

## Diagramas y transformaciones de fase

### 8. Métodos experimentales para la determinación de diagramas de equilibrio

**M<sup>a</sup> Concepción Merino Casals**

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.  
Facultad de Ciencias Químicas. Ciudad Universitaria 28040 Madrid  
[cmerinoc@quim.ucm.es](mailto:cmerinoc@quim.ucm.es)

**Resumen:** Existen distintos procedimientos experimentales para obtener los datos necesarios para trazar los diagramas de equilibrio. En la mayoría de los casos se utilizan varios de ellos para obtener los datos que nos van a permitir trazar dichos diagramas. Presentamos los diferentes procedimientos experimentales y la forma en los que los resultados se trasladan al trazado de los diagramas de fase.

**Palabras clave:** Determinación diagramas de fases. Métodos isotérmicos. Métodos de isocomposición. Análisis térmico. Calorimetría diferencia de barrido. Dilatometría.

## INTRODUCCIÓN

Existen esencialmente dos tipos de métodos de estudio de los sistemas temperatura-composición. Aquellos en los cuales se mantiene constante la temperatura y aquellos en los que se fija la composición. Se puede estudiar el sistema a temperatura constante según  $T_1$  o  $T_2$  (Métodos isotérmicos), figura 1. Se puede también en un amplio margen de temperaturas estudiar el comportamiento de unas muestras de composición fija según  $X_1$  o  $X_2$  (Métodos de isocomposición).

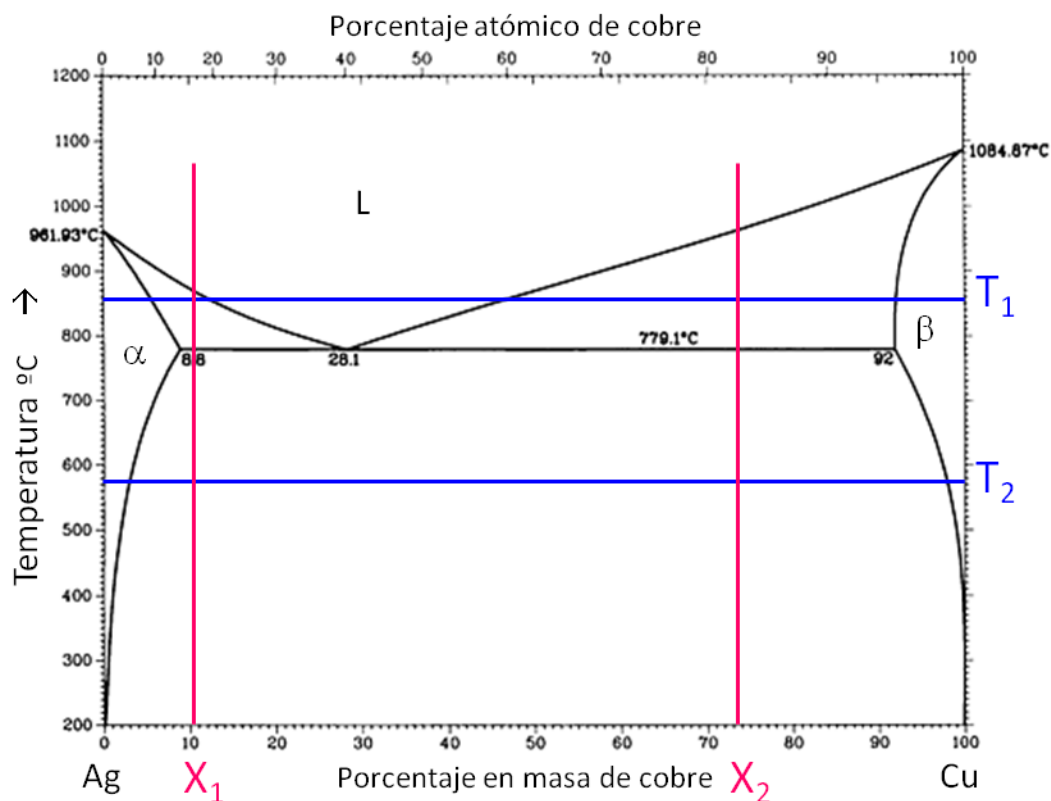


Figura 1. Métodos isotérmicos y de isocomposición.

## MÉTODOS ISOTÉRMICOS

### Medida de solubilidades

Permite el trazado de la curva de liquidus mediante una separación de fases. Se separa la fase líquida de la fase sólida y se determina la composición de la fase sólida a esa temperatura mediante medios físicos o químicos.

### Examen microscópico

Normalmente limitado al estudio de equilibrios sólido/sólido y a temperatura ambiente aunque existen equipos microscópicos que permiten estudiar la variación de la microestructura con la temperatura ya que incorporan algún sistema de calentamiento.

Este estudio permite determinar la existencia de una o dos fases en el material y determinar los dominios de existencia de las fases intermedias. Podemos asegurar que las microestructuras observadas son de equilibrio ya que enfriamientos rápidos podrían llevar a microestructuras metaestables. Para evitar este problema se pueden realizar recocidos a temperaturas en las que se halle favorecida la difusión y se

alcancen las condiciones de equilibrio, seguidos de temple, con lo que se consigue congelar la estructura a la temperatura que se hubiera fijado.

### Rayos X

Se procede igual que para estudios microscópicos, es decir, las muestras de composiciones diferentes se recuecen a una determinada temperatura, y después se templean.

En el intervalo de una solución sólida monofásica, la red cristalina es la misma pero el parámetro de red cambia progresivamente con la composición. El límite de la solución sólida será aquel en el que el parámetro de red permanece constante al aparecer otra fase (figura 2). A partir de ese punto, el parámetro de red no cambia ya que las dos fases tienen la misma composición.

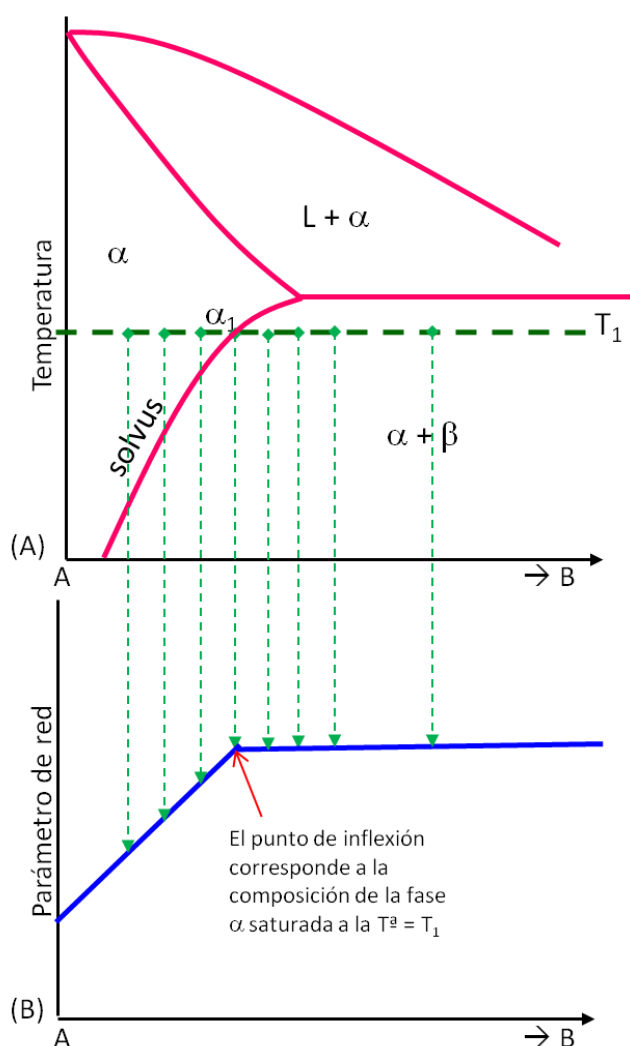


figura 2. Determinación del punto de solvus de una aleación mediante la variación del parámetro de red medido por difracción de RX. A) Puntos del diagrama de equilibrio que se han analizado. B) Variación del parámetro de red con la composición que establece el punto de inflexión.

Otro procedimiento consiste en examinar una de las muestras en el intervalo de dos fases. La intensidad relativa de las líneas de difracción de rayos X es proporcional a la cantidad de fase presente de mezcla bifásica.

### Medida de propiedades eléctricas

La más importante de todas es la conductividad eléctrica. En la figura 3 se representa en ordenadas la conductividad (inverso de la resistencia) a una temperatura constante y en abscisas la composición en porcentaje en volumen obtenido a partir de la densidad. En el primer caso los dos constituyentes están en estado puro y la gráfica presenta una línea recta. Si los dos constituyentes forman una solución sólida  $\alpha$ , el gráfico da una curva continua con un mínimo. En el caso de dos soluciones sólidas terminales  $\alpha$  y  $\beta$ , se pueden distinguir los dominios monofásicos y el bifásico  $\alpha+\beta$ . Estas medidas no son siempre fáciles ya que implican una preparación precisa de las muestras y dependen mucho de los defectos mecánicos y de la presencia de impurezas.

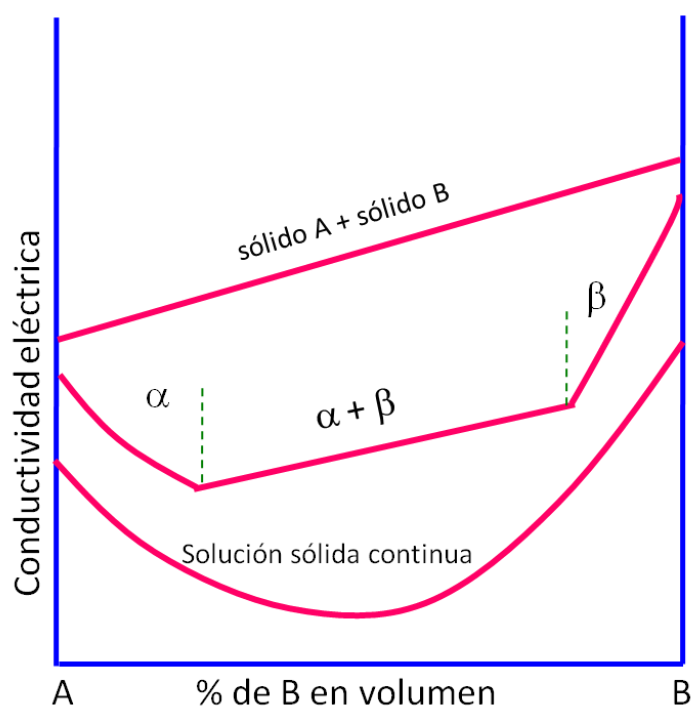


Figura 3. Estudio a temperatura constante de la conductividad eléctrica

En la figura 4 vemos como se trasladan los datos de resistividad al diagrama de fases.

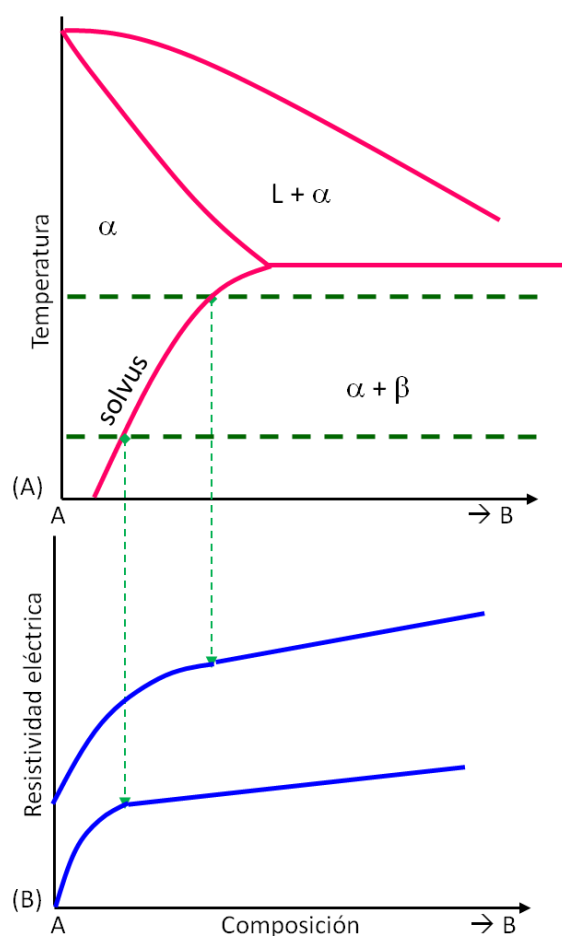


Figura 4. Determinación del punto de solvus a partir de la variación de resistividad en función de la temperatura.

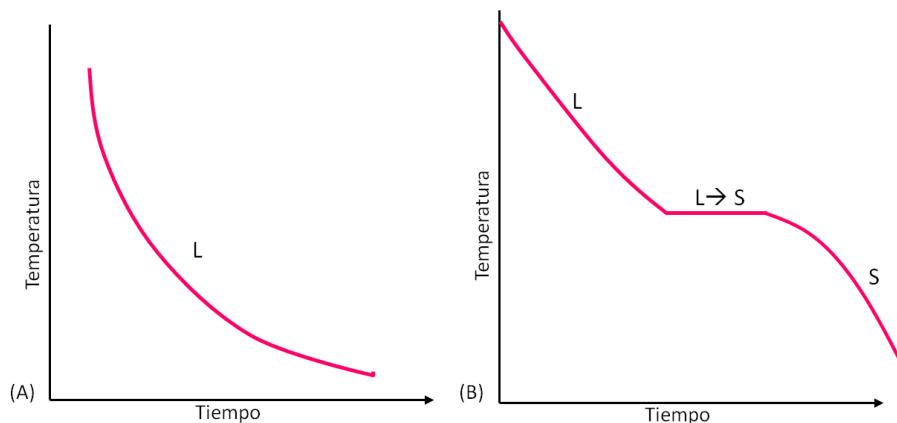
## MÉTODOS DE ISOCOMPOSICIÓN

Estos métodos se llaman dinámicos, frente a los estáticos que se realizan a temperatura constante (isotérmicos), se estudia la evolución de una propiedad física y requieren en primer lugar alcanzar el estado de equilibrio. En los métodos de isocomposición la temperatura varía constantemente con la medida y no se espera que se alcance el equilibrio.

### Análisis térmico

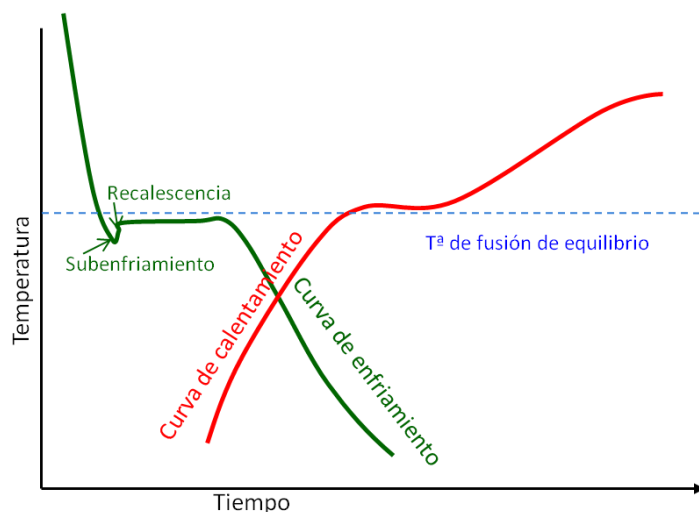
Es el método más importante dentro de este grupo. Este tipo de métodos es, con diferencia, el más empleado. El principio es bastante simple. Si la temperatura de un cuerpo que no sufre ningún cambio de fase se determina en función del tiempo durante el enfriamiento, la curva resultante no contendrá ningún salto (figura 5 A). La existencia de un cambio de fase viene acompañada de un intercambio de calor que da lugar un retraso en el enfriamiento. En un componente puro cuando se alcanza la

temperatura de solidificación, (figura 5 B) la temperatura se mantendrá constante debido a que se genera el calor latente de solidificación y a que al existir dos fases la temperatura debe permanecer constante. Durante el tramo horizontal de la curva, van cambiando las cantidades relativas de la fase sólida y líquida, hasta que se completa el paso al estado sólido.



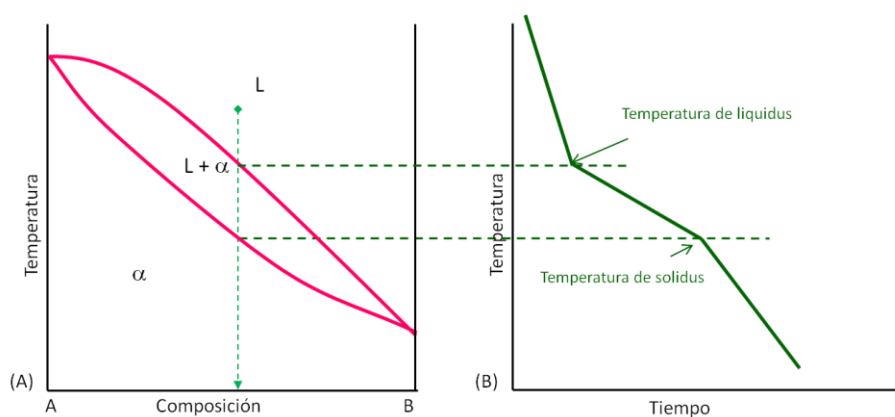
**Figura 5. A) Curva de enfriamiento sin cambio de fase. B) Curva de enfriamiento ideal de un componente puro.**

En realidad en la figura 6 vemos que en el enfriamiento se sobrepasa ligeramente la temperatura de solidificación debido a que se produce un subenfriamiento debido a los impedimentos para la nucleación de la fase sólida. Cuando se produce por fin la nucleación y crecimiento la solidificación es tan rápida que puede producirse un recalentamiento prácticamente hasta la temperatura fusión al generarse el calor latente de solidificación y producirse la transformación a la temperatura de fusión. El final de la zona de temperatura constante no es abrupto. Normalmente existe un redondeamiento de la curva debido a errores experimentales.



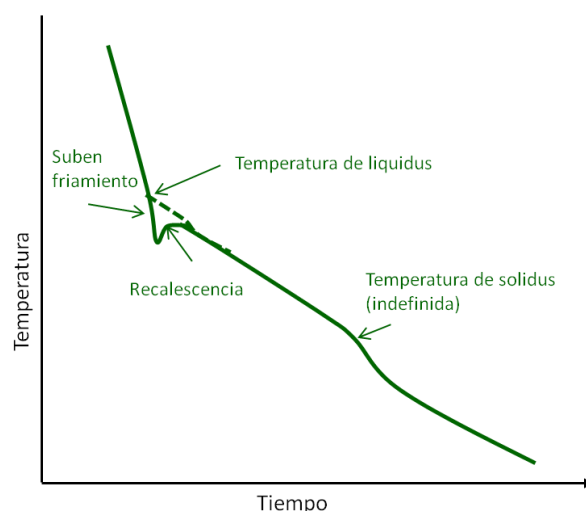
**Figura 6. Curvas reales de enfriamiento y calentamiento de un metal puro.**

En el calentamiento la fusión está precedida por un ligero sobre calentamiento y la zona de temperatura constante cae ligeramente por encima de la temperatura de fusión de equilibrio. Estos subenfriamientos y sobrecalentamientos son tanto menores cuanto menor sea la velocidad de enfriamiento o calentamiento.



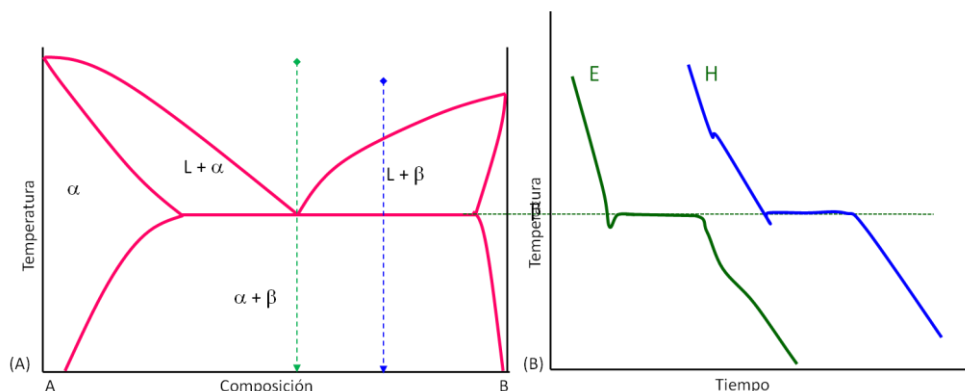
**Figura 7 A) Diagrama de equilibrio isomorfo. B) Curva de enfriamiento ideal de una solución sólida.**

En los equilibrios bifásicos, como la solidificación de una solución sólida, dan lugar a un cambio de pendiente de la curva de enfriamiento, figura 7, que marca el inicio de la solidificación, que vuelve a cambiar cuando finaliza esta, produciéndose por tanto en un intervalo de temperaturas. El subenfriamiento y la segregación pueden modificar de forma importante la curva, figura 8. Vuelve a aparecer un recalentamiento después del subenfriamiento inicial que hace que la curva se aproxime al trazado ideal por lo que la temperatura de liquidus se puede estimar extrapolando la zona de cambio de pendiente de la curva. El retorno a la pendiente original de la curva de enfriamiento indica la temperatura de solidus aunque su estimación es difícil debido al efecto de la segregación. Los equilibrios bifásicos en estado sólido producen muy pocos cambios en las curvas.



**Figura 8. Curva real de enfriamiento de una solución sólida.**

Los equilibrios invariantes, al ser isotérmicos producen una curva semejante a la de solidificación de un componente puro (figura 9). Las curvas correspondientes a composiciones hipo e hipereutéticas son una mezcla de las dos anteriores. En las reacciones peritéticas la zona isotérmica es normalmente muy pequeña.



**Figura 9. Curvas reales de enfriamiento de una aleación eutética y una aleación hipereutética**

Basándose en estos fenómenos el análisis térmico consiste en distintas técnicas que estudian el comportamiento térmico de los materiales. Se trata de registrar diversas propiedades de una muestra en función de la temperatura durante el enfriamiento o calentamiento controlado (a velocidad constante) en una atmósfera específica. Los fenómenos exotérmicos (en enfriamiento) o endotérmicos (en calentamiento) se ponen en evidencia y corresponden a líneas que se cruzan en el diagrama (liquidus, solidus o invariantes). Para realizar el análisis térmico el sistema ha de estar cerrado, es decir no se ha de producir transferencia de materia del exterior al interior o a la inversa.

Al realizar el análisis térmico se puede producir segregación, es decir, que a medida que se produce la solidificación los cristales sólidos se vayan al fondo y el líquido que sobrenada tenga una composición distinta, de tal forma que los datos recogidos por el termopar varíen dependiendo de la posición del mismo. Para evitar esto es necesario mantener el sistema agitado para homogeneizar la composición y para que los cristales sólidos se distribuyan homogéneamente en el líquido. Otro problema que puede producir errores es que el gradiente de temperatura dentro de la masa no sea constante sino que existan gradientes térmicos a lo largo de la masa.

En la tabla 8.1 se muestran las diferentes técnicas de análisis térmico que pueden aportar información sobre las fases que constituyen un determinado sistema.

| Técnica                                   | Propiedad medida        |
|-------------------------------------------|-------------------------|
| Termogravimetría (TG)                     | Masa                    |
| Análisis térmico diferencial (ATD)        | Temperatura             |
| Calorimetría diferencial de barrido (DSC) | Entalpía                |
| Análisis termomecánico (TMA)              | Módulo elástico         |
| Análisis termomecánico dinámico (DMA)     | Módulo elástico         |
| Relajación dieléctrica                    | Constante dieléctrica   |
| Termooptometría                           | Propiedad óptica        |
| Análisis electrométrico (TE)              | Conductividad Eléctrica |
| Termomagnetometría (TM)                   | Propiedad magnética     |

Tabla 8.1. Técnicas de análisis térmico y la propiedad que mide cada una.

Vamos a comentar las que se utilizan con más frecuencia en la determinación de los diagramas de equilibrio.

### 1. Análisis térmico directo

Es el más simple. Se trata de medir la variación de temperatura en intervalos regulares de tiempo para distintas muestras de distintas composiciones. A partir de esos datos se obtiene la curva de la figura 10 A. En ella se observa que se pueden detectar cambios de pendiente que corresponden a cambios de fases.

### 2. Análisis térmico inverso

Se traza la curva de la variación de la temperatura con el incremento del tiempo respecto a la temperatura  $T = f\left(\frac{dt}{dT}\right) = f \frac{\Delta t}{\Delta T}$ . En este caso se observa una mejor resolución de los puntos de modificación de la pendiente de la curva, por lo que es un método más preciso, figura 10 B.

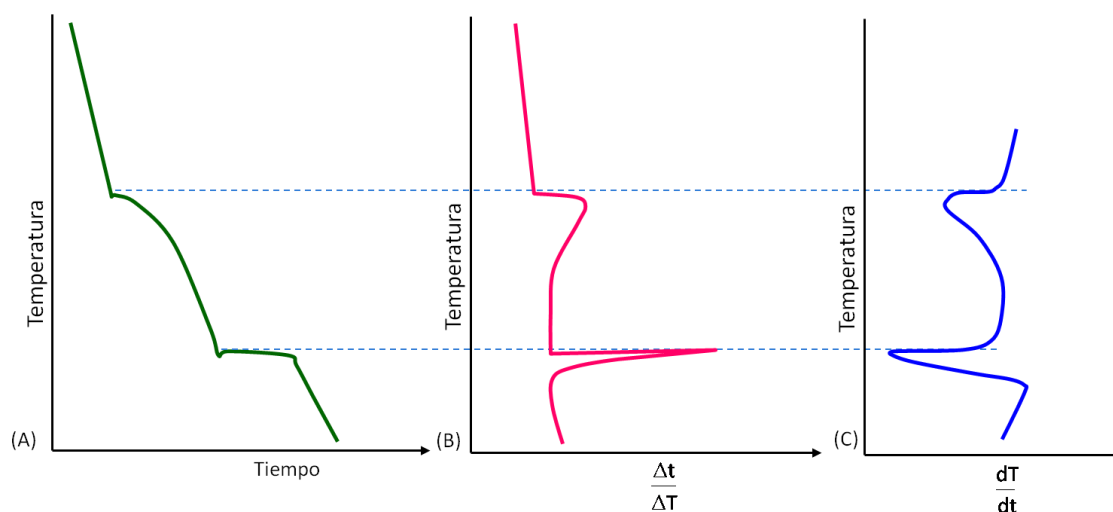


Figura 10. A) Análisis térmico directo. B) Análisis térmico inverso. C) Análisis térmico derivado

### 3. Análisis térmico derivado

Se traza la curva de variación de la temperatura con la variación de la temperatura respecto al tiempo  $T = f\left(\frac{dT}{dt}\right)$ , donde se muestran claramente los puntos de cambio de fases.

### 4. Análisis térmico diferencial (ATD)

Se registra la diferencia de temperaturas  $\Delta T$  de una muestra con respecto a una muestra de referencia (material térmicamente inerte en ese rango de temperaturas) en función del tiempo cuando se varía la temperatura en una atmósfera controlada. Este método permite la detección de cualquier tipo de transformación en todos los materiales. De esta manera se pueden observar mejor los procesos térmicos ya que están mejor marcados que en el análisis directo. En los equipos de ATD se utilizan termopares para medir la temperatura de la muestra y de la referencia, y se representa la diferencia  $\Delta T$  entre ambas.  $\Delta T$  está relacionada con el cambio de entalpía  $\Delta H$ .

Describamos un sistema sencillo para realizar análisis térmico diferencial como el que se representa en el esquema de la figura 11. El sistema podría estar formado por un bloque metálico (que no sufra ninguna transformación en el intervalo de temperaturas que se vaya a estudiar) dentro de un horno. En dicho bloque existen dos pocillos en donde se colocarían la muestra a analizar (M) y un material de referencia (R) respectivamente. El material de referencia debe ser un material, al igual que el bloque metálico que no presente ninguna transformación en el intervalo de temperaturas que se vaya a estudiar.

Sobre el pocillo de referencia se coloca un termopar que nos indicará en todo momento la temperatura programada ( $T_R$ ) y sobre el de referencia y el de muestra un termopar diferencial que permita medir en todo momento la diferencia de temperaturas ( $\Delta T = T_R - T_M$ ) existente entre la temperatura de la muestra ( $T_M$ ) y la de la referencia.

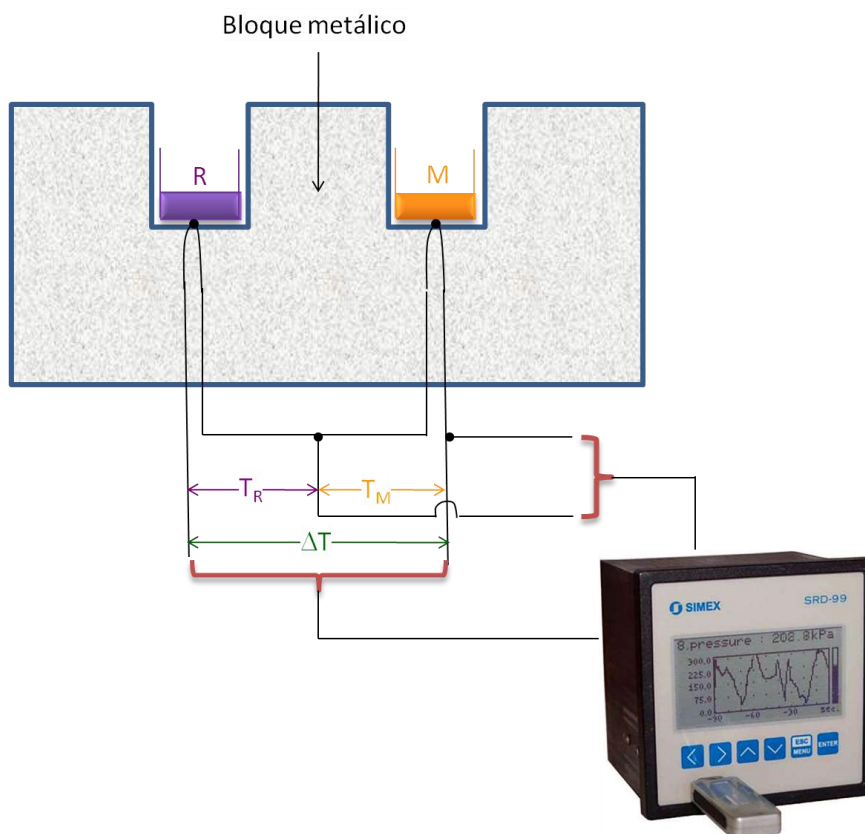
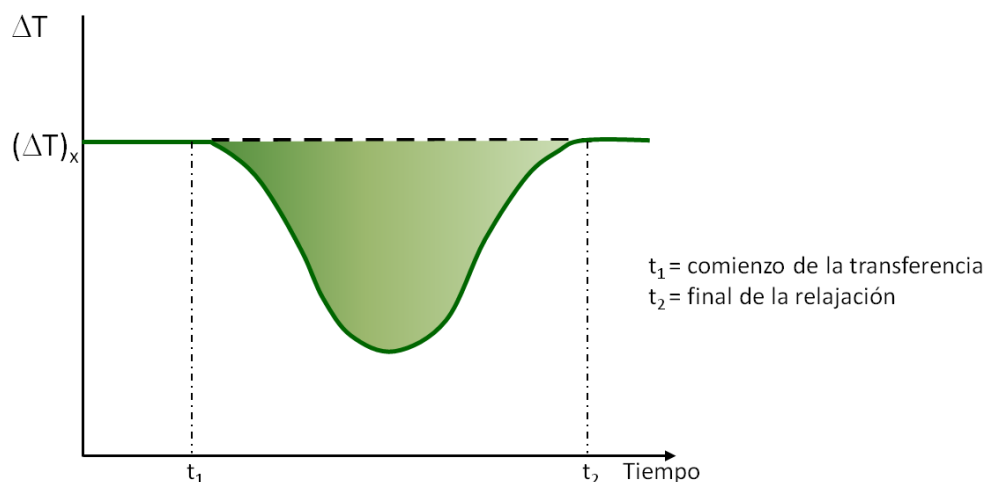


Figura 11. Esquema que representa un dispositivo simple para realizar análisis térmico diferencial.

Supongamos un programa de temperaturas que implique el calentamiento del bloque metálico. Al principio si la muestra no sufre ninguna transformación la energía suministrada por el horno se emplea simplemente para aumentar la temperatura tanto de la muestra como de la referencia por lo que la temperatura en ambos pocillos será la misma y la diferencia de temperatura nula. Si se registra la diferencia de temperaturas en función de la temperatura programada se debería observar una línea paralela al eje de abscisas con valor cero.



**Figura 12.** Esquema de un termograma obtenido por análisis térmico diferencial.

Si en un momento dado del programa de temperaturas la muestra experimenta alguna transformación la energía aportada por el horno se empleará para llevar a cabo la transformación en lugar de emplearla para aumentar la temperatura de la muestra, figura 12, mientras que la temperatura de la referencia seguiría aumentando según la rampa de temperaturas programada. En este caso la traza generada por la diferencia de temperaturas,  $\Delta T$ , debería ser tal que se observara un aumento hasta llegar al punto en el que la velocidad de la transformación fuera máxima para finalmente disminuir y recuperar la línea base en el valor cero al terminar la transformación. En este caso se observa una curva endotérmica debido a que la transformación implica absorción de energía. En el supuesto de que la transformación implicara un desprendimiento de energía, por ejemplo, una cristalización, se obtendría un pico exotérmico. El área del pico está relacionada con el calor de reacción,  $\Delta H$ .

En el caso de que ocurra un proceso endotérmico ( $\Delta H$  positivo, como la fusión de un metal), la temperatura de la muestra,  $T_M$ , sufrirá un retraso respecto a la de la referencia,  $T_R$ , mientras continua el programa de calentamiento. Si ocurre un proceso exotérmico en la muestra ( $\Delta H$  negativo, como una oxidación), la respuesta será en sentido contrario. Podemos ver en la figura 13 A, las curvas de calentamiento de la muestra a analizar y la de referencia y para poder comparar las curvas ATD, figura 13 B del mismo ensayo.

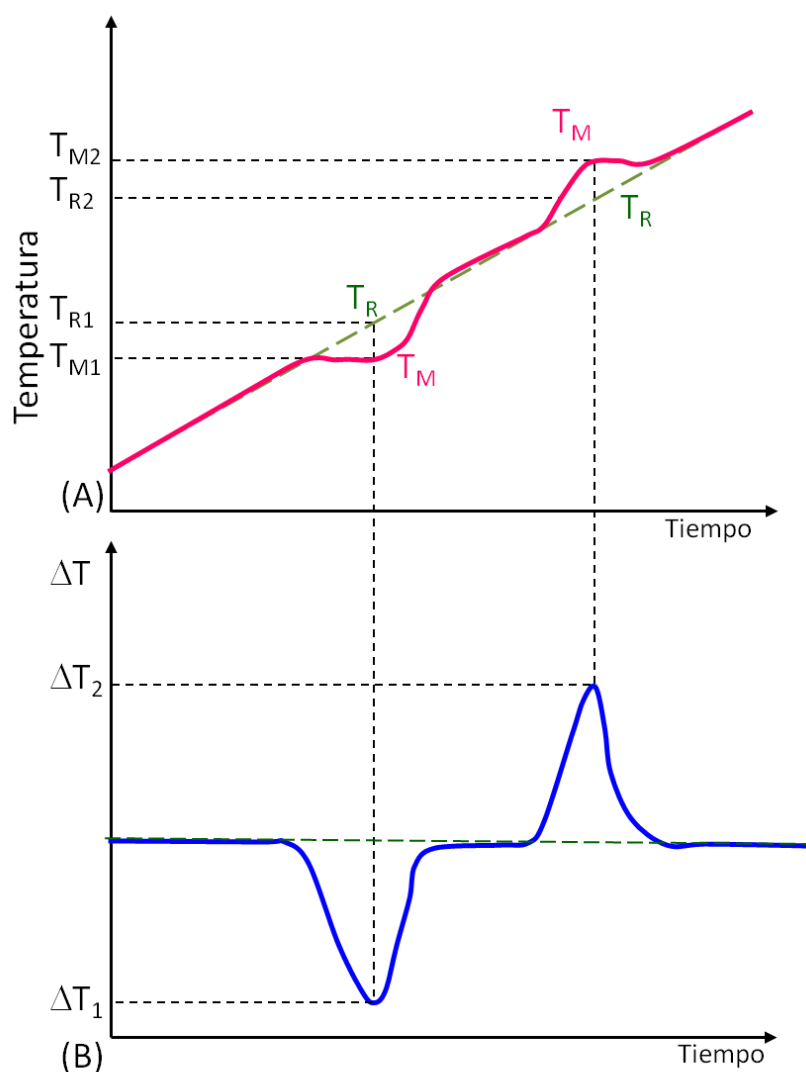


Figura 13. Curvas ATD. A)  $T_M$  Curva temperatura-tiempo de la muestra a analizar.  $T_R$  Curva temperatura-tiempo de la muestra de referencia. B) Curvas diferencia de temperatura tiempo.

Este tipo de ensayo se puede utilizar también para determinar la cinética de una transformación para materiales que no se encuentran en estado de equilibrio.

## 5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se determina en una atmósfera controlada la variación del flujo de calor en una muestra en función de la temperatura. Tanto en el enfriamiento como en el calentamiento cualquier transformación física o química que ocurra en el material viene acompañada de un intercambio de calor. Mediante la técnica de DSC se puede determinar la temperatura de la transformación y se puede cuantificar la cantidad de calor que interviene. Es una variación de la técnica anterior.

En la figura 14 se muestra un equipo típico de DSC



Figura 14 Equipo comercial de DSC

A partir de los datos obtenidos tanto por ATD como por DSC, podemos trazar un diagrama de equilibrio como se muestra en la figura 15.

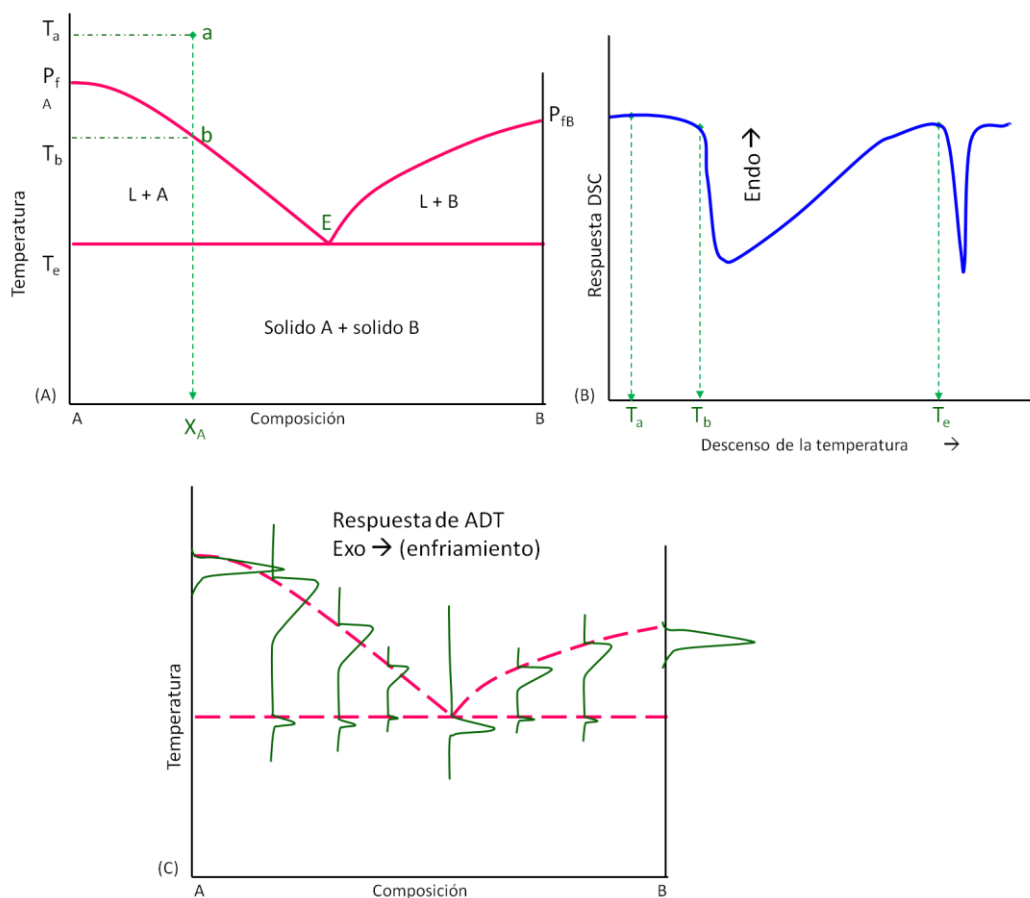
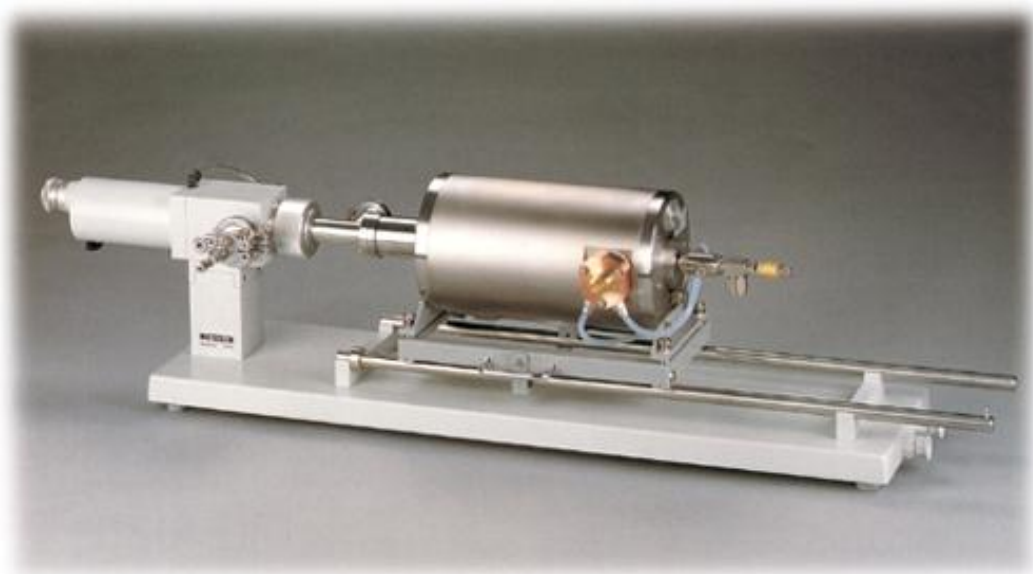


Figura 15. Trazado de un diagrama de equilibrio a partir de datos de DSC y ATD.

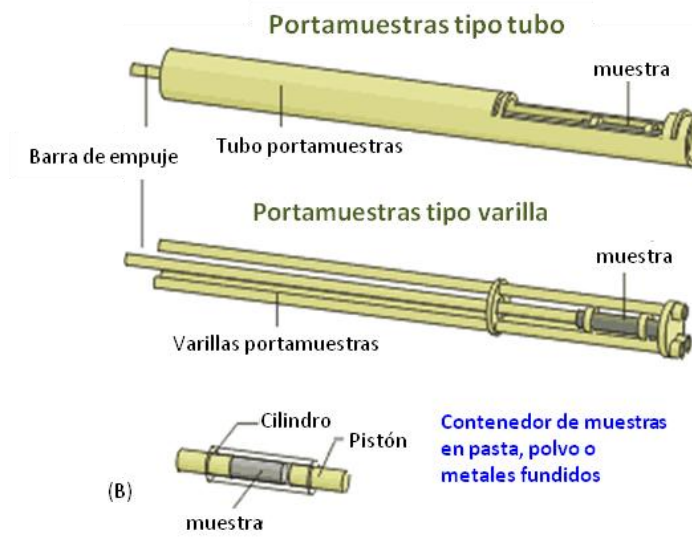
## Dilatometría

Consiste en medir las variaciones de volumen que acompañan a los cambios de fase en una aleación. Se estudia la evolución de la longitud de una muestra durante el calentamiento o el enfriamiento. Se registra la variación de longitud con la temperatura, pudiéndose observar que se produce una variación del comportamiento cuando se pasa de un campo monofásico a uno bifásico. En los equilibrios invariantes se produce un cambio brusco de longitud. Las curvas de calentamiento y enfriamiento no se superponen en la mayoría de los casos debido a los sobrecalentamientos y a los subenfriamientos y se manifiesta un fenómeno de histéresis, figura 16 A.

Se pueden tener distintos tipos de portamuestras para realizar estas medidas como vemos en la figura 16 B. Puede ser o un tubo o bien varias varillas.



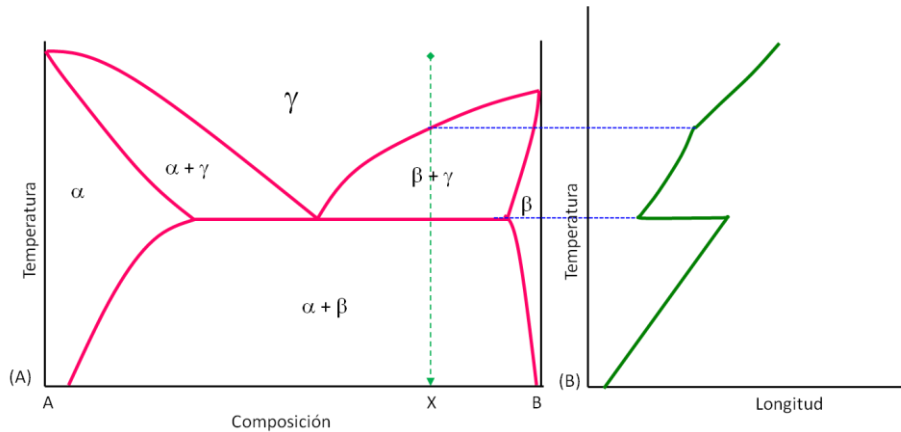
(A)



(B)

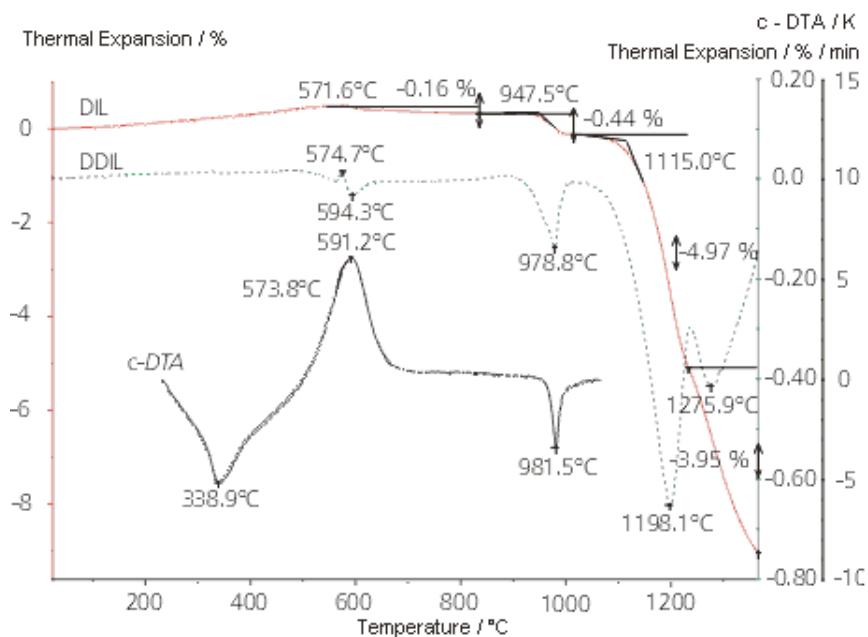
Figura 16. A) Dilatómetro. B) Distintos tipos de soportes para dilatometría.

En la figura 17 podemos ver como a partir de los datos de dilatometría de una muestra de composición determinada, se pueden determinar los datos que permiten el trazado de las líneas del diagrama de equilibrio.



**Figura 18. Determinación de diagramas de fase mediante medidas dilatométricas.**

Se pueden realizar ensayos de dilatometría diferencial cuando la variación de longitud de la muestra se compara con la de un patrón de coeficiente de expansión térmica semejante, pero que no sufra transformaciones en el rango de temperatura del ensayo. En la figura 19 vemos un diagrama de la dilatación térmica de una preforma de porcelana. Se muestran los datos de dilatación DIL así como los de dilatometría diferencial DDIL, en los que vemos de una forma más clara los picos que definen las transformaciones.



**Figura 19. Curva dilatométrica de una preforma de porcelana. Se observan procesos de deshidratación, transiciones de fase y sinterización.**

### Difracción de rayos X a temperatura variable

Se puede obtener un diagrama de rayos X de la muestra mientras se eleva la temperatura regularmente. Tiene el inconveniente de que hay que alcanzar el equilibrio entre las dos fases durante el calentamiento para que los datos obtenidos sean fiables.

### Medidas de conductividad eléctrica

Sirven para determinar la curva de solidus de las soluciones sólidas ya que cuando comienza la fusión la resistencia eléctrica de los metales aumenta fuertemente.

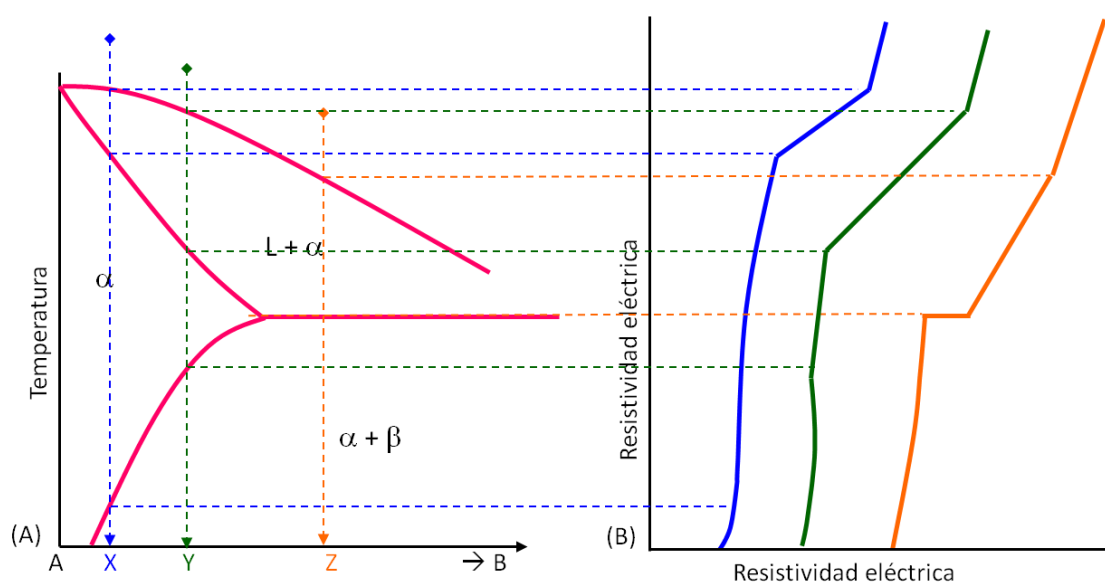


Figura 20. Uso de la resistividad en función de la temperatura para la determinación de las temperaturas de solvus, solidus y liquidus.

### Método de temple

Se utiliza para observar el estado de equilibrio obtenido a temperaturas elevadas. Se trata de utilizar una serie de muestras de la misma composición a las que se las calienta a una temperatura determinada y después de intervalos determinados de tiempo se sacan del horno y se templean. Se evalúa la cantidad de fase transformada por algún método como el análisis de imagen.

### Métodos de observación directa

Se pueden utilizar microscopios con platinas calientes o frías en las cuales se observan directamente los cambios de fase que se van produciendo a medida que se calienta o de enfría un sistema.

### **BIBLIOGRAFÍA DE CONSULTA**

Brown M.E. (1988). Introduction to Thermal Analysis. Chapman and Hall.

Dodd J.W., Tonge, K.H. (1987). Thermal Methods. John Wiley and Sons.

Rubinson K. A. y Rubinson J. (2000). Análisis Instrumental. Prentice Hall. Madrid

Skoog D.A., Crouch S.R., Holler F.J. 2009. Principios de Análisis Instrumental. Cengage Learning., México.

Willard H.H., Merrit L.L. Jr., Dean J.A. y Settle F.A. Jr. (1991). Métodos Instrumentales de Análisis. Grupo Editorial Americana, México.

Recibido: 5 mayo 2011.

Aceptado: 25 febrero 2012.