

# Termodinámica de Sistemas Metálicos (II). Extensión y Refinamiento de Los Modelos Energéticos de Pares\*

J. Valderrama-N\*\*, R. Moreno-F\* y E. Combariza-C\*\*.

\* Investigación financiada por la Decanatura de Investigaciones de la Universidad del Valle.

\*\* Docente del Departamento de Física + Docente del Departamento de Química.

Facultad de Ciencias - Universidad del Valle. A.A. 25360. Cali-Colombia

## RESUMEN

Se analizan los posibles refinamientos de los modelos de pares aplicados a soluciones metálicas líquidas. Como una extensión de los mismos se discute el tratamiento estadístico de Takeuchi y se presenta su aplicación a los sistemas Ag-Ge, Ag-Sn, Cu-In y Cd-Cu, Cd-Sb, Sb-Zn. El comportamiento de mini-estructuras en estos sistemas es también bien presentado y discutido.

## ABSTRACT

Thermodynamic properties for the liquid systems Ag-Ge, Ag-Sn, Cu-In, Cd-Cu, Cd-Sb, Sb-Zn are analyzed and discussed using the statistical model proposed by Takeuchi et al. The existence, nature and behavior of clusters in these systems are discussed.

## I. INTRODUCCION

El uso y aplicabilidad de los modelos termodinámicos, basados en el cálculo de la energía interna en base a la suma de los posibles pares de uniones en el sistema, ha sido discutido en la literatura (1,2,3,4) esencialmente para aleaciones metálicas.

Los modelos energéticos de pares permiten calcular y reproducir valores termodinámicos, basados en consideraciones generales sobre la energía, rango de interacción y distribución configuracional del conjunto de átomos en la solución. Un análisis de las diferentes presentaciones de estos modelos (4), aplicados a sistemas metálicos binarios, permite resumir sus características generales bajo las siguientes aproximaciones.

- A. Los metales poseen volúmenes molares iguales en su estado puro y estos no son afectados por el proceso de mezcla  $\Delta V^M = 0$ .
- B. Las fuerzas entre los átomos son significativas únicamente en el rango de corto alcance. Solo los próximos vecinos son considerados.

- C. La energía interna de la solución se expresa como una combinación lineal de los diferentes tipos de uniones, tomadas como pares, entre los próximos vecinos.

$$E = P_{AA} E_{AA} + P_{BB} E_{BB} = P_{AB} E_{AB} \quad (1)$$

E - Energía interna del sistema formado por átomos de especies A y B.

$P_{AA}$ ,  $P_{BB}$ ,  $P_{AB}$  - Número de pares posibles creados por las uniones A-A, B-B y A-B.

$E_{AA}$ ,  $E_{BB}$ ,  $E_{AB}$  - Energías correspondientes a los diferentes pares A-A, B-B y A-B.

- D. Las energías  $E_{AA}$ ,  $E_{BB}$  entre pares de átomos en los metales puros o en la solución.

Las aproximaciones anteriores permiten expresar la entalpía de mezcla  $\Delta H^M$  de la solución, como:

$$\Delta H^M = P_{AB} \left[ E_{AB} - \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB}) \right] \quad (2)$$

La relación (2) constituye la expresión general más importante para la discusión de los modelos energéticos: ideal, regular, subregular, cuasiquímico, etc.

La contrastación de valores experimentales ( $\Delta H^M$ ,  $\Delta G^M$ ) de soluciones metálicas binarias, frente a los diferentes modelos energéticos, originados a partir de la expresión (2), es abundante en la literatura. Los autores del presente trabajo realizaron recientemente un estudio extenso (4) sobre la aplicabilidad de los modelos energéticos.

El estudio muestra que en general el éxito de los modelos energéticos de pares es modesto. Estos modelos representan con diversos grados de aproximación, sistemas cuyas actividades se desvían positiva o negativamente de la Ley de Raoult a lo largo de todo el rango de composiciones.

Sistemas que presentan desviaciones positivas y negativas de la Ley de Raoult y que por lo tanto poseen funciones termodinámicas substancialmente diferentes a la forma parabólica que predicen los modelos energéticos, no son en general representados por estos modelos.

Una cobertura mayor en la aplicabilidad de estos modelos se puede obtener examinando cuidadosamente las restricciones (A-B-C-D) que imponen los modelos. El examen propuesto fue realizado por los autores (4) y en él se concluye que la restricción más viable de replantear es la C.

La introducción de interacciones diferentes a las propuestas por los modelos de pares y su aplicación en la forma de la ecuación (2), junto con un tratamiento estadístico y la aplicabilidad de los resultados, constituye el aspecto central del presente trabajo.

## II. EXTENSION Y REFINAMIENTO DE LOS MODELOS PARES

### 1. Consideraciones Energéticas.

Un refinamiento de los modelos energéticos, con miras a su generalización, se puede pretender inicialmente revisando la restricción C. Las dificultades inherentes a las restricciones B, D y la validez de la restricción A son discutidas en la literatura (4).

Al analizar las propiedades de aleaciones líquidas binarias, cuyas funciones termodinámicas presentan fuertes asimetrías a través de las diferentes composiciones, se observa que no únicamente sus propiedades termodinámicas sino que también algunas de sus características físicas (conductividad, viscosidad, etc.) presentan un comportamiento particular alrededor de composiciones bien definidas (5,6,7). En muchos casos este comportamiento particular (mínimos pronunciados en entalpías y entropías de mezcla asimétricas, cambio de signo en desviaciones de la Ley de Raoult, etc.) coincide con la existencia, alrededor de las mismas concentraciones, de intermetálicos claramente definidos en la fase sólida.

Sistemas binarios, por ejemplo (8,9), basados en Ag, Au, Cu presentan cambios en la desviaciones de la ley de Raoult, alrededor de composiciones que corresponden a intermetálicos, perfectamente definidos en sus correspondientes diagramas de fase.

Las consideraciones anteriores permiten sugerir cierta relación entre las características físico-químicas de las aleaciones en su fase líquida y la presencia de intermetálicos en la fase sólida, en términos de la proyección de la estructura sólida a la fase líquida, o un efecto de "memoria" del líquido alrededor de las composiciones correspondientes a los intermetálicos mencionados.

La estructura del líquido presentaría por tanto, junto a las uniones de pares que contempla la condición C, formaciones o miniestructuras con composiciones dadas por los intermetálicos.

Esta argumentación es en efecto una extrapolación a los modelos energéticos de resultados experimentales de difracción de rayos-X (10,11,12) que muestran que la estructura de las aleaciones de Au con el Sn es una estructura que consiste en agrupaciones del tipo  $Au_3Sn$  en equilibrio, con una matriz de átomos de Au y Sn distribuidas al azar. Formaciones del mismo tipo se reportan en los sistemas Ag-Sn y Cu-Sn (5), AgMg, MgSn (23), MgBi (24).

La presencia de estas formaciones en la solución permite incluir, en la energía interna del sistema, uniones del tipo  $AmBn$ , correspondiendo m y n a la composición del intermetálico; alrededor del cual se observa un cambio sensible en las características físicoquímicas de la solución. De esta forma se presenta un cuadro más realista que el que se impone con la restricción C.

Las formaciones mencionadas se denominan pseudomoléculas (7) complejos, compuestos (25) o más generalmente agrupaciones (clusters) (7,25,26). En adelante, en el presente texto, se utilizaría el término cluster para su denominación general. El tipo de clusters que se discute en la literatura citada indica que en una pri-

mera aproximación, su estequiometría corresponde a la forma  $A_m B$ , en una mezcla de átomos A y B distribuidos al azar. La energía de mezcla de este modelo de solución se puede expresar como (4,7):

$$E^M = n_R E_R + \frac{n_A n_B}{N} E_{AB} + \frac{n_A n_R}{N} E_{AR} + \frac{n_B n_R}{N} E_{BR} \quad (3)$$

en donde:  $N = N_A + N_B$  — Número total de átomos N de clase A,  $N_A$  y B,  $N_B$  que se mezclan.

$n_A, n_B$  — Número de átomos de clase A y B distintos a los que están asociados al clusters.

$n_R$  — Número de clusters del tipo  $A_m B$ .

$E_{AB}$ ,  $E_{AR}$  y  $E_{BR}$  representan las energías de interacción de las uniones A-B, A con el cluster y B con el cluster respectivamente.  $E_R$  corresponde a la energía del cluster  $A_m B$ .

Las interacciones entre clusters se consideran despreciables. En la expresión (3) los términos  $n_A n_B / N$ ,  $n_A n_R / N$  y  $n_B n_R / N$  representan el número de uniones posibles A-B, A-R y B-R.

En efecto, estos términos pueden escribirse como  $N[\frac{n_A}{N} \cdot \frac{n_B}{N}]$ ,  $N[\frac{n_A}{N} \cdot \frac{n_R}{N}]$  y  $N[\frac{n_B}{N} \cdot \frac{n_R}{N}]$ , de esta forma  $\frac{n_A}{N}$ ,  $\frac{n_B}{N}$  y  $\frac{n_R}{N}$  corresponden a fracciones molares de las respectivas sub-clases de elementos en la solución propuesta (19).

Las definiciones anteriores permiten escribir las relaciones de balance siguientes:

$$n_A + m n_R = N_A \quad (4)$$

$$n_B + n_R = N_B$$

La ecuación (3) reemplaza a la ecuación (2) como nueva expresión de la entalpía de mezcla del sistema. La expresión (3) es difícil de utilizar en un análisis meramente termodinámico. Sin embargo, la inclusión de los clusters y la definición de la energía interna (entalpía) de mezclas bajo la forma (3) resulta respaldada en forma elegante si las funciones termodinámicas de la solución se calculan con la ayuda de un modelo estadístico sencillo, como el propuesto por Takeuchi. et. al (7).

## 2. Aproximación Estadística

El modelo de solución propuesto es el de una mezcla de  $N_A, N_B$  átomos de clase A y B que representan una mezcla de  $n_R$  clusters del tipo  $A_m B$  en una matriz de átomos  $n_A, n_B$ , distribuido en forma desordenada. Como se analizó en la sección anterior, la energía interna de este sistema se puede expresar según la ecuación (3).

Las funciones termodinámicas de este sistema se calculan con relativa facilidad aplicando las técnicas de la termodinámica estadística al sistema, considerándose éste como un conjunto canónico.

Este tratamiento fue desarrollado por Takeuchi et al. (7) y en este trabajo se utilizarán los resultados teóricos de estos investigadores.

La energía libre Gibbs del modelo de solución propuesto viene dado en general como:

$$G = -kT \ln g(n_A, n_B, n_R) \exp \left[ \frac{\Delta E^M}{kT} \right] \quad (5)$$

k constante de Boltzmann.  
T temperatura de mezcla  
g factor de degeneración.

El factor de degeneración se calcula (14) bajo la forma:

$$g(n_A, n_B, n_R) = \frac{(n_A + n_B)!}{n_A! n_B!} \frac{1}{n_r!} \prod_{\ell=1}^{n_R} \left( \frac{\rho}{\sigma} \right) \left[ 1 - \frac{(m+1)(\ell-1)}{N} \right]^{m+1} \quad (6)$$

donde  $\rho = Z_1 Z_2 \dots Z_m$ .

El factor Z representa el número de átomos de B disponibles después de cada unión A-B en el proceso de formación del cluster AmB.

$\sigma$  factor de simetría del cluster AmB.

El número más probable de clusters  $n_R$ , a una temperatura dada, se calcula bajo la condición de que la energía libre de Gibbs sea mínima con respecto a variaciones de  $n_R$ ;  $\delta G = 0$ , esta condición, junto con la ecuación (4), permite obtener la relación:

$$m \frac{\partial G}{\partial n_A} + \frac{\partial G}{\partial n_B} = \frac{\partial G}{\partial n_R} \quad (7)$$

A partir de la expresión anterior y la ecuación (5) se obtiene la relación siguiente:

$$kT \left[ \ln \frac{\rho}{\sigma} \ln \frac{n_R}{N} + m \ln \left( X_A - m \frac{n_R}{N} \right) + \ln \left( X_B - \frac{n_R}{N} \right) \right] = E_R +$$

$$X_A(E_{AR} - E_{AB}) + X_B(E_{BR} - mE_{AB}) - 2 \frac{n_R}{N} [E_{BR} - m(E_{AB} - E_{AR})] \quad (8)$$

en donde:

$$X_A = \frac{N_A}{N}, X_B = \frac{N_B}{N}$$

La energía interna de mezcla bajo la forma (3), junto con las ecuaciones de balance (4), puede expresarse como:

$$\frac{\Delta E^M}{N} = X_A X_B E_{AB} = \frac{n_R}{N} [E_R + X_A(E_{AR} - E_{AB}) + X_B(E_{BR} - mE_{AB}) - \frac{n_R}{N} (E_{BR} - mE_{AB} + mE_{AR})] \quad (9)$$

Si los parámetros de energía  $E_{AB}$ ,  $E_{AR}$ ,  $E_{BR}$ ,  $E_R$  se obtienen numéricamente, se puede utilizar la expresión (8) para determinar los valores de  $\frac{n_R}{N}$  en función de la composición  $X_A$ ,  $X_B$ .

Los valores de  $\frac{n_R}{N}$  así obtenidos se utilizan en (9) para calcular la energía interna (entalpía) de la solución.

En las regiones diluidas,  $X_A \gg X_B$  y  $X_B \gg X_A$ , se puede asumir que la fracción de clusters presente en la solución es muy pequeña,  $\frac{n_R}{N} \ll 1$ .

En la región  $X_A \gg X_B$  se puede a su vez asumir que para  $X_B \approx 0$ , aproximadamente  $\frac{n_R}{N} \approx X_B$ . Las consideraciones anteriores, aplicadas a la ecuación (9) permiten calcular los valores de  $E_R + E_{AR}$ , como la tangente de la curva de entalpía de mezcla para  $X_B = 0$ .

$[\frac{\Delta E^M}{N}/X_B] X_B = 0 = E_R + E_{AR}$ . En la región  $X_A \approx 0$  el número de clusters AmB no se ve favorecido debido a la ausencia de átomos de clase A y por tanto  $\frac{n_R}{N} \approx 0$ , (en la región  $X_B \approx 0$  obviamente el cuadro físico es diferente, dada la abundancia de átomos de clase A la presencia de algunos átomos de clase B favorecerá la formación del cluster y por tanto  $\frac{n_R}{N} \approx X_B$ ).

La aproximación anterior permite calcular el valor de  $E_{AB}$  como la tangente de la entalpía de mezcla para  $X_A = 0$ ,  $[\frac{\Delta E^M}{N}/X_A]_{X_A=0} = E_{AB}$ .

Los parámetros  $(E_R + E_{AR})$  y  $E_{AR}$  se pueden, por tanto, estimar si se dispone de las curvas experimentales de entalpía de mezcla.

En el rango de soluciones diluidas de A en B,  $X_B \gg X_A$ , la expresión para  $\frac{\Delta E^M}{N}$  se expresa en términos de  $\frac{n_R}{N}$  y  $E_{BR} - E_{AR}$  como parámetros desconocidos. Para este rango de concentraciones, el valor  $\frac{n_R}{N}$  se estima a partir de la ecuación (8) (18), en donde  $\frac{\Delta E^M}{N}$  se toma directamente de las medidas de entalpía de mezcla de soluciones diluidas en A en B.

El valor de  $\frac{n_R}{N}$  obtenido se reemplaza en la expresión para  $\frac{\Delta E_M}{N}$ , ecuación (9), (escrita para soluciones diluidas,  $X_B \gg X_A$ ), se obtiene así un valor numérico para la relación  $E_{BR} - E_{AR}$ .

Los valores de  $E_{AB}$ ,  $E_R$  y  $E_{BR}$  obtenidos se introducen en la ecuación (8), dejándose el valor de  $E_{AR}$  como parámetro desconocido y de ajuste.

En la relación (8) se pueden dar diferentes valores a  $E_{AR}$  (para  $X_A$ ,  $X_B$  dados), obteniéndose para cada uno de ellos valores de  $\frac{n_R}{N}$  diferentes. El valor de  $\frac{n_R}{N}$  que mejor satisfaga la ecuación (9), en donde en su parte izquierda se reemplaza  $\Delta E_M$  por su valor experimental (para  $X_A$ ,  $X_B$  dados) permite obtener el valor numérico del parámetro de ajuste  $E_{AR}$ .

Determinados los parámetros de energía ( $E_{AB}$ ,  $E_{AR}$ ,  $E_{BR}$ ,  $E_R$ ) se utiliza la ecuación (8) para obtener la dependencia de  $\frac{n_R}{N}$  vs composición ( $X_A$ ,  $X_B$ ).

Los valores de  $\frac{n_R}{N}$  calculados permiten, junto con los parámetros de energía, hallar la dependencia  $\Delta E$  vs composición, utilizando la ecuación (9).

Los cálculos de  $(E_{BR} - E_{AR})$  y  $E_{AR}$  y la dependencia  $\frac{n_R}{N}$  vs composición representan en sí la solución de la ecuación (8). Esta ecuación trascendente fue resuelta por aproximación numérica, utilizando el microcomputador Radio-Shack Tandy-2000. El programa utilizado se escribió en lenguaje BASIC y se adjunta en el Anexo 1.

### III. REPRESENTACION DE ALGUNOS SISTEMAS

El modelo estadístico presentado en (II.2), junto con el tratamiento matemático expuesto, fueron utilizados para calcular las entalpías de mezcla de aleaciones binarias estudiadas experimentalmente y cuyo comportamiento termodinámico (físico-químico en general) muestra características particulares a lo largo de sus diferentes concentraciones. Los sistemas seleccionados son los binarios Ag-Ge, y Ag-Sn, Cu-In, Cd-Cu, Cd-Sb y Sb-Zn. La entalpía de mezcla de estos sistemas reportada en la literatura (5,6,7,15,16) se utilizaron, junto con el programa del Anexo 1, para calcular los parámetros de energía  $E_{AB}$ ,  $E_{AR}$ ,  $E_R$  de cada uno de estas aleaciones. Los resultados se resumen en la Tabla No. 1.

Los valores de  $\frac{n_R}{N}$ , derivados de la ecuación (8) para los diferentes sistemas, se presentan en función de la concentración, en las figuras 1-6 respectivamente.

La entalpía de mezcla de los sistemas, calculada a partir de la ecuación (8), con ayuda de los valores de  $\frac{n_R}{N}$  reportadas en las figuras 1-6, se presenta como función de la concentración en las figuras 7-12, en donde también se muestran los valores experimentales tomados de la literatura.

TABLA 1

Sistema	Tipo de clusters	$E_{AB}$ cal.mol <sup>-1</sup>	$E_{AR}$ cal.mol <sup>-1</sup>	$E_{BR}$ cal.mol <sup>-1</sup>	$E_R$ cal.mol <sup>-1</sup>
Ag-Ge	Ag <sub>3</sub> Ge	3700.0	-41.4	10653.3	-1688.6
Ag-Sn	Ag <sub>4</sub> Sn	1050.0	2158.2	11933.5	-7588.2
Cu-In	Cu <sub>3</sub> In	750.0	368.88	7485.0	-5018.9
Cd-Cu	Cu <sub>2</sub> Cd	2840.0	-241.0	8342.5	-2409.0
Cd-Sb	CdSb	1800.0	159.1	3369.6	-2809.1
Sb-Zn	SbZn	1500.0	1740.4	187.8	-3665.4

#### IV. DISCUSION Y CONCLUSIONES

Las figuras 1-6 muestran la distribución de los clusters incluidas en el cálculo de la energía de cada uno de los sistemas. La selección de estos clusters se efectuó esencialmente por comparación entre las características físico-químicas y el respectivo diagrama de fases de los sistemas.

- **Sistema Ag-Ge.** La entalpía de mezcla de este sistema a 1378 K<sup>(5)</sup> muestra un mínimo en las regiones ricas en Ag, alrededor de  $X_{Ag} = 0.75$ .

El diagrama de fases del sistema (16) presenta un eutéctico alrededor de esta misma composición. El coeficiente térmico  $\alpha_L$  de resistividad (17) presenta un máximo alrededor de  $X_{Ag} = 0.75$ ; la susceptibilidad magnética ofrece a su vez un mínimo (5) para esta misma composición. Las observaciones anteriores sugieren la presencia de clusters del tipo Ag<sub>3</sub>Ge, cuya distribución se presenta en la figura 1.

- **Sistema Ag-Sn.** La entalpía de mezcla del sistema a 1.280 K<sup>(5)</sup>, muestra un mínimo alrededor de la composición  $X_{Ag} = 0.8$ . El coeficiente térmico  $\alpha_L$  de resistividad (17) presenta un máximo para  $X_{Ag} = 0.75$  y la susceptibilidad magnética (5) un mínimo para esta misma composición.

El diagrama de fases (15) presenta una fase intermedia 8' (de estructura hcp (A3)) de solubilidad mínima alrededor de  $X_{Ag} = 0.75$ . Las observaciones anteriores sugieren la existencia de clusters Ag<sub>4</sub>Sn. Su distribución se presente en la figura 2.

- **Sistema Cu-In.** La entalpía de mezcla de este sistema (7) a 1.363 K muestra un mínimo para  $X_{Cu} = 0.75$ . La energía libre de Gibbs y la entropía (8) presentan mínimos para esta misma composición. El estudio de actividades del sistema (8) muestra un cambio en la actividad del In de desviaciones positivas de la Ley de Raoult a negativos alrededor de  $X_{In} = 0.25$ . El diagrama de fases del sistema (16) presenta una fase  $\delta$  entre  $X_{In} = 0.28$  y  $X_{In} = 0.31$ . Las características del sistema permiten sugerir la existencia de la formación Cu<sub>3</sub>In en la mezcla líquida. La distribución de este cluster se presenta en la figura 3.



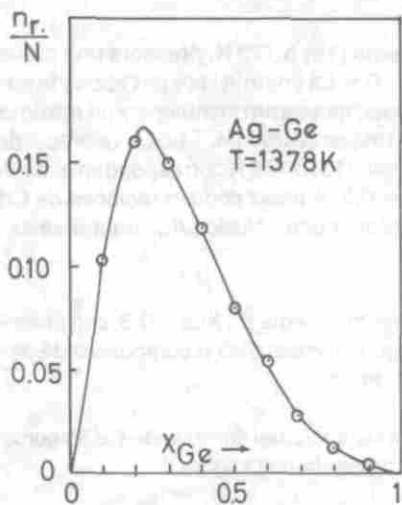


FIGURA 1

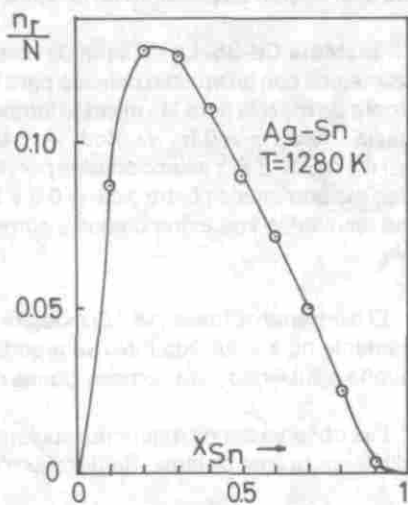


FIGURA 2

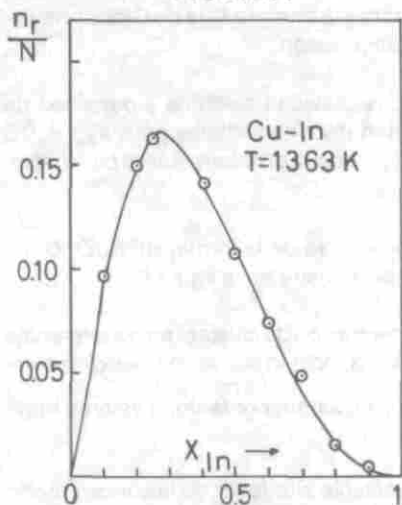


FIGURA 3

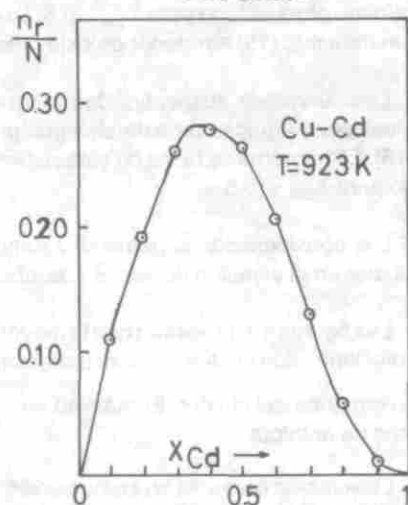


FIGURA 4

- **Sistema Cd-Cu.** Este sistema presenta un mínimo en su entalpía de mezcla (20), 923 K, alrededor de  $X_{Cd} \approx 0.25$ . La actividad del Cd (20) medida en el rango de temperatura 873-1123 K cambia su desviación de la ley de Raoult alrededor de esta misma composición. El diagrama de fases (15,16,22) muestra la existencia del compuesto  $Cu_2Cd$  (fase  $\beta$ ) para  $X_{Cd} \approx 0.35$ . Las características anteriores sugieren la posible presencia de formaciones  $Cu_2Cd$  en la fase líquida de este sistema. Su distribución se presenta en la figura 4.

- **Sistema Cd-Sb.** La entalpía de este sistema (15) a 773 K, presenta una curva asimétrica con un mínimo definido para  $X_{Cd} \approx 0.5$ . La energía libre de Gibbs y la entropía de mezcla para las mismas temperaturas, muestran un mínimo y un máximo hacia  $X_{Cd} = 0.5$  y  $X_{Cd} = 0.6$ , respectivamente. Los valores de  $\Delta H^M$ ,  $\Delta G^M$ ,  $\Delta S^M$ , seleccionados por Hultgreen (15) a 773 K corresponden a medidas experimentales entre  $X_{Cd} = 0.3$  y  $X_{Cd} = 0.9$ . A bajas concentraciones de Cd los resultados son extrapolados y corresponden a una solución líquida metaestable.

El diagrama de fases (15,16) muestra la fase intermedia  $\beta$ ,  $X_{Cd} \approx 0.5$ , con prácticamente nula solubilidad. No se reporta ningún intermetálico o compuesto de pequeña solubilidad para composiciones diferentes.

Las observaciones anteriores sugieren la existencia del compuesto CdSb como cluster para este sistema. Su distribución se presenta en la figura 5.

- **Sistema Sb-Zn.** La entalpía de mezcla de este sistema (15) a 850 K presenta un mínimo pronunciado para  $X_{Sb} \approx 0.5$ . La entropía y la energía libre de Gibbs presentan mínimos (15) alrededor de esta misma composición.

Las curvas de susceptibilidad magnética, resistividad eléctrica y densidad de aleaciones líquidas de este sistema, presentan discontinuidades para  $X_{Sb} = 0.5$  (16). El diagrama de fases de este sistema (16) muestra un intermetálico bien definido para  $X_{Sb} = 0.5$ .

Las consideraciones permiten asumir la presencia de la formación SbZn como cluster en la aleación líquida, su distribución se muestra en la figura 6.

Las figuras 1-6 muestran que la mayor concentración de clusters en las diferentes soluciones corresponde a concentraciones que coinciden con la composición estequiométrica del cluster. El máximo de  $\frac{n_R}{N}$  corresponde, por tanto, a valores mínimos de entalpía.

La solución presenta su composición más estable alrededor de la concentración  $X_A, X_B$  que corresponde al cluster  $AmB$ . La energía libre de Gibbs presenta por tanto un mínimo a estas concentraciones. Si se parte de una solución desordenada (modelo regular: entalpía simétrica y parabólica) el proceso de ordenamiento de algunos átomos (formación de los clusters  $AmB$ ) implica una disminución en la entropía configuracional, con un mínimo que debe corresponder al máximo número  $n_R$  de clusters. Este proceso tiene un carácter exotérmico que se refleja en el mínimo de las entalpías de mezcla alrededor de la composición que favorece la formación de los clusters. Para concentraciones diferentes, el número de clusters disminuye,

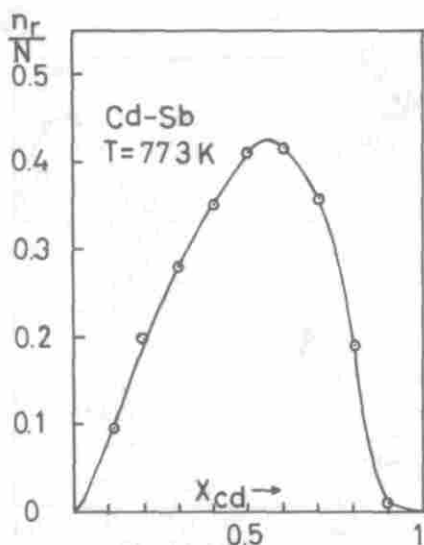


FIGURA 5

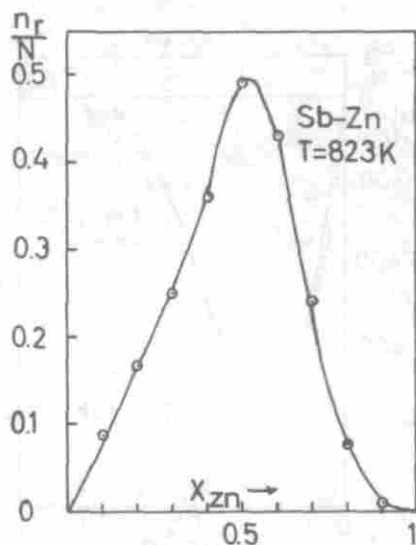


FIGURA 6

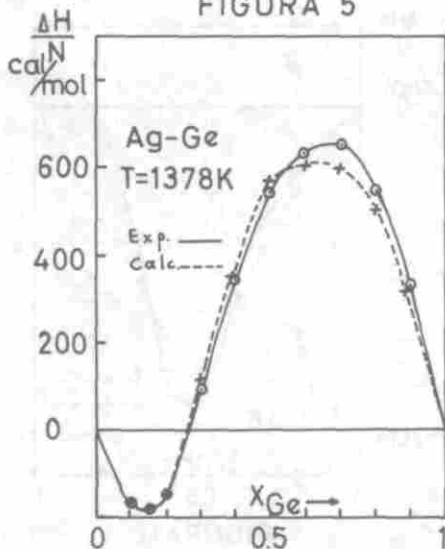


FIGURA 7

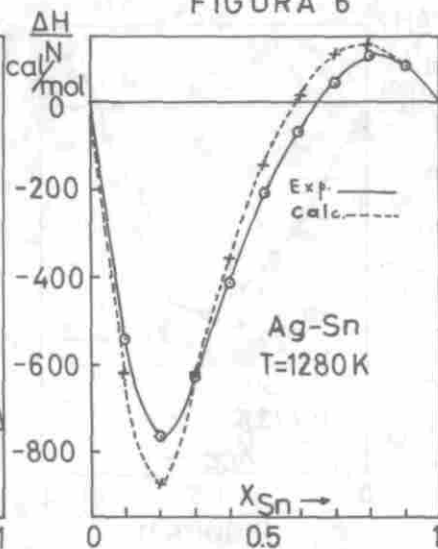


FIGURA 8

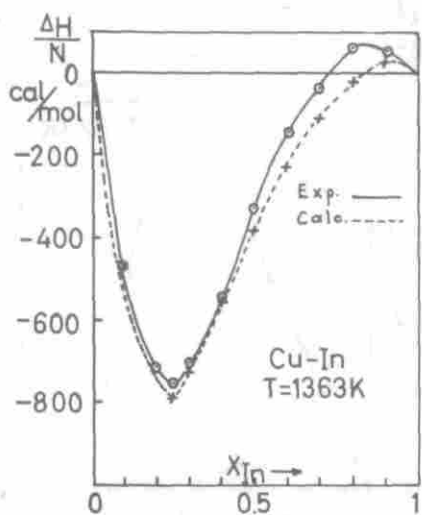


FIGURA 9

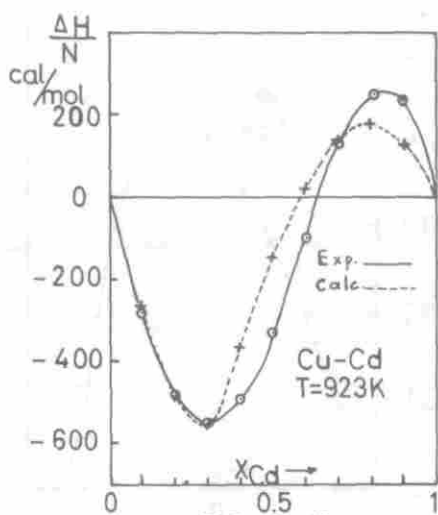


FIGURA 10

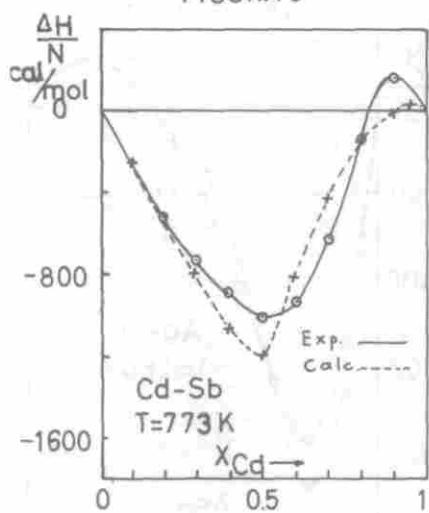


FIGURA 11

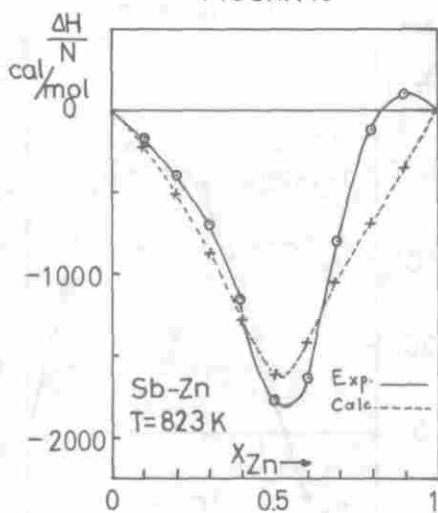


FIGURA 12

su desaparición impone un desordenamiento estructural y la absorción de energía necesaria para el rompimiento de los mismos. Lo anterior explica la tendencia de la entropía a tomar mayores valores, lo mismo que una mayor endotermicidad del sistema. Como se observa en las curvas experimentales, fig. 7-12. Algunos de los sistemas analizados en el presente trabajo presentan, sin embargo, curvas de entropía con máximos alrededor de composiciones correspondientes al máximo de  $n_R/N$ . Debe señalarse que los valores de entropía reportados reflejan la contribución de factores estructurales y no-estructurales, dado que estructuralmente la entropía debe presentar un mínimo alrededor de estas concentraciones, el máximo de la curva experimental señala el predominio en estos sistemas de efectos no-estructurales. Para soluciones diluidas de A,  $X_A \rightarrow 0$  el número de clusters es despreciable,  $n_R \approx 0$ . En tal caso, la ecuación (3) se convierte en  $\Delta E = N_A N_B E_{AB}$  (solución regular). Un valor apreciable del parámetro  $E_{AB}$  explica el máximo en las curvas de entalpía y su comportamiento parabólico en este rango de concentraciones, como se aprecia en las curvas experimentales 7-12. La entalpía presenta máximos pronunciados en los sistemas Ag-Ge y Cd-Cu y son estos dos sistemas los que poseen los mayores valores del parámetro  $E_{AB}$ , tabla 1, los criterios anteriores muestran como el comportamiento termodinámico de las soluciones estudiadas está prácticamente gobernado, en su totalidad, por la presencia de los clusters. Si se aumenta la temperatura, el incremento de energía puede ser suficiente para desequilibrar el sistema y disminuir substancialmente el número de clusters. En tal caso ( $n_R \sim 0$ ) la curva de entalpía de mezcla correspondería a la forma parabólica que predice el modelo regular. Este efecto se aprecia en el sistema Ag-Sn, en el cual el cluster  $Ag_4Sn$  se intuye a 1280 K, entre otros factores, por un mínimo de su entalpía de mezcla alrededor de  $X_{Sn} = 0.2$ , pero a 1323 K la forma parabólica y simétrica de su entalpía de mezcla (5) indica la desaparición de dichos clusters.

La entalpía molar de los diferentes sistemas es representada con aceptable aproximación a lo largo de las diferentes concentraciones, como se puede apreciar en las curvas de las gráficas 7-12. Las diferencias entre los valores calculados y los experimentales, no es, en términos absolutos, muy grande si se tiene en cuenta la escala extendida en cal/mol empleada. El sistema Sb-Zn en las regiones ricas en Zn es descrito muy pobremente.

Los valores de la entalpía de mezcla calculados para los diferentes sistemas se basan en la disponibilidad de valores experimentales de entalpías de mezcla de buena confiabilidad, sobre todo en el rango de soluciones diluidas. Los parámetros  $E_{AB}$ ,  $E_{AR} + E_R$  son calculados en base a esta información. En el rango de soluciones diluidas la información experimental es en general escasa, en la mayoría de casos esta información se obtiene por extrapolación a partir de soluciones concentradas ( $x \geq 0.1$ ) y por tanto sus valores están sujetos a incertidumbres considerables, que se reflejan de inmediato en los valores de los parámetros citados y por ende en la entalpía calculada. En el presente trabajo, por ejemplo, la entalpía de mezcla del sistema Cu-In fue calculada utilizando las mismas curvas experimentales empleadas por Takeuchi et al (7) para este sistema. Los valores de los parámetros energéticos difieren, sin embargo, en forma considerable entre los dos cálculos: el reportado (7) y el nuestro. En este trabajo se reporta -21000 J/mol para  $E_R$  frente a 23.000 J/mol de Takeuchi et al (7).

El modelo ofrece dos parámetros de ajuste:  $\rho/\sigma$  y  $E_{AR}$ . En el presente trabajo se optó por tomar, para todos los sistemas, el valor de  $\rho/\sigma$  sugerido por Takeuchi et al

(ver segunda parte de la ref. 7) para los sistemas Cu-Sn, Cu-In,  $\rho/\sigma = 15$  y dejar  $E_{AR}$  como único parámetro de ajuste. El valor de  $E_{AR}$  se calculó haciendo coincidir el valor experimental con el teórico para concentraciones cercanas a las correspondientes al mínimo de la entalpía de mezcla; para otras concentraciones, los valores de  $E_{AR}$  obtenidos no permitían una buena representación de las curvas experimentales.

La estequiometría del cluster en las soluciones líquidas responde a un mínimo pronunciado en la curva de la entalpía de mezcla y a la presencia de un intermetálico cercano a la concentración donde se observa el mínimo; con excepción del sistema Ag-Ge en cuyo caso la estequiometría del cluster corresponde a una composición eutéctica en el diagrama de fases.

La anterior evidencia muestra cierta tendencia de la estructura del sólido a proyectarse a la fase líquida, determinando en ella sus características termodinámicas, manifestándose también en las propiedades físicas, que, como se analizó anteriormente, ofrecen discontinuidades alrededor de composiciones correspondientes a los intermetálicos. Este efecto se aprecia principalmente a temperaturas no muy superiores a la línea del "líquidus" en cuyo rango frecuentemente se determinan las características de las soluciones líquidas. A temperaturas mayores los clusters (estructura del sólido) se rompen y la solución se desordena convirtiéndose en regular.

La ecuación (3) constituye en sí una extensión del modelo energético de pares. Los criterios A, B y D (sección I) se mantienen, ampliándose únicamente el tipo de unión (pares) para incluir configuraciones más complejas (clusters) sin extenderse más allá de los próximos vecinos. El sistema se trata prácticamente como un sistema ternario compuesto de  $n_A$ ,  $n_B$  y  $q n_R$  átomos para los cuales se define un número de coordinación  $Z$ . El número de átomos  $N'$  de este sistema, es diferente al número de átomos de la solución inicial  $N$ . Sin embargo, asumiendo que la fracción de clusters en la solución  $n_R/N$  es pequeño, se puede aproximar  $N' \sim N$  y establecer la ecuación (3). Para casos en los cuales  $n_R = 0$  la ecuación (3) se convierte en la relación (2).

La aplicación del modelo de Takeuchi et al. permite comprender y racionalizar el comportamiento termodinámico de los diferentes sistemas estudiados y el papel central que juega en ellos la presencia de los clusters, así como la relación entre estas y las características de los diagramas de fases respectivos. Es importante disponer de mayor información estructural de las aleaciones líquidas en diferentes rangos de concentraciones y de valores experimentales confiables en el rango de soluciones diluidas, para poder dar una interpretación cuantitativa de los sistemas que se analicen a través del criterio de clusters en la fase líquida.

## REFERENCIAS

1. R. A. Oriani. Adv. in Chem. Phys. 2, 119, (1959).
2. R. A. Oriani and C.B. Alcock. Trans. Met. Soc. AIME. 244, 1104, (1962).
3. C.H.P. Lupis. Chemical Thermodynamics of Materials. New York. North Holland, (1983).

4. J. Valderrama-N et al. Rev. Colombiana de Química, **13**, 21, (1984).
5. R. Castanet et al. C.R. Acad. Sci. Fr. C, 1277-1283, (1969).
6. P. Kubaschewski, C.B. Alcock. Colloques Int. du C.n.R.S. No. 201 Thermochimie. (1971).
7. S. Takeuchi et al. Conference on The Properties of Liquid Metals. Ed. Sakae Takeuchi. Taylor and Francis Ltd. London. (1973).  
J. of the Japan Institute of Metals. **37** 8, 834, (1973).
8. J. Valderrama-N., "Thermodynamic Properties of Liquid In. and In-Au; In-Cu, In-Sn. Liquid Alloys" University of Toronto M.A.S. Thesis (1978).
9. K. Itagaki and A. Yazawa. Jap. Trans. Inst. **35**, 383, (1971).
10. H. Hendus. Z. Naturforsch, **A2**, 505, (1947) y **A3**, 416, (1948).
11. A.F. Shryshevsky - Ukrain. Fiz. Zh. **2**, 363. (1957) y **7**, 826. (1962)
12. O.S. Lashko. Zh. Fiz. Khim., **33**, 1730, (1959).
13. O.S. Lashko - Dokl. Akad. Nauk. S.S.S. R. **125**, 126, (1959).
14. Los resultados teóricos que se presentan son discutidos brevemente en la referencia 7. Los autores del presente trabajo están en disponibilidad de ofrecer un análisis detallado e dichos resultados.
15. R. Hultgreen et. al. Selected Values for Thermodynamic Properties. of Metals an Alloys. Mineral Research Laboratory. Univ. of California. Berkeley, (1963).
16. m Hansen. "Constitution of Binary Alloys". Second. Ed. McGraw-Hill. (1958).
17. E. Gelhardt et al. Z. Metallkund. **47**, 684, (1956).
18. La parte derecha de la ecuación (8) se escribe, para este rango de concentraciones, como:

$$\frac{1}{n_R/N} \left[ \frac{\Delta E^M}{N} - X_A X_B E_{AB} \right]$$

Los términos cuadráticos en  $n_R/N$  se desprecian.  $\frac{\rho}{\sigma} = 15$ .

19. Los  $(m + 1)$  átomos de un cluster se asumen rodeados de  $Z$  átomos externos. Esta configuración se reemplaza por  $q$  átomos  $c/u$  de los cuales posee una coordinación  $Z$ . La relación entre  $(m + 1)$  y  $q$  viene dada por  $Z/2 (m + 1 - q) = m$ . El número real de átomos:  $N = n_A = n_B = (m + 1)n_R$  se reemplaza por  $N' = n_A + n_B + qn_R$ , con coordinación  $Z$ . Los  $q$  átomos, asociados al cluster se condieran divididos en  $qx$  átomos de clase A y  $qY$  átomos de clase B,  $x + Y = 1$ . De esta forma se puede contabilizar las diferentes uniones que se originan en la solución de los  $N'$  átomos, definir para cada tipo de unión una energía de enlace y calcular la energía de mezcla del sistema.

La energía de mezcla de la solución se obtiene finalmente en términos de  $N'$ . De la relación  $N/N'$  se puede asumir que para valores de  $Z \sim 10$ , se cumple que  $N' \sim N$ . La ecuación (3) aparece por tanto en términos de  $N$ .

20. T. Azakami and A. Yazawa. Can. Metall. Q. **15**, 2, 111-127, (1976).
21. T. Itami and M. Shimoji. The Phil. Mag. **25**, 4, 1361-1370 (1972).
22. J. Min. and Met. Inst. Japan, **84**. 968 (Dec. 1968).
23. C.N.J. Wagner. Diffraction Analysis of Liquid Metals and Alloys, in Liquid Metals, Chem. and Physics. Ed. By S.Z. Bcer. Marcel Dekker Inc. N.Y. 1972.
24. S.P. McAlister et al. Ref. 7 a). p. 445
25. M. Shimoji. "Liquid Metals". Academic Press 1977.
26. R. Kumar. "Cluster in Liquid Metals". Taylor and Francis ltd. London. 1970.

#### ANEXO 1

```

2  DIM LALM (10)
4  DIM EALM (10)
10 INPUT "wab = ";W3:INPUT "wr + war = ";R1:INPUT "xa = ";X1:INPUT "de =
";D1:INPUT "t = ";T:INPUT "m = ";M:INPUT "error = ";E
20 X2 = 1 - X1
30 A = (D1 - (X1 * X2 * W3)) / (1.987 * T)
40 PRINT A
50 FOR Y = .0025 TO (X1 / M) STEP .000001
60 K = Y * (LOG(15) - LOG(Y) + M * LOG(X1 - M * Y) + LOG(X2 - Y))
70 IF K > A THEN 100
80 NEXT Y
90 STOP
100 PRINT Y
120 Z = (((D1 - (X1 * X2 * W3)) / Y) - (R1 - W3)) / X2 + (M - 1) * W3
130 PRINT Z
135 CONTA = 1
140 CLS:INPUT "nuevo valor de xa = ";X3
150 X4 = 1 - X3
160 P = R1 - X3 * W3 + X4 * (Z - M * W3)
170 PRINT P
175 IF CONTA = 2 THEN 190
180 INPUT "cual es el valor de war = ";W2
190 FOR L = .01 TO (X3 / M) STEP .01
200 B1 = 1.987 * T
210 B2 = (Z - M * W3) * 2

```



```

220 B3 = 2*(M + 1)
225 IF (X3-M*L) < = 0 OR (X4-L) < = 0 THEN 260
230 C = B1*(LOG(15)-LOG(L) + M*LOG(X3-M*L) + LOG(X4-L)) + L*B2 + L*
B2 + L*B3*W2
240 PRINT "c= "; C ; TAB(20); "1 = "; L
250 NEXT L
260 INPUT "valor escogido de 1 = "; L1
262 IF CONTA = 2 THEN 280
265 IF (X3-M*L1) < = 0 OR (X4-L1) < = 0 THEN 280
270 W7 = (P-(B1*(LOG(15)-LOG(L1) + M*LOG(X3-M*L1) + LOG(X4-L1))-L1*
B2))/(L1*B3)
280 E5 = X3*X4*W3 + L1*(R1-X3*W3 + X4*(Z-M*W3)-L1*(Z-M*W3 + (M + 1)*
W7))
290 PRINT "et = "; ES; TAB(20); "war = "; W7; TAB(20); "1 = "; L1
292 CONTA = 2
295 PRINT "escoja xa (imprima 'xa'); escoja 1 (imprima 'si'); escoja war (imprima
'war')"
296 INPUT A$
298 IF A$ = "xa" THEN 140
300 IF A$ = "war" THEN 135
310 IF A$ = "si" THEN 260
420 I = 10*X3
430 LALM(I7) = -L
440 EALM(I) = -ES
450 PRINT "otro punto('punto'); otro caso ('siga')": INPUT A$
455 IF A$ = "punto" THEN 140
460 INPUT A$
470 END

```