

Bases termodinámicas en metalurgia: Diagramas de fases de aleaciones

Thermodynamic bases in metallurgy: Alloy phase diagrams

Rodrigo Allende-Seco, Benjamín Becerra, Anmerie Silva y Cristian Wolf
Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile.
rodrigo.allende@usach.cl

Resumen

La formación en ciencias básicas en cualquier rama de la ingeniería es tarea fundamental para el desarrollo de competencias que requieren ambientes en que se requiere cada vez más supervisión de procesos automatizados. En el pasado la ausencia de programas y la capacidad de procesamiento de datos de la tecnología disponible hacía muy complejo el proceso de cálculo de equilibrio para sistemas a partir de bases de datos. Ya en la década de los sesentas se comenzaban a proponer metodologías para el cálculo de diagramas de equilibrio de fases, situación que en la actualidad ha motivado la disponibilidad de varios programas para cálculos de equilibrio a partir de bases de datos termodinámicos (teóricos y experimentales) en corto tiempo. Los resultados de estos cálculos que han de cumplir con las leyes de la termodinámica y la regla de las fases entre otros. En Metalurgia, el uso de diagramas de equilibrio de aleaciones permite a los ingenieros evaluar la pertinencia de un determinado tratamiento térmico para la formación de una microestructura que maximice el desempeño de una pieza de ingeniería o definir las condiciones mediante las cuales podemos refinar metales. La evaluación de la validez de los datos obtenidos mediante el uso de programas computacionales para cálculo de diagramas de fase requiere de una fuerte comprensión de las bases termodinámicas que los rigen. Es por esta razón que el aprendizaje significativo en termodinámica es un proceso que de ser exitoso facilita el entendimiento de lo que ocurre en un sistema al modificar variables como presión o temperatura. Este trabajo, en lenguaje simple, ejemplifica cómo la comprensión de conceptos base de la termodinámica como la regla de las fases, permite una evaluación de la validez de los diagramas de fases Fe-C obtenidos mediante Thermo-Calc. Se pretende que los comentarios aquí presentados puedan ser transferidos a otros sistemas por los lectores con mentes más inquietas.

Palabras Clave: Termodinámica Metalúrgica; Thermo-Calc; regla de las fases.

Abstract

Training in basic sciences in any branch of engineering is a fundamental task for the development of competencies that require environments in which more and more supervision of automated processes is required. In the past, the absence of programs and the data processing capacity of the available technology made the equilibrium calculation process very complex for systems based on databases. Already in the sixties, methodologies for the calculation of phase equilibrium diagrams began to be proposed, a situation that today has led to the availability of several programs for equilibrium calculations from thermodynamic databases (theoretical and experimental). in a short time. The results of these calculations must comply with the laws of thermodynamics and the rule of phases among others. In Metallurgy, the use of alloy equilibrium diagrams allows engineers to evaluate the relevance of a certain heat treatment for the formation of a microstructure that maximizes the performance of an engineering piece or to define the conditions through which we can refine metals. The evaluation of the validity of the data obtained using computer programs for the calculation of phase diagrams requires a strong understanding of the thermodynamic bases that govern them. It is for this reason that meaningful learning in thermodynamics is a process that, if successful, facilitates the understanding of what happens in a system by modifying variables such as pressure or temperature. This work, in simple language, exemplifies how the understanding of basic concepts of thermodynamics, such as the phase rule, allows an evaluation of the validity of the Fe-C phase diagrams obtained using Thermo-Calc. It is intended that the comments presented here can be transferred to other systems by readers with more restless minds.

Keywords: Metallurgical Thermodynamics; Thermo-Calc; Phase Rule.

Introducción

La palabra termodinámica deriva del griego *therme* que significa “calor” y *dynamis* que significa “movimiento” y es la rama de la física que estudia los fenómenos relacionados con la energía, trabajo y calor. La Termodinámica es un área de estudio que está presente en prácticamente en todos los planes de estudios de Ingeniería Metalúrgica. Puede ser aplicada tanto al área de procesos de extracción y refinación de metales como a la Ciencia e Ingeniería de materiales. La interpretación y construcción de diagramas de equilibrio es una competencia mínima que deben cumplir quienes han sido formados en Metalurgia, mientras la construcción de los diagramas de fase en la actualidad ha sido facilitada por el desarrollo de softwares que emplean bases de datos como Thermo-Calc o FactSage. No obstante, la interpretación de los resultados obtenidos mediante estos softwares requiere de una revisión crítica empleando conocimientos que tienen relación con los principios básicos de la termodinámica, adquiridos en la formación profesional.

Tal como se mencionó, el uso de softwares para realizar cálculos que permitan evaluar los estados de equilibrio de un sistema es una tarea habitual que ha sido facilitada por tutoriales disponibles en la web (particularmente en YouTube). Por ejemplo, definiendo las condiciones de un sistema, esto es, temperaturas, presión, elementos, componentes, tamaño del sistema y las fases, en equilibrio en menos de 5 minutos podemos construir un diagrama Fe-C siguiendo el paso a paso del ejemplo N° 3 de los tutoriales de Thermo-Calc disponibles en el canal “Thermo-Calc Software”. Los resultados arrojados por Thermo-Calc sin duda son un excelente ajuste matemático que minimiza la energía libre de Gibbs para representar los estados de equilibrio, pero podrían representar al sistema de manera errónea. La identificación de errores, como las violaciones a la regla de las fases, son fácilmente identificables para ingenieros e ingenieras con formación en termodinámica.

La formación en termodinámica habitualmente comienza con una fuerte componente de estudio conceptual, en qué términos como fase, sistema, equilibrio, energía, entalpía y entropía, entre otros, son bien definidos pero muchas veces poco relacionados y/o aplicados al quehacer del ingeniero. Estas descripciones usualmente son encontradas en los capítulos iniciales de los libros clásicos de Termodinámica de Materiales y Termodinámica Metalúrgica.

Una revisión conceptual de las cuatro leyes de la termodinámica y aplicada a la vida real es la que se

presenta en la comedia romántica española “Las leyes de la termodinámica”, dirigida por Mateo Gil estrenada en 2018 y disponible actualmente en Netflix. ¡Alerta de Spoiler! En la película se relata la vida de Manel, un candidato a doctor que trabaja en termodinámica de sistemas complejos, quien busca explicar por qué una de sus relaciones amorosas estaba destinada al fracaso por las leyes de la termodinámica. La película es un buen material para introducir las leyes de la termodinámica y romper con la tensión inicial de cursos de termodinámica metalúrgica, para facilitar el inicio del proceso de enseñanza-aprendizaje tan importante en cualquier tópic de estudio.

El presente trabajo ha sido realizado por un equipo conformado por un académico a cargo de una de las coordinaciones de Termodinámica Metalúrgica II de la Universidad de Santiago de Chile, el segundo semestre de 2021 (Rodrigo Allende-Seco) y tres estudiantes de Ingeniería Civil en Metalurgia (Anmerie, Benjamín y Cristian), en el contexto de una actividad extraprogramática motivada por mentes inquietas que buscaban profundizar en sus aprendizajes sobre la Termodinámica Metalúrgica aplicada y al uso de softwares para cálculos de diagramas de fase. Durante la primera fase de esta actividad, la de revisión del estado del arte, nos hemos dado cuenta que el uso de softwares es un proceso que se puede realizar de manera autónoma y autodidacta sin mayor complejidad, dado que el material disponible en la web es suficientemente claro y no requiere de grandes requisitos de Hardware. No obstante, la validez de los diagramas de fase obtenidos es posible evaluarla siempre que algunos conceptos básicos estén suficientemente comprendidos.

Con el contenido del presente documento, se pretende realizar una aproximación inicial a las bases termodinámicas para la interpretación de los diagramas de fases en aleaciones, aplicaciones de la regla de las fases, la demostración de la regla de la palanca y la evaluación de diagramas de fases obtenidos mediante la versión académica 2021b de Thermo-Calc (libre y gratuita). Los diagramas de fases de equilibrio permiten determinar el comportamiento de un sistema en condiciones de equilibrio y estimar el comportamiento del sistema en condiciones fuera del equilibrio. En el estudio del comportamiento de los sistemas en condiciones fuera del equilibrio, es fundamental definir las condiciones bajo las que se ha de realizar tratamientos térmicos, con el afán de generar en una pieza de ingeniería la microestructura favorable a las propiedades que se requieran durante su uso.

Es fundamental para la Industria 4.0 el aprendizaje de softwares que puedan solucionar problemas en la industria, pero el desconocer las bases sobre las que se sostiene la construcción de los diagramas de fases de aleaciones en programas como Thermo-Calc, se generan cajas negras en que ciertos datos se transforman en representaciones gráficas de ajustes matemáticos que difícilmente puedan ser aplicables en ingeniería. Por esa razón, lo que se pretende argumentar en este trabajo es la necesidad de aprendizajes significativos en ciencias básicas como una etapa previa al uso de softwares. Este trabajo pretende ser el primero de una serie que incluya las bases termodinámicas en Metalurgia y Materiales.

En los próximos artículos se tratarán las bases para: (1) sistemas de óxidos, sulfuros, cloruros y carburos, (2) escorias y matas y (3) electrolitos acuosos y sales fundidas.

Equilibrio

Gran parte de la “magia” de la metalurgia ocurre durante los tratamientos térmicos. En estos tratamientos térmicos se modifican características propias de la microestructura como la cantidad, distribución, orientación y estructura de defectos. Estos procesos en metales se realizan en estado sólido y son descritos como transformaciones de fases. A medida que profundizamos en las transformaciones de fase nos preocupan los cambios que ocurren en un *sistema* fuera del equilibrio, por ejemplo, al calentar un acero hipoeutectoide tipo 1030 (aleación bifásica) a la temperatura en que austenita es estable (región monofásica), enfriar rápidamente y luego calentar bajo la temperatura crítica (temple y revenido) se obtiene martensita revenida (fases metaestable y distribuciones de carburos finos) que presenta una mayor resistencias mecánicas que su par enfriado lentamente, una combinación de ferrita y cementita. Entender lo que ocurre en el equilibrio es tarea fundamental para extender las ideas a sistemas fuera de él.

Para comenzar con el estudio de los diagramas de *fases* debemos definir fase. Entenderemos fase como una parte del sistema que posee composición y propiedades homogéneas y que es apreciablemente distinta de las otras partes del sistema. Los *componentes* de un sistema son los diferentes compuestos químicos o elementos que lo componen, y, a su vez la composición de un sistema o fase se puede describir conociendo las cantidades relativas de cada componente.

El análisis y estudio de las transformaciones de fase, se ocupa de cómo la o las fases, que constituyen un sistema, se modifican al cambiar las condiciones del sistema (composición y/o temperatura). ¿Cuál es el origen y razón de que se produzca una transformación? Intuitivamente, la respuesta tiene que ver con la búsqueda de estabilidad. El estado final en relación con el estado inicial es más estable. Es aquí cuando la termodinámica nos proporciona una de las reglas fundamentales: la estabilidad de una fase en un sistema, a presión y temperatura constantes, está determinada por su *energía libre de Gibbs (G)*, que se modela como

$$G = H - TS \quad (1)$$

donde H corresponde a la entalpía, T a la temperatura absoluta y S la entropía del sistema. La entropía es una medida de la aleatoriedad del sistema. La entalpía es el flujo de energía térmica, por lo que es una medida del calor del sistema. La entalpía se puede escribir como

$$H = E + PV \quad (2)$$

donde E es la energía interna del sistema, P y V son la presión y el volumen del sistema. La energía interna es una manifestación de la energía potencial y cinética totales de los átomos presentes en el sistema. La energía potencial se debe a la interacción entre los átomos y arreglos atómicos del sistema (enlaces); mientras que la energía cinética surge del movimiento de átomos y moléculas (rotaciones y de traslaciones). Al producirse una reacción o una transformación de fase, el calor que se absorbe o se genera depende de la variación de la energía interna del sistema. Pero, a su vez, dependerá de la variación del volumen en el sistema. Si consideramos la *presión constante*, la energía generada o absorbida del sistema estará determinada por el cambio de energía interna. Si consideramos también que en la mayoría de los casos nos encontraremos en presencia de fases condensadas, es decir, sólidas y líquidas, el término que considera el volumen y la presión será tan pequeño en comparación con la energía interna del sistema que podremos realizar una buena aproximación; la entalpía estará dada por la energía interna.

$$H \approx E \quad (3)$$

Un sistema se encuentra en equilibrio cuando está en su estado de mayor estabilidad, es decir, no poseerá variaciones *ad infinitum*. Hablaremos de un

sistema en equilibrio termodinámico, cuando se encuentra equilibrio mecánico, químico y térmico simultáneamente. Una consecuencia importante de las leyes de la termodinámica es que, a presión y temperatura constantes, en un sistema cerrado, es decir, uno de composición y masa constantes, estará en un estado de equilibrio estable si posee el mínimo valor de la energía libre de Gibbs, lo que podemos modelar matemáticamente como

$$dG = 0 \quad (4)$$

A bajas temperaturas, las fases que se encuentren en estado sólido son más estables, ya que poseen una unión atómica más fuerte y, por lo tanto, la energía interna o entalpía es más baja. Por el contrario, a altas temperaturas, las fases con mayor libertad de movimiento de los átomos, gases y líquidos se vuelven más estables. Esto lo podemos apreciar de la definición de energía libre de Gibbs, Ecuación 1. Si consideramos variaciones de presión, las fases con volúmenes pequeños se ven favorecidas por las presiones altas, esto lo podemos apreciar en la definición de entalpía, Ecuación 2. La definición de equilibrio modelada por la Ecuación 3 se puede representar gráficamente de la siguiente manera como se observa en la Figura N° 1.

Si la energía libre de Gibbs en un sistema dado fuera posible de evaluar para todas las configuraciones concebibles, podríamos apreciar que la configuración de equilibrio estable tiene la energía libre de Gibbs

más baja. Si nos imaginamos que todas las configuraciones atómicas se pueden representar mediante puntos a lo largo del eje de las abscisas, con el eje de las ordenadas representan la energía libre de Gibbs, ilustrado en la Figura N° 1, se puede inferir que la configuración de coordenadas representadas por A sería el estado de equilibrio más estable. En este punto, pueden existir pequeños cambios en la disposición atómica y no producen ningún cambio en la energía libre de Gibbs, por lo que satisface la Ecuación 3. Por otra parte, siempre existirán otras configuraciones, por ejemplo, la representada por el punto B, que se tratarán de mínimos locales de energía libre de Gibbs y, por lo tanto, también podemos aplicar la Ecuación 3, pero que no poseen el valor más bajo posible de energía libre de Gibbs. Nos encontramos con dos estados de equilibrio los cuales se denominan *equilibrio estable*, representado por A y *equilibrio metaestable* representado por B en la Figura N° 1. Para los estados intermedios, los cuales $dG \neq 0$ son inestables y en la práctica sólo existirán momentáneamente. Si los átomos se disponen en un estado inestable, se reorganizarán minimizando la energía libre de Gibbs y esto es debido a las fluctuaciones térmicas. De manera similar, si un sistema se encuentra en un estado de *equilibrio metaestable*, con el tiempo, se transformará al estado estable.

Esto resulta aún más gráfico si es que lo ejemplificamos con el equilibrio mecánico. Una buena analogía es considerar una caja de fósforos. Cuando ésta se apoya sobre una de sus caras más estrechas (Figura N° 2c), se encuentra en un estado de equili-

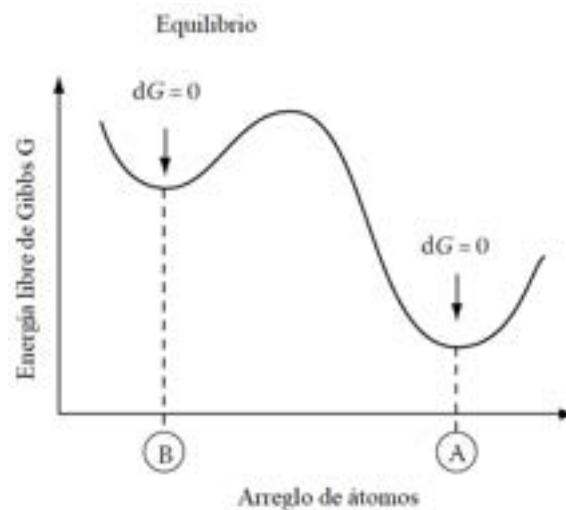


Figura N° 1. Variación esquemática de la energía libre de Gibbs con la disposición de los átomos. La configuración "A" tiene la energía libre de Gibbs más baja. La configuración "B" tiene la energía libre de Gibbs baja pero en un mínimo local.

brio metaestable debido a que puede reducir su energía potencial apoyándose sobre una de sus caras mayores (Figura N° 2a), donde se encontrará en equilibrio estable. Hay que considerar también que, para pasar del estado metaestable al estable, la caja debe balancearse sobre uno de sus cantos (Figura N° 2b), lo que resulta un estado de equilibrio inestable y, a su vez, requiere de un gasto energético adicional.

El diamante y el grafito a presión y temperatura ambiente son ejemplos de equilibrio metaestable y estable respectivamente; con el tiempo, el diamante en esas condiciones se transformará en grafito.

Toda transformación que resulte en una disminución de la energía libre de Gibbs es posible, por lo tanto, un criterio necesario para todas las transformaciones de fase es

$$G = G_1 - G_2 < 0 \quad (5)$$

donde G_1 es la energía libre de Gibbs del estado inicial y G_2 del estado final. Una transformación no irá directamente al estado de equilibrio estable, sino que, en la mayoría de los casos pasa por toda una serie de estados metaestables intermedios. En algunos casos, los estados metaestables pueden durar mucho tiempo, casi indefinido como en el caso del diamante convirtiéndose en grafito, y otros pueden durar muy poco. A pesar de que la termodinámica clásica no proporciona una respuesta a la pregunta “¿Qué tan rápido ocurre una transformación de fase?”,

profundizando, podremos comprender que la razón de la diferencia de velocidades se encuentra radicada en la “joroba” de la energía libre de Gibbs entre los estados estable y metaestable de equilibrio de la Figura N° 1, también desarrollada en el ejemplo de la caja de fósforos. En la mayoría de los casos, las barreras energéticas o jorobas más altas conducen a velocidades de transformación más lentas, pero esto escapa del objetivo de la termodinámica pues las velocidades de las reacciones son objetivo de otra importante ciencia conocida como Cinética Metalúrgica.

Para una revisión más detallada sobre equilibrio termodinámico se sugiere la revisión del libro *Introduction to the Thermodynamics of Materials* (1) y también el libro *Phase Transformations in Metals and Alloys* (Porter y Easterling, 2009).

Diagramas de fases

Los diagramas de fases son representaciones gráficas de las diferentes fases presentes en un sistema (aleación) a diferentes composiciones, temperaturas y presiones. Dicho de otra manera, un diagrama de fases permite identificar las regiones de temperatura-composición (y temperatura-presión o composición-presión) en las que las diferentes fases son termodinámicamente estables (cuando $\Delta G=0$). A partir de tales diagramas de fases, es posible obtener el número de fases, sus composiciones y las proporciones relativas de las fases en función de la temperatura, la presión y la composición de la aleación.

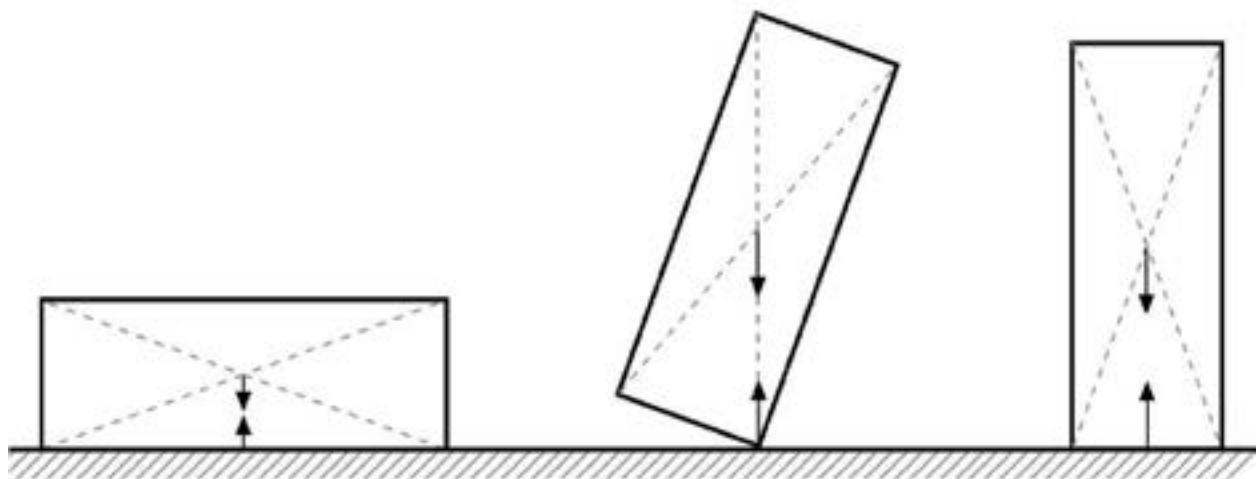


Figura N° 2. Equilibrio mecánico en una caja de fósforos. (a) Estable, (b) inestable y (c) metaestable.

Aunque una gran mayoría de las aleaciones de ingeniería existen en estado metaestable o de no equilibrio, la tendencia de los materiales es siempre moverse hacia el equilibrio, siempre que se disponga de las condiciones adecuadas. Por tanto, el conocimiento de los diagramas de fase es muy útil y completamente necesario para quienes nos dedicamos a la metalurgia. Un diagrama de fase también se conoce como *diagrama de equilibrio*. Dado que el diagrama de fase generalmente representa el estado de una aleación en condiciones de equilibrio, también se lo denomina ocasionalmente *diagrama de fase de equilibrio*. Esto lo distingue de los diagramas de fase fuera del equilibrio (diagramas de fases metaestables) que se han vuelto populares y útiles en los últimos tiempos debido al desarrollo de varias técnicas diferentes de procesamiento fuera del equilibrio. Pero tenga en cuenta que de no especificarse, un diagrama de fase debe considerarse un diagrama de fase de equilibrio.

Representación de diagramas de fases

La Figura N° 3 representa el diagrama de fases de un elemento puro. La temperatura se representa en el eje de abscisas (X) y la presión en el de ordenadas (Y). El diagrama de fases indica las regiones en las que las fases sólida, líquida y gaseosa son estables a diferentes temperaturas y presiones. A una presión particular, digamos P_1 , a medida que aumenta la temperatura, el sólido se transformará en la fase lí-

quida en el punto de fusión T_m , y si la temperatura continúa aumentando, el elemento se transformará en la fase de vapor en el punto de ebullición T_b . Es usual usar los subíndices m y b para denotar melting y boiling que en inglés significan fusión y ebullición. A una presión más baja, digamos P_2 , el elemento puede transformarse directamente de la fase sólida a la fase gaseosa a medida que aumenta la temperatura. Pero, a alguna presión intermedia, P_t , por ejemplo, a medida que aumenta la temperatura, alcanzaremos una temperatura T_t , a la que coexisten las tres fases: sólida, líquida y gaseosa. Este punto, O, con las coordenadas (P_t, T_t) se llama punto triple. Un punto triple es aquel en el que coexisten tres fases diferentes, en este caso sólido, líquido y gas. A veces, este punto también se denomina punto invariante, ya que la presión y la temperatura a las que coexisten las tres fases son fijas; nada se puede variar. Veremos más adelante que la regla de las fases para este punto arroja grados de libertad nulos.

Sin embargo, en la práctica actual, los metales puros no se utilizan con frecuencia como materiales de ingeniería; habitualmente tratamos con aleaciones que contienen dos o más elementos presentes en ellas. Si ahora consideramos una aleación que contiene dos metales, por ejemplo, necesitamos trazar el diagrama de fase que muestra la variación de presión, temperatura y composición. Representar esta situación tridimensional en un plano bidimensional no es fácil. Pero, afortunadamente para nosotros, quienes nos dedicamos a la metalurgia, la mayoría de las operaciones con materiales se llevan

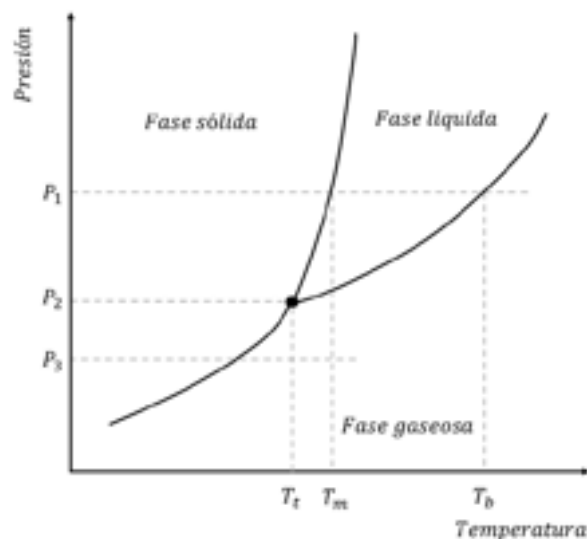


Figura N° 3. Diagrama de fase típico de un elemento puro. Se indican las regiones de presión-temperatura sobre las que las fases sólida, líquida y gaseosa son estables. En el punto O, coexisten las tres fases: sólida, líquida y gaseosa. Este punto se conoce como punto triple.

a cabo a presión atmosférica y, por lo tanto, la presión puede considerarse una constante y representar únicamente los efectos de la temperatura y la composición sobre el sistema, es decir, estamos considerando una sección transversal del diagrama de temperatura-presión-composición a una presión constante de generalmente 1 atmósfera.

En la Figura N° 4 se presentan diagramas de fase típicos entre dos metales. Se presentan dos diagramas, el de la izquierda es un diagrama para un sistema isomorfo con forma de lenteja y a la derecha, un diagrama para un sistema eutéctico, con forma de Pikachu. Se muestran adicionalmente puntos que serán empleados luego para aplicar la regla de las fases. La temperatura se representa en el eje Y y la composición en el eje X. El metal A está representado en el lado izquierdo del diagrama y el metal B en el lado derecho. La composición del metal B aumenta del 0% en el lado izquierdo al 100% en el lado derecho. De manera similar, la composición del metal A disminuye del 100% en el lado izquierdo al 0% en el lado derecho. La temperatura aumenta de abajo hacia arriba. La temperatura suele representarse en grados Celsius ($^{\circ}\text{C}$), Fahrenheit ($^{\circ}\text{F}$) o Kelvin (K) por lo que es útil recordar las conversiones de una escala a otra o bien disponer de una app en tu teléfono móvil que te permita cambiar de unidades. La composición de la aleación se puede expresar en porcentaje atómico, porcentaje en peso o porcentaje molar. El porcentaje atómico representa el número de átomos de un tipo como una fracción del número total de átomos en la aleación,

y generalmente se designa como %at (at%). El porcentaje en peso, por otro lado, representa el peso de un tipo de átomos como una fracción del peso total de la aleación y se designa como %p (o en inglés wt% por weight). De manera similar, el porcentaje en moles es el número de moles de un tipo de componente como una fracción del número total de moles en el sistema. Esto se representa como %mol (o mol%).

El uso de %at o %p es más común para elementos metálicos o no metálicos, mientras que el %mol se usa más comúnmente para expresar la composición cuando están involucradas mezclas de compuestos. Por ejemplo, utilizamos términos como 30%at de Ni, 0,6%p en peso de C o 20%mol de NiO. El cambio de %at a %w (y viceversa) es fácil cuando conocemos los pesos atómicos de los elementos que componen la aleación y basta aplicar una regla de 3 simple. Para las transformaciones %mol \leftrightarrow %p debemos considerar los pesos moleculares.

Los diagramas de fase se clasifican en unario, binario, ternario, cuaternario, quinario, etc., dependiendo de si el número de componentes involucrados es uno, dos, tres, cuatro, cinco, etc. Aunque la mayoría de las aleaciones de ingeniería contienen una gran cantidad de componentes (la cantidad de algunos de los componentes puede ser muy pequeña, menos del 1%), la representación de diagramas de fase con más de dos componentes en un plano bidimensional no es fácil. Sin embargo, una forma conveniente de representar diagramas de fase de orden superior

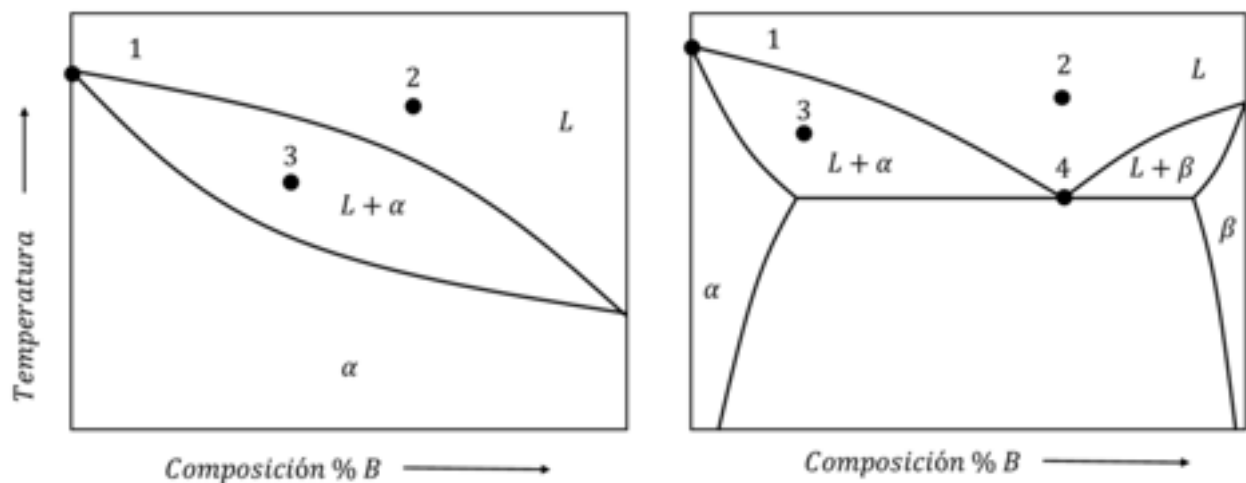


Figura N° 4. Diagramas de fases binarios típicos entre dos metales A y B. a) sistema isomorfo y b) sistema eutéctico.

(más de dos componentes) en dos dimensiones, por ejemplo, en un papel, es considerar solo una sección del diagrama de fase. En consecuencia, un diagrama de fase ternario (que contiene tres componentes) se representa trazando los campos de fase en función de la composición a una temperatura constante (denominadas secciones isotérmicas, y también asumiendo que la presión es constante). Es decir, la constitución completa de las aleaciones se obtiene apilando una sección isotérmica sobre la otra en el orden de temperatura creciente. Así, el diagrama de fase ternario, a temperatura constante, está representado por un triángulo equilátero, cuyos vértices corresponden a los componentes puros. La Figura N° 5 representa un esquema de un diagrama de fase ternario.

Los diagramas de fase binarios y ternarios de aleaciones comunes y comercialmente importantes se pueden encontrar en varios libros de referencia. Ejemplos de estos libros son el volumen 3 de la serie ASM Metals Handbook titulado Alloy Phase Diagrams (2021) o el libro Phase equilibria in iron ternary alloys de G.V. Raynor y V.G. Rivlin (Raghavan *et al.*, 1987). Además, usando programas como FactSage o ThermoCalc podemos construirlos si disponemos de las bases de datos termodinámicas adecuadas.

Más adelante, mostraremos algunos aspectos elementales del uso de ThermoCalc para cálculo en equilibrio. Para aquellos que no se encuentren familiarizados con la forma correcta de leer las composiciones y/o calcular la cantidad relativa de las de las fases en equilibrio, se les sugiere revisar el capítulo cinco del libro Experimental Techniques in Materials and Mechanics de C. Suryanarayana (2011).

La regla de las fases

Hasta ahora hemos estado definido términos como “fase”, “componente”, etc. Repasemos los conceptos y examinemos ahora estos términos de una manera un poco más crítica y veamos lo que realmente queremos decir con ellos. Una fase puede definirse como una parte homogénea de un sistema que es físicamente distinta, químicamente homogénea y mecánicamente separable (en teoría) de otras partes del sistema. Una fase puede existir en estado sólido, líquido o gaseoso. Dos fases diferentes tendrán un límite (intercara) entre ellas y las características físicas, químicas y mecánicas variarán de manera discontinua y abrupta a través del límite. La fase líquida de cualquier material generalmente se representa con la letra “L”, mientras que las fases

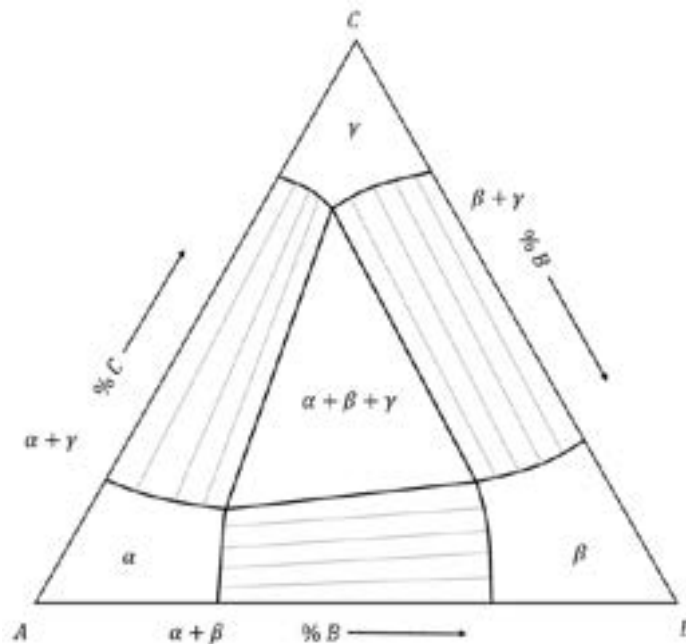


Figura N° 5. Esquema de un diagrama de fase ternario entre los metales A, B y C. Las líneas horizontales en los campos de dos fases representan las líneas de unión (tie lines), que ayudan a determinar las composiciones y cantidades de las diferentes fases presentes.

sólidas se representan con letras griegas minúsculas: α , β , γ , δ , etc.

Un componente es una sustancia química distinta a partir de la cual se forma la fase. Puede entenderse como una sustancia químicamente distinta y esencialmente indivisible. Los componentes son normalmente elementos puros o compuestos estables. La combinación de varios componentes puede constituir una fase. Por ejemplo, cuando el Ni se disuelve en Cu para formar una solución sólida, es una fase, aunque contiene dos componentes. Por tanto, una fase puede tener más de un componente, pero lo contrario no es cierto. Es decir, un componente no puede tener más de una fase. Pero es posible que exista el mismo componente como otra fase a una temperatura y / o presión diferente. Por ejemplo, el agua puede existir como hielo (por debajo de 0°C), agua (entre 0°C y 100°C) o como vapor (vapor de agua, a temperaturas $> 100^{\circ}\text{C}$), aunque sea un componente. Por tanto, Cu, Au, Al, Si, etc., que son metales puros, son componentes. Los compuestos estables como H_2O , NaCl, NiO también son componentes, aunque contienen más de un elemento.

La relación entre el número de componentes y fases en las condiciones dadas de temperatura y presión está determinada por la regla de fase de Gibbs. La regla de las fases determina el número de fases (P) que pueden coexistir en equilibrio con el número mínimo de componentes (C) que se pueden utilizar para formar el sistema y los grados de libertad (F). La regla de la fase se expresa como

$$F = C + 2 - P \quad (6)$$

Los grados de libertad (F) representan el número de variables independientes (temperatura, composición o presión) que se pueden cambiar sin modificar el número de fases (P) para el número dado de componentes (C).

La mayoría de los materiales de ingeniería se procesan a presión atmosférica o cerca de ella, por lo que normalmente tratamos solo con las fases condensadas (líquida y sólida). En consecuencia, la presión puede considerarse fija en 1 atm, es decir, la presión ya no es una variable. Por lo tanto, la regla de fase se puede escribir en una forma modificada (para los sistemas condensados) como

$$F = C + 1 - P \quad (7)$$

Esta es forma de la regla de fase la que usaremos para determinar los grados de libertad en cualquier sistema dado a presión constante.

Es importante darse cuenta de que la regla de fase debe cumplirse en cada región de cada diagrama de fase. (Hay un proverbio que versa: cada regla tiene sus excepciones. ¡Pero, no hay excepciones a la regla de la fase! Se ha dicho que la regla de la fase de Gibbs, un teorema general de la termodinámica es tan fundamental que es poco probable que alguna vez sea derrocado.)

Aplicaciones de la regla de las fases

Mostremos ahora cómo se puede utilizar la regla de fase para determinar la precisión del diagrama de fase. Como se mencionó anteriormente, no hay excepciones a la regla de fase y cada región del diagrama de fase tiene que obedecerla.

Considere el diagrama de fase binario hipotético que se muestra en la Figura N° 4b. Además, recuerde que un diagrama de fase binario involucra dos componentes, que son A y B. Apliquemos ahora la regla de la fase (Ecuación 7) a diferentes regiones en el diagrama de fase (Figura N° 4b). Considere el punto "1" correspondiente al punto de fusión del componente puro A. De los principios termodinámicos, sabemos que tanto la fase sólida como la líquida están en equilibrio en el punto de fusión. Por lo tanto, en el punto de fusión de A, el líquido A y el sólido A están en equilibrio y, por lo tanto, el número de fases es $P = 2$. Además, dado que estamos considerando solo el componente puro, $C = 1$. Sustituyendo estos valores de C y P en la Ecuación 7 da

$$F = 1 + 1 - 2 = 0 \quad (8)$$

Por tanto, los grados de libertad son cero. Es decir, no podemos cambiar la temperatura (y de todos modos no podemos cambiar la composición ya que estamos tratando con un solo componente) y esperamos tener las dos fases (líquido A y sólido A) en equilibrio. Un argumento similar se aplica al punto de fusión del componente B puro.

Consideremos ahora una situación en la que la aleación binaria existe como una sola fase. Considere el punto "2" correspondiente a la fase líquida, L. Esta es una región monofásica y por lo tanto $P = 1$. Además, el número de componentes es 2, es decir, $C = 2$. La sustitución de estos valores en la Ecuación 7 da el resultado

$$F = 2 + 1 - 1 = 2 \quad (9)$$

Por tanto, hay dos grados de libertad. Es decir, para describir completamente la aleación, podemos especificar hasta dos variables y estas son la composición y la temperatura. En otras palabras, podemos mantener la condición de una sola fase de la aleación mientras variamos la temperatura, la composición o ambas. Existe una situación similar en las otras regiones monofásicas, esto es, las regiones de fase α o β .

De manera similar podemos comprobar que para el punto 3 de la Figura N° 4 los grados de libertad son 1 ($P=2$ y $C=2$). $F=1$ significa que para describir completamente el sistema basta con definir la temperatura o la composición pues al modificar la temperatura las composiciones de las fases en equilibrio quedan fijadas (y viceversa). En el punto 4 de la Figura N° 4b existen 3 fases en equilibrio con lo que $P=2$ y $C=3$, al evaluar F en la Ecuación 7 resulta ser nulo igual que para los metales puros. Los puntos invariantes en cualquier sistema de aleación nos ayudan a identificar el número máximo de fases que podrían coexistir en condiciones de equilibrio a una determinada composición y temperatura. Eso significa que el número máximo de fases que podría existir en un sistema de aleación (a una temperatura y composición de aleación determinadas) es el número de componentes más 1.

En los sistemas de aleaciones se producen muchos tipos diferentes de reacciones invariantes. Las reacciones invariantes comunes que involucran tres fases diferentes y que ocurren en sistemas binarios de aleación se representan en la Figura N° 6. En el Diagrama Fe-C podemos identificar transformaciones las peritética, eutéctica y eutectoide.

Diagramas de fases usando thermo-calc

CALPHAD corresponden a las siglas para cálculo de diagramas de fases (en inglés, *CAL*culacion of *PHA*se *DI*agrams) corresponde a un método introducido por Larry Kaufman y Himo Ansara en 1970. El método se basa en el hecho de que un diagrama de fases es una manifestación de las propiedades termodinámicas de equilibrio de un sistema dado, por lo que es posible calcular un diagrama de fases evaluando las propiedades termodinámicas de todas las fases de un sistema. En la actualidad existen varios programas pagos como FactSage (2021), MTDATA (2021), Pandat Software (2021), Matcalc (2021), JMatPro (JMatPro, 2021) y Thermo-Calc (Thermocalc, 2021), además de programas de código abierto como OpenCalphad (2021), PyCalphad (GitHub, 2021) y ESPEI (Bocklund *et al.*, 2019). El método para el cálculo de diagramas de fases me-

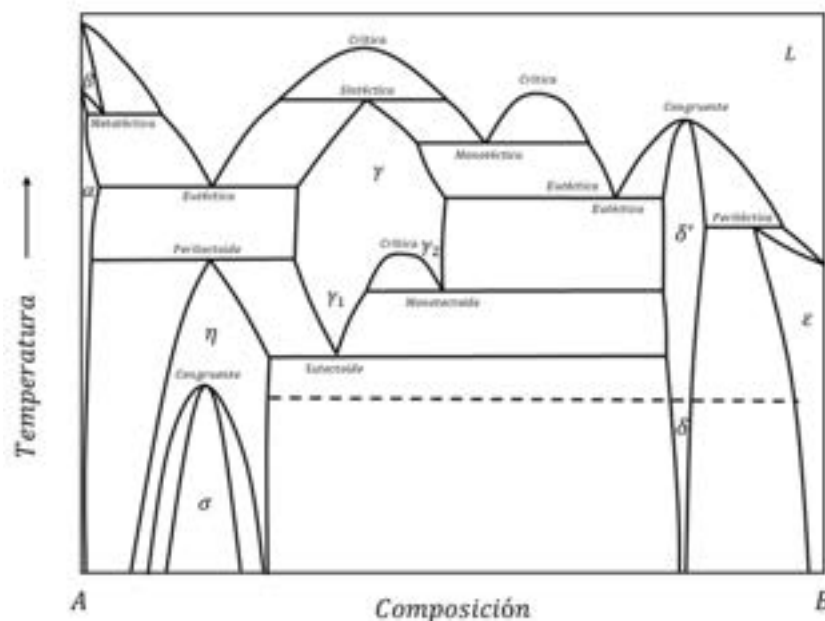


Figura N° 6. Diagrama binario hipotético en que se muestran fases intermedias formadas a partir de varias reacciones invariantes y una transformación polimórfica.

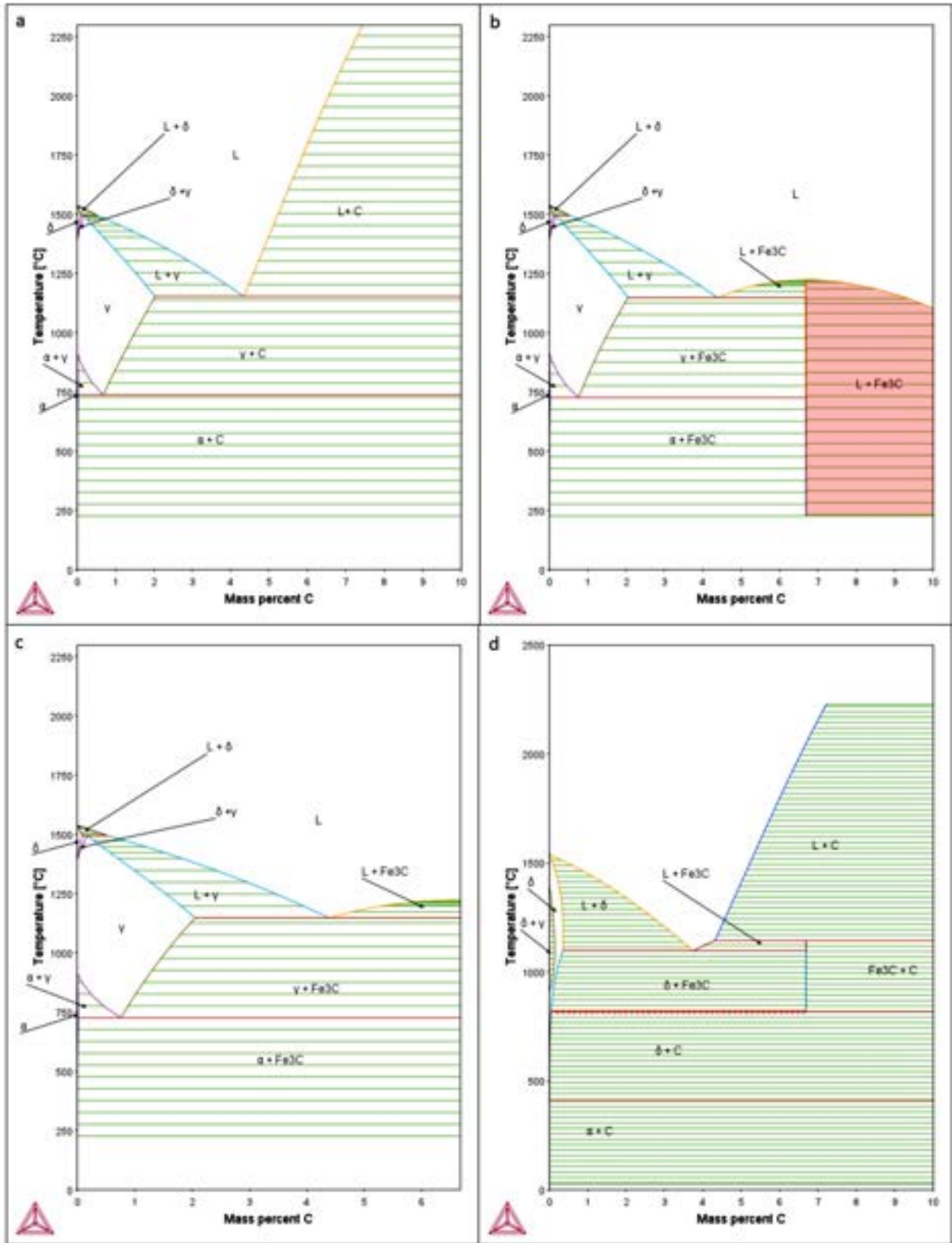


Figura N° 7. Diagramas de de fases del sistema Fe-C obtenidos con la versión académica de Thermo-Calc 2021b.

diente Thermo-Calc es similar a los otros programas mencionados y dado que es posible adquirir de manera gratuita una versión académica desde su página web, mostraremos un ejemplo usando los equilibrios entre Fe y C, estables y metaestables. El método usado para el cálculo de diagramas de fases recopila información experimental sobre los equilibrios de fase en un sistema y la información disponible de estudios termoquímicos y petrofísicos y luego se optimizan algunos parámetros de los modelos matemáticos que describen a cada fase. Esta optimización permite una descripción consistente del diagrama de fases incluso para regiones en las que no se disponen datos y para estados metaestables durante la simulación de transformaciones de fase.

Existen tres factores cruciales para el éxito de los métodos para cálculo de diagramas de fases: (1) La disponibilidad de bases de datos de modelos matemáticos realistas y confiables para la energía libre de Gibbs para cada fase; (2) La disponibilidad de softwares para calcular equilibrios y diagramas de fase con las bases de datos almacenadas; (3) La disponibilidad de personal calificado, con conocimientos de termodinámica metalúrgica y de materiales, para la evaluación de los diagramas calculados y su pertinencia para evaluación de un sistema. Los dos primeros factores se solucionan al emplear alguno de los softwares mencionados y el tercero es más complejo de lograr pues requiere de personas comprometidas con el proceso de enseñanza aprendizaje que logren transferencia de los contenidos vistos en aula a situaciones reales y complejas.

Para mostrar evaluaciones de diagramas de fases usaremos el caso del diagrama Fe-C (estable y metaestable) obtenidos mediante el programa la versión 2021b de Thermo-Calc usaremos la base de datos TCBIN: TC Binary Solution v1.1 (en lo que sigue Thermo-Calc Software TCBIN: TC Binary Solution v1.1 database) (TCBIN, 2021). Para facilitar el entendimiento de lo que viene te recomendamos revisar el video Example T_03 - Fe-C Phase Diagram del canal de YouTube Thermo-Calc Software (2021). Al seleccionar en el Binary calculator los elementos Fe y C, y las fases BCC_A2 (α), FCC_A1 (γ), LIQUID (L), GRAPHITE_A9 (C) y luego presionar el botón "Calculate Phase Diagram" se obtiene la Figura N° 7a. De similar forma seleccionando las fases BCC_A2 (α), FCC_A1 (γ), LIQUID (L) y D011_CEMENTITE (Fe_3C) se obtiene la Figura N° 7b. Las Figuras N° 7a y N° 7b muestran los diagramas Fe-C (estable) y Fe- Fe_3C (metaestable) calculados por Thermo-Calc

bajo las condiciones descritas. Mientras el diagrama estable corresponde a una representación fiel del equilibrio estable del sistema Fe-C el diagrama metaestable muestra un campo bifásico que se extiende más allá la región que define el 100% de la fase cementita (zona achurada en rojo). Por lo que el diagrama ha de ser considerado válido hasta un porcentaje en peso de C de 6,67% (contenido de C en Fe_3C). La Figura N° 7c muestra una representación fiel del equilibrio metaestable del sistema Fe-C.

Una violación a la regla de las fases es las que se obtiene al calcular un diagrama de fases tras marcar la lista completa de fases disponibles en la base de datos. En tal situación se obtiene un diagrama en el que se pueden observar dos campos bifásicos ($\delta+\text{Fe}_3\text{C}$ y $\delta+\text{C}$) que no se encuentran separados por uno monofásico. La línea roja punteada en la Figura N° 7d muestra la separación entre estos campos bifásicos. De la regla de las fases sabemos que en un sistema binario es posible encontrar máximo 3 fases en equilibrio y esto da origen a una transformación invariante en que los grados de libertad son cero. La situación antes descrita muestra que el equilibrio entre las fases $\delta+\text{Fe}_3\text{C}$ y C, se cumple en un rango de composición a temperatura fija en tal caso $F=1$ y no 0 como se mostró en la sección previa. Otras violaciones a la regla de las fases son mostradas en el volumen 3 de la serie ASM Metals Handbook (2021), en el mismo documento se muestran incluso problemas que se relacionan con las curvaturas de las curvas que separan los bordes de fases que son sumamente útiles a la hora de evaluar la validez de los diagramas de fases calculados mediante softwares.

Si el lector desea disponer de otros tutoriales disponibles en el canal de Youtube de Thermo-Calc Software, escritos en español, los invitamos a visitar la siguiente carpeta de Google Drive en que sintetizamos el trabajo de este equipo.

Conclusiones

Con la rápida irrupción de programas computacionales las nuevas generaciones se han volcado a su uso a veces sin mucha preparación, por lo que estos programas se transforman en cajas negras que arrojan resultados que pocas veces son evaluados desde una perspectiva crítica de su validez. Es el caso de programas de modelamiento de propiedades mecánicas, cristalografía y termodinámica, por mencionar solo algunos. El aprendizaje de ciencias

básicas para la evaluación crítica, previo al uso de programas es fundamental. Conocer las bases sobre las que se sostienen programas como Thermo-Calc es de gran utilidad para valorar su utilidad. El uso de programas es una de las herramientas disponibles para el aprendizaje significativo que permita transferencia de contenidos a situaciones reales y complejas con el afán de dar soluciones a problemas identificados.

La brecha generacional entre quienes dictan asignaturas y quienes asisten como estudiantes, a veces dificulta el proceso de aprendizaje y la empatía académico-estudiante, particularmente para una generación que ha sido madurada en la era digital. La situación anterior ha sido fielmente representada en la serie de Netflix Studios *The Chair* (La Directora).

La innovación en docencia, la incorporación del uso de programas y el compromiso de los estudiantes con su proceso de aprendizaje es fundamental, pues los métodos de enseñanza activos descansan en esto. Los estudiantes que no leen y/o no son capaces de preguntarse y responderse a sí mismos no serán exitosos por mucho que los métodos de enseñanza estén a la vanguardia.

Practicar la ciencia de forma consciente y bien informada es lo que realmente supone todo el negocio de hacer ciencia. Además, entender la termodinámica detrás de la metalurgia aporta diversión, satisfacción intelectual y facilita nuestro entendimiento del entorno. Esperamos que hayan disfrutado de leer este trabajo tanto como lo hemos disfrutado escribiendo.

Referencias

ASM Handbook. 2021. Volume 3: Alloy Phase Diagrams - ASM International [Internet]. https://www.asminternational.org/bestsellers/-/journal_content/56/10192/25871543/

ASM International. 2021. Binary Alloy Phase Diagrams, https://www.asminternational.org/online-catalog/alloy-phase-diagrams/-/journal_content/56/10192/57718G/PUBLICATION

Bocklund B, Otis R, Egorov A, Obaied A, Roslyakova I, Liu ZK. 2019. ESPEI for efficient thermodynamic database development, modification, and uncertainty quantification: application to Cu–Mg. *MRS Communications* 9: 618-627.

FactSage. 2021. [Internet]. <https://www.factsage.com>

Gaskell DR, Laughlin DE. 2017. *Introduction to the thermodynamics of materials*. CRC Press, Boca Raton, USA. 2017.

GitHub. 2021. pycalphad [Internet]. <https://github.com/pycalphad>

JMatPro. 2021. Sente Software - JMatPro® [Internet]. <https://www.sentesoftware.co.uk/jmatpro>

Matcalc. 2021. Soluciones de procesamiento metalúrgico [Internet]. <https://www.matcalc-engineering.com/start/>

MTDATA. 2021. Introduction [Internet]. <https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/mtdata/introduction.html>

OpenCalphad. 2021. Downloads | OpenCalphad [Internet]. <http://www.opencalphad.com/downloads.html>

Pandat Software. 2021. CALPHAD-based materials design [Internet]. CompuTherm. 2020 <https://computherm.com/software>

Porter DA, Easterling KE. 2009. Phase transformations in metals and alloys (Revised Reprint). CRC Press, Boca Raton, USA.

Raghavan V, Raynor GV, Rivlin VG. 1987. Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys: Phase equilibria in iron ternary alloys. ASM International.

Suryanarayana C. 2011. Experimental techniques in materials and mechanics. CRC Press, Boca Raton, USA.

Thermo-Calc. 2021. Computational Materials Engineering [Internet]. Thermo-Calc Software. <https://thermocalc.com/>

Thermo-Calc Software TCBIN. 2021. TC Binary Solution v1.1 database database

Thermo-Calc Software. 2021. Example T_03 - Fe-C Phase Diagram [Internet]. <https://www.youtube.com/watch?v=ibsL71cTcMM>