

Capítulo 5

Cálculo de los diagramas de fases

La civilización avanza a medida que aumenta el número de operaciones que podemos realizar sin pensar en ellas.

Alfred North Whitehead

5.1 Introducción

En este capítulo se presentan los diagramas de equilibrio calculados a partir de las energías libres modelizadas en el capítulo anterior. Para el cálculo de los diagramas se empleó el programa Thermo-Calc [5]. El programa aplica los métodos descritos en 2.5 para obtener el mínimo de la energía libre y así obtener las condiciones de equilibrio. Comenzaremos exponiendo los diagramas de fases correspondientes a los subsistemas binarios, luego los ternarios y por último el cuaternario Cu-O-H-PbO. En el caso de más de dos componentes se ha optado por la representación de proyecciones politérmicas y secciones isotermas debido a la dificultad de representar diagramas composición-temperatura en el caso ternario y a su imposibilidad en el caso cuaternario.

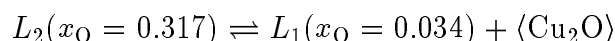
Las variables de composición que emplearemos en la representación de los diagramas serán generalmente fracciones en peso por ser ésta la utilizada a nivel industrial. En el caso de concentraciones muy bajas se usarán partes por millón en peso (ppm). En el caso de los diagramas binarios también haremos representaciones en fracciones molares para ayudar a la comparación con los diagramas existentes en la literatura.

5.2 Sistemas binarios

5.2.1 Sistema Cu-Cu₂O

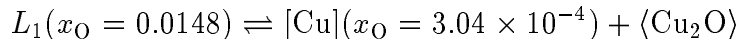
En la Figura 5.1 se representa el diagrama temperatura-composición calculado del sistema binario Cu-Cu₂O. En el diagrama también se indican las isobaras de oxígeno. Por encima de 1630 K existe una única fase líquida en todo el rango de composiciones, por debajo de dicha temperatura hace su aparición una laguna de miscibilidad, teniéndose dos líquidos, L_1 y L_2 , el primero más rico en cobre que el segundo. A la temperatura de 1515 K se produce la fusión congruente del compuesto de línea Cu₂O.

La reacción monotéctica, m_1 ,



se produce a 1481 K.

La reacción eutéctica, e_1 ,



se produce a la temperatura de 1327.4 K.

El diagrama reproduce suficientemente bien los datos reportados para el sistema. Para obtener un mejor acuerdo con los datos experimentales sería necesaria la introducción de algunos parámetros adicionales en la descripción de las energías libres. La introducción de parámetros adicionales permitiría una mayor libertad para ajustar las energías libres y así optimizar el diagrama binario. En la práctica, sin embargo, esto puede resultar contraproducente cuando se busca extender el comportamiento del sistema binario a sistemas de más componentes, sobre todo, si no existen suficientes datos experimentales de los sistemas multicomponentes. Se podría trazar una analogía al ajuste de un conjunto de puntos experimentales por un polinomio. En ese caso cuanto mayor sea el grado del polinomio (mayor número de coeficientes) mejor será el ajuste, pero si se intenta extrapolar la función hallada, lo más probable es que se obtenga un comportamiento no deseado. Por este motivo se ha optado por conservar la sencillez del modelo aun a costa sacrificar algo de exactitud en la descripción de este sistema binario.

La temperatura monotéctica resulta un poco inferior a las reportadas, salvo el caso de la referencia [25] para la que la reacción monotéctica se encuentra unos 8

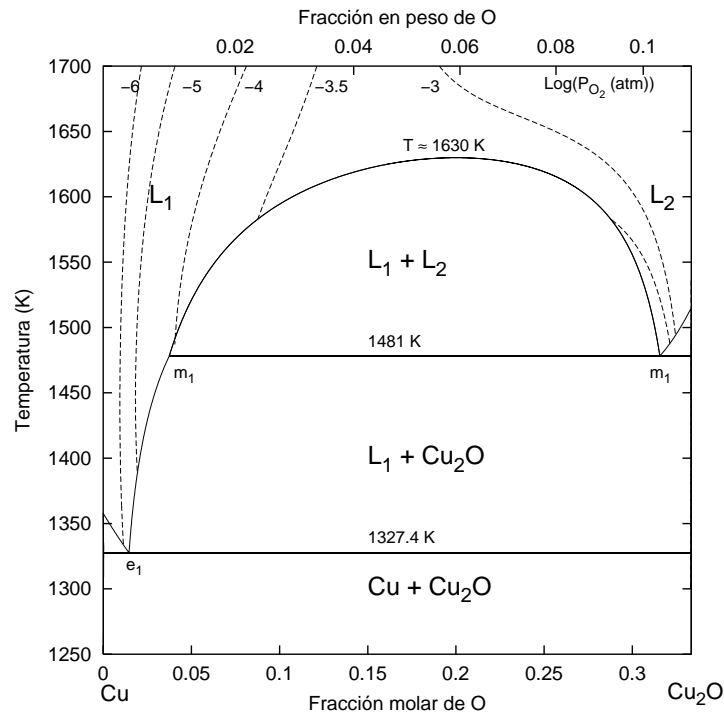


Figura 5.1: Representación del diagrama de fases del sistema Cu-Cu₂O. En líneas de puntos están representadas las isobaras de O₂.

grados por debajo de la calculada en este trabajo. La concentración del líquido L_1 a la temperatura monotéctica también es un poco inferior a las reportadas, mientras que la del líquido L_2 coincide con las que se hallan en bibliografía.

La temperatura eutéctica calculada resulta varios grados inferior a la reportada aunque las composiciones, tanto del líquido como de la disolución sólida tienen buen acuerdo con las dadas por diferentes autores.

En la Figura 5.2 se representa la curva de solvus del sistema Cu-Cu₂O junto con algunas isobaras de O₂. La curva de solubilidad de O en [Cu] reproduce muy bien los datos experimentales como puede apreciarse en la Figura 4.4.

En la Figura 5.3 se presenta el diagrama de estabilidad del sistema Cu-Cu₂O. Si se compara el gráfico con el representado en la Figura 3.11 puede observarse que la zona de más alta presión de oxígeno no se puede reproducir correctamente. Esto se debe a que hemos considerado al sistema Cu-Cu₂O como un sistema binario en el que la fase Cu₂O es un compuesto de línea, por lo que no se le ha permitido tener un exceso de oxígeno en la fase condensada

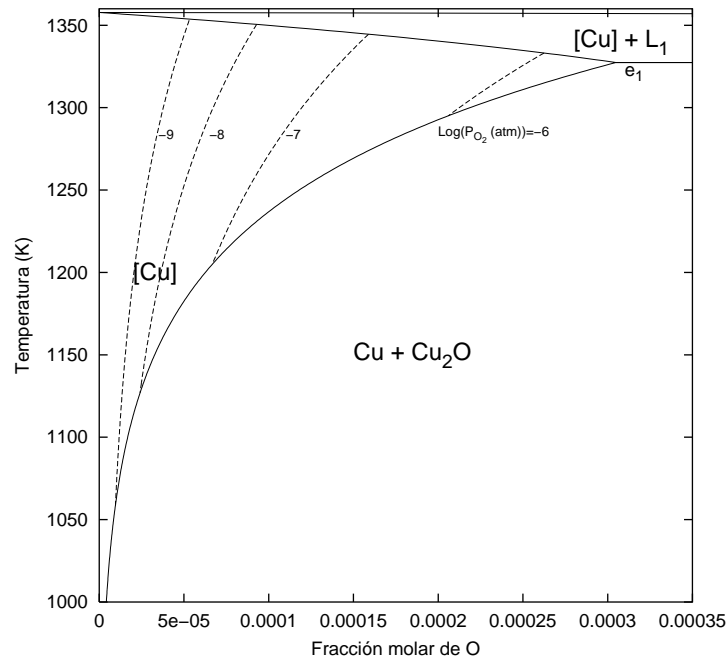


Figura 5.2: Curva de solvus del sistema Cu-Cu₂O. En el diagrama se puede observar la solubilidad de O en [Cu] sólido (FCC).

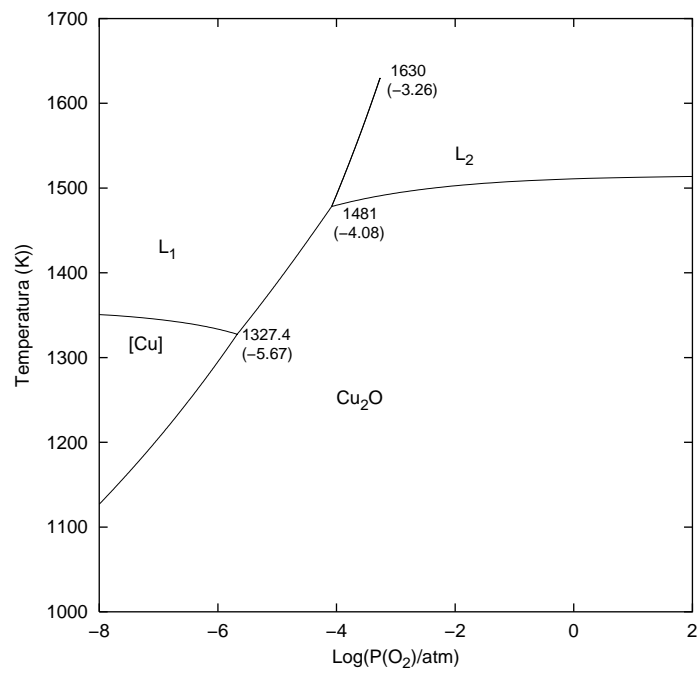
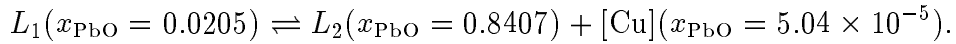


Figura 5.3: Diagrama de estabilidad del sistema Cu-Cu₂O.

5.2.2 Sistema pseudo binario Cu-PbO

En la Figura 5.4 aparece representado el diagrama binario Cu-PbO. El diagrama presenta una región extendida de inmiscibilidad líquida a temperaturas superiores a 1302.15 K, temperatura a la que se produce la transformación monotéctica, m_2 ,



A 1129.8 K se produce la reacción eutéctica, e_2 ,

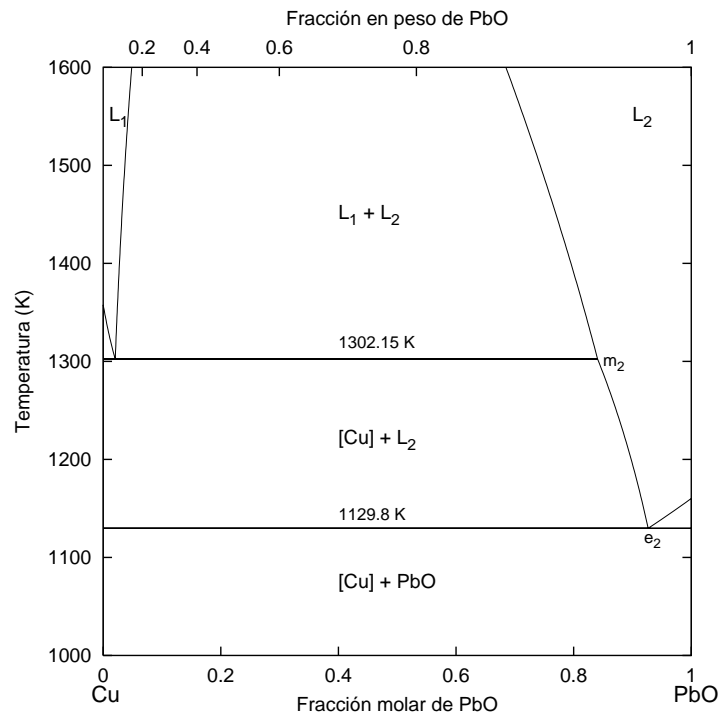
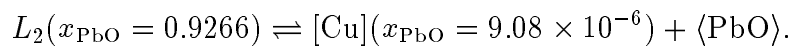


Figura 5.4: Diagrama de equilibrios del sistema Cu-PbO

En la Figura 5.5 se ofrece una ampliación de la zona rica en Cu en la que puede observarse las curvas de solidus y solvus del sistema Cu-PbO.

5.2.3 Sistema cuasi binario Cu_2O -PbO

El diagrama de fases calculado del sistema Cu_2O -PbO está representado en la Figura 5.6. El diagrama aparece como un eutéctico simple en el que los componentes

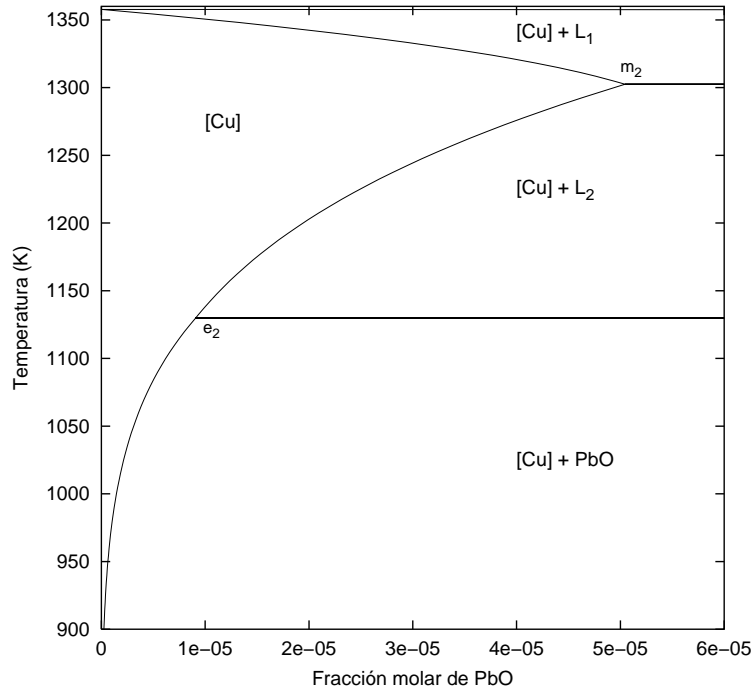
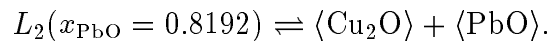


Figura 5.5: Curvas de solidus y solvus del sistema Cu-PbO.

extremos no presentan solubilidad sólida. El sistema $\text{Cu}_2\text{O-PbO}$ presenta la formación peritectoide del compuesto $\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{PbO}$ a la temperatura de 853 K que no ha sido considerada en la modelización.

La transformación eutéctica, que aparece indicada como e_3 en la Figura 5.6, se produce a la temperatura de 952.7 K,



5.2.4 Sistema binario Cu-H

El diagrama temperatura-composición del sistema binario Cu-H se encuentra representado en la Figura 5.7. Allí pueden observarse las curvas de equilibrio entre las fases [Cu] sólido y gas (H_2) y entre la fase líquida, L , y gas (H_2). Como puede observarse en el gráfico, la solubilidad, tanto en cobre líquido como en el sólido, es muy pequeña y presenta un salto a la temperatura de fusión de modo que cuando se pasa de la fase líquida a la sólida hay un desprendimiento de H_2 gaseoso. La reacción está indicada como g_1 en el diagrama de la Figura 5.7 y se produce a la

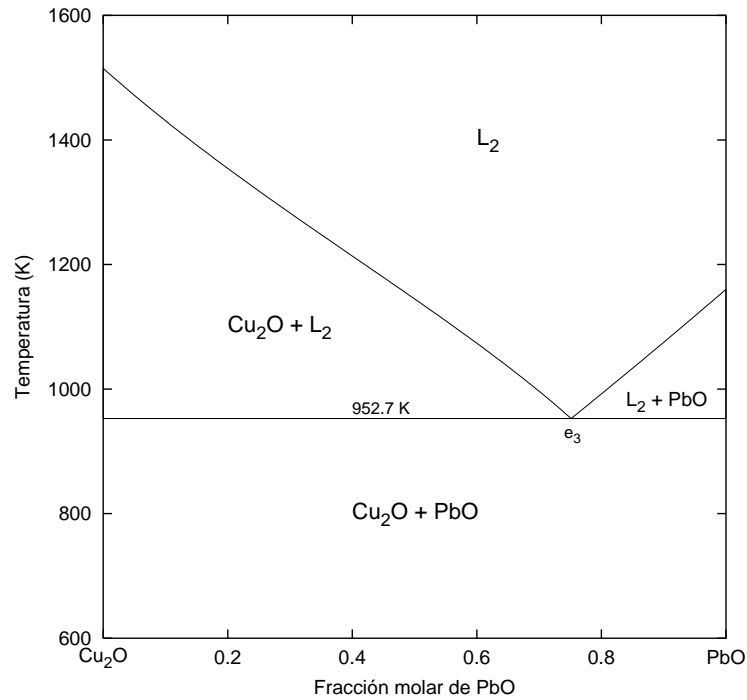
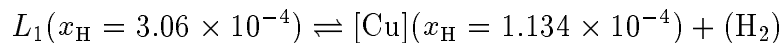


Figura 5.6: Diagrama temperatura composición del sistema binario Cu_2O - PbO .

temperatura de 1357.5 K a la presión de H_2 de 1 atm,



Las magnitudes de las solubilidades en la fase líquida y la fase sólida no muestran claramente la magnitud del gas desprendido en el proceso de solidificación.

Para tener una idea más cabal de la cantidad de gas desprendido en la solidificación se suele dar la solubilidad en unidades de cm^3 de H_2 gaseoso en condiciones estándar de presión y temperatura por cada 100 g de Cu. De esta manera tenemos que a la temperatura de fusión del cobre la solubilidad líquida es de $5.89 \text{ cm}^3/100\text{g}$ mientras que en el sólido es de $2.18 \text{ cm}^3/100\text{g}$. De manera que en la solidificación se produce un desprendimiento de unos 3.7 cm^3 de H_2 por cada 100 g de metal o, equivalentemente, por cada 11 cm^3 de metal aproximadamente. Estas magnitudes dan una idea más clara del problema de porosidad que puede producirse en el proceso de solidificación del cobre.

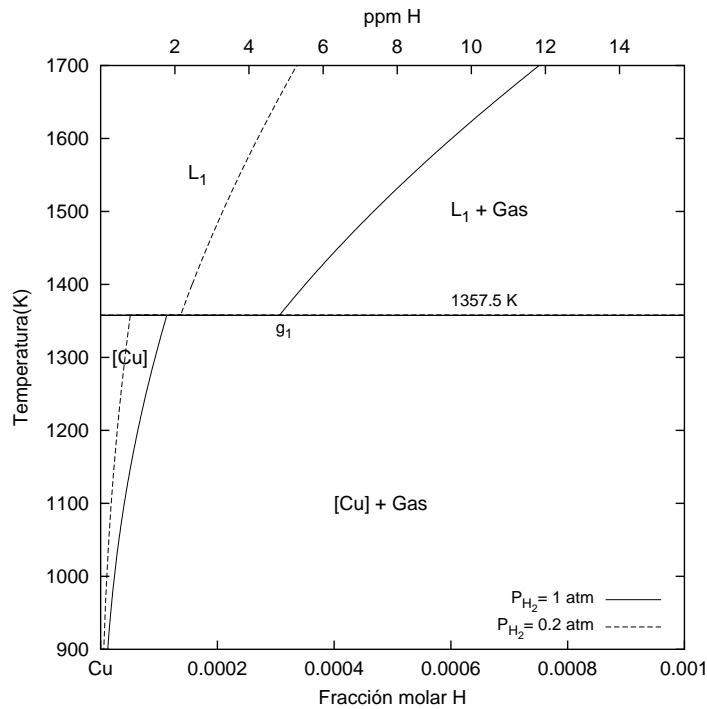


Figura 5.7: Diagrama de equilibrio del sistema Cu-H para $P_{H_2} = 1 \text{ atm.}$ y $P_{H_2} = 0.2 \text{ atm.}$

5.3 Previsión de los sistemas multicomponentes

En esta sección presentaremos los resultados de los equilibrios calculados en los sistemas de más de dos componentes.

5.3.1 Sistema ternario Cu-O-H

Tanto el oxígeno como el hidrógeno forman parte de la atmósfera en la que se produce cobre por colada continua. El hidrógeno reacciona con el oxígeno para formar vapor de agua que no es soluble en cobre. Es entonces a través de la fase gaseosa donde el hidrógeno tiene la mayor influencia, mediante la formación de porosidad en la palanquilla. Por este motivo la incorporación de H en el análisis de la solidificación de aleaciones de cobre sólo tiene interés si se hace teniendo en cuenta la fase gaseosa en el estudio.

Los equilibrios se han calculado para una presión total constante en la que la fase gaseosa está formada por las especies H_2 , O_2 y H_2O . En la Figura 5.8 aparece representada la proyección politérmica de las líneas monovariantes para la presión de 1 atm y 0.2 atm. Las líneas corresponden a los valles de la superficie de liquidus en una representación temperatura-composición, de esta manera las líneas indican

la composición del líquido que está en equilibrio con otras dos fases. las flechas sobre las líneas monovariantes indican el sentido de disminución de la temperatura. Las diferentes regiones están indicadas con la primera fase que aparece cuando, partiendo de la fase líquida se baja en temperatura. Las dos fases en equilibrio con el líquido en una línea monovariante corresponden a las fases de las regiones aledañas a ambos lados de la curva.

En el gráfico puede verse que sólo las líneas de equilibrio en las que interviene la fase gaseosa se ven afectadas por la presión. Las reacciones invariantes del sistema ternario Cu-O-H están indicadas en la figura.

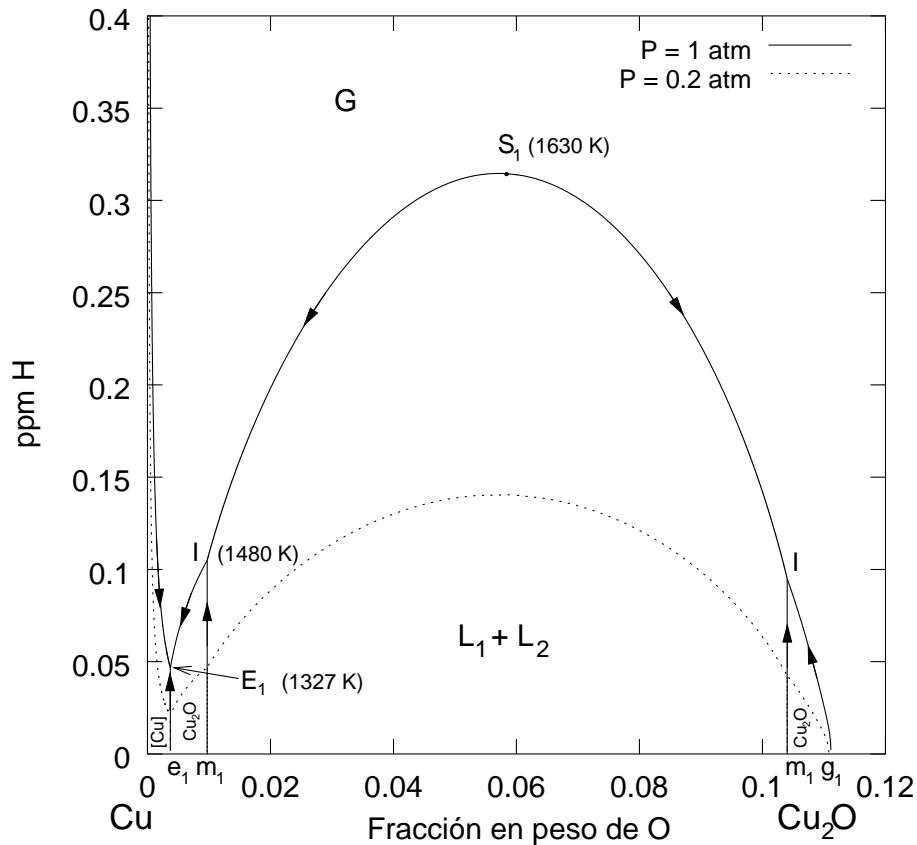


Figura 5.8: Proyección politérmica de la superficie de liquidus de la región rica en Cu del sistema Cu-O-H. Las líneas corresponden a los equilibrios monovariantes en las que un líquido está en equilibrio con otras dos fases.

El punto monotéctico ternario está indicado como *I* en la Figura 5.8 y corresponde a la reacción:



La reacción *I* se produce a 1480 K a la presión de 1 atm. Las composiciones de las fases en dicho punto invariante se proporcionan en la Tabla 5.1 en fracciones en peso y fracciones molares para las fases condensadas y en presiones parciales de O₂ y H₂ para la fase gaseosa. La presión de vapor de agua se puede obtener a partir de la relación $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ atm} - P_{\text{O}_2} - P_{\text{H}_2}$.

El punto eutéctico ternario está indicado como E_1 y corresponde a la reacción:



que se produce a 1327 K a 1 atm de presión. Las composiciones de las fases condensadas y presiones parciales de la fase gaseosa correspondientes al eutéctico ternario están indicadas en la Tabla 5.1.

P = 1 atm						
Reacción	Composición de las fases					
I T = 1480 K	L ₁		L ₂		Gas	
	w _O	w _H	w _O	w _H	P _{O₂} (atm)	P _{H₂} (atm)
	0.0089	1.05 × 10 ⁻⁷	0.1046	9.51 × 10 ⁻⁸	8.7 × 10 ⁻⁵	1.56 × 10 ⁻⁴
	x _O	x _H	x _O	x _H		
	0.0343	6.53 × 10 ⁻⁶	0.3170	4.61 × 10 ⁻⁶		
E ₁ T = 1327.4 K	L ₁		[Cu]		Gas	
	w _O	w _H	w _O	w _H	P _{O₂} (atm)	P _{H₂} (atm)
	0.0037	4.66 × 10 ⁻⁸	7.66 × 10 ⁻⁵	1.58 × 10 ⁻⁸	2.15 × 10 ⁻⁶	9.53 × 10 ⁻⁵
	x _O	x _H	x _O	x _H		
	0.0148	2.93 × 10 ⁻⁶	3.04 × 10 ⁻⁴	1.00 × 10 ⁻⁶		
P = 0.2 atm						
Reacción	Composición de las fases					
I T = 1480 K	L ₁		L ₂		Gas	
	w _O	w _H	w _O	w _H	P _{O₂} (atm)	P _{H₂} (atm)
	0.0089	4.65 × 10 ⁻⁸	0.1046	4.25 × 10 ⁻⁸	4.35 × 10 ⁻⁴	1.56 × 10 ⁻⁴
	x _O	x _H	x _O	x _H		
	0.0343	2.88 × 10 ⁻⁶	0.3170	2.06 × 10 ⁻⁶		
E ₁ T = 1327.4 K	L ₁		[Cu]		Gas	
	w _O	w _H	w _O	w _H	P _{O₂} (atm)	P _{H₂} (atm)
	0.0037	2.09 × 10 ⁻⁸	7.65 × 10 ⁻⁵	7.04 × 10 ⁻⁹	1.07 × 10 ⁻⁵	9.52 × 10 ⁻⁵
	x _O	x _H	x _O	x _H		
	0.0148	1.311 × 10 ⁻⁶	3.04 × 10 ⁻⁴	4.47 × 10 ⁻⁷		

Tabla 5.1: Composiciones de las fases intervinientes en las reacciones invariantes del sistema Cu-O-H a la presión total de 1 atm y 0.2 atm.

En la Figura 5.8 también aparece indicado el punto crítico S_1 correspondiente

a la laguna de miscibilidad. Sobre el eje correspondiente al binario Cu-O aparecen indicados los puntos invariantes binarios m_1 , e_1 y g_1 . Este último corresponde al equilibrio $G + L_2 + \langle \text{Cu}_2\text{O} \rangle$.

En la figura 5.9 se representa el diagrama de reacciones, también conocido como diagrama de Scheil, del sistema Cu-O-H. Este tipo de diagramas constituye una forma muy útil de representar la información en diagramas multicomponentes. En el caso de un sistema ternario en las columnas del diagrama se representan el sistema ternario y los correspondientes subsistemas binarios. En las columnas correspondientes a los sistemas binarios están representadas las reacciones invariantes del correspondiente sistema, las cuales corresponden al equilibrio entre tres fases. La información que aparece es la denominación de la reacción, su temperatura y la ecuación de la reacción. Las reacciones están ordenadas siguiendo en el sentido de la disminución de la temperatura, la presión es constante y la información de las composiciones no figuran en el gráfico. Las líneas parten de las reacciones invariantes binarias y se internan en la columna correspondiente al sistema ternario, corresponden a equilibrios de tres fases (equilibrio monovariante ternario) y finalizan en un equilibrio de cuatro fases (invariante ternario). Este tipo de esquemas resulta un buen complemento a las proyecciones politérmicas como la de la Figura 5.8 y ayudan a tener una visualización global del proceso de solidificación de aleaciones.

5.3.1.1 Secciones isotermas

Si bien las proyecciones politérmicas son de gran utilidad para el análisis de la solidificación de aleaciones y presentan la información correspondiente a los equilibrios monovariantes para todas las temperaturas en un solo diagrama, las secciones isotermas son de gran ayuda como diagramas complementarios para la visualización del proceso de solidificación. Para una aleación de determinada composición global sólo será necesario ubicar dicha composición sobre el diagrama isotérmico y observar la región en la que se encuentra para saber cuales son las fases que están en equilibrio a la temperatura del diagrama.

Sección isoterma a 1650 K (1377°C)

La sección isoterma a la temperatura de 1650 K está representada en la Figura 5.10 para una presión total de 1 atm. En el gráfico puede observarse una zona que abarca casi toda la región de composición ternaria para la que coexiste la fase gaseosa con la fase líquida. En la subfigura 5.10.b se muestra una ampliación de la esquina rica

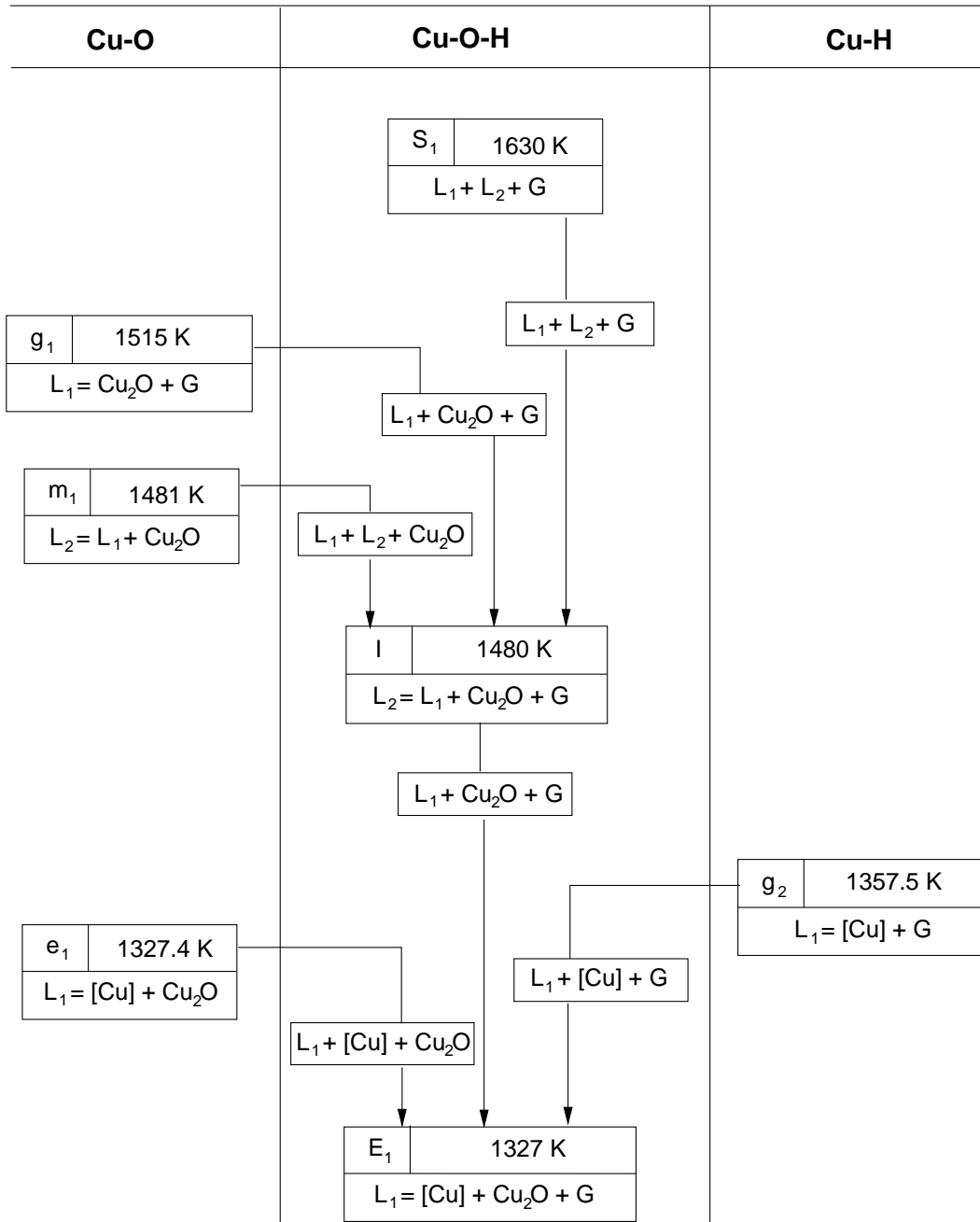
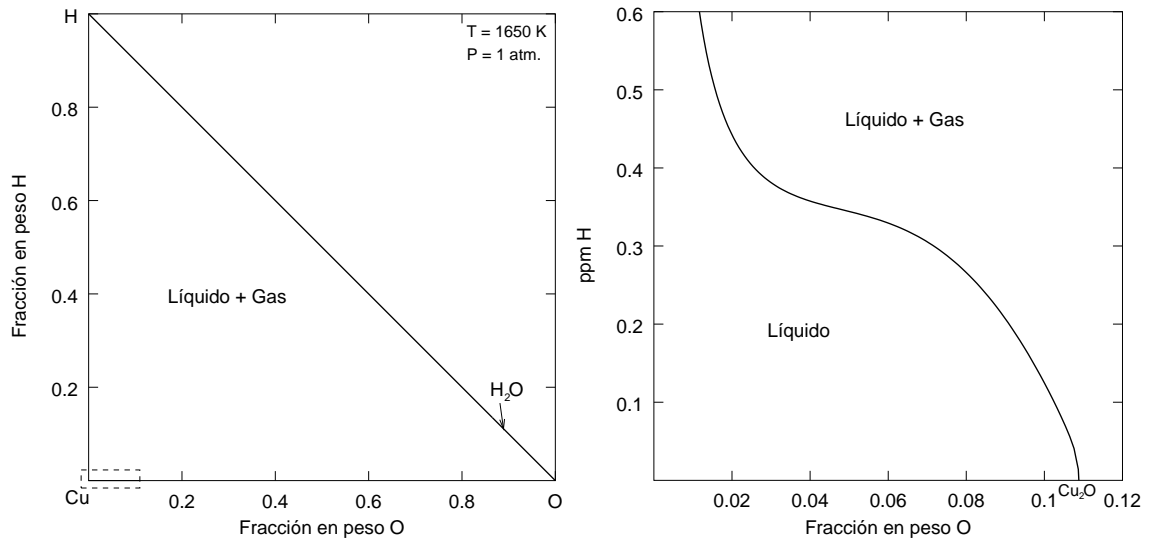


Figura 5.9: Diagrama de reacciones del sistema Cu-O-H para una presión $P = 1$ atm.

en Cu para la que puede apreciarse una zona de existencia de la fase líquida. Para presiones mayores esta zona se ensancha, e inversamente, la zona se estrecha para presiones menores.



(a) Rango de composición completo.

(b) Ampliación de la región señalada en (a).

Figura 5.10: Sección isoterma del sistema Cu-O-H a 1650 K y para una presión total de 1 atm.

Sección isoterma a 1600 K (1327°C)

A la temperatura de 1600 K el sistema se encuentra por debajo de la temperatura crítica correspondiente al punto S_1 (1630 K) (indicado en la Figura 5.8) para la cual la fase líquida se separa en dos líquidos inmiscibles. En la Figura 5.11 se representa la sección isoterma a 1600 K en donde puede apreciarse la región de coexistencia de los líquidos inmiscibles L_1 y L_2 . En la región de coexistencia de los dos líquidos con la fase gaseosa, el gas está constituido solamente por H_2O , mientras que para la región de equilibrio entre L_1 y Gas la presencia de H_2 se va incrementando a medida que la composición global del sistema se empobrece en oxígeno llegando la fase gaseosa a estar formada solamente por H_2 sobre el binario Cu-H. A la inversa, la región de equilibrio del líquido L_2 con la fase gaseosa corresponde a una composición de la fase gaseosa en la que existe H_2O y O_2 , incrementándose la cantidad relativa de O_2 a medida que la composición global se acerca al binario Cu-O sobre el cual la fase gaseosa queda constituida sólo por O_2 .

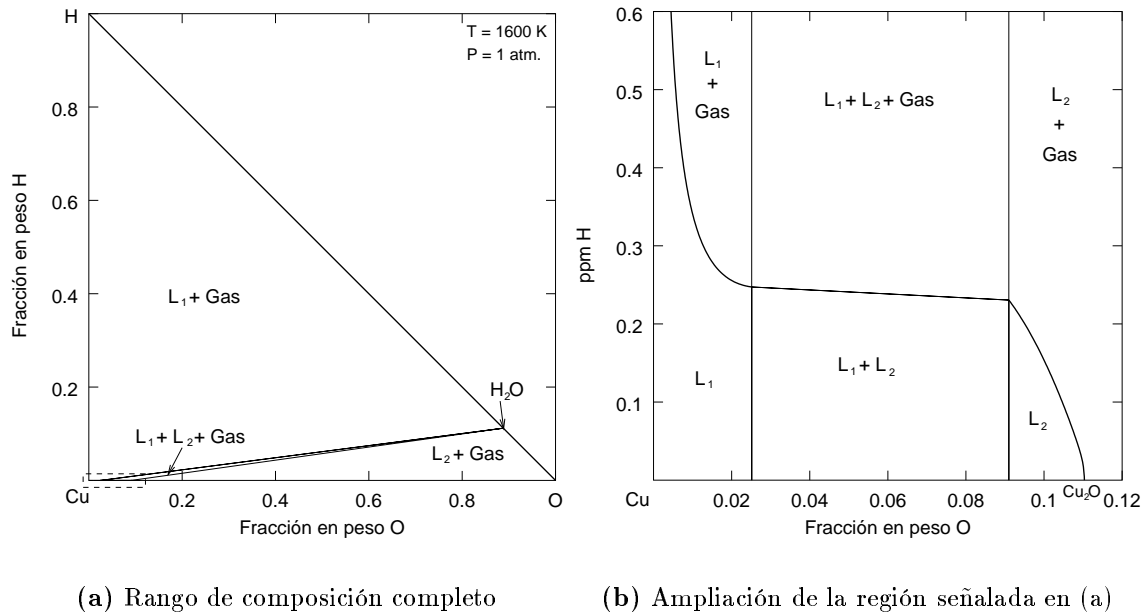


Figura 5.11: Sección isoterma del sistema Cu-O-H a 1600 K.

Sección isoterma a 1490 K (1217°C)

La temperatura de 1490 K está por debajo de la temperatura de solidificación de $\langle \text{Cu}_2\text{O} \rangle$, por lo cual a esta temperatura la precipitación de $\langle \text{Cu}_2\text{O} \rangle$ ya ha comenzado, apareciendo en el diagrama (Figura 5.12) una región de equilibrio entre el líquido L_2 y la fase $\langle \text{Cu}_2\text{O} \rangle$, así como una región de equilibrio entre $\langle \text{Cu}_2\text{O} \rangle$ y Gas y la región de tres fases $L_2 + \langle \text{Cu}_2\text{O} \rangle + \text{Gas}$. Las regiones de existencia de los líquidos disminuye su área a medida que baja la temperatura.

Sección isoterma a 1450 K (1177°C)

En la Figura 5.13 se encuentra representada la sección isotérmica correspondiente a la temperatura 1450 K. En ella se puede observar que el líquido L_2 ya ha desaparecido ya que esta temperatura es inferior a la correspondiente al punto monotéctico ternario I (indicado en la Figura 5.8). En la reacción monotéctica I (5.1) agota completamente el líquido L_2 .

Sección isoterma a 1340 K (1067°C)

La Figura 5.14 representa la sección isotérmica a 1340 K para todo el rango de composición del ternario Cu-O-H y para sucesivas ampliaciones de la región rica en Cu. A esta temperatura ya ha comenzado la precipitación primaria de $[\text{Cu}]$.

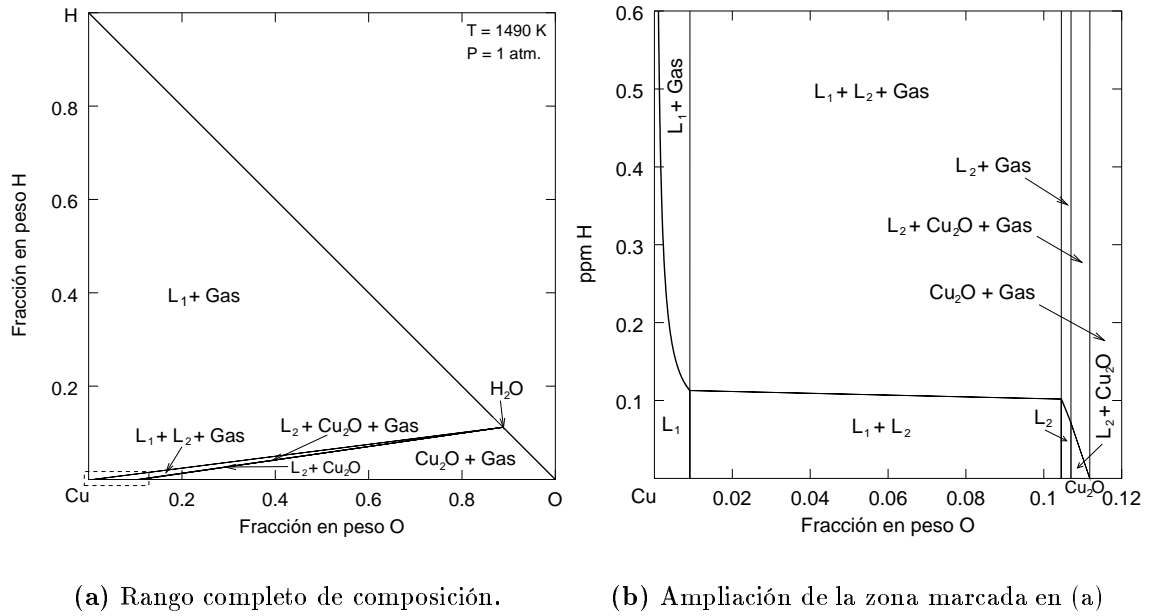


Figura 5.12: Sección isoterma del sistema Cu-O-H a 1490 K.

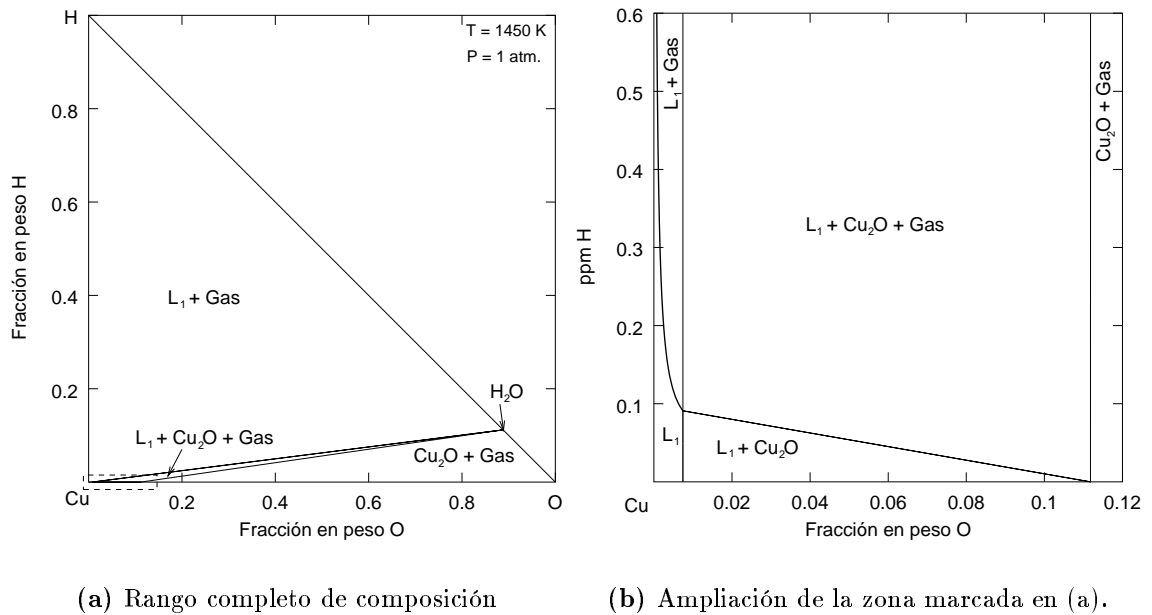
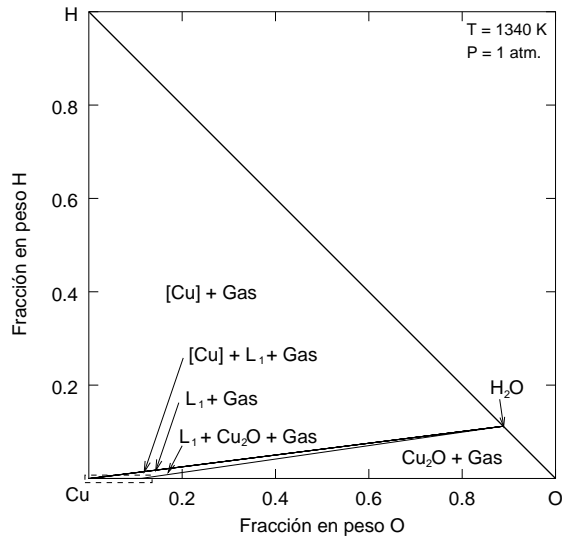
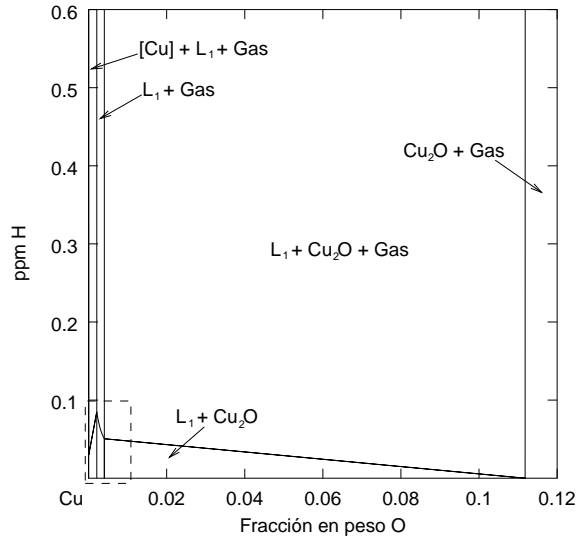


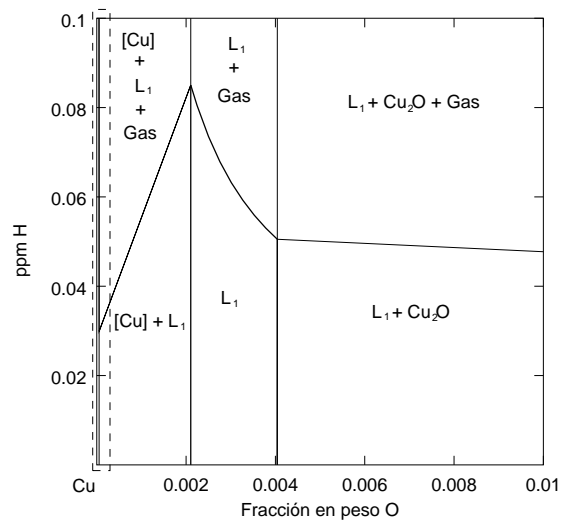
Figura 5.13: Sección isoterma del sistema Cu-O-H a 1450 K.



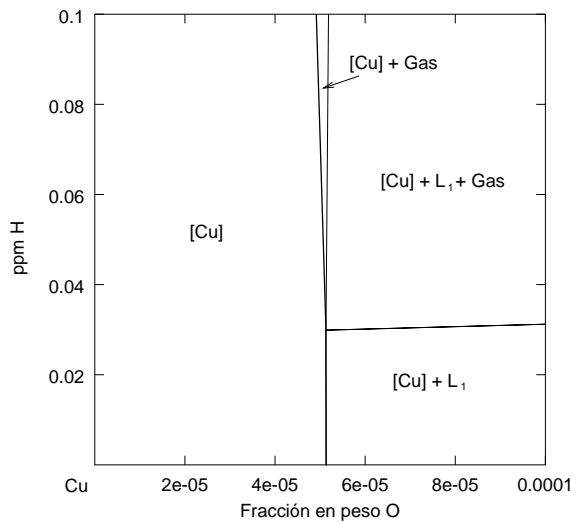
(a) Rango completo de composición.



(b) Ampliación de la zona marcada en (a).



(c) Ampliación de la zona marcada en (b).

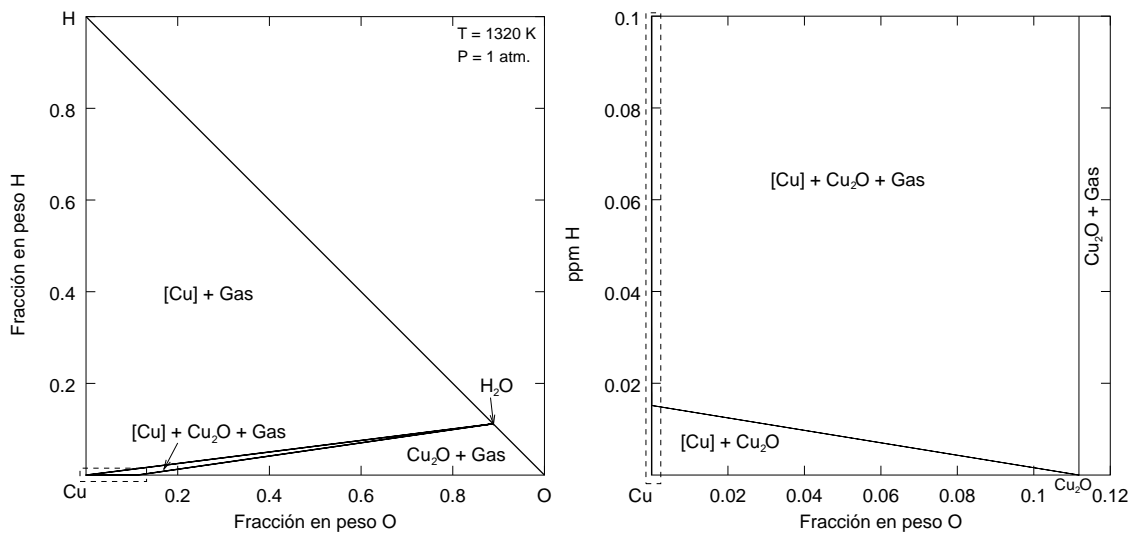


(d) Ampliación de la zona marcada en (c).

Figura 5.14: Sección isoterma del sistema Cu-O-H a 1340 K.

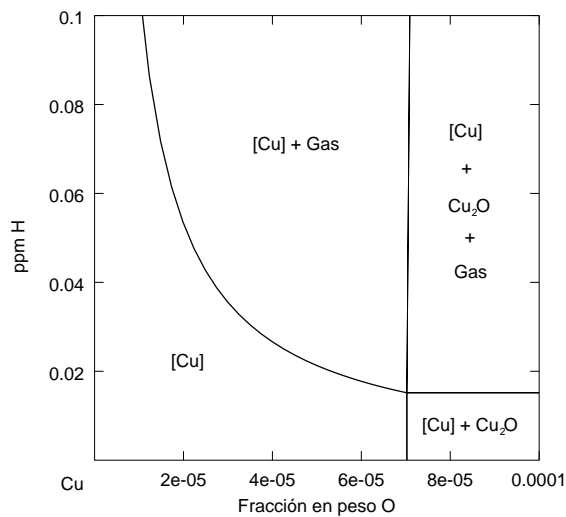
Sección isoterma a 1320 K (1047°C)

La Figura 5.15 corresponde a la proyección isotérmica a la temperatura de 1320 K. A esta temperatura ya no queda fase líquida que se consumió en la reacción eutéctica ternaria 5.2 indicada como E_1 en la Figura 5.8.



(a) Rango completo de composición.

(b) Ampliación de la zona marcada en (a).



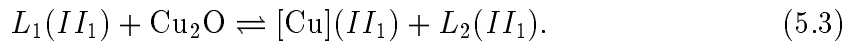
(c) Ampliación de la zona marcada en (b).

Figura 5.15: Sección isoterma del sistema Cu-O-H a 1320 K.

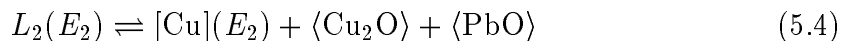
5.3.2 Sistema pseudo ternario Cu-Cu₂O-PbO

Como ya se mencionó en el capítulo anterior, para el estudio del sistema Cu-O-Pb hemos adoptado un modelo totalmente asociado que nos permite simplificar en gran medida la modelización del sistema mientras se conserva una descripción realista del comportamiento de caldos ricos en Cu. El sistema bajo estudio resulta entonces el pseudo ternario Cu-Cu₂O-PbO.

De igual modo que se hizo para el sistema Cu-O-H, en la Figura 5.16 se representa la proyección politérmica de los equilibrios monovariantes del sistema Cu-Cu₂O-PbO. Las composiciones del sistema quedan comprendidas dentro del triángulo de vértices Cu, Cu₂O y PbO y las variables de composición usadas son fracciones en peso de Pb y de O. En el gráfico aparecen indicadas las zonas de cristalización primaria. La región central corresponde a la laguna de miscibilidad que entra desde los lados correspondientes a los binarios Cu-Cu₂O y Cu-PbO e ingresa hacia la región de composiciones ternarias. Como consecuencia de tratar al sistema Cu-PbO como un hipotético binario la laguna de miscibilidad presenta una temperatura mínima de equilibrio con [Cu] en el punto indicado como S_2 en la figura. A la temperatura de 1308.76 K se produce la reacción invariante ternaria, II_1 ,



El punto eutéctico ternario está indicado como E_2 en la Figura 5.16 y corresponde a la reacción



y se produce a una temperatura de 947.86 K. Los puntos invariantes binarios están indicados sobre los correspondientes lados del triángulo en el gráfico. Las composiciones correspondientes a los puntos invariantes ternarios están indicadas en la Tabla 5.2. El diagrama de reacciones del sistema Cu-Cu₂O-PbO se muestra en la Figura 5.17.

5.3.2.1 Proyecciones isotérmicas

Sección isoterma a 1473 K (1200°C)

En la Figura 5.18 se presenta la sección isoterma a 1473 K. En el gráfico puede observarse la amplia laguna de miscibilidad líquida entre los líquidos L_1 y L_2 . Los

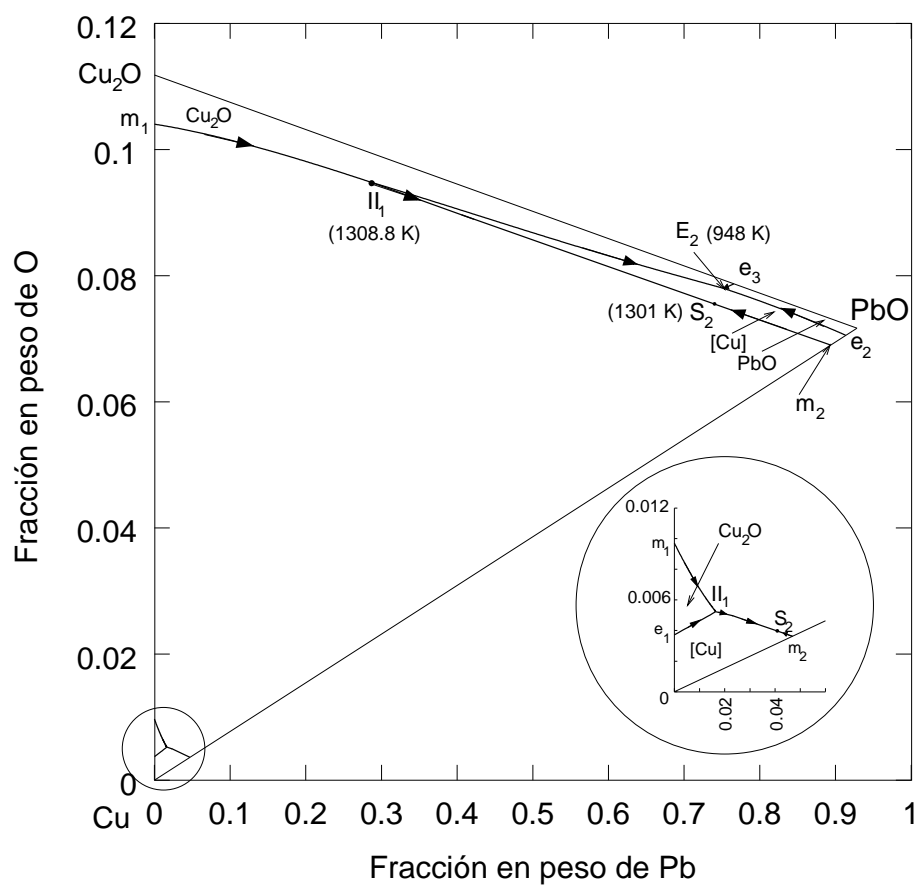


Figura 5.16: Proyección politérmica de la superficie de liquidus del sistema Cu-Cu₂O-PbO. Las líneas corresponden a la proyección de las curvas monovariantes.

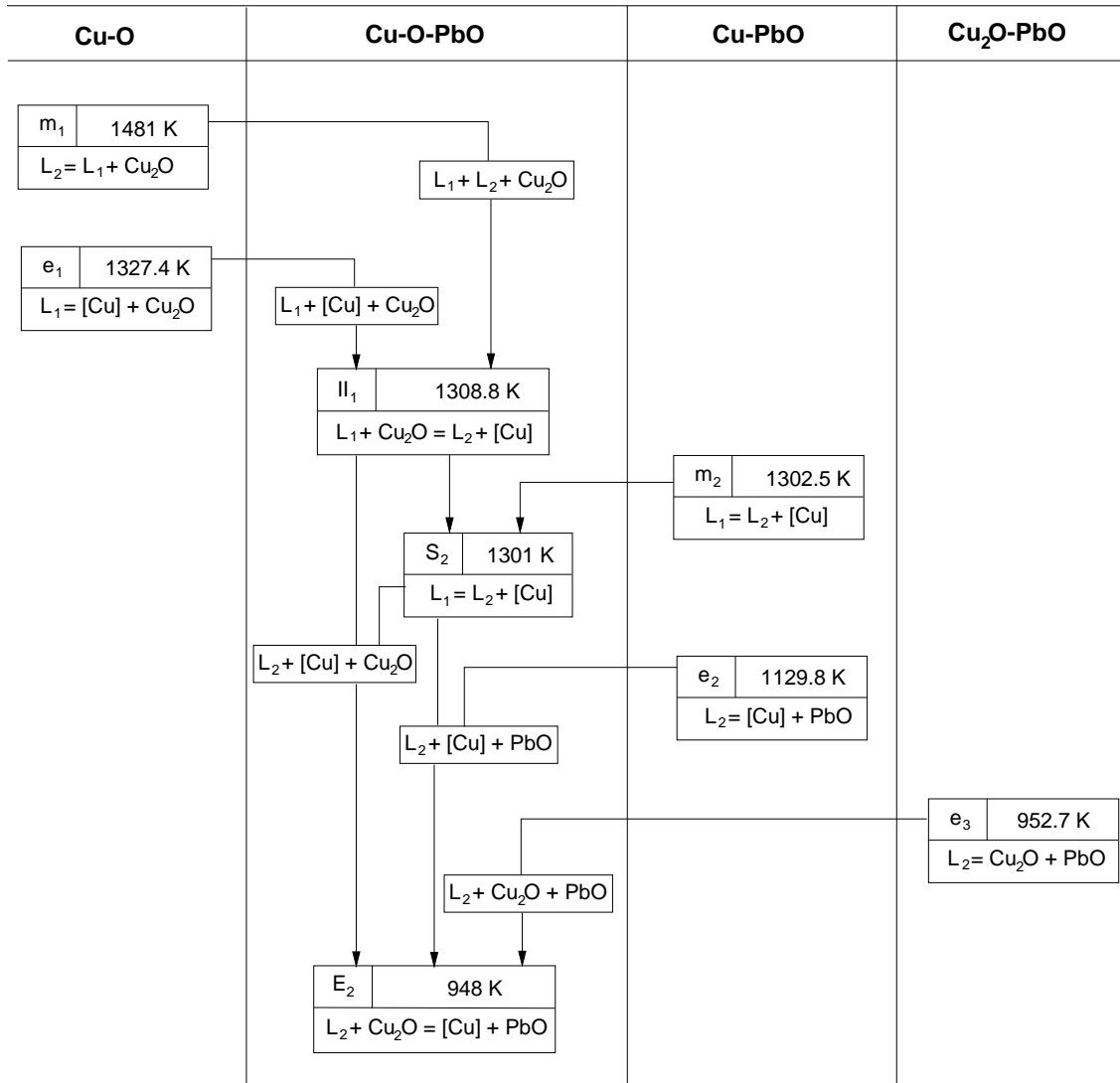


Figura 5.17: Diagrama de reacciones del sistema Cu-O-PbO.

Reacción	Composición de las fases			
I_1 $T = 1308.8 \text{ K}$	L_1		L_2	
	w_O	w_{Pb}	w_O	w_{Pb}
	5.61×10^{-3}	2.18×10^{-2}	9.42×10^{-2}	0.2916
	x_O	x_{Pb}	x_O	x_{Pb}
	0.0222	6.68×10^{-3}	0.3471	0.0830
	$[Cu]$		Gas	
w_O	w_{Pb}	$P_{O_2} \text{ (atm)}$		
6.50×10^{-5}	4.86×10^{-5}	9.47×10^{-6}		
x_O	x_{Pb}			
2.58×10^{-4}	1.49×10^{-5}			
E_2 $T = 948 \text{ K}$	L_2		$[Cu]$	
	w_O	w_{Pb}	w_O	w_{Pb}
	0.0780	0.7626	5.68×10^{-6}	6.71×10^{-5}
	x_O	x_{Pb}	x_O	x_{Pb}
	0.4407	0.3326	2.26×10^{-5}	2.06×10^{-5}
		Gas		
		$P_{O_2} \text{ (atm)}$		
		9.86×10^{-6}		

Tabla 5.2: Composiciones de las fases para las reacciones invariantes del sistema Cu-Cu₂O-PbO.

símbolos (círculos) que aparecen en el gráfico corresponden a los datos dados en [25] y que también aparecen en la Figura 3.16. La temperatura de 1473 K corresponde a la temperatura de reacción monotéctica del binario Cu-O para la referencia [25] y por eso la laguna de inmiscibilidad se extiende desde el binario Cu-O como puede observarse en la Figura 3.16. En nuestro caso la temperatura del monotéctico binario está a 1481 K y por eso a 1473 K ya aparece una zona de equilibrio $L_1 + L_2 + \langle Cu_2O \rangle$. En la región correspondiente al pseudobinario Cu-PbO hay un acuerdo mayor con los datos experimentales dados en [25] pues han sido estos datos los que fueron utilizados en la modelización de dicho pseudobinario.

Sección isoterma a 1330 K (1057°C)

En la Figura 5.19 se representa la sección isoterma a 1330 K. En la parte inferior derecha del gráfico aparece representada una ampliación de la región rica en Cu. En la parte superior aparece una ampliación aun mayor en la que puede apreciarse la región correspondiente a la fase [Cu]. A esta temperatura la precipitación primaria de la fase [Cu] ya ha comenzado y todavía no se ha llegado a la reacción eutéctica binaria e_1 del sistema Cu-O. La región de equilibrio $L_1 + L_2 + \langle Cu_2O \rangle$ se encuentra

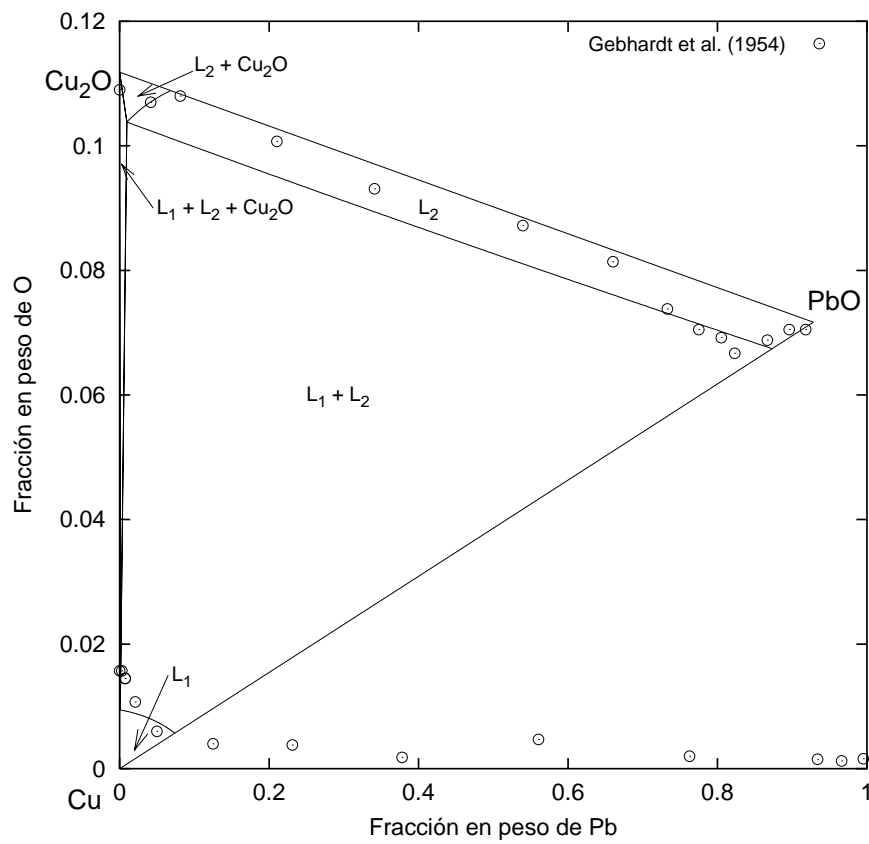


Figura 5.18: Proyección isotérmica de la laguna de miscibilidad del sistema Cu-Cu₂O-PbO a 1473 K. Los datos experimentales corresponden a [25].

más extendida en el ternario y aparece una región de equilibrio entre las fases L_1 y $\langle \text{Cu}_2\text{O} \rangle$.

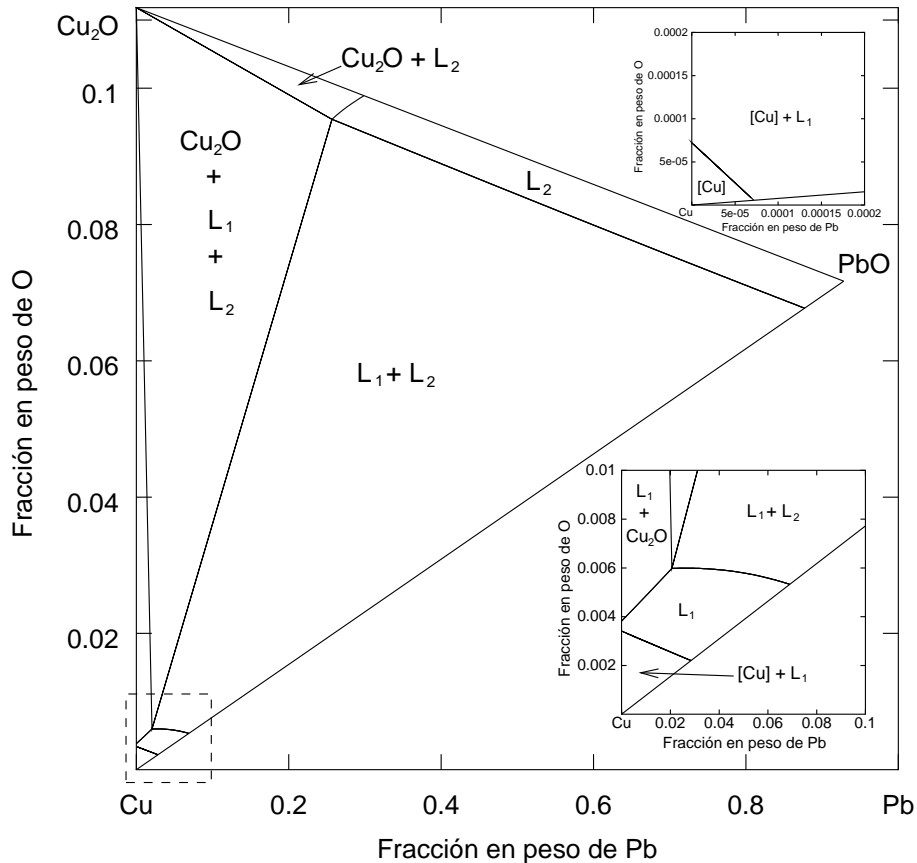


Figura 5.19: Sección isoterma del sistema Cu-Cu₂O-PbO a 1330 K.

Sección isoterma a 1315 K (1042°C)

En la Figura 5.20 se representa la sección isoterma a 1315 K, a esta temperatura ya no queda fase líquida en el binario Cu-O por estar debajo de la temperatura eutéctica binaria. Por este motivo también aparece sobre el ternario la región de equilibrio entre las fases $[\text{Cu}]$ y Cu_2O . La región de existencia del líquido L_1 disminuye su superficie.

La región correspondiente al equilibrio entre las fases L_1 y $\langle \text{Cu}_2\text{O} \rangle$ (flanqueada por las regiones $L_1 + L_2 + \langle \text{Cu}_2\text{O} \rangle$ y $L_1 + [\text{Cu}] + \langle \text{Cu}_2\text{O} \rangle$) se va haciendo cada vez más estrecha.

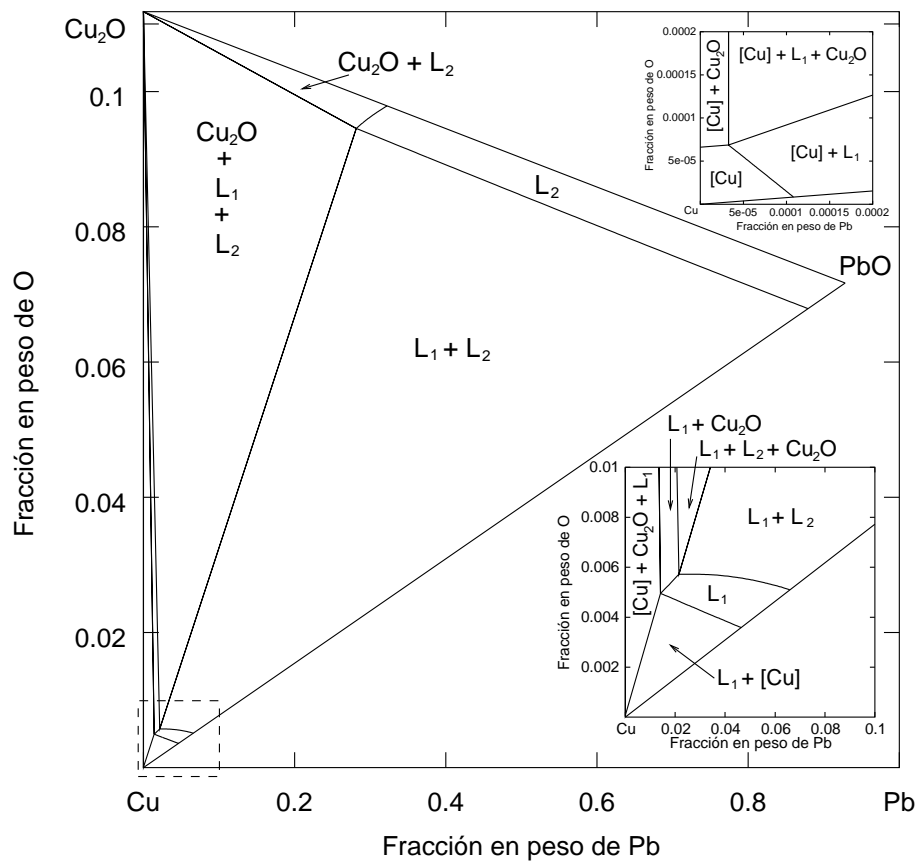


Figura 5.20: Sección isoterma del sistema Cu-Cu₂O-PbO a 1315 K.

Sección isoterma a 1308.8 K (1035.6°C)

A 1308.8 K se produce la reacción invariante II_1 . La sección isoterma correspondiente a dicha temperatura está representada en la Figura 5.21. La región de equilibrio entre las fases L_1 y $\langle\text{Cu}_2\text{O}\rangle$ ha desaparecido y las regiones $L_1 + L_2 + \langle\text{Cu}_2\text{O}\rangle$ y $L_1 + [\text{Cu}] + \langle\text{Cu}_2\text{O}\rangle$ se funden en una sola región en la que coexisten las cuatro fases L_1 , L_2 , $\langle\text{Cu}_2\text{O}\rangle$ y $[\text{Cu}]$. Esta región sólo existe a esta temperatura, de manera que a una temperatura inferior se desdobra en dos regiones de tres fases cada una: $L_2 + [\text{Cu}] + \langle\text{Cu}_2\text{O}\rangle$ y $L_1 + L_2 + [\text{Cu}]$ y en medio de estas dos regiones se abre paso la región de equilibrio entre las fases L_2 y $[\text{Cu}]$. Esto puede verse en la sección isoterma a 1305 K (Figura 5.22) en donde la zona de coexistencia de las fases L_2 y $[\text{Cu}]$ ya está bastante extendida.

El invariante II_1 juega un rol determinante en la solidificación de aleaciones muy ricas en Cu. En el capítulo 6 se analizarán los caminos de solidificación para diferentes caldos de composiciones específicas, pero aquí ya podemos adelantar las zonas que presentarán un diferente comportamiento en el camino de solidificación marcado por el invariante II_1 . En la Figura 5.21 puede apreciarse el cuadrilátero definido por la región de coexistencia de las fases L_1 , L_2 , $[\text{Cu}]$ y $\langle\text{Cu}_2\text{O}\rangle$. Los vértices $II_1(\text{Cu}_2\text{O})$ y $II_1(L_2)$ están indicados en el gráfico mayor, mientras que el vértice $II_1(L_1)$ está indicado en la ampliación inferior del gráfico y el vértice $II_1([\text{Cu}])$ está indicado en la ampliación superior.

En lo que respecta a la solidificación de caldos de cobre de interés para nuestro análisis se pueden puntualizar cuatro regiones de composición para las que se tendrá una diferencia cualitativa en el camino de solidificación:

Región I: Esta región está definida por las composiciones que se encuentran a la izquierda del cuadrilátero, es decir a la izquierda de la línea $II_1(\text{Cu}_2\text{O}) - II_1([\text{Cu}])$. Por estar la composición global ubicada fuera del cuadrilátero estos caldos no llegarán al invariante II_1 finalizando la solidificación a temperaturas superiores a las del punto invariante con la formación de las fases sólidas $[\text{Cu}]$ y $\langle\text{Cu}_2\text{O}\rangle$ a partir del líquido L_1 . El límite de esta región corresponde al lugar geométrico de la línea $II_1(\text{Cu}_2\text{O}) - II_1([\text{Cu}])$ cuya ecuación es:

$$w_{\text{Pb}} = -4.346 \times 10^{-4} w_{\text{O}} + 4.86 \times 10^{-5},$$

donde w_{Pb} y w_{O} son las fracciones en peso de Pb y O. De esta manera, para caldos de 200 ppm (en peso) de O obtenemos que pertenecerán a la región I aquellos que

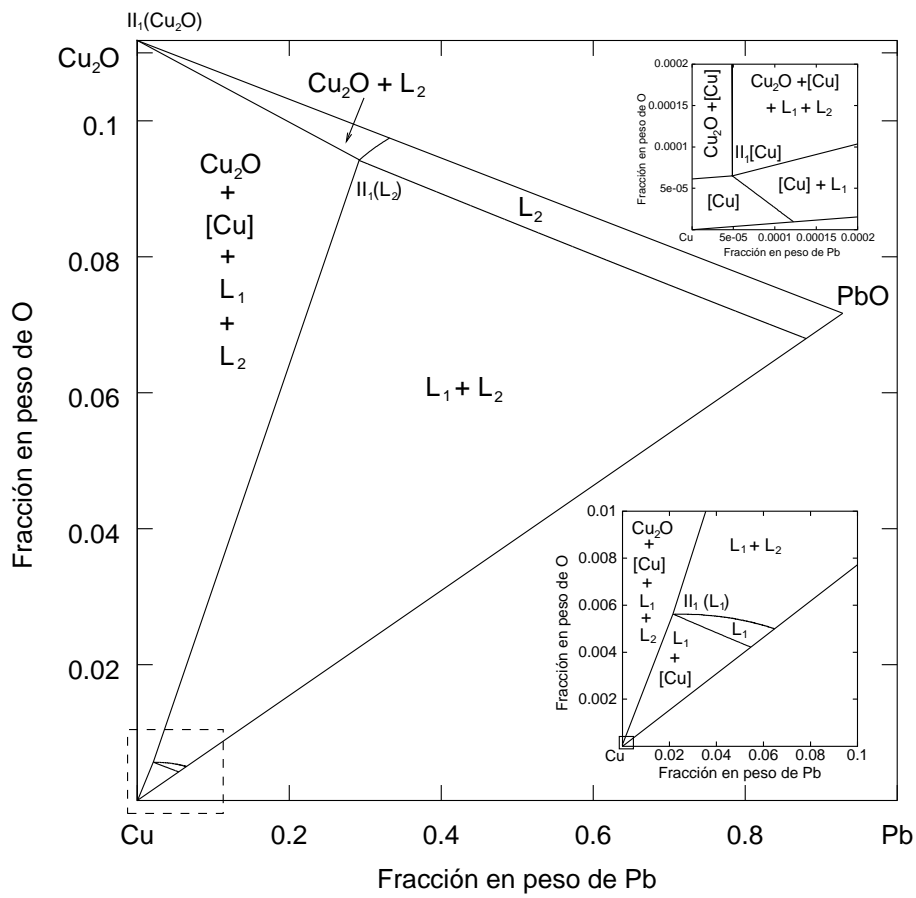


Figura 5.21: Sección isoterma del sistema Cu-Cu₂O-PbO a 1308.8 K, temperatura a la que se produce la reacción invariante II_1 . En el borde inferior derecho aparece una ampliación de la zona rica en Cu y en el superior una ampliación aun mayor que permite ver la región de [Cu] sólido.

posean una composición máxima de Pb de 48.51 ppm Pb; mientras que si el caldo es de 100 ppm de O obtenemos 48.55 ppm Pb.

Región II: Está definida por el triángulo $II_1([Cu]) - II_1(L_2) - II_1(Cu_2O)$. Por izquierda limita con la región I y la frontera derecha está definida por la línea $II_1([Cu]) - II_1(L_2)$ que corresponde a una de las diagonales del cuadrilátero $II_1([Cu]) - II_1(L_1) - II_1(L_2) - II_1(Cu_2O)$. El lugar geométrico de dicha línea está dado por la ecuación:

$$w_{Pb} = 3.098w_O - 1.529 \times 10^{-4}.$$

Para caldos de composición global de 200 ppm de O tendremos que pertenecerán a esta región aquellos cuya composición en Pb se encuentre en el rango $48.51 \text{ ppm} < w_{Pb} < 467 \text{ ppm}$; mientras que si el caldo tiene una composición global de O de 100 ppm el rango se reduce a $48.55 \text{ ppm} < w_{Pb} < 157 \text{ ppm}$.

Los caldos pertenecientes a la región II llegan al invariante II_1 a través del equilibrio entre las fases L_1 , $[Cu]$ y $\langle Cu_2O \rangle$; y, como producto de la reacción 5.3 se consume toda la fase L_1 y hace su aparición un nuevo líquido con una composición mucho más rica en O y en Pb, el líquido L_2 . Por lo tanto, los caldos correspondientes a esta región saldrán del invariante II_1 con el equilibrios entre las fases L_2 , $[Cu]$ y $\langle Cu_2O \rangle$ (ver Figura 5.22).

Región III: Corresponde a una zona muy estrecha definida por el triángulo $II_1([Cu]) - II_1(L_1) - II_1(L_2)$. Los caldos pertenecientes a esta región tendrán una composición en Pb cuyo límite inferior será la frontera con la región II y el límite superior estará dada por la línea $II_1([Cu]) - II_1(L_1)$. El lugar geométrico de dicha línea está dado por la ecuación:

$$w_{Pb} = 3.928w_O - 2.069 \times 10^{-4}.$$

Para caldos de un contenido global de 200 ppm de O tendremos que la composición de Pb estará comprendida por el rango $467 \text{ ppm} < w_{Pb} < 579 \text{ ppm}$; mientras que para caldos de 100 ppm de O el rango es $157 \text{ ppm} < w_{Pb} < 186 \text{ ppm}$.

En este caso el caldo también llega al invariante II_1 a través del equilibrio entre las fases L_1 , $[Cu]$ y $\langle Cu_2O \rangle$, pero, como producto de la reacción 5.3 se consume totalmente la fase $\langle Cu_2O \rangle$ quedando un remanente de líquido L_1 . De esta manera

las fases en equilibrio después de la reacción II_1 son: L_1 , L_2 y $[Cu]$, coexistiendo los dos líquidos inmiscibles entre sí.

Región IV: Pertenece a esta región aquellos caldos cuya composición global tenga un contenido mayor en Pb a los correspondientes a la región III. Los caldos de la región IV no pasan por el punto invariante II_1 , llegan al equilibrio entre las fases L_1 , L_2 y $[Cu]$ sin la precipitación previa de la fase $\langle Cu_2O \rangle$.

Sección isoterma a 1305 K (1032°C)

La sección isoterma a 1305 K que muestra la Figura 5.22 muestra los diferentes campos que se presentan por debajo de la temperatura monovariante II_1 .

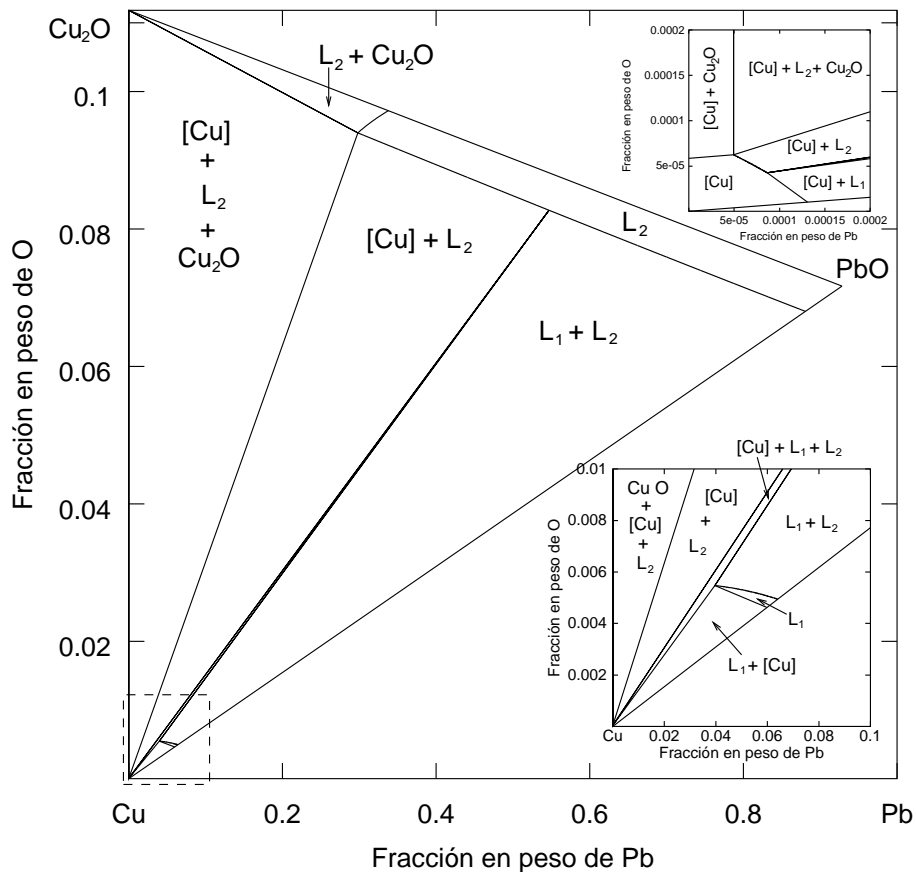


Figura 5.22: Sección isoterma del sistema Cu-Cu₂O-PbO a 1305 K.

La región bivariante de equilibrio entre $[Cu]$ y L_2 aparece entre las regiones monovariantes $[Cu] + L_2 + \langle Cu_2O \rangle$ y $[Cu] + L_1 + L_2$. La región de existencia de la fase L_1 se va reduciendo y junto con ella lo hace la región de coexistencia de los dos líquidos inmiscibles. El líquido L_1 desaparece a la temperatura de 1301 K.

Sección isoterma a 1140 K (867°C)

A la temperatura de 1140 K la única fase líquida que existe es L_2 , dicha temperatura se encuentra a poco más de 10 grados por encima de la temperatura eutéctica del binario Cu-PbO. Puede observarse en la Figura 5.23 una pequeña región de equilibrio entre las fases L_2 y PbO en la esquina correspondiente al componente PbO. La solubilidad de O y Pb en la fase [Cu] ha disminuido notablemente como puede apreciarse en la ampliación superior de la Figura 5.23.

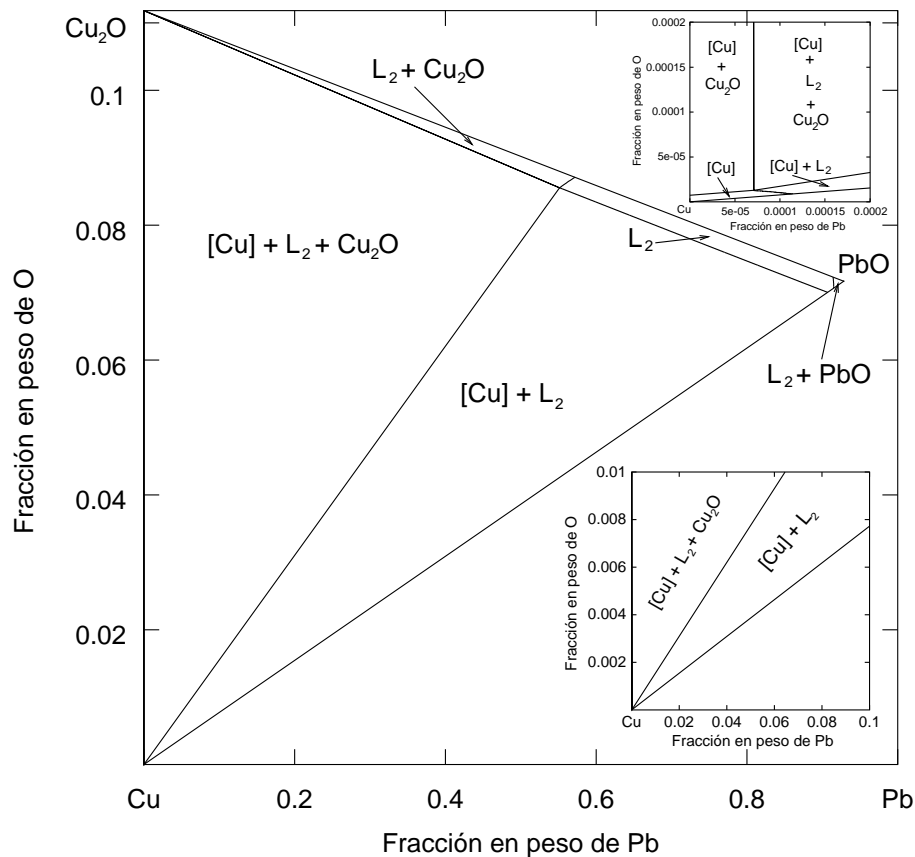


Figura 5.23: Sección isoterma del sistema Cu-Cu₂O-PbO a 1140 K.

Sección isoterma a 1100 K (827°C)

En la Figura 5.24 aparece representada la sección isoterma a 1100 K. Dicha temperatura se encuentra por debajo de la temperatura eutéctica binaria del sistema Cu-PbO por lo que el único binario que limita con la región de existencia del líquido L_2 es el Cu₂O-PbO. Sobre el binario Cu-PbO aparece la región de equilibrio entre las tres fases [Cu], (PbO) y L_2 .

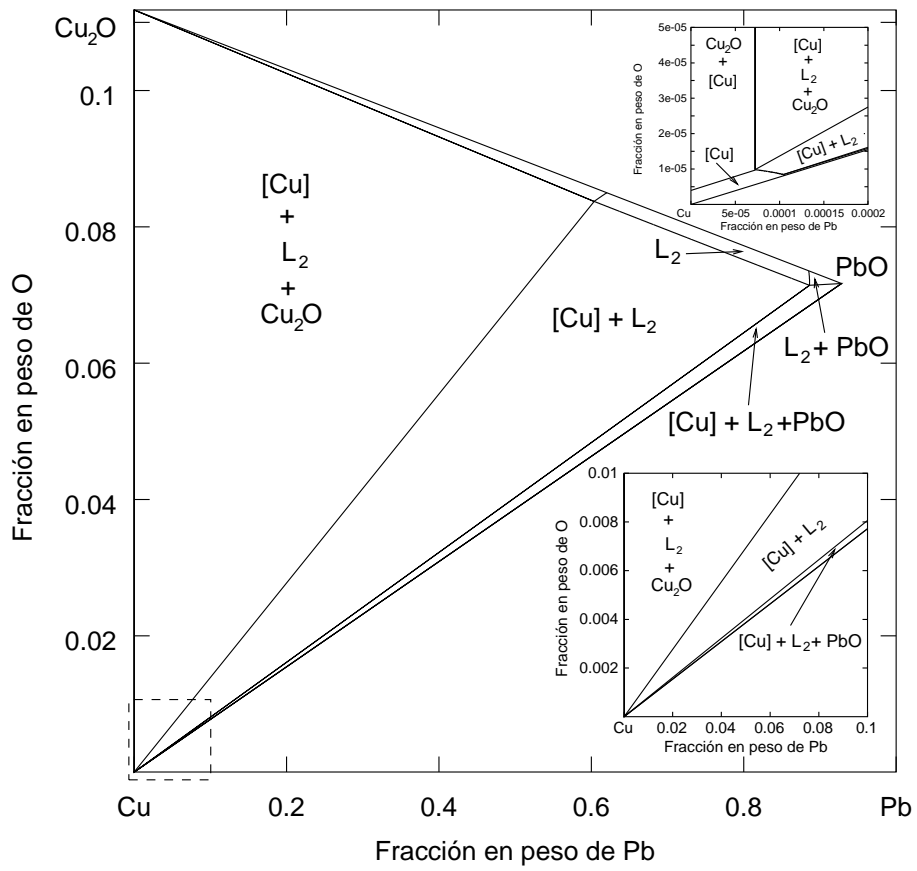


Figura 5.24: Sección isoterma del sistema Cu-Cu₂O-PbO a 1100 K.

Sección isoterma a 953 K (680°C)

La sección isoterma a 953 K puede apreciarse en la Figura 5.25. La región de existencia de la fase L_2 se ha reducido notablemente y puede observarse ampliada en la parte inferior de la figura. A esta temperatura el sistema se encuentra justo encima de la temperatura eutéctica del binario Cu_2O - PbO (952.7 K) y muy cercano a la temperatura eutéctica ternaria (947.9 K) a la que desaparece la última gota de fase líquida y por debajo de la cual sólo quedan las fases sólidas $[\text{Cu}]$, $\langle\text{Cu}_2\text{O}\rangle$ y $\langle\text{PbO}\rangle$.

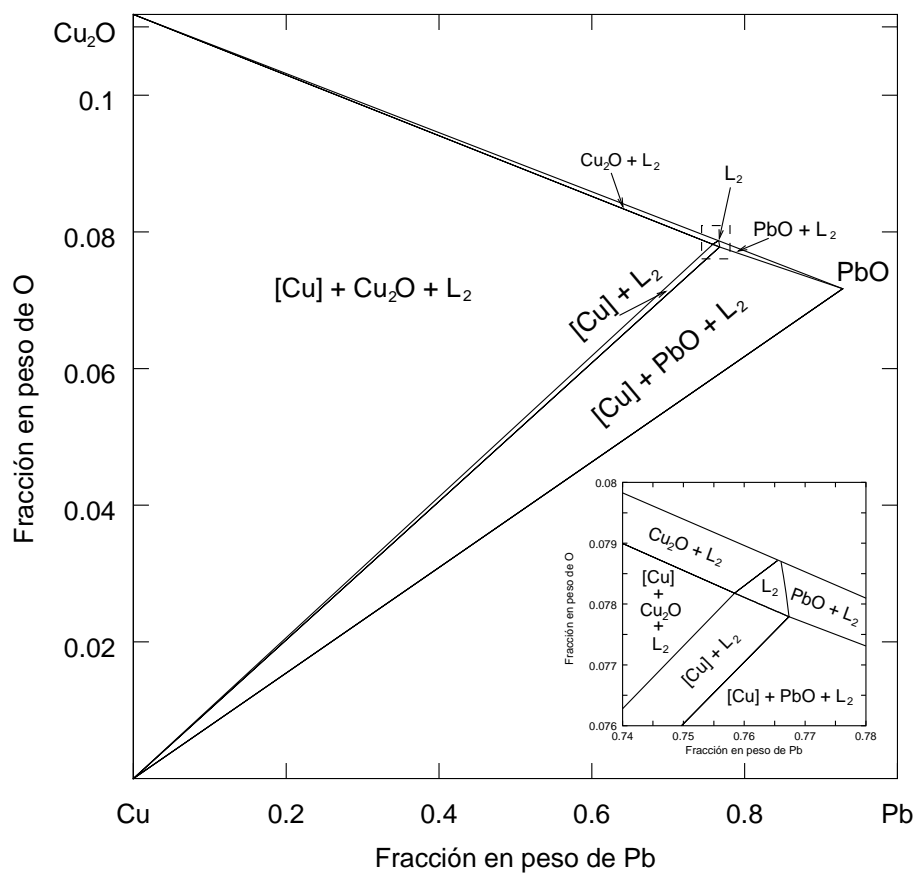


Figura 5.25: Sección isoterma del sistema Cu-Cu₂O-PbO a 953 K.

5.3.3 Sistema cuaternario Cu-Cu₂O-PbO-H

La representación gráfica de diagramas de fase de sistemas multicomponentes presenta una dificultad creciente a medida que se añaden más elementos al sistema. Mientras que en el caso de un sistema de dos componentes a presión constante se necesitan dos dimensiones (una para la composición y otra para la temperatura)

para tener una representación composición-temperatura de un sistema de cuatro componentes como el que nos ocupa, serían necesarias cuatro dimensiones (3 para la composición y la otra para la temperatura) para desplegar el mismo tipo de gráfico.

Con la intención de sortear la imposibilidad de representar gráficos tetradimensionales en un universo tridimensional resulta de gran utilidad la utilización de proyecciones politérmicas tridimensionales de los equilibrios monovariantes. Estos gráficos son el equivalente para un sistema cuaternario de las proyecciones politérmicas ya vistas en los sistemas ternarios. Con ellos se representa en el espacio de composiciones la evolución de los equilibrios monovariantes con respecto a la temperatura. En nuestro caso, los equilibrios monovariantes consisten en líneas en las que coexisten cuatro fases en equilibrio.

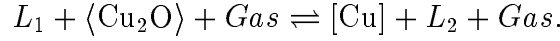
En la Figura 5.26 se representa el diagrama de Scheil o esquema de reacciones del sistema en donde se indican las reacciones invariantes del sistema cuaternario y sus subsistemas ternarios. Los equilibrios que se han considerado tienen en todos los casos la presencia de la fase gaseosa. La fase gaseosa está constituida por las especies O_2 , H_2 y H_2O y la presión total es constante e igual a 1 atm.

En la Figura 5.27 están representadas las composiciones de las fases líquidas para los equilibrios monovariantes del sistema cuaternario y las correspondientes proyecciones sobre los planos Cu-O-H (Figura 5.27.b), Cu-Pb-H (Figura 5.27.c) y Cu-O-Pb (Figura 5.27.d). Si se observa esta última proyección y se la compara con la proyección politérmica del sistema ternario Cu-O-Pb de la Figura 5.16 se observa una gran similitud. Esto es así porque el H se incorpora a las fases condensadas que lo admiten en disolución ($[Cu]$, L_1 y L_2) produciendo un desplazamiento de los equilibrios en la dirección del eje de composiciones de H, dependiendo la magnitud de ese desplazamiento de la presión parcial de H_2 . La incorporación de H no afecta mayormente a las fases condensadas pero juega un papel determinante en la fase gaseosa, como ya hemos notado al tratar el sistema Cu-O-H.

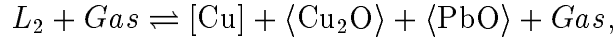
El invariante II_1 del sistema Cu-O-Pb se transforma en el invariante II'_1 del sistema cuaternario porque, aunque se ha añadido el elemento H que agrega un grado de libertad al sistema, también se ha agregado la fase gaseosa en el equilibrio que elimina ese grado de libertad adicional.¹

¹En el estudio del sistema ternario Cu-O-Pb se analizaron las fases condensadas. Se puede hacer una doble interpretación: (a) la fase gaseosa está ausente o (b) la fase gaseosa está presente pero la presión de oxígeno no es constante. En este último caso la fase gaseosa está constituida por O_2 y un gas inerte y la presión total se mantiene fija. En ambos casos el diagrama resultante para las fases condensadas es el mismo.

La reacción II'_1 se produce a la temperatura de 1308.8 K (1035.7°C) y se escribe



Lo mismo sucede con la reacción eutéctica cuaternaria. Haciendo la misma interpretación el punto E_2 del ternario Cu-O-Pb se transforma en el punto E'_2 en el cuaternario correspondiente a la reacción



que se produce a la temperatura de 947.9 K (674.7°C). Las composiciones de las distintas fases en los puntos invariantes están indicadas en la Tabla 5.3.

Reacción II'_1 (1308.8 K)						
Fase	w_{Pb}	w_{O}	w_{H}	x_{Pb}	x_{O}	x_{H}
[Cu]	4.86×10^{-5}	6.50×10^{-5}	1.41×10^{-8}	1.49×10^{-5}	2.58×10^{-4}	8.96×10^{-7}
L ₁	0.02183	5.61×10^{-3}	4.43×10^{-8}	6.68×10^{-3}	0.0222	2.81×10^{-6}
L ₂	0.2916	0.0942	4.11×10^{-8}	0.0830	0.3471	2.42×10^{-6}
Gas	P_{O_2} (atm) 1.4×10^{-6}			P_{H_2} (atm) 8.54×10^{-5}		
Reacción E'_2 (947.9 K)						
Fase	w_{Pb}	w_{O}	w_{H}	x_{Pb}	x_{O}	x_{H}
[Cu]	6.72×10^{-5}	5.68×10^{-6}	6×10^{-10}	2.06×10^{-5}	2.26×10^{-5}	3.81×10^{-8}
L ₂	0.7626	0.0780	1.5×10^{-9}	0.3326	0.4406	1.36×10^{-7}
Gas	P_{O_2} (atm) 1.2×10^{-11}			P_{H_2} (atm) 4.94×10^{-6}		

Tabla 5.3: Composición de las distintas fases en la reacciones invariantes del sistema Cu-Cu₂O-PbO-H.

El punto S'_2 es un punto de ensilladura al cual nunca arriban los caldos de interés industrial.

Los invariantes de los subsistemas ternarios son: I y E_1 corresponden a las reacciones monotéctica y eutéctica del sistema Cu-Cu₂O-H, m'_2 y e'_2 son las reacciones monotéctica y eutéctica del sistema ternario Cu-PbO-H y e'_3 es el punto eutéctico del sistema ternario Cu₂O-PbO-H. El agregado de H en los sistemas Cu₂O-PbO y Cu-PbO tiene un efecto similar al explicado para el sistema Cu-Cu₂O-PbO. Así los equilibrios m_2 y e_2 del sistema Cu-PbO se transforman en m'_2 y e'_2 en el sistema Cu-PbO-H; y la reacción eutéctica e_3 del sistema Cu₂O-PbO se transforma en el punto e'_3 en el sistema Cu₂O-PbO. Las composiciones de las fases en equilibrio en los puntos mencionados se encuentran en la Tabla 5.4.

Reacción m_2' (1302.5 K)						
Fase	w_{Pb}	w_O	w_H	x_{Pb}	x_O	x_H
[Cu]	1.36×10^{-4}	1.06×10^{-5}	1.45×10^{-6}	4.17×10^{-5}	4.21×10^{-5}	9.21×10^{-5}
L ₁	0.0634	4.90×10^{-3}	4.60×10^{-6}	0.0200	0.0200	3.01×10^{-4}
L ₂	0.8800	0.0681	4.01×10^{-6}	0.4555	0.4565	4.30×10^{-4}
Gas	P_{O_2} (atm)			P_{H_2} (atm)		
	2.89×10^{-17}			0.9436		
Reacción e_2' (1129.8 K)						
Fase	w_{Pb}	w_O	w_H	x_{Pb}	x_O	x_H
[Cu]	1.10×10^{-4}	8.65×10^{-6}	1.58×10^{-7}	3.37×10^{-5}	3.43×10^{-5}	1.00×10^{-5}
L ₂	0.9026	0.0704	3.94×10^{-7}	0.4744	0.4792	4.29×10^{-7}
Gas	P_{O_2} (atm)			P_{H_2} (atm)		
	2.02×10^{-15}			0.0483		
Reacción e_3' (952.7 K)						
Fase	w_{Pb}	w_O	w_H	x_{Pb}	x_O	x_H
L ₂	0.7650	0.0785	3.30×10^{-10}	0.3338	0.4435	2.98×10^{-8}
Gas	P_{O_2} (atm)			P_{H_2} (atm)		
	5.85×10^{-9}			2.51×10^{-7}		

Tabla 5.4: Composición correspondientes a las fases que toman parte en las reacciones m_2' , e_2' y e_3' .

Los puntos invariantes están unidos entre sí a través de líneas monovariantes (equilibrios de cuatro fases) que en el esquema de la Figura 5.26 están representadas por flechas de colores, cada color representando a un equilibrio determinado.

Las curvas monovariantes en las que interviene el [Cu] sólido están representadas en función de la composición de [Cu] en la Figura 5.28. La Figura 5.29 representa las presiones parciales de O_2 y H_2 correspondientes a los equilibrios monovariantes. El mismo código de colores de mantiene en los diagramas de equilibrio.

La separación en cuatro regiones de composición que se hizo para el sistema ternario Cu-Cu₂O-PbO también es aplicable al sistema cuaternario cuando se analiza la solidificación de caldos ricos en Cu. Como puede verse en los diagramas de fase, el agregado de H no afecta los caminos de solidificación en lo que respecta a las fases condensadas. La influencia principal del hidrógeno está en la fase gaseosa.

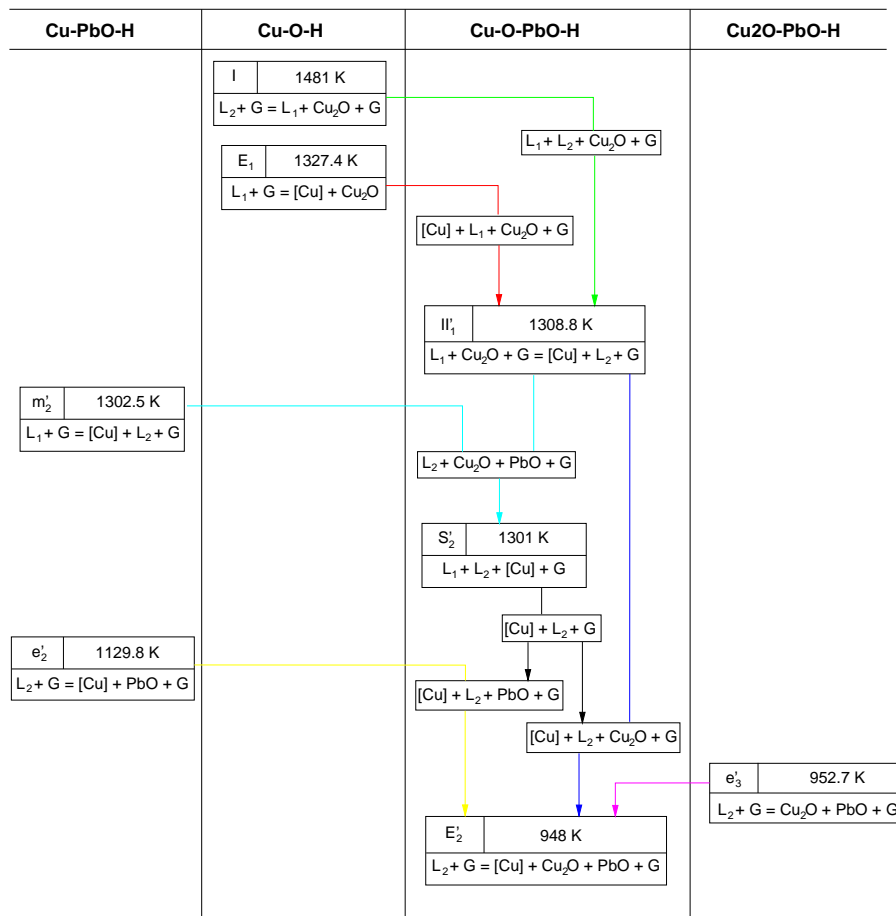
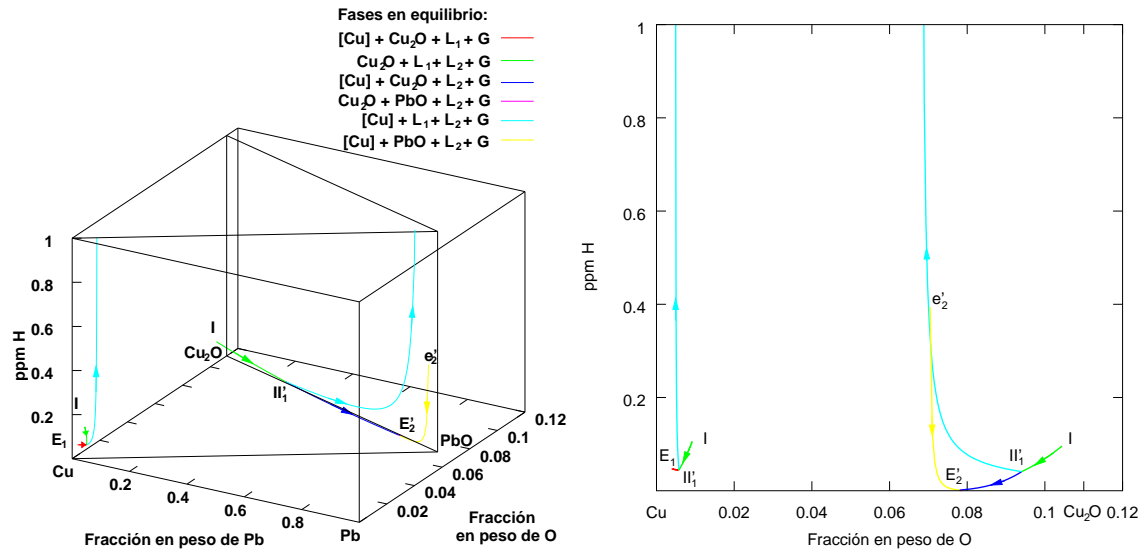
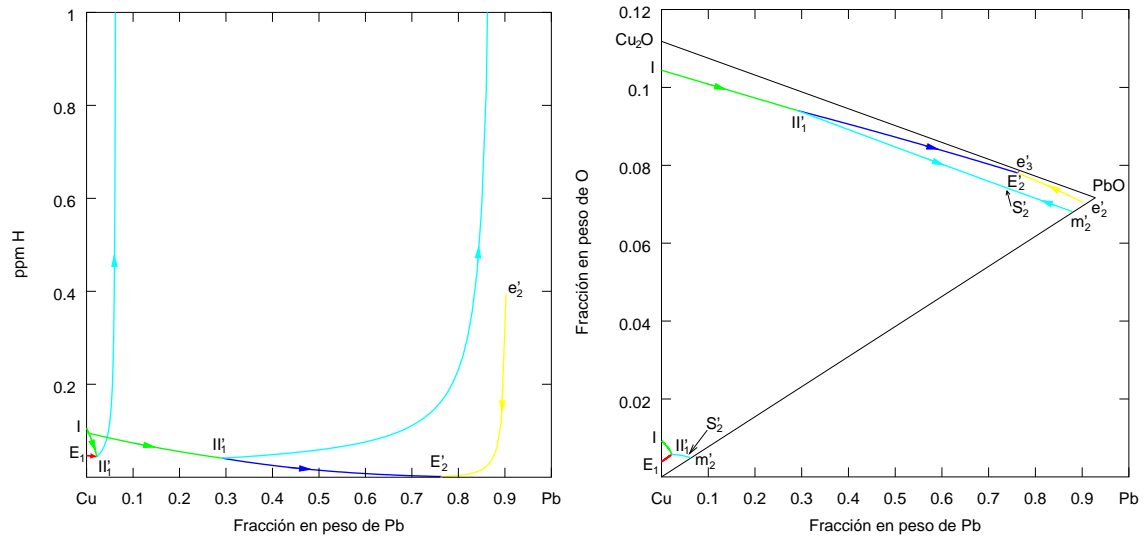


Figura 5.26: Esquema de reacciones de fase del sistema Cu-Cu₂O-PbO-H.



(a) Composición de la fase líquida

(b) Proyección sobre el plano H-O



(c) Proyección sobre el plano H-Pb

(d) Proyección sobre el plano O-Pb

Figura 5.27: Proyección politérmica de los equilibrios monovariantes del sistema Cu-Cu₂O-PbO-H para una presión total de 1 atm correspondiente a la composición de la fase líquida.

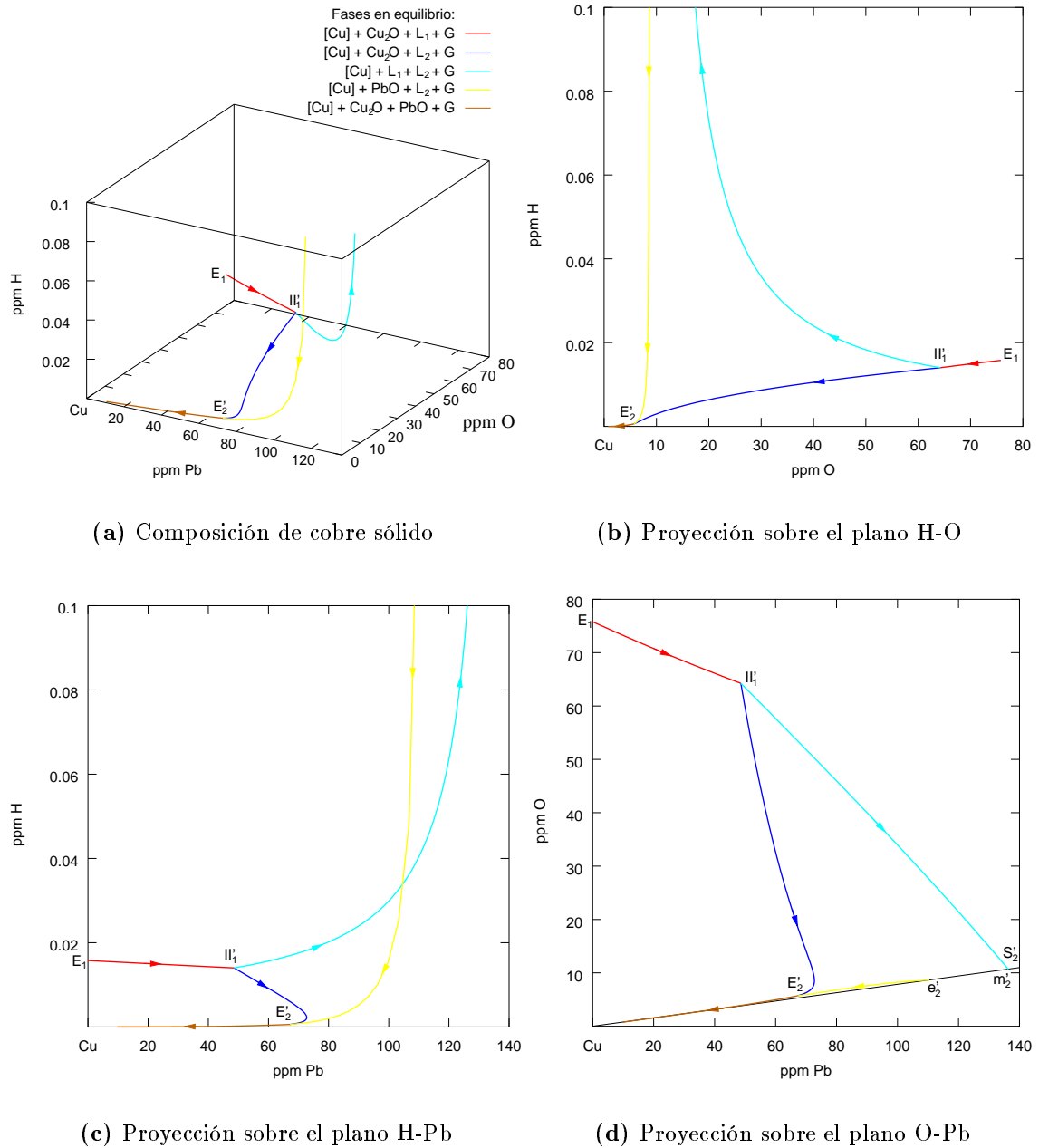


Figura 5.28: Proyección politérmica de la composición de [Cu] sólido para los equilibrios monovariantes del sistema Cu-Cu₂O-Pb-H para una presión total de 1 atm.

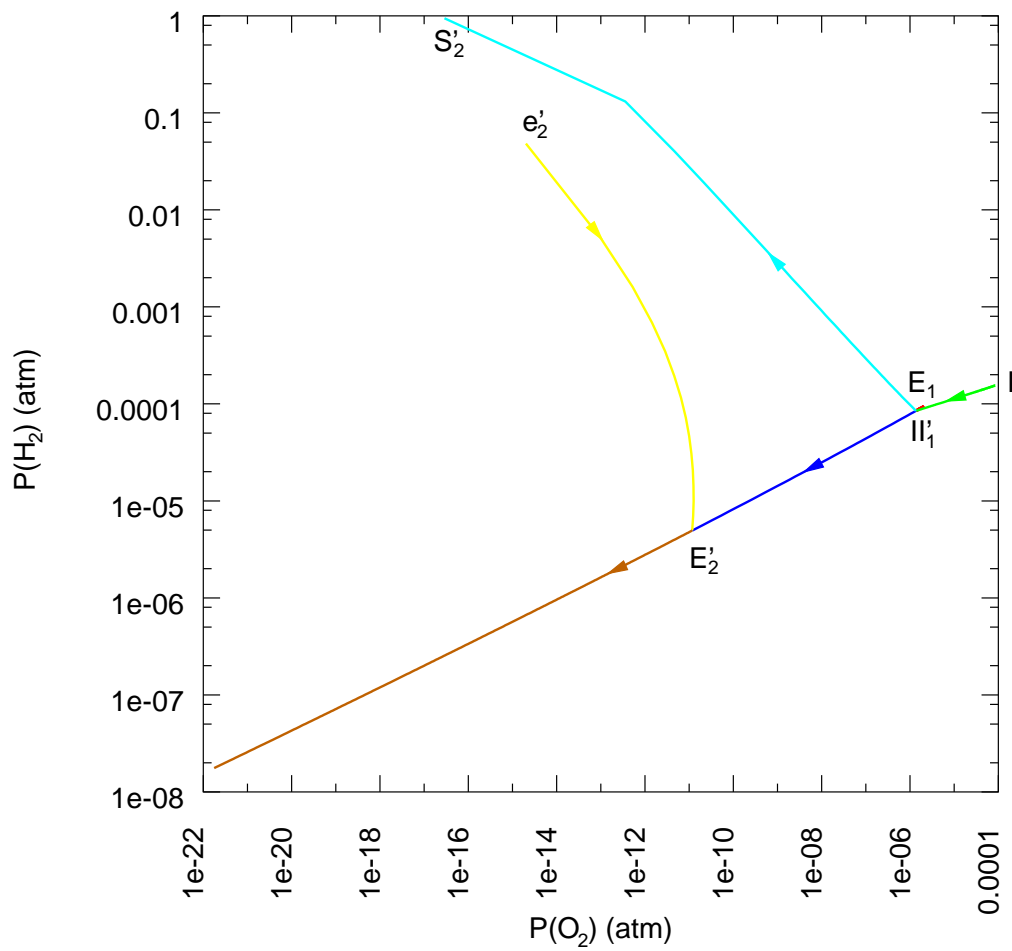


Figura 5.29: Presiones parciales de O_2 y H_2 correspondientes a los equilibrios monovariantes del sistema Cu-Cu₂O-Pb-H.