

Tema 6. Diagramas de fase en materiales cerámicos

¿Qué son los diagramas de equilibrio ?

Son representaciones de temperatura (en algunas ocasiones presión) frente a composición, en las que de una manera gráfica se resumen los intervalos de temperatura (o presión) en los que ciertas fases, o mezclas de fases, existen en condiciones de equilibrio termodinámico

A partir de los diagramas se puede deducir el efecto de la temperatura sobre los sólidos y las reacciones que pueden producirse entre sólidos

Aunque estos diagramas se aplican en condiciones de equilibrio termodinámico, en la práctica son muy útiles en condiciones de no equilibrio

Fundamentos de los diagramas de fase

Los diagramas de equilibrio de fases se basan en la regla de las fases :

$F + L = C + 2$, siendo F, L y C, el número de fases, los grados de libertad y el número de componentes, respectivamente.

En este tema vamos a partir de la regla de las fases como relación contrastada experimentalmente

Además vamos a limitarnos al estado sólido y líquido, a diferencia de otros enfoques en los que se da más importancia a los estados líquido y gas (vapor)

En general no se consideraran sistemas en los que se presente el estado gaseoso, por lo que al ser la presión constante (atmosférica) se puede utilizar la regla de las fases simplificada, $F + L = C + 1$

Definiciones : fases, componentes y libertades

El número de **fases** es el número de porciones del sistema distintas físicamente y separables mecánicamente, siendo cada fase homogénea

Sistema constituido por mezclas de CaCO_3 (creta) y SiO_2 (arena)

Sistema constituido por mezclas de MgSiO_3 (enstatita) y Mg_2SiO_4 (forsterita)

Sistema constituido por mezclas de dos polimorfos, α - y β - Ca_2SiO_4 , formas estable y metaestable, respectivamente

Sistema constituido por una disolución sólida, AlCrO_3

¡En el estado líquido (vítreo), el número de fases homogéneas separadas es mucho más limitado que en estado sólido !

El número de **componentes** es el número de constituyentes del sistema que pueden sufrir variación independiente en las diferentes fases. Alternativamente, podemos definirlo como el número mínimo de constituyentes necesarios para describir completamente la composición de las fases presentes en el sistema concreto

Todos los silicatos de calcio cristalinos pueden considerarse constituidos a partir de CaO y SiO_2

Se forman cuatro fases cristalinas estables en el sistema CaO-SiO_2

CS , C_3S_2 , C_2S y C_3S

El número de **grados de libertad** es el número de factores variables independientes, tomados de entre la temperatura, presión y composición de las fases. Es decir, es el número de estas variables que deben especificarse para que el sistema quede completamente definido.

El sistema $\text{H}_2\text{O(l)} - \text{H}_2\text{O(v)}$ es univariante, solo es necesario un grado de libertad, presión o temperatura, para describir completamente el sistema en equilibrio

Una disolución sólida en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ es bivariante, es necesario especificar la composición y la temperatura para describir el equilibrio del sistema

Criterios prácticos para establecer la posible condición de equilibrio de un sistema

La condición de equilibrio de un sistema desde el punto de vista termodinámico queda definida con precisión, ya que en dicho estado no se produce transferencia de energía útil en el sistema

¡Experimentalmente es difícil establecer si un sistema se encuentra en equilibrio !

Se utilizan los siguientes criterios respondiendo a las siguientes preguntas

¿Se producen cambios en la fase o conjunto de fases en el sistema con el tiempo, manteniendo las demás variables constantes ?

Sabemos que los óxidos CaO y SiO_2 pueden coexistir conjuntamente sin reaccionar a una cierta temperatura, pero sabemos que deben reaccionar

Reacciones cinéticamente lentas

En sistemas que reaccionan a velocidades observables, ¿Observamos el mismo conjunto de fases al acercarnos a dicha temperatura aumentando o disminuyendo la temperatura de reacción ?

El Ca_3SiO_5 es inestable a temperaturas inferiores a $1250\text{ }^\circ\text{C}$, pudiendo prepararse a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ pero no a $1100\text{ }^\circ\text{C}$

¿Se obtienen los mismos productos de reacción a partir de diferentes materiales de partida ?

Se pretende acercarnos al equilibrio mediante técnicas más favorables cinéticamente

¿Representación esquemática de las condiciones de estabilidad, metaestabilidad e inestabilidad en un diagrama de variación de energía libre ?

El estado de equilibrio **estable** representa el de menor energía libre del sistema

Es decir se puede pensar como situado en el fondo de un pozo de energía potencial

La condición de **metaestabilidad** puede representarse por otros pozos, aunque no tan profundos

La transición desde un estado metaestable a otro estable puede ser difícil, ya que puede haber una barrera de energía considerable entre ambos estados

El término **inestable** se refiere a una situación en la que no es necesario suministrar ninguna energía para que el sistema pase a otro estado metaestable o estable

Caso de la descomposición espinodal en vidrios

Sistemas de un solo componente

En estos sistemas las variables independientes se reducen a temperatura y presión

El sistema será bivariante ($L=2$) si sólo está presente una fase

El sistema será univariante ($L=1$) si coexisten dos fases

El sistema será invariante ($L=0$) si coexisten tres fases

Diagrama de P - T del SiO_2

Detectamos cuatro fases cristalinas, denominadas **polimorfos**

Cada una de estas fases ocupa un área o campo sobre el diagrama cuando $L=2$

En estas áreas son necesarias la presión y la temperatura para describir el sistema

Las regiones de fase única están separadas de las vecinas por curvas univariantes, con $L=1$

Al variar una variable, tal como la presión, la otra variable, temperatura queda automáticamente fijada

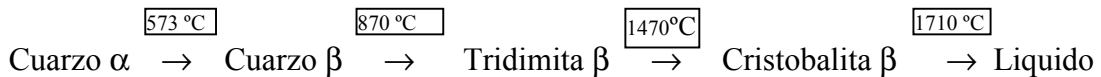
Como se puede observar al incrementar la presión se observan dos cambios principales

La contracción del campo de la tridimita, desapareciendo a ~900 atm

La desaparición del campo de la cristobalita a ~1700 atm

Esta desaparición puede asociarse con la menor densidad de las fases tridimita y cristobalita (2.298 y 2.334 g/cm³, respectivamente) respecto al cuarzo (2.647 g/cm³)

El polimorfismo a presión atmosférica puede resumirse mediante



Sistemas de dos componentes

Los sistemas binarios tienen tres variables independientes, presión, temperatura y composición

En muchos sistemas de interés cerámico, la presión de vapor permanece baja en amplios intervalos de temperatura

Trabajando a presión atmosférica, la fase vapor y la variable presión no necesitan considerarse

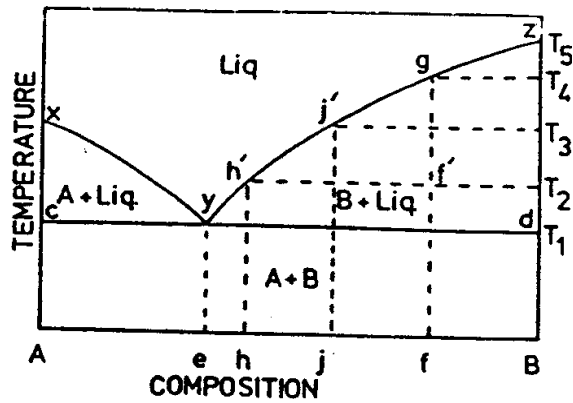
A partir de este punto podemos utilizar la regla de las fases condensadas

Tipos de fenómenos que se representan en los diagramas de fase

Vamos a considerar distintos tipos de diagramas de fase en los que se representan los diferentes cambios que podemos encontrar en general en un sistema constituido por dos componentes sólidos

Sistema binario con eutéctico simple

El diagrama de fase muestra varias regiones o zonas que contienen una o dos fases



Estas áreas están separadas mediante curvas o rectas

A altas temperaturas encontramos el área de líquido, monofásica y bivariante

Se observan tres áreas que contienen dos fases: A+B, A+Liq y B+Liq, siendo bifásicas y univariantes

¿Qué le ocurre a una composición líquida al enfriar?

La curva **xyz**, denominada **líquidus** da las temperaturas más altas a las que pueden existir cristales y es dependiente de la composición total

Los líquidos cuya composición se encuentra entre A y e cortan la línea líquidus entre x e y y al enfriar y entran en la región de dos fases: A y liq

Para estas composiciones A es la fase cristalina primaria, ya que es la primera fase que cristaliza al enfriar

La curva **cyd** se denomina **sólidus** y da la temperatura más baja a la que puede existir fase líquida en el equilibrio

El punto **y** es un punto invariante, en el que coexisten tres fases: A, B y liq

Se denomina **eutéctico**, siendo su temperatura la más baja a la que una composición, la **e**, puede ser completamente líquida

Alternativamente, es la temperatura más baja a la que fase líquida puede estar presente para las composiciones del sistema

¿Cómo se determina la composición de las fases en equilibrio a una temperatura?

Trazando las líneas de construcción (isotermas a una temperatura dada), siendo su intersección con la líquidus la composición del líquido en equilibrio con el sólido correspondiente A o B

Para la composición **f** a la temperatura **T₂** las fases en equilibrio serán cristales de **B** y líquido de composición **h'**

¿Cómo se determinan los contenidos relativos de las fases en equilibrio a una temperatura?

Utilizando **la regla de la palanca**

En el caso anterior de la composición **f** a la temperatura **T₂**, los contenidos relativos de **B** y líquido de composición **h'** vendrán dados por

$$(\text{fracción de líquido } h'') \times (\text{distancia } hf) = (\text{fracción sólido B}) \times (\text{distancia } fB)$$

$$(\text{fracción de líquido } h'') / (\text{fracción sólido B}) = fB / hf$$

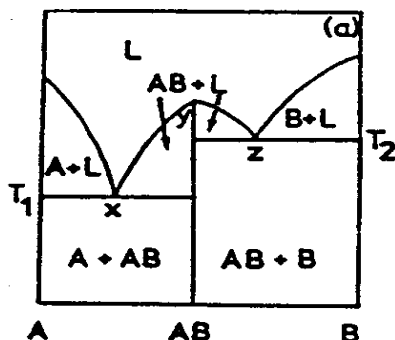
$$\text{En porcentajes; \% líquido } h'' = (fB/hB) \times 100$$

$$\% \text{ sólido B} = (hf/hB) \times 100$$

Sistema binario con compuestos

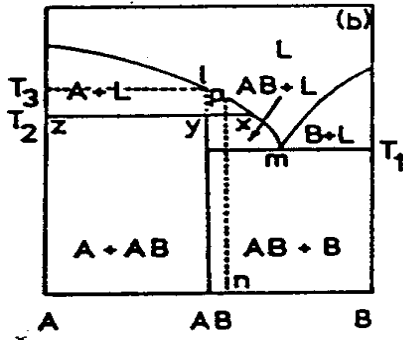
En función de las características térmicas del(los) compuesto(s) binario(s) se presentan los siguientes fenómenos

Fusión congruente, el compuesto funde a una temperatura determinada para dar un líquido de la misma composición



Representando el compuesto binario como AB, $AB(s) \rightarrow AB(l)$

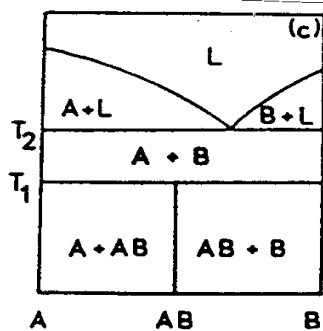
Fusión incongruente, el compuesto funde a una temperatura determinada para dar un líquido y un sólido de distinta composición



$AB(s) \rightarrow A(s) + \text{Líquido } x$ (de composición más rica en B que el sólido AB)

El punto **x** se denomina **peritético** y la temperatura de fusión **peritética**

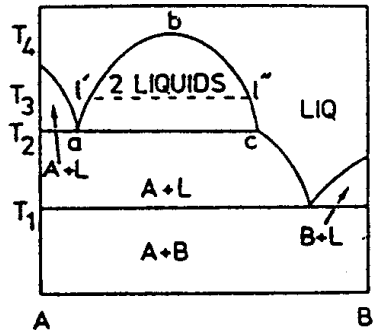
Estabilidad térmica limitada en un intervalo de temperaturas inferiores a la de fusión



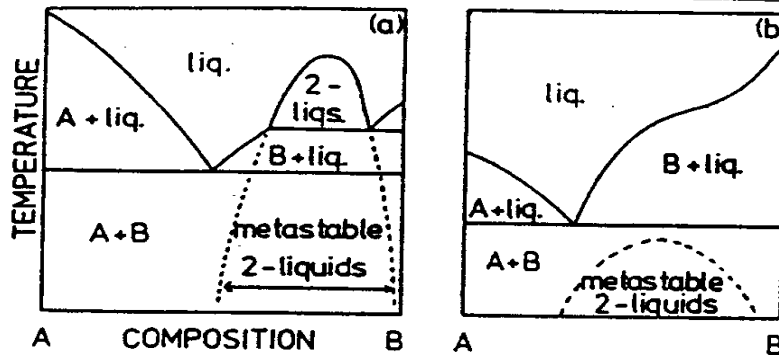
Sistema binario con inmiscibilidad líquida

Los comentarios sobre la representación y consecuencias de este fenómeno en los diagramas de fase binarios se comentarán en el tema de vidrios

La inmiscibilidad líquida se representa en el diagrama siguiente



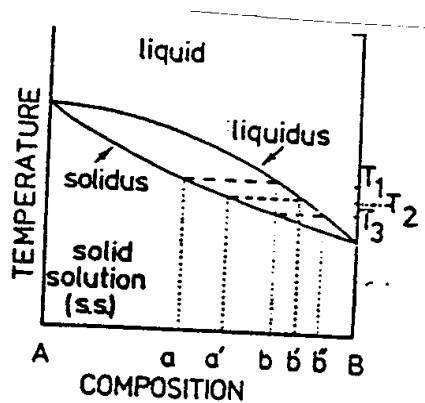
Ejemplos de inmiscibilidad metaestable son



Sistema binario con formación de disolución sólida

Hemos de considerar dos casos

Formación de **disolución sólida total**, es decir en todo el intervalo de composiciones



En el diagrama se presentan tres áreas

A temperaturas bajas un área bivalente con una fase (disolución sólida)

A temperaturas altas un área bivalente con una fase (disolución líquida)

A temperaturas intermedias un área entre las líneas **sólidus** y **líquidus** que contiene dos fases en equilibrio

La composición de las dos fases en equilibrio viene determinada por la intersección de las líneas de construcción (isotermas) con las líneas sólidas y líquidas

La proporción de las fases en equilibrio se obtiene aplicando la regla de la palanca, considerando la composición de las dos fases en equilibrio y la composición total del sistema

En la figura, un líquido de composición **b** comienza a cristalizar una disolución sólida de composición **a** a la temperatura **T₁**

A una temperatura más baja **T₂**, en el equilibrio aumenta el contenido de disolución sólida presente, pero también cambia su composición a **a'**

La fracción de disolución sólida dada por la regla de la palanca viene dada por $\frac{bb'}{a'b}$ (~un tercio disolución sólida y dos tercios fase líquida)

¡En sistemas formando disoluciones sólidas completas a menudo se obtienen productos metaestables (de no equilibrio) mediante un proceso de cristalización fraccionada!

Sistema $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (anortita-albita)

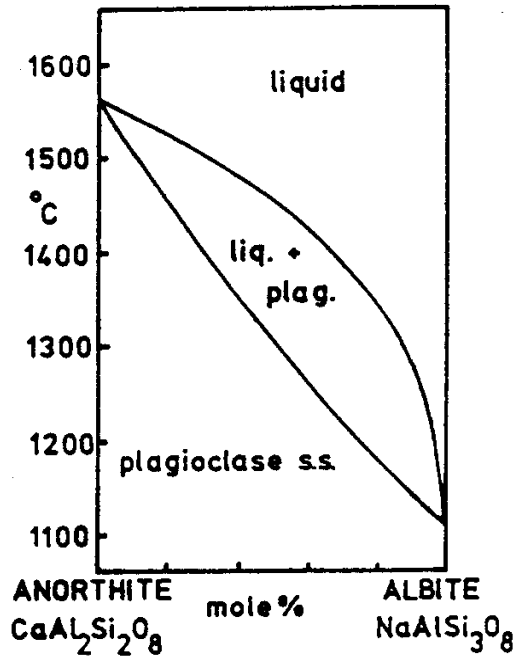
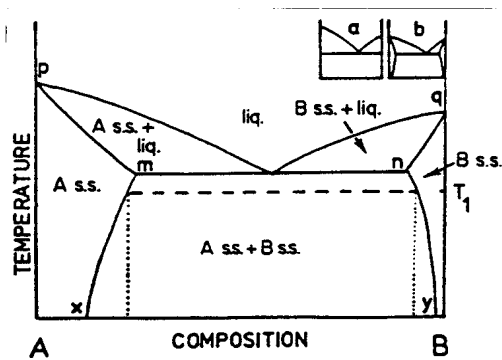


Fig. 11.12 The plagioclase feldspar system, anorthite–albite

Formación de **disolución sólida parcial**, es decir en un intervalo limitado de composiciones

El caso posible más simple es el constituido por un sistema con eutéctico simple



Los cristales de B se disuelven en los de A formando un disolución sólida

La máxima solubilidad depende de la temperatura y viene dada por la curva

xmp

La fase cristalina B también contiene disuelto A y el límite de solubilidad con la temperatura viene dado por la curva **ynq**

Ejemplos de este tipo de sistemas Mg_2SiO_4 - Zn_2SiO_4 y $MgAl_2O_4$ - Al_2O_3

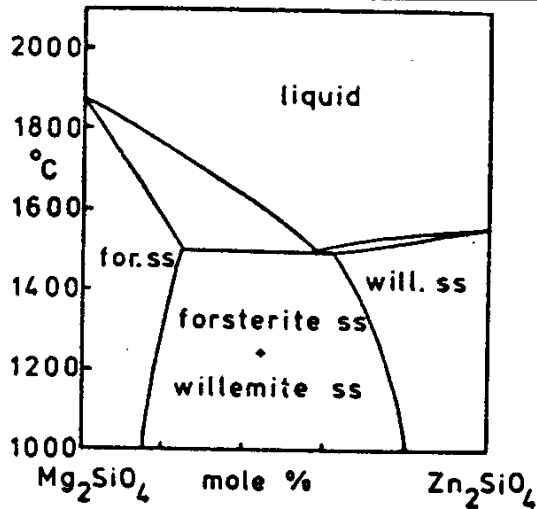


Fig. 10.1 Phase diagram for the system, forsterite (Mg_2SiO_4)-willemite (Zn_2SiO_4). (Data from Segnit and Holland, 1965)

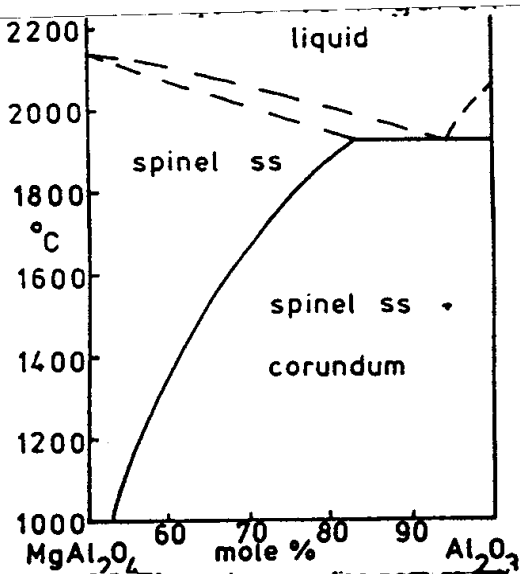


Fig. 10.3 Phase diagram for part of the system $MgAl_2O_4$ - Al_2O_3 showing solid solutions of the spinel phase. (Data from Roy, Roy and Osborn, 1953)

Otro tipo de sistema binario simple con solubilidad parcial puede derivarse de un sistema que presenta solubilidad completa pero con un dominio de inmiscibilidad en la disolución que interseca a las curvas de fusión

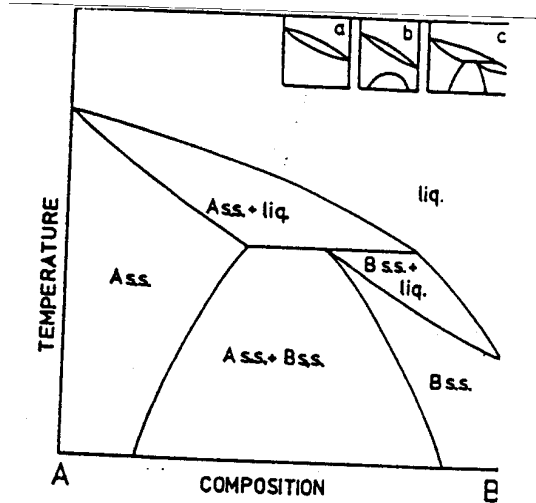


Fig. 11.15 Binary system with partial solid solution formation

Ejemplos de este tipo de sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ y $\text{LiAlSiO}_4\text{-SiO}_2$

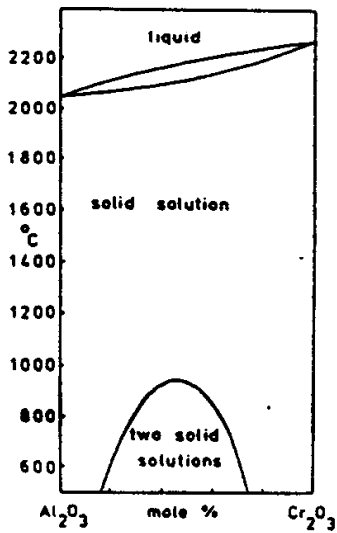
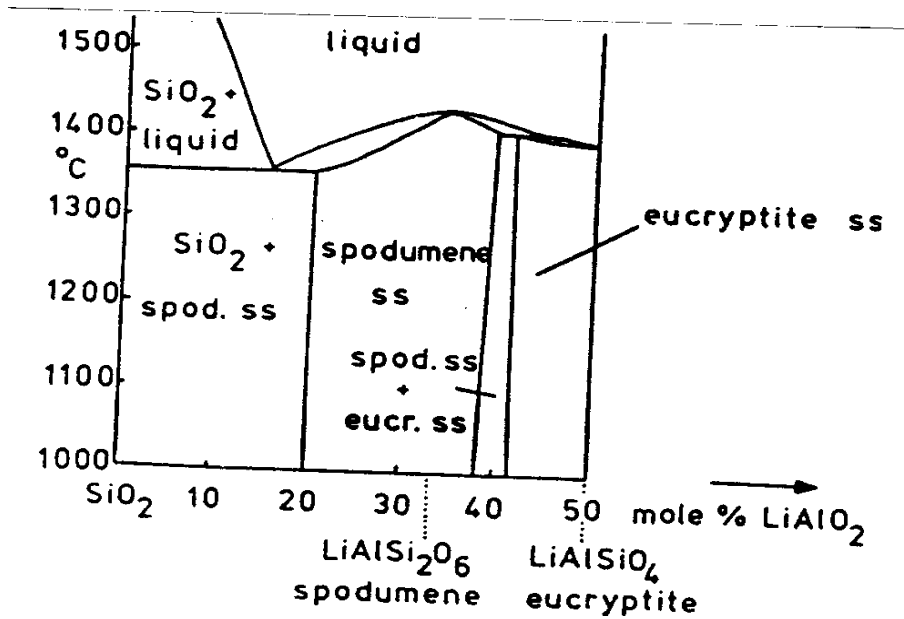


Fig. 10.6 Phase diagram for $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$. (Data from Bunting, 1931, and Roy and Barks, 1972)

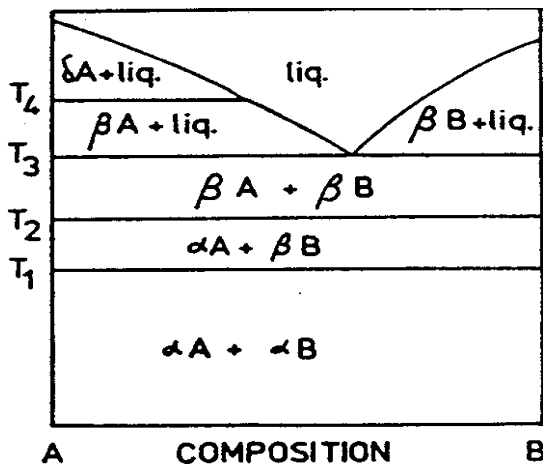


Sistema binario con transiciones de fase

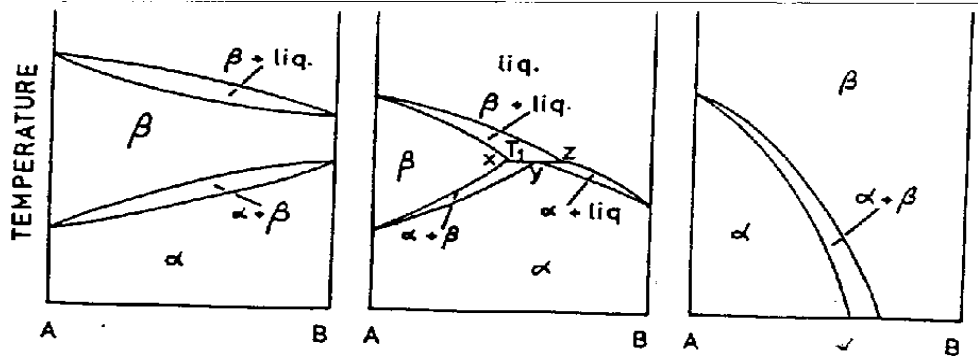
En caso que no contengan disolución sólida, las transiciones de fase se representan mediante líneas horizontales, es decir, isotermas

Una línea por cada transición

En la figura siguiente A tiene tres polimorfos α , β y δ , y B los polimorfos α y β



Para sistemas que exhiben solubilidad completa en estado sólido junto con transiciones de fase, son posibles tres tipos de diagramas



Como vemos se pueden dar tres situaciones

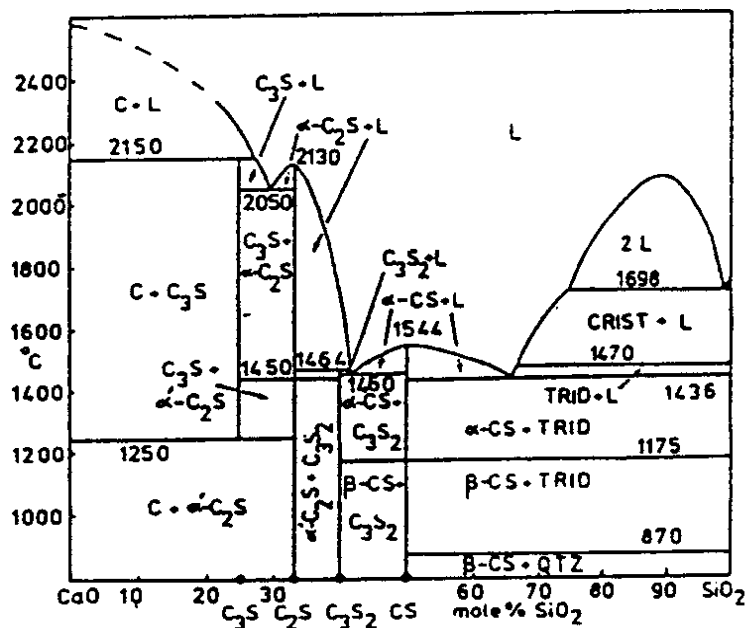
Se forman disoluciones sólidas α y β en todo el intervalo de composiciones

Las curvas de transiciones de fase intersectan la curva sólidos, por lo que β no se presenta en todo el intervalo de composiciones

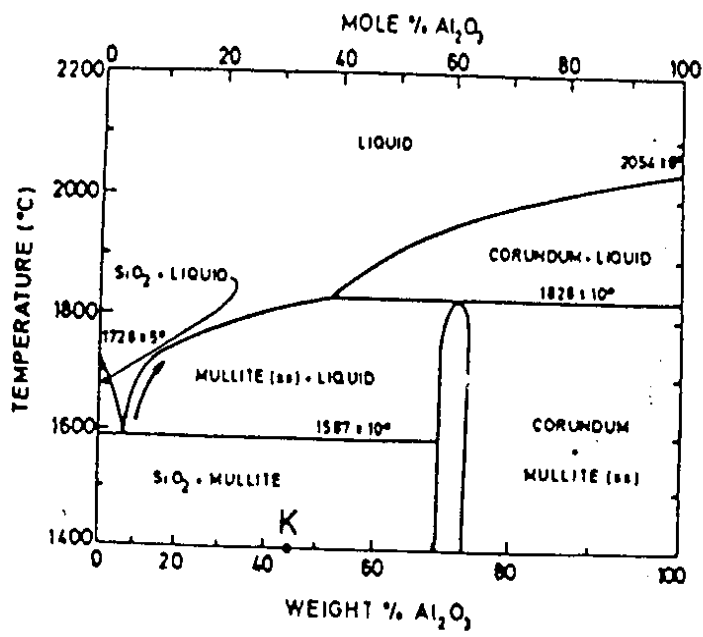
La temperatura de la transición $\alpha \rightarrow \beta$ decrece rápidamente cuando la disolución sólida se hace más rica en B

Ejemplos de diagramas binarios

Sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO}$



Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$



Conceptos y palabras clave

Sistema : Cualquier porción del universo material que puede ser aislada completamente y arbitrariamente del resto, para la consideración de los cambios que pueden ocurrir dentro de él al variar las condiciones.

Diagrama de fases : Son representaciones de temperatura (en algunas ocasiones presión) frente a composición, en las que de manera gráfica se resumen los intervalos de temperatura y presión en los que ciertas fases, o mezclas de fases, existen en condiciones de equilibrio termodinámico.

Regla de las fases : Es la relación básica contrastada experimentalmente de los diagramas de fase. Esta relación es $F+L=C+2$. En los casos que vamos a tratar de diagramas de fase, ya que el estado gaseoso no se presenta, la presión es constante y se puede utilizar la regla de las fases simplificada $F+L=C+1$.

Fases : El número de fases, que se representa por F, es el número de porciones del sistema distintas físicamente y separables mecánicamente, siendo cada fase homogénea.

Componentes : Representados por C, es el número de constituyentes del sistema que pueden sufrir variación independiente en las diferentes fases. Alternativamente, podemos definirlo como el número mínimo de constituyentes necesarios para describir completamente la composición de las fases presentes en el sistema concreto.

Libertades : El número de grados de libertad, L, es el número de factores variables independientes, tomados de entre la temperatura, presión y composición de las fases. Es decir, es el número de estas variables que deben especificarse para que el sistema quede completamente definido.

Condición de equilibrio termodinámico : Desde el punto de vista termodinámico quedan definidas con precisión las condiciones de equilibrio, en dicho estado no se produce transferencia de energía útil en el sistema. Desde un punto de vista práctico el

equilibrio representa una condición en la que i) la propiedades del sistema no cambian con el paso del tiempo, y ii) el mismo estado puede obtenerse por aproximación a esta condición en más de una manera con respecto a las variables del sistema.

Estado estable : Es aquel que presenta una energía libre menor, es decir es el estado de equilibrio, y se puede representar como el situado en el fondo de un pozo de energía libre.

Estado metaestable : Es aquel que presenta una disminución de energía libre, aunque el fondo no es tan profundo como el estado de equilibrio en la representación del pozo de energía libre.

Estado inestable : Es aquel que evoluciona rápidamente hacia un estado metaestable o estable.

Diagramas de sistemas unitarios : Son sistemas en los que las variables independientes se reducen a temperatura y presión, ya que la composición está fijada. En el caso de sistemas condensados en los que la presión es no variable, es decir la fase vapor no es considerada, el diagrama de fases se representa fácilmente como un diagrama de flujo.

Punto invariante : Son puntos en los que el número de grados de libertad es cero y por lo tanto las variables que determinan la condición del sistema están determinadas.

Curva univariante : Son curvas en las que hay un grado de libertad y en las que al fijar una variable las otras quedan automáticamente determinadas.

Area bivariante : Son áreas en las que hay dos grados de libertad y es necesario indicar dos variables independientes para especificar la condición del sistema.

Diagramas de sistemas binarios : Son sistemas en los que se presentan la presión, temperatura y composición como variables independientes. En general, se puede utilizar la regla de las fases condensada, en la que la presión es constante. En estos diagramas se

presentan diferentes fenómenos en las transformaciones que sufren sistemas de dos componentes.

Sólidus : La curva sólidus da la temperatura más baja a la que puede existir fase líquida en el intervalo de composiciones.

Líquidus : Esta curva da las temperaturas más altas a las que pueden existir cristales (sólido) en función de la composición.

Eutéctico simple: Es un punto invariante en el que coexisten tres fases, dos sólidos y un líquido, siendo su temperatura la más baja a la que una composición, la eutéctica, puede estar completamente como líquido.

Regla de la palanca : Permite establecer la cantidad relativa de dos fases en equilibrio.

Diagramas binarios con formación de compuesto : Son diagramas en los que se presenta el intervalo de temperaturas en el que el compuesto AB es estable. En estos diagramas el compuesto binario estequiométrico se representa por una línea vertical.

Fusión congruente : Cuando el compuesto al fundir cambia directamente de un sólido a un líquido de la misma composición.

Fusión incongruente : Cuando el compuesto al fundir da un sólido de distinta composición y un líquido.

Peritético : La reacción de fusión incongruente es usualmente denominada reacción peritética, en la que existen tres fases en equilibrio, dos sólidos y un líquido (P). Este punto P que determina la composición del líquido se denomina peritético.

Diagramas binarios con inmiscibilidad de líquidos : Son diagramas en los que se representa la coexistencia de dos fases líquidas en un intervalo de temperaturas y composiciones, lo que origina un dominio de inmiscibilidad.

Diagramas binarios con formación de disoluciones sólidas : Son diagramas en los que se presentan los intervalos de temperatura y presión en los que son estables disoluciones sólidas de los componentes o de cualquiera de los compuestos binarios.

Diagramas binarios con transiciones de fase sólido-sólido : Únicamente se representan en los diagramas de fase las transiciones de fase de primer orden, en las que se produce algún cambio en propiedades, tales como volumen o entalpía. Estos diagramas son similares a los que presentan fenómenos de fusión.