

# UNA HERRAMIENTA EXCEL PARA EL CÁLCULO DE DIAGRAMAS DE FASES EN EQUILIBRIO DE ALEACIONES BINARIAS DE DOS FASES

---

FÁTIMA TERNERO FERNÁNDEZ  
*Universidad de Sevilla*

## 1. INTRODUCCIÓN

El término “CALPHAD” es un acrónimo procedente del inglés (*CALculation of PHase Diagrams*) que permite construir diagramas de fases que a partir de un método termodinámico, permite desarrollar bases de datos de propiedades termodinámicas de materiales con el fin de finalmente construir el diagrama de fase correspondiente.

Tradicionalmente, los diagramas de fases se han determinado de forma experimental, a partir de investigaciones que derrochaban gran cantidad de tiempo y dinero, este problema además se realizaba conforme el número de componentes se aumentaba. Hoy en día el uso del método CALPHAD es necesario para los procesos de fabricación, el diseño de nuevos materiales, el reciclaje de materiales ya que se requiere una gran cantidad de información fiable debido al gran número elevado de elementos o de compuestos. Una de las grandes ventajas que nos aporta el método CALPHAD es su capacidad de extrapolación de los sistemas binarios y ternarios, de los que se tiene un elevado conocimiento y además son relativamente simples, a sistemas de complejidad mayor (más de cuatro componentes) y ser capaz de predecir el comportamiento de la aleación multicomponente a partir de sus datos termodinámicos (Cacciamani, 2016).

La herramienta CALPHAD tiene un gran valor por dos razones, primero porque nos permite diseñar y desarrollar nuevos materiales gracias a su enorme potencia de cálculo y segundo porque nos permite estudiar los

materiales ya existentes con la gran ventaja de que nos permite llevarlo a cabo con un menor coste económico, y menor tiempo, ventajas que son indispensables tanto en investigación como en la industria. Gracias a la aplicación del método CALPHAD ha permitido el desarrollo de nuevas aleaciones, pero no solo eso, además ha permitido el estudio de cuestionables comportamientos y propiedades de las fases que componen los materiales.

Podemos decir, que en la actualidad, el método CALPHAD es el único que facilita cálculos eficientes para sistemas multicomponentes multifase de interés práctico. Además, la utilidad de CALPHAD no solo se limita al cálculo de diagramas de fases; en los últimos años, se está empleando para tratar de presagiar el valor de ciertas propiedades (propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión, etc.) o para simular el comportamiento de determinado material durante su procesado.

Debido a su enorme importancia que supone el uso del método CALPHAD tanto en el ámbito de la investigación y en el desarrollo industrial, se elaborará una breve introducción histórica en la que se explicará el origen y las bases teóricas de CALPHAD incluyendo además cierta información sobre las aplicaciones de cálculo que efectúan este método y que se manejan actualmente.

## 1.1. HISTORIA

Van Laar fue el primero que aplicó el concepto de *energía libre de Gibbs* para el cálculo del equilibrio de fases. Aunque fue capaz de desarrollar expresiones algebraicas útiles para ello, no llegó a disponer de suficientes datos de entrada necesarios para calcular los correspondientes diagramas de fases, que era el objetivo, por ello Van Laar no pudo aplicar estas expresiones algebraicas en el cálculo de diagramas de fases de sistemas reales (Van Laar, 1908).

Esta teoría basada en un enfoque termodinámico rivalizó con una teoría basada en la teoría de bandas que tenía de un enfoque más físico. Este enfoque físico, tras la Segunda Guerra Mundial perdió fuerza por no poder ser aplicable a determinados materiales claves desde el punto de vista industrial (aleaciones de base níquel, aceros, aleaciones de

aluminio, aleaciones de titanio, etc.). Entonces fue cuando la teoría propuesta por Van Laar que tenía un enfoque termodinámico empezó a cobrar fuerza por el hecho de pensar que probablemente el problema se solucionara mediante aspectos termodinámicos. Por ello, tras encontrarse 50 años estancado, el enfoque termodinámico comenzó a despegar a pasos descomunales. Meijering, es considerado la primera persona que fue capaz de calcular un diagrama de fases completo a partir de datos termodinámicos (Meijering, 1957) (calculó el diagrama ternario del Ni-Cr-Cu). Prácticamente al mismo tiempo, Kaufman y Cohen trataron de aplicar la teoría para estudiar la transformación martensítica en el sistema Fe-Ni (Kaufman y Cohen, 1956).

A la misma vez que se iban haciendo avances, surgió la idea de estandarizar el método y de crear una base de datos termodinámica firme, que permitiera provocar la cooperación entre los distintos grupos de investigadores. Este fue el inicio de lo que hoy día se conoce como CALPHAD, que, oficialmente, sentó sus bases en 1970.

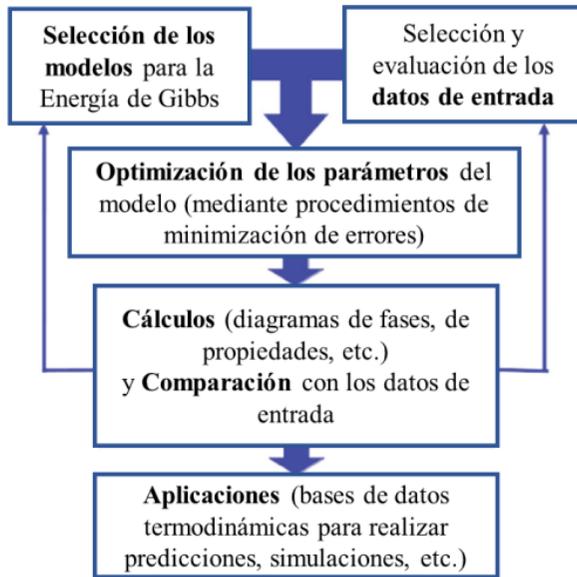
A partir de la década de los 70, germinó el interés por mejorar las bases teóricas del método para que fuera posible extenderlo a ciertos tipos de sistemas que quedaban fuera del esquema tradicional. Este esquema tradicional estaba basado en modelos de soluciones regulares y compuestos estequiométricos. Por ello, se aumentaron las bases teóricas del método para hacerlo más exacto a la hora de utilizarlo con otro tipo de sistemas mucho más genérico. Esto es lo que hoy día se conoce como *Compound Energy Formalism* (CEF) (Kattner, 2016).

Gracias a la implantación del CEF se produjeron continuos avances en la materia y gran interés por modelar sistemas cada vez más complejo. Esto trajo el desarrollo de nuevas herramientas computacionales para elaborar los cálculos de una forma más rápida y precisa. Entre 1970 y 1980 se desarrollaron nuevos paquetes de cálculo de equilibrio de fases que con la gran ventaja de que llevaban incorporadas las bases de datos termodinámicas.

## 1.2. BASES TEÓRICAS

CALPHAD es un método que abarca datos experimentales, la mecánica cuántica y la termodinámica estadística para poder llegar a determinar expresiones parametrizadas de las funciones termodinámicas que modelan la estabilidad de las fases que componen un sistema. Podemos decir que la manera de trabajar de CALPHAD queda representada en la figura 1.

**FIGURA 1.** Esquema de la metodología CALPHAD.



Más específicamente, cada uno de los bloques que aparecen en la figura 1 implican (Cacciamani, 2016):

### 1.2.1. Selección de los modelos para las funciones de Energía Libre de Gibbs

El primer paso es determinar las funciones de energía libre de Gibbs de las distintas fases presentes en el sistema de estudio. Las funciones  $G_{\varphi}$ , son funciones parametrizadas que dependen de las variables de estado  $x_i$  (presión, temperatura, etc.), y de una serie de parámetros empíricos  $a_k$  propios de cada fase de un sistema en específico:

$$G_\varphi = G_\varphi(x_1, \dots, x_i, a_1, \dots, a_k)$$

Las funciones  $G_\varphi$  tienen diferentes formas dependiendo de la naturaleza de la fase  $\varphi$  que se considere: un *líquido metálico*, una *solución metálica ordenada*, un *compuesto estequiométrico*, etc.

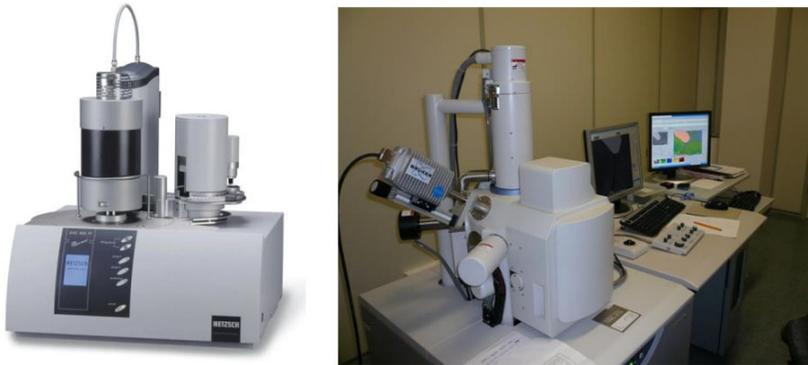
### 1.2.2. Selección y evaluación de los datos de entrada

Una vez preestablecida la forma de  $G_\varphi$ , es preciso calcular los parámetros empíricos  $a_k$  para concretar dichas funciones de estabilidad. Por ello, es importante obtener todos los datos de entrada involucrados con el cálculo de  $G_\varphi$ .

### 1.2.3. Optimización de los parámetros empíricos del modelo

A partir de los datos de entrada, el método CALPHAD determina numéricamente los parámetros empíricos  $a_k$ .

**FIGURA 2.** Izquierda: calorímetro para realizar DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido); Derecha: imagen de un microscopio electrónico de barrido.



### 1.2.4. Cálculos y comparaciones con datos de referencia

Una vez realizado el cálculo de  $a_k$  y definido  $G_\varphi$  para todas las fases, dichas funciones se utilizan para cometer cálculos de interés práctico: diagramas de propiedades, diagramas de fases, etc. Los resultados obtenidos del sistema deben de ser comparados, siempre que se dispongan de ellos, con datos experimentales sobre dichos sistemas. Se debe

utilizar otro modelo termodinámico, o escoger nuevos datos de entrada si las comparaciones no son satisfactorias.

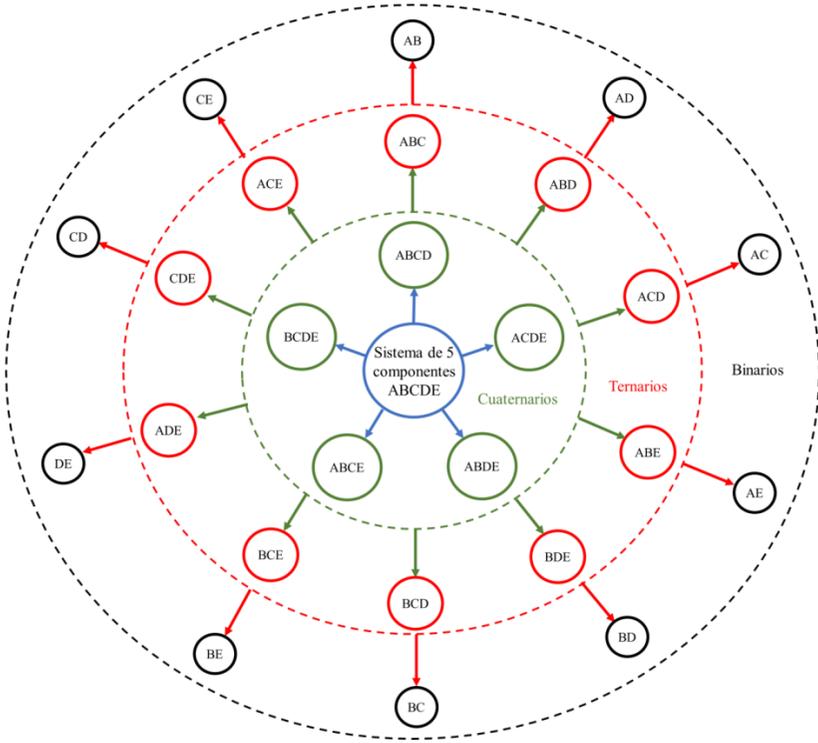
### 1.2.5. Aplicaciones

Los resultados conseguidos se utilizan para mejorar las bases de datos ya existentes o para la creación de nuevas bases de datos. Las bases de datos, se usan para predecir la estructuras cristalográficas, la estabilidad de las fases de sistemas de complejidad superior, predecir las propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión, o inclusive para simular el comportamiento de materiales durante su procesado.

Una de las ventajas que tiene el método CALPHAD es que tiene una enorme capacidad de predecir estructuras, propiedades, diagramas de fases de sistemas con una enorme complejidad. Aunque parezca contradictorio, mientras mayor es el número de componentes de un sistema, el número de parámetros  $a_k$  necesarios para obtener  $G_\phi$  tiende a disminuir. Por ello, para sistemas de orden cada vez mayor, debido a la gran capacidad de predicción de CALPHAD, el número de parámetros extra necesarios disminuye. Gracias a este comportamiento, se puede decir que el método CALPHAD es un método de optimización para sistemas de 2-3 componentes, mientras que para sistemas multicomponentes (orden 4 o superior), toma las características de un método predictivo. Esto hace que el método CALPHAD sea una herramienta valiosa para el desarrollo de materiales de interés tecnológico, como lo son los sistemas multicomponentes.

También conviene decir que la capacidad predictiva de CALPHAD es un arma de doble filo ya que se reduce el número de ensayos experimentales a realizar y esto es una gran ventaja pero hay que tener en cuenta que CALPHAD tiene una gran limitación y es la imposibilidad de predecir la estabilidad de un sistema multicomponente si no se dispone de los modelos termodinámicos de los subsistemas de orden inferior (figura 3) (Presoly, 2016).

**FIGURA 3.** *Árbol de sistemas que son precisos conocer para obtener información de un sistema de 5 componentes (A, B, C, D y E).*



- Todos los subsistemas cuaternarios que implican a los componentes del sistema (serían cinco cuaternarios en total).
- Todos los subsistemas ternarios de los componentes (otros diez más).
- Todos los subsistemas binarios de los componentes (otros diez más).

Es decir, harían falta un total de 25 subsistemas para describir a un sistema de 5 componentes. Pare que conocer 25 subsistemas son demasiados, pero de esos 25, al menos 5 de ellos se obtendrían sin la necesidad de introducir nuevos parámetros empíricos en las expresiones de  $G_{\varphi}$ . Además de todo esto CALPHAD permite modelar las propiedades termoquímicas y diagramas de fases además se usarse para la obtención de propiedades que no son directamente dependientes de la termodinámica

del sistema, pero que sí poseen una alta dependencia de las fases que estén presentes como lo son el volumen molar, las propiedades elásticas o la difusividad.

### 1.3. PAQUETES COMERCIALES

Hoy en día, existen una gran cantidad de paquetes de cálculo basados en el método CALPHAD propuestos para el cálculo de diagramas de fases. Estos paquetes inicialmente eran de acceso libre pero poco a poco comenzaron a nacer las aplicaciones comerciales, aplicaciones que hoy en día son las que predominan. Algunas de las aplicaciones comerciales que existen hoy en día son: Thermo-Calc, MatCalc, CaTCalc o Pandat (figura 4). Todas estas aplicaciones requieren una suscripción para hacer uso de todas sus herramientas, aunque muchas de estas aplicaciones tienen una versión demo con la que se puede trabajar con las herramientas básicas.

Algunas aplicaciones comerciales tales como Thermo-Calc o de Pandat son capaces de trazar diagramas de fases pero además disponen de herramientas para ayudar a simular otro tipo de procesos como la cinética de procesos de precipitación o de difusión. Aunque es cierto que existen paquetes comerciales más especializados en este tipo de procesos como lo es el programa TC-PRIMA cuya misión se centra en simulaciones de precipitación o el programa JMatpro cuya aplicación fundamental es el cálculo de propiedades físicas, termo-físicas, mecánicas y de estabilidad de fases de aleaciones multicomponentes.

Es necesario que el usuario conozca cuáles son las características y carencias de cada programa antes de comenzar a usarlo en un sistema concreto ya que no todos los programas comerciales son capaces de simular todos los sistemas independientemente de su naturaleza. Si es importante destacar que estos programas incluyen las bases de datos termodinámicas.

**FIGURA 4.** Logos de algunos de los softwares CALPHAD: Thermo-Calc, MatCalc, Pandat, y CaTCalc.



## 2. OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es utilizar una herramienta Excel que implementa el método CALPHAD para el trazado de diagramas de equilibrio binarios, con objeto de facilitar la comprensión de los principios y procedimientos a seguir para el trazado teórico de los diagramas de equilibrio. Las macros incluidas en la hoja Excel recrean el procedimiento CALPHAD para calcular los diagramas de fases de ciertos sistemas. Estos están limitados a aleaciones binarias cuyas fases pueden modelarse como “soluciones sustitucionales aleatorias”. La herramienta Excel brinda la posibilidad de efectuar todos los cálculos necesarios para obtener los diagramas de fases, sin requerir de ninguna aplicación comercial adicional.

## 3. METODOLOGÍA

Planteamiento y desarrollo del uso de la herramienta Excel que implementa el método CALPHAD para facilitar al alumnado la comprensión del procedimiento que hay que seguir para el trazado de los diagramas de fase binario en equilibrio, en concreto los diagramas de fases: Ag-Cu y Cd-Zn.

La comunicación entre el usuario y el simulador de diagramas se realizará mediante un libro de Excel (Simulador\_DF) que cuenta con un total de tres hojas.

Para hacer uso del simulador no es necesario abrir la herramienta de programador; el código de VBA que se ha desarrollado se carga de forma automática una vez el usuario hace clic en los diferentes botones de comando (repartidos en las diferentes hojas), en el orden correcto.

De igual forma, tampoco es necesario que el usuario esté familiarizado con Excel; basta con seguir las indicaciones que se van a dar en este capítulo para poder hacer uso del simulador. Concretamente, en este manual de usuario, se explicará cómo se han de introducir los datos de los sistemas, y cómo el usuario puede visualizar los resultados obtenidos. Para mayor claridad, también se incorpora un ejemplo de lo que debería hacer el usuario paso a paso, para trabajar con un sistema en concreto.

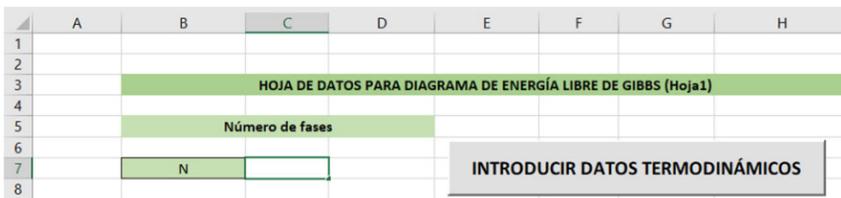
### 3.1. TOMA DE DATOS

#### 3.1.1. Selección del número de fases

El usuario deberá introducir en la celda C7 de la hoja *HojaDatos* el número de fases  $N$  que pueden encontrarse en el sistema binario que desea simular.

A continuación, el usuario deberá hacer clic en el botón de “INTRODUCIR DATOS TERMODINÁMICOS”. Esto hará que se cargue en la *HojaDatos* una macro que habilitará un conjunto de celdas que el usuario deberá rellenar para introducir los datos del problema termodinámico (figura 5).

**FIGURA 5.** Captura de *HojaDatos* (casilla C7 y botón *INTRODUCIR DATOS TERMODINÁMICOS*).



### 3.1.2. Introducción de los datos termodinámicos del sistema

Una vez cargada la macro *HojaDatos*, el usuario debe ir completando cada uno de los campos de la hoja de cálculo.

Concretamente, se deberán rellenar los siguientes datos (figura 6):

- Temperaturas de fusión y temperatura de trabajo.
- Temperaturas de fusión de los dos elementos del sistema en grados Celsius ( $T_m(A)$  y  $T_m(B)$  las temperaturas de fusión del elemento A y del elemento B, respectivamente).

**FIGURA 6.** Captura de *HojaDatos*, donde aparece el campo de "Temperatura de trabajo y de fusión".



The screenshot shows an Excel spreadsheet with columns A through I and rows 10 through 13. Row 10 has a green header cell spanning from column B to I with the text "Temperatura de trabajo y Temperatura de fusión". Row 11 is empty. Row 12 has three input fields: a green cell in column B labeled "T (°C)", a white cell in column C, a green cell in column E labeled "Tm de A (°C)", a white cell in column F, and a green cell in column H labeled "Tm de B (°C)", with white cells in columns G and I. Row 13 is empty.

Además, hay que introducir los coeficientes de los modelos de variación de Energía Libre de Gibbs (figura 7):

Para cada uno de los elemento, la hoja solicita el valor de los coeficientes de su modelo de potencias de  $T$  de variación de energía libre de Gibbs ( $\Delta^\circ G_f$ ) en cada fase.

- Hay que indicar si existe una temperatura crítica  $T_c$  (°C) a la cual el modelo cambia.
- Rellenar la tabla de coeficientes, teniendo en cuenta que han de rellenarse las dos filas con celdas vacías de la tabla. En la primera de ellas, el usuario irá introduciendo uno por uno el valor de los coeficientes del modelo de  $\Delta^\circ G_f = \Delta^\circ G_f(T)$  para  $T < T_c$ . De izquierda a derecha, se pedirán los coeficientes de las potencias  $T^{-9}$ ,  $T^{-8}$ ,  $T^{-7}$ , ...,  $T^7$ ,  $T^8$ ,  $T^9$ . De la misma manera se llevará a cabo con segunda fila siguiendo el modelo de  $\Delta^\circ G_f = \Delta^\circ G_f(T)$  para  $T \geq T_c$ . Si no se dispone de un valor de  $T_c$  se rellenarán las dos filas con los mismos valores.

- Los datos tienen que estar en las unidades del Sistema Internacional ( $J/mol$ ).
- Para introducir los coeficientes de los elementos tomados como referencia, todas las casillas deberán de rellenarse con ceros.

**FIGURA 7.** Captura de HojaDatos, “Modelos de variación de Energía Libre de Gibbs”.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
14															
15		Modelos de variación de Energía Libre de Gibbs (EG): Coeficientes de la expresión $J/mol$													
16															
17		Elemento A													
18															
19		Fase alfa													
20															
21		Tc (°C) =													
22															
23															
24															
25		Fase beta													
26															
27		Tc (°C) =													
28															
29															

A continuación, se muestran la introducción en el programa de los valores de los parámetros de *Redlich-Kister*: (figura 8)

Hay que rellenar las tablas de los parámetros de *Redlich* para cada una de las fases presentes en el sistema. Para ello hay que tener en cuenta los siguientes aspectos:

- Las filas vacías  $L_0$ ,  $L_1$  y  $L_2$  de las tablas hacen referencia al valor de los parámetros.
- Los datos deben introducirse en las unidades del sistema internacional ( $J/mol$ ).

**FIGURA 8.** Captura de HojaDatos, "Parámetros de Redlich-Kister

	A	B	C	D	E	F	G	
58		<b>Parámetros de Redlich-Kister</b>					<b>J/mol</b>	
59								
60		Fase alfa						
61								
62		T <sup>^</sup> ( ):	0	1				
63		L0						
64		L1						
65		L2						
66								
67								
68		Fase beta						
69								
70		T <sup>^</sup> ( ):	0	1				
71		L0						
72		L1						
73		L2						
74								

Una vez introducidos todos los datos comentados anteriormente, el usuario habrá finalizado la entrada de datos.

### 3.2. CÁLCULO DEL DIAGRAMA DE ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

Una vez introducido todos los datos, hay que proceder al cálculo de diagrama de energía libre de Gibbs. Para ello, el usuario deberá cambiar de hoja del libro de Excel para acceder a la *Hoja1*.

Al hacerlo, el usuario podrá visualizar en *Hoja1*:

- La celda M1, muestra la temperatura de trabajo  $T$  que se escogió en la toma de datos. Esta temperatura va a servir para realizar los cálculos y la representación del diagrama de energía libre de Gibbs.
- La hoja ofrece una serie de columnas donde se almacenarán los cálculos termodinámicos para la  $T$  seleccionada, y que permitirán trazar el diagrama (figura 9). A continuación, se incluye una breve explicación de la siguiente terminología:
  - $X(B)$ : la fracción molar del elemento B, en cada iteración llevada cabo.
  - $G$  (ALFA/BETA/GAMMA): el valor de  $\Delta^\circ G_f$  de cada fase, en  $J/mol$ .

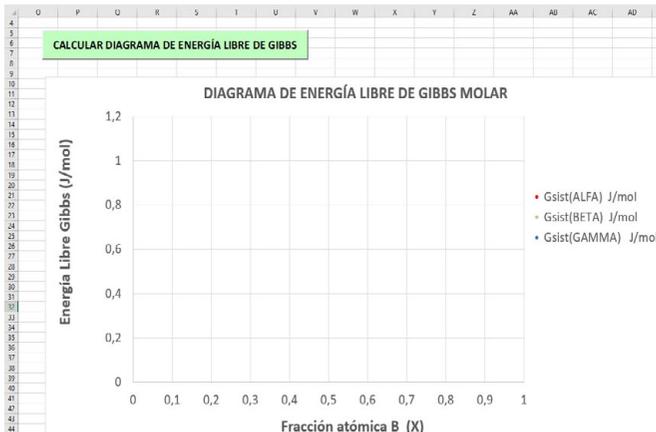
- $S_{mix}$ : el valor del término de entropía  $\Delta S_{mix}$  del sistema, en  $J/mol \cdot K$ .
- $G_{xs}$  (ALFA/BETA/GAMMA): el valor del término de exceso  $\Delta G_{mix}^{xs}$  de cada fase, en  $J/mol$ .
- $G_{sist}$  (ALFA/BETA/GAMMA): el valor de  $\Delta G^{Sist}$  de cada fase, en  $J/mol$ .

**FIGURA 9.** Captura de Hoja1. Columnas que recogen los cálculos termodinámicos para cada fracción molar.

	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	VALORES DE LOS PARÁMETROS TERMODINÁMICOS PARA CIERTA TEMPERATURA (según la fracción molar de B)										T (°C)
2											
3	X[B]	G(ALFA) J/mol	G(BETA) J/mol	G(GAMMA) J/mol	Smix J/mol K	Gxs(ALFA) J/mol	Gxs(BETA) J/mol	Gxs(GAMMA) J/mol	Gsist(ALFA) J/mol	Gsist(BETA) J/mol	Gsist(GAMMA) J/mol
4											
5											
6											
7											
8											

Además, podemos apreciar la plantilla de la gráfica (inicialmente vacía) “ENERGÍA LIBRE DE GIBBS MOLAR”, sobre la cual se representará a continuación el diagrama de Energía Libre de Gibbs y además un botón de comando verde sobre el que puede leerse “CALCULAR DIAGRAMA DE ENERGÍA LIBRE DE GIBBS” (figura 10).

**FIGURA 10.** Captura de Hoja1. Plantilla del diagrama y botón de comando.



El usuario simplemente deberá hacer clic en ese botón verde.

Si accedemos a la *HojaDatos*, el usuario puede ver que la parte de la hoja de cálculo correspondiente a “HOJA DE DATOS PARA CÁLCULO DE DIAGRAMA DE FASES” dispone ahora de valores en las celdas que antes aparecían vacías (figura 11). Esto se debe a que el código ha generado, a partir de las curvas del diagrama de Energía Libre de Gibbs, los valores de las temperaturas iniciales y finales de cada equilibrio.

**FIGURA 11.** Captura de HojaDatos. “HOJA DE DATOS PARA CÁLCULO DE DIAGRAMA DE FASES”.

	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	
57										
58		HOJA DE DATOS PARA CÁLCULO DE DIAGRAMA DE FASES (Hoja2)								
59										
60		Equilibrio alfa-beta								
61										
62		Temperatura inicial para el equilibrio (°C)								
63		Temperatura final para el equilibrio (°C)								
64										
65		Fracción molar inicial de B en la fase alfa para el equilibrio								
66		Fracción molar inicial de B en la fase beta para el equilibrio								
67										
68										
69		Equilibrio alfa-gamma								
70										
71		Temperatura inicial para el equilibrio (°C)								
72		Temperatura final para el equilibrio (°C)								
73										
74		Fracción molar inicial de B en la fase alfa para el equilibrio								
75		Fracción molar inicial de B en la fase gamma para el equilibrio								
76										
77										
78		Equilibrio beta-gamma								
79										
80		Temperatura inicial para el equilibrio (°C)								
81		Temperatura final para el equilibrio (°C)								
82										
83		Fracción molar inicial de B en la fase beta para el equilibrio								
84		Fracción molar inicial de B en la fase gamma para el equilibrio								

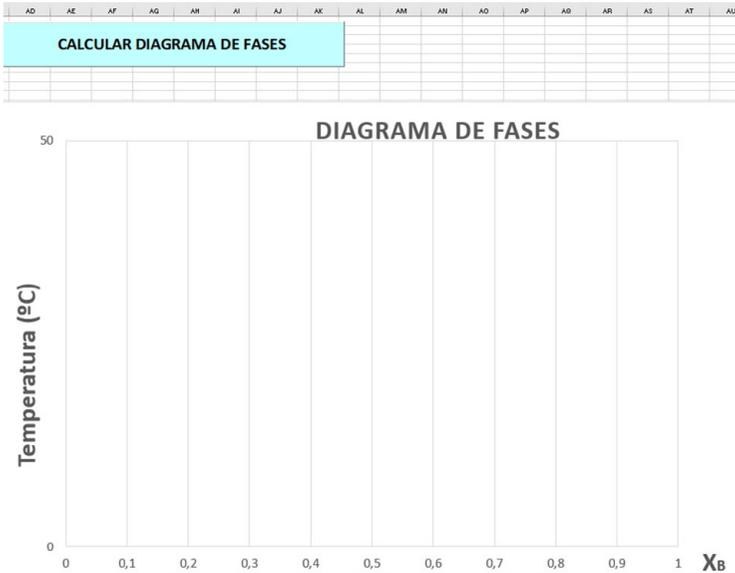
### 3.3. CÁLCULO DEL DIAGRAMA DE FASES

Una vez realizado todos los pasos descrito, el usuario ya puede construir el diagrama de fases del sistema. Ahora tendrá cambiar de ventana para acceder a *Hoja2*, y pulsar el botón de comando azul “CALCULAR DIAGRAMA DE FASES” (figura 12).

Automáticamente, se dibujará el diagrama de fases del sistema sobre la gráfica que anteriormente aparecía vacía. Podemos observar como se incluyen una serie de columnas bajo el nombre de “TRAMOS HORIZONTALES”, que recogen puntos del diagrama que no se han podido calcular

de forma directa mediante el método numérico, pero que el simulador es capaz de estimar a partir de la forma de las curvas de equilibrio.

**FIGURA 12.** Captura de Hoja2. Plantilla vacía para el diagrama y botón de comando.



### 3.4. EJEMPLO DE USO

Vamos a ejemplificar con un sistema concreto y real para ejemplificar el uso del simulador. Para ello vamos a utilizar la aleación Ag-Cu.

Lo primero que haremos es tomar la plata como elemento A, y el cobre como B. Por tratarse de un sistema que involucran a dos fases diferentes, una fase de estructura CCC que denominaremos “alfa”, y otra fase líquida, que la denominaremos “beta”), debemos de elegir  $N = 2$ . Así, introduciremo en la celda C7 de *HojaDatos* la cifra “2”, y a continuación, clicar en el botón gris (figura 13).

**FIGURA 13.** Captura del campo de “Número de fases” para el ejemplo de uso.



Una vez realizado este procedimiento, se desplegarán una serie de campos con celdas vacías que el usuario tendrá que rellenar:

- El primer campo es el de “Temperatura de trabajo y Temperaturas de fusión” (figura 14).

**FIGURA 14.** Captura del campo "Temperatura de trabajo y de fusión" para el ejemplo de uso

9	A	B	C	D	E	F	G	H	I
10	Temperatura de trabajo y Temperaturas de fusión								
11									
12		T(°C)	300		Tm de A (°C)	961,8		Tm de B (°C)	1.085
13									

- El segundo campo a completar es el de “Modelos de variación de Energía Libre de Gibbs (°G): Coeficientes de la expresión”. (figura 15)

**FIGURA 15.** Captura del campo “Modelos de variación de Energía Libre de Gibbs (°G): Coeficientes de la expresión” para el ejemplo de uso.

15	Modelos de variación de Energía Libre de Gibbs (°G): Coeficientes de la expresión J/mol																						
16																							
17	Elemento A																						
18																							
19	Fase alfa																						
20																							
21	Tc (°C)=	1000	T^( ):	-9	-8	-7	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
22			Si T < Tc	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-11945	9,67	0	0	0	0	0	0	0	0
23			Si T >= Tc	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-11945	9,67	0	0	0	0	0	0	0	0
24																							
25	Fase beta																						
26																							
27	Tc (°C)=	1000	T^( ):	-9	-8	-7	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
28			Si T < Tc	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
			Si T >= Tc	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Este proceso hay que repetirlo para el cobre (Elemento B).

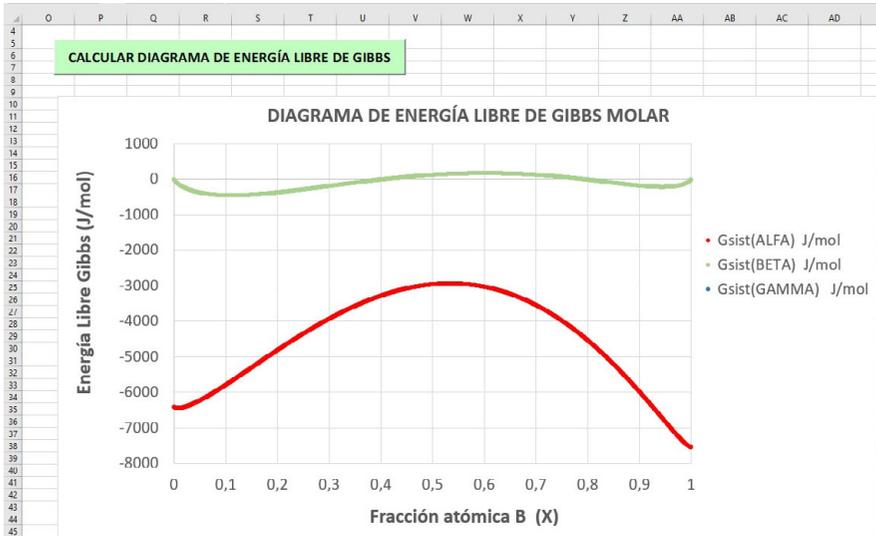
- El tercer y último paso es rellenar el campo de “Parámetros de Redich-Kister”. En este caso, se deberá introducir el valor de los parámetros  $L_0$ ,  $L_1$  y  $L_2$ , fase por fase, coeficiente a coeficiente (figura 16).

**FIGURA 16.** Captura del campo “Parámetros de Redlich-Kister” para el ejemplo de uso.

	A	B	C	D	E	F	G	H
45		<b>Parámetros de Redlich-Kister</b>						<b>J/mol</b>
46								
47		Fase alfa						
48								
49		$T^{\wedge}(\ ) :$	0	1				
50		L0	34532	-9,178				
51		L1	-5996	1,725				
52		L2	0	0				

Una vez finalizada la toma de datos, el usuario pasará a la *Hoja1*, donde hará clic en el botón verde para realizar los cálculos termodinámicos del sistema y para trazar el diagrama de energía libre de Gibbs de las fases involucradas (figura 17).

**FIGURA 17.** Captura de Hoja1 para el ejemplo de uso.



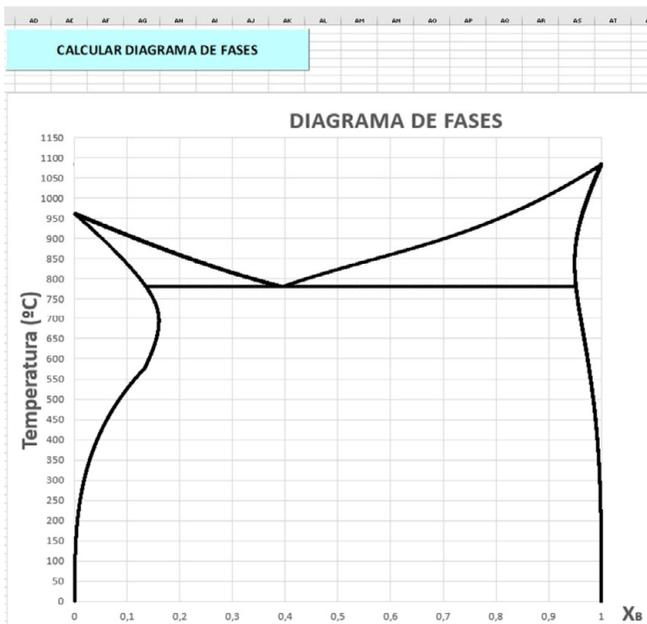
Además, en *HojaDatos* habrán aparecido los valores de “HOJA DE DATOS PARA CÁLCULO DE DIAGRAMA DE FASES”, figura 18

**FIGURA 18.** Captura del campo relleno de “HOJA DE DATOS PARA CÁLCULO DE DIAGRAMA DE FASES” para el ejemplo de uso.

	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
45		HOJA DE DATOS PARA CÁLCULO DE DIAGRAMA DE FASES (Hoja2)							
46									
47		Equilibrio alfa-beta							
48									
49		Temperatura inicial para el equilibrio (°C)						0	
50		Temperatura final para el equilibrio (°C)						1085	
51									
52		Fracción molar inicial de B en la fase alfa para el equilibrio						0,01	
53		Fracción molar inicial de B en la fase beta para el equilibrio						0,99	

Por último, el usuario ha de cambiar a *Hoja2* para pulsar en el botón azul, y así representar el diagrama de fases del sistema (figura 19).

**FIGURA 19.** Captura de Hoja2 para el ejemplo de uso.



### 3.5. NUEVO CÁLCULO

Si sucediera que el resultado no es el esperado, puede ser debido a que el usuario haya cometido algún error al introducir los datos en *HojaDatos*. Si esto hubiera pasado, solo hay que detectar dicho error corrigiendo

el valor que se le dio a las celdas en cuestión, y volver a hacer clic en todos los botones hasta trazar el diagrama de fases.

Si el usuario desea realizar un nuevo cálculo ya que ha revisado si existe errores en la entrada de datos y no es el caso, no obteniendo resultados adecuados, el usuario debe repetir todos los pasos que se han indicado a lo largo de este capítulo. Es decir, una vez elija el número de fases  $N$ , debe clicar en el botón gris de *HojaDatos*, introducir los datos termodinámicos del sistema, y clicar en los botones verdes (*Hoja1*) y azul (*Hoja2*), sin prestar atención a las gráficas y columnas rellenas que pueden permanecer tras haber realizado otros cálculos con anterioridad.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se van a recoger los parámetros de los modelos termodinámicos de varios sistemas de estudio, así como los resultados obtenidos con el simulador: diagramas de energía libre de Gibbs y diagramas de fases. Concretamente, se analizan dos sistemas donde el número de fases es  $N = 2$  (Ag-Cu y Cd-Zn).

### 4.1. AG-CU

Este sistema binario, los metales que lo componen cristalizan en el estado sólido como una estructura cúbica centrada en las caras (CCC) (Murray, 1984).

#### 4.1.1. Modelo termodinámico

En el modelo que se ha utilizado, se ha elegido la fase líquida como el estado de referencia de cada elemento. Las expresiones de  $\Delta^\circ G_f^{Ag}(T)$  y  $\Delta^\circ G_f^{Cu}(T)$  se recogen en la tabla 1:

**TABLA 1.** Expresiones de  $\Delta^\circ G_f(T)$  para el sistema Ag-Cu

	Ag	Cu
<i>Fase Liq.</i>	$\Delta^\circ G_{LiqAg}(T) = 0$ (Ref.)	$\Delta^\circ G_{LiqCu}(T) = 0$ (Ref.)
<i>Fase CCC</i>	$\Delta^\circ G_{CCC}^{Ag}(T) = -11945 + 9.67 \cdot T$	$\Delta^\circ G_{CCC}^{Cu}(T) = -13054 + 9.62 \cdot T$

Por otra parte, los parámetros de Redlich-Kister para cada una de las fases se incluyen en la tabla 2:

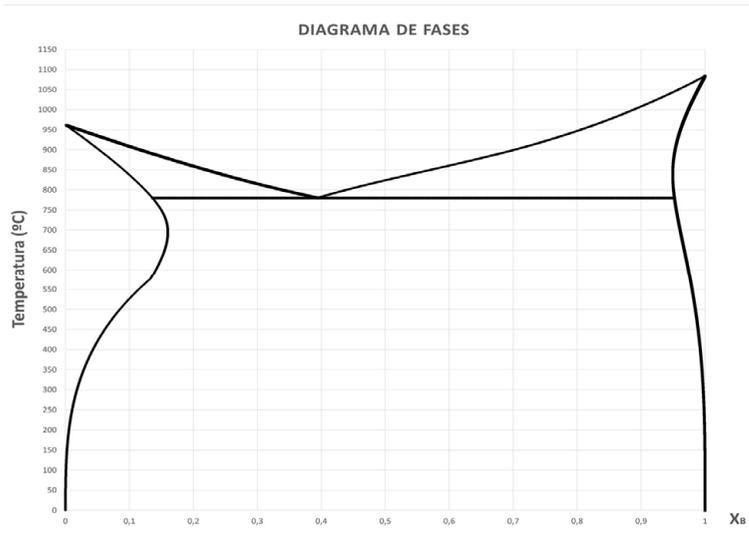
**TABLA 1:** Expresiones de  $\Delta^\circ G_f(T)$  para el sistema Ag-Cu

	Fase Liq.	Fase CCC
$L0(T)$	$15171 - 2.537 \cdot T$	$34532 - 9.178 \cdot T$
$L1(T)$	$-2425 + 0.946 \cdot T$	$-5996 + 1.725 \cdot T$
$L2(T)$	0	0

#### 4.1.2. Resultados

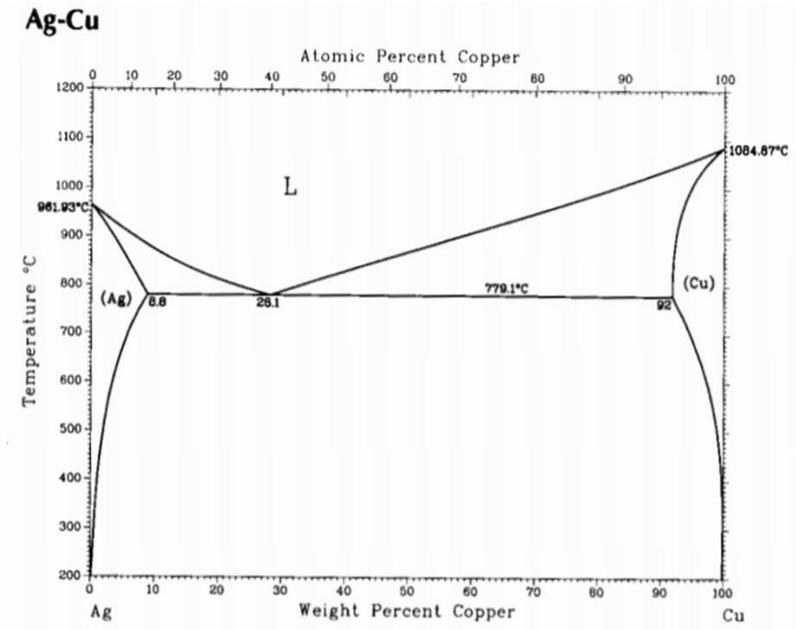
En la figura 20 se muestra el diagrama calculado de Ag-Cu con el simulador.

**FIGURA 20.** Diagrama de fases del sistema Ag-Cu calculado



Los resultados obtenidos son admisibles si lo comparamos con el diagrama que existe en la literatura (Baker, 1992). Comparando las figuras 20 y 21, se puede decir que el punto eutéctico se sitúa en torno a una fracción atómica de 0.39 de Cu para una temperatura de transformación invariante de 779 °C, que es precisamente lo que se ha obtenido con el simulador. También se puede valorar que las solubilidades máximas de Ag y de Cu son similares a las calculadas.

FIGURA 21. Diagrama de fases del sistema Ag-Cu de la literatura.



## 4.2. CD-ZN

Este sistema es parecido al sistema anteriormente comentado ya que tanto el Cd como el Zn cristalizan en la misma estructura en estado sólido pero en este caso cristalizan en hexagonal compacta (HCP).

### 4.2.1. Modelo termodinámico

En este caso, se ha vuelto a elegir la fase líquida como el estado de referencia para cada elemento. Las expresiones de  $\Delta^\circ G_f^{Cd}(T)$  y  $\Delta^\circ G_f^{Zn}(T)$  se recogen en la tabla 3:

**TABLA 3.** Expresiones de  $\Delta^\circ G_f(T)$  para el sistema Cd-Zn

	Cd	Zn
Fase Liq.	$\Delta^\circ G_{LiqCd}(T) = 0 \text{ (Ref. )}$	$\Delta^\circ G_{LiqZn}(T) = 0 \text{ (Ref. )}$
Fase HCP	$\Delta^\circ G_{HCPCd}(T) = -6110 + 10.286 \cdot T$	$\Delta^\circ G_{HCPZn}(T) = -7390 + 10.668 \cdot T$

Por otra parte, los parámetros de Redlich-Kister para cada una de las fases se incluyen en la tabla 4:

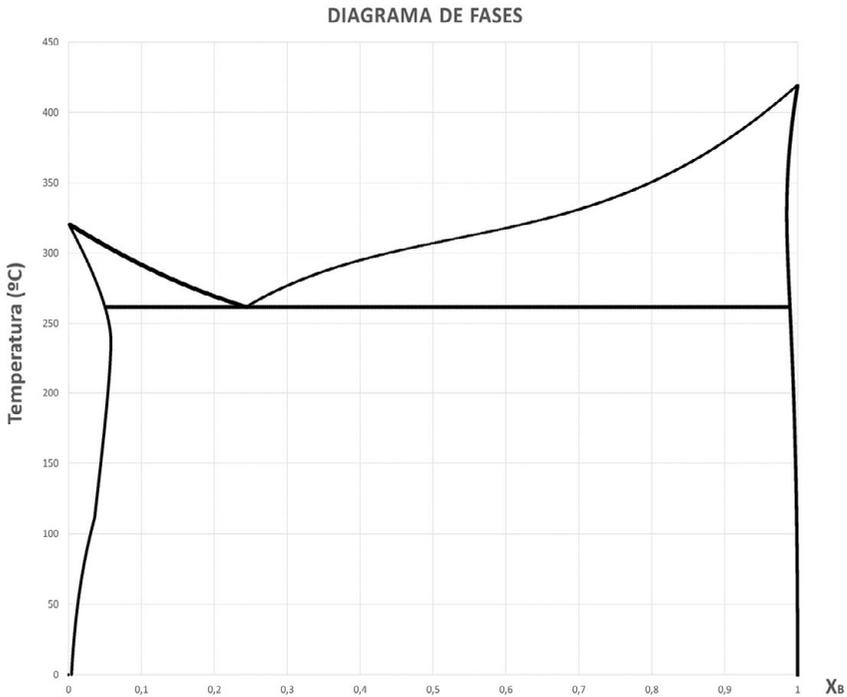
**TABLA 4.** Expresiones de  $\Delta^\circ G_f(T)$  para el sistema Cd-Zn

	<b>Fase Liq.</b>	<b>Fase HCP</b>
$L0(T)$	$8625 - 1.235 \cdot T$	$21665 - 8.139 \cdot T$
$L1(T)$	$-78 - 0.564 \cdot T$	$-7062 + 7.145 \cdot T$
$L2(T)$	0	0

#### 4.2.2. Resultados

A continuación, se presenta el diagrama de fase Cd-Zn calculado con el simulador (figura 22).

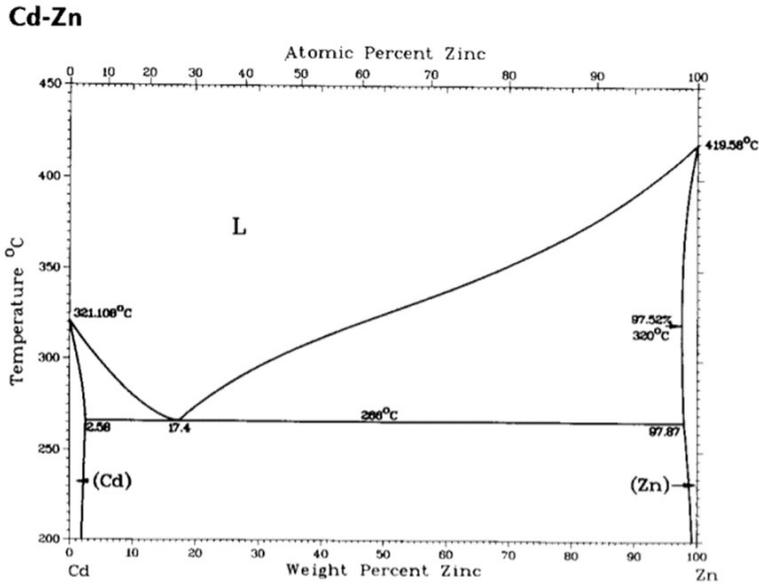
**FIGURA 22.** Diagrama de fases del sistema Cd-Zn calculado.



Si comparamos este diagrama con el calculado que puede encontrarse en la literatura (Murray, 1984), se puede observar que el punto eutéctico se sitúa en torno a una fracción atómica de 0.25 de Cd para una

temperatura de transformación invariante de 266 °C, que es muy parecida a la que se ha obtenido con el simulador (262 °C). Esta diferencia puede deberse a posibles diferencias debidas a los parámetros empíricos utilizados. Además, se puede apreciar que las solubilidades máximas de Cd y de Zn son similares a las calculadas.

**FIGURA 23.** Diagrama de fases del sistema Cd-Zn de la literatura



## 5. CONCLUSIONES

El desarrollo de esta herramienta permite, sin necesidad de utilizar aplicaciones comerciales, introducirse en la temática de la simulación y trazado de diagramas. La experiencia en cursos anteriores es que los alumnos no alcanzaban a entender las sutilezas del método porque la utilización de las aplicaciones comerciales, que constituyen auténticas «cajas negras», no ayuda en esa dirección. El resultado de esta primera experiencia ha sido positivo y la práctica se mantendrá en el temario para cursos venideros.

Comparando los resultados obtenidos con los diagramas de fases que se pueden encontrarse en la literatura especializada, se comprueba que son

correctos. Esto permite concluir tres consideraciones importantes: en primer lugar, que los modelos de energía libre de Gibbs, con sus parámetros empíricos tomados de otros artículos, son perfectamente válidos; en segundo lugar, que los métodos numéricos considerados (desarrollados por otros autores) son eficaces para resolver el problema de la regla de la tangente común; y por último, que el simulador desarrollado en este trabajo ha cumplido con su labor.

## 6. REFERENCIAS

- Baker H. ASM Handbook Vol. 3: Alloy Phase
- Cacciamani, G. (2016). An introduction to the calphad method and the compound energy formalism. *Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração*, 13, 16-24.
- Kattner U. R. (2016). The calphad method and its role in material and process development *Tecnol Metal Mater*, 13(1), 3-15.
- Kaufman L. (1956). The martensitic transformation in the iron-nickel system,» *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 206, 1393-1400.
- Meijering J. (1957). Calculation of the nickel-chromium-copper phase diagram from binary data. *Acta Metallurgica*, 5 (5), 257-264.
- Murray J. L. (1984). Calculations of Stable and Metastable Equilibrium Diagrams of the Ag-Cu and Cd-Zn Systems. *Metallurgical Transactions*, 15A.
- Presoly P. (2016). Thermodynamic optimization of individual steel database by means of systematic DSC measurements according the CALPHAD approach. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 119(1).
- Van Laar J.J. (1908). Die Schmelz- oder Erstarrungskurven bei binären Systemen, wenn die feste Phase ein Gemisch (amorphe feste Lösung oder Mischkristalle) der beiden Komponenten ist. *Z. Physik. Chem.* 257-197.