

TERMODINÁMICA Y DIAGRAMAS DE FASE

THERMODYNAMIC AND PHASE DIAGRAMS

ANDRÉS FELIPE AGUDELO SANTAMARÍA

*Grupo de Ciencia y Tecnología del Gas y Uso Racional de la Energía. Universidad de Antioquia.
mechanikles@yahoo.com*

OSCAR JAIME RESTREPO BAENA

Grupo de Cerámicos y Vítreos. Universidad Nacional de Colombia. ojrestre@unalmed.edu.co

Recibido para revisar 25 de Agosto de 2004, aceptado 17 de Diciembre de 2004, versión final 21 de Enero de 2005

RESUMEN: Los diagramas de fase son la representación del equilibrio termodinámico de un sistema y permiten predecir las fases presentes y sus proporciones para unas condiciones determinadas. En este trabajo se plantea su fundamento termodinámico y se usa el modelo de solución ideal para obtener los diagramas de equilibrio líquido-sólido de algunos sistemas binarios, utilizando datos termodinámicos existentes en la literatura. Este modelo, aunque simple, permite una buena aproximación a algunos sistemas, y en general es una herramienta útil cuando se carece de datos experimentales. Aunque los diagramas de equilibrio son de gran utilidad en la práctica ingenieril, en la práctica pocos sistemas exhiben comportamiento ideal, ya que esto requiere mucha semejanza entre los componentes.

PALABRAS CLAVES: Diagramas de fase, Termodinámica de soluciones, Modelo de solución ideal, Sistemas binarios, Soluciones sólidas.

ABSTRACT: Phase diagrams are the graphical representation of a system's thermodynamic equilibrium and allow the prediction of the present phases and their proportions for a set of specified conditions. In this work its thermodynamic foundation is stated and the ideal solution model is used to obtain solid-liquid equilibrium diagrams for some binary systems utilizing thermodynamical data existing in technical literature. This model, though simple, allows a good approximation to some systems, and in general it's a useful tool when there is scarcity of experimental data. Equilibrium diagrams are very useful in engineering practice although in practice few systems show ideal behavior because it requires great similarity between components.

KEY WORDS: Phase diagrams, Solution thermodynamics, Ideal solution model, Binary systems, Solid solutions.

1. INTRODUCCIÓN

Los diagramas de fase son de gran importancia en la ingeniería de materiales, pues apoyan, entre otros, estudios de solidificación, microestructura, metalurgia

física y diseño de nuevos materiales (Rao, 1970). También lo son en la práctica general de ingeniería relacionada de algún modo con la manipulación y el procesamiento de materiales, donde permiten relacionar los procesos de obtención con la estructura y ésta

con propiedades de diseño y de este modo concebir y optimizar dichos procesos para obtener el producto deseado.

Tradicionalmente, el tratamiento de los diagramas de fase ha sido esencialmente empírico, a pesar de que tienen un fundamento termodinámico bien definido (Restrepo, 1998). Teóricamente los diagramas de fase pueden ser obtenidos mediante relaciones termodinámicas, pero en la práctica el modelado preciso es bastante complejo y en la mayoría de los casos se necesitan datos termodinámicos que muchas veces no están disponibles (Restrepo, 1998). Por esta razón suelen usarse relaciones relativamente simples como base de modelos que pueden ser sensiblemente mejorados con la ayuda de técnicas computacionales y de disciplinas como la termodinámica estadística. Los modelos termodinámicos que permiten obtener los diagramas de fase son de gran importancia ya que los datos experimentales no son totalmente confiables, bien porque se obtuvieron con técnicas poco precisas o porque, en general, hay poca precisión en la región de baja temperatura debido a que en estas condiciones la difusión es muy lenta y tomaría muchísimo tiempo alcanzar el equilibrio (Swalin, 1962).

2. FUNDAMENTO TERMODINÁMICO

Los diagramas de fase son representaciones gráficas de las fases presentes en un sistema material en función de la temperatura, la presión, y la composición, es decir, son la representación gráfica de las condiciones termodinámicas de equilibrio (Restrepo, 1998). Esta definición manifiesta la relación entre la termodinámica y los diagramas de fase, también llamados diagramas de equilibrio, que se pueden obtener modelando el equilibrio termodinámico entre las fases de un determinado sistema.

2.1. TERMODINÁMICA DE SOLUCIONES

Las propiedades termodinámicas de las soluciones se suelen trabajar en base molar y se definen en función de las correspondientes a sus componentes en la mezcla, denominadas propiedades molares parciales.

Las propiedades molares y molares parciales se definen respectivamente como (Darken y Gurry, 1953):

$$\psi = \frac{\psi'}{\sum n_i} \quad (1) \quad y$$

$$\psi_i = \left(\frac{\partial \psi'}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j, j \neq i} \quad (2)$$

La propiedad molar parcial de un componente se puede interpretar como el cambio experimentado por la respectiva propiedad molar al adicionar un mol de dicho componente a una cantidad muy grande de solución. Desarrollando el numerador de la expresión (2) a temperatura y presión constantes se obtiene:

$$d\psi' = \sum \psi_i dn_i \quad (3)$$

Integrando esta expresión conservando la composición constante y reemplazando en el resultado la expresión (1), se llega a:

$$\psi = \sum X_i \psi_i \quad (4)$$

Si la composición no cambia se tiene que:

$$\sum X_i d\psi_i = 0 \quad (5)$$

Esta expresión es conocida como la ecuación de Gibbs-Duhem y permite relacionar las propiedades molares parciales de los componentes en una solución. Derivando la expresión (4) y utilizando (5) se obtiene:

$$d\psi = \sum \psi_i dX_i \quad (6)$$

Esta expresión permite obtener las propiedades molares parciales de los componentes a partir de las propiedades molares de la solución. Aplicando (6) a un sistema binario formado por los componentes A y B se obtiene:

$$\psi_B = \psi + (1 - X_B) \left(\frac{d\psi}{dX_B} \right) \quad (7) \quad y$$

$$\psi_A = \psi - X_B \left(\frac{d\psi}{dX_B} \right) \quad (8)$$

Este resultado se ilustra en la figura 1. Se observa como las propiedades molares

parciales de cada componente equivalen a los interceptos de la tangente a la curva de la propiedad molar para la composición de interés.

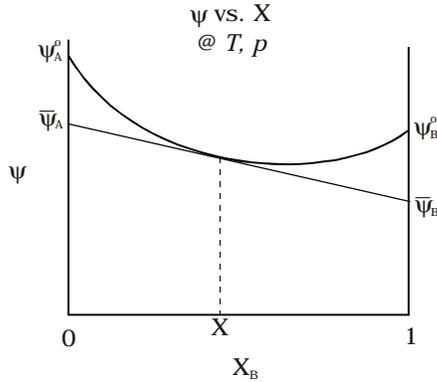


Figura 1. Relación entre propiedades molares y molares parciales para una solución binaria.

Figure 1. Molar properties and partial molar ratio for a binary solution.

El equilibrio termodinámico entre fases se define en términos del potencial para la transferencia de masa o energía en la solución, denominado potencial químico, μ , y definido por Gibbs como la energía libre molar parcial (Darken y Gurry, 1953):

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j, j \neq i} \quad (9)$$

En condiciones de equilibrio termodinámico se tiene (Rao, 1970):

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i \quad (10)$$

Por lo tanto, para cualquier sistema heterogéneo (compuesto por varias fases) en equilibrio, el potencial químico de cada componente tiene el mismo valor en todas las fases. El caso más simple para determinar el potencial químico de los componentes es una mezcla de gases ideales, donde se tiene:

$$d\bar{G}_i = RT d \ln p_i \quad (11)$$

Con el fin de generalizar este resultado para cualquier solución se define una nueva propiedad llamada la Actividad Química, que se puede ver como la composición efectiva de una especie en solución. En una solución A-B en que los átomos de B repelen a los de A, la actividad de A en la solución será mayor que su fracción molar. Cuando los átomos de B atraen a los de A ocurre lo contrario

(Badheshia, 2003). En los sistemas condensados las presiones de vapor de los componentes son generalmente muy pequeñas de modo que éstos se comportan como gases ideales y por tanto su actividad es (Swalin, 1962; Johnson y Stracher, 1995):

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0} \quad (12)$$

Donde p^0 se refiere a la presión parcial del componente en el estado estándar, es decir, cuando la solución está a 1 atmósfera de presión. Usando la definición de actividad en la ecuación (11) se encuentra:

$$d\bar{G}_i = RT d \ln a_i \quad (13)$$

Integrando la expresión anterior teniendo en cuenta que $a_i^0 = 1$ se obtiene (Badheshia, 2003):

$$\bar{G}_i = G_i^o + RT \ln a_i \quad (14)$$

Donde G_i^o es la energía libre del componente i puro.

Una solución involucra mezcla de los átomos o moléculas de los elementos, lo que genera un cambio de entalpía debido a la modificación de enlaces entre átomos. El número de distribuciones posibles de los átomos es muy grande y da lugar a una entropía configuracional que garantiza la disminución de la energía libre de la mezcla aunque no haya cambios de entalpía. Por este motivo cualquier propiedad de una solución es diferente a la de una mezcla mecánica y esta diferencia se denomina propiedad de mezclado, ψ^M , de uso común en el estudio de las soluciones (Badmos y Bhadeshia, 1997). Las propiedades molares parciales de mezclado de un componente se definen como:

$$\bar{\psi}_i^M = \bar{\psi}_i - \psi_i^o \quad (15)$$

Usando esta relación para la energía libre de mezclado y teniendo en cuenta la relación (14) se tiene:

$$\bar{G}_i^M = RT \ln a_i \quad (16)$$

Finalmente usando (4) se determina la energía libre de mezclado:

$$G^M = RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B) \quad (17)$$

Esta expresión es básica en la termodinámica de soluciones y permite determinar la energía libre de cualquier fase una vez se conozcan las actividades de cada componente. En la práctica se suele medir la actividad de un componente y mediante la ecuación de Gibbs-Duhem se puede hallar la actividad del otro.

Desafortunadamente no se cuenta con datos para la mayoría de los sistemas ni en todos los intervalos de composición y temperatura. Por este motivo se han desarrollado a través de la historia modelos termodinámicos para aproximar la energía libre de las soluciones. Estos modelos comienzan con el de solución ideal que es el más sencillo, pero que permite crear una referencia para los demás.

2.2 CURVAS DE ENERGÍA LIBRE Y DIAGRAMAS DE FASE

El equilibrio de fases en los sistemas de interés para el metalurgista y el ceramista se estudia generalmente en condiciones isobáricas (Rao, 1970), de modo que la temperatura y la composición se convierten en las variables claves. En caso de que existan varias fases en equilibrio y se conozca la variación de la energía libre de Gibbs de cada fase con la composición, se pueden determinar las composiciones de equilibrio para cada temperatura. El equilibrio se presenta cuando el potencial químico de cada componente es igual en todas las fases coexistentes, lo que se representa gráficamente como la igualdad de las tangentes a las curvas de energía libre correspondientes a las fases (Porter y Easterling, 1992; Knapp, 1953; Badheshia, 2003). Este método, conocido como el de las tangentes comunes es bastante simplificado y solo es válido para sistemas con estructuras ideales (sin defectos) y para cantidades de materia muy grandes donde se pueden despreciar los efectos superficiales. En la realidad las energías superficiales de límites de grano e intercaras, al igual que los defectos y campos elásticos hacen que la

energía libre del sistema sea mayor e invalidan el método de las tangentes (Porter y Easterling, 1992; Massalski, 1989; Johnson, 1987).

3. SOLUCIONES IDEALES

Una solución ideal es aquella en que la energía de enlace entre átomos diferentes es igual al promedio de la energía de enlace entre átomos de la misma especie (Johnson y Stracher, 1995), lo cual lleva a que no haya cambio de volumen al mezclarse los componentes puros, a que la entalpía de mezclado sea cero y a que la presión parcial de cada componente sea proporcional a su fracción molar (Wagner, 1952). Este tipo de solución es muy poco común y se da entre elementos o compuestos con pesos moleculares, tamaños atómicos, parámetros de red y estructuras electrónicas casi idénticos (Seltz, 1934; Rao, 1970). El modelo se basa en la ley de Raoult para soluciones:

“La presión de vapor del componente i , p_i , es igual al producto de su fracción molar en la solución, X_i , y la presión de vapor de i puro, p_i^o , a la temperatura de la solución” (Swalin, 1962; Johnson y Stracher, 1995). Esto implica que:

$$a_i = X_i \quad (18)$$

y

$$G^{M,id} = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (19)$$

Como se dijo, en general la mayoría de sistemas presentan comportamiento diferente al ideal debido a que las fuerzas de atracción entre átomos de igual naturaleza son mayores o menores que entre átomos diferentes. Este tipo de comportamiento se denomina desviación de la idealidad, y puede ser positiva o negativa (Seltz, 1935). En algunos sistemas complejos, uno de los componentes puede presentar tanto desviaciones positivas como negativas a una temperatura determinada (Myles, 1965).

3.1 SISTEMAS CON SOLUBILIDAD TOTAL

El modelo de solución ideal ofrece una buena aproximación cuando las especies son muy

similares. En estos casos se observa solubilidad total en todo el intervalo de composición en las fases sólida y líquida. De (10), el equilibrio entre sólido y líquido requiere que:

$$\bar{G}_i^s = \bar{G}_i^l \quad (20)$$

Para una solución ideal se tiene:

$$\bar{G}_i^s = G_i^{o,s} + RT \ln X_i^s \quad \therefore \quad \bar{G}_i^l = G_i^{o,l} + RT \ln X_i^l \quad (21)$$

Usando el criterio de equilibrio se obtiene:

$$G_i^{o,l} - G_i^{o,s} = RT \ln \left(\frac{X_i^s}{X_i^l} \right) \quad (22)$$

La diferencia del lado izquierdo en la expresión anterior es la energía libre de fusión del componente puro a la temperatura T, de modo que:

$$\Delta G_{f,i}^T = RT \ln \left(\frac{X_i^s}{X_i^l} \right) \quad (23)$$

En el caso de un sistema binario A-B, se tiene:

$$\ln \left(\frac{X_B^s}{X_B^l} \right) = \frac{\Delta G_{f,B}}{RT} \quad \text{y} \quad \ln \left(\frac{1 - X_B^s}{1 - X_B^l} \right) = \frac{\Delta G_{f,A}}{RT} \quad (24)$$

La solución simultánea de estas ecuaciones permitirá conocer la composición de las fases líquida y sólida en función de la temperatura, es decir, las curvas de líquidus y sólidus que dan lugar al diagrama de fase. También es posible hallar las composiciones de equilibrio mediante el método de las tangentes. Las composiciones de equilibrio serán las que pertenezcan a la tangente común definida por su pendiente y su intercepto, los cuales se pueden hallar si se conoce la energía libre de cada fase en función de la composición (Valadares et al., 1970). Otra forma de enfrentar el problema es a partir de la definición de fugacidad para una solución ideal y de la igualdad de ésta en ambas fases en el equilibrio (Seltz, 1934). Por cualquiera

de estos procedimientos se llega al mismo resultado:

$$X_B^l = \frac{\exp \left(-\frac{\Delta G_{f,A}}{RT} \right) - 1}{\exp \left[\frac{\Delta G_{f,B} - \Delta G_{f,A}}{RT} \right] - 1} \quad \text{y} \quad X_B^s = \frac{\exp \left(\frac{\Delta G_{f,A}}{RT} \right) - 1}{\exp \left[\frac{\Delta G_{f,A} - \Delta G_{f,B}}{RT} \right] - 1} \quad (25)$$

La entropía de fusión se puede calcular como:

$$\Delta S_{f,i}^{T_f} = \frac{\Delta H_{f,i}^{T_f}}{T_{f,i}} \quad (26)$$

Con el fin de obtener la energía libre de fusión a una temperatura diferente del punto de fusión de cada elemento, se debe hallar la variación de la entalpía y entropía de fusión con la temperatura. Esta variación se puede hallar aplicando la ley de Kirchhoff o bucle termodinámico para la fusión de un componente (Johnson y Stracher, 1995; Saunders y Miodownik, 1998). En la figura 2 se muestra la variación de la entalpía de fusión con la temperatura para aluminio, silicio y oro, calculadas usando datos de Johnson y Stracher (1995). Las expresiones para el calor específico de un sólido son válidas a temperaturas inferiores al punto de fusión y las de un líquido son válidas a temperaturas por encima de éste. Esto hace que la aplicación anterior de la ley de Kirchhoff sea sólo una aproximación, ya que al calcular para una temperatura diferente al punto de fusión se está evaluando el calor específico de sólido o de líquido en una temperatura que se encuentra fuera de su intervalo de validez. Por lo tanto la precisión de los cálculos disminuye a medida que la temperatura se aleja del punto de fusión (Knapp, 1953).

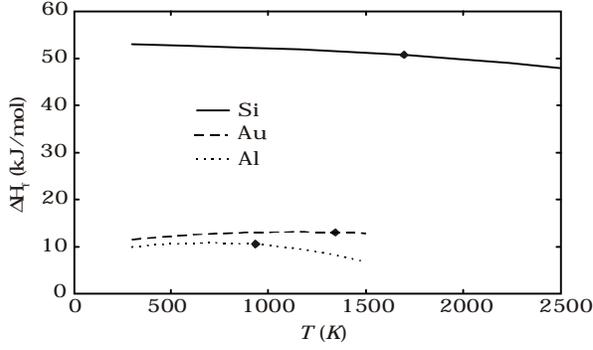


Figura 2. Variación de la entalpía de fusión con la temperatura para Al, Au, y Si.

Figure 2. Fusion enthalpy variation with temperature for Al, Au, and Si.

En esta figura los rombos representan el punto de fusión. Se observa que la variación del calor de fusión con la temperatura es pequeña, por lo que en general se puede despreciar el cambio de la entalpía y entropía de fusión con la temperatura (Swalin, 1962). Usando (26) y esta aproximación se tiene:

$$\Delta G_{f,i} = \Delta H_{f,i} \left(1 - \frac{T}{T_{f,i}} \right) \Rightarrow \frac{\Delta G_{f,i}}{T} = \Delta H_{f,i} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,i}} \right) \quad (27)$$

Reemplazando este resultado en (25) se obtienen las expresiones para calcular el diagrama de fases de un sistema con solubilidad total:

$$X_B^l = \frac{1 - \exp \left[\frac{\Delta H_{f,A}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,A}} \right) \right]}{\exp \left[\frac{\Delta H_{f,B}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,B}} \right) \right] - \exp \left[\frac{\Delta H_{f,A}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,A}} \right) \right]} \quad (28)$$

$$X_B^s = \frac{1 - \exp \left[-\frac{\Delta H_{f,A}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,A}} \right) \right]}{\exp \left[-\frac{\Delta H_{f,B}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,B}} \right) \right] - \exp \left[-\frac{\Delta H_{f,A}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,A}} \right) \right]} \quad (29)$$

Tomando datos para las propiedades de fusión reportados por Guy (1972), y Kubaschewski y Alcock (1989) para los sistemas NiO-MgO y Mo-Nb se obtienen los diagramas mostrados en la figura 3. El diagrama experimental para el sistema NiO-MgO se obtuvo de Levin et al. (1956), y para el sistema Mo-Nb, del ASM Handbook (1992).

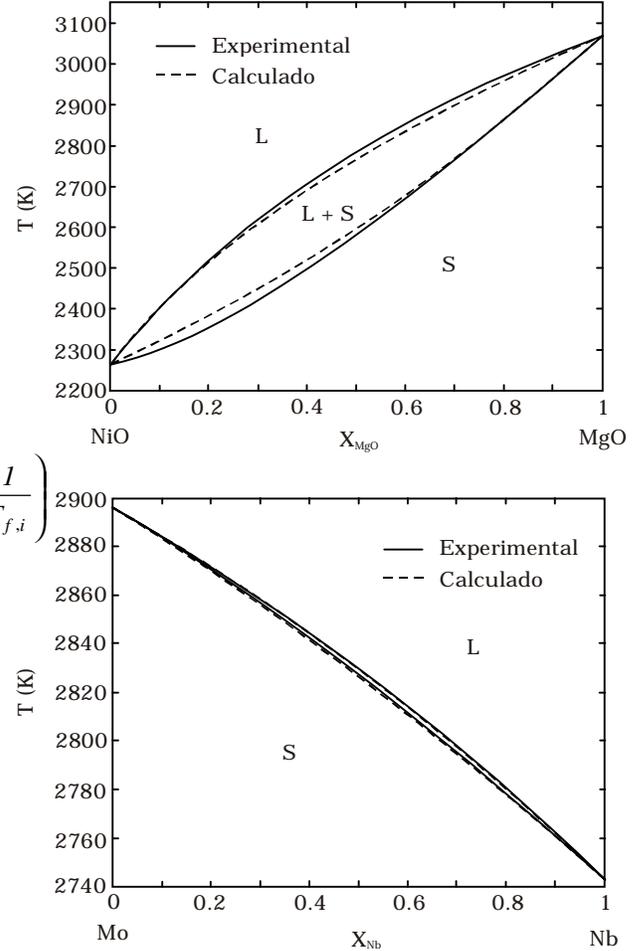


Figura 3. Diagramas de fase para los sistemas NiO-MgO (arriba) y Mo-Nb (abajo).

Figure 3. Phase diagrams for NiO-MgO (up) and Mo-Nb (down).

Aunque en el sistema NiO-MgO hay una ligera desviación en las curvas de líquidus y sólidas calculadas, la diferencia de temperaturas entre ambas curvas se aproxima muy bien con el modelo de solución ideal. El sistema Mo-Nb presenta comportamiento aproximadamente ideal, coincidiendo

prácticamente el diagrama calculado con el experimental. El mejor resultado obtenido para el sistema Mo-Nb se debe en parte a que estos elementos tienen puntos de fusión bastante similares, disminuyendo así el error debido al uso de la entalpía de fusión constante.

3.2 SISTEMAS EUTÉCTICOS SIN SOLUCIÓN SÓLIDA

En estos sistemas la solubilidad sólida no existe o es tan pequeña que puede despreciarse, de modo que $X_B^s \approx 1$ y $X_A^s \approx 1$. Aplicando esta simplificación en (23) se obtiene (Pena y de Aza, 1980; Kubaschewski y Alcock, 1989):

$$\Delta G_{f,A}^T = RT \ln \left[(X_A^l)^{-1} \right] \quad \therefore \quad \Delta G_{f,B}^T = RT \ln \left[(X_B^l)^{-1} \right] \quad (30)$$

Resolviendo para la fracción molar del líquido y usando (27) se llega a:

$$X_A^l = \exp \left[-\frac{\Delta H_{f,A}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,A}} \right) \right] \quad \text{y}$$

$$X_B^l = \exp \left[-\frac{\Delta H_{f,B}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,B}} \right) \right] \quad (31)$$

En este caso se obtienen dos curvas de líquidus, una para soluciones ricas en el componente A y otra para las ricas en B. Para cualquier solución líquida se cumple que $X_B^l + X_A^l = 1$, en particular, para la curva de líquidus de las soluciones ricas en A:

$$X_B^{l,A} + X_A^{l,A} = 1 \Rightarrow X_B^{l,A} = 1 - X_A^{l,A} \quad (32)$$

Usando esta relación, las expresiones (31) se convierten en:

$$X_B^{l,A} = 1 - \exp \left[-\frac{\Delta H_{f,A}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,A}} \right) \right] \quad (33)$$

$$X_B^{l,B} = \exp \left[-\frac{\Delta H_{f,B}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,B}} \right) \right] \quad (34)$$

Tomando datos reportados por Kubaschewski y Alcock (1989) y Hultgren et al. (1963) para los sistemas KF-NaF y Ge-Zn se obtienen los diagramas mostrados en la figura 4. De nuevo los diagramas experimentales se obtuvieron

de Levin et al. (1956), y del ASM Handbook (1992).

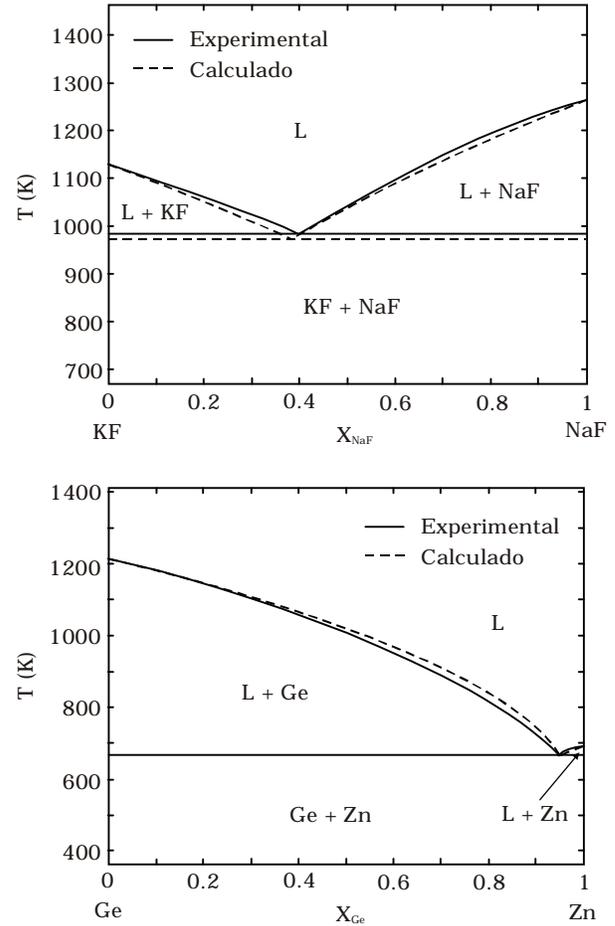


Figura 4. Diagramas de fase para los sistemas KF-NaF (arriba) y Ge-Zn (abajo).

Figure 4. Phase diagrams for KF-NaF (up) and Ge-Zn (down).

En la tabla 1 se listan la temperatura y composición del punto eutéctico para los sistemas de la figura anterior.

Tabla 1. Propiedades del punto eutéctico para los sistemas estudiados

Table 1. Properties of eutectic point for studied systems

Sistema		Experimental	Calculado
KF - NaF	X	0.4	0.3854
	T (K)	983	971.75
Ge - Zn	X	0.9475	0.9501
	T (K)	667	665.5

En el sistema KF-NaF hay poca diferencia en la temperatura eutéctica y la composición eutéctica calculada es relativamente cercana a la experimental, con curvas de líquidus similares a las experimentales. En el sistema Ge-Zn se obtiene un resultado bastante satisfactorio, ya que el punto eutéctico calculado es prácticamente igual al experimental, presentando poca diferencia en las curvas de líquidus.

4. CONCLUSIONES

Los diagramas de fase se pueden obtener modelando el equilibrio termodinámico de los sistemas, para lo que se requieren datos de propiedades de los componentes en solución. En general no se dispone de información suficiente, por lo que se emplean modelos termodinámicos de las soluciones. El más sencillo de estos modelos es el de solución ideal que está limitado a sistemas donde los componentes exhiben gran similitud.

Las simplificaciones inherentes al modelo de solución ideal restringen su aplicación a muy pocos sistemas, pero en ausencia de información experimental se puede emplear como un buen estimativo para dichos sistemas.

Se aplicó el modelo de solución ideal a 4 sistemas binarios, 2 de solubilidad total y dos eutécticos sin solubilidad sólida. En el primer caso se obtuvo una buena aproximación de la diferencia de temperaturas entre las curvas de líquidus y sólidos, que mejora al disminuir la diferencia entre los puntos de fusión de los componentes. El resultado obtenido para los sistemas eutécticos es satisfactorio, ya que se aproxima razonablemente bien el punto eutéctico y se obtienen pocas desviaciones en las curvas de líquidus.

NOMENCLATURA

a :	Actividad química
p :	Presión
G :	Energía libre de Gibbs molar
R :	Constante universal de los gases
H :	Entalpía molar
T :	Temperatura
n :	Número de moles
X :	Fracción molar

Caracteres griegos

α, β :	Fases
ψ :	Propiedad molar genérica
μ :	Potencial químico

Subíndices

A, B :	Componentes del sistema binario
n :	Composición constante
f :	Relativo a la Fusión
p :	Presión constante
i :	Componente genérico
T :	Temperatura constante

Superíndices

o :	Relativo al componente puro
id :	Relativo a la solución ideal
0 :	Relativo al estado estándar ($p=1 \text{ atm}$)
l :	Líquido
$-$:	Propiedad molar parcial
M :	Relativo al mezclado
$'$:	Propiedad extensiva
s :	Sólido

REFERENCIAS

- [1] ASM Handbook Vol. 3. *Alloy Phase diagrams*. ASM, 1992.
- [2] Badmos, A.Y., y Bhadeshia, H.K.D.H., The evolution of solutions: A Thermodynamic Analysis of Mechanical Alloying. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 25A, 2189-2194, Nov. 1997.
- [3] Bhadeshia, H.K.D.H. Equilibrium Between Solutions. Lecture 2, Lectures of the Course Thermodynamics and Phase Diagrams. Master of Philosophy, Materials Modelling. Materials Science & Metallurgy Department, Cambridge University.
<http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/mphil/lectures.htm#MP4> [citado Septiembre de 2003].
- [4] Darken, L. y Gurry, R., *Physical Chemistry of Metals*, International Student Edition, McGraw-Hill, Nueva York, 1953.
- [5] Guy, A.G., *Introduction to Materials Science*. McGraw-Hill, Nueva York, 1972.
- [6] Hultgren, R., Orr, R., Anderson, P., y Kelley, K., *Selected Values of*

- Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*. John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1963.
- [7] Johnson, W.C., On the Inapplicability of Gibbs Phase Rule to Coherent Solids. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 18A, 1093-1097, Jun. 1987.
- [8] Johnson, D.L, y Stracher, G.B., *Thermodynamic Loop Applications in Materials Systems*, Vol. I, 1^a. Ed. Minerals, Metals & Materials Society, TMS. Warrendale, 1995.
- [9] Knapp, W.J., Use of Free energy Data in the Construction of Phase Diagrams. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol 36, No. 2, 43-47, Feb. 1953.
- [10] Kubaschewski, O., y Alcock, C.B., *Metallurgical Thermochemistry*. 5^a Ed. Pergamon, Oxford, 1989.
- [11] Levin, E.M, Mc. Murdie, H.F, y Hall, F.P., *Phase Diagrams for Ceramists*. The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1956.
- [12] Massalski, T.B., Phase Diagrams in Materials Science. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 20A, 1295-1323, Ag. 1989.
- [13] Myles, K.M., Thermodynamic Properties of Solid Palladium – Silver Alloys. *Acta Metallurgica*, Vol. 13., 109-113, Feb. 1965.
- [14] Pena, P. y de Aza, S., Cálculo termodinámico de los diagramas de fases. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámicos y Vidrios*. Vol. 19, No. 5, 333 – 339, 1980.
- [15] Porter, D.A. y Easterling, K.E., *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 2^a Ed., Chapman & Hall, Londres, 1992.
- [16] Rao, Y.K. Thermodynamics of phase Diagrams. En: *Phase Diagrams: Materials Science and Technology. Volume 1. Theory, Principles and Techniques of Phase Diagrams* (Ed. A.M Alper). Academic Press, Nueva York, 1970.
- [17] Restrepo Baena, O.J. Discusión general sobre los diagramas de fase. Naturaleza e importancia de los diagramas de fase. *Cuaderno de cerámicos y vítreos No. 7*. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 1998.
- [18] Saunders, N. y Miodownik, A.P., *CALPHAD, Calculation of Phase Diagrams. A Comprehensive Guide*. Pergamon. Pergamon Materials Series Volume I. Ed. R.W. Cahn. Oxford, UK. 1998.
- [19] Seltz, H., Thermodynamics of Solid Solutions I: Perfect Solutions. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 56, 307-311, Feb. 1934.
- [20] Seltz, H., Thermodynamics of Solid Solutions II: Deviations from Raoult's Law. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 57, 391-395, Mar. 1935.
- [21] Swalin, R.A., *Thermodynamics of Solids*, John Wiley & Sons, Nueva York, 1962.
- [22] Valadares P., R., Vasconcelos R., L.F, y Távora V., J., Levantamento teórico de diagramas de equilibrio de sistemas binários. Aplicação em UO₂, ThO₂, PuO₂. *Metalurgia*, Vol. 26, No. 152, Jul. 1970.
- [23] Wagner, C., *Thermodynamics of Alloys*. Addison Wesley Publishing company, Inc., Reading, Massachusetts, 1952.