

INTERPRETACIÓN DE UN DIAGRAMA BINARIO DE FASES AL EQUILIBRIO SENCILLO

Diagramas binarios.

En los diagramas de equilibrio, las variables intensivas a considerar son:

- Temperatura
- Presión.
- Composición

En un sistema binario (de dos componentes) A-B, hay sólo un grado de libertad por composición. Así por ejemplo, si el 70% de un material está formado por el componente B, entonces, necesariamente, el resto, un 30%, está formado por el componente A.

Para fases condensadas de metales y cerámicas, dentro de un rango razonable de presiones, podemos considerar que esta variable no modifica el diagrama. Así, aquí consideraremos sólo dos grados de libertad: temperatura y composición en términos de B. Ello porque, para un amplio rango de presiones, una variación de la presión no afecta al diagrama. Si la presión influyese significativamente, como en el caso de parafina, podríamos trabajar con un diagrama de equilibrio a presión constante, de modo de sólo quedar con dos grados de libertad: composición y temperatura.

Por la regla de las fases de Gibbs se puede demostrar que un diagrama de equilibrio binario Temperatura versus Composición, hay sólo dos tipos de campos (superficies): monofásicos y bifásicos.

Composición.

La composición general de un material o de cada una de sus fases se puede expresar de dos formas diferentes: en fracción atómica (o porcentaje atómico) o en fracción en peso (o porcentaje en peso), de los componentes participantes. En el caso de un sistema binario A-B, siempre se indica la composición en términos del segundo elemento mencionado, en este caso B. Tales formas se expresan así:

- En términos de fracción atómica.

$$W_0 = (\text{Número de áts. de B}) / (\text{Número de áts. de A} + \text{Número de áts. de B})$$

- En términos de fracción en peso

$$W_0 = (\text{Peso de B}) / (\text{Peso de A} + \text{Peso de B})$$

Estas fracciones, que van entre 0 y 1, también pueden expresarse, según ya se indicó, como porcentajes.

Cantidad relativa de las fases presentes

Esta cantidad se refiere a cuanto hay de una fase en comparación con el total del sistema. Este concepto es diferente de aquel de composición de una fase. También esta cantidad de fase presente se puede expresar en términos de átomos o de peso. Además, el resultado se puede expresar como fracción (0-1) o en porcentaje (0-100).

Para expresar la fracción de una fase usaremos la letra X.

En un sistema monofásico, por ejemplo líquido L, obviamente la fracción de la única fase presente vale $X_L = 1$. Es decir, esa única fase L corresponde al 100 % del sistema.

Es importante entender la distinción entre los conceptos : a) composición vs fracción de las fases presentes y b) composición del sistema (o aleación) vs composición de las fases. También hay que comprender las distintas unidades de estas distintas variables.

PRIMER EJERCICIO:

La cementita es un compuesto definido de fórmula estequiométrica Fe_3C . Nótese que ni la cementita ni el cloruro de sodio son soluciones sólidas, son compuestos definidos.

Se pide establecer la composición de este compuesto, en términos de fracción atómica y de fracción en peso, en referencia al contenido en C del compuesto.

Respuesta:

-Según la fórmula Fe_3C , por cada átomo de C hay tres de Fe. Luego, en términos de fracción atómica:

$W_0 = 1 / (1 + 3) = 0,25$ fracción atómica de C en la cementita, correspondiente a 25% át. C.

-En términos de fracción en peso:

$W_0 = (1 \times \text{PA}_\text{C}) / (3 \times \text{PA}_\text{Fe} + 1 \times \text{PA}_\text{C})$, donde: PA_C : peso atómico del C = 12,11 g/mol y
 PA_Fe : peso atómico del Fe = 55,85 g/mol

Así: $W_0 = 0,067$ fracción en peso de C en la cementita. (6,67% p. C)

SEGUNDO EJERCICIO

Se tiene una aleación Ni-Cu, formada por 1 mol de Ni y por 1 mol de Cu. Determinar la composición de esta aleación en fracción atómica y en fracción en peso de Cu. N_0 = Número de Avogadro. En este caso, el número de átomos de Ni y de Cu, N_Ni y N_Cu , respectivamente, son iguales a N_0 .

Fracción atómica de Cu en la aleación:

$$W_0 = (1 \times N_\text{Cu}) / (1 \times N_\text{Cu} + 1 \times N_\text{Ni}) = 0,50 \\ (50\% \text{át. Cu})$$

Fracción en peso de Cu en la aleación:

$$W_0 = (1 \times N_0 \times 66,55) / (1 \times N_0 \times 58,69 + 1 \times N_0 \times 66,55) = 0,53 \\ (53\% \text{p. Cu})$$

EL DIAGRAMA Cu-Ni

A continuación consideraremos un diagrama de equilibrio relativamente sencillo, el diagrama Cu-Ni. En particular, este diagrama no presenta reacciones isotérmicas con isoterma dibujada, las que veremos más adelante. Sin embargo, con este diagrama se pueden ejercitar los procedimientos de validez general aplicables a campos monofásicos y bifásico del diagrama. (En estos diagramas binarios no puede haber campos con tres o más fases).

La Fig. 1 corresponde al diagrama de fases al equilibrio del sistema Cu-Ni. La composición aparece expresada horizontalmente en %át. Ni (arriba) y en %p. Ni (abajo). Al bajar la temperatura, el Cu y el Ni forman una solución sólida de sustitución α , la que presenta solubilidad total al estado sólido (esto es, sin límite de solubilidad). Esta fase α presenta una estructura cristalina CCC, la misma que exhiben el Cu y el Ni por separado.

En el diagrama Cu-Ni, la línea que separa el campo líquido L del campo bifásico $L + \alpha$, se llama línea de Liquidus. En tanto que aquella que separa el campo $L + \alpha$ de aquel α , se llama línea de Solidus.

Pregunta: Bajo condiciones de equilibrio, se tiene una aleación de una composición W_0 a temperatura T, de modo que el material se encuentra dentro del campo bifásico Líquido + α del correspondiente diagrama, ver punto B de la Fig. 1.

- Indique cómo se determina la composición (en %p. Ni) de cada una de las dos fases presentes, W_L y W_α . Además, justifique por qué se hace así.
- Indique cómo se determina la fracción (en peso, respecto del total del sistema) correspondiente a cada fase, X_L y X_α . Además, justifique por qué se hace así.

Respuesta:

Considere los siguientes elementos para llegar a una respuesta completa:

- Sobre una isoterma T, siempre un campo bifásico se encuentra entre dos monofásicos. En el caso Cu-Ni, esos campos monofásicos son una solución líquida L y una solución sólida α . Entonces, por la izquierda de la aleación bifásica habrá que considerar una solución saturada L, de composición $\underline{W_L}$, y por la derecha otra solución saturada α , de composición $\underline{W_\alpha}$, para esa temperatura T. Nomenclatura: note que las barras inferiores, de subrayado, indican composiciones de fases saturadas. Así, las composiciones buscadas, $W_L = \underline{W_L}$ y $W_\alpha = \underline{W_\alpha}$ se leen del diagrama, a esa temperatura T. En el campo bifásico $L + \alpha$, el punto de intersección entre la isoterma T y las líneas de Liquidus y Solidus permite leer las coordenadas de composición $\underline{W_L}$ y $\underline{W_\alpha}$, respectivamente.
 - Se aplica la Regla de la Palanca. Esa regla resulta de conservación de masa (ver apunte respectivo). Los valores X_L y X_α se calculan a partir de los antes leídos valores W_L y W_α y del dato inicial W_0 .
(Ojo: la Regla de la Palanca no se aplica en campos monofásicos).
-

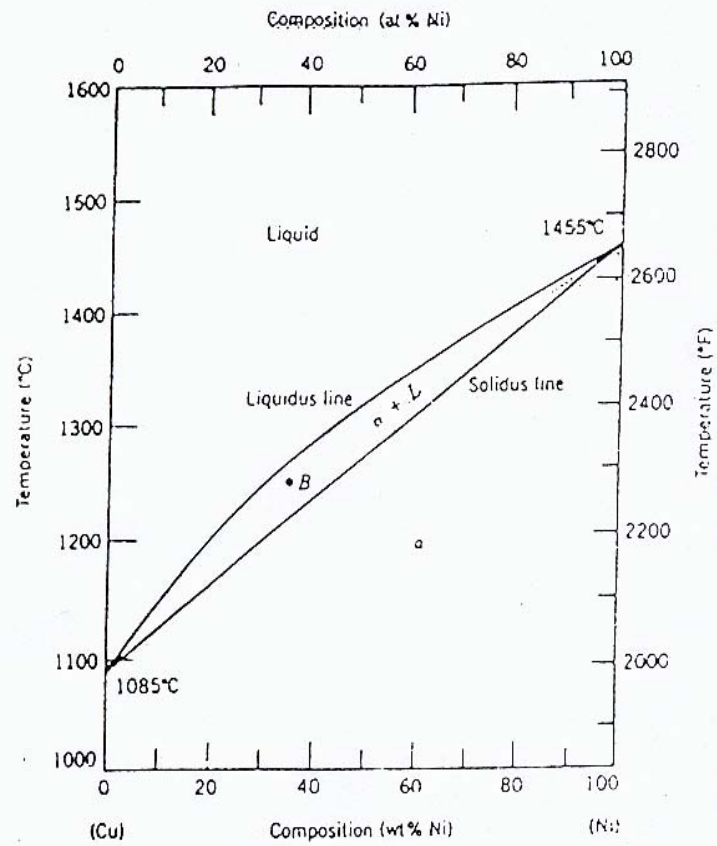


Fig. 1 Diagrama de fases al equilibrio del sistema Cu-Ni.

TERCER EJERCICIO

Bajo condiciones de equilibrio, considere una aleación Cu-Ni de composición (media) $W_0 = 35\% \text{p. Ni}$, a 1.300°C y a 1.200°C . Determine, para cada temperatura, las fases presentes, la composición de ellas y la fracción (del sistema) correspondiente a cada fase. Exprese sus resultados en % en peso. Las composiciones expresas en términos de Ni, por ser éste el segundo elemento de la pareja Cu-Ni.

-A 1.300°C , según el diagrama el sistema es monofásico, líquido L. En tal caso, aleación y líquido son lo mismo, luego:

$$W_L = W_0 = 35\% \text{p. Ni}$$

$$X_L = 1 \text{ fracción de la fase L, } 100\% \text{ de Líquido, en peso.}$$

-A $T = 1.250^\circ\text{C}$, la aleación de composición W_0 está representada por el punto B del campo bifásico $L + \alpha$ del diagrama Cu-Ni de la Fig. 1.

- Fases presentes a 1250°C : $L + \alpha$
- Composiciones de las fases.

$$W_L = \underline{W}_L(1250^\circ\text{C}) = 31,8\% \text{ p. Ni}$$

Se lee del diagrama, como la coordenada de composición del punto de intersección entre la línea de Liquidus y la isoterma 1250°C .

$$W_\alpha = \underline{W}_\alpha(1.250^\circ\text{C}) = 43,2\% \text{ p. Ni}$$

También se lee del diagrama, esta vez como la coordenada de composición del punto de intersección con la línea de Solidus y la isoterma 1250°C .

- Fracciones en peso de las fases. Como se trata de un campo bifásico, se calculan utilizando la Regla de la Palanca, ver Fig. 2.

$$X_L(T = 1.250^\circ\text{C}) = [\underline{W}_\alpha(T) - W_0] / [\underline{W}_\alpha(T) - \underline{W}_L(T)]$$

$$L \quad | \text{-----} | \text{-----} | \quad \alpha$$

$$\underline{W}_L(T) \quad W_0 \quad \underline{W}_\alpha(T)$$

Fig. 2 Representación gráfica de los datos de la Regla de la Palanca a una temperatura T.

$$X_L = (43,2 - 35,0) / (43,2 - 31,8)$$

$$X_L = 0,71 \text{ fracción en peso de L (71\%p. de L)}$$

Para calcular X_α podemos emplear $X_\alpha = (W_0 - \underline{W}_L) / (\underline{W}_\alpha - \underline{W}_L)$ o, simplemente, $X_\alpha = 1 - X_L$.
 El resultado es:
 $X_\alpha = 0,29$ fracción en peso de α (29%p. de α)

Nótese que:

En este tipo de problema: el diagrama y generalmente W_0 y T son datos.

En el caso bifásico, W_L y X_α se leen del diagrama. Después, a partir de W_0 , W_L y W_α , se calculan X_L y X_α , por la Regla de la Palanca.

La Regla de la Palanca sólo se usa en los campos bifásicos. En los campos monofásicos, obviamente, para la única fase presente se cumple $X = 1$.

CUARTO EJERCICIO

Considere cuatro aleaciones Cu-Ni, bajo condiciones de equilibrio, a $T = 1250^\circ\text{C}$, de las siguientes composiciones W_0 (%p. Ni):

$$W_0^I = 25,0 \quad W_0^{II} = 34,0 \quad W_0^{III} = 38,0 \quad \text{y} \quad W_0^{IV} = 45,0.$$

Para cada aleación, determine la composición y fracción en peso, de la o las fases presentes.

Desarrollo

Nótese que a la referida temperatura $T = 1250^\circ\text{C}$, ver Fig. 1, se tiene lo que aparece en la Tabla 1:

Tabla 1

Rango de composición del campo	Tipo de campo	Composición de aleaciones pertenecientes al campo
$0 \text{ \%p.Ni} > W_0 > 31,8\text{\%p.Ni}$	Monofásico L	$W_0^I = 25 \text{ \%p.Ni}$
$31,8\text{\%p.Ni} > W_0 > 43,2\text{\%p.Ni}$ Note que los límites inferior y superior de este campo, corresponden a los límites de saturación de la fase L y la fase α (\underline{W}_L y \underline{W}_α), respectivamente, a $T = 1250^\circ\text{C}$.	Bifásico L + α	$W_0^{II} = 34\text{\%p.Ni}$ $W_0^{III} = 38\text{\%p.Ni}$
$43,2\text{\%p.Ni} > W_0 > 100\text{\%p.Ni}$	Monofásico α	$W_0^{IV} = 45\text{\%p.Ni}$

La Tabla 2 resume los resultados para cada aleación de interés.

Tabla 2

Tipo de campo	Composición de las aleaciones de interés perteneciente al campo	Composición de la o las fases presentes	Fracción de la o las fases presentes
Monofásico L	$W_0^I = 25\% \text{p.Ni}$	$W_L = W_0^I = 25\% \text{p.Ni}$	$X_L = 1$ (100%) en peso de L
Bifásico L + α	$W_0^{II} = 34\% \text{p.Ni}$	$W_L = W_L(1.250^\circ \text{C}) = 31,8\% \text{p.Ni}$	$X_L = (W_\alpha - W_0^{II}) / (W_\alpha - W_L) = (43,2 - 34) / (43,2 - 31,8) = 0,81$ (81%) en peso de L
		$W_\alpha = W_\alpha(1.250^\circ \text{C}) = 43,2\% \text{p.Ni}$	$X_\alpha = 1 - X_L = 0,19$ (19%) en peso de α
	$W_0^{III} = 38\% \text{p.Ni}$	$W_L = W_L(1.250^\circ \text{C}) = 31,8\% \text{p.Ni}$	$X_L = (W_\alpha - W_0^{III}) / (W_\alpha - W_L) = (43,2 - 38) / (43,2 - 31,8) = 0,46$ (46%) en peso de L
		$W_\alpha = W_\alpha(1.250^\circ \text{C}) = 43,2\% \text{p.Ni}$	$X_\alpha = 1 - X_L = 0,54$ (54%) en peso de α
Monofásico α	$W_0^{IV} = 45\% \text{p.Ni}$	$W_\alpha = W_0^{IV} = 45\% \text{p.Ni}$	$X_\alpha = 1$ (100%) en peso de α

Nótese que las dos aleaciones de composición W_0^{II} y W_0^{III} son bifásicas, y están formadas por exactamente las mismas dos fases L y α , en particular en términos de composición de esas fases. La diferencia entre las aleaciones reside en cuanto hay de esas dos fases en cada aleación. Así, la aleación más rica en Ni, que es la aleación W_0^{III} , ($W_0^{III} = 38\% \text{p.Ni}$ versus $W_0^{II} = 34\% \text{p.Ni}$) tendrá más de la fase más rica en Ni, que es la fase α ($W_\alpha = 43,2\% \text{p.Ni}$ versus $W_L = 31,8\% \text{p.Ni}$). En efecto, $X_\alpha^{III} = 54\% \text{p. de } \alpha$ versus $X_\alpha^{II} = 19\% \text{p. de } \alpha$. Recuerde que X_α crece linealmente con W_0 , en este campo L + α , según se visualiza en la ecuación respectiva de la Regla de la Palanca: $X_\alpha = (W_0 - W_L) / (W_\alpha - W_L)$, donde W_L y W_α son constantes del material leídas del diagrama Cu-Ni a la temperatura T de interés.

QUINTO EJERCICIO

Considere el diagrama Cu-Ni. para $T = 1250^{\circ}\text{C}$, y condiciones de equilibrio. Se pide graficar:

a) la composición de la o las fases presentes, **en función de la composición de la aleación** y **b)** la fracción de la o las fases presentes, **en función de la composición de la aleación**. Grafique la composición de la aleación en el eje horizontal. (Así su eje de composición de fases será paralelo al eje de composición de la aleación W_0 que aparece en el diagrama de equilibrio Cu-Ni).

Respuesta:

Del diagrama Cu-Ni leemos que a esa temperatura hay rangos de composición monofásicos y bifásico, limitados por las composiciones 31,8% Ni y 43,2% Ni, ver Tabla 1.

Recuérdese que en el campo bifásico $L + \alpha$, tanto X_L como X_α dependen linealmente de W_0 , según se visualiza en las ecuaciones de la Regla de la Palanca. Observe que en esas ecuaciones, $\underline{W_L}$ como $\underline{W_\alpha}$ son constante que se evalúan a la temperatura de interés, $T = 1250^{\circ}\text{C}$.

Ver respuesta en Figs. 3 y 4.

Observe en la fig. 4 que hay algunas composiciones de las fases (W_L y W_α) que, bajo condiciones de equilibrio, no son posibles de obtener. Específicamente, se trata de aquellas que están en el rango entre 31,8 y 43,2 %p. Ni, para $T = 1250^{\circ}\text{C}$.

SEXTO EJERCICIO

Considere el diagrama Cu-Ni y condiciones de equilibrio. Para una aleación de composición $W_0 = 40\%\text{p.Ni}$ se pide representar:

a) la composición de la o las fases presentes, **en función de la temperatura**.

b) la fracción de la o las fases presentes, **en función de la temperatura**.

Grafique la temperatura de la aleación en el eje vertical. (Así su eje de la variable temperatura será paralelo al eje de temperatura que aparece en el diagrama de equilibrio Cu-Ni).

En la pregunta a) se pide un gráfico composición versus temperatura. Se recomienda hacer este gráfico directamente sobre el diagrama de equilibrio Cu-Ni, el cual también es un gráfico composición versus temperatura. De hacer esto indique en forma explícita qué representa cada curva que usted trace sobre dicho plano.

Ver respuesta en Figs. 5 y 6.

Note que, en la respuesta b), la curvas solicitadas en el campo bifásico $L + \alpha$, es decir $X_L(T)$ y $X_\alpha(T)$, no son estrictamente rectas. Ello se debe a que las composiciones de las fases saturadas que aparecen en las ecuaciones de la regla de la palanca, $\underline{W_L}$ y $\underline{W_\alpha}$, son funciones de T , en este ejercicio una variable. Esas funciones $\underline{W_L}(T)$ y $\underline{W_\alpha}(T)$ no son lineales en T , ver diagrama Cu-Ni. Así, en este ejercicio, para $X_L(T)$ se tiene:

$$X_L(T) = (\underline{W_\alpha}(T) - W_0) / (\underline{W_\alpha}(T) - \underline{W_L}(T)),$$

donde sólo W_0 es una constante independiente de T , constante que en este caso es un dato que vale 40%p.Ni ; ver enunciado de este ejercicio.

Composición, en fracción en peso de Ni, de la o las fases presentes, W_α y W_L

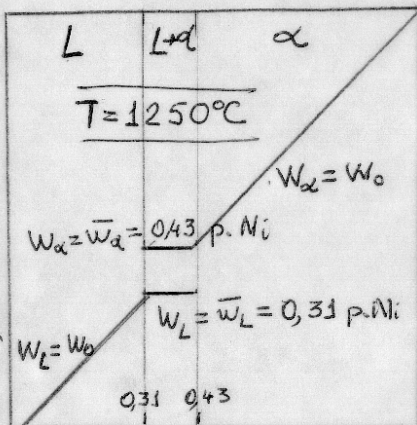


Fig. 3

Composición (media) de la aleación, en fracción en peso de Ni, W_0

Fracción en peso de la o las fases presentes, X_L y X_α

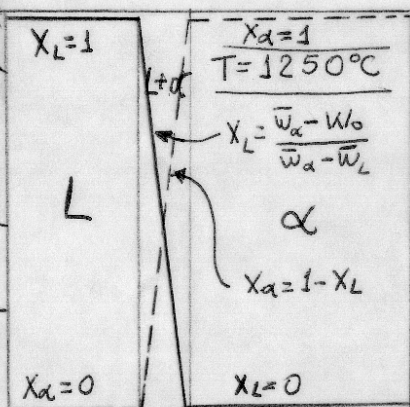


Fig. 4

Composición (media) de la aleación, en fracción en peso de Ni, W_0

Temperatura, [°C]

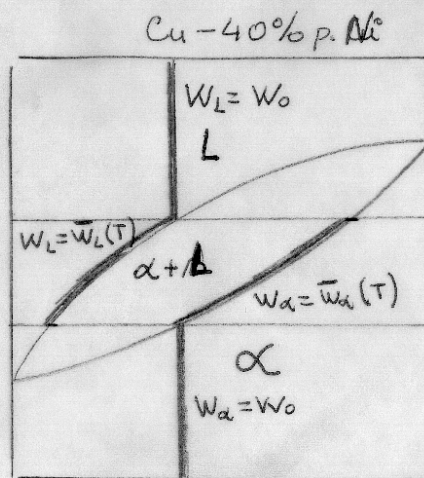


Fig. 5

Temperatura, [°C]

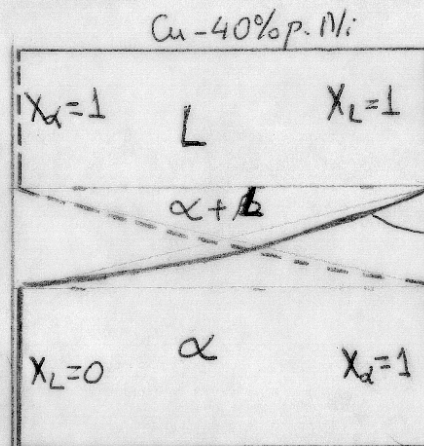


Fig. 6

Fracción en peso de la o las fases presentes, X_α , X_L

$$X_L(T) = \frac{\bar{W}_\alpha(T) - 40}{\bar{W}_\alpha(T) - \bar{W}_L(T)}$$

$$X_L(T) + X_\alpha(T) = 1 \text{ (en } \alpha + L \text{)}$$