

Capítulo 3

Información disponible sobre los subsistemas

A hundred times every day I remind myself that my inner and outer life are based on the labors of other men, living and dead, and that I must exert myself in order to give in the same measure as I have received and am still receiving. . .

Albert Einstein

En este capítulo se expondrá la información bibliográfica disponible sobre las propiedades termodinámicas de los componentes puros y diferentes subsistemas del sistema Cu-O-H-Pb. Dicha información será de utilidad para la modelización de las diferentes fases que toman parte en los equilibrios del sistema Cu-O-H-Pb. Comenzaremos exponiendo brevemente las diferentes formas en las que se encuentran reportados los datos termodinámicos en la bibliografía y su tratamiento para obtener las energías libres de Gibbs a partir de ellos.

3.1 Formas en la que se encuentra disponible la información termodinámica

No haremos una descripción exhaustiva de todas las formas en la que puede obtenerse la información termodinámica ni tampoco se pretende hacer una descripción de los métodos experimentales utilizados para obtenerlos. Para una descripción de los métodos de medidas termodinámicas en aleaciones se pueden consultar las referencias [11] y [12]. Trataremos de comentar las formas más comunes en las que

se encuentran reportados los datos experimentales y la manera de obtener la energía libre de Gibbs a partir de ellos, ya que la modelización termodinámica de las diferentes fases se hará utilizando esta función de estado.

3.1.1 Energía libre estándar de los elementos

Las energías libres estándar de los elementos se pueden encontrar tabuladas para diferentes temperaturas [13] o como funciones de la temperatura [14] de la forma

$$G = a + bT + cT \ln T + \sum d_j T^j, \quad (3.1)$$

en donde a , b , c y d_j son coeficientes constantes y j es entero y toma usualmente los valores 2, 3 y -1.

Cuando se expresa la energía libre estándar en función de la temperatura siempre se hace en relación a alguna referencia. Esta referencia puede ser la misma sustancia a una determinada temperatura constante. Si se cambia la elección de la referencia, esto no sólo comporta un desplazamiento de la curva de $G^\circ(T)$, también se verá afectada la pendiente de la curva debido a que la energía libre tiene una parte entálpica y una entrópica,

$$G^\circ = H^\circ - TS^\circ, \quad (3.2)$$

y ninguna de estas dos magnitudes tiene un cero natural. Es necesario entonces definir referencias para ambas magnitudes. Esto es posible porque todas las sustancias tienen, para una fase, temperatura y presión dadas, un único valor de H y de S como consecuencia de las leyes de la termodinámica. Habitualmente se suele elegir los valores de la entalpía y entropía de la fase estable del elemento en cuestión a una temperatura de 0 K o de 298.15 K y a la presión estándar (que generalmente es de 1 atm o 1 bar). También es posible definir las referencias para H y S usando diferentes estados para cada uno. Una de las definiciones más usadas es:

$$\Delta G^\circ = G^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ K}) + TS^\circ(0 \text{ K}). \quad (3.3)$$

donde comúnmente se adopta la convención $S^\circ(0 \text{ K}) = 0$, y $H^\circ(298.15 \text{ K})$ se toma como el valor del elemento en su forma más estable a 298.15 K y 1 atm. Esta elección es llamada *Referencia de Elemento Estándar (Standard Element Reference)* y se denota como H^{SER} . Las energías libres estándar se suelen dar en la forma

$$G^\circ - H^{\text{SER.}}{}^1$$

3.1.2 Energía libre de compuestos a partir de la energía libre de formación

La energía libre estándar de los compuestos se puede calcular a partir de las energías libres de formación de los mismos o de las constantes de equilibrio de formación a la presión estándar. La energía libre de formación de un compuesto a una dada temperatura es igual a la diferencia entre la energía libre del compuesto a dicha T y la de los elementos constituyentes ponderados con el correspondiente coeficiente estequiométrico a la misma T . Por supuesto que la energía libre de los elementos constituyentes debe corresponder a la fase estable a dicha temperatura. De esta manera la energía libre estándar de un compuesto A_rB_t se puede escribir:

$$G_{A_rB_t}^\circ = \Delta G_{A_rB_t}^{\text{of}} + rG_A^\circ + tG_B^\circ. \quad (3.4)$$

En caso de contar con la constante de equilibrio en lugar de la energía libre de formación, se puede obtener el valor de esta última a partir de la relación

$$\Delta G^{\text{of}} = RT \ln K^{\text{f}}. \quad (3.5)$$

3.1.3 Energía libre a partir de la capacidad calorífica

Se pueden obtener las expresiones de H° y S° a partir de la capacidad calorífica mediante las relaciones

$$H^\circ(T) - H^{\text{SER}} = \int_{298}^T C_p(T, P^\circ) dT \quad (3.6)$$

y

$$S^\circ(T) = \int_0^T \frac{C_p(T, P^\circ)}{T} dT. \quad (3.7)$$

Las capacidades caloríficas suelen venir tabuladas para diferentes temperaturas

¹Es importante notar que el estado de referencia al que se hace mención aquí no es el mismo concepto que el utilizado en 2.6 en el que se utiliza una referencia a partir de la cual medir las propiedades de mezcla. En este caso el problema aparece cuando se quiere expresar la energía libre de un elemento en forma numérica. La energía libre no tiene un cero natural por lo que la elección del mismo está sujeto a la conveniencia.

o como funciones polinómicas de la forma

$$C_p = -c - \sum j(j-1)d_j T^{j-1}, \quad (3.8)$$

donde se ha usado la misma nomenclatura que en la ecuación (3.1) del apartado 3.1.1. Varios de los coeficientes pueden ser nulos.

Las ecuaciones (3.6) y (3.7) se pueden aplicar en el intervalo de temperaturas en el que no se produce ninguna transformación de fase. Para temperaturas superiores a la del punto de transformación hay que añadir la entalpía y entropía de transformación respectivamente, para calcular H° y S° de la fase transformada.

3.2 Notación utilizada para indicar las fases

Para indicar a qué fase pertenecen las diferentes funciones termodinámicas y variables de composición de los diferentes componentes usaremos la siguiente notación de paréntesis:

- Los subíndices que indican el componente en una dada variable estará encerrado entre paréntesis para indicar que dicha variable pertenece a la fase *gaseosa*: $()$.
- Para las fases líquidas usaremos llaves: $\{ \}$.
- Las disoluciones sólidas quedarán indicadas con corchetes: $[]$.
- Los compuestos estequiométricos de línea serán indicados encerrando los componentes entre los símbolos: $\langle \rangle$.

3.3 Sistemas de un componente

Los datos termodinámicos de los elementos se encuentran más o menos normalizados a través de las Tablas Termoquímicas JANAF [13] y de la base de datos de SGTE (*Scientific Group Thermodata Europe*) [14].

Todos los valores están dados en forma relativa a la entalpía del estado de referencia SER. Todos los parámetros están dados en unidades SI (la energía de Gibbs tiene unidades de J/mol).

3.3.1 Cobre puro

Los datos de la energía libre de Gibbs del Cu han sido tomados de la referencia [14], tanto para la fase sólida como para la líquida. La estructura cristalina estable para el cobre es la cúbica centrada en las caras (FCC). El punto de fusión se encuentra a 1357.77 K.

3.3.1.1 Cobre sólido (FCC)

La energía libre estándar de Gibbs del Cu para la fase sólida cristalina FCC en función de la temperatura está descrita por la función:

$$298.15 \text{ K} \leq T < 1357.77 \text{ K}$$

$$G_{[\text{Cu}]}^{\circ}(T) - H_{\text{Cu}}^{\text{SER}} = -7770.458 + 130.485235T - 24.112392T \ln T - 0.00265684T^2 + 1.29223 \times 10^{-7}T^3 + 52478T^{-1} \quad (3.9a)$$

$$1357.77 \text{ K} \leq T < 3200 \text{ K}$$

$$G_{[\text{Cu}]}^{\circ}(T) - H_{\text{Cu}}^{\text{SER}} = -13542.026 + 183.803828T - 31.38T \ln T + 3.64167 \times 10^{-29}T^{-9} \quad (3.9b)$$

3.3.1.2 Cobre líquido

La fase líquida de Cu queda descrita por la función:

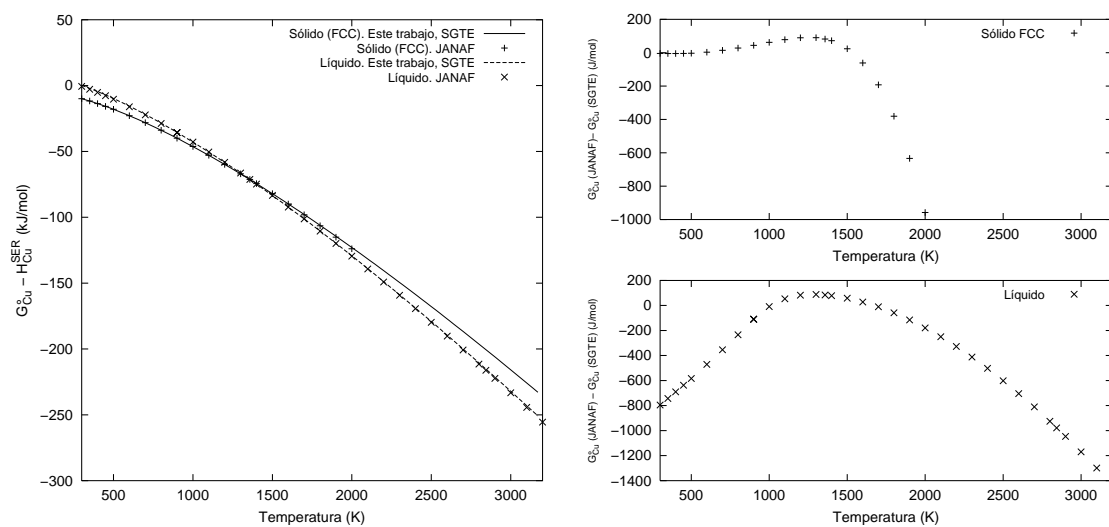
$$298.15 \text{ K} \leq T < 1357.77 \text{ K:}$$

$$G_{\{\text{Cu}\}}^{\circ}(T) - H_{\text{Cu}}^{\text{SER}} = G_{[\text{Cu}]}^{\circ} - H_{\text{Cu}}^{\text{SER}} + 12964.735 - 9.511904T - 5.8489 \times 10^{-21}T^7 \quad (3.10a)$$

$$1357.77 \text{ K} \leq T < 3200 \text{ K:}$$

$$G_{\{\text{Cu}\}}^{\circ}(T) - H_{\text{Cu}}^{\text{SER}} = G_{[\text{Cu}]}^{\circ} - H_{\text{Cu}}^{\text{SER}} + 13495.481 - 9.922344T - 3.642 \times 10^{29}T^{-9} \quad (3.10b)$$

En la figura 3.1 se puede observar la energía de Gibbs para las fases sólida y líquida en función de la temperatura.



(a) Energía de Gibbs de Cu

(b) Datos de JANAF respecto a este trabajo

Figura 3.1: Energía de Gibbs de las fases sólida y líquida de Cu. En líneas se observan las funciones dadas por Dinsdale, adoptados en este trabajo, y en puntos los datos de las tablas JANAF.

3.3.2 Oxígeno puro

La energía de Gibbs molar del O gaseoso fue tomada de [14]. Se ha tomado como estado de referencia (SER) 1/2 mol de O_2 gaseoso a 298.15 K y 1 atm. La energía se escribe, en función de la temperatura:

$$298.15 \text{ K} \leq T < 1000 \text{ K:}$$

$$\begin{aligned} G_{(O)}^{\circ}(T) - H_O^{SER} = & -3480.87 - 25.503038T - 11.136T \ln T \\ & -0.005098888T^2 + 6.61846 \times 10^{-7}T^3 \\ & -38365T^{-1} \end{aligned} \quad (3.11a)$$

$$1000 \text{ K} \leq T < 3300 \text{ K:}$$

$$\begin{aligned} G_{(O)}^{\circ}(T) - H_O^{SER} = & -6568.763 + 12.65988T - 16.8138T \ln T \\ & -5.95798 \times 10^{-4}T^2 + 6.781T^3 + 262905T^{-1} \end{aligned} \quad (3.11b)$$

En la figura 3.2 puede observarse la curva de $G_{(O)}^{\circ} - H_{O}^{\text{SER}}$ y los datos de la tabla JANAF.

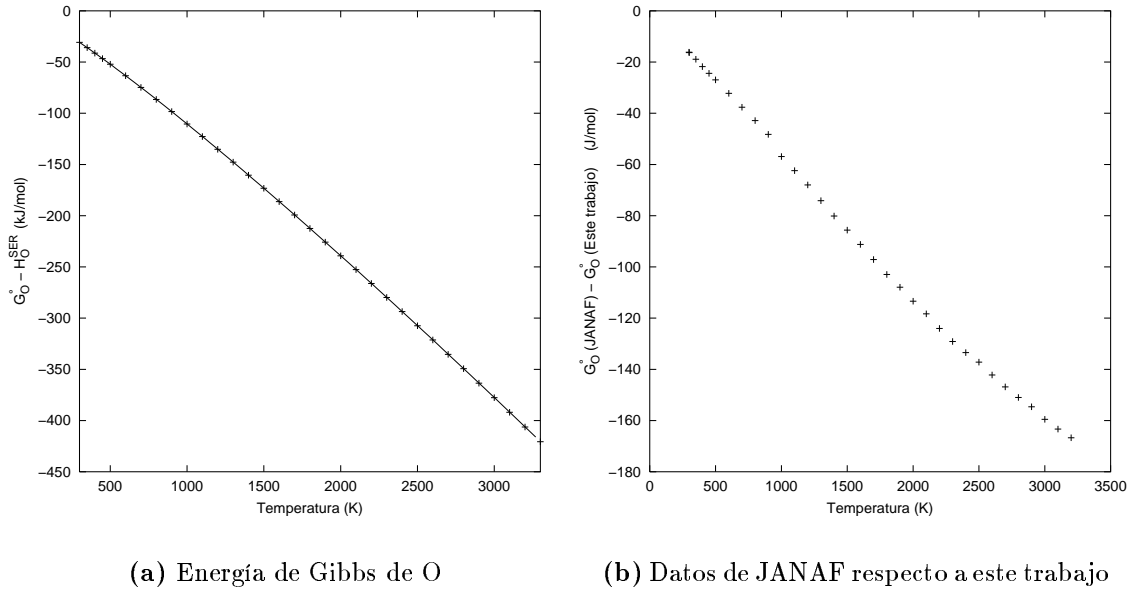


Figura 3.2: Energía de Gibbs de 1/2 mol de O_2 gaseoso a 1 atm. La línea indica la función dada por Dinsdale y en puntos los datos de las tablas JANAF.

3.3.3 Hidrógeno puro

Para el H gaseoso se ha tomado la expresión de la energía de Gibbs dada por [15]:

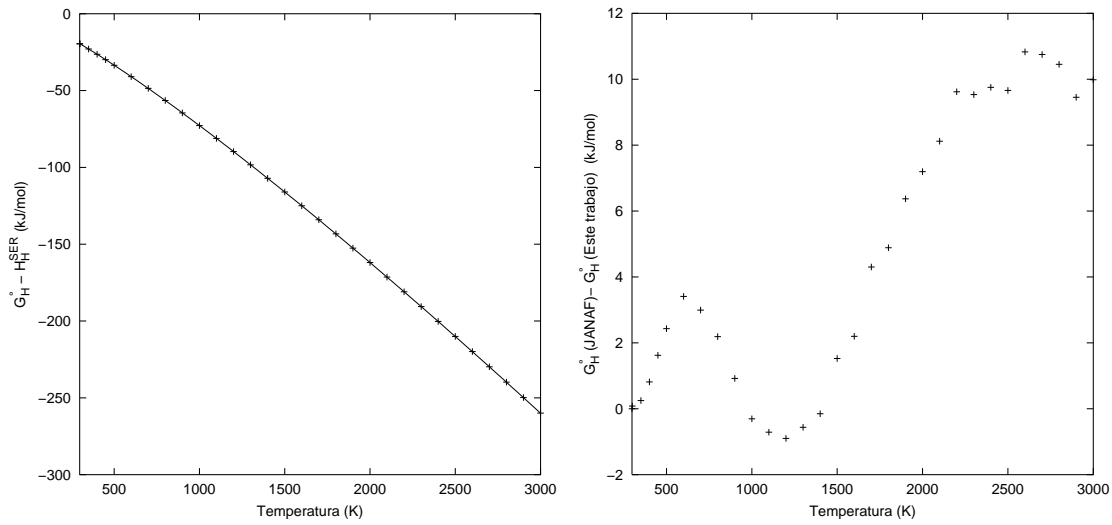
$$\begin{aligned}
 G_{(H)}^{\circ}(T) - H_H^{\text{SER}} = & -56619.804 + 224.5812275T - 32.711815T \ln(T) \\
 & + 16657.5 \ln(T) + 1.51295 \times 10^{-4}T^2 + 644200T^{-1} \\
 & - 3.40733335 \times 10^{-9}T^3 - 886250T^{-2} - 4130.6\sqrt{T} \quad (3.12)
 \end{aligned}$$

El rango de temperaturas en la que es aplicable esta expresión es $298.15 \text{ K} < T < 6000 \text{ K}$. El estado de referencia (SER) corresponde a 1/2 mol de H_2 gaseoso a 298.15 K y 1 atm.

En la figura 3.3 puede observarse la energía de Gibbs de H.

3.3.4 Plomo puro

Las energías de Gibbs del Pb han sido tomadas de [14]. El punto de fusión se encuentra a 600.612 K.



(a) Energía de Gibbs de H

(b) Datos de JANAF respecto a este trabajo

Figura 3.3: Energía de Gibbs de 1/2 mol de H₂ gaseoso a 1 atm. La línea indica la función dada por la función 3.12 y en puntos los datos de las tablas JANAF.

3.3.4.1 Plomo sólido

El plomo sólido cristalino tiene varias estructuras cristalinas posibles, pero la más estable a todas las temperaturas es la FCC. Ésta estructura es la que se toma como referencia (SER). Las relaciones que aparecen abajo muestran las energías libres del plomo sólido FCC.

298.15 K $\leq T < 600.61$ K:

$$G_{[\text{Pb}]}^{\circ}(T) - H_{\text{Pb}}^{\text{SER}} = -7650.085 + 101.700244T - 24.5242231T \ln T - 0.00365895T^2 - 2.4395 \times 10^{-7}T^3 \quad (3.13a)$$

600.61 K $\leq T < 1200$ K:

$$G_{[\text{Pb}]}^{\circ}(T) - H_{\text{Pb}}^{\text{SER}} = -10531.095 + 154.243182T - 32.4913959T \ln T + 0.00154613T^2 + 8.05448 \times 10^{25}T^{-9} \quad (3.13b)$$

1200 K $\leq T < 2100$ K:

$$\begin{aligned}
G_{[\text{Pb}]}^{\circ}(T) - H_{\text{Pb}}^{\text{SER}} &= 4157.616 + 53.139072T - 18.9640637T \ln T \\
&\quad - 0.002882943T^2 + 9.8144 \times 10^{-8}T^3 \\
&\quad - 2696755T^{-1} + 8.05448 \times 10^{25}T^{-9}
\end{aligned} \quad (3.13c)$$

3.3.4.2 Plomo líquido

La energía libre del Pb líquido queda descrita por:

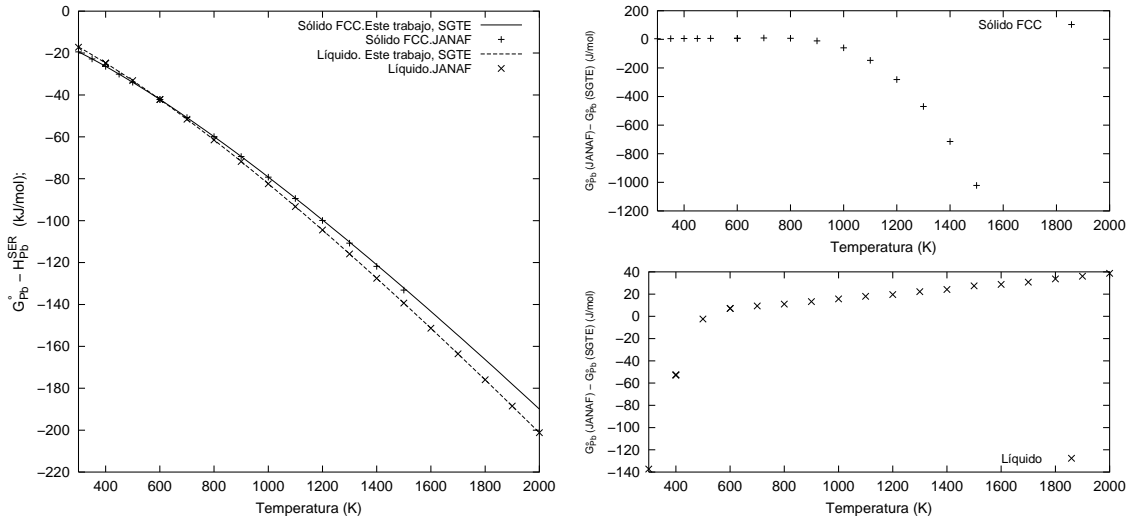
$$298.15 \text{ K} \leq T < 600.61 \text{ K}:$$

$$G_{\{\text{Pb}\}}^{\circ}(T) = G_{[\text{Pb}]}^{\circ}(T) + 4672.124 - 7.750683T - 6.019 \times 10^{-19}T^7 \quad (3.14a)$$

$$600.61 \text{ K} \leq T < 2100 \text{ K}:$$

$$G_{\{\text{Pb}\}}^{\circ}(T) = G_{[\text{Pb}]}^{\circ}(T) + 4853.137 - 8.067135T - 8.05448 \times 10^{25}T^{-9} \quad (3.14b)$$

En la figura 3.4 pueden observarse las energías libres del Pb sólido FCC y líquido.



(a) Energía de Gibbs de Pb

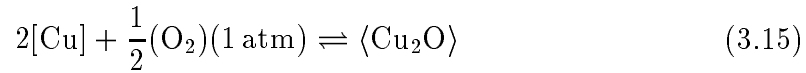
(b) Datos de JANAF respecto a este trabajo

Figura 3.4: Energía de Gibbs de las fases sólida y líquida del Pb. En líneas se observan las funciones dadas por Dinsdale y en puntos los datos de las tablas JANAF.

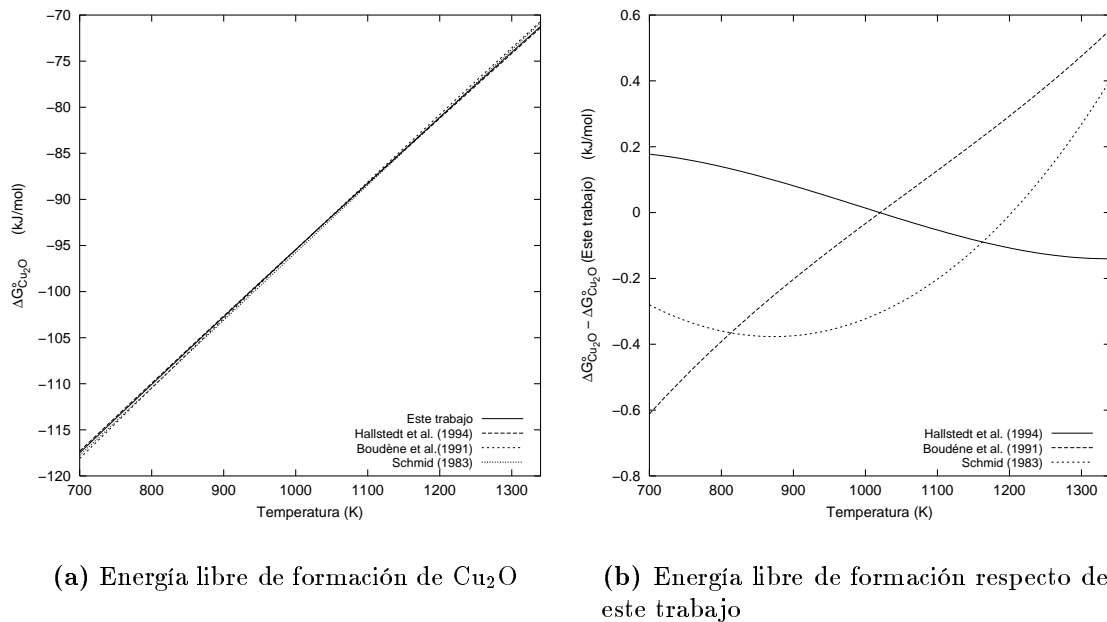
3.3.5 Óxido cuproso (Cu_2O)

3.3.5.1 Fase sólida

La energía de Gibbs de la reacción:



fue calculada utilizando los datos de las Tablas Termoquímicas JANAF [13]. En la figura 3.5 se muestra la diferencia entre la energía de Gibbs de la reacción 3.15 hallada en este trabajo con las halladas por otros autores.



(a) Energía libre de formación de Cu_2O

(b) Energía libre de formación respecto de este trabajo

Figura 3.5: Energía de formación de Cu_2O sólido según diferentes autores correspondiente a la reacción 3.15.

La energía de Gibbs para la reacción 3.15 queda descrita por la función:

$$G_{(\text{Cu}_2\text{O})}^\circ = 2G_{[\text{Cu}]}^\circ + \frac{1}{2}G_{(\text{O}_2)}^\circ - 178945 + 192.074T - 17.3296T \ln T + 0.0134659T^2 - 2.95612 \times 10^{-6}T^3 + 622563T^{-1} \quad (3.16)$$

Se han reportado pequeñas desviaciones de la estequiometría del orden de 10^{-4} en fracción molar de O a 1450 K que no fueron consideradas en este trabajo [16, 17].

3.3.5.2 Fase líquida

Para obtener la energía de Gibbs del Cu_2O líquido se utilizaron los datos experimentales de temperatura y entalpía de fusión aportados por [18]. La entalpía de fusión reportada tiene un valor de $\Delta H_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{ofus}} = 64224 \text{ J/mol}$ y la temperatura es de $T_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{fus}} = 1515 \text{ K}$. Con estos datos se obtiene la energía de Gibbs de la fase líquida a partir de la energía libre del compuesto sólido obteniéndose la relación:

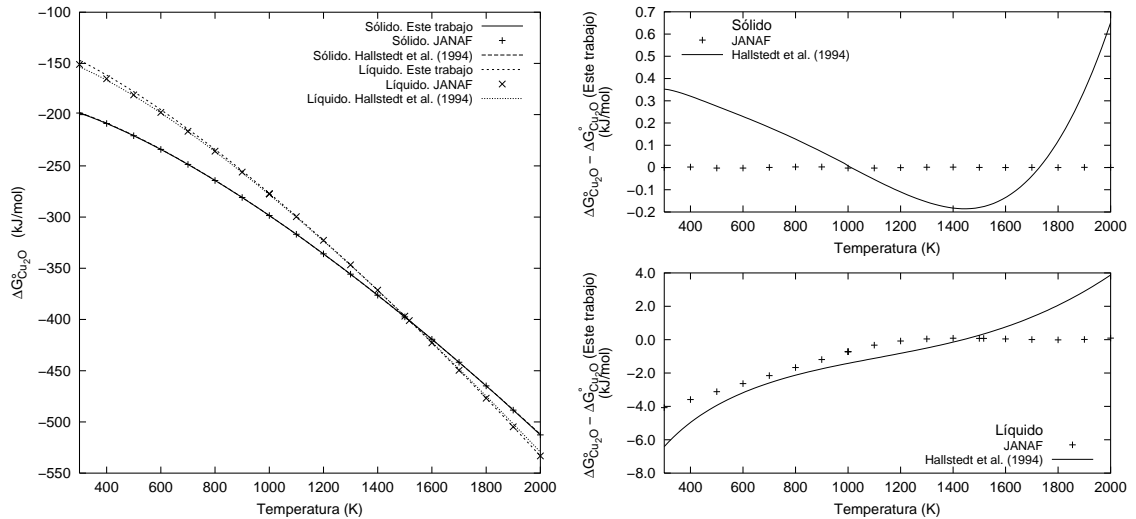
$$G_{\{\text{Cu}_2\text{O}\}}^{\circ} = G_{(\text{Cu}_2\text{O})}^{\circ} + \Delta H_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{ofus}} - T\Delta S_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{ofus}} \quad (3.17)$$

siendo $\Delta S_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{ofus}} = \Delta H_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{ofus}}/T_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{fus}}$ la entropía de fusión.

El estado estándar de $\{\text{Cu}_2\text{O}\}$ es:

$$G_{\{\text{Cu}_2\text{O}\}}^{\circ} = 2G_{[\text{Cu}]}^{\circ} + \frac{1}{2}G_{(\text{O}_2)}^{\circ} - 114721 + 149.68T - 17.33T \ln T + 0.01347T^2 - 2.9561 \times 10^{-6}T^3 + 622563T^{-1} \quad (3.18)$$

En la figura 3.6 puede observarse la diferencia entre la energía experimental y los valores determinados en este trabajo usando los datos de [18].

(a) Energía de Gibbs de Cu_2O

(b) Energía de Gibbs respecto a este trabajo

Figura 3.6: Diferencia de la energía libre del Cu_2O líquido entre los valores experimentales o calculados de otros trabajos y este trabajo .

Puede verse que hay una mayor coincidencia con los datos de [13] para tem-

peraturas donde la fase es estable (altas temperaturas) que con la curva dada por [19].

3.3.6 Monóxido de plomo (PbO)

Para el monóxido de plomo se utilizaron los datos de la energía libre de formación de la base de datos THERMODYNAMICS [20].

3.3.6.1 Fase sólida

La energía libre para el monóxido de plomo sólido es:

$$G_{\text{(PbO)}}^{\circ} = G_{\text{[Pb]}}^{\circ} + \frac{1}{2}G_{\text{(O}_2\text{)}}^{\circ} - 233536 + 316.178T - 32.2948T \ln T + 0.0205431T^2 - 3.52003 \times 10^{-6}T^3 + 927908T^{-1} \quad (3.19)$$

donde $298.15 \text{ K} \leq T \leq 1400 \text{ K}$.

3.3.6.2 Fase líquida

A la temperatura de 1160 K se produce la fusión del PbO. La energía libre del PbO líquido puede escribirse:

$$G_{\{\text{PbO}\}}^{\circ} = G_{\text{[Pb]}}^{\circ} + \frac{1}{2}G_{\text{(O}_2\text{)}}^{\circ} - 206283 + 213.047T - 18.2045T \ln T \quad (3.20)$$

donde $298.15 \text{ K} \leq T \leq 2100 \text{ K}$.

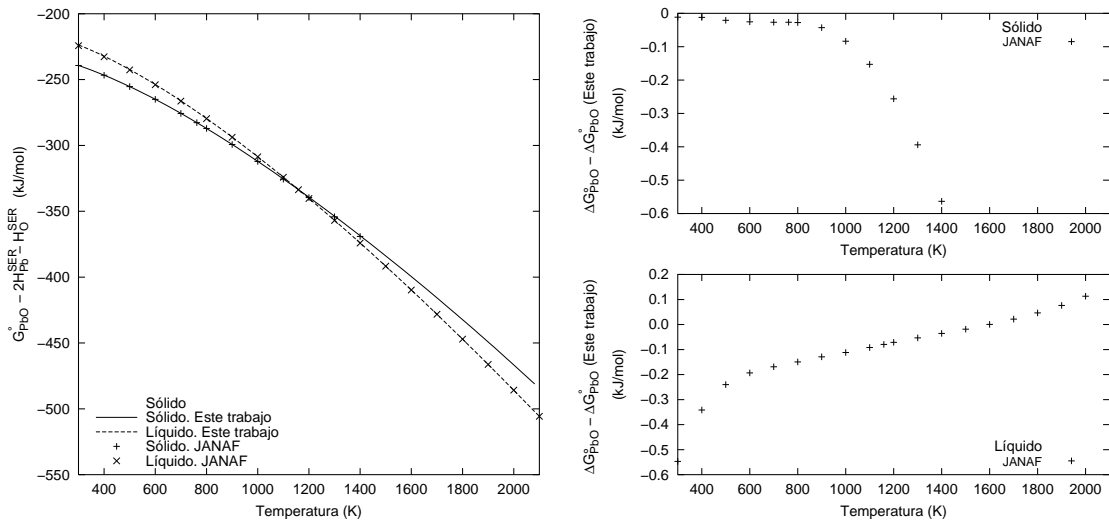
En la figura pueden observarse las curvas de la energía libre del PbO sólido y líquido y los datos correspondientes a las tablas JANAF.

3.3.7 Vapor de agua (H₂O)

Para el vapor de agua se tomó la expresión de la energía libre dada por [15]:

$$G_{\text{(H}_2\text{O)}}^{\circ} = G_{\text{(H}_2\text{)}}^{\circ} + \frac{1}{2}G_{\text{(O}_2\text{)}}^{\circ} - 1629560 + 4140.67T - 393.216T \ln T + 398602 \ln T + 0.0257569T^2 - 6.79021 \times 10^{-7}T^3 + 2.89141 \times 10^7T^{-1} - 9.15926 \times 10^8T^{-2} - 88355.3\sqrt{T} \quad (3.21)$$

donde $298 \text{ K} < T < 6000 \text{ K}$.

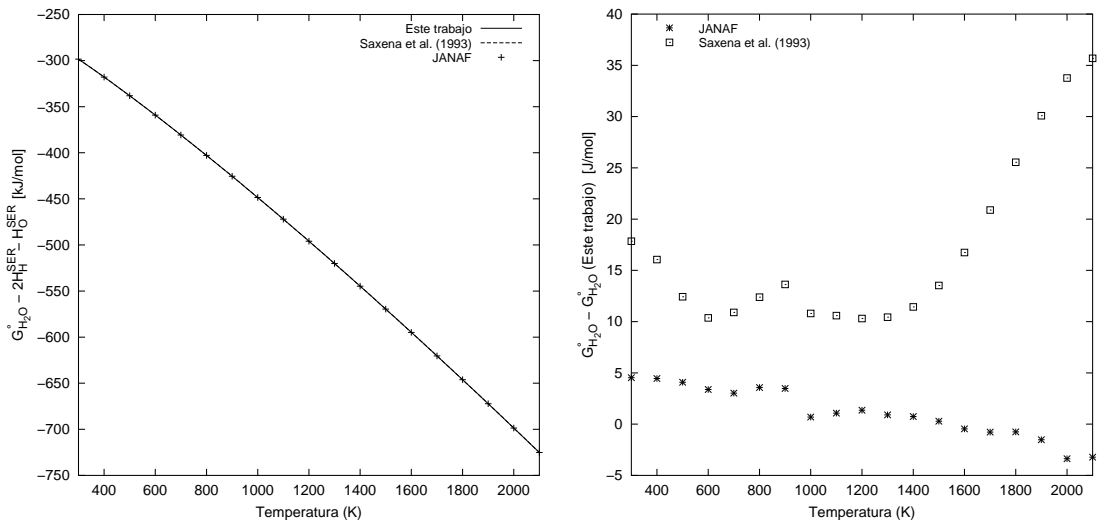


(a) Energía de Gibbs de PbO

(b) Energía de Gibbs respecto a este trabajo

Figura 3.7: Energía de Gibbs del PbO sólido y líquido. Las curvas se cruzan a la temperatura de fusión (1160 K).

En la figura 3.8 pueden verse los valores que toma la energía libre con la función 3.21 y los valores dados por las tablas JANAF.



(a) Energía de Gibbs de H₂O

(b) Energía de Gibbs respecto de este trabajo

Figura 3.8: Energía libre de Gibbs del vapor de agua.

3.4 Sistemas binarios

3.4.1 Sistema Cu-O

En la figura 3.9 se muestra el diagrama de equilibrio entre fases en el intervalo de composiciones desde Cu puro hasta un contenido de 50% molar de O ($\sim 20\%$ en peso) adaptado de [21]. El diagrama está representado en función del porcentaje atómico de O en el eje inferior (%at.) y porcentaje en peso en el eje superior (%wt.). Estudios más recientes de Hallstedt *et al.* [19] resultan coincidentes en esencia con este diagrama. El diagrama presenta una laguna de miscibilidad para la fase líquida cuyo punto crítico se halla a una temperatura de aproximadamente 1630 K y $x_O = 0.21$. [19]

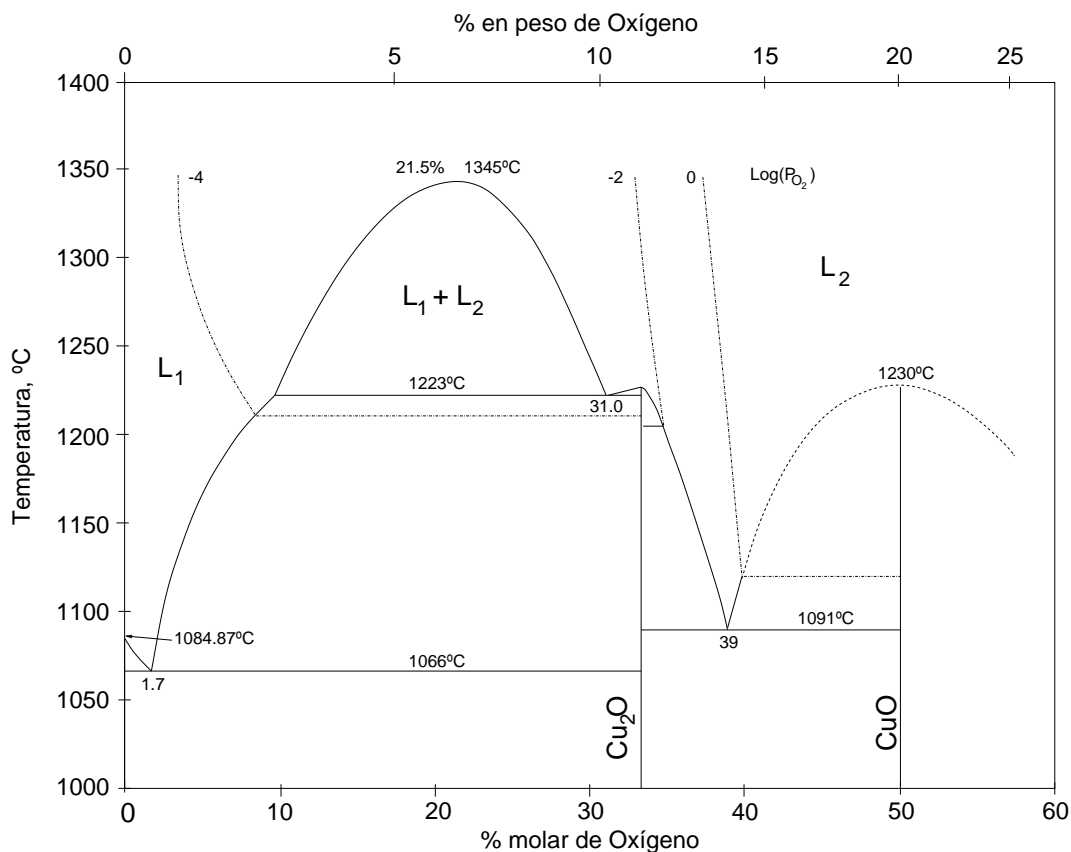


Figura 3.9: Diagrama de fases del sistema Cu-O según [21].

En la tabla 3.1 se muestran los datos de temperatura y composición de las reacciones relevantes para este trabajo dados por diferentes autores.

La solubilidad sólida de oxígeno en cobre es muy baja, alcanzando un máximo de aproximadamente 0.03%at. (75ppm) a la temperatura eutéctica, como puede

Reacción	x_O		$\text{Log}(P_{O_2})$	T (K)	Tipo de reacción	Ref.
$L \rightleftharpoons L_1 + L_2$	0.215		-3.22	1618	Punto crítico	[21]
	0.2189		-3.14	1616		[22]
	0.21			1653		[23]
	0.21		-3.20	1608		[24]
$L_2 \rightleftharpoons \langle Cu_2O \rangle$	0.33		-3.49	1502	Fusión congruente	[21]
	0.33		-3.57	1501		[19]
	0.33		-3.45	1500		[22]
	0.33			1515		[23]
	0.33		-3.41	1502		[24]
$L_2 \rightleftharpoons L_1 + \langle Cu_2O \rangle$	0.31	0.0957	0.33	-3.93	Monotéctica	[21]
	0.311	0.092	0.33	-3.91		[19]
	0.3081	0.097	0.33	-3.85		[22]
	0.306	0.0923	0.33			[23]
	0.3065	0.099	0.33	-3.84		[24]
				1473		[25]
$L_1 \rightleftharpoons [Cu] + \langle Cu_2O \rangle$	0.017	3×10^{-4}	0.33	-5.57	Eutéctica	[21]
	0.01746	2.2×10^{-4}	0.33	-5.57		[19]
	0.017	3.05×10^{-4}	0.33	-5.53		[22]
	0.0154		0.33			[23]
	0.0174		0.33	-5.51		[24]

Tabla 3.1: Reacciones del sistema Cu-O de relevancia para este trabajo según diferentes autores.

apreciarse en la figura 3.10. En la figura 3.11 está representado el diagrama de estabilidad del sistema Cu-O dado por [21].

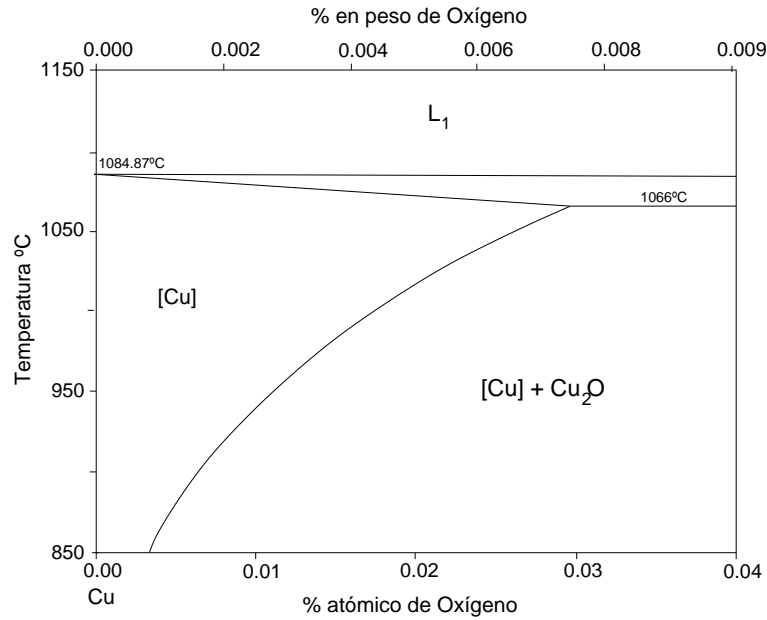


Figura 3.10: Solubilidad de O en cobre sólido según [21].

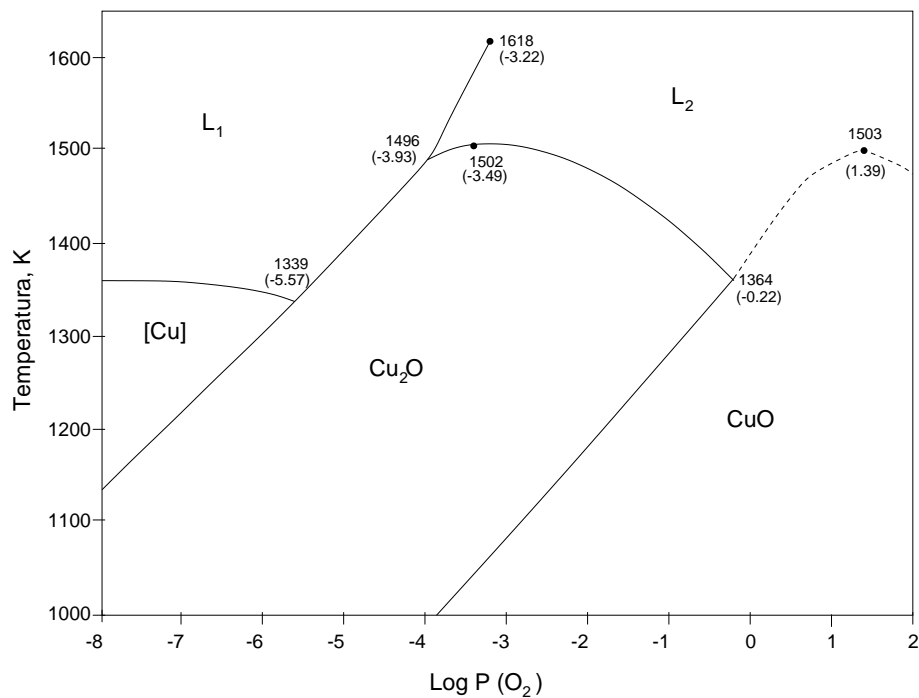


Figura 3.11: Diagrama de estabilidad del sistema Cu-O. Extraído de [21].

3.4.2 Sistema Cu-Pb

Las fases en equilibrio del sistema Cu-Pb son:

1. La fase líquida, que es miscible a todas proporciones a temperaturas por encima de aproximadamente 1263 K. Por debajo de esta temperatura se produce una laguna de miscibilidad líquida.
2. Una disolución sólida FCC con el [Cu] como disolvente.
3. Una disolución sólida FCC con el [Pb] como disolvente.

Las reacciones relevantes están indicadas en la tabla 3.2.

Reacción	x_{Pb}		T (K)	Tipo de reacción	Ref.
$L \rightleftharpoons L_1 + L_2$		0.35	1268±5	Punto crítico	[21, 26]
		~0.34	~1263		[27]
		0.31	1279.2		[28]
$L_1 \rightleftharpoons [Cu] + L_2$	0.155	-	0.65	Monotéctica	[21, 26]
	0.147	~0.00015	~0.67		[27]
	0.18	0.004	0.57		[28]
$L_2 \rightleftharpoons [Cu] + [Pb]$	-	0.998	>0.9998	Eutéctica	[21, 26]
	~ 6×10^{-5}	~0.9980	~0.9997		[27]
		0.9985	599.7		[28]

Tabla 3.2: Reacciones del sistema binario Cu-Pb.

El diagrama de fases del sistema Cu-Pb está representado en la figura 3.12 [27].

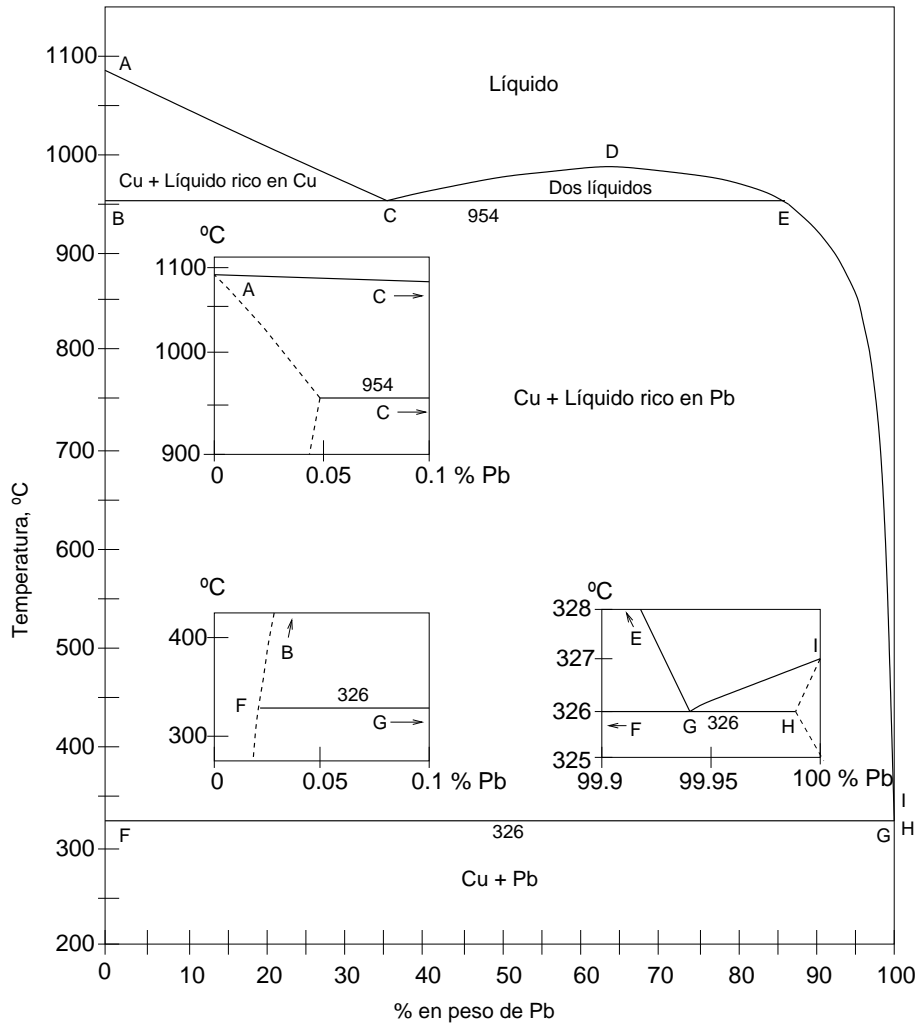
Los datos sobre solubilidad sólida de Pb en [Cu] son prácticamente inexistentes y las curvas de solidus y solvus representadas en la figura 3.12 (en líneas de trazos) deben considerarse solamente estimativas.

3.4.3 Sistema Pb-PbO

En la figura 3.13 se reproduce el diagrama de fases del sistema Cu-PbO extraído de [25]. El aspecto más característico es el amplio dominio de inmiscibilidad en la fase líquida con un líquido muy rico en Pb y otro en PbO. La reacción monotéctica tiene lugar a unos 1123 K.

3.4.4 Sistema Cu_2O -PbO

La sección vertical Cu_2O -PbO del sistema ternario Cu-O-Pb constituye un sistema cuasibinario, es decir, las líneas de conjugación pertenecen al mismo plano de la



Punto	A	B	C	D	E
°C	1083	954	954	~990	954
Pb, %	0	~0.05	36.0	~63	~87
Punto	F	G	H	I	
°C	326	326	326	327	
Pb, %	~0.02	~99.94	~99.99	100	

Figura 3.12: Diagrama de fases del sistema binario Cu-Pb cedido por La Farga Lacambra S. A..

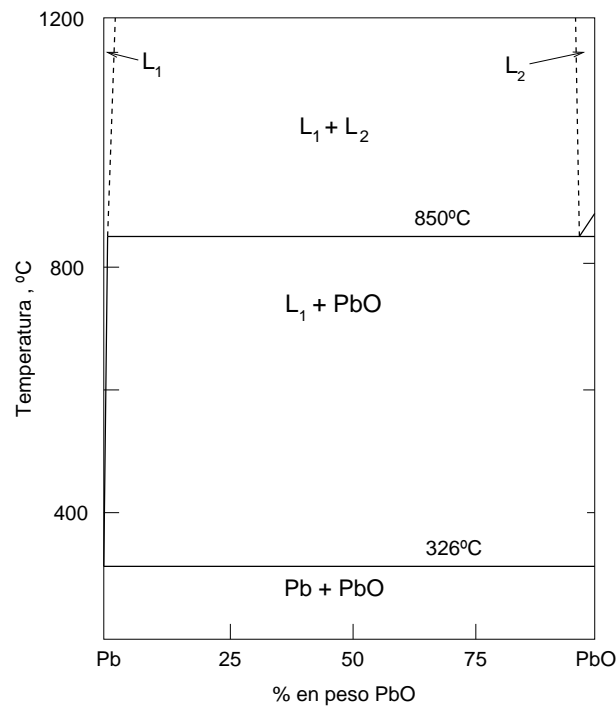


Figura 3.13: Diagrama de fases del sistema Pb-PbO según [25].

sección vertical. Esto permite establecer los triángulos de compatibilidad en la fase sólida para el sistema Cu-O-Pb. La figura 3.14 reproduce el diagrama de fases de dicho sistema dado en [25]. El sistema presenta una reacción eutéctica a 953 K. A la temperatura de aproximadamente 853 K se produce una transformación sólida en la que se forma el compuesto estequiométrico $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{PbO}$.

3.4.5 Sistema binario Cu-H

El sistema Cu-H ha sido muy poco estudiado por la dificultad en medir la concentración de H tanto en cobre líquido como en el sólido. En la figura se reproduce el diagrama de fases del sistema Cu-H de [21, 1]. La solubilidad de H en [Cu] sólido es de aproximadamente $1/3$ de la solubilidad en el líquido a la presión de 1 atm.

3.5 Sistema ternario Cu-Pb-O

El sistema Cu-O-Pb no ha sido muy estudiado, siendo el trabajo de E. Gebhardt y W. Obrowski [25] el más detallado. Existe una revisión más reciente hecha por Y. A. Chang y K. Hsieh [29] basada fundamentalmente en el trabajo de Gebhardt. En la figura 3.16 se reproduce la proyección isotérmica a la temperatura de 1200°C

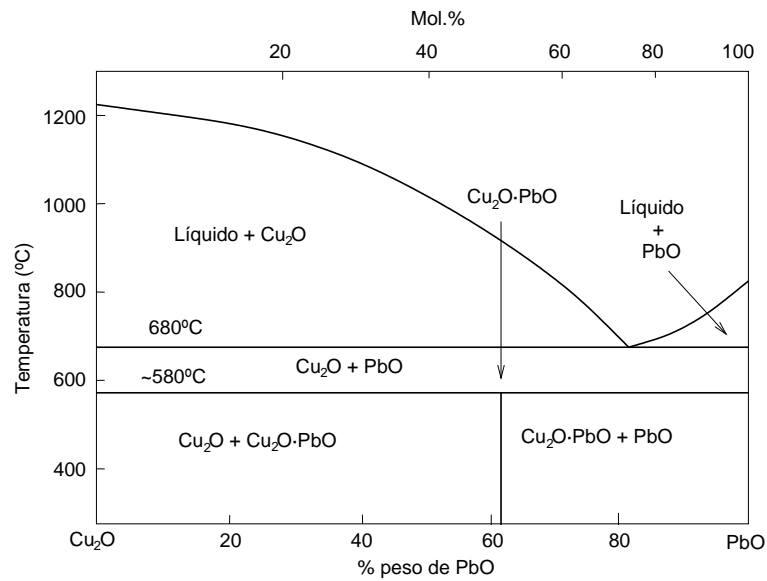


Figura 3.14: Diagrama de fases del sistema cuasibinario Cu_2O - PbO según [25].

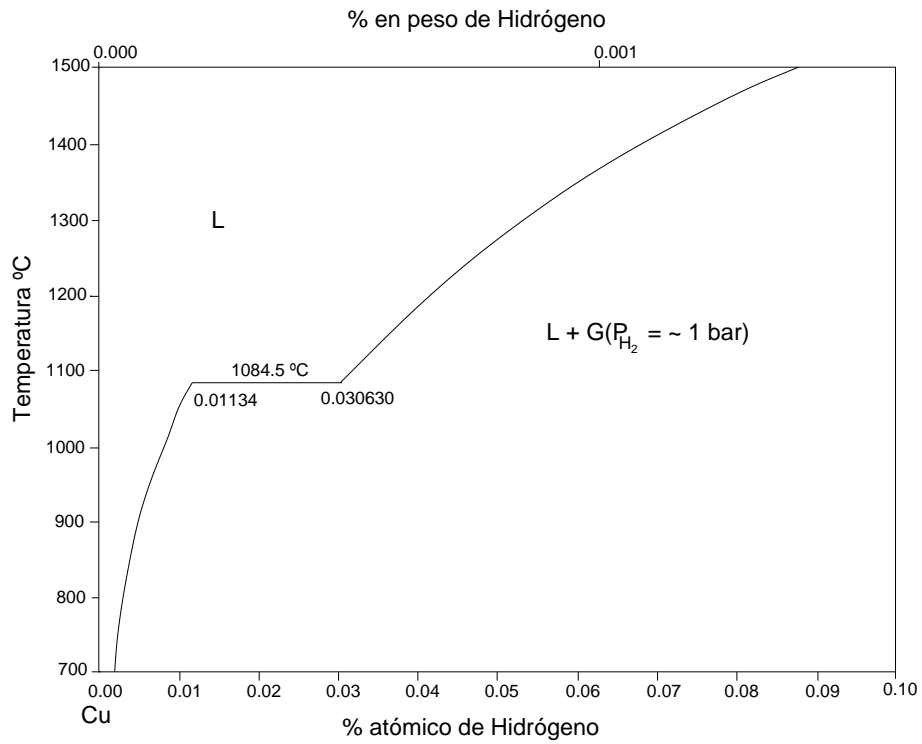


Figura 3.15: Diagrama de fases del sistema Cu - H según [21].

dada por [25]. Como puede verse en la figura la laguna de miscibilidad cobre casi toda la región de composiciones limitada por los vértices Cu-Cu₂O-Pb-PbO.

En la figura 3.17 se reproduce el diagrama esquemático dado por [29] de la proyección politérmica de la superficie de *liquidus*. Las líneas corresponden a las curvas monovariantes en las que interviene la fase líquida.

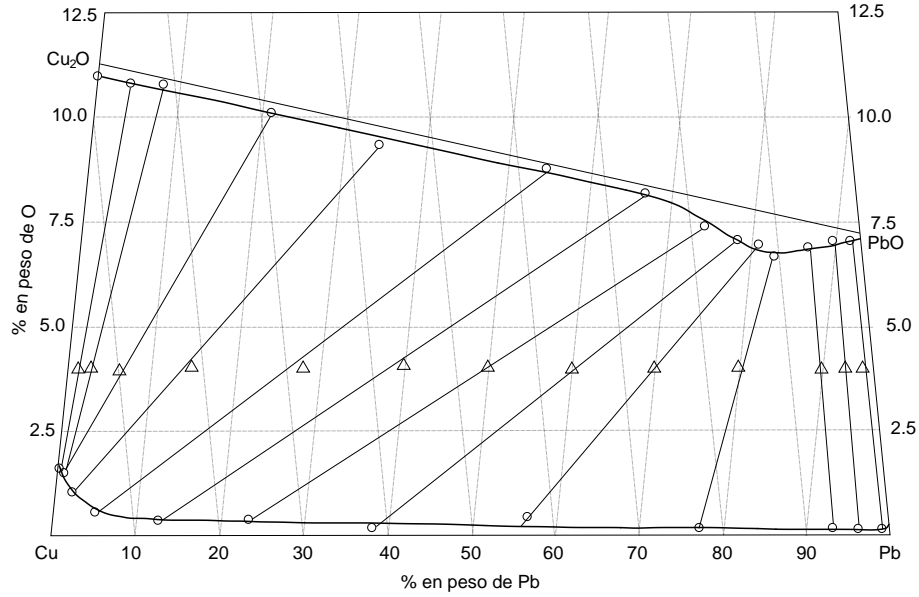


Figura 3.16: Proyección isotérmica a 1200°C del sistema ternario Cu-O-Pb según [25].

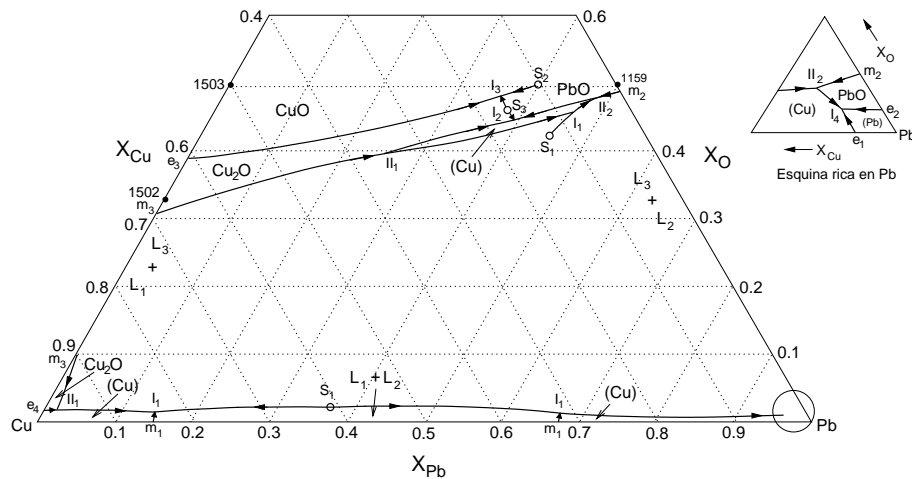


Figura 3.17: Proyección politérmica esquemática de la superficie de *liquidus* del sistema Cu-O-Pb según [29]. Las curvas corresponden a las curvas monovariantes en las que interviene la fase líquida.

