

Fundamentos de diagramas de fases al equilibrio

1. Diagrama de fases al equilibrio

Equilibrio químico. Consideremos un sistema a P , T y composición dada, sobre el cual no actúan fuerzas ni campos importantes. En este caso el equilibrio queda dado por el balance entre factores de orden (enlaces (entalpía, H)) y factores de desorden (Entropía (S) y Temperatura (T)). En Termodinámica, esto se expresa a través de la Energía Libre de Gibbs del sistema, $G=H-TS$, la cual debe ser mínima. Este criterio es independiente del tiempo.

En términos de equilibrio debemos en particular distinguir entre equilibrio metaestable y equilibrio estable. En los dos casos se trata de mínimos de la curva de energía G , pero el equilibrio estable corresponde al mínimo absoluto.

Cinética química. Nótese que en sistemas materiales, para que haya evolución de un estado al otro, los átomos deben moverse. En los sólidos, solo si la temperatura es suficientemente elevada, los átomos se moverán y el sistema podrá evolucionar. De esta manera, en los sólidos a bajas temperaturas se está en equilibrio metaestable, en tanto que a temperaturas suficientemente elevadas, después de un tiempo, se podrá efectivamente llegar al equilibrio estable.

Fase: región de materia homogénea, cuyas propiedades varían en forma continua con las variables intensivas. Ejemplos de propiedades: densidad, susceptibilidad magnética, resistividad eléctrica, etc.

Variables intensivas: son aquellas que NO dependen del tamaño del sistema. Las variables intensivas son: la composición, la temperatura y la presión. Nótese que estas variables aparecen en la especificación de equilibrio químico.

Variables extensivas: son aquellas que SÍ dependen del tamaño (extensión, masa) del sistema. Ejemplos: calor, volumen, energía interna, energía libre de Gibbs. Frecuentemente para especificar estas variables se precisa el tamaño del sistema, por ejemplo: un mol.

Diagrama: es una representación, en este caso de las fases presentes bajo condiciones de equilibrio químico, en función de las variables intensivas del sistema. Cuando las variables intensivas no son muy numerosas se procura emplear una representación gráfica.

2. Cambios de fase

Corolario de la anterior definición de fase: si una variable intensiva cambia de valor y no se produce una discontinuidad en ninguna propiedad P , entonces no se ha producido ningún cambio de fase. Por el contrario, si se detectase una discontinuidad en la curva $P(VI)$, tal discontinuidad se asocia a un cambio de fase.

Consideremos, a modo de ejemplo, la propiedad densidad, $P=D$, y la variable intensiva temperatura, $VI=T$, ver Fig. 1. Supongamos que calentamos Cu puro desde la temperatura ambiente hasta una temperatura inferior a su temperatura de fusión. Entonces, un diagrama Densidad versus temperatura, revelará una función $D(T)$ continua; la densidad disminuirá con la temperatura. Esto significa que la fase Cu a 23°C es la misma fase que a 24°C, y que a 100°C, esto aunque el Cu no tenga la misma densidad. Ello pues ha habido una evolución continua de D con T .

Por el contrario, al calentar Fe sólido desde temperatura ambiente hasta los 1.500°C, la curva $D(T)$ mostrará claras discontinuidades a 912 y 1394°C, ver Figs. 1 y 2. Ello se debe a cambios de fase al estado sólido. Al aumentar la temperatura, se pasa de Fe α (CC) a Fe γ (CCC), a 912°C, y después de Fe γ (CCC) a Fe δ CC, a 1.394°C. Recuérdese que una estructura CCC es más densa que una CC.

Por otra parte, tanto en el Cu como en el Fe, ver Figs. 1 y 2, al pasar por la respectiva temperatura de fusión, presentarán una discontinuidad sobre la pertinente curva $D(T)$. Tal discontinuidad se asocia a un cambio de fase por cambio de estado de condensación de la materia, desde un sólido a un líquido (o viceversa, dependiendo de si se trata de calentamiento o enfriamiento).

3. Número de grados de libertad en un diagrama

Los grados de libertad de un diagrama se relacionan con el número de variables intensivas a considerar.

Grados de libertad por composición: si hay n componentes independientes, el número de grados de libertad es $(n-1)$. Así, consideremos una aleación “Cu-11,8% en peso Al- 0,5% en peso Be”, basta dar la composición en Al y Be, pues la de Cu valdrá $100-11,8-0,5=87,7\%$ en peso.

Muchas propiedades de las fases condensadas (líquido y sólido) de los materiales de enlace fuerte (enlaces primarios), son bastante insensibles a cambios de presión dentro de un amplio rango de presiones. Así por ejemplo, la Fig. 3, correspondiente al diagrama de fases al equilibrio del Fe puro, muestra que las temperaturas de cambio de fase entre una fase condensada y otra (por ejemplo de Fe α a Fe γ) son independientes de la presión en el rango 10^{-4} a 10^4 atmósferas. De manera que si se está dentro de un rango apropiado, se puede NO considerar la presión como variable, dado que tales cambios no afectan las propiedades ni el tipo de fases presentes; en este caso, la variable presión no se contabiliza. Por otra parte, cuando, por ejemplo, participan fases de materiales enlaces débiles (polímeros, petróleo, etc.), los cambios de presión tienen un efecto importante y la variable presión debe explicitarse.

4. Diagramas binarios de fases condensadas de enlace fuerte

Un diagrama binario es un diagrama de dos componentes; por lo tanto, habrá un sólo grado de libertad por composición. Ejemplos: Fe-C, Cu-Ni, etc.

Consideremos diagramas binarios de fases condensadas de enlace fuerte. Esto nos permite no considerar la variable presión, dentro de un cierto rango. De modo que tendremos sólo dos grados de libertad a tomar en cuenta: un grado de libertad por la Temperatura y otro grado de libertad por Composición. Así, el diagrama podría determinarse a una presión dada, pero él será válido, sin ser modificado por cambios de presiones, dentro de un amplio rango de presiones.

Por convención, cuando se aborda un sistema binario A-B, la composición siempre se da en términos del segundo elemento mencionado, en este caso B.

La composición de un sistema se puede dar ya sea en términos de peso de los componentes o bien de cantidad de átomos de los componentes. Consideremos el ejemplo del compuesto Fe_3C (cementita). De la anterior fórmula estequiométrica, que indica que de cada 4 átomos 3 son de Fe y 1 es de C, es evidente que su composición atómica es Fe-25% at.C. Considerando los pesos atómicos del Fe y del C, se puede llegar a determinar que la composición en peso es Fe-6,7% p. C.

En estos diagramas, normalmente la Temperatura se ubica en el eje vertical.

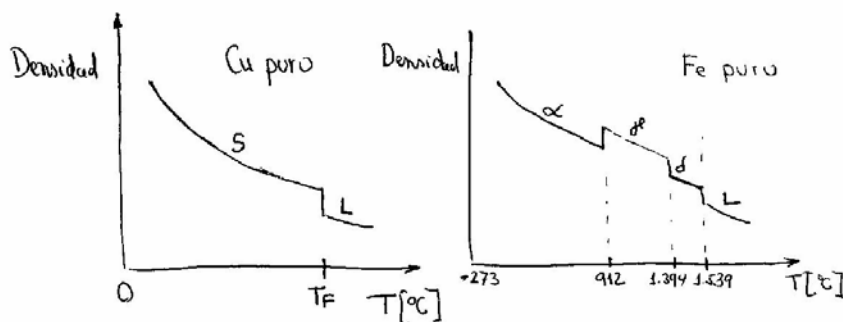


Figura 1. Mientras el Cu está sólido, la densidad varía continuamente con la temperatura, es decir, no hay cambios de fase al estado sólido. Por el contrario, en el Fe se detectan varias discontinuidades relacionadas con cambios de fase asociados a cambios en la estructura cristalina (cambios alotrópicos del Fe).

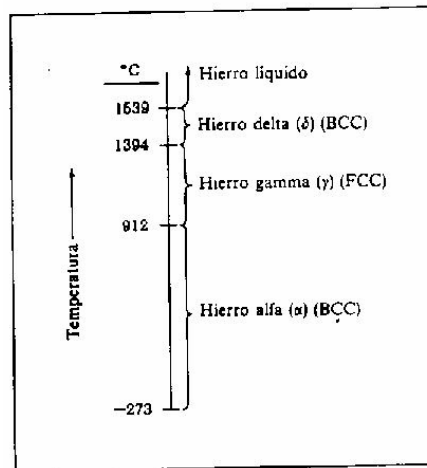


Figura 2. Cambios de fase en el Fe puro, sin considerar la fase vapor. Se observan cambios de fase al estado sólido, por cambio de la estructura cristalina.

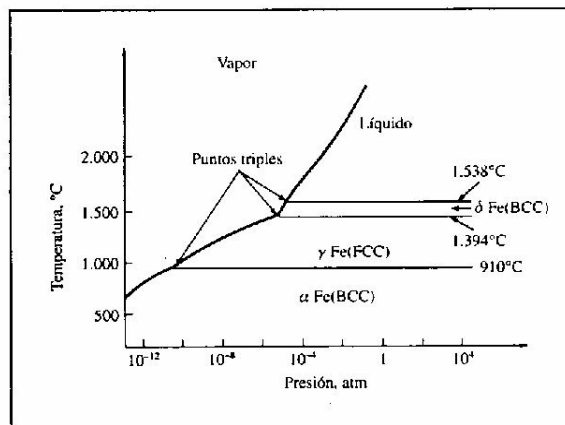


Figura 3. Diagrama de equilibrio (aproximado) del Fe puro. Se observa que la propiedad “temperatura de cambio de fases condensadas” es independiente de la presión en un amplio rango de presiones (10^{-4} a 10^4 atm).

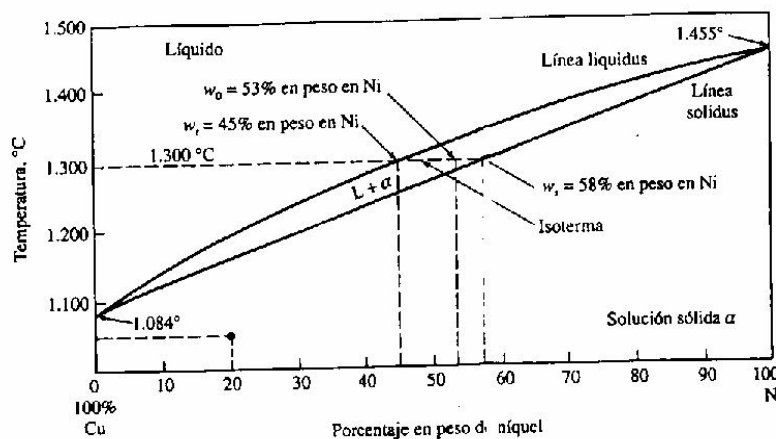


Figura 4. Diagrama de fases Cu-Ni. El Cu y en Ni (ambos CCC) presentan solubilidad total al estado sólido. Las soluciones sólidas Cu-Ni (p.e., Cu-30%p.Ni) funden en un rango de temperaturas y no a una temperatura única.

5. Diagrama de equilibrio de fases condensadas del sistema Cu-Ni.

El diagrama Cu-Ni es interesante, porque, siendo sencillo:

- a) tiene características que también se encuentran en diagramas binarios más complejos y
- b) se aplican, para su interpretación, procedimientos que también son válidos para otros diagramas binarios complejos.

En este diagrama de fases, ver Figura 4, hay dos grados de libertad: el contenido de Ni (o bien el Cu) y la Temperatura. Recuerdese que no se considerará la fase vapor.

En los extremos del diagrama encontramos a los elementos puros Cu ($T_F = 1.084^\circ\text{C}$) y Ni ($T_F = 1.455^\circ\text{C}$). El diagrama presenta las siguientes características:

A altas temperaturas existe una fase líquida L. Se trata de una solución líquida Cu-Ni.

A temperaturas bajas hay una solución sólida extendida, es decir, sin límite de solubilidad. Ello se debe a que el Cu y el Ni, son átomos muy similares; incluso ambos elementos separadamente presentan la misma estructura cristalina (CCC); además tienen similar electronegatividad y radio atómico, además de igual valencia. Por ello, el Ni y el Cu presentan una solución sólida α (CCC) de tipo sustitucional. (La solubilidad total entre elementos de la tabla periódica es rara; otro ejemplo es el binario Ge-Si)

A temperaturas intermedias, existe un campo bifásico L+ α . Este campo es limitado por arriba y abajo por una línea de “liquidus” y “solidus”, respectivamente.

Se emplean letras griegas para designar fases que corresponden a soluciones sólidas. (por oposición a los compuestos definidos como NaCl y Fe_3C).

La línea de liquidus corresponde al límite de saturación de la fase L en Ni; así, más allá de un cierto contenido de Ni, a una

temperatura T dada, aparecerá una segunda fase, la fase α . Similarmente, y yendo ahora de derecha a izquierda, la línea de solidus corresponde al límite de saturación de la fase α en Cu, para esa mismo T; así, más allá de un cierto contenido de Cu, a una T, aparecerá una segunda fase, la fase L. El campo bifásico corresponde entonces a dos fases saturadas; evidentemente los límites de saturación aludidos dependen de T.

Importante: en los diagramas binarios al equilibrio, aún si son complejos, los campos existentes sólo pueden ser monofásicos o bifásicos, como en el Cu-Ni.

Ejercicio. Consideremos una aleación Cu-53% en peso de Ni a una $T = 1.300^\circ\text{C}$, bajo condiciones de equilibrio. Según el diagrama habrá dos fases, L y α , ambas saturadas. ¿Cuál es la composición de estas fases? Sobre la base de los argumentos anteriores, las composiciones de estas fases L y α saturadas se obtiene de las intersecciones de la isoterma de 1.300°C con las líneas liquidus y solidus del diagrama, respectivamente.