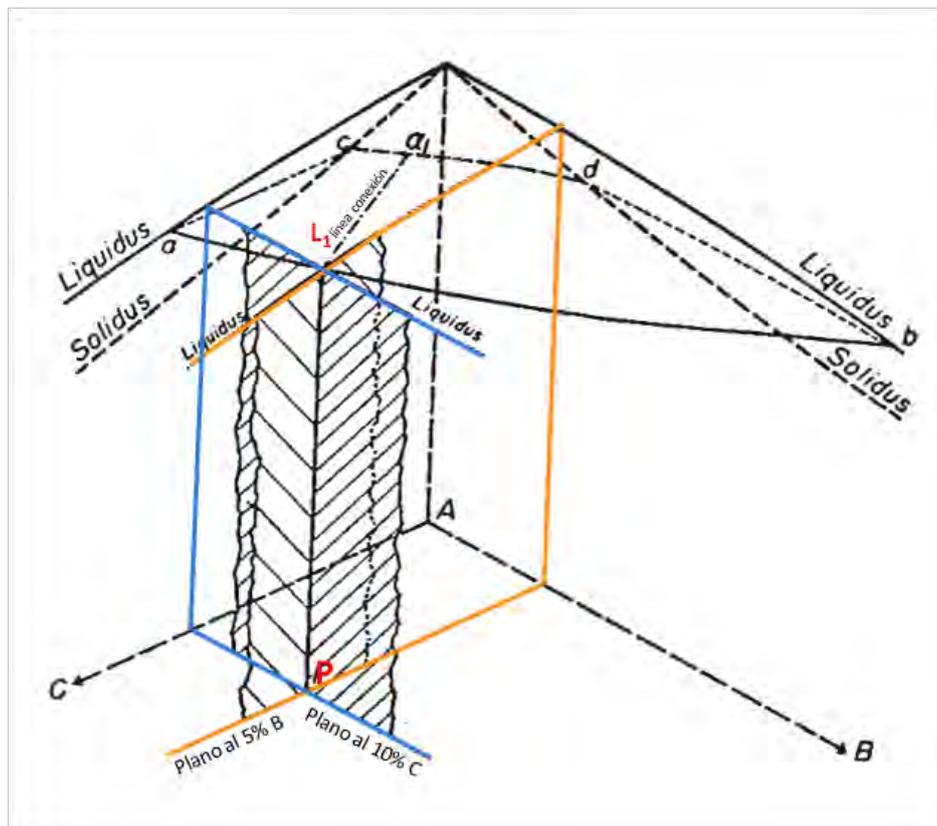


Figura 49. Determinación de las composiciones en un sistema con dos fases sobre el diagrama espacial.

Obtendríamos el mismo resultado si designamos los dos parámetros de concentración para la fase sólida o uno de la fase sólida y otro de la líquida.

Podemos definir la región de dos fases en un diagrama ternario como aquella en la que tenemos dos superficies límite conjugadas a la misma temperatura. Cada punto de una de las superficies está conectado por una línea de conjunción horizontal con un único punto de la otra superficie definiendo así la composición de las dos fases en equilibrio.

Equilibrio ternario trifásico

Cuando en el sistema aparecen tres fases, la aplicación de la regla de las fases, $F + L = C + 1$, nos dice que $3 + 1 = 3 + 1$, solo tendremos una libertad. En este caso solo la

temperatura ó un parámetro de composición pueden seleccionarse para fijar las condiciones de equilibrio. El equilibrio ternario trifásico requiere una unidad estructural que nos dará, a una temperatura dada, las composiciones fijas de las tres fases conjugadas en equilibrio. Esta unidad estructural es el triángulo de conjunción.

Si tres aleaciones cualesquiera se mezclan, la composición de dicha mezcla estará dentro del triángulo formado al unir las tres composiciones originales por líneas rectas. Supongamos que tenemos tres composiciones R, S y L en la figura 50.

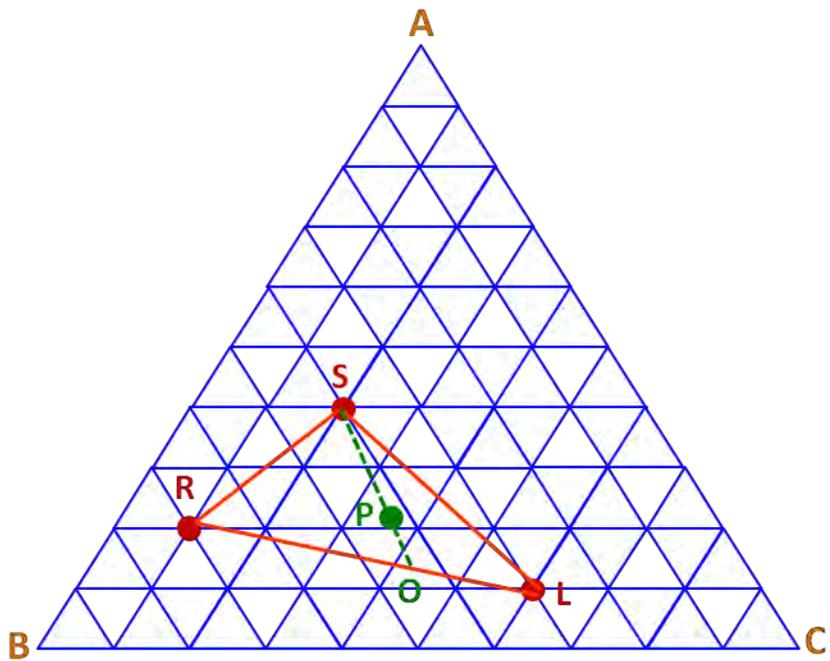


Figura 50 .Trazado y características de un triángulo de conjunción.

Las composiciones de las fases son:

$$R = 20\%A + 70\%B + 10\%C$$

$$S = 40\%A + 40\%B + 20\%C$$

$$L = 10\%A + 30\%B + 60\%C$$

Suponemos que mezclamos 2 partes de R con 3 partes de S y 5 de L. Podremos calcular cuál es la composición de la mezcla si aplicamos a cada componente la cantidad mezclada por la composición de ese componente en cada fase.

$$0,2 \times 20 + 0,3 \times 40 + 0,5 \times 10 = 21\%A$$

$$0,2 \times 70 + 0,3 \times 40 + 0,5 \times 30 = 41\%B$$

$$0,2 \times 10 + 0,3 \times 30 + 0,5 \times 60 = 38\%A$$

Obtenemos que la composición global 21%A, 41%B y 38%C está situada dentro del triángulo RSL en el punto P. El punto P representa una aleación con las tres fases R, S y L

Cálculo de los porcentajes de fases

Vamos a detallar cómo se aplica la regla de la palanca en el triángulo de conjunción. Se traza una línea desde uno de los vértices (S) que pase por P. Esta línea nos define sobre el lado RL el punto O. Suponemos que el punto P está formado por tenemos dos fases; la fase S y la fase del punto O que representa la suma de R+L. A estos segmentos así definidos, podemos aplicar la regla de la palanca.

La cantidad de aleación P en la mezcla será:

$$\%S = \frac{PO}{SO} \times 100 \quad \%O = \frac{SP}{SO} \times 100$$

Cómo O es la mezcla de las aleaciones R y L sobre la línea RL podemos aplicar la regla de la palanca, asumiendo que la fase O es una porción.

$$\%R = \frac{OL}{RL} \frac{SP}{SO} \times 100 \quad \%L = \frac{RO}{RL} \frac{SP}{SO} \times 100$$

Podemos ahora medir con una regla los diferentes segmentos. Sobre la línea SPO, el segmento SP vale 18,2 mm y el segmento PO 7,8 mm, lo que hace que la cantidad de fase S en el punto P sea $\%S = \frac{7,8}{26} \times 100 = 30\%$ y la del punto O es

$$\%O = \frac{18,2}{26} \times 100 = 70\%.$$

Como el punto O es la suma de R+L, sobre ROL medimos RO que son 32,85 mm y OL son 13,15 mm. De aquí obtenemos que $\%R = \frac{13,15}{46} \frac{18,2}{26} \times 100 = 20\%$ y el

$$\%L = \frac{32,85}{46} \frac{18,2}{26} \times 100 = 50\%.$$

Propiedades de los triángulos de conjunción trifásicos

Cuando tenemos tres fases se produce un equilibrio monovariante en el que coexisten esas fases en un rango de temperaturas. A cada temperatura las composiciones de las fases son fijas y solo varían cuando lo hace la temperatura. Podemos representar cada uno de los triángulos, como se observa en la figura 51.

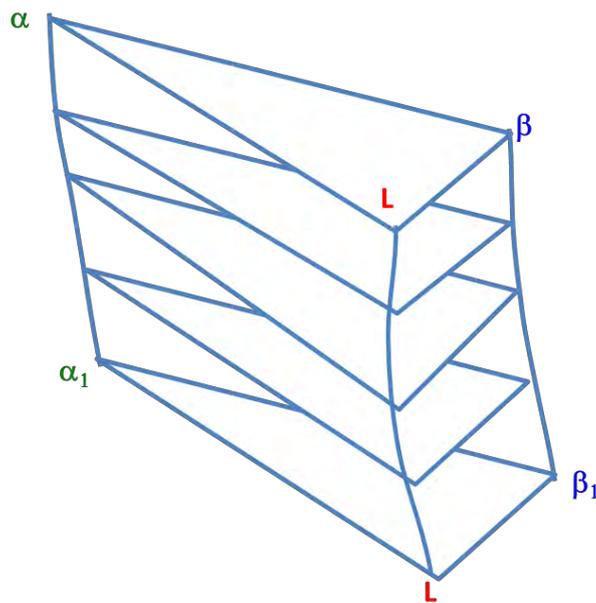


Figura 51. Equilibrio ternario trifásico desde una temperatura T hasta T_1 .

Vemos que los triángulos definen tres curvas $\alpha\alpha_1$, $\beta\beta_1$ y LL_1 . A cualquier temperatura las fases α , β y L están en equilibrio y las líneas $\alpha\beta$, αL y βL son líneas de conjugación y $\alpha\beta L$ es un triángulo de conjugación. En el intervalo de temperatura desde T a T_1 se forma un volumen, para el equilibrio trifásico $\alpha + \beta + L$ como una serie de triángulos de conjugación. Se forman superficies oblicuas $\alpha\beta\beta_1\alpha_1$, $\alpha LL_1\alpha_1$ y $\beta LL_1\beta_1$.

Características de los triángulos trifásicos

Vamos a exponer las características de los triángulos de conjugación que se forman en los sistemas ternarios, cuando coexisten tres fases en equilibrio.

1. Todas las secciones trifásicas aparecen como triángulos en las secciones isotérmicas.
2. Las composiciones de las fases son los vértices del triángulo.
3. La composición de cada una de las fases cambia con la temperatura.
4. Cada triángulo trifásico, en la sección isotérmica, está asociado a tres regiones bifásicas, como vemos en la figura 52.
5. Cada triángulo trifásico, en la sección isotérmica, está en contacto en el vértice con tres regiones monofásicas, figura 52.
6. Cada reacción trifásica binaria está asociada con una reacción equivalente monovariante en el ternario.
7. En secciones isotérmicas, los límites entre las regiones monofásicas y bifásicas tienen ciertas condiciones: El ángulo agudo que forman ha de ir hacia el triángulo trifásico, figura 52.

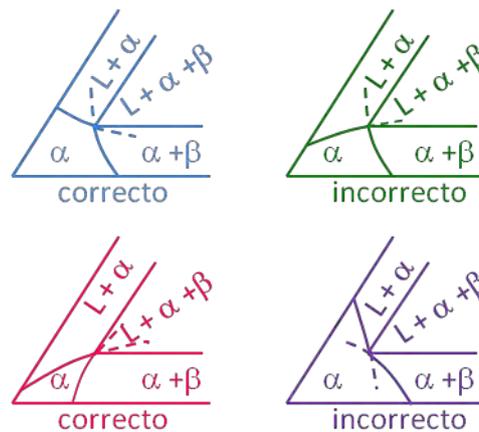


Figura 52. Situaciones permitidas y prohibidas en el trazado de los límites de los triángulos de conjunción.

El equilibrio trifásico en el modelo espacial

Vamos a ver otro ejemplo de un diagrama ternario en el que se va complicando un poco respecto al diagrama isomorfo de la figura 39. Tenemos un sistema binario isomorfo y dos sistemas binarios con eutécticos con soluciones sólidas. En este caso tendremos tres regiones monofásicas L , α y β , otras tres regiones bifásicas $L + \alpha$, $L + \beta$ y $\alpha + \beta$ y una región trifásica $L + \alpha + \beta$, como vemos en la figura 53. Podemos realizar el despiece de los distintos volúmenes del diagrama espacial, que nos delimitan las superficies tanto de liquidus y solidus como de solvus, que se representa en la figura 54.

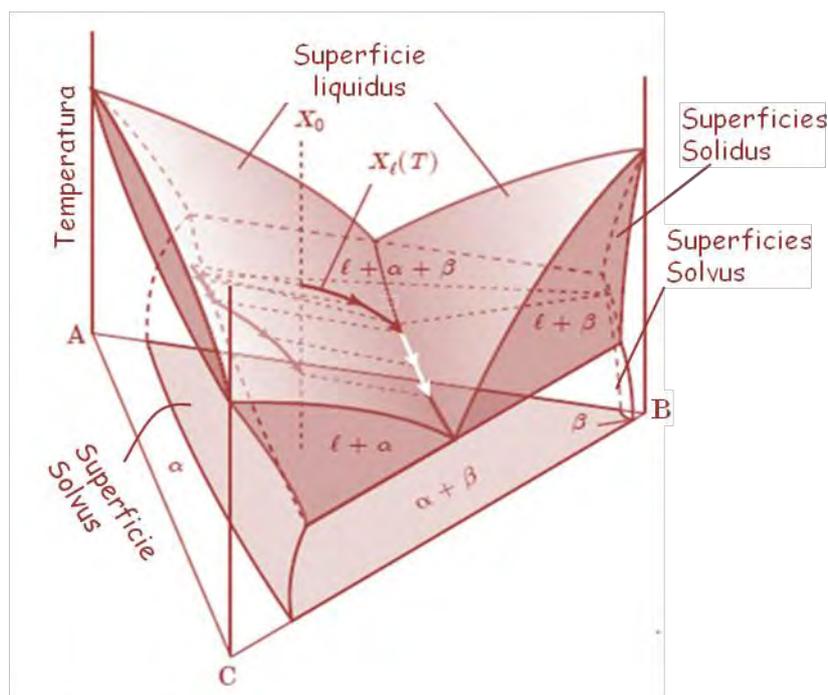


Figura 53. Diagrama ternario simple con un equilibrio trifásico.

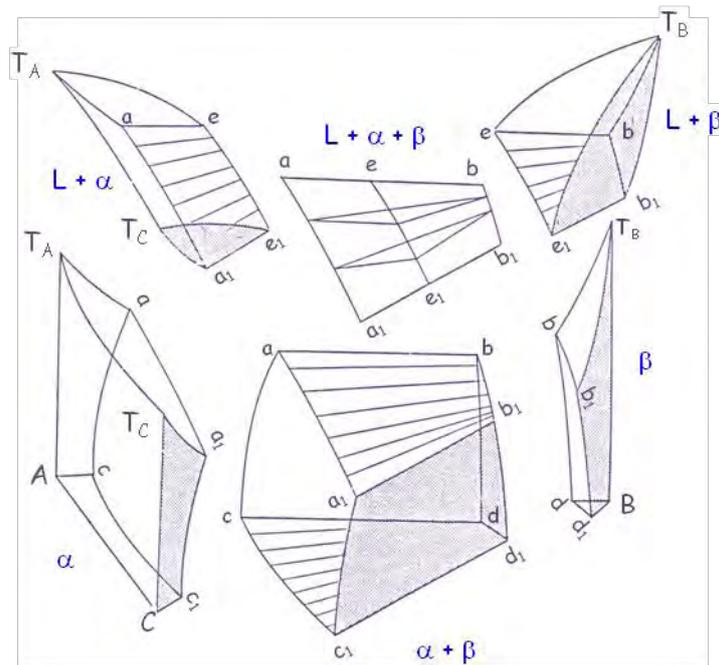


Figura 54. Despiece espacial de un diagrama ternario donde delimitamos los volúmenes, y superficies de coexistencia de fases.

Las regiones bifásicas $L + \alpha$ y $L + \beta$ tienen dos superficies límite, marcadas en la figura 54 por letras, que se conectan por líneas de conjunción mostradas en línea continua. Podemos observar que las regiones en contacto son iguales ya sean las superiores o laterales. Por debajo de $L + \alpha + \beta$ está el volumen de $\alpha + \beta$ limitado por las superficies de solvus.

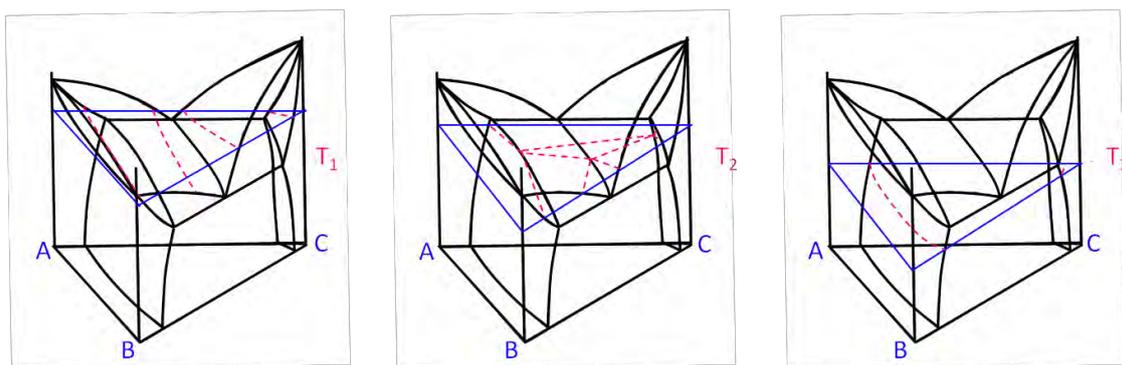


Figura 55. Secciones isotérmicas del diagrama de la figura 54.

Podemos también representar, figura 55, las secciones isotérmicas para este mismo sistema. Se han trazado a las isothermas de T_1 a T_3 , secciones marcadas en azul sobre el diagrama espacial con la indicación de los cortes. A la temperatura T_2 para que existan tres fases estas han de ser α , L y β definidas por las composiciones de los

vértices del triángulo de conjunción. En la figura 56 vemos, mejor detallados, los cortes proyectados sobre el triángulo de composición, con las fases que coexisten en cada zona.

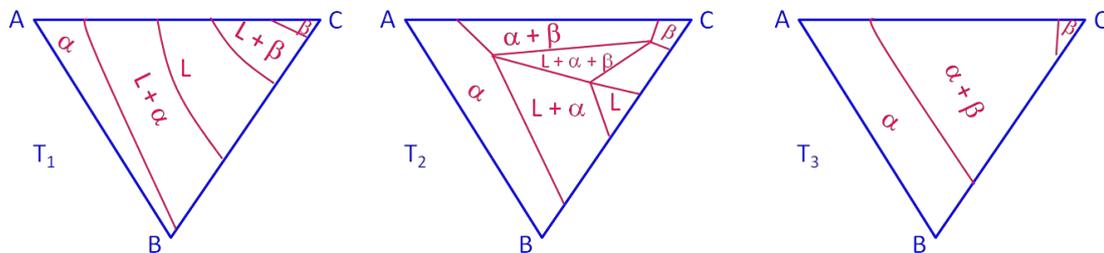


Figura 56. Secciones isotérmicas del diagrama de la figura 55 proyectadas sobre el triángulo de composición.

ENFRIAMIENTO DE UNA ALEACIÓN

A partir de la serie de isoterms trazadas a diferentes temperaturas, desde T_1 a T_7 podemos seguir el enfriamiento de una aleación de composición X marcada con un punto rojo en la figura 57. Las temperaturas descienden en el sentido del aumento del subíndice.

A la temperatura T_1 el punto X está situado en el campo líquido. La composición del líquido corresponde a la del punto X, es decir la de la aleación y toda la masa será líquida por lo que tendremos un 100% de fase líquida.

A la temperatura T_2 comienza la solidificación, estamos sobre la línea que separa el campo L del $L+\alpha$. Se formará el primer sólido cuya composición se sitúa sobre la línea $L_2\alpha_2$. Al descender la temperatura hasta T_3 se ha formado bastante cantidad de fase α . Las cantidades de fase α y L se pueden calcular por la regla de la palanca y como estamos a la temperatura T_3 , las denominamos α_3 y L_3 .

$$\% \alpha_3 = \frac{xL_3}{\alpha_3L_3} \times 100 \cong 20\% \quad \text{y} \quad \% L_3 = \frac{\alpha_3X}{\alpha_3L_3} \times 100 \cong 80\%$$

A la temperatura de T_4 estamos sobre uno de los lados del triángulo de conjunción, en el que coexisten tres fases. Se forma los primeros cristales de la fase β y tendremos fase $L + \alpha + \beta$, cuyas composiciones son las del triángulo de conjunción α_4 , β_4 y L_4

A una temperatura como T_5 la composición X se sitúa dentro del triángulo de coexistencia de tres fases $\alpha + \beta + L$. Podremos calcular las cantidades que de cada una de ellas existen a esa temperatura.

$$\% \alpha_5 = \frac{x_{S_5}}{\alpha_5 S_5} \times 100 \cong 60\%; \quad \% \beta_5 = \frac{L_5 S_5}{L_5 \beta_5} \frac{\alpha_5 x}{\alpha_5 S_5} \times 100 \cong 20\% \quad \text{y}$$

$$\% L_5 = \frac{\beta_5 S_5}{L_5 \beta_5} \frac{\alpha_5 x}{\alpha_5 S_5} \times 100 \cong 20\%$$

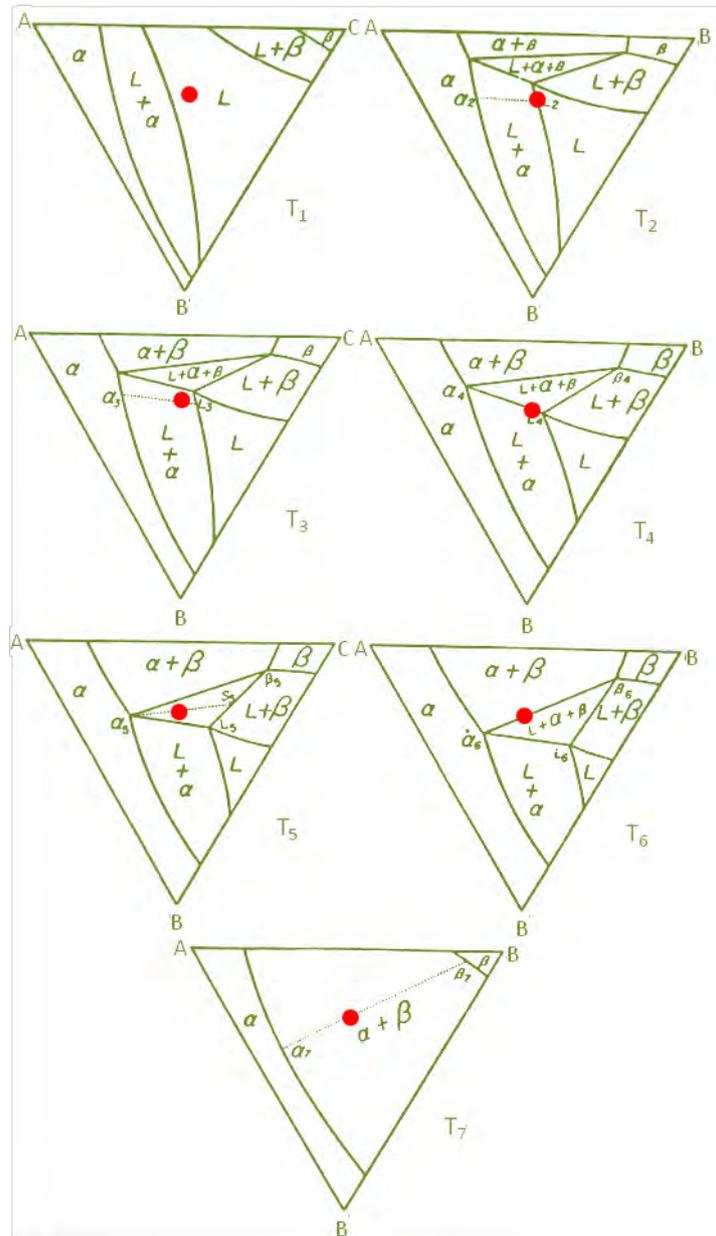


Figura 57. Secuencia de solidificación de la aleación de de composición marcada con un punto rojo.

Al descender la temperatura y alcanzar T_6 desaparece la fase líquida L y quedan sólo las fases $\alpha + \beta$. De nuevo podremos calcular las cantidades relativas de cada fase a esa temperatura.

$$\% \alpha_6 = \frac{x\beta_6}{\beta_6\alpha_6} \times 100 \cong 75\% \quad \text{y} \quad \% \beta_6 = \frac{x\alpha_6}{\beta_6\alpha_6} \times 100 \cong 25\%$$

A la temperatura T_7 hay también fases $\alpha + \beta$, pero cambian sus composiciones y cantidades relativas, respecto a la temperatura T_6 . La solidificación de una aleación ternaria que tenga un diagrama como el mostrado en la figura 57 se realiza en dos etapas, donde ninguna es isotérmica. Solidifica como fase primaria la fase α y entre las temperaturas T_4 y T_6 se forman las fases α y β , desapareciendo la fase líquida.

Otros sistemas con tres fases en equilibrio

Vamos a mostrar otro diagrama espacial y sus secciones isotérmicas de un sistema con tres fases en equilibrio. En sistemas trifásicos corresponde a un binario isomorfo y dos paratácticos binarios, como se observa en la figura 58

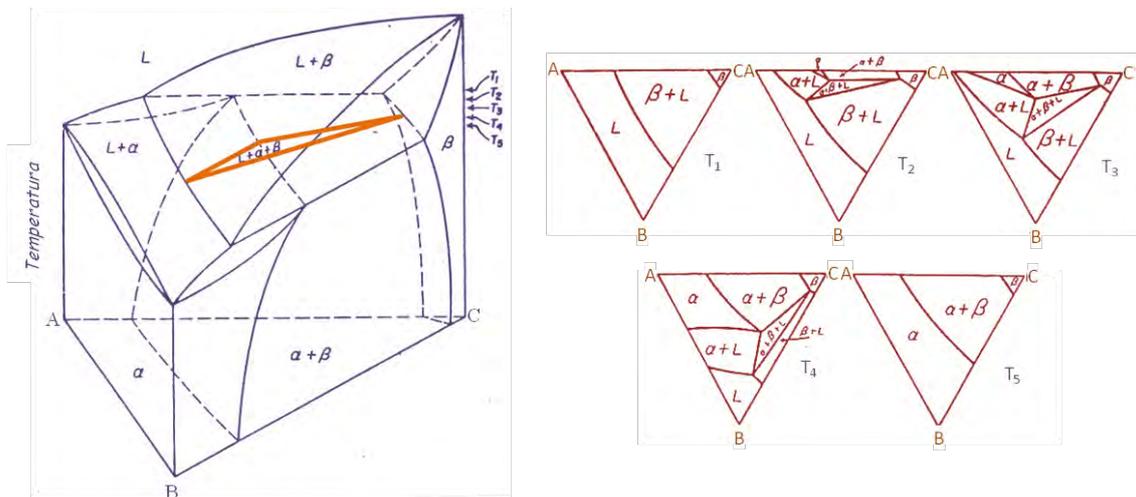


Figura 58. Diagrama espacial y secciones isotérmicas

Las secciones verticales de un diagrama de este tipo las vemos en la figura 59. Aunque es un diagrama que representa la temperatura frente a la composición, son diferentes de los diagramas binarios. La reacción que se representa por una línea horizontal en el diagrama binario se transforma en una región de tres fases, sin líneas rectas. En este tipo de representación se pueden determinar las temperaturas pero no se pueden leer las composiciones, salvo en los campos monofásicos. En la figura 59 se muestran dos secciones verticales de dos diagramas espaciales simples.

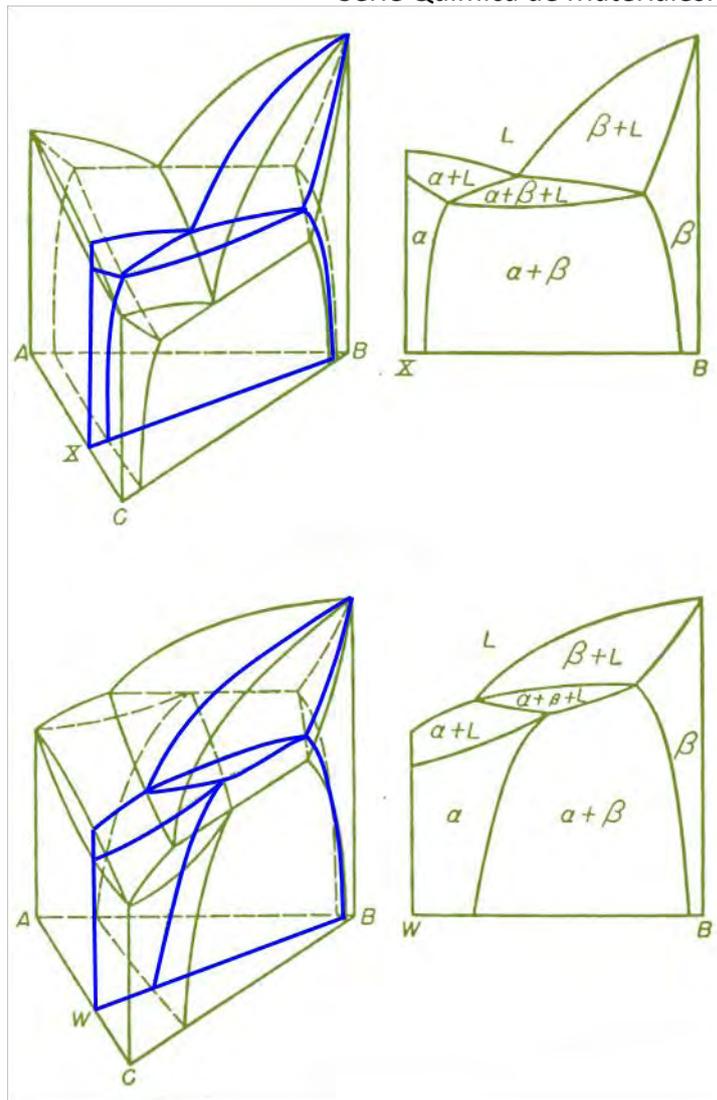


Figura 59. Secciones verticales de dos diagramas espaciales simples.

Equilibrio ternario con cuatro fases en equilibrio

Vamos a ver alguna característica de los equilibrios ternarios con cuatro fases. En este caso, al ser el número máximo de fases que pueden existir por la regla de las fases, se produce una reacción en la que participan las cuatro fases. Las posibles reacciones son: $L \Leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$, llamado eutéctico ternario, $L + \alpha \Leftrightarrow \beta + \gamma$ llamado cuasi peritético ternario y por último $L + \alpha + \beta \Leftrightarrow \gamma$, peritético ternario.

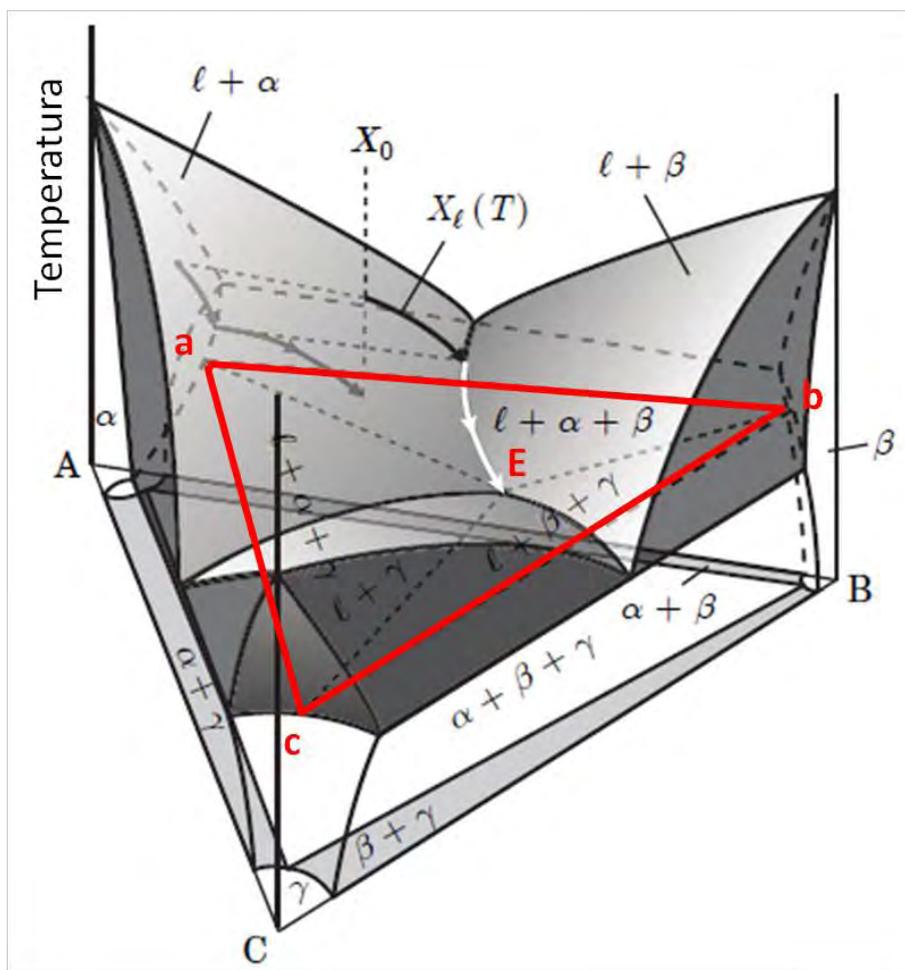


Figura 60. Sistema eutéctico ternario en el modelo espacial.

Las reacciones más normales son el cuasi peritético y el eutéctico ternario. El equilibrio cuasi peritético ternario $L + \alpha \Leftrightarrow \beta + \gamma$ es la suma de un peritético ($L + \alpha$) y eutéctico ($\beta + \gamma$). En estas condiciones cualquier coexistencia en equilibrio de cuatro fases es un equilibrio invariante. Por ello tanto la temperatura del equilibrio como las composiciones de las cuatro fases son fijas. En el diagrama espacial este caso se representa por un plano horizontal isotérmico, figura 60

En el equilibrio eutéctico ternario, $L \Leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$ se produce la separación simultánea de tres fases sólidas a partir de la fase líquida. El caso general supone que el líquido se satura en soluto y provoca la precipitación de la fase α primaria. Al descender la temperatura, la fase líquida se satura con respecto al segundo componente y da lugar a la precipitación de $\alpha + \beta$ secundaria. Cuando se alcanza la temperatura del eutéctico ternario el líquido se satura con respecto a los tres componentes y da lugar a la precipitación de las tres fases $\alpha + \beta + \gamma$

El equilibrio de cuatro fases ha de estar precedido por un equilibrio de 3 fases $L \Leftrightarrow \alpha + \beta$, $L \Leftrightarrow \beta + \gamma$ ó $L \Leftrightarrow \alpha + \gamma$. El diagrama más simple es el mostrado en la figura 60 A, que consta de tres eutécticos binarios. El triángulo abc es el plano isotérmico donde coexisten las cuatro fases. El punto E corresponde al eutéctico ternario que es un punto dentro de abc. Los puntos a, b, c y E son las composiciones de las fases α , β , γ y L a la temperatura eutéctica. En la figura 60 B se muestra la proyección de las superficies de liquidus sobre el plano de composición y los campos monofásicos.

Podemos representar los valles de liquidus sobre el triángulo de composición que muestran el cambio de los campos bifásicos y que van desde los eutécticos binarios al ternario E, como vemos en la figura 61.

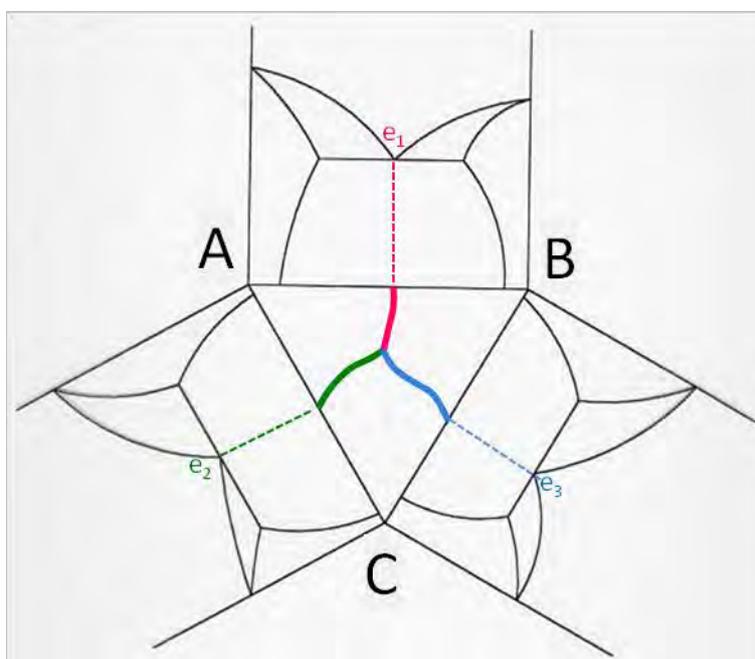


Figura 61. Proyección de los valles de liquidus sobre el triángulo de composición.

En la figura 62 A presentamos el diagrama ternario con tres eutécticos binarios sobre el que hemos realizado los despieces. En la figura 62 B presentamos las tres superficies de liquidus, la superficie sobre la fase α en color rojo, sobre la fase β en morado y verde sobre la fase γ .

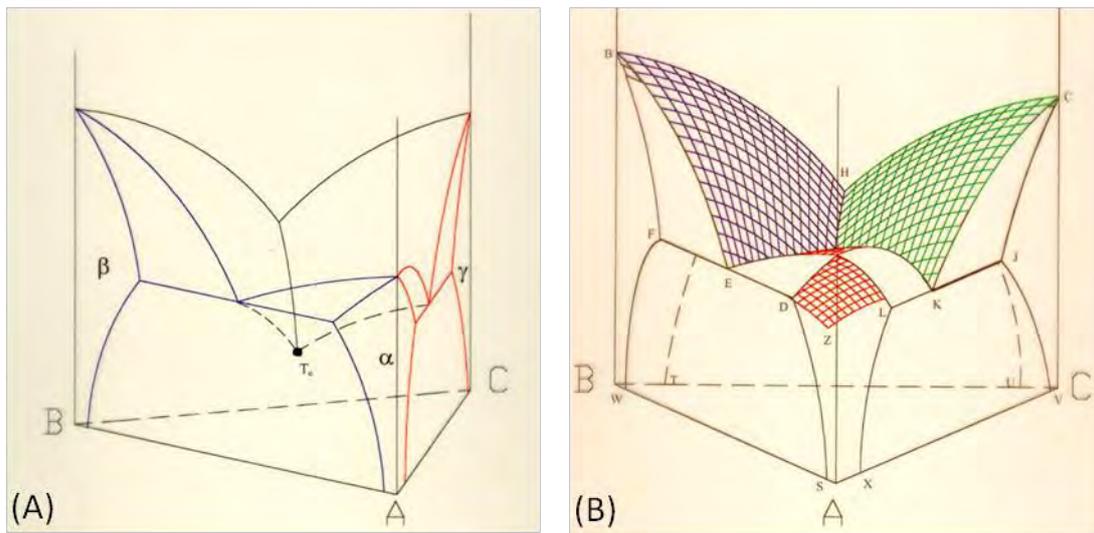


Figura 62. A) Diagrama ternario con tres soluciones sólidas y tres eutécticos binarios. B) Representación de las tres superficies de liquidus (rojo $L + \alpha$, morado $L + \beta$ y verde $L + \gamma$).

Mostramos las distintas secciones del diagrama en la figura 63. La figura 63 A muestra la región de la fase sólida α . La figura 63 B muestra los límites entre las tres fases sólidas y las regiones de dos fases. La región de dos fases, $\beta + L$ se muestra en la figura 63 C. Se muestra una de las tres regiones de tres fases, figura 63 D, de dos sólidos y una fase líquida, en este caso la región $\beta + \gamma + L$. La figura 63 E muestra la región de dos fases $\alpha + \beta$. La zona marcada como DMPS (azul), corresponde al límite entre la región $\alpha + \beta$ y la de la fase α . La zona marcada como FNQW (rosa), corresponde al límite entre la región $\alpha + \beta$ y la de la fase β . La zona marcada como FEDMN (morado) corresponde al límite entre la región $\alpha + \beta$ y la región de tres fases, dos sólidos y un líquido $\alpha + \beta + L$. Y por último la región NMPQ corresponde al límite entre la región $\alpha + \beta$ y la de las tres fases sólidas $\alpha + \beta + \gamma$. La región de tres fases sólidas $\alpha + \beta + \gamma$ se muestra en la figura 63 F.

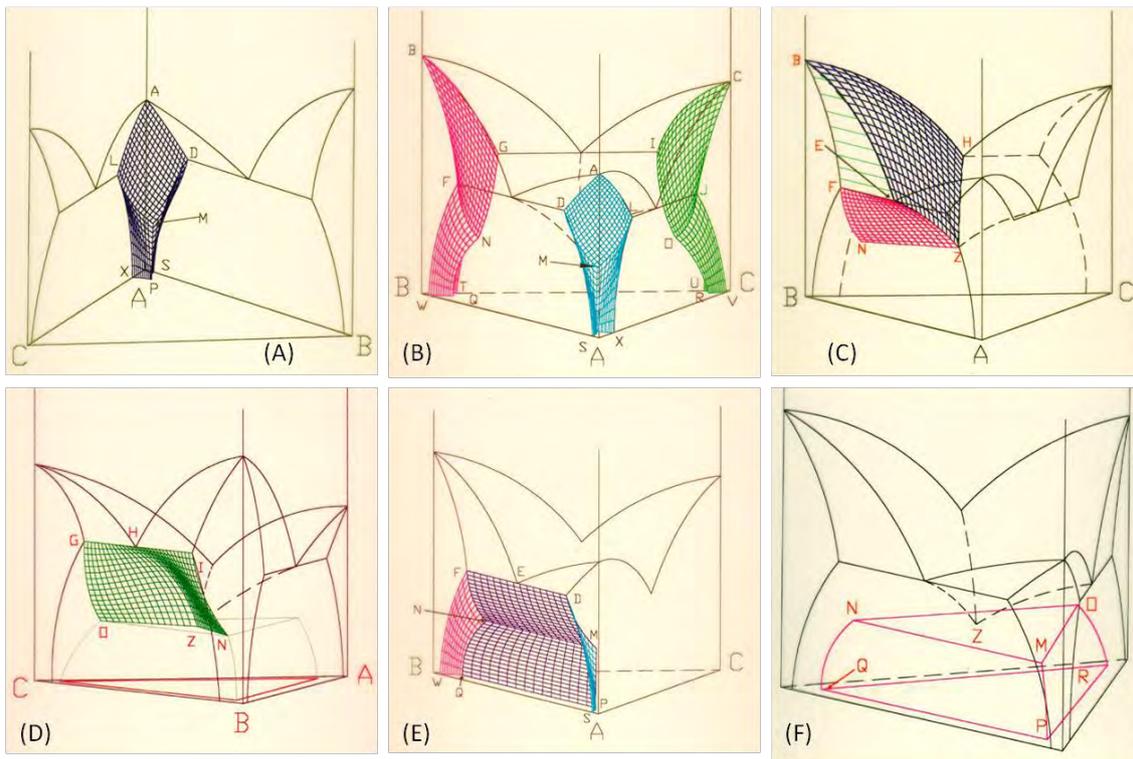


Figura 63. A) Región monofásica α . B) Límites entre las tres fases sólidas y las regiones de dos fases. C) Región de dos fases, $\beta + L$. D) Región de tres fases, una líquida y dos sólidas, $\beta + \gamma + L$. E) Región de dos fases $\alpha + \beta$. F) Región de tres fases sólidas $\alpha + \beta + \gamma$.

Vamos a trazar las secciones isotérmicas a partir del diagrama espacial de la figura 62 A. La figura 64 muestra las secciones isoterma a temperaturas decrecientes. Al descender esta se van produciendo las distintas secciones, comenzando por una región monofásica sólida, figura 64 A, dos regiones monofásicas sólidas, figura 64 B y tres regiones monofásicas sólidas, figura 64 C. A T_4 que corresponde a la temperatura por debajo del eutéctico binario de mayor temperatura E_2 , aparece el primer triángulo trifásico, figura 64 D, con las fases $L + \beta + \alpha$. La sección a una temperatura por debajo de los tres eutécticos binarios y por encima del ternario, tendremos la sección mostrada en la figura 64 E, con tres triángulos ternarios, tres regiones sólidas monofásicas tres regiones sólidas de dos fases y la región monofásica de la fase líquida, que tiene forma triangular. Cuando la temperatura es inferior a la del eutéctico ternario se ha producido la solidificación, figura 64 F existiendo una región de tres fases sólidas $\alpha + \beta + \gamma$.

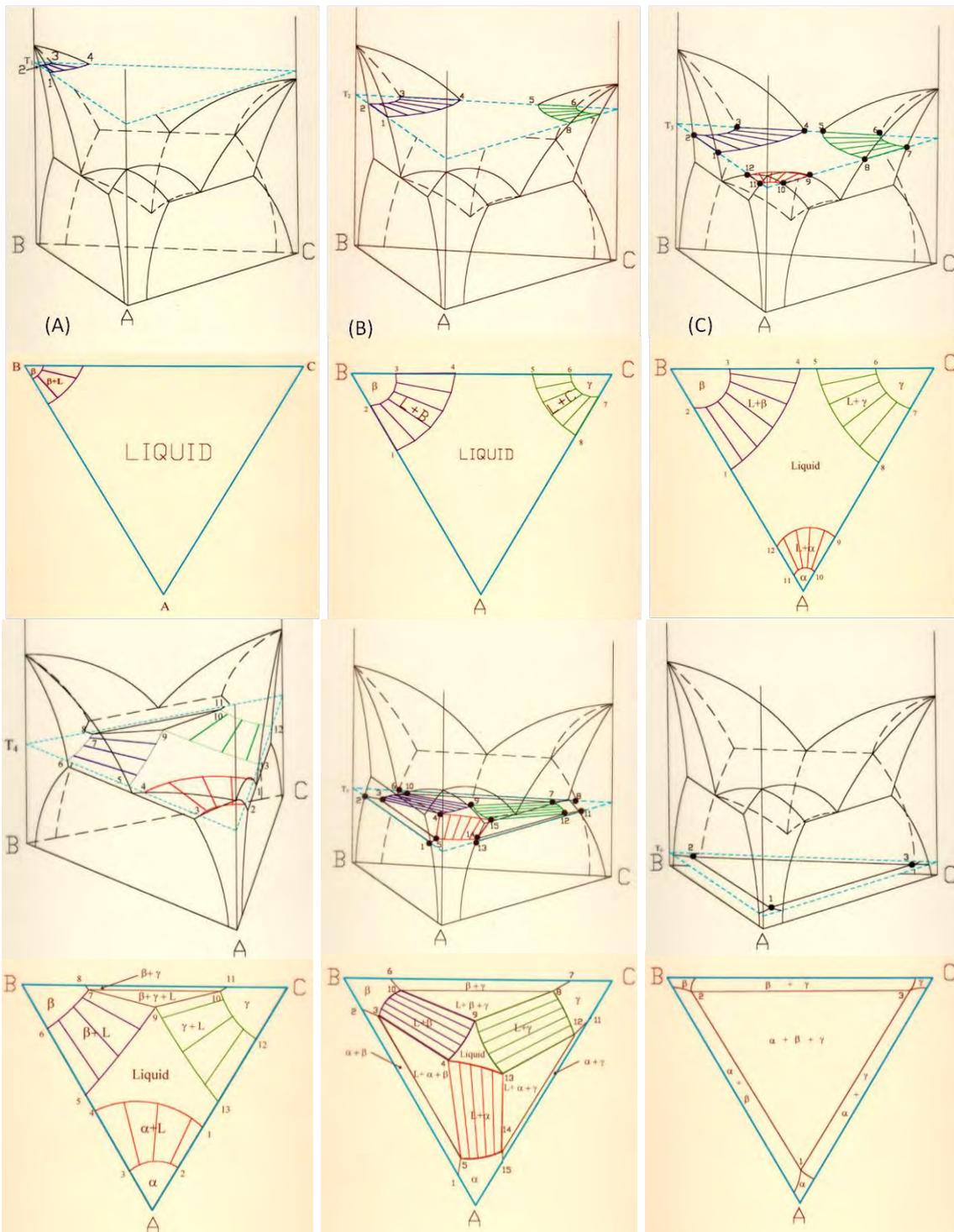


Figura 64. Secciones isotermas a temperaturas decrecientes. A) Región monofásica sólida β . B) Dos regiones monofásicas sólidas β y γ . C) Tres regiones monofásicas sólidas α , β y γ . D) A T_4 por debajo del eutéctico E_2 , aparece el primer triángulo trifásico, $L + \beta + \alpha$. E) A T_5 la sección muestra tres triángulos ternarios. F) A T_6 se tiene la región de tres fases sólidas $\alpha + \beta + \gamma$.

Vamos ahora a considerar el diagrama que representa la proyección de las superficies de liquidus sobre el triángulo de composición, figura 65, secciones verticales. Vamos a trazar las secciones paralelas al lado AB, que vamos a denominar por números, como se muestra en la figura 65.

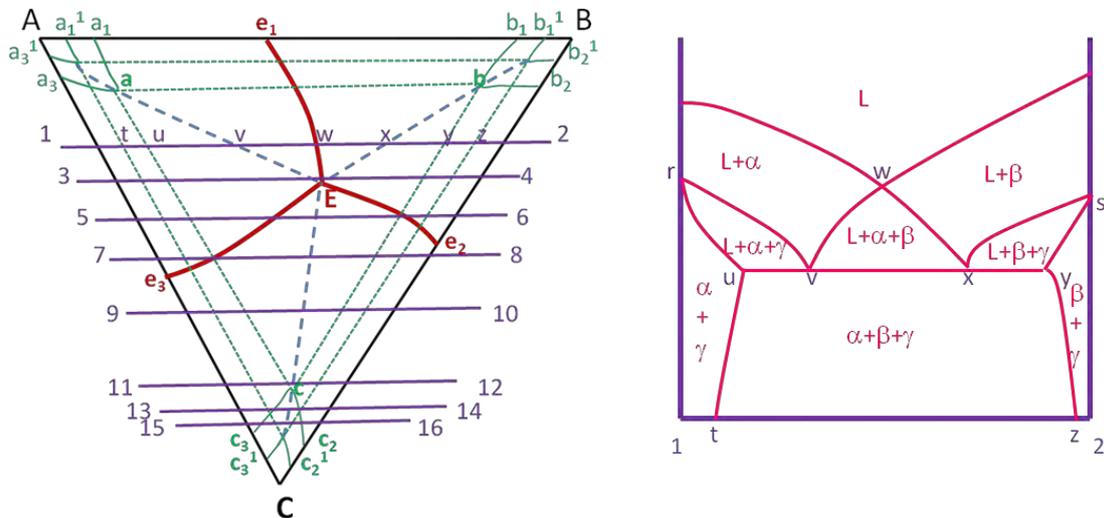


Figura 65. Localización de las secciones verticales y detalle de la sección 1-2.

La sección 1-2 define una serie de puntos de corte, sobre la proyección sobre el plano de composición, como t, u, v, w, x, y y z que definen los puntos de la sección vertical. Corta a la curva e_1E en w. El punto w separa la precipitación primaria de α y β . Entre vw es el campo de $L + \alpha$ y entre wx es el campo de $L + \beta$.

Desde v la sección separa la superficie curva $L\alpha$ con la región $L + \alpha + \beta$ dando la curva vr. r estará sobre el eutéctico $a_3e_3c_3$. La superficie curva $\alpha\gamma$ se corta por la curva ru de la región $L + \alpha + \beta$. Los puntos u, v y x están sobre el plano de cuatro fases. En el otro extremo la intersección de la región $L + \alpha + \gamma$ con el plano da las curvas xs y sy. El punto y también está sobre el plano de cuatro fases y la línea uvxy es horizontal.

La sección 1-2 intersecciona desde los puntos u y y a la región $\alpha + \beta + \gamma$ separándose de $\alpha + \gamma$ y $\beta + \gamma$ dando las curvas ut y yz.

Las curvas vw y wx son por tanto la intersección de 1-2 con las superficies curvas $L\alpha$ y $L\beta$ con la región $L + \alpha + \beta$. Los puntos v y x están sobre la línea aE y bE separando las regiones de tres fases, a la izquierda de v, $L + \alpha + \beta$ y hasta el punto u, y a la derecha de x, $L + \beta + \gamma$ hasta el punto y. Entre ut y el extremo de la sección las dos fases sólidas $\alpha + \beta$ y entre yz y el extremo derecho las fases $\beta + \gamma$.

En la figura 66 se muestran algunas de las secciones marcadas en la figura 65. De la misma forma se pueden trazar las secciones paralelas a los otros vértices, o bien por cualquier plano. Es común trazar secciones por planos que interseccionan por relaciones

de composición fijas de dos de los componentes. En la figura 67 se muestra un diagrama ternario Fe-Cr-Ni donde para una composición constante de Fe del 70 % en masa varía la relación Cr/Ni.

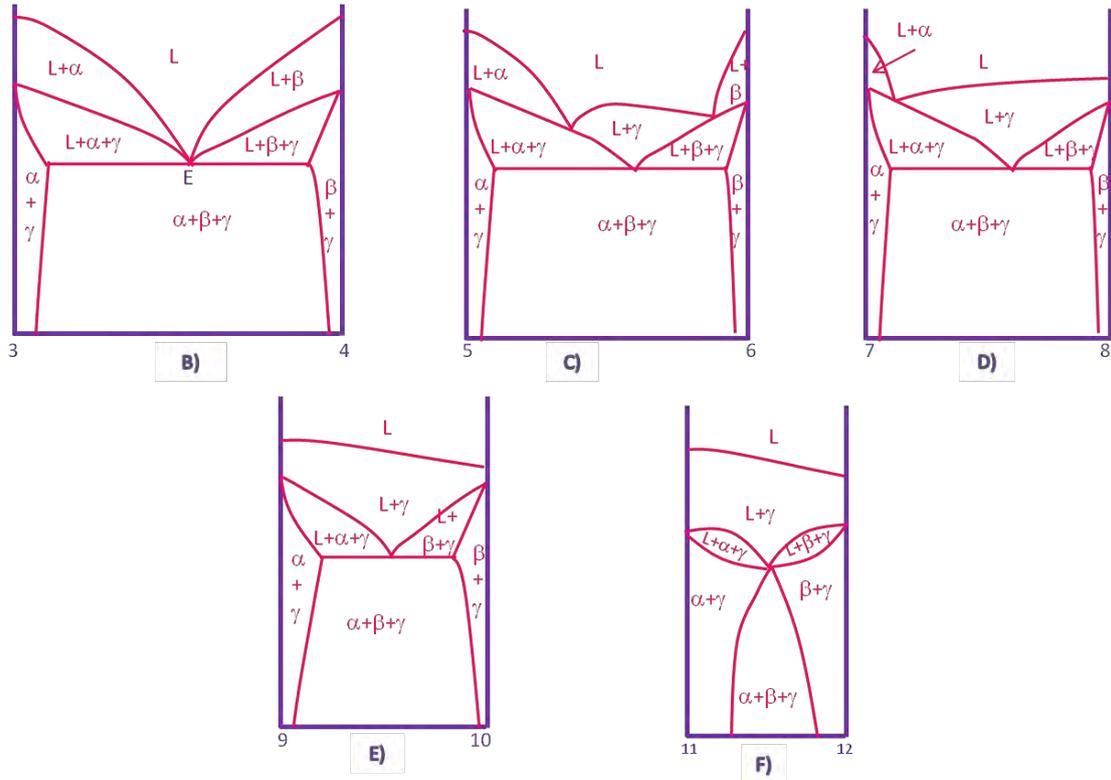


Figura 66. Secciones verticales 3-4, 5-6, 7-8, 9-10, 11-12 localizadas sobre la figura 65.

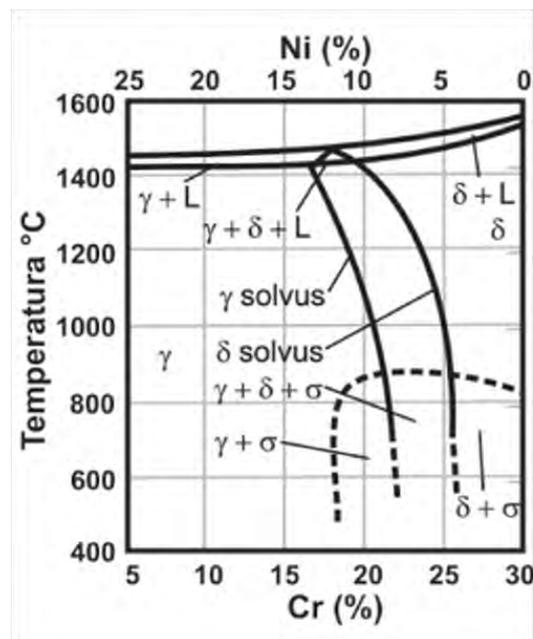


Figura 67. Sección del diagrama de fases ternario Fe-Cr-Ni para una relación contante de Fe del 70% en masa.

BIBLIOGRAFÍA DE CONSULTA

Porter, D.A. and Easterling, K.E. 1992. Phase transformations in metals and alloys. 2nd edition. Chapman & Hall, London.

Prince, A. 1996. Alloy phase equilibria. Elsevier Publishing Co.

Rhines, F.N. 1956. Phase diagrams in metallurgy. Their development and application. Mc Graw Hill.

Recibido: 5 mayo 2011.

Aceptado: 25 febrero 2012.