

5.1. INTRODUCCION

Las situaciones de equilibrio homogéneo son bastante escasas en Metalurgia y sólo se presentan en fase gaseosa. Ejemplos típicos de equilibrios homogéneos son los equilibrios de oxidación CO/CO_2 , $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, y reacciones de hidrogenación como los equilibrios N_2/NH_3 y $\text{S}_2/\text{H}_2\text{S}$.

El metalurgista se ve, en cambio, la mayoría de las veces relacionado con situaciones de equilibrio heterógeno, en las cuales se pueden combinar equilibrios químicos propiamente tales con equilibrios de fases. Así por ejemplo, los equilibrios presentes en las reacciones de reducción de minerales oxidados son de naturaleza química (sistema heterogéneo reactivo), mientras que las transformaciones de fases en el estado sólido son situaciones más bien físicas (sistema heterogéneo no reactivo). Hay en cambio ocasiones en que estas dos concepciones se mezclan, tal es el caso de los equilibrios $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}$ y $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{S}$.

Dado que en los capítulos precedentes no se han estudiado a profundidad las aplicaciones de la termodinámica clásica a casos que involucren equilibrios de fases, será entonces el propósito del presente capítulo la comprensión de la termodinámica aplicada a los equilibrios heterogéneos en sistemas no reactivos constituidos por 1, 2, 3 y 4 componentes. Además, debido a la singular importancia que tiene en Metalurgia el diagrama de fases Fe-C, se dedicará un subcapítulo completo al análisis termodinámico de este binario.

5.2. LA REGLA DE LAS FASES

Estudiaremos a continuación la regla matemática fundamental que rige el equilibrio heterogéneo, tanto en el caso de sistemas reactivos como en el caso de sistemas no reactivos.

Ante todo deberemos recordar el importante concepto de fase ya utilizado en el Capítulo 3. En físicoquímica se entiende por fase toda porción homogénea de un sistema (es decir, con iguales propiedades en todos sus puntos).

Consideremos ahora un sistema cerrado (es decir, de masa constante), químico (sólo permite trabajos mecánicos), y constituido por φ fases, en las cuales se pueden distribuir C componentes (especies químicas diferentes).

Para que este sistema esté en equilibrio termodinámico, se deben cumplir para todas las fases las siguientes relaciones:

$$\text{i) Equilibrio térmico: } T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\varphi \quad [5.1]$$

$$\text{ii) Equilibrio mecánico: } P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\varphi \quad [5.2]$$

$$\text{iii) Equilibrio químico: } \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\varphi \quad [5.3]$$

Esta última relación es la base en que se fundamenta todo el equilibrio heterogéneo y por ello requiere una explicación adicional.

Supongamos que dos fases cualesquiera del sistema cerrado intercambian materia (las fases son abiertas con respecto a otras fases), estando en equilibrio termodinámico. Sean α y β las fases que intercambian materia, y sea i el componente de intercambio. Como P y T son constantes, entonces la expresión [1.37] para un sistema cerrado en el cual varía el número de moles queda de la siguiente manera

$$dG = \sum \mu_i dn_i$$

entonces para las fases α y β intercambiando n_i moles, se tiene:

$$dG^\alpha = \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

$$dG^\beta = \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

pero como se trata de un intercambio de materia,

$$dn_i^\alpha = -dn_i^\beta = dn_i$$

el cambio total de energía libre vendrá dado entonces por,

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i = 0$$

$$\text{pero como } dn_i \neq 0 \Rightarrow \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad [5.4]$$

Generalizando la relación [5.4] se obtiene el siguiente conjunto de relaciones:

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^\alpha &= \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^\varphi \\ \mu_2^\alpha &= \mu_2^\beta = \dots = \mu_2^\varphi \\ &\dots \\ \mu_C^\alpha &= \mu_C^\beta = \dots = \mu_C^\varphi \end{aligned} \right\} \quad [5.5]$$

El estudiante observará que la igualdad de potenciales químicos no significa igualdad de concentraciones, puesto que los coeficientes de actividad de un componente en fases diferentes no tienen porqué ser los mismos.

Si se desea conocer el estado de un sistema heterogéneo se debe conocer para cada fase

P, T y los potenciales químicos de cada componente. Pero si recordamos la relación de Gibbs-Duhem para una fase, vemos que si se conocen $(C-1)$ potenciales químicos, el último sale por integración. Sólo en el caso especial de soluciones ideales podemos utilizar para cada fase la relación $\sum X_i = 1$, en lugar de la ecuación de Gibbs-Duhem. De ese modo, el número total de variables es:

$$(C-1)\varphi + 2$$

Ahora bien, como el conjunto de relaciones [5.5] da $C(\varphi-1)$ igualdades entre los potenciales químicos, el número de variables independientes del sistema queda expresado según:

$$F = (C-1)\varphi + 2 - C(\varphi-1)$$

$$F = C - \varphi + 2 \quad [5.6]$$

que es la expresión matemática de la *regla de las fases de Gibbs para sistemas no reactivos*. F se denomina *varianza*, *grados de libertad* o *número de variaciones independientes* que tiene el sistema. La varianza nos indica el número de variables que se pueden variar a voluntad, sin la aparición o desaparición de alguna fase. El número F, que jamás puede ser menor que 0 (si lo fuese, eso indicaría *imposibilidad* termodinámica) nos señala qué variables debemos fijar para tener totalmente determinado un sistema que está en equilibrio termodinámico.

Para sistemas reactivos aparecen nuevas restricciones entre los potenciales químicos de los constituyentes, que hacen disminuir la varianza. En este caso se hace necesario entonces redefinir C según:

$$C \equiv C' - r - z \quad [5.7]$$

donde: C' = número de especies químicas

r = ecuaciones químicas independientes

z = restricciones especiales en una misma fase (usualmente en fase gaseosa, aunque también aparecen restricciones de electroneutralidad en fases acuosas).

La reducción del número de componentes de C' a $(C' - r)$ en sistemas reactivos debe su origen a la relación [2.3], aplicable a cada uno de los equilibrios independientes, y la reducción del número de componentes de $(C' - r)$ a $(C' - r - z)$ se debe a restricciones de balance (balance material o bien balance eléctrico), lo que involucra relaciones adicionales entre los potenciales químicos de los componentes de una misma fase.

En los párrafos que siguen estudiaremos las aplicaciones de la termodinámica al equilibrio de fases, de acuerdo a un criterio muy simple de clasificación de los sistemas heterogéneos, es decir, de acuerdo al número de componentes.

Tal como ocurrió al aplicar la termodinámica a las soluciones, el tratamiento es muy cómodo, didáctico e ilustrativo en el caso de sistemas binarios, para sistemas ternarios la manipulación matemática se hace casi inmanejable y para cuaternarios es poco menos que imposible. Algo similar ocurre en el caso del equilibrio de fases. Para sistemas de uno y dos componentes la situación es simple y fácil de visualizar, para sistemas ternarios ya asoman varias complejidades, y para cuaternarios se debe recurrir a tridimensionalizar una representación que de otra manera sería inimaginable. Para sistemas de más de 4 componentes las dificultades geométricas son tantas que en la práctica a lo más se utilizan sistemas cuaternarios.

5.3. SISTEMAS MONOCOMPONENTES

El sistema heterogéneo más simple es obviamente aquel en que sólo existe un componente, es decir, se trata de una sustancia químicamente pura.

Como en este caso las únicas variables independientes son P y T, la expresión matemática de la regla de las fases queda

$$F = 1 + 2 - \varphi = 3 - \varphi$$

La región de existencia de una sola fase queda gráficamente representada, entonces, por un campo de estabilidad divariante ($F = 2$), por consiguiente, lo más lógico es representar el equilibrio heterogéneo en una superficie P-T (o bien T-P). La coexistencia de 2 fases queda representada en la superficie P-T por una línea monovariante ($F = 1$), y la coexistencia de 3 fases, que es el máximo para sistemas monocomponentes, queda representada por un punto invariante llamado *punto triple* ($F = 0$).

La Figura 5.1 muestra el equilibrio de fases para sistemas monocomponentes.

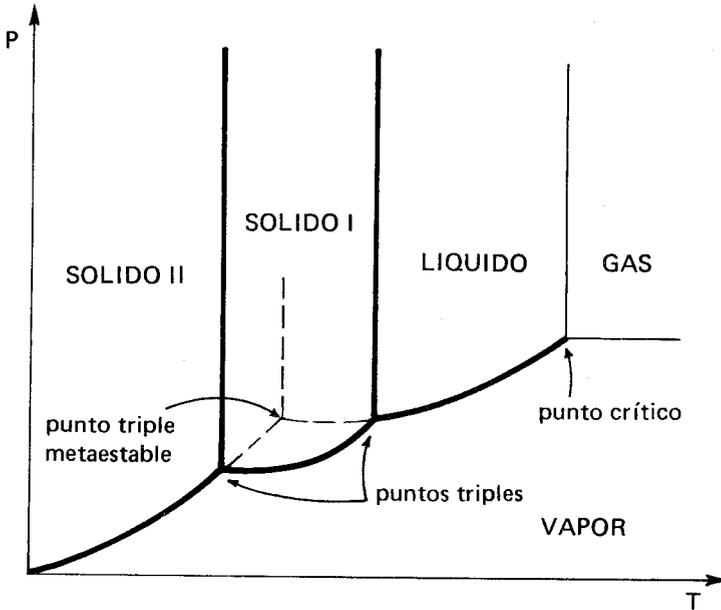


Fig. 5.1. Equilibrio de fases en sistemas monocomponentes.

Acerca de esta importante figura se pueden hacer varias observaciones:

- Tanto la fase líquida como la fase vapor son únicas (excepto para el helio, al que se le conocen 2 fases líquidas), no así la fase sólida que puede presentar una o varias transformaciones alotrópicas.
- Una misma sustancia puede presentar más de un punto triple, siendo cada uno de ellos in-

variante y universal. Precisamente, en esta propiedad se basa la definición del grado Kelvin como la 273,16 av parte de la temperatura correspondiente al punto triple superior del agua.

- c) Las curvas de sublimación y de vaporización son de naturaleza exponencial, debido a que las energías libres asociadas resultan del tipo:

$$\Delta G = -RT \ln p_v = A + BT$$

Resulta entonces que estas curvas separan el diagrama en una zona superior correspondiente a las llamadas *fases condensadas* (fases sólidas y fase líquida), y una zona inferior correspondiente a la fase no condensada (fase vapor).

- d) La aparición de la *fase gaseosa* (por definición de gas) sólo ocurre más allá del *punto crítico*. El estudiante observará que un vapor se puede llevar a líquido a través de la fase gaseosa sin pasar por una curva líquido-vapor.

Para el agua los datos críticos (correspondientes al punto crítico) son:

$$T_c = 647,4^\circ \text{ K}; P_c = 218,3 \text{ atm.}; \rho_c = 0,32 \text{ g/cm}^3.$$

- e) Las líneas de trazos (-----) representan situaciones de *metaestabilidad*. Finalmente, se observa que la prolongación de cualquier línea de equilibrio bifásico se introduce en el campo de estabilidad de la tercera fase.

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Al estudiar en particular el equilibrio líquido-vapor, Clausius y Clapeyron encontraron una relación matemática bastante sencilla que da la pendiente en un punto dado de la curva de evaporación, en un diagrama P-T de una sustancia pura. El tratamiento puede, sin embargo, generalizarse a cualquier curva bifásica.

Aplicando la expresión [1.37] para la fase vapor y para la fase líquida respectivamente, se obtiene:

$$\begin{aligned} dG_v &= V_v dP - S_v dT + n_v d\mu \\ dG_l &= V_l dP - S_l dT + n_l d\mu \end{aligned}$$

En el equilibrio:

$$(V_v - V_l) dP = (S_v - S_l) dT$$

es decir,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_v}{\Delta V_v} \quad [5.8]$$

Si se supone que ΔH_v no varía con la temperatura, esta última expresión puede escribirse

$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{\Delta H_v}{T \Delta V_v}$$

Si además se supone que el volumen del líquido es despreciable en comparación al volumen del vapor que se obtiene a partir de aquél, se tiene

$$V_v \approx V_v - \cancel{V_l}^{\text{despreciable}}$$

Y suponiendo finalmente que el vapor se comporta como un gas ideal,

$$P_v V_v = n_v R T_v$$

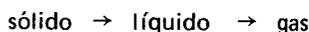
resulta,

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{P_v \Delta h_v}{RT_v^2}$$

$$\therefore \frac{d \ln P_v}{dT} = \frac{\Delta h_v}{RT_v^2} \quad [5.9]$$

Esta última ecuación diferencial se conoce como ecuación de Clausius-Clapeyron, y tal como está escrita sólo tiene validez para el equilibrio líquido-vapor. Si se desea encontrar la relación equivalente a [5.9] para equilibrios bifásicos, se debe adaptar en forma adecuada la relación [5.8] que es rigurosa.

Las transformaciones de fase que sufre una sustancia pura, debido a alteraciones producidas en P y/o T de modo de seguir la trayectoria



se llevan a cabo de manera que cada vez se incrementan más y más la energética y el desorden de la sustancia, es decir

$$H_s < H_l < H_g$$

$$S_s < S_l < S_g$$

luego el equilibrio entre dos fases (cuando $\Delta G = 0$) implicará un compromiso entre los factores energéticos y los factores entrópicos, de modo que la energía libre del sistema sea la mínima, tal como se puede apreciar en el gráfico cualitativo μ vs T mostrado en la Figura 5.2.

Tomemos como ilustración el proceso de fusión. Bajo la temperatura de fusión obviamente que la fase estable es la fase sólida y por consiguiente ΔG_{fus} debe ser positivo. Sobre la temperatura de fusión ocurre todo lo contrario y la fusión se hace espontánea.

Si se enfoca el problema desde el punto de vista de la solidificación se obtiene una situación simétrica a la de fusión, como se puede apreciar en la Figura 5.3.

La variación de ΔG_{fus} con la temperatura puede, en general, suponerse polinomial, lo que se puede obtener al integrar la ecuación de Gibbs-Helmholtz. Sin embargo, en muchos casos prácticos se puede aplicar la aproximación lineal ilustrada en la Figura 5.3 y que corresponde a la suposición que ΔH_{fus} y ΔS_{fus} no varían con la temperatura, lo que da

$$\Delta G_{\text{fus}} = \Delta H_{\text{fus}} - T \left(\frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} \right) \quad [5.10]$$

Todo lo que se ha comentado aquí en torno a la fusión se puede aplicar a las otras transformaciones de fase.

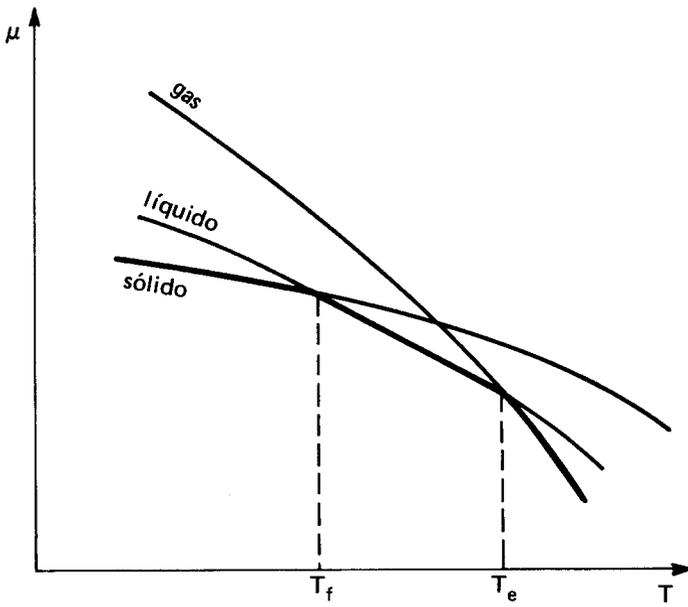


Fig. 5.2. Variación del potencial químico de una sustancia pura con la temperatura.

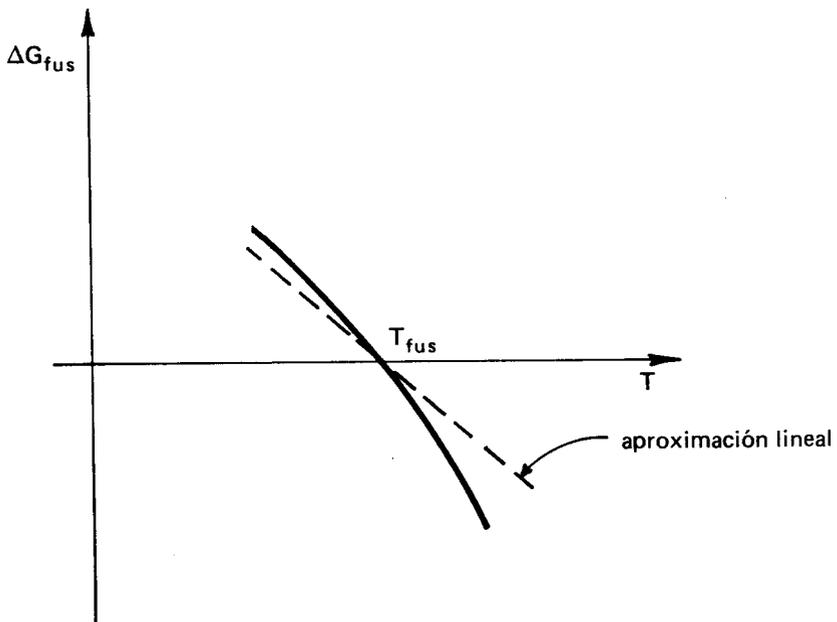


Fig. 5.3. Variaciones del ΔG_{fus} en torno a la temperatura de fusión T_{fus} .

5.4. SISTEMAS BINARIOS

Al existir dos componentes en el sistema en consideración la regla de las fases queda ahora

$$F = 4 - \varphi$$

luego, para representar gráficamente el campo de estabilidad de una región homogénea (monofásica) se requieren 3 variables, lo que se hace necesario representar el sistema en un diagrama tridimensional.

Afortunadamente, en los sistemas binarios de interés metalúrgico las sustancias que participan son muy poco volátiles, de modo que es común elegir la proyección isobárica a 1 atm. de presión total en el diagrama tridimensional como muestra la Figura 5.4 (caso de diagrama de tipo eutéctico).

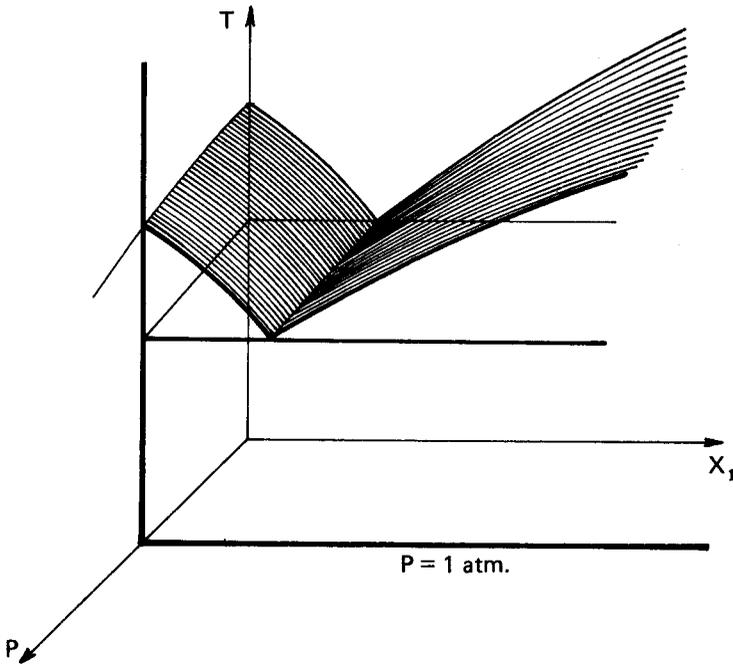


Fig. 5.4. Diagrama de fases tridimensional para un sistema binario.

La proyección isobárica T vs. X_1 así obtenida es la representación gráfica del equilibrio heterogéneo binario obtenida en forma experimental, y se conoce con el nombre de *diagrama de fases*.

Obsérvese que el diagrama de fases sólo contiene información cualitativa y cuantitativa en torno al *equilibrio estable* (en la mayoría de los casos), sólo en casos especiales como el sistema Fe-Fe₃C se incluye información correspondiente al *equilibrio metaestable*. El diagrama no describe situaciones de no equilibrio, así como tampoco de datos cinéticos.

Comenzaremos analizando el comportamiento del sistema binario más simple desde el punto de vista termodinámico; es decir, del sistema que muestra solubilidad completa tanto en el estado líquido como en el sólido. Para que esta condición se cumpla, es menester que los componentes A y B tengan diámetros atómicos, electronegatividades y densidades electrónicas similares, en el caso de formar aleaciones; en el caso de formación de soluciones no metálicas, deberán tener características de enlace y de estructura semejantes.

La Figura 5.5 nos muestra el diagrama temperatura-concentración para el sistema binario mencionado anteriormente. La región de solución líquida normalmente se designa por "L" y la de solución sólida se designa con alguna letra griega minúscula, por ejemplo α . La recta que une las composiciones de dos fases, que a una temperatura dada están en equilibrio, se designa como *cónoda* (*tie line* en inglés), y por ello la región heterogénea comprendida entre la curva *liquidus* (comienzo de la solidificación) y la *solidus* (término de la solidificación), se muestra achurada en la Figura 5.5.

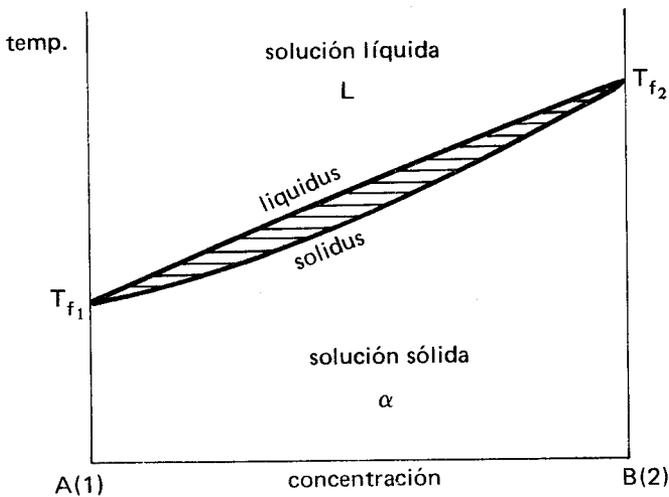


Fig. 5.5. Diagrama temperatura-concentración para un binario cercano a la idealidad.

Si la solución sólida α manifiesta una tendencia hacia la inmiscibilidad mucho mayor que la que muestra la fase líquida, se obtiene la situación mostrada en la Figura 5.6, y si esta tendencia es aún más acentuada se obtiene la reacción eutéctica mostrada en la Figura 5.7.

La reacción eutéctica es un tipo de reacción invariante que se caracteriza por dar origen (a temperatura constante) a una *mezcla mecánica* de dos sólidos (si hay 3 componentes aparecen 3 sólidos, y así sucesivamente), que físicamente pueden presentarse asociados en diversas formas, según las condiciones del enfriamiento y las características superficiales de los componentes.

Puede ocurrir una intrusión de la inmiscibilidad en el estado sólido, en la línea *solidus* de un diagrama de solución sólida simple, lo que da origen al fenómeno conocido como *peritexia*, ilustrado en la Figura 5.8. La peculiaridad de este tipo de diagrama es que en la región invariante (denominada línea *peritética*) ocurre una reacción entre parte del sólido ya formado, o bien todo el sólido formado (según si la composición se ubique entre S y P o

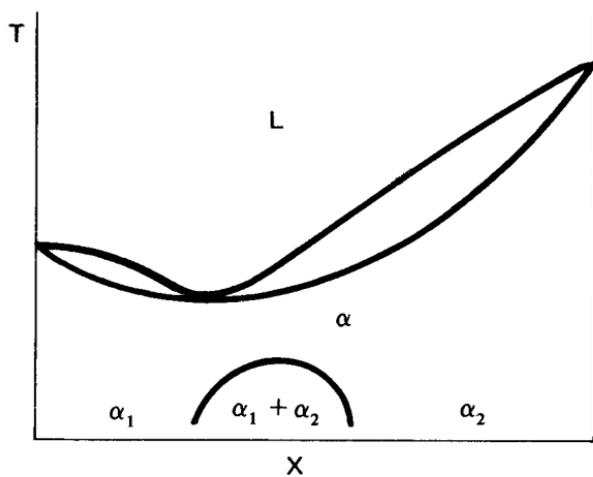


Fig. 5.6. Binario con inmiscibilidad a bajas temperaturas.

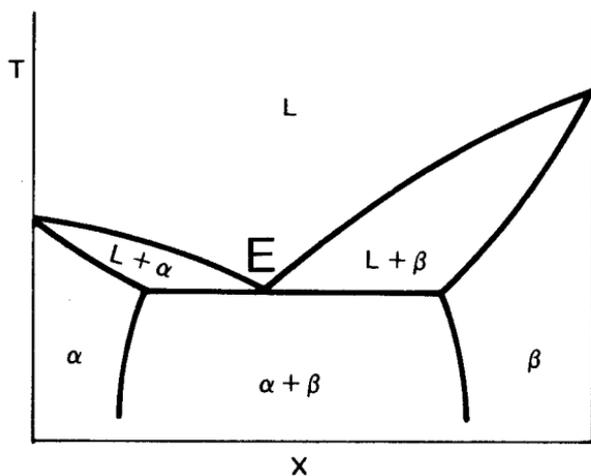


Fig. 5.7. Binario con reacción eutéctica.

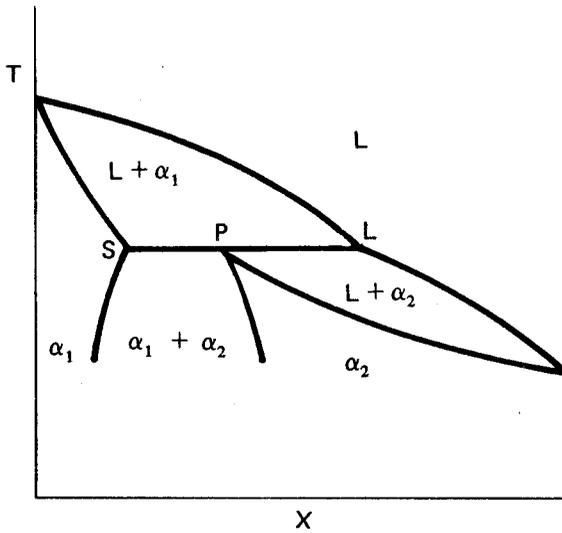


Fig. 5.8. Binario con reacción peritética.

bien entre P y L en la Figura 5.8), con todo el líquido que queda, o bien con parte de éste, para generar una nueva solución sólida.

Puede aparecer en otros casos la tendencia a formación de compuestos entre los componentes A y B. Si el compuesto generalizado A_xB_y formado tiene características radicalmente diferentes de las de A y B, mostrará tendencia a separar, dando origen a diagramas de insolubilidad en la fase sólida como los mostrados en las Figuras 5.9 y 5.10. El compuesto C de la Figura 5.9 se caracteriza por tener punto de fusión (compuesto *congruente*), a diferencia del compuesto C de la Figura 5.10 que no tiene un punto de fusión ya que en P se descompone antes de fundir (compuesto *incongruente*).

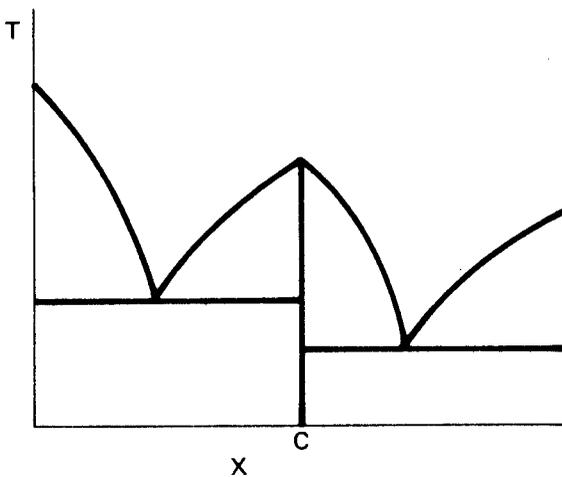


Fig. 5.9. Formación de compuesto binario C congruente.

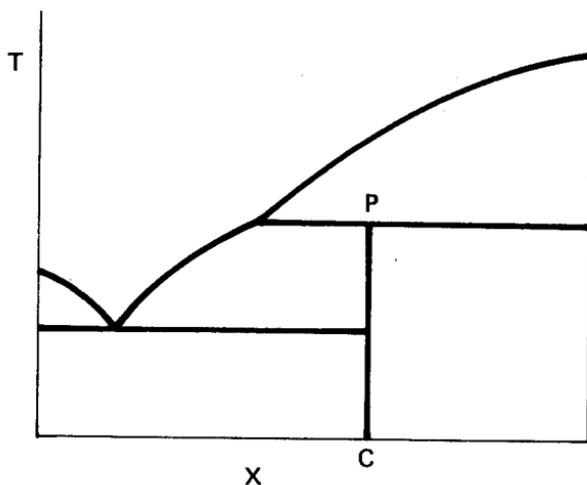


Fig. 5.10. Formación de compuesto binario C incongruente.

Las reacciones invariantes que se pueden presentar en diagramas binarios se pueden clasificar en los dos grupos siguientes (ilustrados en la Figura 5.11):

| Reacciones Eutécticas | | Reacciones Peritéticas | |
|-----------------------|--|------------------------|--|
| Eutéctica | $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$ | Peritética | $L + \alpha \rightleftharpoons \beta$ |
| Eutectoide | $\alpha \rightleftharpoons \beta + \gamma$ | Peritectoide | $\alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma$ |
| Monotéctica | $L_1 \rightleftharpoons L_2 + \alpha$ | Sintéctica | $L_1 + L_2 \rightleftharpoons \alpha$ |

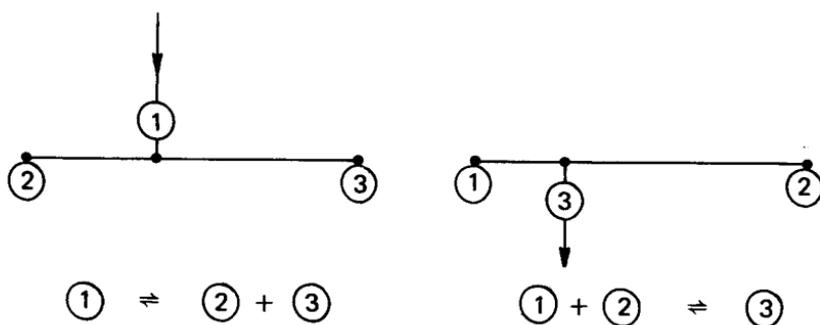


Fig. 5.11. Reacciones de eutexia y de peritexia.

La Regla de la Palanca

La regla matemática que deduciremos a continuación, denominada “regla de la palanca” (*lever rule* en inglés) es una regla general del equilibrio heterogéneo, válida para cualquier recta cónoda.

Si se considera una recta cónoda en un binario cualquiera, se debe satisfacer la familia de relaciones [5.5] para los componentes (1) y (2) presentes tanto en la fase sólida (s) como en la fase líquida (l), o sea,

$$\mu_1^l = \mu_1^s$$

$$\mu_2^l = \mu_2^s$$

Para satisfacer este requerimiento matemático, la composición de cada fase debe quedar determinada en forma única y debe ser independiente de las cantidades relativas de cada fase. Se hace entonces necesario recurrir a un argumento no termodinámico para encontrar las proporciones relativas de las dos fases en equilibrio, lo cual se logra efectuando un balance de material para un componente. Esto se puede ilustrar con el auxilio de la Figura 5.12.

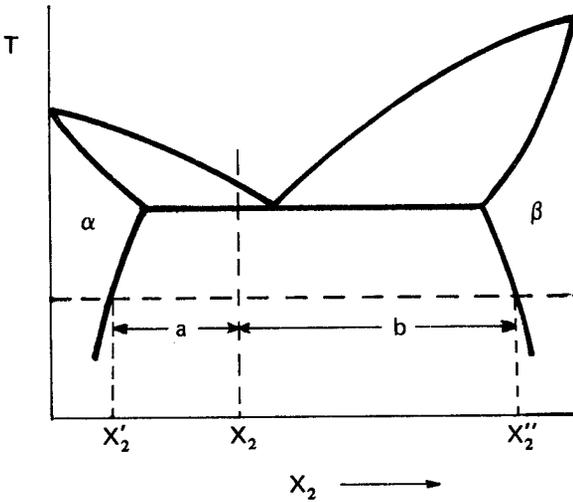


Fig. 5.12. Visualización de la Regla de la palanca.

Sean A y B las masas de α y β respectivamente, de acuerdo a la Figura 5.12. Efectuando un balance de material para el componente (2) se tiene

$$(A + B) X_2 = A X_2' + B X_2''$$

o sea,

$$A (X_2 - X_2') = B (X_2'' - X_2)$$

$$\therefore \frac{A}{B} = \frac{(X_2'' - X_2)}{(X_2 - X_2')} = \frac{b}{a} \quad [5.11]$$

Como la proporcionalidad obtenida es análoga a la de una palanca mecánica con eje en X_2 , de allí deriva el nombre de “regla de la palanca”.

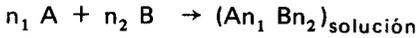
Solubilidad de una fase metaestable

Cuando hablamos de solubilidad nos referimos en términos de solubilidad de componentes o bien de solubilidad de fases. La primera se refiere al aspecto cuantitativo, y la segunda al aspecto cualitativo. Así por ejemplo, en el conocido diagrama hierro-carbono se puede hablar de la solubilidad de los componentes Fe y C o bien de Fe y Fe_3C , en base a los cuales se expresan cuantitativamente los diagramas de fase. Sin embargo, se puede también hablar de la solubilidad de las fases austenita y cementita o bien austenita y grafito refiriéndose a la solubilidad cualitativa.

La experiencia indica, y la termodinámica puede en cada caso verificarlo, que la solubilidad de una fase metaestable es siempre mayor que la solubilidad de la correspondiente fase metaestable. Un ejemplo típico de lo anterior se presenta en el diagrama hierro-carbono, que tendremos oportunidad de revisar en detalle en el punto 5.5. Allí se podrá apreciar que la cementita que es metaestable con respecto al grafito, presenta mayores solubilidades que éste en el hierro α , γ o δ .

Diagramas energía libre-composición

Al revisar la teoría de soluciones podemos ver que para el proceso de formación de una solución binaria a partir de sus componentes, en condiciones isobaras e isoterma se tiene,



con:
$$\Delta G = G - (n_1 g_1^\circ + n_2 g_2^\circ) = RT (n_1 \ln a_1 + n_2 \ln a_2)$$

o bien:
$$\Delta G = (n_1 \bar{g}_1 + n_2 \bar{g}_2) - (n_1 g_1^\circ + n_2 g_2^\circ) = n_1 \Delta \bar{g}_1 + n_2 \Delta \bar{g}_2$$

Si la solución formada es ideal,

$$\Delta G^{\text{id}} = RT (n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2)$$

lo que permite demostrar que

$$\Delta G^{\text{ex}} = RT (n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2)$$

Si los coeficientes de actividad de los componentes (1) y (2) son mayores que 1, entonces $\Delta G^{\text{ex}} > 0$ y se habla de una desviación *positiva*, y si son menores que 1, entonces se habla de una desviación *negativa*. Esto se puede apreciar en la Figura 5.13.

A medida que los componentes (1) y (2) manifiestan mayores tendencias repulsivas la contribución entálpica a la energía libre de mezclado comienza a desplazar la curva de ΔG , tal como aparece en la línea de segmentos (-----) de la Figura 5.14. Sin embargo, es fácil comprobar que la *mezcla mecánica* de soluciones de concentraciones X'_2 y X''_2 presenta mayor estabilidad que la solución metaestable, representada con línea de segmentos en la Figura 5.14. Esta estabilización de la solución original mediante la formación de dos fases inmiscibles entre sí, da origen a la llamada *laguna de inmiscibilidad* (*miscibility gap* en inglés).

Se ha aprovechado de dibujar vecinos los diagramas de energía libre y la isoterma de actividad (Figuras 5.14 y 5.15 respectivamente), debido a que la geometría de los dos gráficos está ligada a las expresiones matemáticas siguientes:

$$\Delta G = RT (n_1 \ln a_1 + n_2 \ln a_2)$$

y:
$$\Delta \bar{g}_2 = RT \ln a_2 = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1}$$

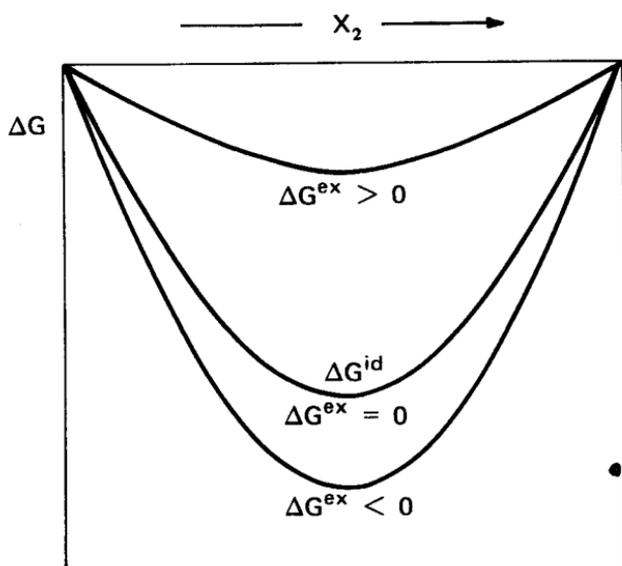


Fig. 5.13. Curvas energía libre-composición para soluciones binarias.

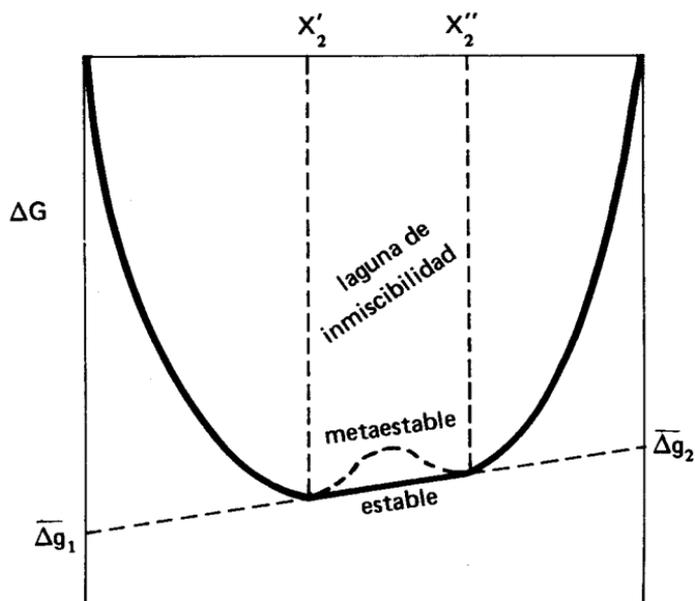


Fig. 5.14. Formación de una laguna de inmiscibilidad.

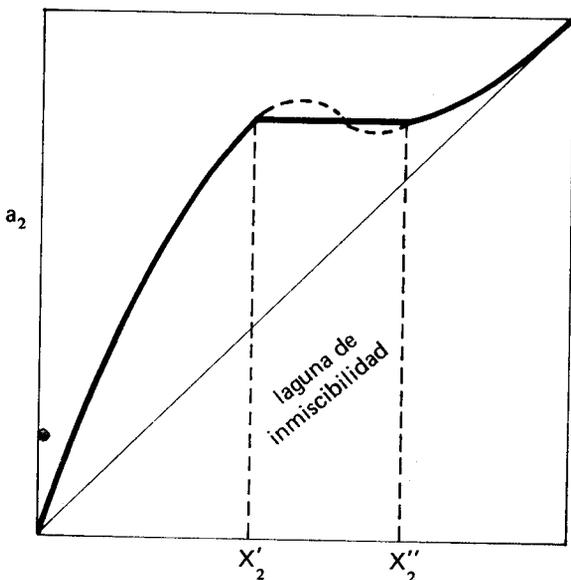


Fig. 5.15. Isoterma de actividades cuando existe solubilidad parcial.

Si la curva energía libre-concentración mostrada en la Figura 5.14 ha sido graficada en un diagrama ΔG vs n_2 , se puede notar que en la región de metaestabilidad aparece una secuencia punto de inflexión-máximo-punto de inflexión que se traduce en la curva derivada a_2 vs X_2 con la secuencia máximo-punto de inflexión-mínimo, tal como muestra la Figura 5.15. En el momento que comienza a aparecer la tendencia hacia la inmiscibilidad los dos puntos de inflexión en la curva de ΔG deben coincidir, de modo que para encontrar el punto (llamado punto espinodal), donde esto ocurre, basta ubicar la 2a. y 3a. derivadas de ΔG y hacerlas iguales a cero.

Como ilustración calcularemos el punto en que ocurre la transformación espinodal para el caso especial de una solución regular.

Ya conocíamos la expresión para ΔG de mezclado en una solución regular,

$$\Delta G = RT (n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2) + RT (n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2)$$

con: $\ln \gamma_1 = \alpha X_2^2$

y $\ln \gamma_2 = \alpha X_1^2$

donde el parámetro α quedaba definido en función del parámetro b de interacciones, y la temperatura absoluta de acuerdo a

$$\alpha = \frac{b}{RT}$$

La energía libre de mezclado para la solución regular puede reescribirse entonces según

$$\Delta G = RT \left[n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2 + \alpha \frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)} \right] \quad [5.12]$$

derivando esta última expresión con respecto a n_2 se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} = RT \left[\ln \left(\frac{X_2}{X_1} \right) + \alpha (X_1 - X_2) \right]$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial n_2^2} \right)_{P,T,n_1} = RT \left(\frac{1}{X_1 X_2} - 2\alpha \right) = 0$$

$$\left(\frac{\partial^3 \Delta G}{\partial n_2^3} \right)_{P,T,n_1} = RT \left(\frac{1}{X_1^2} - \frac{1}{X_2^2} \right) = 0$$

y resolviendo las dos ecuaciones igualadas a cero resulta,

$$X_1 = X_2 = \frac{1}{2}; \alpha = 2$$

Es decir, debido a la simetría del modelo de solución regular, el punto espinodal se ubica en el eje simétrico del diagrama ΔG vs n_2 , y la transformación comienza a ocurrir para valores de $\alpha = 2$. Como $b = \alpha RT$ y $\Delta H = \alpha RT \left(\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} \right)$, para valores de $\alpha > 2$ el valor de ΔH se hace aún mayor por lo que la transformación espinodal ocurre para valores de $\alpha \geq 2$.

Diagrama de fases de un Sistema Ideal

Es perfectamente factible calcular de acuerdo a la termodinámica de soluciones, el diagrama de fases ideal correspondiente a dos sustancias puras, cuyas temperaturas de fusión T_{f1} y T_{f2} al igual que sus entalpías de fusión ΔH_{f1}^o y ΔH_{f2}^o son conocidas.

En las Figuras 5.16 y 5.17 se muestra el diagrama de fases y el diagrama termodinámico, correspondiente a la temperatura T' respectivamente.

Si se toma como referencia la solución líquida, y se expresan las energías libres de mezclado en función de X_2 , se tiene (expresado por simplicidad en fracciones molares):

$$\text{en M,} \quad \Delta g^l = RT [(1 - X_2^l) \ln (1 - X_2^l) + X_2^l \ln X_2^l]$$

$$\text{en N,} \quad \Delta g^s = RT [(1 - X_2^s) \ln (1 - X_2^s) + X_2^s \ln X_2^s] + [(1 - X_2^s) \Delta g_{f1}^o + X_2^s \Delta g_{f2}^o]$$

$$\text{En el equilibrio,} \quad \mu_1^l = \mu_1^s$$

$$\mu_2^l = \mu_2^s$$

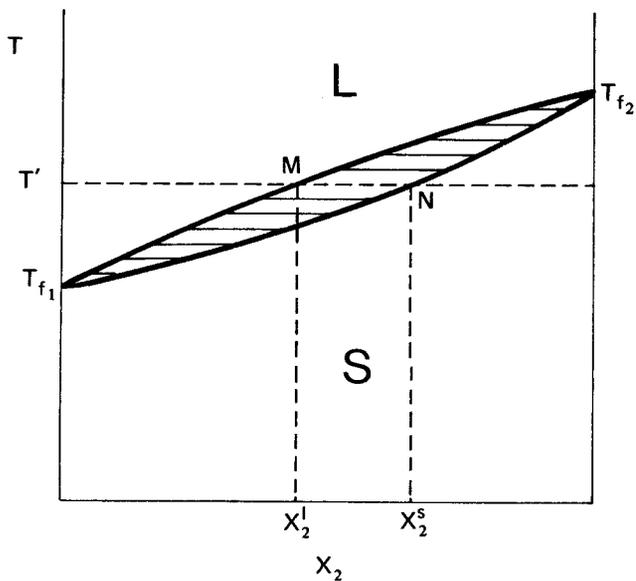


Fig. 5.16. Diagrama de fases en un sistema ideal.

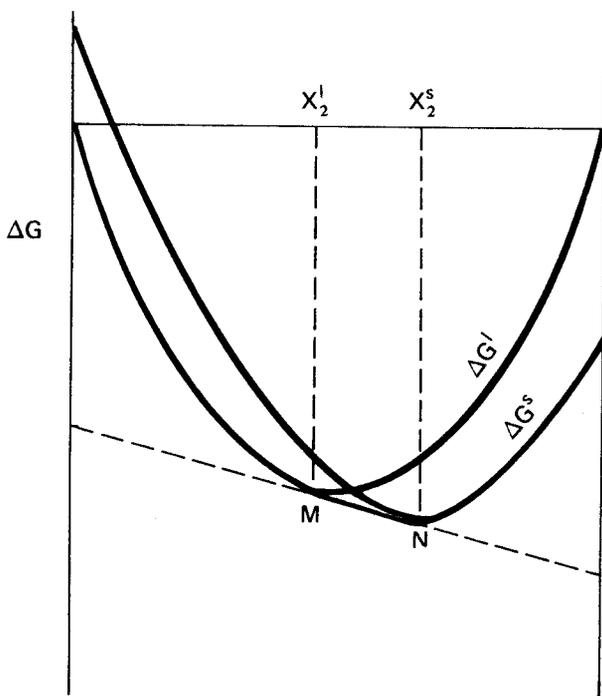


Fig. 5.17. Diagrama de energías libres para un sistema ideal.

lo que implica que debe cumplirse

$$\Delta \bar{g}_1 = \left(\frac{\partial \Delta G^l}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_2} = \left(\frac{\partial \Delta G^s}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_2}$$

$$\Delta \bar{g}_2 = \left(\frac{\partial \Delta G^l}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} = \left(\frac{\partial \Delta G^s}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1}$$

efectuando las derivaciones e igualando se obtiene³

$$RT \ln X_1^l = RT \ln X_1^s + \Delta g_{f1}^{\circ}$$

$$RT \ln X_2^l = RT \ln X_2^s + \Delta g_{f2}^{\circ}$$

A la temperatura dada T' la resolución de este último sistema de ecuaciones da dos puntos correspondientes a la línea *liquidus* y a la línea *solidus*.

Si se utiliza la aproximación lineal [5.10] para expresar las energías libres de fusión se tiene ahora

$$\ln \left(\frac{X_1^s}{X_1^l} \right) = \frac{\Delta h_{f1}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T_{f1}} \right)$$

$$\ln \left(\frac{X_2^s}{X_2^l} \right) = \frac{\Delta h_{f2}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T_{f2}} \right) \quad [5.13]$$

La resolución del sistema [5.13] involucra calcular sólo 2 incógnitas, por ejemplo, X_2^s y X_2^l puesto que $X_1^s + X_2^s = 1$, y $X_1^l + X_2^l = 1$. El cálculo se debe repetir, obviamente, a varias temperaturas comprendidas entre T_{f1} y T_{f2} para completar el diagrama.

Diagrama de fases de un Sistema Real

Puesto que ya sabemos de que manera se puede relacionar la termodinámica de soluciones con un diagrama de fases simple como es el caso de un binario ideal, es interesante conocer ahora como se manifiestan las funciones molares excesivas (que dan la desviación con respecto a la idealidad) en la forma que tiene un diagrama de fases.

Caso 1. Tanto la solución líquida como la solución sólida manifiestan desviación positiva, pero la del líquido es mayor que la del sólido. El diagrama de fases es semejante en el caso que las dos soluciones tengan desviación negativa, pero la desviación del sólido es mayor que la del líquido. Es decir,

$$\Delta G_l^{ex} > \Delta G_s^{ex} > 0$$

$$\Delta H_l^{ex} > \Delta H_s^{ex} > 0$$

Este caso se muestra en las Figuras 5.18 y 5.19.

Caso 2. Si la desviación es más positiva en la solución sólida que en la solución líquida, el *azeotropo sólido-líquido* resulta un mínimo (igual cosa ocurre si ambas soluciones tienen

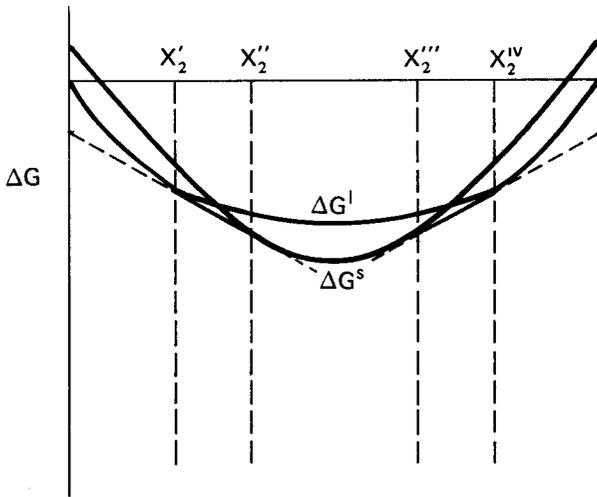


Fig. 5.18. Sistema real, Caso 1; ΔG vs X_2 .

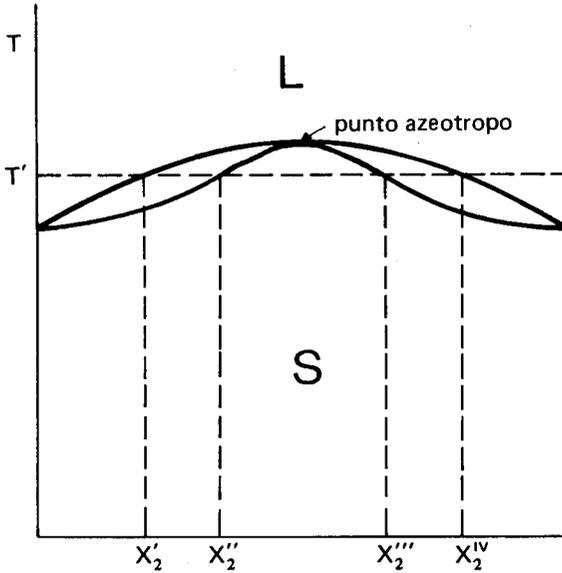


Fig. 5.19. Sistema real, Caso 1; T vs X_2 .

valores excesivos negativos, pero los de la solución líquida son mayores que los de la solución sólida). Es decir,

$$\Delta G_s^{\text{ex}} > \Delta G_l^{\text{ex}} > 0$$

$$\Delta H_s^{\text{ex}} > \Delta H_l^{\text{ex}} > 0$$

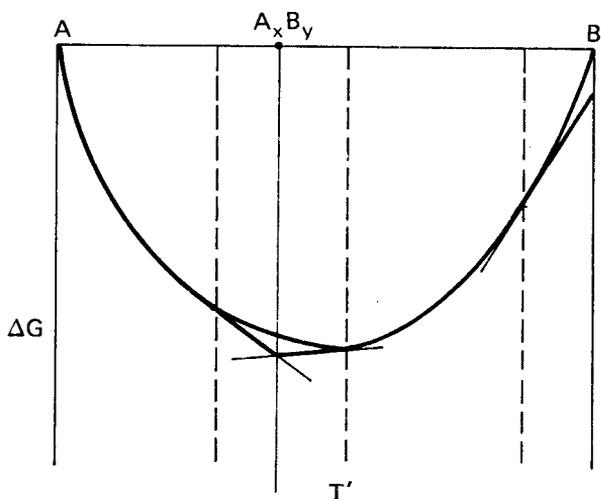


Fig. 5.20. Formación de compuesto y saturación.

Caso 3. Si ocurre formación de compuestos, o se presentan saturaciones a partir de la fase líquida, el resultado que se obtiene se puede apreciar en las Figuras 5.20 y 5.21.

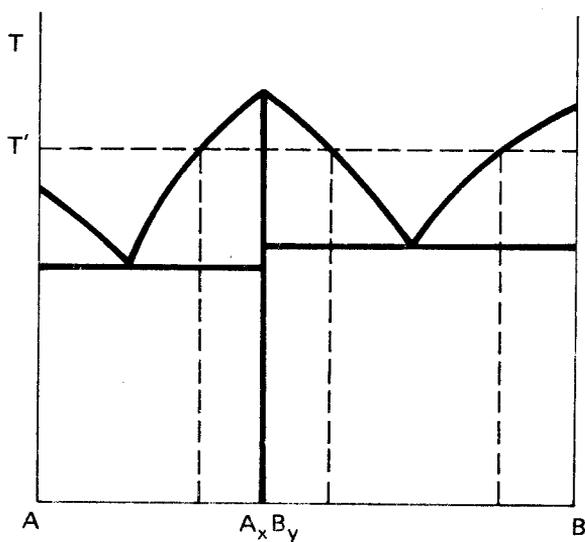


Fig. 5.21. Formación de compuesto y saturación.

5.5. TERMODINAMICA DEL SISTEMA Fe-C

Entre los diagramas binarios de mayor importancia y utilidad, es sin duda el sistema Fe-C el más conocido y el de mayor aplicación en Metalurgia; es por ello que nos detendremos para estudiar más a fondo los aspectos termodinámicos involucrados en él.

El hierro puro es un metal que presenta varias formas alotrópicas, dado que puede existir en dos formas cristalinas (BCC y FCC), una de las cuales (la BCC) presenta además una forma ferromagnética y las otras dos no ferromagnéticas.

La Figura 5.22 muestra las variaciones que sufre la energía libre del hierro puro en función de la temperatura, indicando las temperaturas a las cuales ocurren las transformaciones alotrópicas.

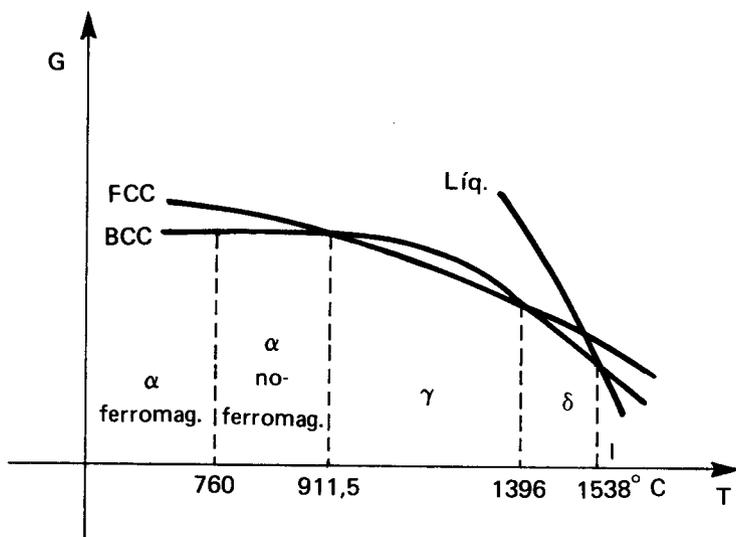


Fig. 5.22. Diagrama de energía libre del hierro puro.

Al añadir carbono al hierro puro, ya sea cuando el hierro esté sólido o esté líquido, este soluto no metálico se disuelve hasta un punto en que la solución Fe-C se satura produciéndose entonces su separación a partir de la fase homogénea.

Las soluciones sólidas de carbono en hierro son soluciones atómicas de tipo intersticial, dado el tamaño del átomo de carbono (radio atómico = $0,914\text{Å}$) en relación al tamaño de los átomos de hierro (radio atómico = $1,26\text{Å}$).

Además, la solubilidad es muy diferente según sea la estructura del hierro. Cuando la estructura FCC tiene cuatro intersticios octaédricos por celda que son los más favorables para admitir C en forma intersticial, la solubilidad del C es sensiblemente superior a la que tiene en la estructura BCC que sólo tiene tres intersticios octaédricos por celda unitaria. Dicho sea de paso, un intersticio octaédrico tiene un radio que es casi el doble del que tiene un intersticio tetraédrico.

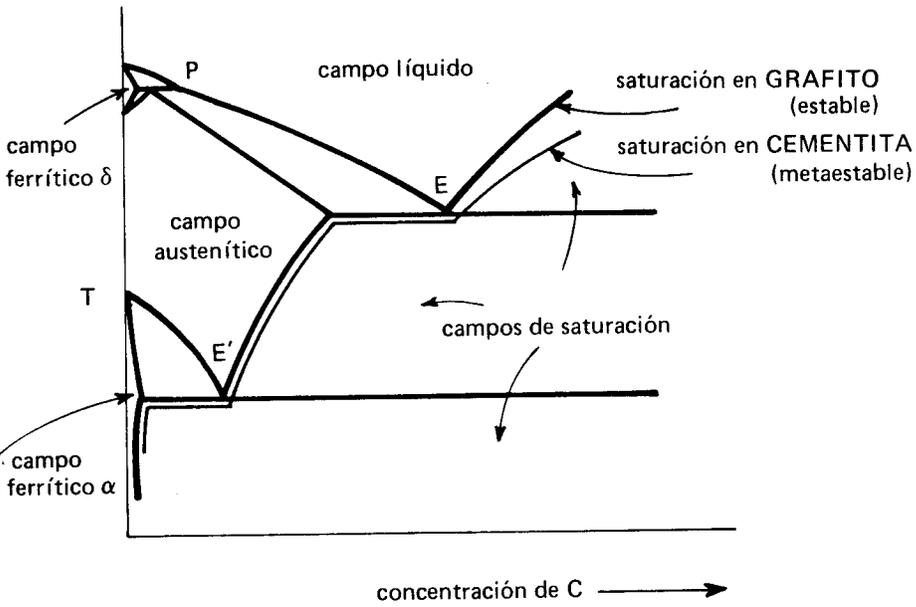
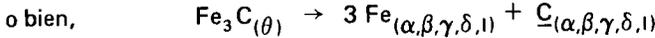
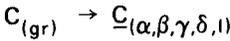
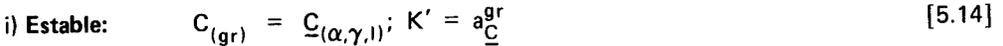


Fig. 5.23. Campos de fases en el binario Fe-C.

La Figura 5.23 muestra los diversos campos de fases en un diagrama Fe-C cualitativo. A la izquierda de las líneas de saturación ocurre la disolución irreversible del carbono en el hierro según:



A partir de las líneas de saturación pueden ocurrir los siguientes equilibrios:



Para esta reacción se dispone de los siguientes datos termodinámicos:

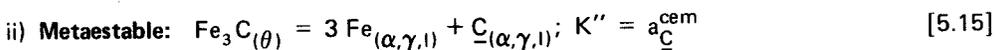
$$C_{(gr)} = \underline{C}_{(\alpha)}; \Delta G_T^\circ = 25.400 - 11,40 T \text{ [cal]}$$

$$C_{(gr)} = \underline{C}_{(\gamma)}; \Delta G_T^\circ = 10.520 - 4,21 T \text{ [cal]}$$

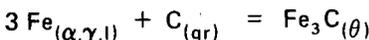
$$C_{(gr)} = \underline{C}_{(l)}; \Delta G_T^\circ = 5.400 - 3,98 T \text{ [cal]}$$

Obs.: El Fe_δ no aparece debido a que no se satura en carbono.

Tanto el C disuelto en hierro α , γ o líquido toma como estado estándar la dilución ∞ en la escala de fracción molar, y como estado de referencia el grafito sólido puro.



Combinando la ecuación estable [5.14] con la metaestable [5.15] se obtiene



para la cual: $\Delta G_T^\circ = 2.685 - 2,625 T$; que para las temperaturas de interés resulta siempre negativa, luego:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln \left(\frac{a_C^{cem}}{a_C^{gr}} \right) < 0$$

entonces
$$\ln \left(\frac{a_C^{cem}}{a_C^{gr}} \right) > 0$$

$$\therefore a_C^{cem} > a_C^{gr}$$

al tomar la misma referencia para el carbono se ve que las actividades, (y por consiguiente, la solubilidad) del C es mayor en el sistema metaestable que el estable, lo que corrobora lo que se dijo anteriormente respecto a la solubilidad de una fase metaestable.

El Campo Ferrítico δ : la Figura 5.24 muestra en forma aumentada la región en que aparece el hierro δ en el equilibrio de fases mostrado en la Figura 5.23.

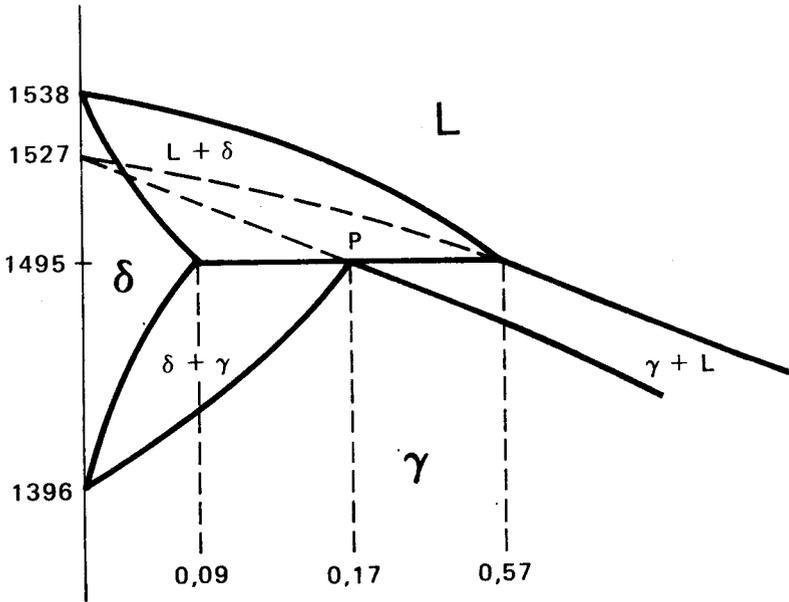


Fig. 5.24. Campo ferrítico δ .

El Campo Ferrítico α y el Eutectoide E' (perlita): la Figura 5.25 presenta en forma aumentada la región de solución sólida ferrita α y el eutectoide que ésta forma con el grafito (o bien con la cementita).

El Campo Líquido y el Eutéctico E (ledeburita): la Figura 5.26 nos muestra parte de la región líquida, el eutéctico E y las saturaciones del líquido en grafito y en cementita.

El carburo de hierro Fe_3C tiene estructura ortorrómbica, una temperatura Curie de $210^\circ C$ y un punto de fusión (calculado) de $1227^\circ C$. Se conoce como carburo θ . El otro

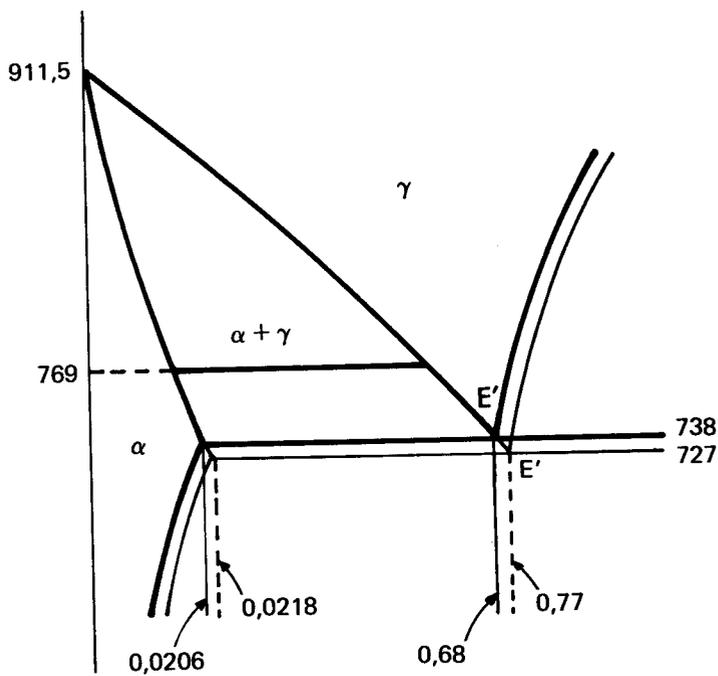


Fig. 5.25. Campo ferrítico α y eutectoide E' .

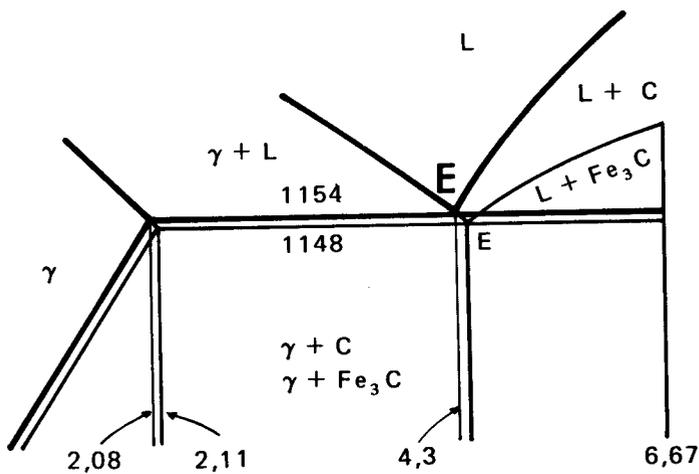


Fig. 5.26. Campo líquido y eutéctico E .

carburo reconocido, $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$ es también ortorrómbico, tiene una temperatura Curie de 247°C y se conoce como carburo χ .

Como complemento ilustraremos a continuación lo que ocurre a 1300°C con la energía libre de mezclado para la formación de soluciones Fe-C, a medida que cambia la concentración de carbono. Utilizaremos como estado de referencia el Fe_γ sólido puro y el C grafito sólido puro.

La Figura 5.27 muestra las energías libres ΔG^γ para la formación de solución sólida y ΔG^l para la formación de solución líquida, incluyendo la saturación en carbono en un diagrama ΔG vs X_C .

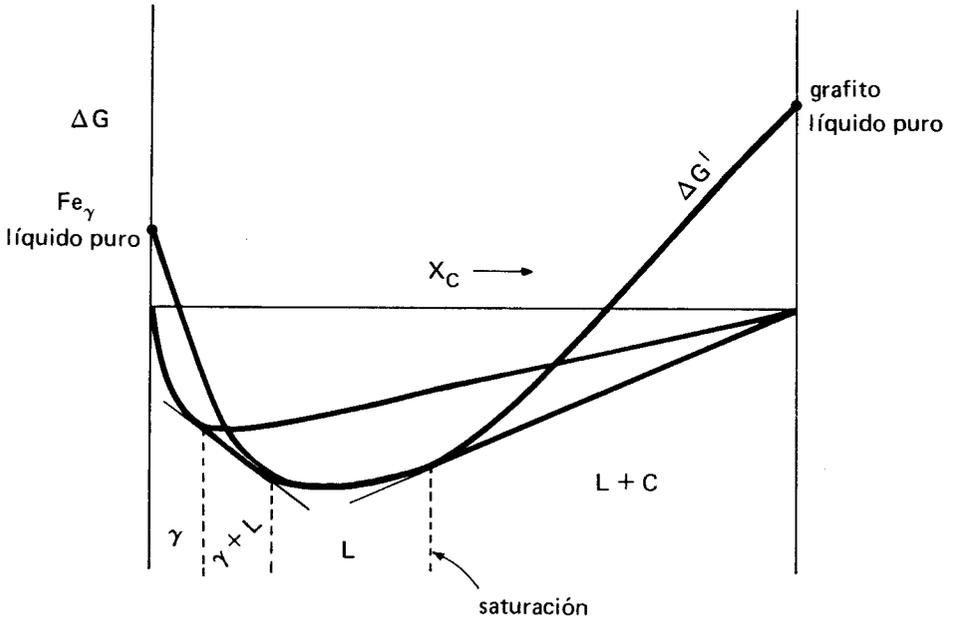


Fig. 5.27. Diagrama ΔG vs X_C para soluciones Fe-C a 1300°C .

Actividades del Carbono y del Hierro

Quando se necesita utilizar las actividades ya sea del hierro o del carbono en el binario Fe-C, es imprescindible especificar muy claramente los estados estandar y las referencias empleadas en cada caso, puesto que el primero presenta varias formas alotrópicas y el segundo puede presentarse en dilución o en saturación.

La Figura 5.28 ilustra algunos de los estados estandar más utilizados para expresar la actividad del carbono. Además de los estados mostrados en esta figura, en muchos casos también se emplean los estados que se encuentran en la escala de porcentaje en peso. En cualesquiera de todos los casos la referencia para el carbono es el grafito sólido, en cambio para el hierro se elige como referencia el hierro correspondiente al campo en que se están calculando las actividades.

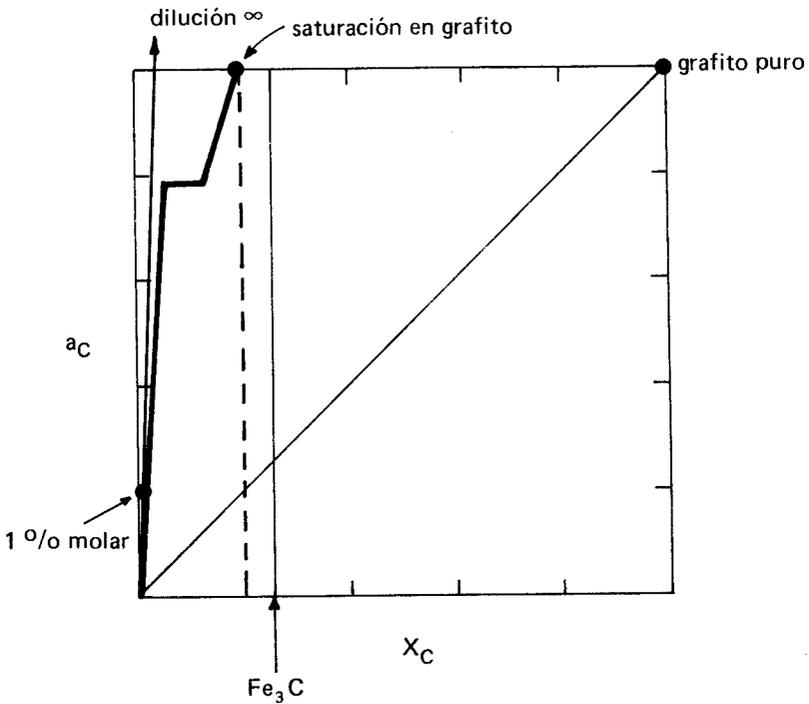


Fig. 5.28. Isotherma de actividad del carbono a 1300° C en el sistema Fe-C.

Se dispone de datos experimentales para expresar las actividades del C en el campo líquido, utilizando al grafito sólido puro como estandar. Estos datos pueden resumirse en la expresión:

$$\log a_{\underline{C}}^l = \frac{1.180}{T} - 0,870 + \left(0,72 + \frac{3.400}{T} \right) \left(\frac{X_{\underline{C}}}{X_{Fe}} \right) + \log \left(\frac{X_{\underline{C}}}{X_{Fe} - X_{\underline{C}}} \right)$$

($a_{\underline{C}} \rightarrow X_{\underline{C}}$ cuando $X_{\underline{C}} = 1$)

A partir de esta expresión y con el auxilio de la integración de Gibbs-Duhem pueden calcularse las actividades del hierro:

$$\log a_{Fe}^l = - \left(0,36 + \frac{1.700}{T} \right) \left(\frac{X_{\underline{C}}^2}{X_{Fe}^2} \right) + \log \left(\frac{X_{Fe} - X_{\underline{C}}}{X_{Fe}} \right)$$

Para el campo austenítico, Darken ha encontrado que

$$\log a_{\underline{C}}^\gamma = \log \left(\frac{X_{\underline{C}}}{X_{Fe}} \right) + \left(\frac{6,6}{2,3} \right) \left(\frac{X_{\underline{C}}}{X_{Fe}} \right)$$

($a_{\underline{C}} \rightarrow X_{\underline{C}}$ cuando $X_{\underline{C}} \rightarrow 0$)

La integración de Gibbs-Duhem para esta última expresión da

$$\log a_{Fe}^{\gamma} = - \left(\frac{X_C}{X_{Fe}} \right) - 3,3 \left(\frac{X_C}{X_{Fe}} \right)^2$$

Otros autores han encontrado que en el campo austenítico vale la expresión

$$\log a_{\underline{C}}^{\gamma} = \frac{2.300}{T} - 0,920 + \frac{3.860}{T} \left(\frac{X_C}{X_{Fe}} \right) + \log \left(\frac{X_C}{X_{Fe} - X_{\underline{C}}} \right)$$

($a_{\underline{C}} \rightarrow X_{\underline{C}}$ cuando $X_{\underline{C}} \rightarrow X_{\underline{C}} \text{ sat.}$).

5.6. SISTEMAS TERNARIOS

Aplicando la regla de las fases a sistemas ternarios condensados se obtiene:

$$F = 3 + 1 - \varphi$$

Luego el máximo número de fases que puede coexistir en equilibrio es 4. La coexistencia de 3 fases deja al sistema monovariante, y la coexistencia de 2 fases deja al sistema, divariante. Un campo monofásico existe entonces bajo condiciones trivariantes, luego la representación gráfica que se requiere para visualizar adecuadamente los fenómenos que ocurren en el equilibrio heterogéneo de sistemas ternarios, es necesariamente tridimensional. Las tres variables a elegir son, lógicamente, la temperatura del sistema y dos potenciales químicos (el tercero se obtiene a partir de los otros dos, mediante la ecuación de Gibbs-Duhem). Como en la práctica no es factible disponer de potenciales químicos, se recurre al uso de concentraciones, las que habitualmente se dan, ya sea en porcentaje en peso (dato obtenido del análisis químico) o bien en fracción molar (dato calculado a partir de los datos de la química analítica).

Si se dispone de los porcentajes en peso de los tres componentes, (°/o 1), (°/o 2), y (°/o 3), las fracciones molares X_1 , X_2 , y X_3 pueden calcularse con ayuda de la expresión:

$$X_i = \frac{(\text{°/o } i)/M_i}{\sum (\text{°/o } i)/M_i}$$

donde M_i es el peso molecular del componente i .

Para poder convertir fracciones molares a porcentajes en peso se debe recurrir a las expresiones:

$$\begin{aligned} (\text{°/o } 1) &= \frac{100 X_1 M_1}{X_1 M_1 + X_2 M_2 + X_3 M_3} \\ (\text{°/o } 2) &= \frac{100 X_2 M_2}{X_1 M_1 + X_2 M_2 + X_3 M_3} \\ (\text{°/o } 3) &= \frac{100 X_3 M_3}{X_1 M_1 + X_2 M_2 + X_3 M_3} \end{aligned} \quad [5.16]$$

Al usar en la práctica los diagramas ternarios se deberá tener cuidado en el tipo de concentraciones que se han graficado, aunque se puede decir que habitualmente los diagramas vienen expresados en porcentajes en peso.

Al requerirse tres variables para expresar el equilibrio heterogéneo de un sistema ternario, eso significa que la representación gráfica necesaria es tridimensional. Una posible representación es la de un volumen prismático recto de base triangular, en el que las concentraciones van expresadas en los infinitos triángulos que se pueden obtener al seccionar el prisma mediante cortes paralelos a la base, y la temperatura se grafica a lo largo de las aristas de este cuerpo.

La Figura 5.29 muestra el equilibrio heterogéneo para un sistema ternario que presenta un sólo eutéctico ternario. Se comienza por estudiar este tipo particular de sistema por la simple razón que es el más favorable desde el punto de vista didáctico.

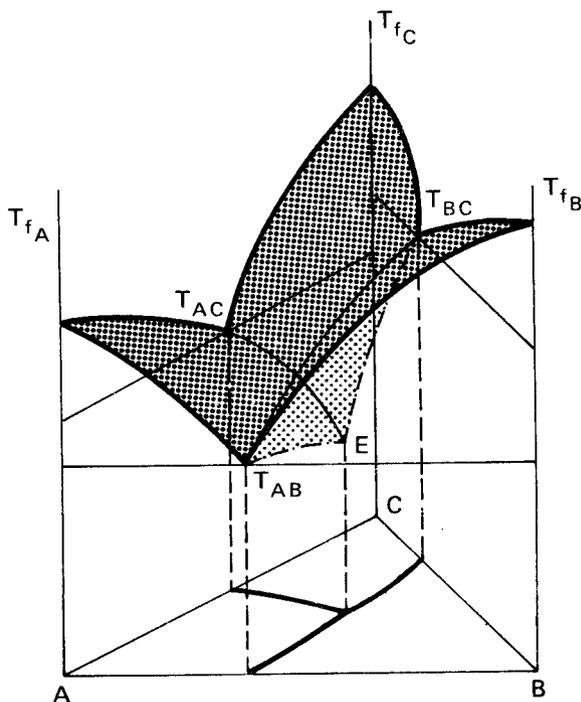


Fig. 5.29. Equilibrio heterogéneo de un sistema ternario con un solo eutéctico ternario y total insolubilidad en el estado sólido.

Los componentes A, B, y C dan origen a sistemas binarios A-B, B-C y C-A que son del tipo eutéctico simple, o sea, bajo la temperatura eutéctica de cada uno de esos sistemas, aparecen mezclas binarias A+B, B+C y A+C respectivamente.

Las 3 superficies curvas formadas a partir de las líneas *liquidus* de los diagramas binarios generan la superficie *liquidus*. El triángulo paralelo a la base y que pasa por E (punto eutéctico ternario) define la superficie *solidus* (no mostrado en la Figura 5.29). Los puntos T_{AB} , T_{BC} y T_{AC} corresponden a los eutécticos binarios A-B, B-C y A-C respectivamente, y la proyección de las curvas $\widehat{T_{AB}E}$, $\widehat{T_{BC}E}$ y $\widehat{T_{AC}E}$ en el plano basal definen el llamado *trián-*

satisfacer la relación que expresa que la suma de las concentraciones de los componentes ubicados en el lado del triángulo, es constante, así para \overline{MN} se tiene

$$X_A + X_B = 1 - X_C = \text{cte}$$

(o bien $\%A + \%B = 100 - \%C = \text{cte}$).

Existe finalmente una propiedad muy importante que se da en cualquier triángulo (no necesariamente equilátero), y que será de mucha utilidad para nosotros más adelante.

Si se elige el punto P por ejemplo, ubicado en el interior del triángulo AQC de la Figura 5.30, las concentraciones pueden quedar expresadas en términos de A, Q y C, pero es imposible expresarlas en términos de Q, B y C, porque el triángulo QBC ni siquiera contiene al punto P.

Volviendo ahora al triángulo ABC obtenido como una proyección *politerma* de la superficie *liquidus* de la Figura 5.29, analizaremos los fenómenos que ocurren durante la solidificación de una solución que originalmente se encuentra líquida a una temperatura superior a T_L , que es la temperatura de la superficie *liquidus* correspondiente a la composición dada para P.

Comienza la solidificación a medida que se produce un lento descenso en la temperatura, al tocar la superficie *liquidus* a la temperatura T_L correspondiente al punto P de la Figura 5.31. A esa temperatura el líquido de composición P se encuentra en equilibrio con sólido A (puro), en otras palabras, la solución se encuentra saturada en A sólido y por consiguiente A comienza a cristalizar separándose de la solución líquida (algunos autores se refieren a que A comienza a precipitar, lo que puede dar lugar a interpretaciones erróneas). Si se separa A del líquido, éste último se empobrece en A manteniendo la proporción C/B constante, luego la composición del líquido se mueve a lo largo de la recta $\overline{AP} \rightarrow P$.

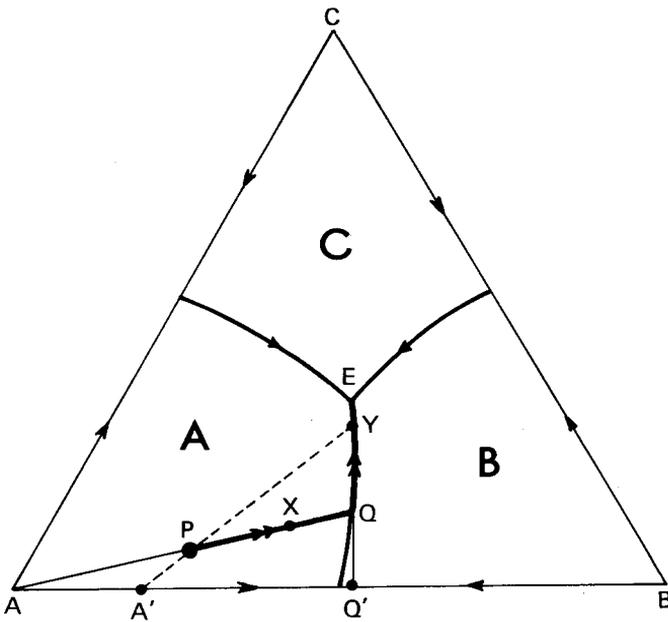


Fig. 5.31. Proyección politerma de la superficie liquidus correspondiente a la Figura 5.29.

Como A es el primer sólido en formarse, su cristalización se denomina cristalización *primaria*, y puesto que él determina el esqueleto de la estructura ternaria sólida, se designa con la letra A toda la superficie en que se encuentran ubicadas las concentraciones cuya primera cristalización corresponde a sólido A.

Similarmente al caso binario, las proporciones de sólido y de líquido se pueden calcular mediante la aplicación de la conocida regla de la palanca, así, para un punto X de la Figura 5.31 la relación de líquido a sólido queda dada por la razón $\overline{AP}/\overline{PX}$.

Al llegar al punto Q, el líquido alcanza la composición del eutéctico binario A+B que comienza a solidificar (cristalización *secundaria*). La composición del eutéctico A+B formado no es precisamente la dada por el sistema binario A-B, sino que como cambia a medida que el líquido se desplaza a lo largo de \overline{QE} , la composición *instantánea* queda dada por la intersección Q' de la tangente a \overline{QE} , con la recta \overline{AB} .

Cuando el líquido ha alcanzado la composición Y el sólido que está en equilibrio con él está en A' (A', P e Y son colineales), puesto que durante la cristalización secundaria se ha ido añadiendo B (del eutéctico A+B) al sólido primario A. La regla de la palanca sigue siendo igualmente aplicable.

La cristalización finaliza con la cristalización *terciaria*, a temperatura constante, del eutéctico ternario (A+B+C) de composición E. En una gráfica temperatura-tiempo la solidificación mostraría la trayectoria indicada en la Figura 5.32.

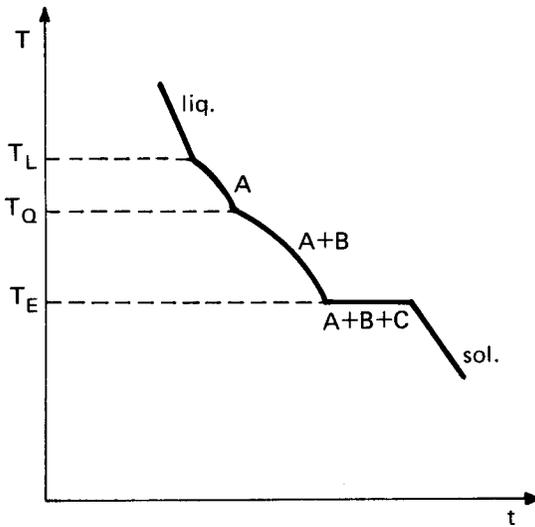


Fig. 5.32. Diagrama temperatura-tiempo para la solidificación lenta de la solución P de la Figura 5.31.

En el uso práctico de diagramas muchas veces se debe recurrir a dos tipos de representación que es necesario estudiar con cierta detención:

Caso 1) Representación isoterma: al efectuar cortes isotermos en el cuerpo prismático que representa el equilibrio heterogéneo de sistemas ternarios, aparecen representaciones triangulares diferentes, obviamente, a la proyección politerma.

Como ilustración estudiaremos cuatro cortes isotermos que se muestran primeramente señalizados en la representación de los 3 binarios de la Figura 5.33, y luego en las representa-

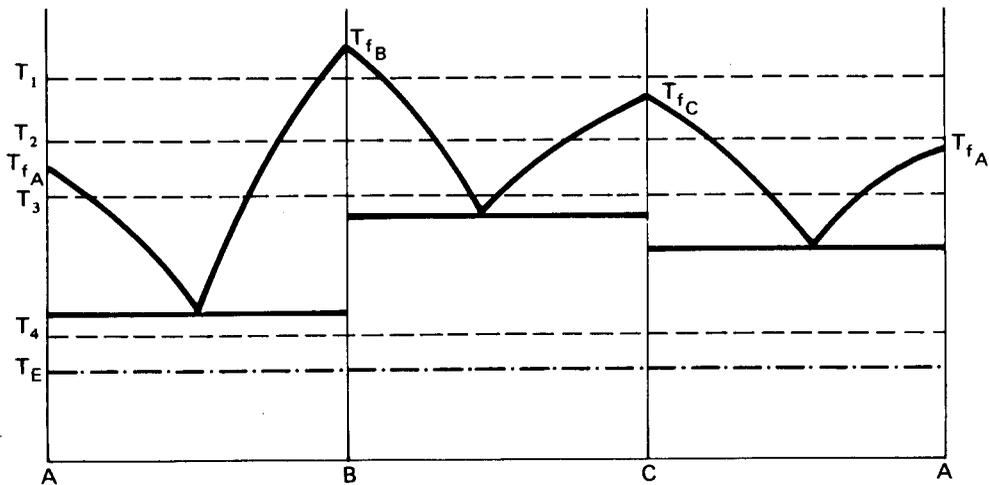


Fig. 5.33 Sistemas binarios entre los constituyentes A, B y C.

ciones triangulares isoterma a T_1 , T_2 , T_3 y T_4 en las Figuras 5.34 (a), (b), (c) y (d) respectivamente.

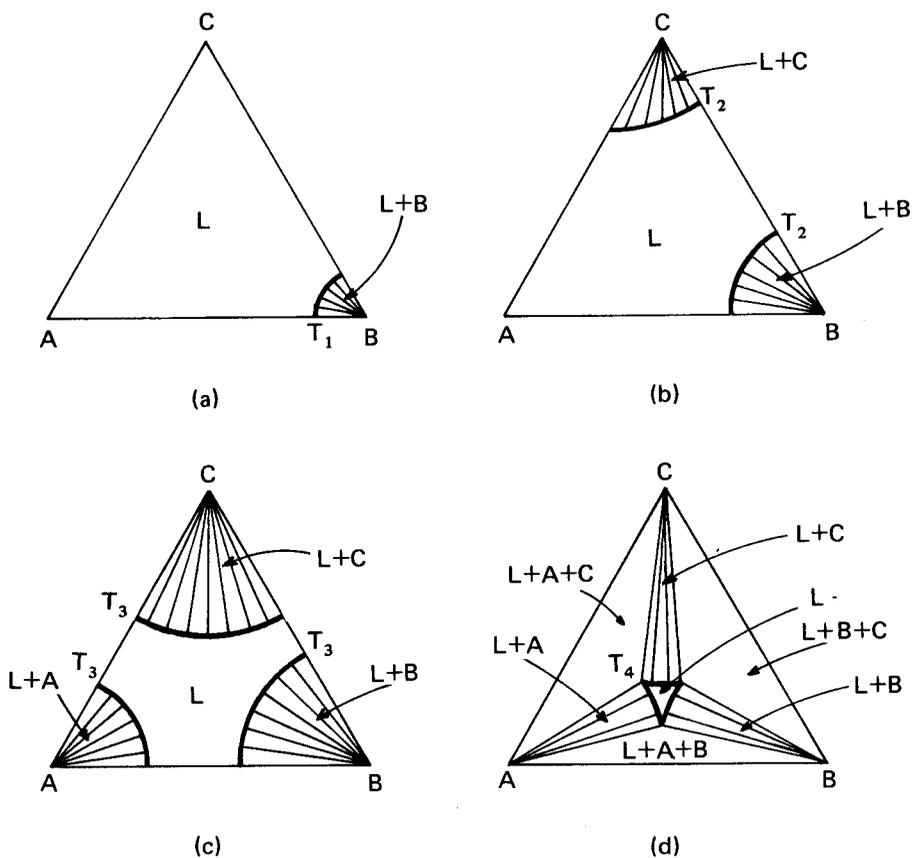
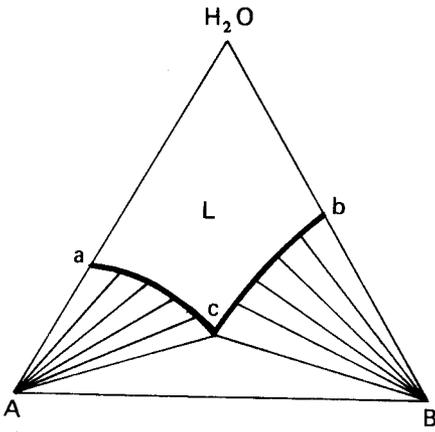


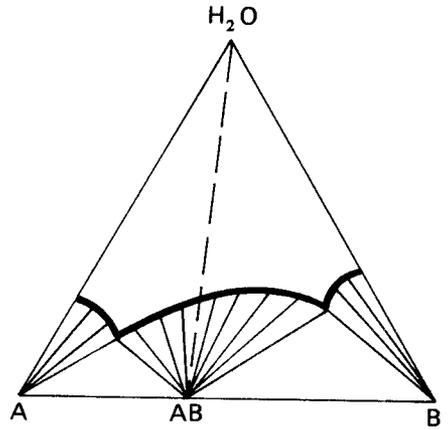
Fig. 5.34. Cortes isoterma a T_1 , T_2 , T_3 y T_4 en la Figura 5.29.

La temperatura T_1 se ha elegido ligeramente bajo el punto de fusión del componente de más bajo punto de fusión. El corte a T_2 se eligió de modo de estar ligeramente bajo el punto de fusión del componente de punto de fusión intermedio, y el corte a T_3 se hizo de manera de caer por debajo del punto de fusión del componente cuya temperatura de fusión es la más baja. Finalmente, el corte T_4 se ha hecho de modo de quedar bajo el eutéctico binario $A+B$ que es el de más baja temperatura de formación y sobre el eutéctico ternario $A+B+C$. Aparecen en esta última representación isoterma, regiones de coexistencia de líquido L más eutéctico binario, cuyo origen se puede comprobar fácilmente al revisar las fases presentes en las solidificaciones de soluciones cuyas composiciones caen precisamente en las regiones en cuestión.

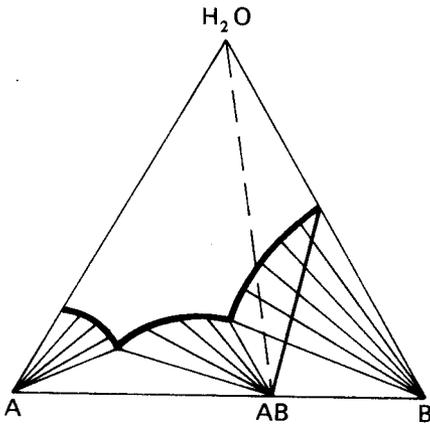
Este tipo de diagrama encuentra particular aplicación en sistemas acuosos (el componente C normalmente corresponde al H_2O), como los ilustrados en las Figuras 5.35 (a), (b), (c) y (d).



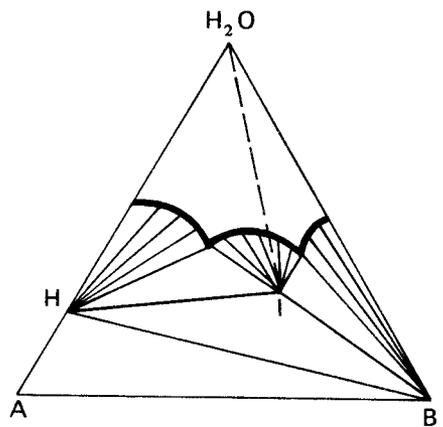
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5.35. Secciones isotermas en sistemas ternarios acuosos.

La Figura 5.35 (a) corresponde a una solución con saturación simple en las sales A y B a la temperatura ambiente (usualmente se usa 25° C). En 5.35 (b) aparece una sal doble AB y la solución se satura ahora en A, B, y AB a la temperatura ambiente. La saturación en este caso es congruente, a diferencia de la saturación en 5.35 (c) que es incongruente, es decir, que implica la formación y descomposición de B previo a la saturación AB (región sombreada). Finalmente, 5.35 (d) presenta la formación de hidrato H en el binario A-H₂O, y sal doble hidratada I en el interior del triángulo de composiciones.

Caso 2) Representación isopleta: en muchos casos se recurre a cortes isopletos del sistema ternario, obtenidos al efectuar cortes verticales paralelos a una cara del prisma de la Figura 5.29, la sección plana obtenida corresponde a un *binario no verdadero (pseudobinario)*, por cuanto al seccionar de ese modo no se corta al diagrama ternario en dos secciones independientes entre sí. La expresión "*cuasibinario*" la usaremos para una porción binaria obtenida a partir de un binario verdadero o no.

La Figura 5.36 (b) ilustra la sección binaria obtenida al efectuar un corte isopleto \overline{MN} en el ternario ABC de la Figura 5.36 (a).

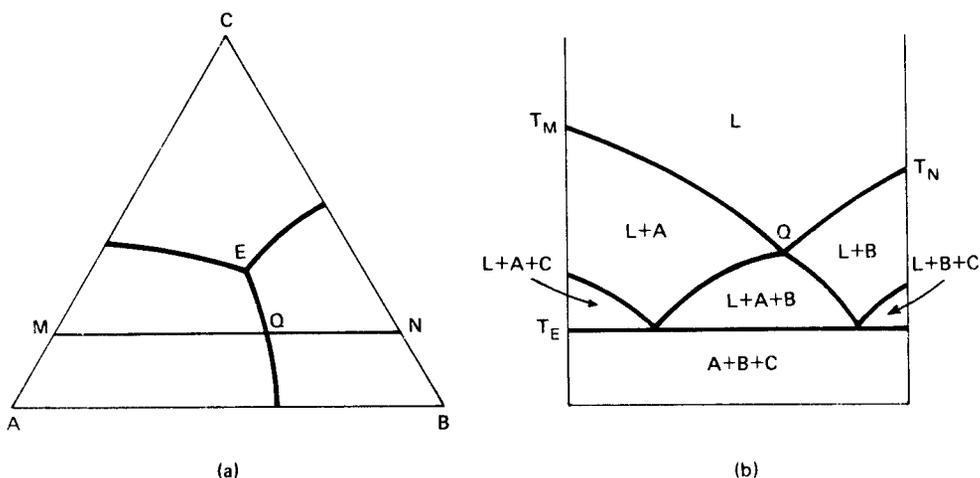


Fig. 5.36. Sección isopleta MN en un sistema ternario de eutéctico ternario único.

Un ejemplo típico de aplicación tecnológica de interés para este tipo de diagrama lo constituyen los aceros especiales y las fundiciones de hierro.

Antes de continuar el estudio de los diversos tipos de diagramas que se pueden presentar en la práctica, es necesario definir la llamada *línea de Alkemade* y enunciar el *teorema de Alkemade*, debido a la utilidad que presentan más adelante estas ideas.

Definición: se entiende por *línea de Alkemade* en un diagrama ternario, la recta que une las composiciones de 2 fases primarias cuyas áreas son *ADYACENTES* y la intersección de las cuales forma una curva límite entre fases.

Teorema de Alkemade (enunciado):

- La temperatura, a lo largo de una curva límite entre fases, decrece alejándose de la línea de Alkemade.
- La temperatura máxima en una curva límite entre fases se encuentra en la intersección de ésta con la línea de Alkemade (o la extrapolación de ésta en el caso que no la corte).

Para los efectos de estudiar en forma sistemática los diversos tipos de ternarios, los clasificaremos de acuerdo al criterio de solubilidad en forma similar a la clasificación que se hizo para los binarios. Como se tratará de sistemas condensados, nos preocuparemos de la solubilidad en el estado sólido y la solubilidad en el estado líquido. La solubilidad en el estado sólido puede ser total, parcial o nula (en rigor, muy pequeña), y la solubilidad en el estado líquido puede ser total o parcial. De las seis combinaciones posibles, en la práctica sólo se dan los siguientes casos:

Caso i) Inmiscibilidad total en el estado sólido y solubilidad total o parcial en el estado líquido.

Caso ii) Solubilidad parcial en el estado sólido y solubilidad total en el estado líquido.

Caso iii) Solubilidad total en el estado sólido y solubilidad total en el estado líquido.

Para cada caso se dan a su vez varios subcasos. En lo que sigue ilustraremos cada caso con varios subcasos de interés y a la vez con ejemplos metalúrgicos concretos.

Caso i. Este caso corresponde al tipo de diagrama utilizado al comenzar el estudio de ternarios. El diagrama de eutéctico ternario único puede ir complicándose progresivamente a medida que se complica cada uno de los binarios que define el ternario.

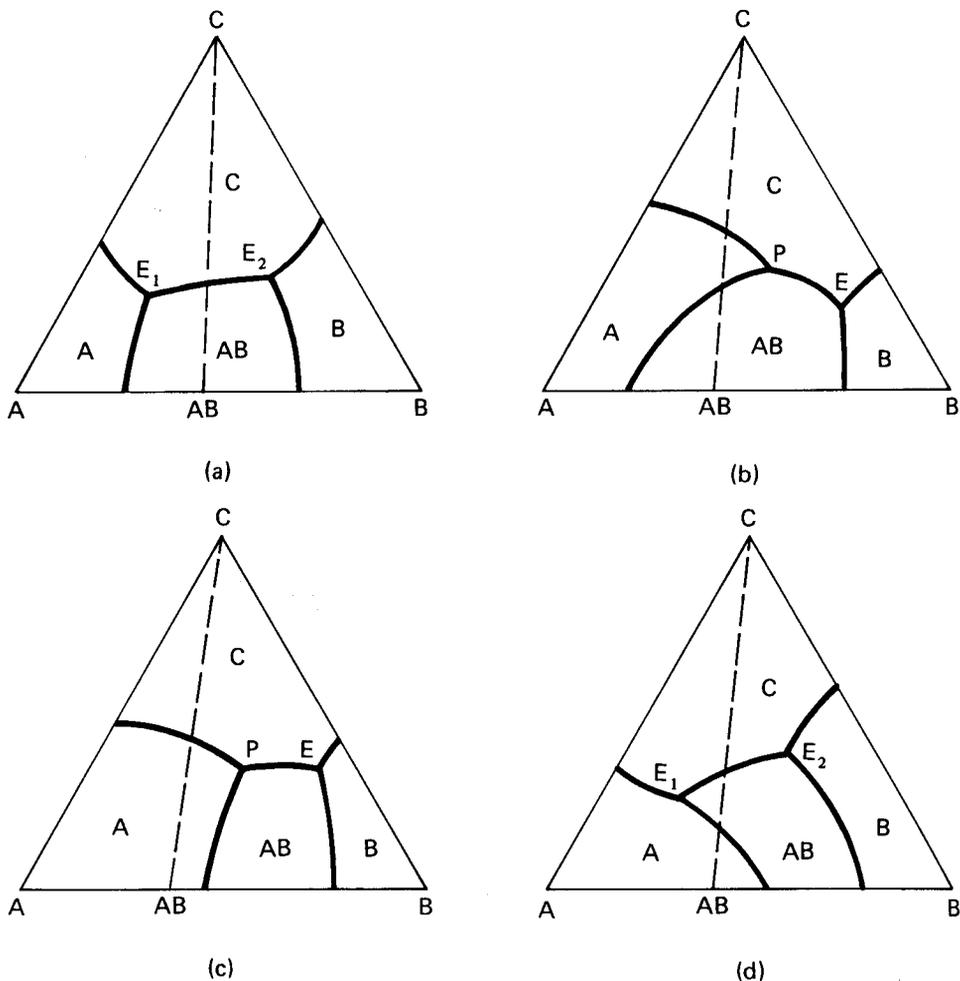


Fig. 5.37. Subcasos de formación de compuesto binario AB congruente e incongruente en el binario A-B.

Consideremos primeramente lo que ocurre cuando el binario A-B presenta un compuesto A_xB_y , que por comodidad consideraremos que corresponde a la fórmula AB, tanto en el caso que este compuesto presente una fusión congruente o bien una fusión incongruente. Los cuatro casos se muestran en la Figura 5.37.

En la Figura 5.37 (a) el compuesto congruente AB da origen a dos diagramas ternarios, A-AB-C con eutéctico ternario E_1 , y AB-B-C con eutéctico ternario E_2 , debido a que la línea de Alkemade C-AB divide el ternario ABC en dos diagramas independientes el uno del otro, es decir, el binario C-AB constituye un diagrama binario verdadero. En la Figura 5.37 (b) la recta de Alkemade C-AB no divide el ternario en dos porciones independientes, por lo cual el binario C-AB en este caso no es verdadero (pseudobinario) y aparecen entonces un peritético y un eutéctico. En las Figuras 5.37 (c) y (d) la incongruencia de AB da origen a que C-AB en ambos casos sea pseudobinario, permitiendo la existencia de un eutéctico y un peritético o bien dos eutécticos ternarios. Más adelante se verá en forma más detenida la solidificación de soluciones en el caso mostrado en la Figura 5.37 (c).

Pueden aparecer también compuestos binarios congruentes o incongruentes entre B y C, y entre A y C como se aprecia en la Figura 5.38.

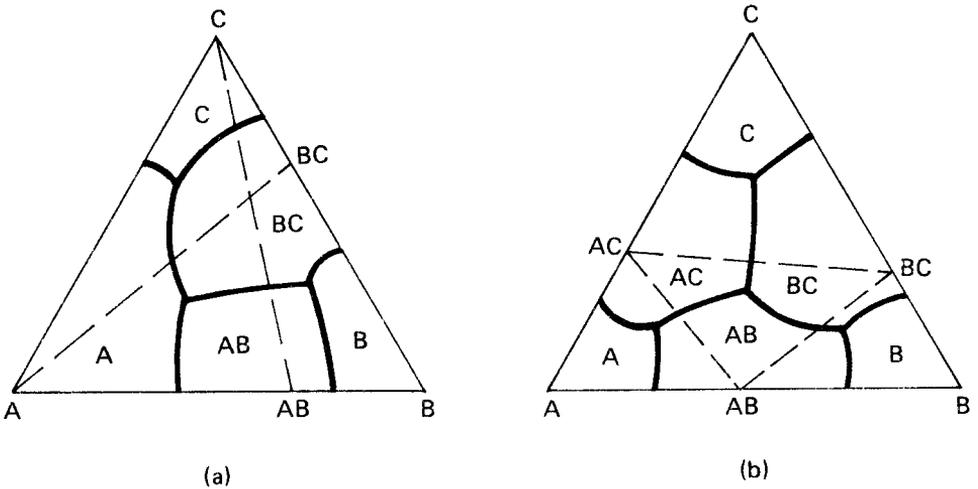


Fig. 5.38. Formación de compuestos BC y AC.

Se puede también formar uno o varios compuestos ternarios en el interior del triángulo, dando origen a diagramas como los ilustrados en la Figura 5.39.

La Figura 5.39 (a) muestra la formación de compuesto binario congruente AB y ternario congruente ABC. En este caso AB-C no es línea de Alkemade, pero sí lo son AB-ABC y ABC-C. La Figura 5.39 (b) muestra lo que ocurre cuando A, B, y C forman un único compuesto ternario congruente sin formar compuestos binarios. Si el compuesto ABC no es congruente, su composición cae fuera del área de cristalización primaria ABC.

Las Figuras 5.39 (c) y (d) ilustran la formación de binarios congruentes entre A y B, B y C, y A y C, además, la formación de un compuesto ternario congruente ABC. Un excelente ejemplo de aplicación lo constituye el ternario $FeO-Al_2O_3-SiO_2$ que excluyendo la pequeña región de inmiscibilidad, corresponde al diagrama de la Figura 5.39 (c) con la diferencia que el compuesto ABC en el caso cerámico mencionado, es incongruente.

Se estudiará a continuación el caso particular de cristalización denominada *recurrente*.

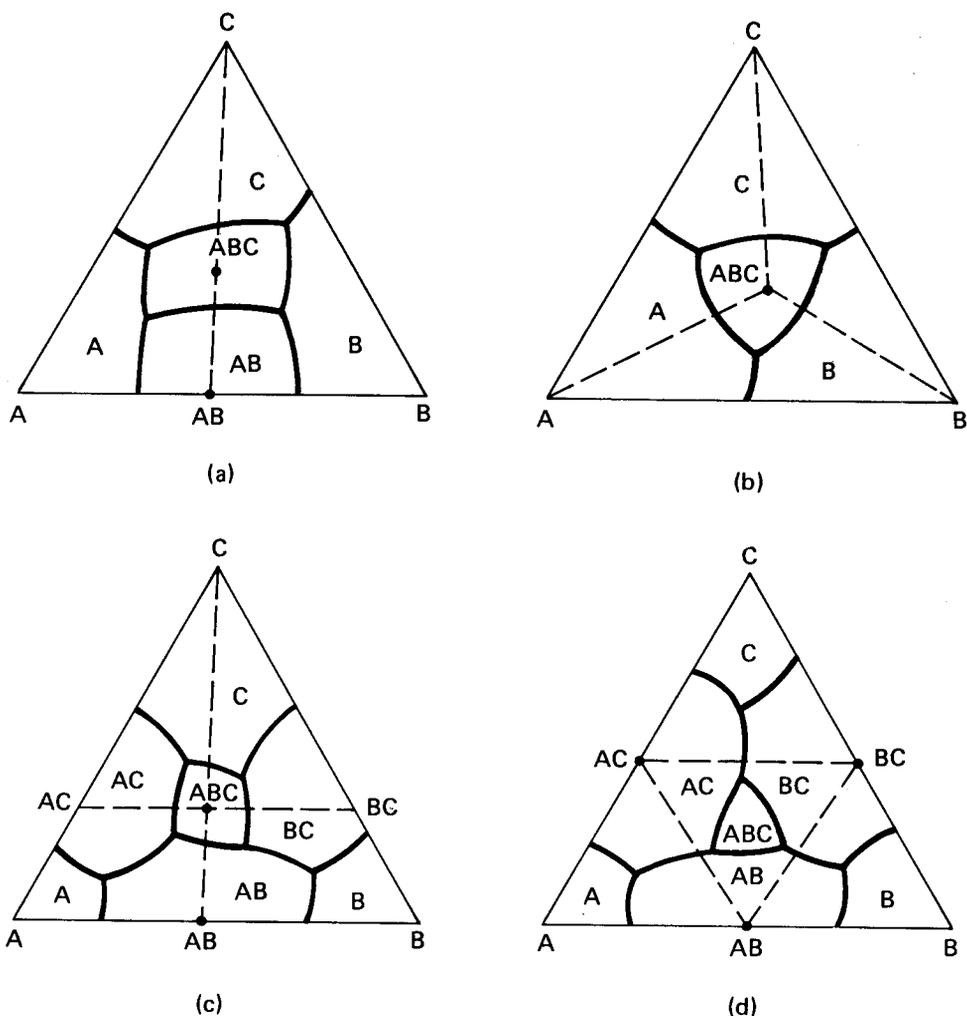


Fig. 5.39. Formación de compuestos binarios y ternarios.

Cristalización recurrente: para comprender mejor los fenómenos que ocurren durante este tipo de cristalización, revisaremos primero lo que sucede en la Figura 5.37 (c). Para este efecto la Figura 5.40 muestra en forma ampliada la figura mencionada y en ella se han elegido dos soluciones X e Y, ubicadas en la región A a la izquierda y a la derecha de la línea de Alkemade AB-C, respectivamente, siendo X, Y e A colineales.

Como la solución X se encuentra dentro del triángulo de composiciones correspondiente a la formación de fases A, AB y C, los productos finales de su solidificación deben ser precisamente éstos, por consiguiente la solidificación debe completarse en el peritético ternario P. Al enfriar la solución precipita A a lo largo de \overline{XR} , en R se alcanza la línea peritética a lo largo de la cual reacciona parte de A con parte del líquido para generar AB. La composición del líquido se desplaza a lo largo de \overline{RP} y la composición total del sólido se desplaza desde A en dirección a AB siempre colineal con X y con el punto correspondiente en \overline{RP} . En P termina la solidificación cuando a temperatura constante el resto del líquido reacciona con parte de A para generar C + AB.

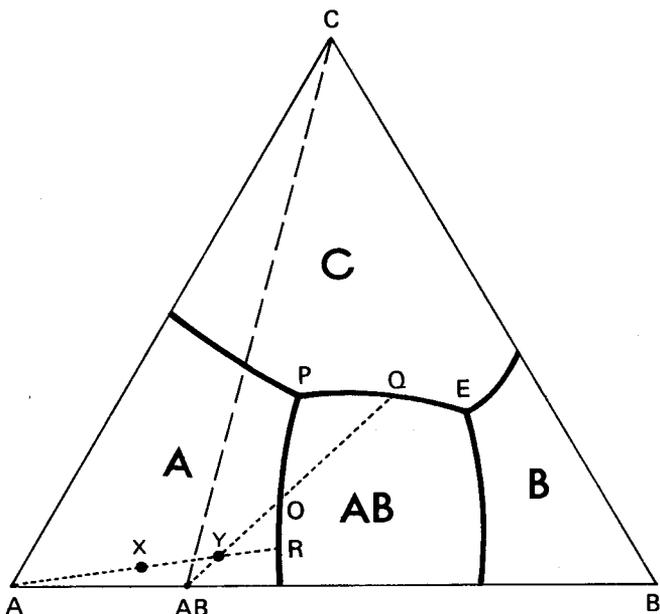


Fig. 5.40. Cristalización de soluciones en el caso de formación de compuesto binario incongruente AB.

Para la solución Y la cristalización termina en E. Comienza el proceso separando primeramente A a lo largo de \overline{YR} y ocurre la reacción peritética de formación de AB hasta O, punto que es colineal con AB e Y, como el sólido alcanzó la composición de AB prosigue entonces la solidificación separando AB a lo largo de la recta \overline{OQ} colineal con AB e Y. Desde Q hasta E solidifica eutéctico binario AB+C y finalmente en E separa el eutéctico a temperatura constante.

Ahora bien, si la curva peritética \overline{RP} es muy curvada como muestra la Figura 5.41, puede ocurrir que la composición total del sólido se acerque hacia A permitiendo entonces la reabsorción de sólido, fenómeno que se conoce con el nombre de "cristalización recurrente".

La solución X de la Figura 5.41 separa A primeramente a lo largo de \overline{XR} . Desde R hasta T (punto de tangencia a la curva \overline{RP} colineal con X) ocurre la reacción peritética entre parte del líquido y parte del sólido A para formar AB. Desde T hasta P la composición del sólido se desplaza desde S en dirección a A, ya que se redisuelve AB de acuerdo a la reacción peritética inversa, $AB \rightarrow \text{Líquido} + A$. La solidificación termina en P al desaparecer el líquido de acuerdo a la reacción peritética isoterma: $\text{Líquido} + A \rightarrow AB + C$.

En el caso de la solución Y de la Figura 5.41 todo ocurre igual que en X hasta llegar al punto M, donde el sólido ha alcanzado la composición AB. Desde M hasta N separa AB y desde N hasta P se redisuelve el sólido AB generando líquido + A. En P desaparece A de acuerdo a la reacción peritética entre parte del líquido y todo el A formado para generar $AB + C$. A lo largo de \overline{PE} ocurre la separación de eutéctico binario C+AB y finalmente en E precipita el eutéctico ternario B+C+AB.

Al tipo de diagramas de inmiscibilidad total en el estado sólido corresponden también numerosos casos de diagramas que muestran solubilidad parcial (laguna de inmiscibilidad) en el estado líquido. En particular, muchos sistemas con SiO_2 y varios sistemas de óxidos y sulfuros metálicos presentan amplias regiones de inmiscibilidad en fase líquida.

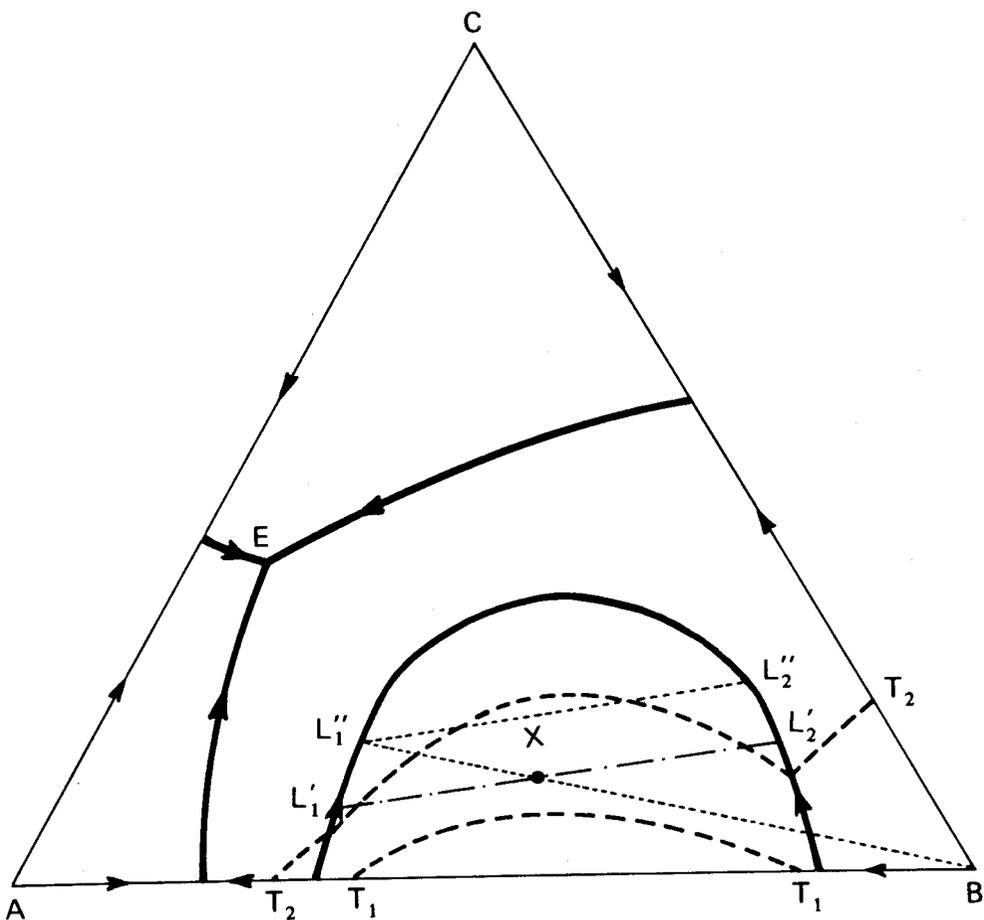


Fig. 5.42. Formación de una laguna de inmiscibilidad, incluyendo cortes isotérmicos a T_1 y T_2 .

Todas las soluciones cuyas concentraciones caen fuera de la superficie limitada por las eutécticas binarias y las uniones entre ellas, terminan sus solidificaciones al llegar a la superficie *solidus* inclinada. Si las composiciones permiten tocar la superficie *solvus*, ocurren separaciones de fase totalmente similares a las que ocurren en binarios. Todas las otras soluciones terminan su solidificación en el plano eutéctico que pasa por E, dando origen a mezclas mecánicas de soluciones sólidas ($\alpha + \beta + \gamma$).

Caso iii. Para que ocurra solubilidad completa tanto en el estado sólido como en el estado líquido los componentes A, B y C, deben presentar semejanzas (radios atómicos, isomorfismos, electronegatividades, valencias, etc.); eso facilita que A-B, B-C y A-C sean binarios de solubilidad total y por consiguiente el ternario A-B-C también presentaría solubilidad total en el estado sólido y en el estado líquido. Luego, el caso ternario es sólo una extensión del caso binario, aunque con algunas complejidades.

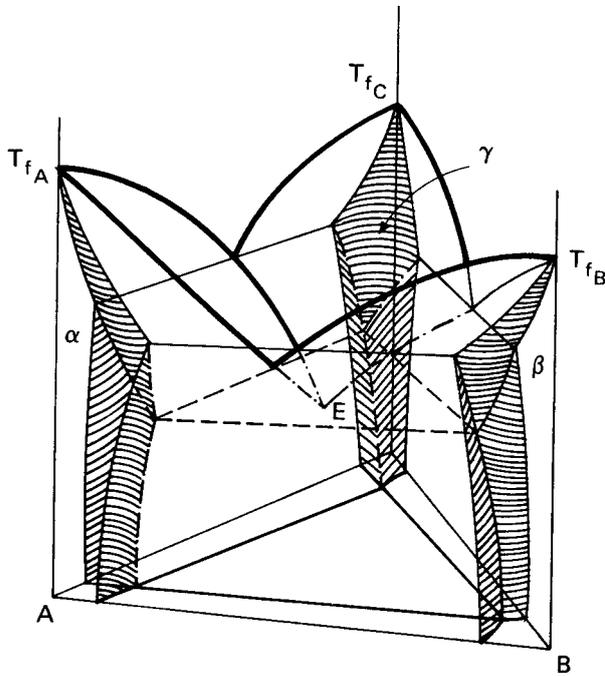


Fig. 5.43. Ternario de eutéctico simple con solubilidad parcial en el estado sólido.

Antes que nada conviene recordar la definición de *CONODA* puesto que las rectas cónodas juegan un papel muy importante al estudiar la solidificación de sistemas totalmente solubles.

Para una temperatura determinada, se define como "cónoda" la recta que une las composiciones de dos fases conjugadas, es decir, que están en equilibrio entre sí.

Si bien en los sistemas binarios y en los casos anteriores se ha utilizado bastante este concepto, en el caso de sistemas miscibles ellas adquieren tal importancia que se ha encontrado que deben satisfacer ciertas reglas particulares:

Regla 1. A cualquier temperatura en que existan cónodas, existe una transición gradual de una cónoda a otra a través del ternario.

Regla 2. Sólo las cónodas binarias cortan el vértice del triángulo de concentración.

Regla 3. A una temperatura dada, las cónodas no se intersectan.

Regla 4. Para una solución de composición dada, al bajar la temperatura, las cónodas que pasan por esa composición rotan en una dirección tal que se alejan del punto de fusión más alto (regla de Konovalov).

La Figura 5.44 muestra el diagrama tridimensional correspondiente al Caso iii. Se ha supuesto aquí que la temperatura de fusión de C es mayor que la de B y ésta a su vez es mayor que la de A, de manera que la rotación de las cónodas de acuerdo a la Regla 4, rotan en el sentido de los punteros del reloj.

La solidificación de una solución cualquiera P en el interior del triángulo de composiciones, se inicia cuando la temperatura de la solución se iguala con la temperatura T_L de la

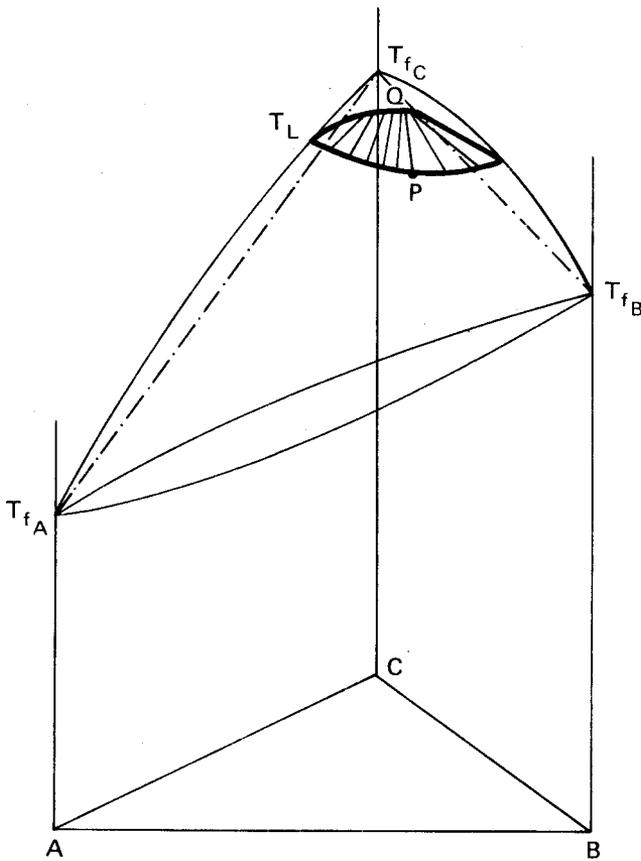


Fig. 5.44. Ternario con solubilidad total en el estado sólido y el estado líquido.

superficie *liquidus*. En ese instante el líquido se encuentra en equilibrio con una solución sólida ternaria cuya composición está dada por el otro extremo de la cónoda \overline{PQ} .

En la Figura 5.45 se pueden apreciar los cambios que siguen las concentraciones de las soluciones conjugadas a medida que ocurre la solidificación de la solución P.

Se pueden presentar situaciones combinadas de diagramas binarios de tipo eutéctico con diagramas de solución sólida. La Figura 5.46 ilustra el caso en que A-B constituye un sistema de solubilidad sólida total, mientras que B-C y A-C son de tipo eutéctico e inmiscibilidad total en el estado sólido.

La solidificación de una solución de concentración P ubicada en el campo α comienza con la cristalización de solución sólida binaria (entre A y B) de composición S_1 . El líquido se empobrece en A y en B desplazándose a lo largo de la curva $L_1 L_2 L_3 L_4$, mientras que el sólido varía de concentración a lo largo del binario A-B desde S_1 hasta S_4 . Las 4 cónodas que se muestran en la Figura 5.46 rotan en torno a P en el sentido contrario a los punteros del reloj. Una vez que se alcanza la eutéctica en L_4 comienza a cristalizar una mezcla $C+\alpha$ en la que la solución sólida α varía su composición desde S_4 hasta C' (colineal con C y P), mientras que la composición del líquido se desplaza a lo largo de $\widehat{L_4 C''}$. La composición total del sólido se desplaza desde S_4 hacia P (no se muestra en la Figura 5.46), debiéndose

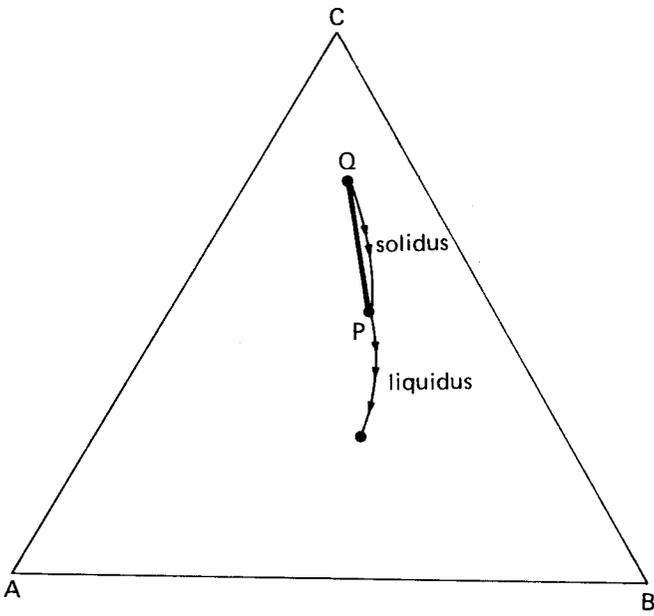


Fig. 5.45. Solidificación de la solución P de la Figura 5.44.

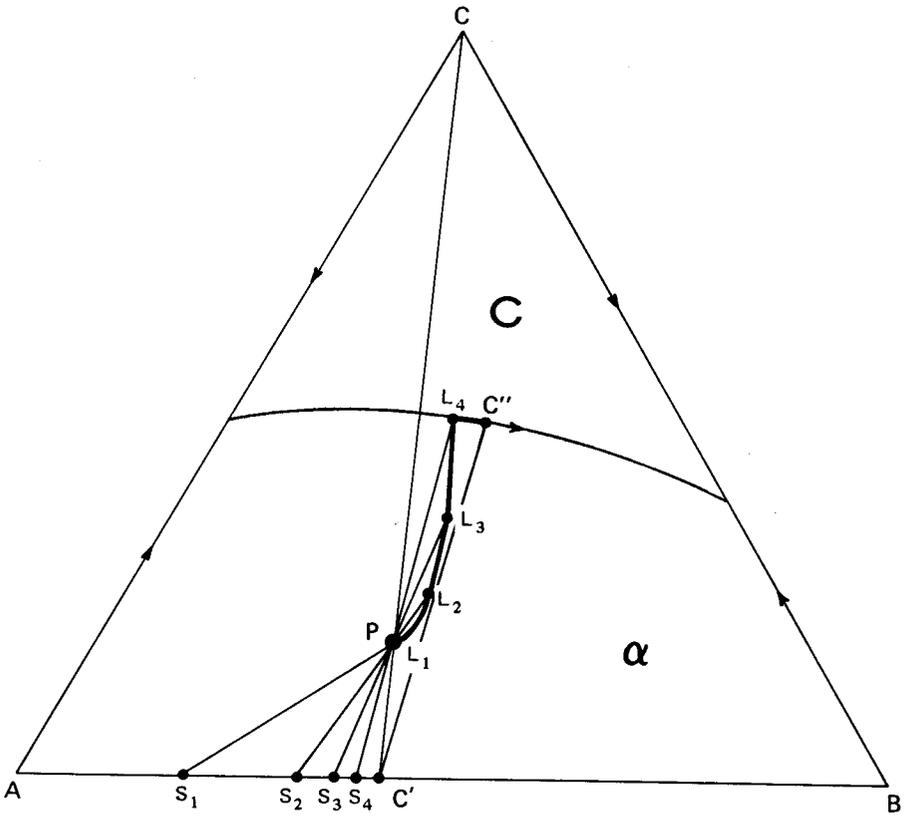


Fig. 5.46. Ternario con solubilidad sólida total en el binario A-B e inmiscibilidad sólida total en los binarios B-C y A-C.

5.7. SISTEMAS CUATERNARIOS Y MULTICOMPONENTES

El metalurgista, comúnmente en la práctica, se debe enfrentar a sistemas constituidos por varios componentes (sistemas multicomponentes), para los que en la casi totalidad de los casos no se dispone de información termodinámica completa. Sólo en casos muy aislados es posible encontrar información para sistemas cuaternarios, en cambio se dispone de información relativamente abundante en sistemas ternarios.

Lo anterior obliga a simplificar el problema original, de modo de reducir el número de componentes en lo posible a tres y en el peor de los casos a cuatro.

De acuerdo a la regla de las fases aplicada a un sistema condensado de cinco o más componentes, se observa que para caracterizar un campo homogéneo ($\varphi = 1$) deben especificarse cinco o más variables, con lo cual la representación gráfica tridimensional para el equilibrio heterogéneo de esos sistemas, es físicamente imposible si se consideran todas las variables necesarias.

Para un sistema condensado de cuatro componentes, como F vale 4, se requiere un diagrama tetradimensional para representar adecuadamente el cuaternario.

Para tridimensionalizar el cuaternario existen dos posibilidades:

- i) Recurrir a una representación tridimensional ISOTERMA, o
- ii) Recurrir a una representación tridimensional ISOPLETA.

Cualquier sistema multicomponente se deberá reducir, entonces, en base a algún argumento físicoquímico justificado, a uno de cuatro componentes si para este último existe información, o bien a uno de menos componentes.

En lo que sigue estudiaremos, primeramente, las representaciones cuaternarias más elementales y posteriormente, estudiaremos la utilización de diagramas ternarios (o cuaternarios) equivalentes.

i) **Representaciones Cuaternarias Isotermas:** en forma similar al triángulo de Gibbs para representaciones ternarias, en las representaciones cuaternarias isotermas se recurre a un tetraedro equilátero que presenta propiedades geométricas semejantes a las del triángulo equilátero, pero en tres dimensiones. De ese modo la composición de un punto P cualquiera en el interior del tetraedro queda expresada mediante las escalas graficadas en las aristas del tetraedro. El plano $A'B'C' \parallel ABC$ en la Figura 5.48 (a) da una composición constante para D , y la recta $\overline{Pd} = \overline{AA'}$ ($\overline{Pd}/\overline{AA'}$) nos da el porcentaje en peso de D . En forma similar se pueden obtener las concentraciones de A, B , y C . La Figura 5.48 (b) muestra el plano sombreado en el cual se satisface la relación $(\% D / \% C) = \text{cte.}$, y la Figura 5.48 (c) muestra el plano sombreado en que se cumple la condición $\% D / (\% B + \% C) = \text{cte.}$

Dado que la representación gráfica del tetraedro tridimensional se hace mediante proyecciones planas, el diagrama resultante tiene un significado más bien cualitativo que cuantitativo. En general, podemos eso sí decir que el estudio de las representaciones cuaternarias isotermas es totalmente equivalente a las representaciones ternarias isotermas, sólo que se trata ahora de tres dimensiones. A modo de ilustración analizaremos a continuación el interesante caso del cuaternario $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$, propuesto por Yazawa para la temperatura de 1200°C y que se aprecia en la Figura 5.49.

Se puede observar en la Figura 5.49 que destacan tres regiones de saturación, una corresponde a la saturación con wüstita sólida ("FeO") y abarca la región limitada por la superficie cercana a la esquina "FeO" del tetraedro. La pequeña región ubicada en la parte central de la arista $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ corresponde a la saturación con fayalita sólida (Fe_2SiO_4). Finalmen-

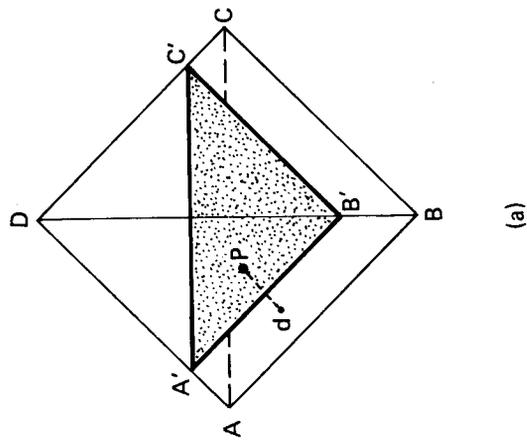
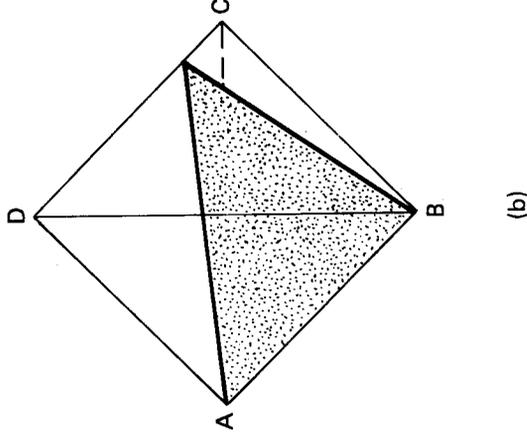
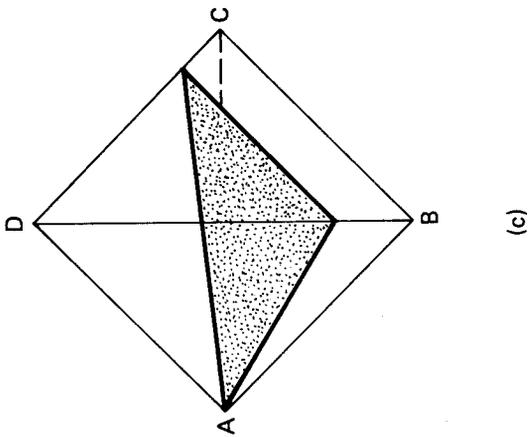


Fig. 5.48. Propiedades en el tetraedro equilátero.

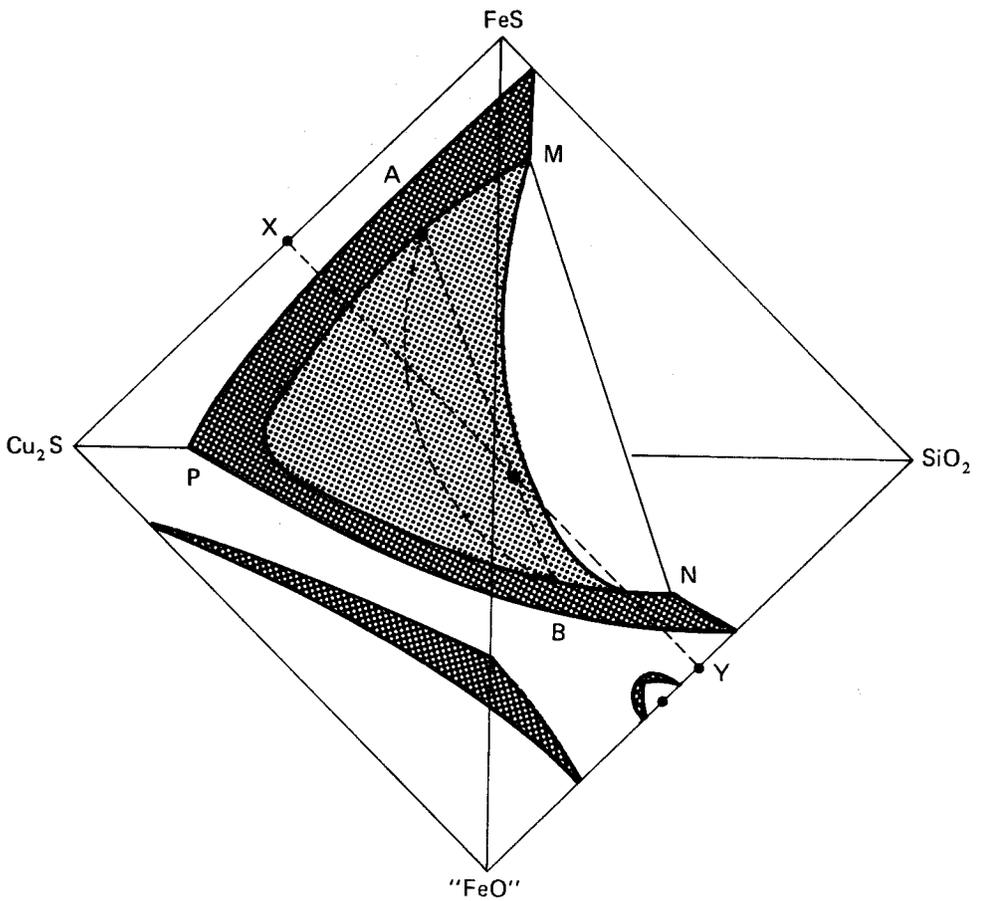


Fig. 5.49. Diagrama isoterma cualitativo para el sistema $\text{Cu}_2\text{S-FeS-FeO-SiO}_2$. (1200°C).

te, la amplia región superior que incluye el vértice SiO_2 corresponde a la saturación en sílice sólida. La región homogénea (fase líquida) queda entonces limitada por las regiones anteriormente mencionadas. Se puede observar que la superficie de saturación de SiO_2 muestra una región MPN de inmiscibilidad en fase líquida que origina la separación en dos fases líquidas conjugadas. Para un sistema compuesto originalmente por una solución X y una solución Y ocurre un desdoblamiento a 1200°C , en dos líquidos A y B que son conjugados.

De lo anterior se puede concluir que para tener una información relativamente completa sobre un cuaternario, se requiere conocer un conjunto de tetraedros equiláteros que representen las condiciones de equilibrio heterogéneo, cada uno a una temperatura diferente. Como esto no es fácil de determinar experimentalmente, la literatura no dispone de información con respecto a sistemas cuaternarios, excepto en contadas ocasiones.

El uso de proyecciones cuaternarias politermas en forma similar a las proyecciones ternarias politermas es igualmente factible, y viene a ser la extensión tridimensional de aquélla. El estudio de la cristalización en este tipo de diagramas es totalmente análogo, sólo que introduce un cuarto componente, con lo que se presentarán eutécticos cuaternarios y cristalizaciones cuaternarias en el caso de sistemas de naturaleza eutéctica.

ii) **Representaciones Cuaternarias Isopletas:** con este tipo de representación es necesario disponer de una serie de prismas rectos semejantes al mostrado en la Figura 5.29, correspondiendo cada uno a una concentración fija del cuarto componente (usado como parámetro). Al proyectar estos cuerpos politermos en forma triangular se obtienen proyecciones bidimensionales isopletas que son de fácil manejo. Se debe observar sin embargo, que la representación gráfica obtenida, en la generalidad de los casos no corresponde a ternarios verdaderos, sino a pseudoternarios y por consiguiente el tratamiento no corresponde exactamente al de un ternario verdadero. Se deja como ejercitación al estudiante la proyección de diagramas cuaternarios isopletos para diversas concentraciones del cuarto constituyente, en un diagrama simple de eutéctico único.

Diagramas "Equivalentes"

El tratamiento que haremos a continuación se hará para ternarios "equivalentes", pero es perfectamente posible de ampliarlo a sistemas cuaternarios "equivalentes".

Si se desea sustituir un sistema multicomponente original por otro que sólo tenga tres componentes, debemos considerar que desde el punto de vista termodinámico el problema consiste en sustituir una solución multicomponente por otra ternaria que mantenga constantes las propiedades termodinámicas de la solución.

La propiedad termodinámica por excelencia es, sin duda, la energía libre de mezclado ΔG_m , puesto que a partir de ella se pueden calcular entalpías y entropías de mezclado, actividades de los componentes, etc.

Separaremos primeramente el sistema original en tres grupos, que es preciso definir previamente de acuerdo a propiedades muy específicas como son isomorfismo, valencia, electro-negatividad, etc.

La energía libre de mezclado para el sistema multicomponente debe ser igual a la energía libre de mezclado del ternario "equivalente", lo que da origen a la igualdad siguiente:

$$\begin{aligned} RT [(n_{1 \ I} \ln a_{1 \ I} + n_{2 \ I} \ln a_{2 \ I} + \dots) + (n_{1 \ II} \ln a_{1 \ II} + n_{2 \ II} \ln a_{2 \ II} + \dots) + \\ + (n_{1 \ III} \ln a_{1 \ III} + n_{2 \ III} \ln a_{2 \ III} + \dots)] \\ = RT [n'_1 \ln a'_1 + n'_2 \ln a'_2 + n'_3 \ln a'_3] \end{aligned} \quad [5.17]$$

donde las "n" se refieren a los números de moles de cada uno de los constituyentes presentes en cada uno de los tres grupos previamente definidos, las "a" se refieren a las actividades de cada uno de los constituyentes, y los superíndices ' se refieren a los valores del sistema "equivalente".

Refiriendo las energías libres de mezclado a un mol de la solución y estableciendo las relaciones que debe cumplir cada grupo con relación al componente sustituido, se tiene:

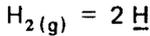
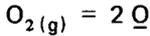
$$\left. \begin{aligned} X'_1 \ln a'_1 &= (X_{1 \ I} \ln a_{1 \ I} + X_{2 \ I} \ln a_{2 \ I} + \dots) \\ X'_2 \ln a'_2 &= (X_{1 \ II} \ln a_{1 \ II} + X_{2 \ II} \ln a_{2 \ II} + \dots) \\ X'_3 \ln a'_3 &= (X_{1 \ III} \ln a_{1 \ III} + X_{2 \ III} \ln a_{2 \ III} + \dots) \end{aligned} \right\} \quad [5.18]$$

Despejando las fracciones molares "equivalentes" en el set de relaciones [5.18], se tiene:

$$\left. \begin{aligned} X'_1 &= X_{1 \text{ I}} \left(\frac{\ln a_{1 \text{ I}}}{\ln a'_1} \right) + X_{2 \text{ I}} \left(\frac{\ln a_{2 \text{ I}}}{\ln a'_1} \right) + \dots \\ X'_2 &= X_{1 \text{ II}} \left(\frac{\ln a_{1 \text{ II}}}{\ln a'_2} \right) + X_{2 \text{ II}} \left(\frac{\ln a_{2 \text{ II}}}{\ln a'_2} \right) + \dots \\ X'_3 &= X_{1 \text{ III}} \left(\frac{\ln a_{1 \text{ III}}}{\ln a'_3} \right) + X_{2 \text{ III}} \left(\frac{\ln a_{2 \text{ III}}}{\ln a'_3} \right) + \dots \end{aligned} \right\} \quad [5.19]$$

Como no se dispone de suficientes datos sobre las actividades en sistemas multicomponentes, no es posible en la actualidad evaluar los coeficientes logarítmicos de las expresiones [5.19], de modo que se debe recurrir a métodos aproximados para este efecto. La aproximación más simple es la sustitución "mol a mol", y en la práctica muchas veces se utiliza la aproximación "peso a peso". Se deja como sencilla ejercitación al lector el planteamiento de las relaciones que rigen estas dos aproximaciones, así como las relaciones que existen entre ellas. Queda, desgraciadamente, fuera del alcance de este texto una discusión exhaustiva sobre otros métodos de aproximación.

- 5.1. Si durante la calcinación del CaCO_3 el CO_2 se produce contra la presión atmosférica. ¿Será posible en principio alterar la temperatura de la reacción? . Y si se agrega CO_2 desde un cilindro, ¿cambia C y φ ?
- 5.2. Aplique la regla de las fases a la reducción de $\text{MgO}_{(s)}$ con carbón sólido produciendo Mg gaseoso y CO. ¿Qué ocurre si aparece CO_2 ? . Efectúe lo mismo para en $\text{ZnO}_{(s)}$ y discuta lo que ocurre si se obtiene $\text{Zn}_{(l)}$ y $\text{Zn}_{(g)}$.
- 5.3. El oxígeno y el hidrógeno se disuelven en cobre líquido a 1200°C de acuerdo a las reacciones



- a) Determine C, C', r, z, φ y F para el sistema Cu-H-O dado.
- b) ¿Qué ocurre si se considera además la formación de Cu_2O (que puede suponerse totalmente inmisible en el cobre líquido)?
- c) ¿Qué ocurriría si se formase un hidruro de cobre soluble en cobre líquido?
- 5.4. Un cuidadoso estudio del equilibrio sólido-vapor para el NbF_5 demuestra que la pendiente a la curva de sublimación en la vecindad del punto triple (coordenadas $3,95 \times 10^{-3} \text{ atm.}; 79^\circ \text{C}$) vale $3,62 \times 10^{-4} [\text{atm./}^\circ \text{C}]$ y la entalpía de sublimación vale $22,4 [\text{Kcal/mol}]$. Un número limitado de mediciones de presión de vapor sobre NbF_5 líquido (a temperaturas ligeramente sobre 79°C) indican que la pendiente de la línea de vaporización vale $2,00 \times 10^{-4} [\text{atm./}^\circ \text{C}]$. Sin hacer suposiciones acerca de la naturaleza del vapor de NbF_5 calcule el calor de vaporización y el calor de fusión del NbF_5 en el punto triple.
- 5.5. El yodo S_1 está en equilibrio con líquido y vapor a 114°C y 90 mm Hg. Supongamos que una segunda modificación cristalina S_2 se encuentra a 114°C , pero con una presión de vapor de 110 mm Hg. Se sabe además que el calor de sublimación del S_2 es menor que el de S_1 ; así mismo la densidad de S_2 es menor que la de S_1 , y el líquido es más denso que S_1 .
- a) Encuentre el diagrama de fases mostrando al menos tres de los puntos triples. (¿Cuántos tiene en principio?).
- b) Indique las líneas metaestables de los equilibrios de dos fases, con líneas de segmentos. Marcar cada línea y cada punto triple.
- 5.6. Se pide obtener el diagrama de fases teórico correspondiente al sistema binario A-B, suponiendo que A y B presenten solubilidad completa tanto en estado sólido como en el estado líquido, sin formación de compuestos intermedios ni reacciones heterogéneas.

Datos:

$$T_{fA}; T_{fB}; \Delta H_{fA}^\circ; \Delta H_{fB}^\circ$$

$$\Delta g_{\text{mezclado}} = bX_1X_2 + RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$$

- 5.7. Graficar los diagramas energía libre-composición correspondientes a las diversas temperaturas señalizadas en el siguiente diagrama (Figura 5.50):

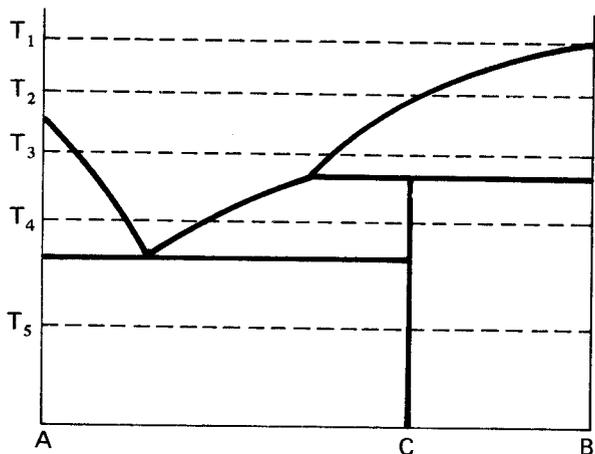


Figura 5.50.

- 5.8. Calcule la entalpía y la entropía de disolución de 1 átomo-gramo de carbono sólido en Fe_δ , para formar una solución sólida de C en Fe_δ al 1% en peso (ferrita δ hipotética).
- 5.9. Determinar la solubilidad de la cementita en austenita a $727^\circ C$ y a $1148^\circ C$ y compare los datos obtenidos con la solubilidad del grafito.
- 5.10. Determinar las composiciones de C en líquido, en austenita y ferrita delta (en el peritético, a partir de diagramas ΔG vs X_C).

Dato: (para la ferrita delta)

$$\log a_C^\delta = \frac{5.550}{T} - 2,94 + \log \left(\frac{X_C}{X_{Fe}} \right)$$

- 5.11. Para el diagrama de fases representado en la Figura 5.51 adjunta, se pide graficar los cortes verticales \overline{CM} , \overline{CN} y el corte vertical $\overline{RS//AB}$. Además se pide graficar un corte isoterma hecho a una temperatura ligeramente sobre la temperatura del eutéctico ternario.
- 5.12. El diagrama de fases para un cierto sistema reactivo A-B-C es el que se muestra en la Figura 5.52. Se pide:
- Especificar el tipo de diagrama a que corresponde.
 - Analizar la solidificación de las soluciones X, Y, y Z.
 - Los "binarios" C-AB, y E_1 - E_2 .
 - ¿De qué naturaleza es AB?

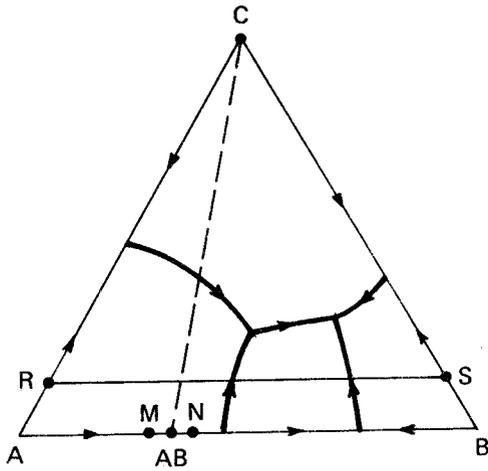


Figura 5.51.

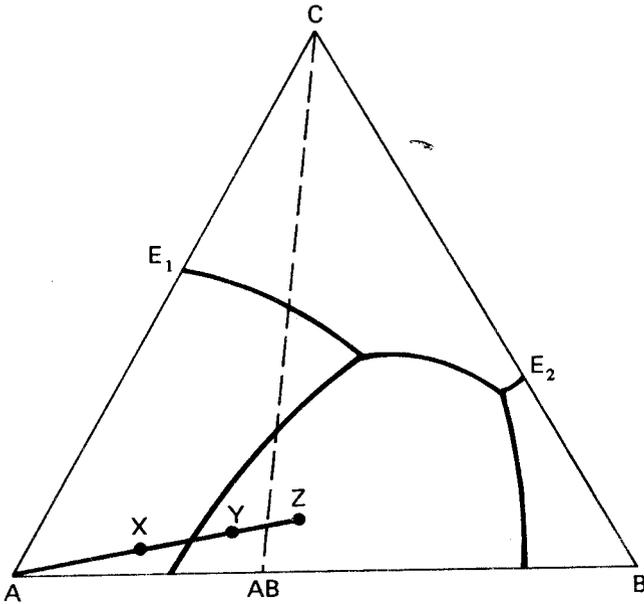


Figura 5.52.

5.13. El corte isoterma a 25°C para el sistema ternario acuoso $S_1-S_2-H_2O$ se muestra en la Figura 5.53. En este sistema aparece una doble sal hidratada H cuya saturación es incongruente. Se pide:

- Ubicar las fases presentes en cada área.
- Ubicar los puntos invariantes a esa temperatura.
- ¿Qué cambios ocurren al echar agua a la doble sal hidratada pura?
- ¿Cómo podría obtener Ud. S_1 puro a partir de H?

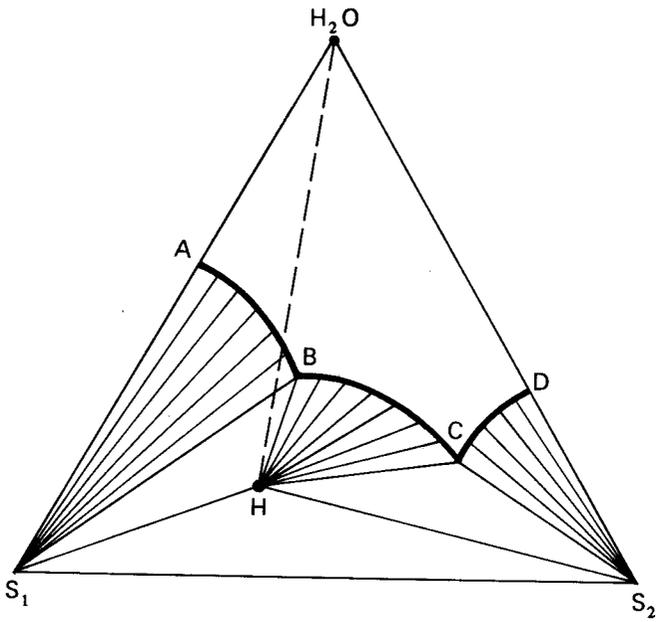
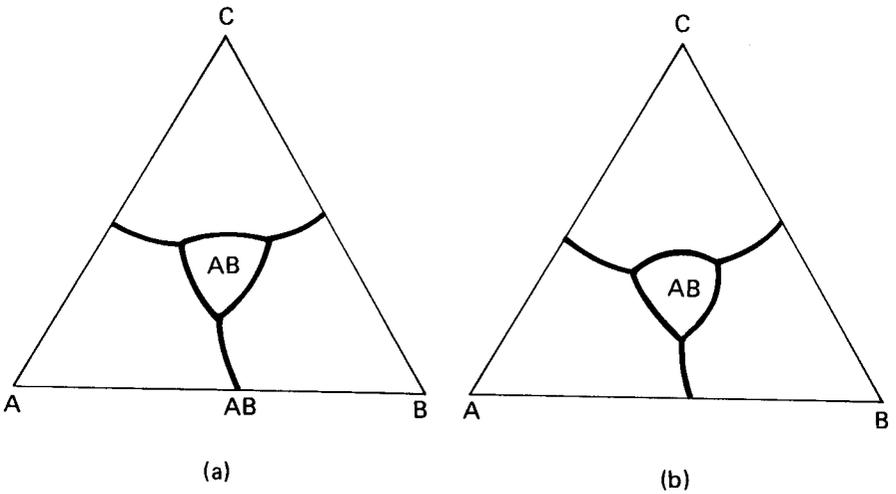


Figura 5.53.

5.14. Explique si son o no factibles los diagramas de la Figura 5.54. Justifique su explicación.



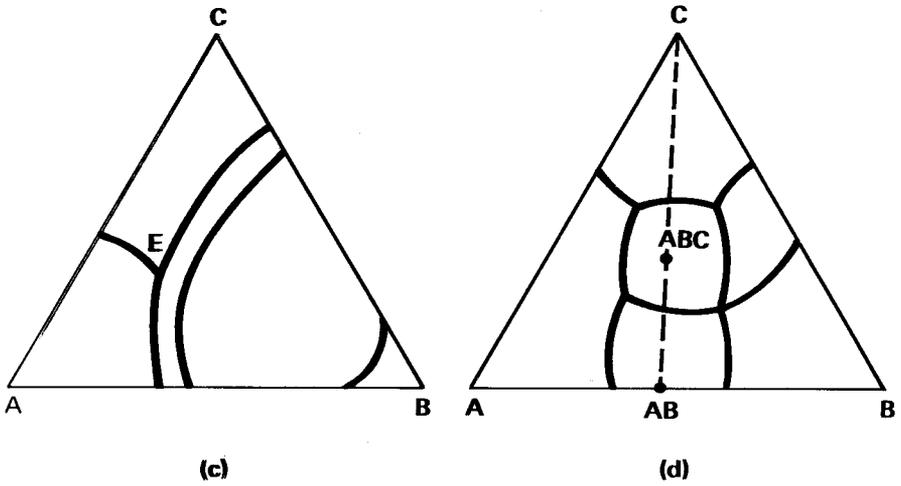


Figura 5.54.

5.15. A partir de los binarios representados en la Figura 5.55 se desea construir por lo menos dos posibles ternarios, y los respectivos cortes isotérmicos a la temperatura T indicada en la Figura.

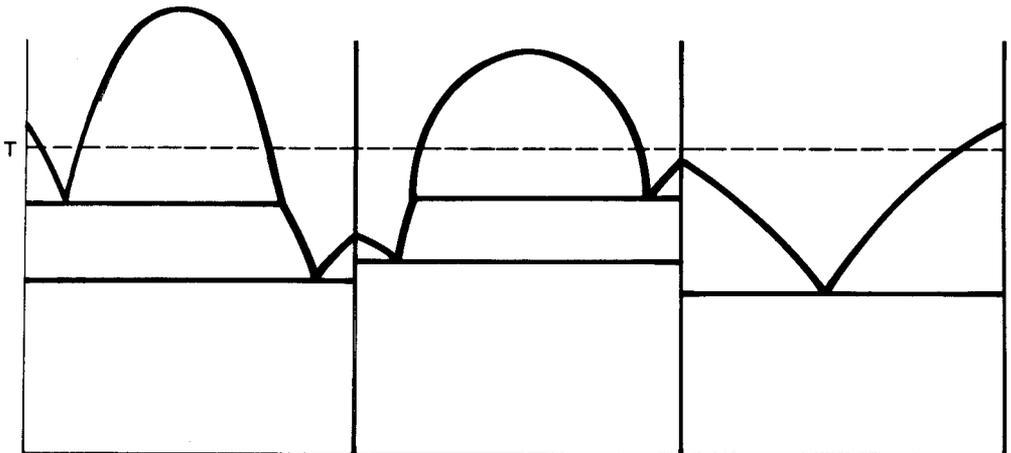


Figura 5.55.

- 5.16. La Figura 5.56 representa en forma aproximada el ternario $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, donde los compuestos se han señalado con el símbolo ●. Se pide:
- Describir íntegramente el diagrama (áreas, líneas de Alkemade, binarios verdaderos, compuestos incongruentes, naturaleza del diagrama, etc.).
 - Representar la proyección isoterma a 1400°C , si la línea punteada dibujada corresponde a la isoterma de 1400°C sobre la superficie *liquidus*.
 - Aplicar la regla de la palanca en el corte isotermo precisamente para la concentración del compuesto ternario. La relación obtenida, ¿es válida para relacionar cantidades totales de sólido y líquido, o no?
 - Explique los fenómenos que ocurren al poner en contacto un ladrillo de mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) con una escoria de fayalita ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) a 1400°C .

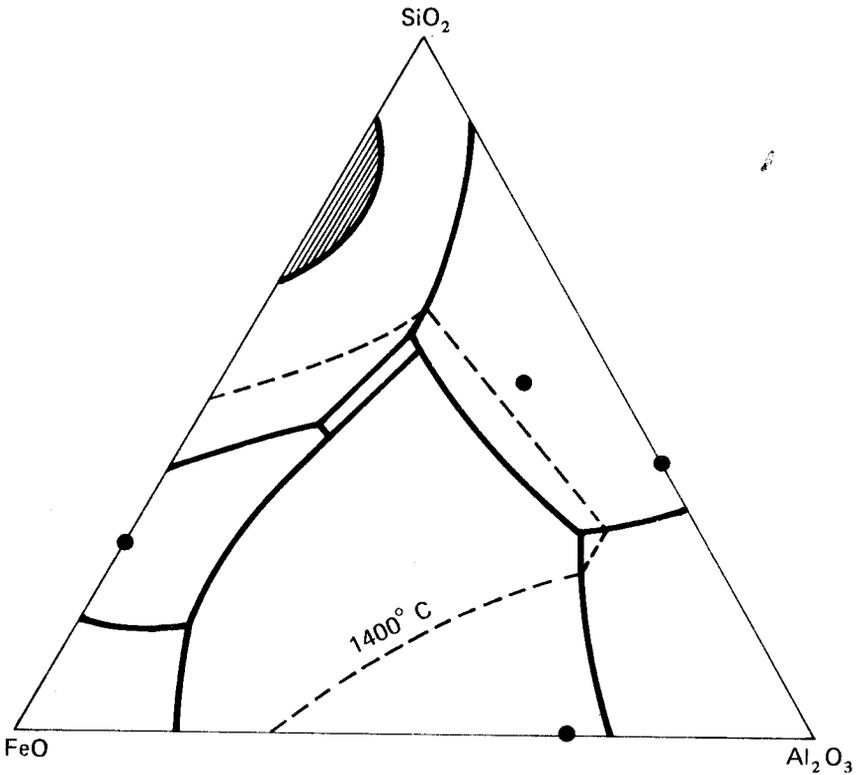


Figura 5.56.

- 5.17. Describa íntegramente el diagrama de la Figura 5.57 y explique los fenómenos que ocurren al poner en contacto una escoria fayalítica en un crisol de MgO , a 1300°C .

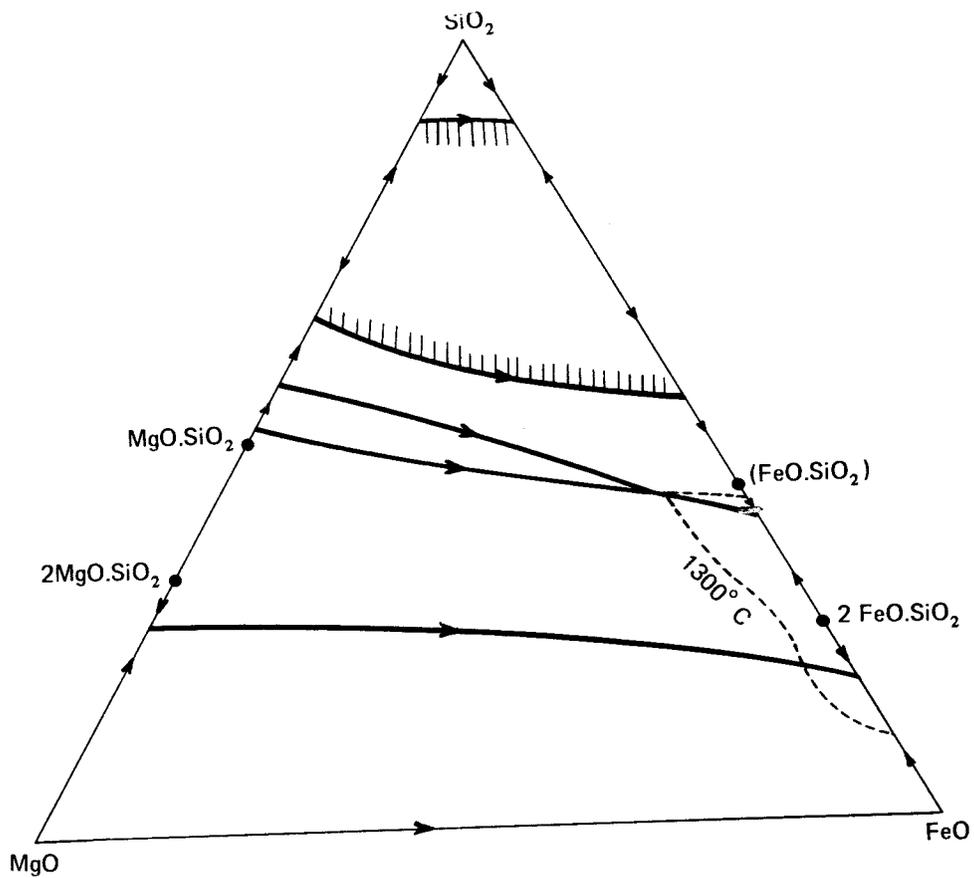


Figura 5.57.