

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERETARO

“Desarrollo del modelo termodinámico del sistema Al-Si-Sr”

Tesis que presenta

Andres Manuel Garay Tapia

para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

CINVESTAV IPN
USB INFORMACION Y DOCUMENTACION
SERVICIO DOCUMENTAL

CINVESTAV
ADQUISICION
DE

Director de Tesis:

Dr. Luís Gerardo Trapaga Martínez

CLASIF.: TA404.2 .G37 2007
ADQUIS.: SS I - 087
FECHA: 14-I-2008
PROCED.: DON - 2007
S

134595-2001

Agradecimientos.

Agradezco al creador por el único hecho de haberme concebido la vida y en esta permitirme conocer lo bello.

Agradezco a mis padres porque han caminado conmigo en mis difíciles pasos sin cuestionarlos, y aunque se han postrado ante el titubeo, la no certeza y la desesperación aun siguen aquí con su amor poco convencional.

Agradezco a mi hermana, porque aunque tarde ha sido una compañía y un ejemplo porque en ella puedo vislumbrar lo valioso de la lucha cotidiana, y aun mas lo que una mujer puede ser.

A mi cuñado porque me enseñó que el valor de un hombre se puede medir por lo que hace, pero aun más por lo que es capaz de dejar de hacer.

Agradezco a mis suegros, por su apoyo y la fortaleza que me brindan, pero sobre todo por haber sido padres de su hija.

Agradezco a mis hermanos aquellos no consanguíneos pero que de igual modo comparten sus vidas conmigo.

Agradezco a mi asesor por su apoyo y confianza, por haberme dado la oportunidad de trabajar a su lado, por haberme brindado siempre la mano de ayuda y la mano de amigo, pero ante todo he de agradecer su paciencia.

Agradezco al Dr. Arrollavé por su tiempo y dedicación hacia conmigo y por haber sido el gran motor que impulso esta tesis.

Agradezco al Dr. Juárez por su ayuda y disposición que nunca niega, y por que siempre me encandila algo mas.

Agradezco a mis compañeros de la universidad porque gracias a ellos asistí a ella, a mis compañeras de área porque gracias a ellas termine.

Agradezco a mis compañeros de maestría, Oswaldo, Laus, Ale y Zeus porque gracias a ellos me distraje mucho y a mis compañeras de laboratorio Martha y Cindy.

Dedicatoria

Dedico esta tesis no a la memoria sino al presente de aquella mujer que en cada momento dejo plasmado su ser en mí, aquella que me enseñó que la vida es mas que la vida y que si existe algo eterno es el amor. Aquella mujer que me mostró que la felicidad se encuentra en el segundo mismo en que se vive, que la certeza es algo absurdo y que la fe no existe si no le precede una lucha. Aquella que me enseñó a ser amante de las causas pérdidas y que las batallas no son inconclusas, que me enseñó a levantar el bastión en momentos difíciles y ver lo bello en lo más simple, pero sobre todo porque me amó.

A mi esposa Nadzyeli Muñiz Cárdenas , porque su ausencia es solo física.

A mi hija Audrey, porque en sus ojos puedo ver que aun puedo creer y que existe un mundo de posibilidades. Por que en su pequeñez encierra los grandes conocimientos, por alegrar cada día mis momentos y porque vive con una intensidad que contagia, porque en ella puedo encerrar lo que en mis labios con un te amo. Porque aunque no lo sabes, a ti es a la que mas le a costado este trabajo.

Agradecimientos al CONACYT

Agradezco profundamente a CONACYT y todas las personas que estuvieron involucradas para que yo pudiera recibir la beca, con numero de apoyo 164092

RESUMEN

La industria de la fundición de aluminio ha tenido un gran crecimiento en nuestro país, viéndose ante un panorama de gran exigencia y extensa competitividad global, lo que la ha llevado a la búsqueda por mejorar los procesos para poder ser más competitivos ante el mercado internacional. Existe una gran motivación por dejar atrás los antiguos métodos empíricos, para dar paso a una nueva metodología científica, que busca dar respuesta al entendimiento de los fenómenos metalúrgicos para conseguir una mayor eficiencia en la producción.

El interés por conseguir mejorar las propiedades mecánicas y el desempeño en servicio de las aleaciones de aluminio ha llevado a los investigadores a utilizar distintos elementos aleantes que cumplen distintos propósitos. La mayoría de las aleaciones comerciales de fundición utilizan silicio como primer elemento en la aleación, por lo que resulta de particular interés el uso de los llamados elementos modificadores, los cuales tiene la peculiaridad de cambiar la forma microestructural en que solidifica el silicio, cambiándolo de una estructura acicular a una globular proveyendo principalmente mayor maquinabilidad.

El estroncio se presenta como el principal agente modificante en aleaciones Al-Si en América, y actualmente se encuentra ganando terreno sobre el antimonio, el cual se ha utilizado alternativamente en otros continentes. De aquí que resulta una necesidad el estudio detallado del sistema Al-Si-Sr, del cual no se conoce mucho, ya que solo hay muy pocos estudios reportados en la literatura y estos se realizaron ya hace algunas décadas. La información de aquellos trabajos presentan ciertas inconsistencias debido principalmente a las limitaciones experimentales inherentes a la época en que se realizaron. La situación se vuelve mas compleja debido a la incorporación de fases intermetálicas en los diagramas binarios Al-Sr y Sr-Si, descubiertas recientemente, lo cual genera que el estudio del sistema ternario se vuelva un tema confuso y poco descriptivo. El presente trabajo se enfoca al estudio del sistema Al-Si-Sr mediante un modelo termodinámico empleando la metodología CALPHAD (i.e., calculo de diagramas de fases), la cual consiste en asociar una función analítica para la energía libre de Gibbs de cada fase que compone el sistema; así, el estado de equilibrio será establecido cuando la energía total del sistema tienda a un mínimo. Por medio del modelo se consolida aquella información dispersa y se pretende tener una descripción correcta del comportamiento termodinámica de dicho sistema. Para el desarrollo del modelo ternario es necesario primeramente desarrollar el modelo binario Sr-Si, el cual no se encuentra reportado en la literatura. Además, se requiere incluir cálculos de las entalpías de formación realizados por primeros principios para el análisis de la estabilidad de las fases intermetálicas. En el desarrollo del modelo ternario Al-Si-Sr se consideran todas las fases intermetálicas binarias y solo la fase ternaria Al_2Si_2Sr , la cual es la más importante y es la única para la cual se cuenta con información experimental. La utilidad principal del modelo termodinámico es el estudio de procesos de solidificación de aleaciones Al-Si que utilizan estroncio como agente modificante. Asimismo, representa un eslabón más en la base de datos de aleaciones de aluminio necesario para el estudio de sistemas de multicomponentes.

ABSTRACT

The aluminum casting industry has experienced considerable development in Mexico and has now reached a situation with critical technical and economical demands, making the search for better processing operations very necessary to be more competitive in the international market. Thus, there exists a great motivation to leave behind the old empirical methods and given rise to all-new scientific methods to obtain a better understanding of the metallurgical phenomena to get better production efficiency.

The interest for improving mechanical properties of aluminum alloys has forced researchers to use several alloying elements that perform different purposes. Most of the foundry commercial alloys use silicon as the principal element for the alloy; whereby, it is of big interest the use of the so called "modifying elements" that have the peculiarity of transforming the microstructure in which the silicon normally solidifies, changing it from coarse plates to fine fibers morphology, hence mainly providing more machinability.

Strontium is preferred as the principal modifying agent in Al-Si alloys in America and is currently gaining terrain over antimonium, which has been used alternately in other continents. Thus, there is a need to make a detailed study of the Al-Si-Sr system, which is not very well known; there are very few articles about this system reported in the literature and these were mainly published many years ago. The information reported in such publications presents many inconsistencies, mainly due to the experiments limitations inherent to the time when they were carried out. The situation becomes even more complex due to the incorporation of the recently discovered intermetallic phases in the Al-Sr and Sr-Si binary diagrams, which generates that the analysis of the ternary system becomes more confuse and poorly descriptive.

The work proposed here is focused on the study of the Al-Si-Sr system through the development of a thermodynamic model using the CALPHAD (i.e., Calculation of Phase Diagrams) methodology, which consists of associating an analytical function to the Gibbs energy for each phase of the system, so the equilibrium state would be described when the total energy of the system reaches a minimum. With the model it will be possible consolidate the dispersed information and it will be possible to obtain a correct description of the behavior of the system. For the development of the ternary model, it was first necessary to develop the Sr-Si binary model, since it is not reported in the literature. Furthermore, it is required to estimate the enthalpy of formation, using First Principles Calculations, to establish the stability analysis of the intermetallic phases. In the development of the Al-Si-Sr ternary model, all the binary intermetallic phases are considered, together with the $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ ternary phase, which is the most important and is the only one for which experimental information is available. The most important use of the thermodynamic model is for the analysis of solidification processes of Al-Si alloys that employ strontium as the modifying agent. Moreover, the model also contributes as another piece of information in the database of aluminum alloys for the study of multi-component systems.

INDICE GENERAL

INDICE GENERAL	I
INDICE DE FIGURAS	IV
INDICE DE TABLAS	VII
INTRODUCCIÓN	- 1 -
OBJETIVO DE LA TESIS	- 7 -
CAPÍTULO 1	- 8 -
DESCRIPCIÓN DE LAS ALEACIONES DE ALUMINIO	- 8 -
<i>1.1 ALEACIONES BASE ALUMINIO</i>	- 8 -
<i>1.2 MODIFICACION DE ALEACIONES DE Al-Si</i>	- 9 -
<i>1.3 ELEMENTOS MODIFICADORES</i>	- 12 -
CAPITULO 2	- 15 -
PRINCIPIOS TERMODINAMICOS	- 15 -
<i>2.1 LEYES DE LA TERMODINAMICA</i>	- 15 -
<i>2.1.1 LEY CERO DE LA TERMODINAMICA</i>	- 15 -
<i>2.1.2 PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA</i>	- 16 -
<i>2.1.3 SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA</i>	- 17 -
<i>2.1.4 TERCERA LEY DE LA TERMODINAMICA</i>	- 18 -
<i>2.2 FUNCIONES TERMODINAMICAS</i>	- 18 -
<i>2.3 TERMODINAMICA DE SOLUCIONES</i>	- 19 -
<i>2.3.1 PROPIEDADES PARCIALES MOLARES</i>	- 19 -
<i>2.4 TERMODINAMICA DE MEZCLAS</i>	- 21 -
<i>2.4.1 MEZCLA IDEAL</i>	- 21 -
<i>2.4.2 MEZCLA IDEAL EN LIQUIDOS</i>	- 22 -
<i>2.4.3 MEZCLAS REALES</i>	- 23 -
CAPITULO 3	25
DIAGRAMAS DE FASE	25
<i>3.1 LA ESTRUCTURA DE LOS DIAGRAMAS DE FASE</i>	25
<i>3.2 REGLA DE LAS FASES</i>	27
<i>3.3 CAMBIOS DE FASE</i>	29
<i>3.3.1 FRONTERA SÓLIDO-LÍQUIDO</i>	30
<i>3.3.2 FRONTERA LÍQUIDO –GAS</i>	30

3.3.3 FRONTERA SÓLIDO-GAS.....	31
3.4 DIAGRAMAS DE FASES BINARIO.....	32
3.4 DIAGRAMA DE FASES TERNARIO.....	33
3.5 LA REGLA DE LA PALANCA.....	36
3.5.1 REGLA DE LA PALANCA PARA LINEAS DE LIGA.....	36
3.5.2 REGLA DE LA PALANCA EN TRIANGULOS.....	38
3.6 DIAGRAMAS ENERGIA LIBRE-COMPOSICION (G-X).....	39
3.6.1 ESTADOS DE REFERENCIA PARA LAS CURVAS (G-X).....	40
3.6.2 CAMPO DE FASE EN LAS CURVAS (G-X).....	43
3.7 REACCIONES INVARIANTES.....	44
CAPITULO 4.....	47
MODELOS TERMODINAMICOS.....	47
4.1 SOLUCION IDEAL.....	47
4.2 MODELO DE SOLUCION REGULAR.....	47
4.3 SOLUCIONES NO REGULARES (sub-regular).....	51
4.4 COMPUESTOS ESTEQUIOMETRICOS.....	52
4.5 MODELO DE SOLUCION REGULAR CON FASES QUE TIENEN DISTINTOS COMPONENTES Y SUBREDES.....	53
4.5.1 MODELO DE SUBREDES.....	54
CAPITULO 5.....	58
SISTEMA Al-Si-Sr.....	58
5.1 SISTEMA Al-Si.....	58
5.1.1 MODELO TERMODINAMICO Al-Si.....	60
5.2 SISTEMA Al-Sr.....	62
5.2.1 MODELOS TERMODINAMICOS DEL SISTEMA Al-Sr.....	64
5.3 SISTEMA Sr-Si.....	67
5.3.1 DATOS TERMODINAMICOS DEL SISTEMA Sr-Si.....	67
5.3.2 MODELO TERMODINAMICO PARA EL SISTEMA Sr-Si.....	68
5.4 SISTEMA Al-Si-Sr.....	70
5.4.1 EUTECTICOS TERNARIOS.....	76
5.5 MODELO TERMODINAMICO Al-Si-Sr.....	78
CAPÍTULO 6.....	80
METODOLOGÍA.....	80
6.1 CÁLCULOS POR PRIMEROS PRINCIPIOS.....	80
6.1.1 CALCULOS DE PRIMEROS PRINCIPIOS PARA EL SISTEMA Sr-Si.....	82
6.1.2 CÁLCULOS DE PRIMEROS PRINCIPIOS PARA EL SISTEMA Al-Si-Sr.....	84
6.2 SOFTWARE THERMOCAL.....	85

6.3 ESCRITURA DE ARCHIVOS PARA THERMOCAL.....	86
6.3.1 ARCHIVOS *.TDB.....	86
6.3.2 ARCHIVOS *.GES.....	86
6.3.3 ARCHIVOS *.PAR.....	87
6.3.4 ARCHIVOS *.POP.....	87
6.3.5 ARCHIVOS *.EXP.....	88
6.4 OPTIMIZACION DEL MODELO Sr-Si.....	88
6.5 OPTIMIZACION DEL MODELO Al-Si-Sr.....	89
CAPITULO 7.....	91
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	91
7.1 MODELO BINARIO Sr-Si.....	91
7.1.1 MODELO BINARIO SIN SOLUBILIDAD EN LA FASE SrSi ₂	91
7.2 MODELO TERMODINAMICO Sr-Si CON SOLUBILIDAD EN LA FASE SrSi ₂	100
7.3 MODELO TERMODINAMICO DEL SISTEMA Al-Si-Sr.....	110
7.3.1 CORTE SrSi ₂ -FCC(aluminio).....	115
7.3.2 CORTE Si-Al ₂ Si ₂ Sr.....	118
7.3.3 CORTE Al ₄ Sr-Al ₂ Si ₂ Sr.....	120
7.3.3 CORTE Al-Al ₂ Si ₂ Sr.....	122
7.3.4 REACCIONES INVARIANTES TERNARIAS.....	123
7.3.5 ENTALPIA DE ALEACIONES Al-Si-Sr.....	129
7.4 PROCESO DE SOLIDIFICACION EN ALEACIONES HIPOEUTECTICAS E HIPEREUTECTICAS.....	137
7.4.1 SOLIDIFICACION DE ALEACIONES HIPOEUTECTICAS.....	138
7.4.2 SOLIDIFICACION DE ALEACIONES HIPEREUTECTICAS.....	141
CAPITULO 8.....	143
CONCLUSIONES Y PERPECTIVAS.....	143
8.1 CONCLUSIONES PARA EL SISTEMA BINARIO Sr-Si.....	143
8.2 CONCLUSIONES PARA EL SISTEMA TERNARIO Al-Sr-Si.....	145
8.3 PERSPECTIVAS.....	148
ANEXO A.....	149
PROGRAMA PARROT.....	149
ANEXO B.....	151
ARCHIVOS THERMOCAL.....	151
A.B.1 ARCHIVOS PARA EL DESARROLLO DEL MODELO Sr-Si.....	151
BIBLIOGRAFIA.....	175
REFERENCIAS.....	176

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Principales productores de piezas de fundición (millones de toneladas por año. Fuente: Modern casting, dic 2000)	- 2 -
FIGURA 2. Microestructura de una aleación Al-Si modificada. a) aleación sin modificar donde se observa el Silicio acicular b) aleación modificada donde se muestra el cambio de la morfología del silicio por el desplazamiento del punto eutectico. -	12 -
FIGURA 3. Representación de tres sistemas en equilibrio	- 15 -
FIGURA 4. La solución ideal es un cambio espontáneo, debido a la disminución de la energía de Gibbs y el aumento de entropía.....	- 21
FIGURA 5. Diagramas de fases comúnmente usados según los grados de libertad del sistema	25
FIGURA 6. Diagrama de potenciales termodinámicos en el espacio (T, P, a_2, \dots, a_c)	26
FIGURA 7. a) Diagrama de potenciales para un sistema binario. b) Diagrama de fases para un sistema binario en función de variables termodinámicas.....	32
FIGURA 8. Diagrama de fases para un sistema binario donde la presión es constante .	33
FIGURA 9. Diagrama de fases para un sistema ternario donde se mantiene la presión fija.....	33
FIGURA 10. Corte isotérmico e isobarico para un diagrama ternario	34
FIGURA 11. a) triangulo de composición cartesiano. b) triangulo de Gibbs	34
FIGURA 12. Diagrama binario que muestra líneas de liga en los campos bifasicos.	36
FIGURA 13. triangulo del mismo potencial donde coexisten tres fases.....	38
FIGURA 14. La función de la energía de Gibbs ideal tiene familias de curvas con un minino en 0.5 de X_2 . Por ser ideal se muestra que no hay cambios en volumen ni entalpia.....	39
FIGURA 15. Efecto en las grafías G-X por el cambio de estado de referencia para (a) solución sólida, α y (b) solución líquida L. El comportamiento de la mezcla se ve en (c) donde los estados de referencia son consistentes.	42
FIGURA 16. Construcción de diagramas de fase a partir de los diagramas G-X	44
FIGURA 17. Reacciones invariante más importantes para un sistema binario.....	45
FIGURA 18. Se puede ver como la transformación congruente afecta a la energía de Gibbs de la Fase líquida en $X_2=0.5$	46
FIGURA 19. Las Curvas de Energía de Gibbs son desplazadas de la idealidad por la entalpia de mezcla.	49
FIGURA 20. Cristal tipo: B2.....	61
FIGURA 21. Diagrama de fases para el sistema Al-Si.....	58
FIGURA 22. Estructura cristalina tipo FCC	59
FIGURA 23. Estructura cristalina tipo diamante.....	66
FIGURA 24. Diagrama de fases Al-Si. Se observa la posición del punto eutectico así como el limite de solubilidad de la fase FCC	60
FIGURA 25. Diagrama de fases Sr-Al.....	62
FIGURA 26. Diagrama de estado basal donde se muestra que de acuerdo a los cálculos de primeros principios las fases intermetálicas son estables a baja temperatura. ...	63
FIGURA 27. Diagrama del estado basal para Al-Sr donde se muestra la incorporación de la fase Al_3Sr_8 . La cual no es estable a bajas temperaturas.	65
FIGURA 28. Corte isotérmico e isobarico del sistema Al-Si-Sr a $500^\circ C$ y 1atm. El triangulo en rojo muestra la formación de 4 intermetálicos ternarios ³⁷	71
FIGURA 29. Corte pseudobinario en la frontera $Sr_2Si-Al_2Si_2Sr^{33}$	73
FIGURA 30. Corte pseudobinario en la frontera $Al_4Sr-Al_2Si_2Sr^{33}$	74

FIGURA 31. Corte pseudobinario en la frontera Si- $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}^{33}$	75
FIGURA 32. Corte pseudobinario en la frontera Al- $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}^{38}$	76
FIGURA 33. Representación de los dos sub-sistemas en la esquina rica en aluminio, para el sistema Al-Si-Sr ³⁸	77
FIGURA 34. Reacción eutectica ternaria en el subsistema $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ -Al-Si.....	83
FIGURA 35. Reaccion eutectica ternaria en el subsistema $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ -Al- Al_4Sr	84
FIGURA 36. Diagrama calculado con sus respectivas fases sólidas.....	93
FIGURA 37. Diagrama calculado, con las temperaturas de las reacciones invariantes.	94
FIGURA 38. Diagrama de fases calculado, los triángulos representan los puntos experimentales.....	95
FIGURA 39. Diagrama propuesto por A. Palenzona y M. Pani ²⁸ . Los círculos muestran los experimentos hechos con calentamiento y enfriamiento, los triángulos solo fueron hechos por calentamiento.....	96
FIGURA 40. Entalpia de formación (Kj/mol) vs fracción molar de SR.....	97
FIGURA 41. Diagrama de fases calculado hasta -200 °C, donde se observa la transformación de la fase Sr_5Si_3	98
FIGURA 42. Entalpia de mezcla de la fase liquida, Los triángulos representan los puntos experimentales.	99
FIGURA 43. Diagrama calculado con zona de solubilidad.	101
FIGURA 44. Diagrama calculado con zona de solubilidad, los triángulos representan los puntos experimentales.....	102
FIGURA 45. Entalpias de formación de las fases intermetalicas, calculadas para el modelo con solubilidad en la fase SrSi_2	105
FIGURA 46. Etalpia de mezcla de la fase liquida, en el modelo con solubilidad en la fase SrSi_2 . Los triángulos representan los puntos experimentales.	106
FIGURA 47. Diagramas metaestables calculados. a) Sin la fase Sr_2Si b) sin la fase Sr_5Si_3	107
FIGURA 48. Diagrama metaestable calculado con ausencia de las fases Sr_5Si_3 y SrSi	108
FIGURA 49. Diagrama calculado sin fases intermetalicas.	109
FIGURA 50. Curva de energía de Gibbs para la fase liquida a 2000°C.	112
FIGURA 51. Corte isotérmico calculado para el sistema Al-Si-Sr a 500 °C.	113
FIGURA 52. Fronteras de fase que fueron consideradas en el desarrollo del modelo termodinámico.....	114
FIGURA 53. Corte pseudobinario calculado con la condición $X(\text{Si})=2*X(\text{SR})$	115
FIGURA 54. Fracción de fase Diamante(silicio) en función de la temperatura.	116
FIGURA 55. Fracción de todas las fases presentes bajo las siguientes condiciones: $X(\text{Al})=0.9$, $X(\text{Si})=2*X(\text{SR})$, $P=1$ atm, $N=1$	117
FIGURA 56. Corte pseudobinario calculado con la condición $X(\text{Al})=2*X(\text{SR})$	118
FIGURA 57. Fracción de todas las fases presentes bajo las siguientes condiciones: $X(\text{Al})=0.1$, $X(\text{Al})=2*X(\text{SR})$, $P=1$ atm, $N=1$	119
FIGURA 58. Corte pseudobinario calculado con la condición $X(\text{Al}+X(\text{Si}))=4*X(\text{SR})$.	120
FIGURA 59. Corte pseudobinario calculado en la esquina rica en aluminio, con la condición $X(\text{Si})=2*X(\text{SR})$	122
FIGURA 60. Líneas monovariantes en la fase liquida para el sistema ternario Al-Si-Sr.	123
FIGURA 61. Líneas monovariantes dentro de el subsistema FCC(aluminio), $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ y Al_4Sr	124

FIGURA 62. Líneas monovariantes dentro de el subsistema FCC(aluminio), Al ₂ Si ₂ Sr y Silicio.....	125
FIGURA 63. Superficie primaria de solidificación en la esquina del aluminio.....	132
FIGURA 64. Superficie primaria de solidificación calculada en la esquina de aluminio.	126
FIGURA 65. Actividad del estroncio en función de la temperatura para una aleación Al-Si hipoeutectica.(1 atm, W(Si)=0.06, W(Sr)=0.0001 y N=1).....	128
FIGURA 66. Actividad del estroncio en función de la concentración de silicio. (1 atm, t=727 °C, W(Sr)=0.0001 y N=1).....	129
FIGURA 67. Entalpía en función de la temperatura para aleaciones Al-5.7 %Si, mas adiciones de estroncio ⁴⁶	130
FIGURA 68. Entalpía(J/mol) en función de la temperatura calculada para aleaciones Al-5.7 %Si + 0.01 %Sr.	131
FIGURA 69. Entalpía en función de la temperatura para aleaciones Al-11.5 %Si, mas adiciones de estroncio ⁴⁶	132
FIGURA 70. Entalpía(J/mol) en función de la temperatura calculada para aleaciones Al-11.5 %Si mas 0.01 %Sr.	133
FIGURA 71. Entalpía en función de la temperatura para aleaciones Al-12.7 %Si + adiciones de estroncio ⁴⁶	134
FIGURA 72. Entalpía(J/mol) en función de la temperatura calculada para aleaciones Al-12.7 %Si + 0.01 %Sr.	135
FIGURA 73. Cambio de pendiente concerniente al cambio del campo de fases del punto eutectico binario al punto eutectico ternario.....	136
FIGURA 74. Curvas teóricas para aleaciones con 0.01 %Sr y distintas composiciones de Si (azul=5.7%, rojo=11.5% y verde=12.7%)	136
FIGURA 75. Caminos de solidificación en el diagrama binario Al-Si.....	143
FIGURA 76. Superficie primaria de solidificación para aleaciones hipoeutecticas con contenidos de silicio menores al 1.5%.....	144
FIGURA 77. Diagrama de solidificación para aleaciones Al-Si con contenidos de Si<1.5% y de Sr<3.5%.....	145
FIGURA 78. Caminos de solidificación para aleaciones hipoeutecticas con contenidos mayores a 1.5% en silicio.....	146
FIGURA 79. Diagrama de solidificación para aleaciones Al-Si hipoeutecticas con contenidos de Si>1.5%.....	146
FIGURA 80. Camino de solidificación para aleaciones hipereutecticas Al-Si.....	147
FIGURA 81. Diagrama de solidificación para aleaciones hipereutecticas Al-Si modificadas con estroncio.	

INDICE DE TABLAS

TABLA 1. Nomenclatura destinada para aleaciones de aluminio.....	- 9 -
TABLA 2. valores de los parámetros para el sistema Al-Si ²³	62
TABLA 3. Valores de los parámetros para el sistema Sr-Al ²⁴	64
TABLA 4. Valores de los parámetros para el sistema Al-Sr, para distintos modelos propuestos ²⁵	66
TABLA 5. Valores de los parámetros de red, donde se compara los resultados teóricos con los experimentales.....	83
TABLA 6. Valores obtenidos por primeros principios de las entalpías de formación, con la aproximación LDA y GGA comparados con los valores reportados en la literatura.	84
TABLA 7. Parámetros del modelo binario Sr-Si, sin considerar la solubilidad en la fase SrSi ₂	92
TABLA 8. Valores calculados por el modelo de las reacciones invariantes, comprados con trabajos anteriores.	94
TABLA 9. Valores de los parámetros para el modelo Sr-Si con solubilidad en la fase SrSi ₂	100
TABLA 10. Comparacion entre las temperaturas de las reacciones invariantes, de los trabajos anteriores y el modelo realizado en este trabajo.	103
TABLA 11. Comparación de parámetros de red entre la fase SrSi ₂ y la fase SrSi ²⁸ ..	108
TABLA 12. Valores de los parámetros para el modelo ternario	111
TABLA 13. Valores calculados por primeros principios y por el modelo, para la Entalpia de formación de la fase Al ₂ Si ₂ Sr	114

INTRODUCCIÓN

La industria moderna se ha caracterizado por la gran demanda de aleaciones ligeras, para lo cual desde algunas décadas el Aluminio es un material que ha causado gran expectativa. La incursión del aluminio en la industria no ha sido un camino corto, desde que se aisló por primera vez en 1825 por Hans Christian Oersted, tuvo que pasar medio siglo para que se pudiera desarrollar un proceso de extracción costeable. En 1886 Charles Martin Hall en los Estados Unidos y Paul L. T. Héroult en Francia descubrieron por separado y casi simultáneamente que el óxido de aluminio o alúmina se disuelve en criolita fundida (Na_3AlF_6), pudiendo ser descompuesta electrolíticamente para obtener el metal fundido en bruto. A dicho proceso se le llamo Hall-Héroult, el cual sigue siendo el método principal para la producción comercial de aluminio, aunque durante muchos años se han venido estudiando procesos alternos.

El aluminio es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre, encontrándose más comúnmente como óxido de aluminio (Al_2O_3). La alúmina (Al_2O_3) es la principal fuente de extracción del aluminio, el problema está en la alta energía necesaria para romper la unión aluminio-oxígeno, la cual es una de las ligaduras más estables que hay en la naturaleza. Esto sólo se logra con grandes cantidades de electricidad, al grado que para producir 1 kg de aluminio se requieren 13 kilowatts-hora o hasta 16 kw en plantas diseñadas antes de 1980. Por otra parte, el óxido de aluminio purificado sólo puede extraerse en forma económica de un mineral denominado bauxita, que contiene cerca de un 40% de alúmina; este mineral se encuentra en forma apreciable sólo en Australia, Brasil, Venezuela, Jamaica y Guinea. México tiene sólo arcillas con bajo contenido de alúmina (10%), es decir las condiciones para producir aluminio no son aptas para nuestro país.

No fue sino hasta la década de los sesenta en que en México se impulsó seriamente la industria del aluminio, alcanzando su máximo consumo (~200,000 ton) en 1981. A partir de 1982 el alto precio que este metal tenía para los mexicanos, provocó su estrepitosa caída en el consumo llegando a tan sólo 82,000 ton.

En nuestro país destaca el uso del aluminio principalmente en la industria automotriz, la cual se ha visto beneficiada en las últimas décadas por la versatilidad de las aleaciones de aluminio y la optimización de los procesos de manufactura de las mismas.

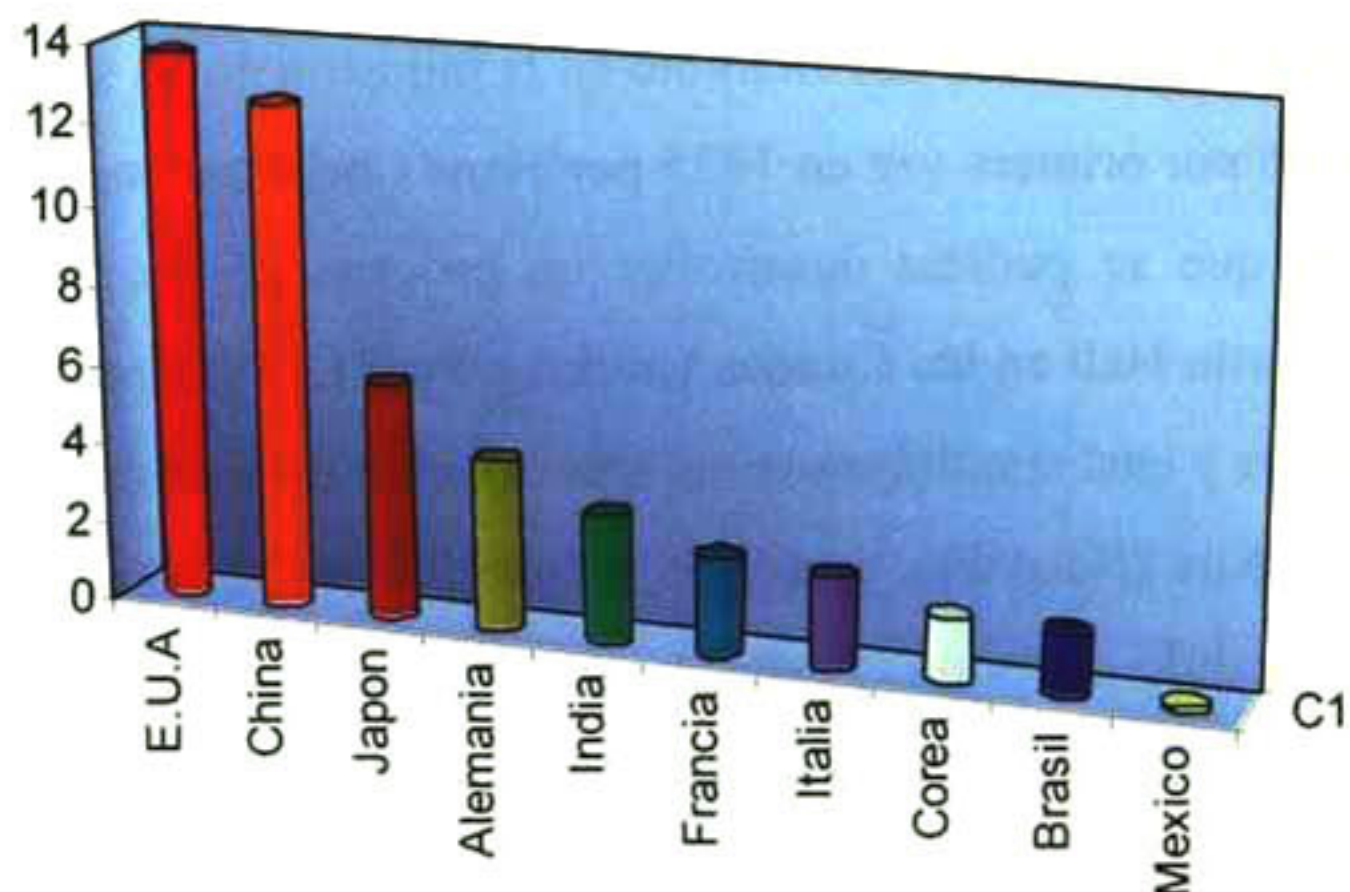


FIGURA 1. Principales productores de piezas de fundición (millones de toneladas por año. Fuente: Modern casting, dic 2000)

México se encuentra en el décimo país productor de piezas de fundición a nivel mundial, incluso por arriba de países como España e Inglaterra, lo cual perfila a la industria del aluminio como una de las más prósperas en nuestro país.

La industria de la fundición de aluminio ha tenido un gran crecimiento en nuestro país, pero esta se ve cada día ante un panorama de exigencia y competitividad. Lo que la ha llevado a la búsqueda de nuevas metodologías que promuevan la optimización de procesos, y así poder ser más competitivo ante un mercado internacional. Por lo que se han dejado atrás los antiguos métodos empíricos para dar paso a una nueva metodología científica, que busca dar respuesta a los fenómenos metalúrgicos para conseguir una mayor eficiencia en la producción.

Esta lucha por entender los fenómenos metalúrgicos llevó a los investigadores a desarrollar distintas áreas de conocimiento, siendo la termodinámica metalúrgica un área fundamental en el estudio de los procesos.

Dentro termodinámica metalúrgica, debido al potencial uso que representa el conocimiento de las características topológicas de un sistema, se puso un énfasis en el estudio de los diagramas de fases.

Después de que Gibbs introdujera una relación entre la termodinámica y el equilibrio de fases en el siglo XIX, Van Laar¹ fue el primero en realizar una síntesis matemática para un sistema binario en 1908. Pero no fue sino hasta 1957 que Meijering², realizara el primer intento de calcular un diagrama ternario completo para un sistema real compuesto por Ni-Cr-Cu. Aunque aquel primer intento tuvo errores, ese fue un ejemplo muy importante en el desarrollo de diagramas ternarios, ya que ponía en manifiesto el uso de la interpolación de las características geométricas provenientes de los diagramas binarios, lo cual no se había intentado anteriormente.

Kaufman y Cohen^{3,4} emprendieron un proyecto de realizar una base de datos de diagrama de fases, los cuales pudieran ser calculados mediante expresiones matemáticas. Pero para ello se requería de un formalismo que describiera el comportamiento de los sistemas, así como las interacciones entre los elementos que los componen. Kaufman⁵ presento en 1967 un trabajo para aleaciones binarias de metales que no presentaran transiciones magnéticas, utilizando un modelo de solución ideal, siendo esta la primera demostración de la metodología CALPHAD (Calculo de diagramas de fases).

En 1968 Kaufman⁶ hace hincapié en hacer una descripción más realista, proponiendo el uso del modelo de solución regular desarrollado por Hildebrand⁷ en 1929. En el modelo antes mencionado, es necesario determinar un grupo de parámetros, los cuales están íntimamente ligados con las propiedades físicas y químicas de la solución, y aunque con grandes expectativas, la metodología fue limitada por el poco poder de cómputo que se tenía en esos años. Debido a que un sistema de multicomponentes requería de

una serie de parámetros que no se podían calcular con la capacidad de la memoria computacional de aquella época.

Las décadas de los 70's y 80's fueron de gran importancia para la metodología CALPHAD, ya que se fundó una organización con el mismo nombre y se desarrolló el primer software para realizar los cálculos de equilibrio de fases.

En la última década la metodología CALPHAD ha tenido gran aceptación, ya que se ha podido combinar con nuevas técnicas como: CVM (*Cluster Variation Method*)⁸, MD (*Molecular Dynamics*)⁹ y más recientemente con DFT (*Density Functional Theory*).^{10,11} Las técnicas antes mencionadas permiten el cálculo de diagramas de fases, reduciendo los tiempos y costos de las extenuantes jornadas experimentales que se requería para ello. Una de las más grandes ventajas de la metodología CALPHAD, es el poder contar con un modelo termodinámico, el cual consiste en una función analítica que nos relacione directamente las propiedades termodinámicas de un sistema con la topología de un diagrama de fases.

Muchas de las aleaciones de aluminio utilizadas para la fundición requieren de elementos modificadores, los cuales son llamados así porque tienen el efecto de modificar la microestructuralmente la forma en que solidifica el silicio, otorgando mejores propiedades mecánicas. Entre los más empleados actualmente se encuentra el estroncio, ya que tiene la ventaja de que se pueden formar aleaciones maestras con distintos contenidos de estroncio y al no ser tan reactivo como el sodio le dan un carácter más maniobrable en los procesos de fundición.

A pesar de que el efecto del estroncio ha sido estudiado previamente, todavía hay efectos que no han sido completamente esclarecidos, aunque se presume que el problema tiene más que ver con efectos cinéticos que de equilibrio. Es necesario el estudio termodinámico del sistema Al-Si-Sr bajo condiciones de equilibrio para poder tener un marco de referencia en los procesos cinéticos.

El sistema Al-Si-Sr ha sido estudiado muy poco en conjunto, siendo los únicos trabajos reportados los de Ganiev, A.V Vakhobov^{12,13} y Sato¹⁴ los cuales proponen algunas

fronteras de fase y reacciones invariantes. Para el estudio del sistema ternario es necesario el estudio de los sistemas binarios Al-Si, Al-Sr y Si-Sr. Del primero existe información totalmente definida sobre su comportamiento termodinámico e inclusive se cuenta con el modelo termodinámico, el cual fue evaluado por Dörner¹⁵. Para el sistema Al-Sr se han realizado estudios contemporáneos que indican la presencia de varias fases intermetálicas (Sr_8Al_7 , SrAl_2 , SrAl_4), el cálculo de entalpías de formación por primeros principios ha permitido corroborar la existencia de dichas fases y la posible existencia de una cuarta (Sr_8Al_3). El desarrollo del modelo termodinámico para dicho sistema fue evaluado primeramente por Chong Wang, Zhanpeng Jin y Yong Du¹⁶, posteriormente fue reevaluado con la consideración de la cuarta fase intermetálica por Yu Zhong, Wolverton y Zi-Kui Liu¹⁷. Los trabajos anteriores nos brindan una descripción confiable del sistema Al-Sr ya que los modelos termodinámicos evaluados describen correctamente las propiedades termodinámicas de dicho sistema.

En cuanto al sistema Sr-Si, no hay muchos estudios realizados debido a que la experimentación con estroncio es muy complicada ya que este es altamente reactivo. El diagrama de fases más aceptado para dicho sistema es el presentado por Alcock e Itkin¹⁸; sin embargo, un estudio más reciente realizado por Palenzona y M. Pani¹⁹ muestra la presencia de la fase Sr_5Si_3 y la revaloración de las reacciones invariantes.

Debido a que las aleaciones comerciales son multicomponentes, nos encontramos ante la necesidad de desarrollar un modelo termodinámico Al-Si-Sr que aun no se encuentra reportado en la literatura, el cual sirva para poder interpolar a un sistema multicomponentes, por lo que se podrá conocer el comportamiento termodinámico de aleaciones Al-Si utilicen estroncio como agente modificante, así como la base para el estudio cinético de las mismas.

En el presente trabajo primeramente se aborda el modelo termodinámico de sistema Sr-Si, ya que no se encuentra reportado en la literatura, para lo cual se utilizara la información experimental existente, así como el cálculo de entalpías de formación por primeros principios.

En la elaboración del modelo ternario se utilizarán los tres modelos binarios, y solo se considerará un intermetálico ternario ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$) que es el de mayor interés. Para modelar la fase líquida se utilizará la información existente del sistema ternario principalmente las reacciones invariantes ternarias que forman las fases: FCC, Diamante, Al_4Sr y $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{SR}$ las cuales son las que juegan el papel más importante en los procesos de solidificación de aleaciones comerciales de aluminio modificadas con estroncio.

El modelo termodinámico será utilizado para explicar fenómenos energéticos referentes a la solidificación de aleaciones Al-Si modificadas con estroncio medidos en una tesis²⁰ anterior a esta. La importancia fundamental del modelo termodinámico ternario será que consolidará de manera eficiente la poca información existente del sistema Al-Si-Sr, así como la incorporación de las fases intermetálicas recientemente reportadas de los diagramas binarios Al-Sr y Sr-Si, por lo que se podrá hacer una extrapolación a cualquier parte del diagrama ternario, siendo esta una herramienta muy útil en el estudio de sistemas que contengan Al-Si-Sr.

OBJETIVO DE LA TESIS

En la presente tesis, se elaborara modelo termodinámico binario silicio-estroncio, que no se encuentra reportado en la literatura, utilizando la información existente y se utilizara los cálculos por primeros principios de las entalpías de formación de las fases intermetalicas para el análisis de la estabilidad de las fases intermetalicas

Una ves concluido el modelo binario silicio-estroncio se desarrollara el modelo ternario aluminio-silicio-estroncio, donde se incluirán los modelos binarios que contienen todas las fases intermetalicas binarias y solo se considera un intermetalico ternario en la interpolación del diagrama ternario.

Se compararan los resultados experimentales de las propiedades termodinámicas con las calculadas con el modelo, y se llevará acabó un e estudio sobre los efectos energéticos y la variación en los caminos de solidificación que causan las adiciones de estroncio en condiciones de equilibrio.

DESCRIPCIÓN DE LAS ALEACIONES DE ALUMINIO

1.1 ALEACIONES BASE ALUMINIO.

El aluminio y sus aleaciones se caracterizan por su baja densidad (2,7 g/cc), elevadas conductividades eléctricas, térmica y resistencia a la corrosión en algunos medios, incluyendo el atmosférico. A muchas de estas aleaciones se les puede dar forma diferente con facilidad debido a su alta ductilidad; esto es evidente en el aluminio puro que se puede convertir en papel y enrollar. El aluminio tiene una estructura cúbica centrada en las caras, lo que le permite a algunos elementos estar en solución sólida. La principal limitación del aluminio es la baja temperatura de fusión 660°C, que restringe su campo de aplicación.

La resistencia mecánica del aluminio se logra por deformación o por aleación; sin embargo ambos procesos disminuyen la resistencia a la corrosión. Los principales elementos de aleación son el cobre, magnesio, silicio, manganeso y zinc.

La clasificación del aluminio y sus aleaciones se divide en dos grandes grupos bien diferenciados, estos dos grupos son: forja y fundición. Esta división se debe a los diferentes procesos de conformado que puede sufrir el aluminio y sus aleaciones.

Dentro del grupo de aleaciones de aluminio forjado encontramos otra división clara, que es la del grupo de las tratables térmicamente y las no tratables térmicamente. Las no tratables térmicamente solo pueden ser trabajadas en frío con el fin de aumentar su resistencia.

Conviene señalar que, dentro de las aleaciones para forja, los grupos principales de las no tratables térmicamente son : 1xxx, 3xxx y 5xxx. Dentro de las tratables térmicamente los grupos principales son : 2xxx, 6xxx y 7xxx. En esta última división se encuentran las aleaciones de aluminio con mayores resistencias mecánicas, los grupos 2xxx y 7xxx, por lo que son las aleaciones más indicadas para este trabajo.

Aunque no existe una convención internacional para identificar las aleaciones de aluminio, en nuestro continente es frecuente utilizar el sistema de la “Aluminum Association”, que es descrita por un sistema de tres dígitos seguidos por un valor decimal. Las series para estas aleaciones se muestran en tabla 1.

<i>Serie</i>	<i>Descripción</i>
1 xx.x	Aluminio puro
2 xx.x	Cobre como principal elemento aleante, pero puede contener otros elementos aleantes
3 xx.x	Silicio como principal elemento aleante, pero incluye otros elementos aleantes como cobre y magnesio
4 xx.x	Aleaciones donde el Silicio es el principal elemento aleante
5 xx.x	Magnesio como primer elemento aleante
6 xx.x	No utilizada
7 xx.x	Zinc como principal elemento aleante pero incluye otros elementos como cobre y magnesio
8 xx.x	Estaño como principal elemento aleante
9 xx.x	No utilizada

TABLA 1. Nomenclatura destinada para aleaciones de aluminio

1.2 MODIFICACION DE ALEACIONES DE Al-Si

En 1921 Aladar Pacz²¹ descubrió que aleaciones de Aluminios con contenidos entre 5% y 15% de Silicio pueden ser tratados con fluoruros alcalinos, principalmente sodio que proveían ductilidad y maquinabilidad.

La microestructura que muestran las aleaciones modificadas es muy diferente que las no tratadas. Las tratadas con sodio presentan una estructura globular, mientras las no

tratadas una estructura acicular. Micrografías hechas en microscopio electrónico de barrido, muestran que los glóbulos formados por las aleaciones modificadas son redes interconectadas de silicio, siendo estas las responsables de las propiedades asociadas a la modificación.

Desde el descubrimiento de Aladar se a intentado dar explicación al efecto de la modificación, algunas de la explicaciones consideran los siguientes tres factores.

- Algunos elementos causan modificación como los del grupo IA, IIA y las tierras raras. De todos el sodio es el más efectivo en producir una estructura fibrosa, uniforme y fina.
- La modificación se lleva acabo a bajas concentraciones normalmente en el rango de 0.01% a 0.02%.
- Es también posible hacer una modificación sin ninguna adición solo con un enfriamiento rápido.

Se es conocido²² que en la solidificación del eutectico Al-Si, el aluminio ejerce una despreciable influencia en el proceso de la modificación, por lo que es el silicio quien juega el papel mas importante.

Los cristales de silicio tienden a crecer en la dirección (112), formando caras largas y planas en la dirección (111). Debido a esta cristalografía, es fácil que se formen defectos por dislocaciones. En el silicio este defecto causa una interfase sólido-liquido de 141 grados, dando origen a una estructura gruesa y acicular.

En las alecciones modificadas, los estudios revelan que se originan mayores cantidades de defectos por dislocaciones, de esta manera los planos no crecen en la misma dirección, van cambiando y creando bifurcaciones, dando origen a la formación de una estructura de red fibrosa con forma globular.

El punto eutectico del sistema Al-Si ocurre alrededor de 12% de silicio, por lo que la estructura de aleaciones con contenidos mayores de silicio debería presentar silicio

primario sobre una matriz eutectica. Pero lo que se observa en la práctica dependiendo de las circunstancias, son tres tipos de microestructura:

- Dendritas de aluminio primario pueden ocurrir en aleaciones ligeramente hipereutecticas ($12\% < \text{Si} < 14\%$)
- Algunas aleaciones hipereutecticas que contienen 0.1% de Sr presentan una microestructura completamente eutectica.
- Aleaciones hipereutecticas a menudo contienen dendritas de aluminio primario en combinación con silicio primario en una matriz eutectica.

La existencia de estas estructuras que no se ven en el diagrama de fases, reflejan la complejidad del proceso de solidificación.

Se ha encontrado que en aleaciones hipereutecticas, cercanas al punto eutectico, que contienen estroncio y una rápida solidificación. Crean el efecto de desplazar el punto eutectico a mayores concentraciones y más baja temperatura.

Aleaciones con 15% de silicio y 0.1% de estroncio, con adiciones de otros elementos aleantes como Cu, Ni, Mg y Fe, solidifican con una microestructura completamente eutectica. Se cree que este efecto es debido al estroncio, en combinación con los demás elementos aleantes, correspondiendo a un posible eutectico en un sistema de multicomponentes.

Aleaciones con más de 15% de silicio, que son enfriadas rápidamente, forman una microestructura de quasi-equilibrio, por lo que el diagrama de fases muestra solo un camino aproximado para la solidificación, donde en el liquido rico en silicio nuclea el silicio primario. A mediada que crecen los cristales el líquido se ve más rico en aluminio, donde este empieza a nuclear también como dendritas de aluminio primario, hasta que los dos caminos se juntan para formar una fase eutectica.

1.3 ELEMENTOS MODIFICADORES

Existen varios elementos que se conocen por sus efectos modificadores, cuando se requerir una estructura fibrosa son utilizados: el sodio, potasio, rubidio, cerio, calcio, estroncio, bario y lantano. Para una estructura laminar se utilizan: arsénico, antimonio, selenio y cadmio.

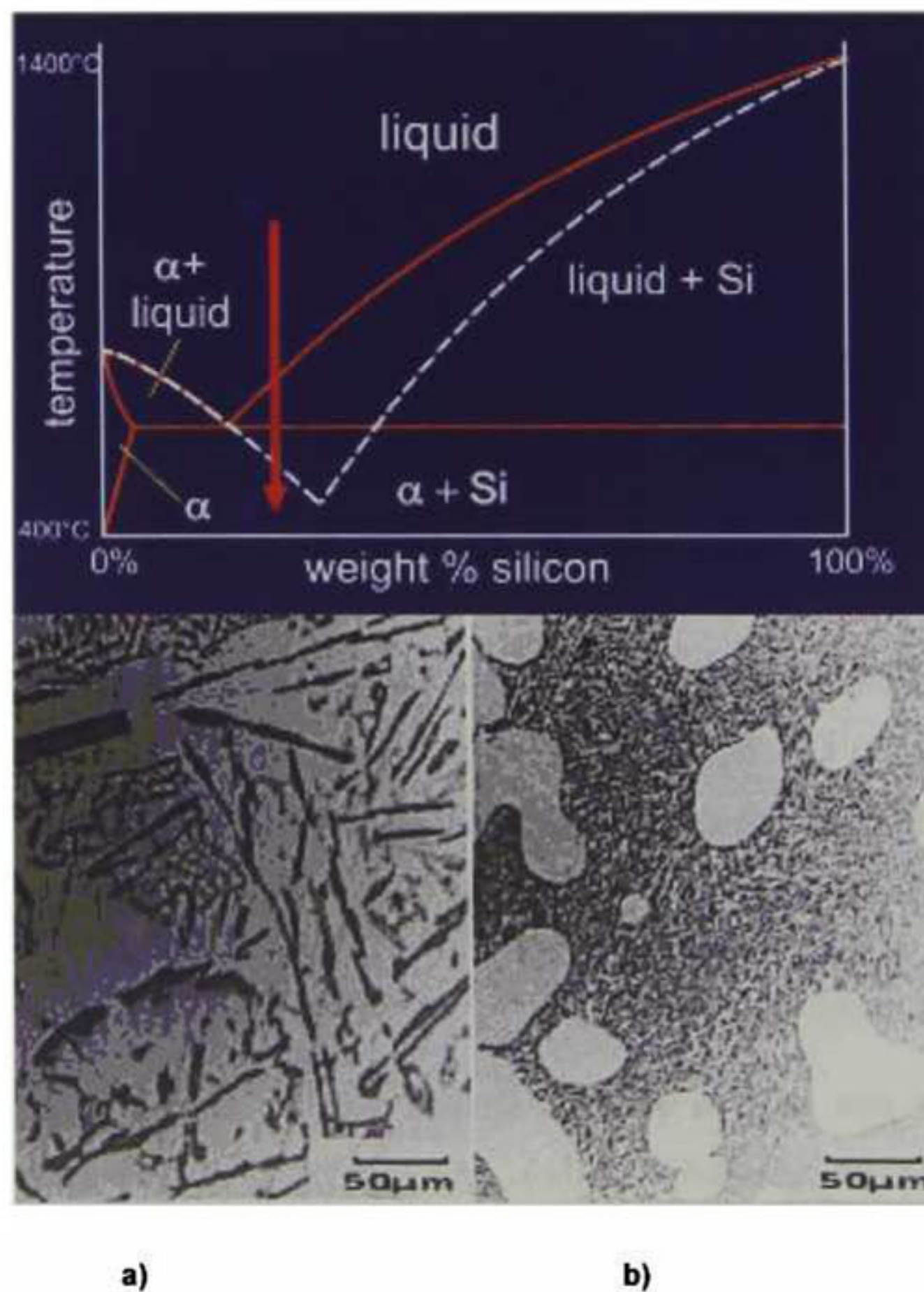


FIGURA 2. Microestructura de una aleación Al-Si modificada. a) Aleación sin modificar donde se observa el Silicio acicular b) aleación modificada donde se muestra el cambio de la morfología del silicio por el desplazamiento del punto eutéctico.

La figura 2 muestra una aleación Al-Si modificada con sodio, donde se observa el desplazamiento del eutéctico binario Al-Si y el cambio en la morfología del silicio. Solo el sodio²³, estroncio²⁴ y antimonio²⁵ tienen un uso comercial. La cantidad que se agrega

de elemento modificante depende de la composición de la aleación, pero los rangos para sodio son de 0.005-0.01%, estroncio de 0.02-0.04% aproximado y antimonio se ha utilizado en Europa y Japón en cantidades de 0.1%.

El uso de estos modificadores se restringe mucho por la forma en que se agregan a la fundición, es ahí donde surgen los primeros inconvenientes en cada uno de ellos. El sodio se puede agregar como fluoruro o empaquetado en keroseno, para minimizar los efectos de oxidación, con el inconveniente de aumentar el hidrogeno en la fundición y tener una solubilidad muy baja con el aluminio. No es factible la elaboración de aleaciones maestras para propósitos de modificación con sodio.

La elaboración de aleaciones maestras con estroncio es muy viable, debido a que el sistema Al-Sr cuenta con barios intermetalicos, nos permiten elaborar aleaciones a distintas composiciones, siendo las más comunes:

Al-3.5%Sr

Al-10%Sr

Al-10%Sr-14%Si

90%Sr-10%Al

Se ha utilizado estroncio puro como modificador, pero este es muy reactivo en presencia de aire y vapor de agua. Las aleaciones con porcentajes menores a 45% de Sr, no son reactivas en aire y por lo tanto no requieren un cuidado especial. La aleación 90%Sr-10Al contiene estroncio puro en la microestructura, pero aun así su reactividad es mucho menor que la del estroncio puro.

Otro inconveniente que se presenta en la adición de elementos modificadores es el mecanismo de disolución que presentan a la hora en que se agregan en la mezcla. El sodio a temperaturas de 775 °C a 800 °C es prácticamente soluble, pero debido a que tiene una presión de vapor alta, las pérdidas de sodio son muy elevadas teniendo una recuperación de 20% a 30% de la adición. A más bajas temperaturas la solubilidad es buena, pero el comportamiento de su recuperación es indescriptible, por lo que lo hace muy poco práctico.

El mecanismo de disolución del estroncio funciona de dos maneras; para aleaciones maestras con alto contenido de estroncio²⁶ y para aleaciones con bajo contenido de estroncio²⁷.

En el primer caso, el mecanismo se conoce como “disolución reactiva”, donde el estroncio puro y posiblemente el intermetálico AlSr reaccionan con el líquido Al-Si, produciendo un nuevo compuesto de los cuales no todos han sido identificados, pero el SrAl_2Si_2 es con certeza uno de ellos. Dicha reacción es exotérmica, produciendo el aumento de la temperatura en el baño. Por esta razón, la máxima recuperación para esta aleación es a temperaturas de 675 °C.

Para las aleaciones maestras con bajo contenido de estroncio, las temperaturas óptimas son más altas, debido a que tiene que disolverse los intermetálicos que las componen, presentando la mejor recuperación a 775 °C

2.1 LEYES DE LA TERMODINAMICA.

2.1.1 LEY CERO DE LA TERMODINAMICA

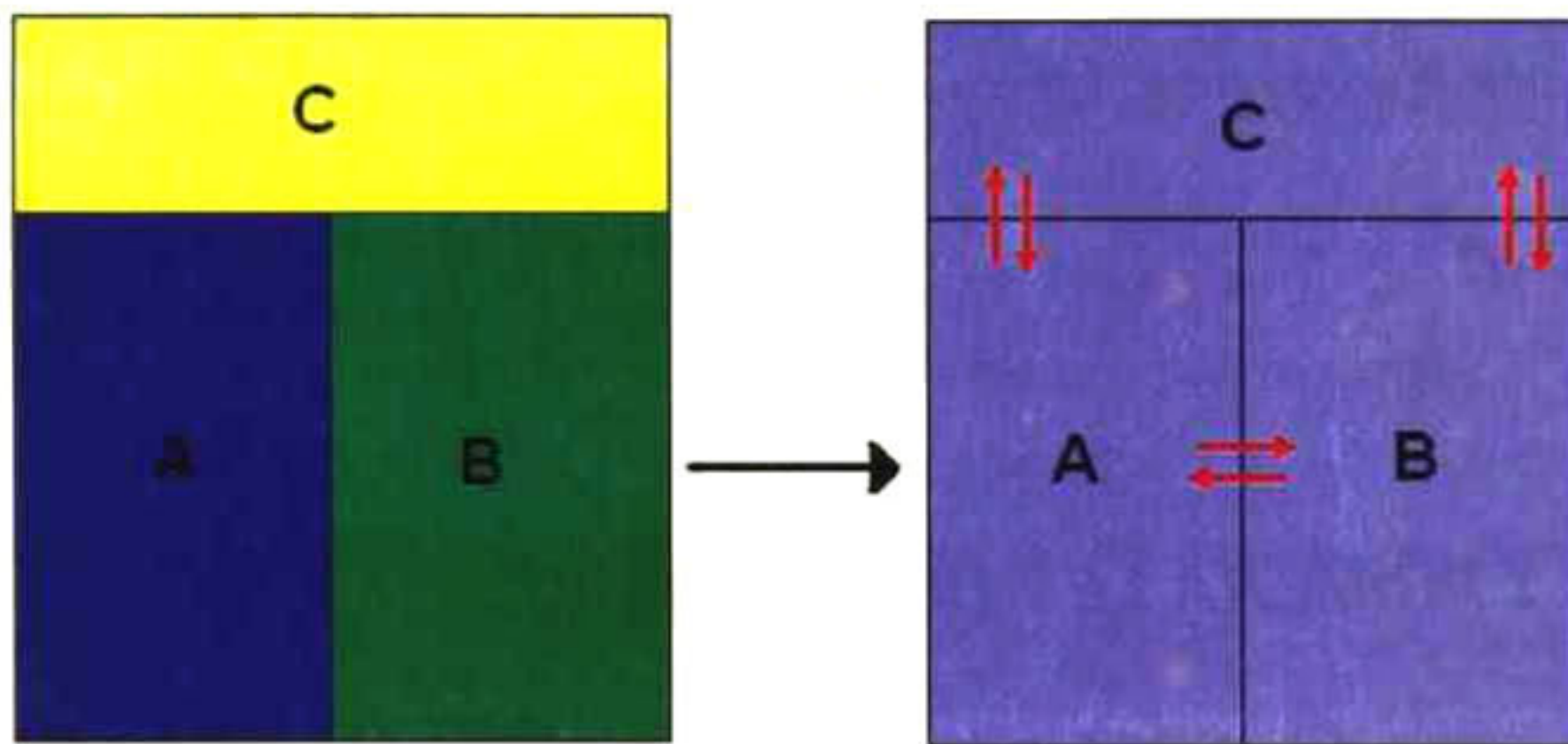


FIGURA 3. Representación de tres sistemas en equilibrio

“Si un cuerpo A, esta en equilibrio con un cuerpo B y un cuerpo C, esta en equilibrio con, entonces C y B estarán también en equilibrio”

Si existen variables que describan el proceso de interés, entonces definiremos un estado termodinámico, como aquel donde esas variables toman un valor numérico fijo. Siendo entonces un estado de equilibrio, aquel donde no hay cambios en las variables con respecto al tiempo.

A estas variables se les llama variables de estado, porque nos describen un estado termodinámico del sistema. Por lo tanto existe una función que las relaciona entre ellas, denominada ecuación de estado.

Si se tiene dos estados A y B con sus respectivas variables X_A , X_B y Y_A , Y_B , estos se encuentran en equilibrio si existe una función:

$$F(X_A, X_B, Y_A, Y_B) = 0$$

Entonces se cumplirá que:

$$f_A(X_A, Y_A) = f_B(X_B, Y_B) = \text{Constante}$$

Donde esa constante en caso de equilibrio térmico es la temperatura, por lo que la ecuación de estado queda definida como:

$$T = f(X, Y)$$

2.1.2 PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA

“La energía ni se crea ni se destruye en un sistema de masa constante, únicamente puede transformarse.”

La primera ley introduce el concepto de calor Q y una cantidad W , que es lo que le sucede a los alrededores por los cambios del sistema. A esa cantidad le llamamos trabajo.

Cuando introducimos energía a un sistema, ya sea en forma de calor o trabajo, la energía del sistema debe aumentar de acuerdo a la primera ley, por lo que el cambio de energía queda como:

$$\Delta U = Q + W \tag{2.1}$$

Donde surge otro concepto llamado energía interna “U”, que es una energía referente a la naturaleza del sistema.

Para poder medir los cambios térmicos de un sistema a presión constante, definimos una función llamada “Entalpía”.

$$H=U+PV \quad (2.2)$$

2.1.3 SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA

“No es posible ningún proceso en el que el único resultado, sea la absorción de calor de un reservorio y su conversión en trabajo”

El enunciado de la segunda ley nos dice que los sistemas pueden cambiar de un estado a otro, respetando la conservación de la energía. Pero el sistema seleccionara un estado llamado de equilibrio, por lo que la dirección de los cambios des sistema estarán relacionados con una variable de estado, llamada “entropía”, la cual esta definida para un proceso reversible como:

$$dS=dq_{rev}/T \quad (2.3)$$

Y para un proceso irreversible de la siguiente forma:

$$dS>dq/T \quad (2.4)$$

De aquí se deduce que en un sistema aislado donde $dq=0$ la entropía siempre tiene que aumentar.

2.1.4 TERCERA LEY DE LA TERMODINAMICA

“La entropía de todos los sólidos cristalinos y puros debe considerarse cero en el cero absoluto de temperatura”

La tercera ley nos permite el cálculo de valores absolutos de la entropía, a partir de los datos térmicos únicamente, la variación de la entropía con la temperatura a presión constante esta dada por:

$$\int \frac{C_p dT}{T} = S_T \quad (2.5)$$

2.2 FUNCIONES TERMODINAMICAS

Como resultado de la combinación de la primera y la segunda ley, surgen las llamadas funciones termodinámicas que son las siguientes:

$$H = U + PV \text{ por lo tanto } dH = TdS + VdP \quad (2.6)$$

$$A = U - TS \text{ por lo tanto } dA = dU - TdS = -SdT - PdV \quad (2.7)$$

$$G = H - TS \text{ por lo tanto } dG = dH - TdS = -SdT + VdP \quad (2.8)$$

De la ecuación (2.3) y (2.4) se establece

$$dS - dq/T \geq 0 \quad (2.9)$$

Para un proceso a volumen constante y solo considerando trabajo del tipo PV de la ecuación (2.1) y (2.9)

$$dq=dU \text{ por tanto } dU \leq TdS \quad (2.10)$$

Para un proceso a presión constante y solo considerando trabajo del tipo PV de la ecuación (2.2)

$$dq=dH \text{ por lo tanto } dH \leq TdS \quad (2.11)$$

Si se combinan (2.10) en (2.7) y (2.11) en (2.8) se tiene entonces:

$$dA+TdS=dU \text{ por lo que } dA+TdS \leq TdS \quad \therefore dA \leq 0 \quad (2.12)$$

$$dG+TdS=dH \text{ por lo que } dG+TdS \leq TdS \quad \therefore dG \leq 0 \quad (2.13)$$

Esto muestra que un proceso es espontáneo si la energía de Gibbs o Helmholtz es negativa, el caso de equilibrio es cuando son iguales a cero.

2.3 TERMODINAMICA DE SOLUCIONES

2.3.1 PROPIEDADES PARCIALES MOLARES

Si tenemos una solución de varios componentes “j” y estos están presentes con diferente cantidad de moles n_j , entonces una propiedad termodinámica extensiva será una función de P, T y n_j :

$$Z=f(P,T,n_1,n_2\dots n_j) \quad (2.14)$$

La diferenciación parcial de la ecuación (2.14) es por lo tanto:

$$\partial Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n_j} \partial P + \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n_j} \partial T + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_i} \partial n_1 + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_i} \partial n_j \quad (2.15)$$

Donde n_i son todos los valores de n excepto el valor respecto al que se esta derivando, por lo que se puede escribir:

$$\bar{Z} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_i} \quad (2.16)$$

Por lo que a temperatura y presión constante se tiene:

$$\partial Z = \bar{Z}_1 \partial n_1 + \bar{Z}_2 \partial n_2 + \dots \bar{Z}_j \partial n_j \quad (2.17)$$

Integrando la ecuación (2.17) tenemos que:

$$Z = \bar{Z}_1 n_1 + \bar{Z}_2 n_2 + \dots \bar{Z}_j n_j \quad (2.18)$$

Si hacemos una derivada total de Z tendremos:

$$\partial Z = \sum_1^j \bar{Z}_j \partial n_j + \sum_1^j n_j \partial \bar{Z}_j \quad (2.19)$$

Por lo que para poder satisfacer la ecuación (2.18) se concluye:

$$\sum_1^j n_j \partial \bar{Z}_j = 0 \quad (2.20)$$

La ecuación (2.20) nos muestra que el cambio en las propiedades parciales no es independiente. Cuando Z es la energía de Gibbs, la ecuación (2.20) nos queda:

$$\sum_1^j n_j \partial \mu_j = 0 \quad (2.21)$$

La ecuación (2.21) es la ecuación de Gibbs-Duem y muestra que la suma del cambio en el potencial químico para todas las especies debe ser cero.

2.4 TERMODINAMICA DE MEZCLAS

2.4.1 MEZCLA IDEAL

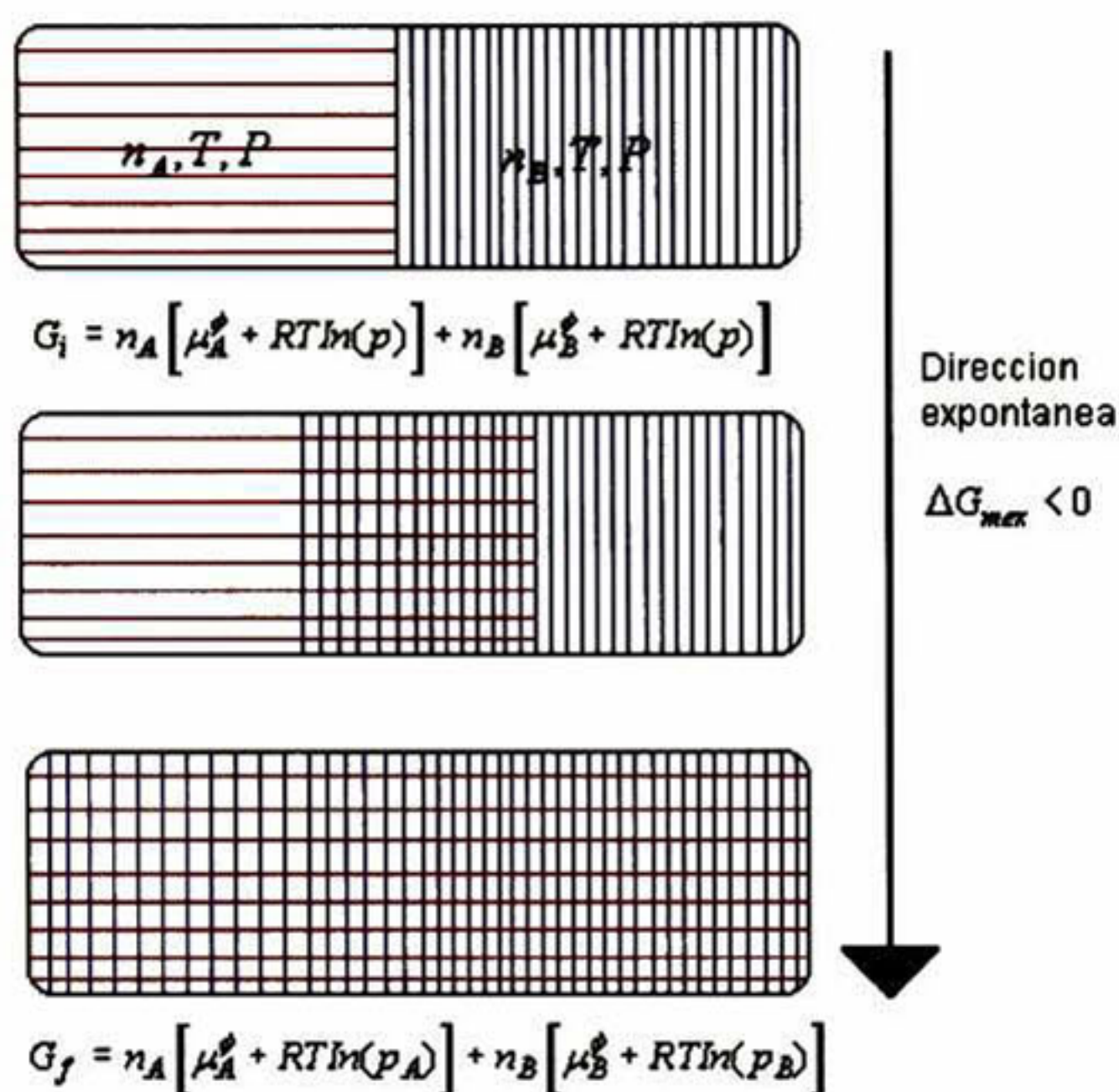


FIGURA 4. La solución ideal es un cambio espontáneo, debido a la disminución de la energía de Gibbs y el aumento de entropía

Si se considera una recipiente con n_a moles de gas “A”, dividido por una barrera en cuyo otro extremo se encuentran n_b moles de “B”, a una temperatura y presión, como se muestra en la figura 4, la función de Gibbs para el sistema esta definida por $n_A \mu_A + n_B \mu_B$, donde μ_j representa el potencial químico del gas j a una presión P y temperatura T . Suponiendo que son gases ideales, la condición inicial es:

$$G_i = n_A \{ \mu_A^\phi(T) + RT \ln(p / p^\phi) \} + n_B \{ \mu_B^\phi(T) + RT \ln(p / p^\phi) \} \quad (2.22)$$

Después de la mezcla, la presión total esta definida por la suma de las presiones parciales del gas "A" y "B", quedando la función de Gibbs como:

$$G_f = n_A \{ \mu_A^\phi(T) + RT \ln(p_A / P^\phi) \} + n_B \{ \mu_B^\phi(T) + RT \ln(P_B / P^\phi) \} \quad (2.23)$$

El cambio de la energía de Gibbs por la mezcla es $\Delta G_{mez} = G_f - G_i$, y utilizando la ley de Dalton de las presiones parciales nos queda:

$$\Delta G_{mez} = nRT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (2.24)$$

2.4.2 MEZCLA IDEAL EN LIQUIDOS

Si el líquido A se encuentra en equilibrio con su presión de vapor; $\mu(l) = \mu(g)$ entonces tendremos de la ecuación (2.22) para un solo componente:

$$\mu_A^*(l) = \mu_A^*(g) = \mu_A^\phi + RT \ln(p_A^* / P^\phi) \quad (2.25)$$

El asterisco indica que se trata de un componente puro y p_A^* es la presión de vapor del componente "A" puro. Si hay varios componentes el potencial químico del líquido sigue siendo igual al del vapor del mismo, solo que entonces ahora la presión del vapor de A será una presión parcial.

$$\mu_A(l) = \mu_A(g) = \mu_A^\phi + RT \ln(p_A / P^\phi) \quad (2.26)$$

Combinando (2.25) con (2.24) tenemos:

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln(p_A / p_A^*) \quad (2.27)$$

Lo cual muestra que el potencial químico del líquido está en términos del potencial del líquido puro $\mu_A^*(l)$ y la presión de vapor p_A^* .

Cuando se tiene una mezcla muy diluida o sus componentes son muy similares, se puede considerar ideal y cumplir la ley de Raoult.

$$p_A = X_A p_A^* \quad (2.28)$$

Para soluciones reales existen desviaciones considerables, pero para ciertos rangos de composición en algunas mezclas, se cumple que la presión de vapor depende linealmente con la cantidad de soluto. A este comportamiento se le llama la ley de Henry:

$$p_B = K_B X_B \quad (2.29)$$

2.4.3 MEZCLAS REALES.

Utilizando la ley de Raoult combinando las ecuaciones (2.27) y (2.26) tenemos la siguiente ecuación:

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln(X_A) \quad (2.30)$$

Donde el estado estándar es el líquido puro, cuando $X_A = 1$

Cuando una solución se desvía de esta última, se considera una solución no ideal y puede utilizarse la misma ecuación, si se reemplaza la X_A por una función a_A ; llamada actividad del componente "A" definida como:

$$a_A = p_A / p^* \quad (2.31)$$

A medida que X_A tiende a 1, a_A tiende a X_A por lo que una manera de expresar la actividad es:

$$a_A = \gamma_A X_A \quad (2.32)$$

Siendo γ_A el coeficiente de actividad, que representa las desviaciones de la solución real respecto a la ideal, por lo tanto cuando X_A tiende a 1, γ_A tiende también a 1

Las ecuaciones de los párrafos anteriores muestran una aproximación al estudio de la termodinámica de soluciones, planteando un modelo muy general que es el de solución ideal. Sin embargo la solución ideal solo es un caso hipotético donde no se genera cambio entálpico(calor de mezcla) ni se considera interacciones atómicas en el proceso de mezclado. La mayoría de los procesos reales no cumplen con las dos aseveraciones anteriores, por lo que para el estudio de sistemas reales y complejos se desarrollo un formalismo matemático que pudiera explicar de una manera mas extensa el proceso de mezclado, dicho formalismo será explicado en el capítulo 4.

3.1 LA ESTRUCTURA DE LOS DIAGRAMAS DE FASE

Los diagramas de fases, son una representación grafica del dominio de la estabilidad de una o varias fases, que coexisten en el sistema en equilibrio. Regularmente los diagramas de fase se grafica en un espacio de Temperatura-Presión-Composición.

Cada elemento que se agregue a un sistema generara una variable mas y por lo tanto una dimensión espacial. La impresión nos limita a solo poder considerar un espacio bidimensional, por lo que es común encontrar diagramas donde se fijan ciertas variables termodinámicas, con el fin de que el dominio de fases solo quede expresado en función de dos variables, como se muestra en la figura 5.

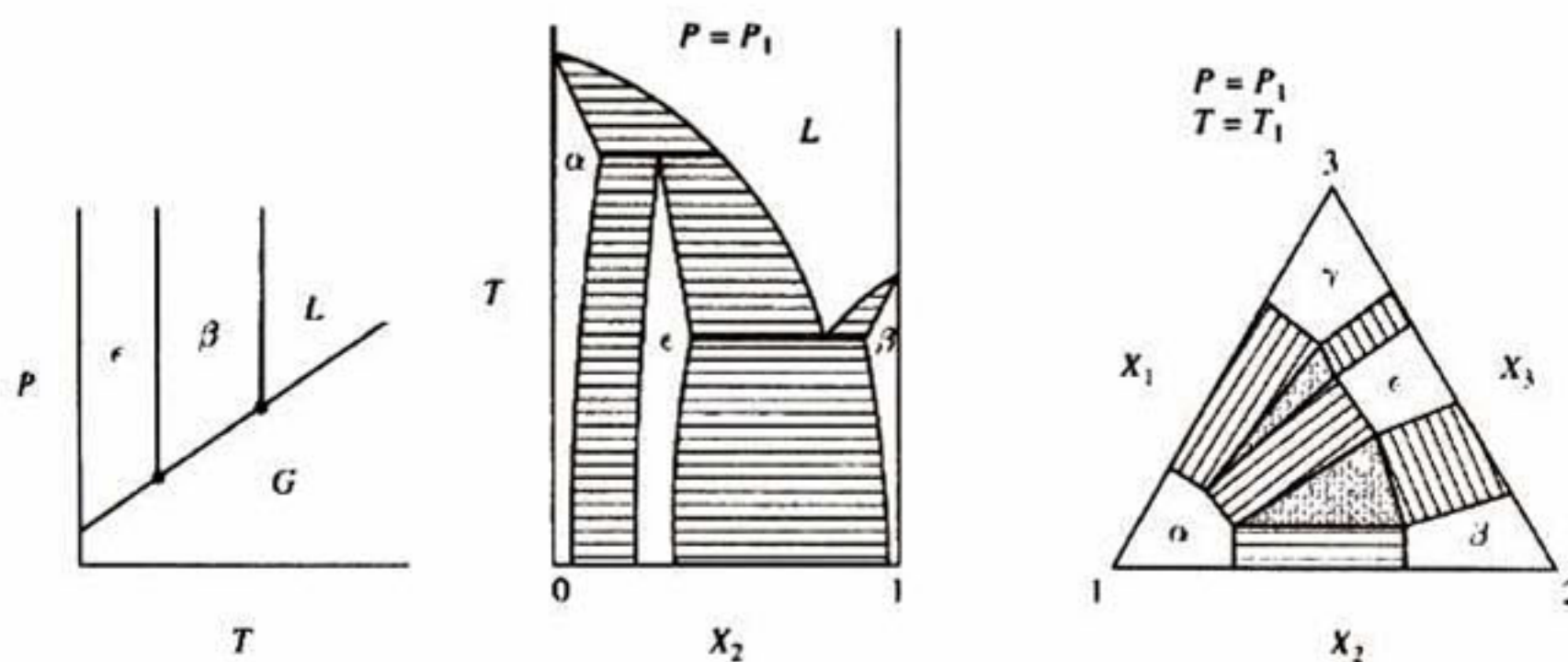


FIGURA 5. Diagramas de fases comúnmente usados según los grados de libertad del sistema

La forma simple de un diagrama de fases para cualquier numero de componentes, se obtiene cuando se grafican en un espacio de potenciales termodinámicos

$(T, P, \mu_1, \dots, \mu_c)$. Es conveniente cambiar los potenciales químicos por el valor correspondiente de actividad, quedando la representación del diagrama de fases en el espacio (T, P, a_2, \dots, a_c) .

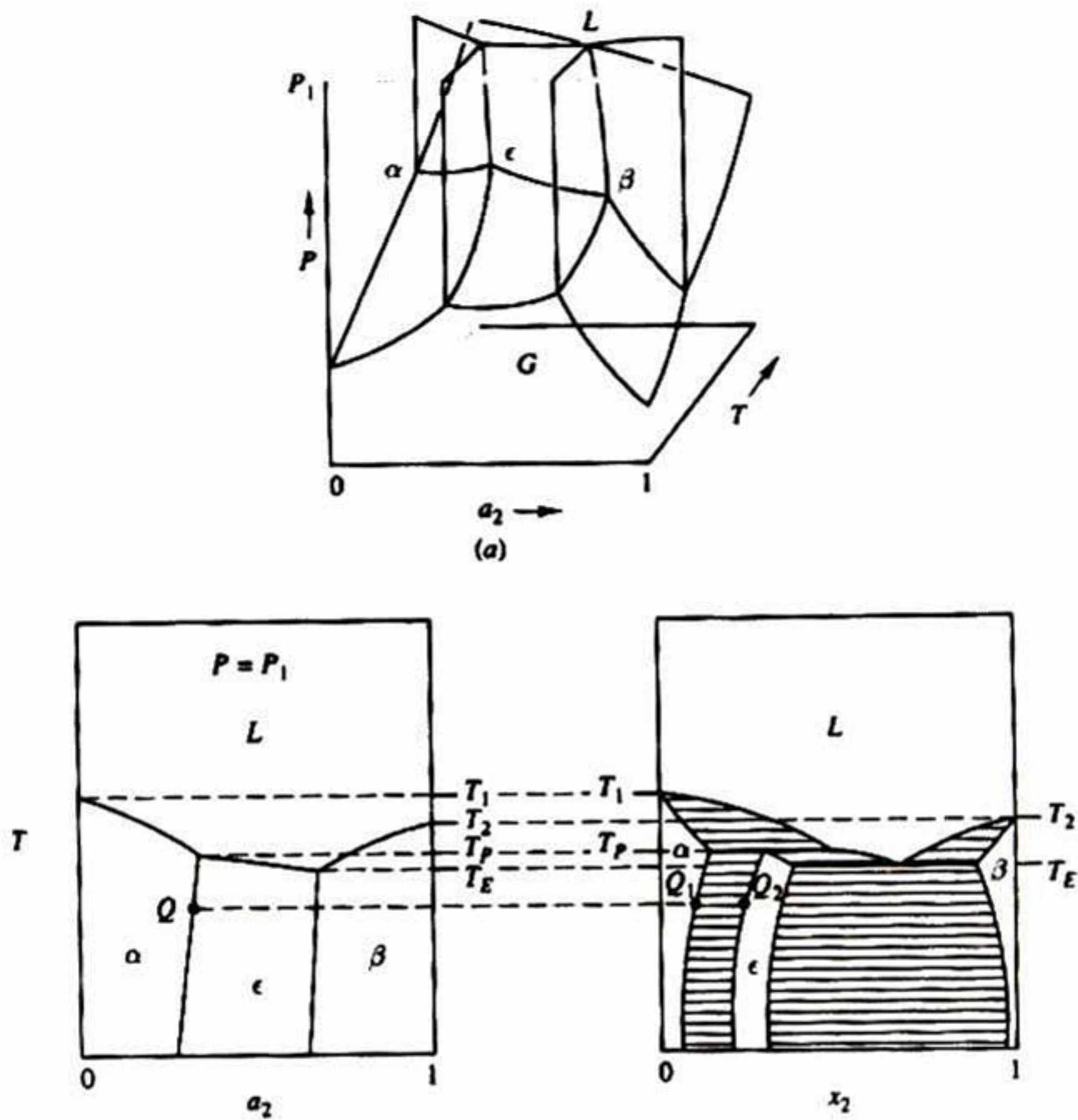


FIGURA 6. Diagrama de potenciales termodinámicos en el espacio (T, P, a_2, \dots, a_c) .

Un diagrama de fases para un sistema de "c" componentes, que es graficado en el espacio de potenciales termodinámicos, es un grafico con estructura celular. Cuando se quiere tener un diagrama particular, donde se asignen valores constantes a uno o varios potenciales, este será una sección del diagrama original como se muestra en la Figura 6.

3.2 REGLA DE LAS FASES

Para calcular el estado de equilibrio de un sistema que contiene “ Φ ” fases e “ i ” componentes, la energía de Gibbs esta definida como:

$$G^\phi = V^\phi \partial P - S^\phi \partial T + \sum_i G_i^\phi \partial n_i^\phi \quad (3.1)$$

Donde G_i^ϕ es llamada la energía de Gibbs parcial del elemento “ i ” en la fase “ Φ ”

En número de moles de “ i ” es:

$$n_i = \sum_\phi n_i^\phi \quad (3.2)$$

Si sabemos que el estado de equilibrio será cuando la energía de Gibbs alcance un mínimo. El problema es entonces minimizar la siguiente expresión:

$$G = \sum_\phi G^\phi \quad (3.3)$$

Considerando a P y T constantes, este problema se resuelve introduciendo los multiplicadores de Lagrange, “ m_i ” para cada elemento, dada las restricción de la ecuaciones (3.2). El Lagrangiano nos queda:

$$L = \sum_\phi G^\phi + \sum_i m_i (n_i - \sum_\phi n_i^\phi) \quad (3.4)$$

Para encontrar el mínimo de la función con respecto a todas las variables n_i^ϕ se debe cumplir:

$$\frac{\partial L}{\partial n_i^\phi} = 0 \quad (3.5)$$

De la ecuación (3.3) y (3.4) se tiene:

$$\frac{\partial L}{\partial n_i^\phi} = \frac{\partial G^\phi}{\partial n_i^\phi} - m_i = 0 \quad (3.6)$$

Con lo que se demuestra que el multiplicador m_i , debe tener el mismo valor a la energía parcial de Gibbs del elemento “i”, por lo tanto el multiplicador m_i es el potencial químico μ_i y eliminando los multiplicadores obtenemos las llamadas ecuaciones de equilibrio:

$$\left\{ \begin{array}{l} G_A^\alpha = G_A^\beta \dots \\ G_B^\alpha = G_B^\beta \dots \\ \dots \end{array} \right\} \quad (3.7)$$

De acuerdo al resultado de la ecuación (3.7), tenemos Φ número de ecuaciones y por la ecuación (3.2), se reducen a $(\Phi-1)$ para un sistema con Φ fases presentes. Como el potencial de cualquiera de los componentes en las fases Φ debe ser igual, entonces el número de ecuaciones se incrementa por cada componente “C” en $C(\Phi-1)$.

Las variables en este sistema termodinámico son por tanto la composición del elemento “i” en la fase Φ , por lo que existirán $C\Phi$ variables de este tipo, más la temperatura T y la presión P.

$$\text{Numero total de variables} = C\Phi + 2 \quad (3.8)$$

Las variables $C\Phi$ tienen la restricción del tipo $\sum X = 1$ y cada fase Φ genera una restricción, por lo que el número de ecuaciones del sistema está dado por:

$$\text{Numero total de ecuaciones} = C(\Phi-1) + \Phi \quad (3.9)$$

Los grados de libertad del sistema estarán dados entonces por la resta de las variables menos el número de ecuaciones.

$$f = (C\phi + 2) - [(C(\phi - 1) + \phi)] = C - \phi + 2 \quad (3.10)$$

La ecuación (3.10) es denominada la regla de las fases de Gibbs, la cual fue deducida por primera vez en 1875.

3.3 CAMBIOS DE FASE

Los cambios de fase mas conocidos como fusión, sublimación y vaporización, así como los cambios de fase entre un mismo estado de la materia, como los son pasar de una estructura cristalina a otra, son considerados transiciones de primer orden. Debido a que presentan discontinuidades en la primera derivada de la energía de Gibbs.

Por la ecuación (2.13) tenemos que para que dos fases se encuentren en equilibrio, la energía de Gibbs debe ser cero. Si la presión y la temperatura no varían, se cumple lo anterior por la ecuación (2.8), dando origen a que durante una transición de fase no varíen la presión ni la temperatura, aunque el volumen y la entropía si pueden tener variaciones.

La frontera de fase donde coexisten las dos fases, exige que la energía de Gibbs sea la misma en las dos fases a esa temperatura y presión, por lo que si tenemos dos fases:

$$G_{P,T}^{\alpha} = G_{P,T}^{\beta} \quad (3.11)$$

Que implica:

$$-S_m^{\alpha} \partial T + V_m^{\alpha} \partial P = -S_m^{\beta} \partial T + V_m^{\beta} \partial P \quad (3.12)$$

Simplificando términos se obtiene:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \quad (3.13)$$

A esta última ecuación se le llama la ecuación de Clapeyron.

3.3.1 FRONTERA SÓLIDO-LIQUIDO

La fusión es acompañada por una entalpia de fusión ΔH_{fusion} , a una temperatura definida por lo que la ecuación (3.13) es entonces:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\Delta H_{fusion}}{T_f \Delta V_m} \quad (3.14)$$

La entalpía es siempre positiva y generalmente el cambio de volumen también, por lo que la pendiente $\partial P / \partial T$ es regularmente positiva y muy pronunciada. Si ΔH_{fusion} y ΔV_m se consideran independientes de la presión y temperatura se puede integrar de la siguiente manera:

$$P = P^* + (\Delta H_{fusion} / \Delta V_m) \ln(T / T^*) \quad (3.15)$$

Donde P^* y T^* son cualquier valor de presión y temperatura en la frontera de fase. Cuando se aproximan a P con P^* y T con T^* , esta ecuación se aproxima a una recta de la forma.

$$P \approx P^* + (\Delta H_{fusion} / \Delta V_m)(T - T^*) \quad (3.16)$$

3.3.2 FRONTERA LÍQUIDO – GAS

El cambio de fase de líquido a gas va acompañado de una entalpia de evaporación, cuyo valor es positivo, mientras que ΔV_m es también positivo y mayor que en el caso de la transformación sólido a líquido, por lo que la ecuación (3.13) queda:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\Delta H_{evap}}{T_e \Delta V_m} \quad (3.17)$$

Como la pendiente depende de ΔV_m y ya que el estado gaseoso es muy sensible a los cambios de presión, un aumento en la presión genera que ΔV_m sea más pequeño, por lo cual se deduce que la ecuación (3.17) tiene forma de curva hacia arriba. Si en la ecuación (3.17) consideramos el gas como ideal y ΔH_{evap} no varía con la temperatura, la ecuación que de la siguiente manera:

$$\frac{\partial P}{P \partial T} = \frac{\Delta H_{evap}}{RT^2} \quad (3.18)$$

Integrando la ecuación (3.18) nos queda:

$$P = P^* \exp \left\{ \frac{-\Delta H_{evap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right\} \quad (3.19)$$

Esta ecuación nos proporciona la frontera liquido-gas, donde P^* es la presión de vapor a una temperatura T^* .

3.3.3 FRONTERA SÓLIDO-GAS

Como en el caso de la frontera liquido-gas, el cambio sólido-gas va acompañado de un cambio de entalpia, llamada de sublimación. Si se trata el gas como ideal y considerando la entalpia independiente de la temperatura se tiene

$$P = P^* \exp \left\{ \frac{-\Delta H_{sub}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right\} \quad (3.20)$$

ΔH_{sub} es la entalpia de sublimación y es más grande que ΔH_{evap} , por lo que la curva sólido-gas es más pronunciada que la de liquido-gas.

3.4 DIAGRAMAS DE FASES BINARIO

Las ecuaciones (3.15), (3.19) y (3.20) son aplicables a un sistema de un solo componente, cuando se tiene dos componentes, por la ecuación (3.10) que es regla de las fases, se tiene que la descripción del sistema requiere de 3 dimensiones, que son los potenciales (P, T, a_2) como se muestra en la Figura 7.

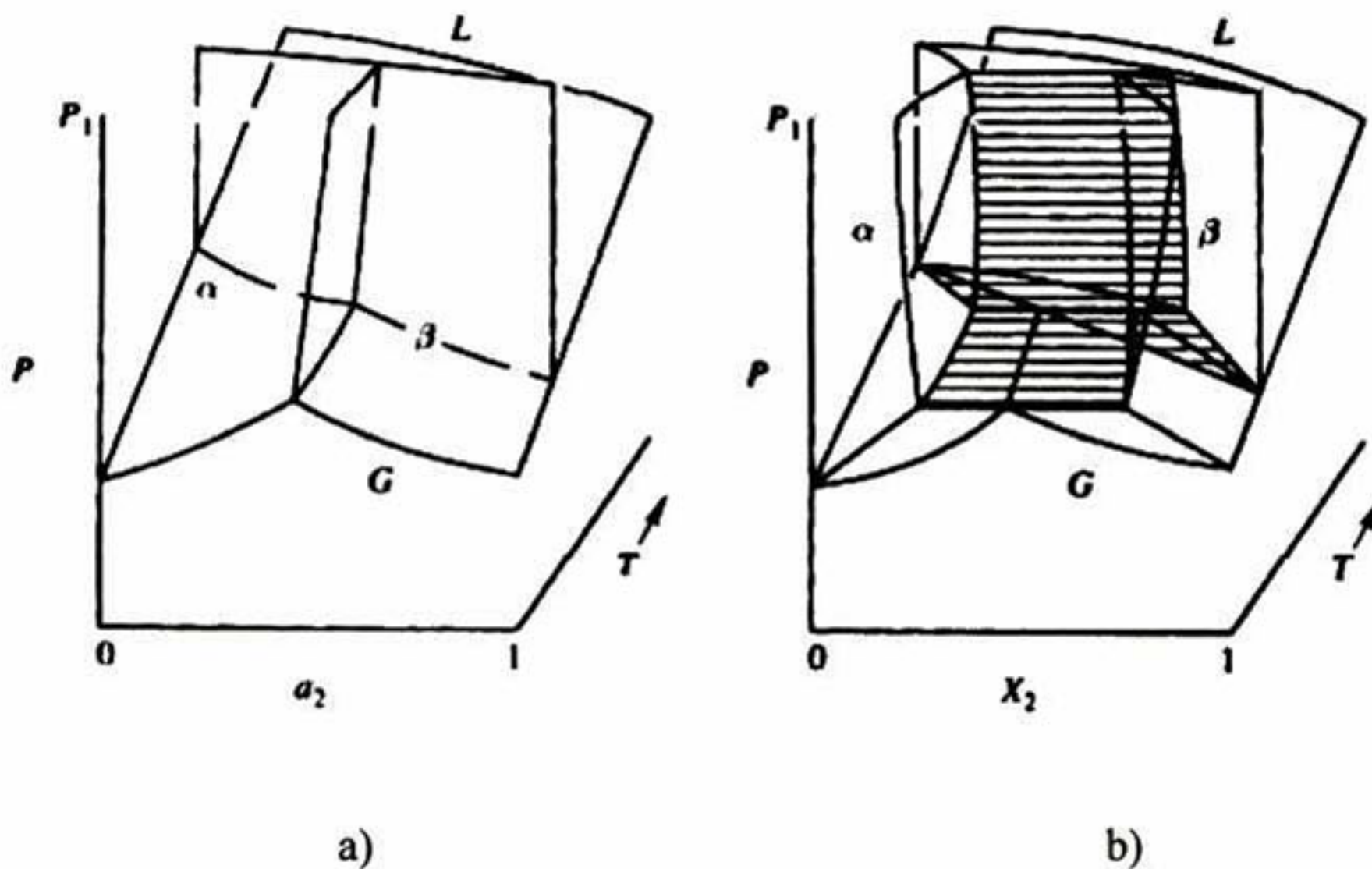


FIGURA 7. a) Diagrama de potenciales para un sistema binario. b) Diagrama de fases para un sistema binario en función de variables termodinámicas.

Para poder obtener información cuantitativa, acerca de la coexistencia de fases en un sistema binario. Es común tomar solo un corte donde se fija un potencial, que generalmente es la presión.

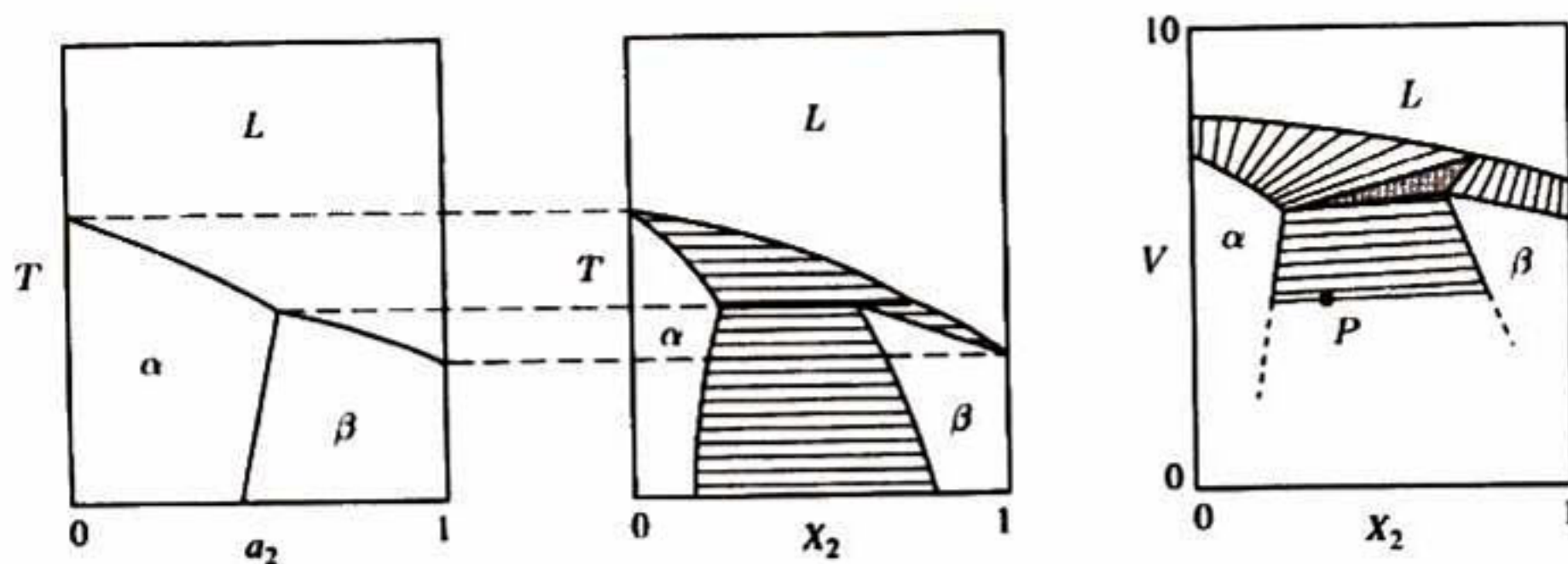


FIGURA 8. Diagrama de fases para un sistema binario donde la presión es constante

Al fijar la presión se reduce en uno los grados de libertad, pudiendo tener una representación en un espacio bidimensional.

3.4 DIAGRAMA DE FASES TERNARIO

Cuando el sistema esta compuesto de 3 componentes, los grados de libertad son 4 de acuerdo a la ecuación (3.10), por lo que la representación grafica completa de dicho sistema, requiere de un espacio de cuatro dimensiones. La visualización de un espacio de cuatro dimensiones es muy compleja, por lo que regularmente se fija el valor de la presión, convirtiéndolo en un grafico de tres dimensiones como se muestra en la Figura 9.

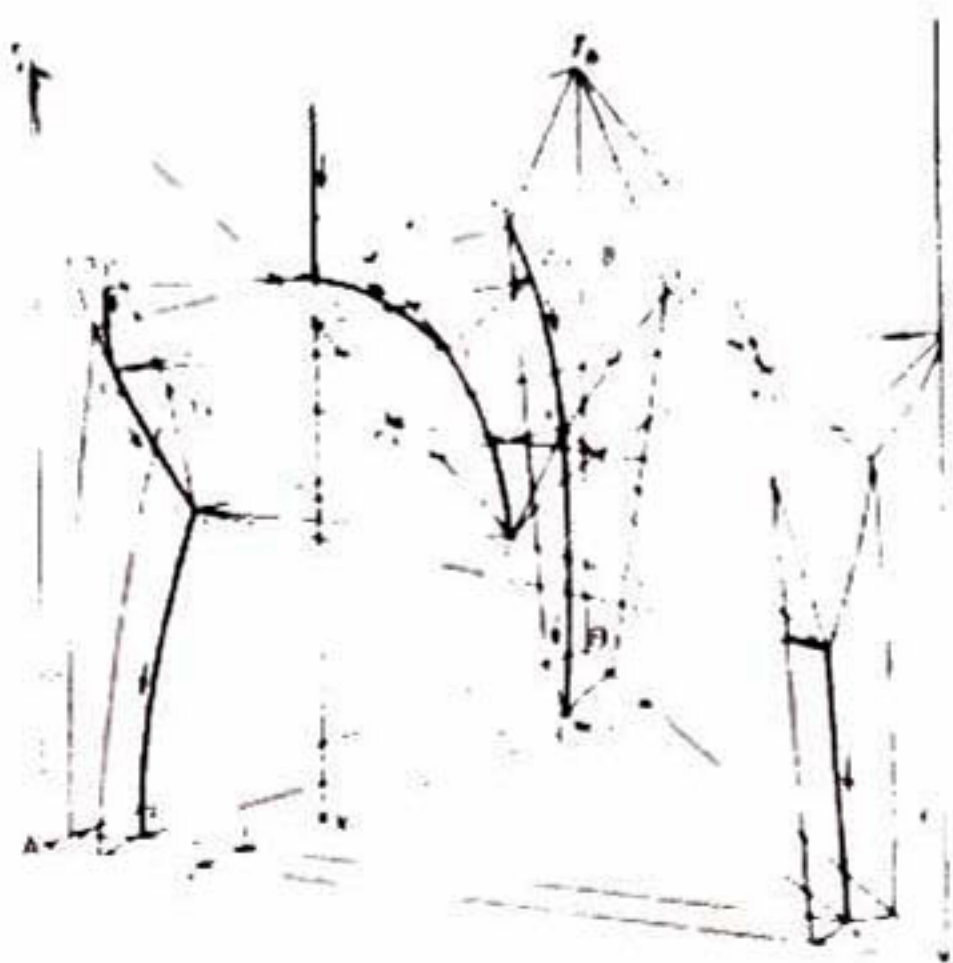


FIGURA 9. Diagrama de fases para un sistema ternario donde se mantiene la presión fija.

Para poder tener información cuantitativa impresa es necesario bajar dos grados de libertad, por lo que se pueden fijar la presión y la temperatura, quedando un gráfico en forma triangular en función de las variables de composición.

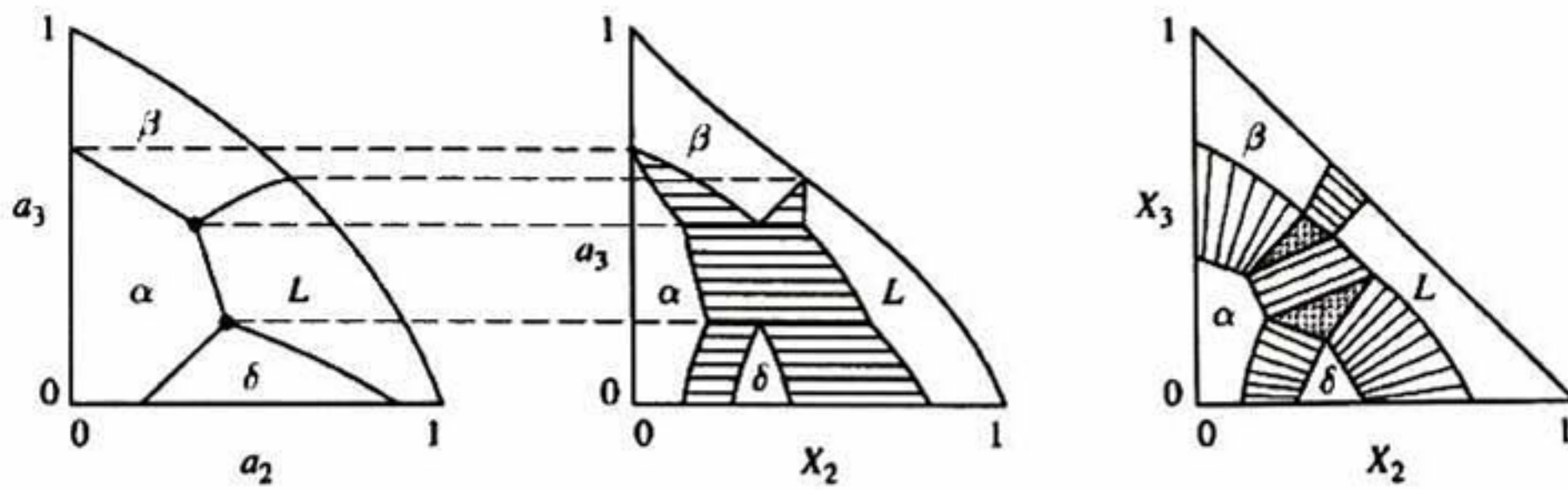


FIGURA 10. Corte isotérmico e isobarico para un diagrama ternario

En la Figura 11 se muestra las dos versiones empleadas para representar los diagramas ternarios, cuando se fija la presión y la temperatura. En la figura 10a se presenta en un plano cartesiano donde se grafica X_2 y X_3 , siendo $X_1 = 1 - (X_2 + X_3)$. Las líneas donde X_1 es constante son cuando la pendiente es -1 . El origen corresponde a la pura existencia del componente 1. Esta representación es mas frecuente cuando se trata de soluciones diluidas o cuando se encuentra cerca de la esquina de uno de los componentes.

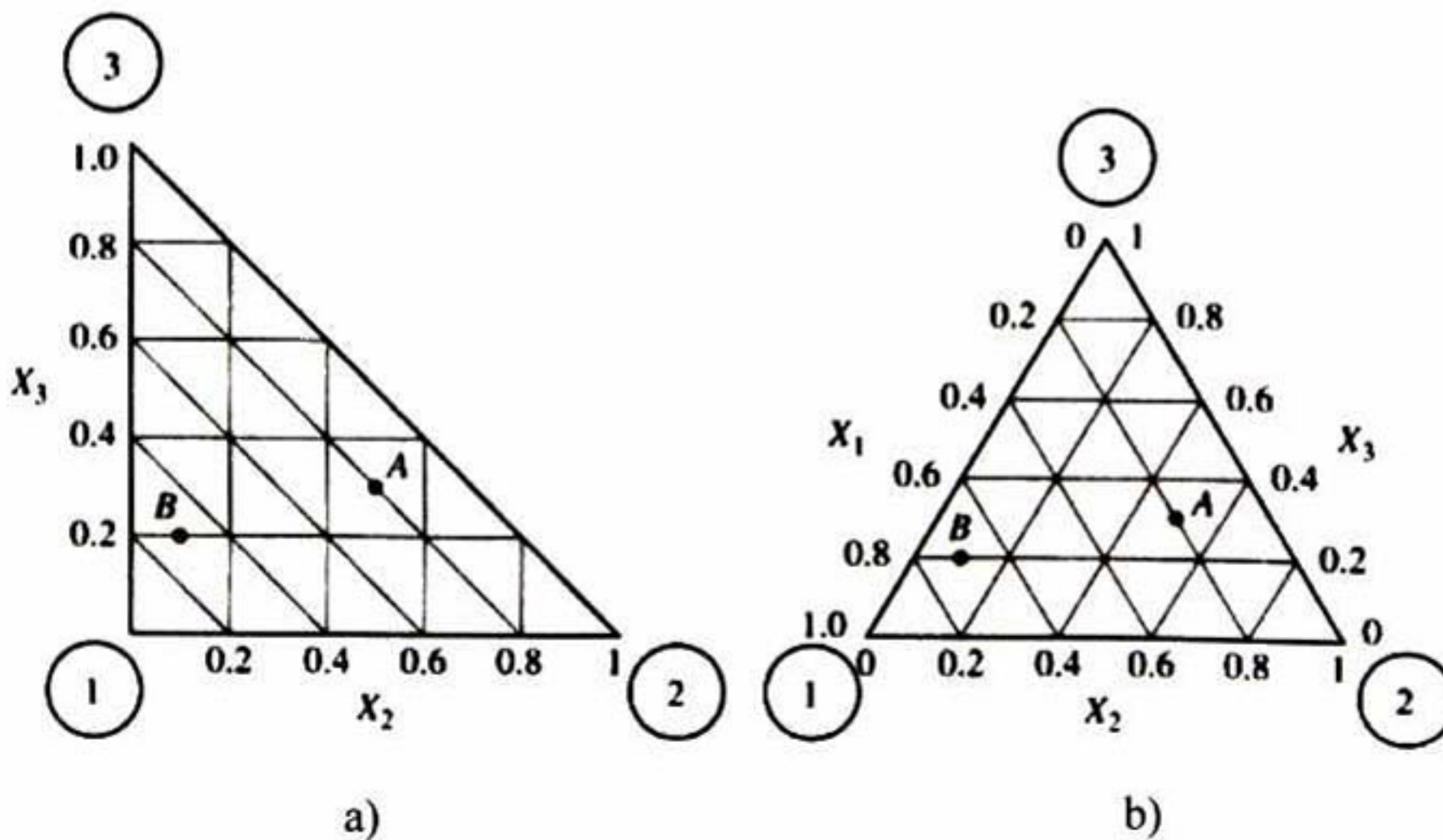


FIGURA 11. a) triangulo de composición cartesiano. b) triangulo de Gibbs

La segunda representación de la composición en un sistema ternario, como la que se muestra en la figura 11b, es la más usada en el desarrollo de diagramas ternarios. Este triángulo de composición es llamado el triángulo de Gibbs, se construye con un triángulo equilátero donde en el interior contiene líneas a 0° , 60° y 120° , que son paralelas a los lados del triángulo, y son las líneas donde la composición de unos de los elementos se mantiene constante. Cada esquina corresponde a un elemento puro, cada lado del triángulo es un sistema binario donde la composición del componente de la esquina opuesta es cero.

Otros tipos de diagramas ternarios son los llamados pseudobinarios, que son representaciones gráficas donde se fija la presión y la composición de alguno de los componentes. Partiendo de lo anterior, si se grafica la composición X_2 contra la temperatura, da como resultados un diagrama binario, similar al de la Figura 11.

3.5 LA REGLA DE LA PALANCA

3.5.1 REGLA DE LA PALANCA PARA LINEAS DE LIGA

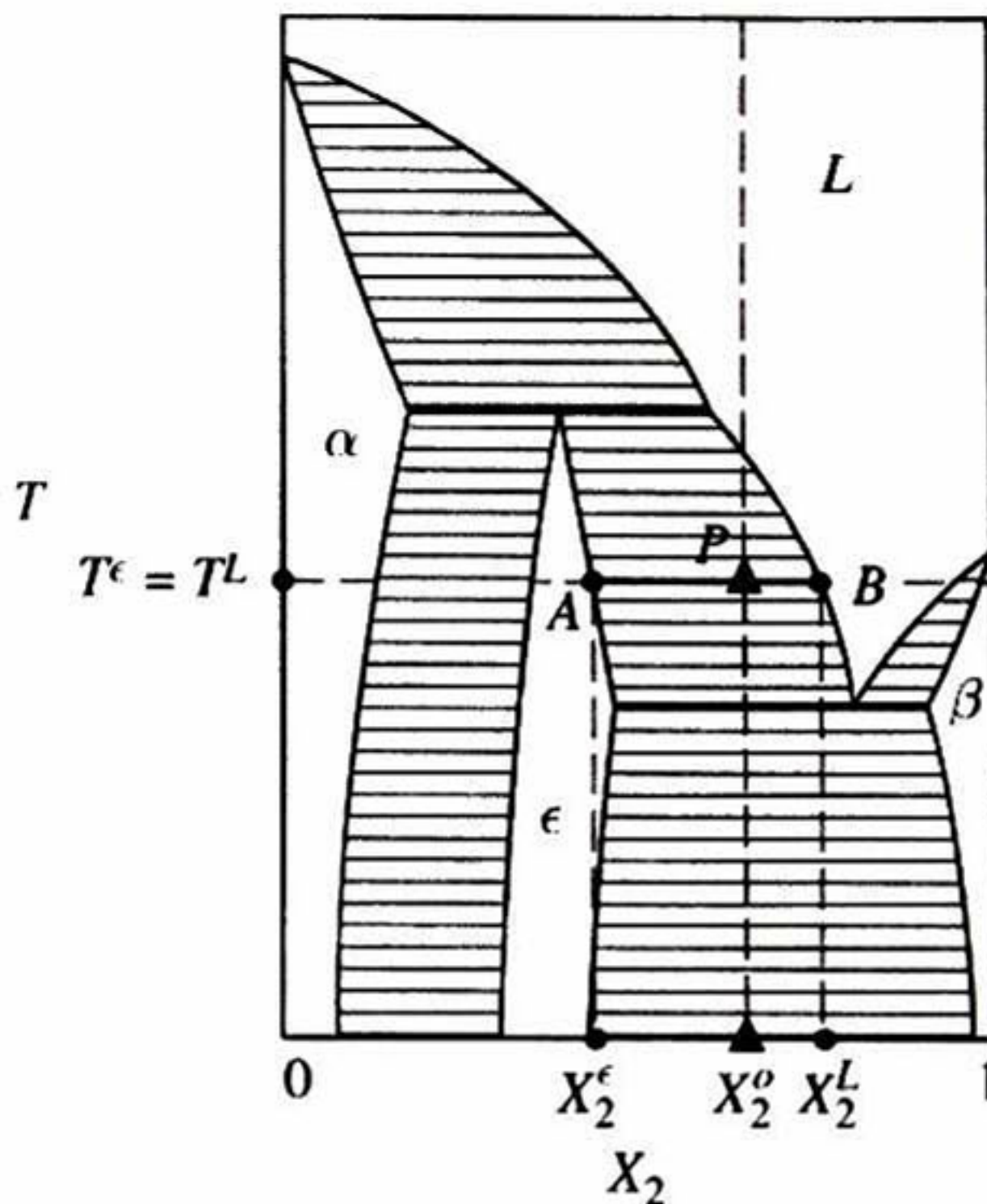


FIGURA 12. Diagrama binario que muestra líneas de liga en los campos bifásicos.

Como se muestra en la Figura 12, las líneas de liga son líneas que delimitan la coexistencia de dos fases, ya que el potencial químico es el mismo a lo largo de toda la línea. Si consideramos el punto P, que es un punto de equilibrio entre fases en términos de la composición X_2^o y la temperatura T. Este estado consiste de un mezcla de dos fases, ϵ con las propiedades $(X_2^\epsilon, T^\epsilon)$ y el líquido con (X_2^L, T^L) , en este particular caso el potencial es T y las condiciones de equilibrio requieren que $T^\epsilon = T^L$.

Si el sistema esta compuesto por n_T moles, que es la cantidad total de moles en el sistema. n_ϵ y n_L son la cantidad de moles de la fase ϵ y L respectivamente. El número de moles del componente 2 en ϵ es $n_\epsilon X_2^o$, lo mismo que en la fase liquida $n_L X_2^o$. La conservación del componente 2 requiere que:

$$n_T X_2^* = n_\epsilon X_2^\epsilon + n_L X_2^L \quad (3.21)$$

Si dividimos la ecuación (3.21) por n_T

$$X_2^* = \frac{n_\epsilon}{n_T} X_2^\epsilon + \frac{n_L}{n_T} X_2^L = f^\epsilon X_2^\epsilon + f^L X_2^L \quad (3.22)$$

Donde f^ϵ y f^L son las fracciones de fase, en equilibrio $f^\epsilon = 1 - f^L$ entonces la ecuación (3.22) se transforma en:

$$X_2^* = f^\epsilon X_2^\epsilon + (1 - f^\epsilon) X_2^L = X_2^L + f^\epsilon (X_2^\epsilon - X_2^L) \quad (3.23)$$

La fracción de ϵ estará dada entonces por:

$$f^\epsilon = \frac{(X_2^L - X_2^*)}{(X_2^L - X_2^\epsilon)} \quad (3.24)$$

La fracción de líquido es por tanto:

$$f^L = 1 - \frac{(X_2^L - X_2^*)}{(X_2^L - X_2^\epsilon)} = \frac{(X_2^* - X_2^\epsilon)}{(X_2^L - X_2^\epsilon)} \quad (3.25)$$

De la Figura 10 se puede interpretar gráficamente que $f^\epsilon = \frac{PB}{AB}$ y $f^L = \frac{AP}{AB}$ que es la llamada *regla de la palanca*. La cual puede ser aplicada a cualquier línea de liga para cualquier campo de fase binario.

3.5.2 REGLA DE LA PALANCA EN TRIANGULOS

Cuando tenemos un campo de coexistencia de tres fases, en lugar de formar una línea se forma una superficie llamada triángulo de liga. Son triángulos donde en su interior el potencial es el mismo, como el de la Figura 13.

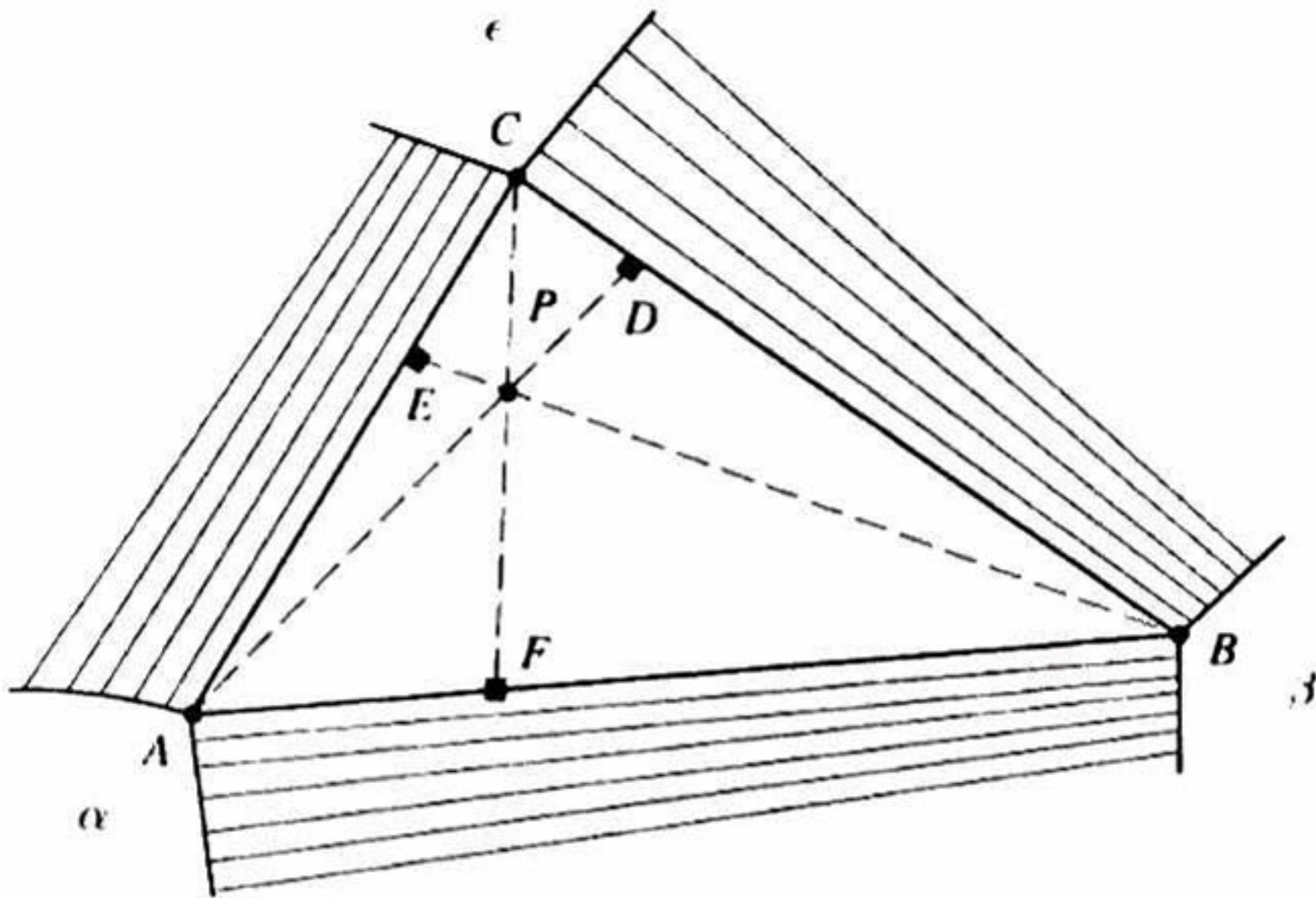


FIGURA 13. triángulo del mismo potencial donde coexisten tres fases.

A estos triángulos se les puede llamar subsistemas y la manera de calcular la fracción de fase que hay en un punto cualquiera "P", es trazando una línea recta desde cada una de las esquinas y que pase por el punto "P". Entonces la cantidad de fases estará dada por las siguientes ecuaciones:

$$\left\{ \begin{array}{l} 1. f^{\alpha} = \frac{PD}{AD} \\ 2. f^{\beta} = \frac{PE}{BE} \\ 3. f^{\epsilon} = \frac{PF}{CF} \end{array} \right. \quad (3.26)$$

3.6 DIAGRAMAS ENERGIA LIBRE-COMPOSICION (G-X)

La manera de visualizar la conexión entre el dominio de estabilidad de las fases y las propiedades termodinámicas de las mismas son los gráficos de energía de Gibbs contra composición (G-X), donde para cada fase se grafica la energía libre de mezcla contra el componente 2 a una temperatura y presión constante. La Figura 14 muestra que considerando una solución ideal, cada una de esas curvas son de la familia matemática de la ecuación (2.23).

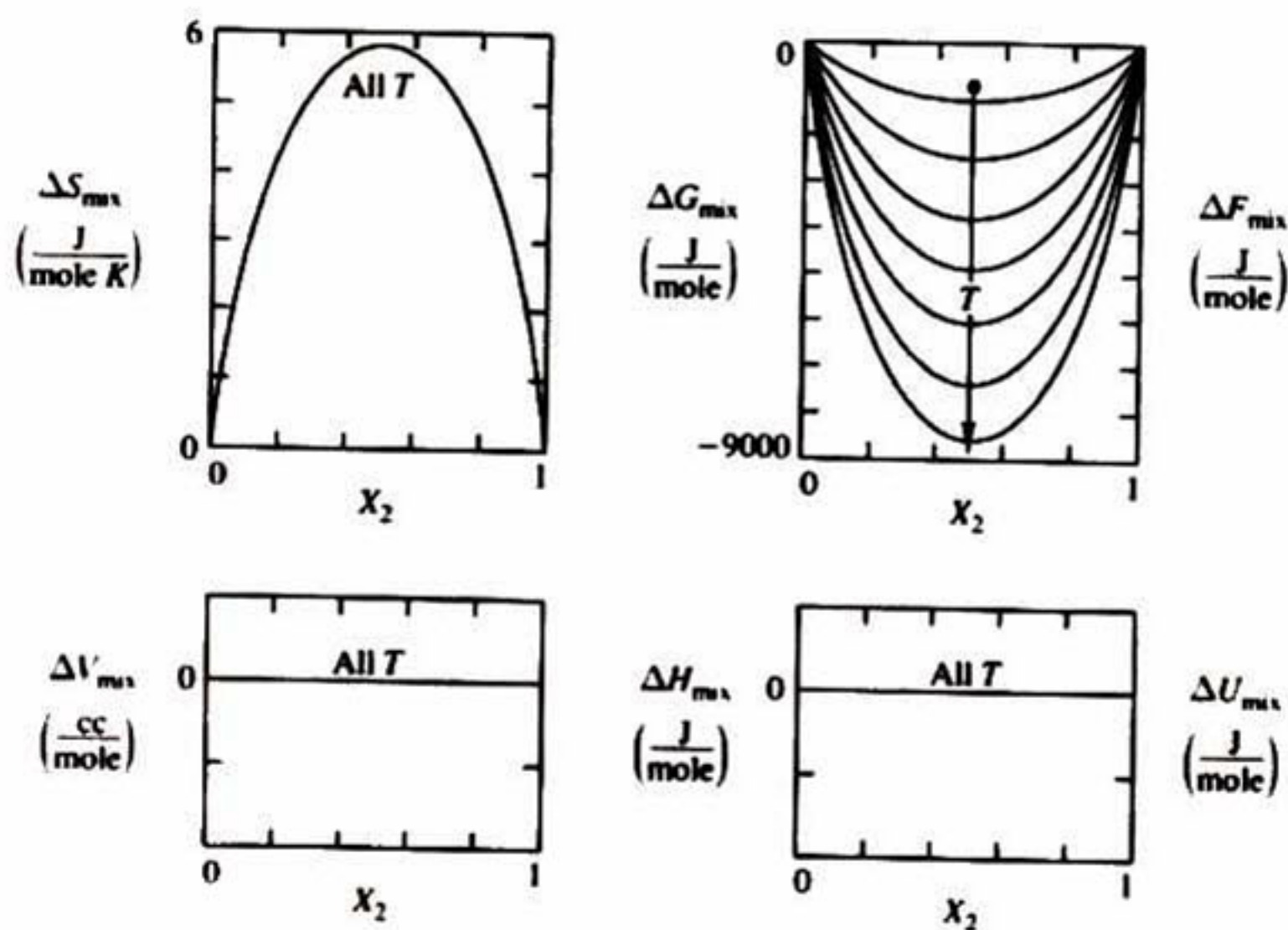


FIGURA 14. La función de la energía de Gibbs ideal tiene familias de curvas con un mínimo en 0.5 de X_2 . Por ser ideal se muestra que no hay cambios en volumen ni entalpía.

En las graficas se muestra que las curvas son simétrica en $X_2=0.5$, siendo este también el valor mínimo a una energía de $-RT \cdot \ln(2)$, este mínimo aumentara linealmente con la temperatura.

3.6.1 ESTADOS DE REFERENCIA PARA LAS CURVAS (G-X)

Los diagramas (G-X) pueden ser construidos con una función de energía para cada fase, donde en caso de ser una solución, debe generarse desde un punto inicial donde no hay mezcla este punto inicial, para cada componente, se le conoce como “estado de referencia”, dichos estados requieren tener cuatro atributos que son los siguientes:

- Presión: que sea la misma en la solución.
- Temperatura: la misma que en la solución.
- Composición: que sea un componente puro
- Forma de la fase: que sea la misma fase que la de la solución.

Esto nos dice que si tuviéramos una solución de los componentes 1 y 2 en la fase líquida a 1000 K, el modelo de solución ideal asumirá que el estado de referencia para el componente 1, es líquido con el componente 1 puro a 1000 K y una atmósfera; y para el componente 2 se asume líquido con el componente 2 puro a 1000 K y una atmósfera.

La expresión para la energía de Gibbs de mezcla, puede escribirse en función de los estados de referencia explícitos de la manera siguiente:

$$\Delta G_{mix}^{\alpha} \{ \alpha; \alpha \} = X_1^{\alpha} (\bar{G}_1^{\alpha} - G_1^{\circ\alpha}) + X_2^{\alpha} (\bar{G}_2^{\alpha} - G_2^{\circ\alpha}) \quad (3.27)$$

$$\Delta G_{mix}^L \{ L; L \} = X_1^L (\bar{G}_1^L - G_1^{\circ L}) + X_2^L (\bar{G}_2^L - G_2^{\circ L}) \quad (3.28)$$

Cuando se quiere cambiar de estados de referencia, se hace un proceso en el que a partir de las ecuaciones (3.27) y (3.28), se puedan deducir las combinaciones de esas fases.

$$\Delta G_{mix}^{\alpha} \{ \alpha; L \} = X_1^{\alpha} (\bar{G}_1^{\alpha} - G_1^{\circ\alpha}) + X_2^{\alpha} (\bar{G}_2^{\alpha} - G_2^{\circ L}) \quad (3.29)$$

$$\Delta G_{mix}^L \{ \alpha; L \} = X_1^L (\bar{G}_1^L - G_1^{\circ \alpha}) + X_2^L (\bar{G}_2^L - G_2^{\circ L}) \quad (3.30)$$

Para combinar la ecuación (3.29) con la (3.27) sumamos y restamos dentro de los paréntesis del componente 2 la energía $G_2^{\circ \alpha}$.

$$\Delta G_{mix}^{\alpha} \{ \alpha; L \} = X_1^{\alpha} (\bar{G}_1^{\alpha} - G_1^{\circ \alpha}) + X_2^{\alpha} (\bar{G}_2^{\alpha} - G_2^{\circ \alpha} + G_2^{\circ \alpha} - G_2^{\circ L}) \quad (3.31)$$

$$\Delta G_{mix}^{\alpha} \{ \alpha; L \} = X_1^{\alpha} (\bar{G}_1^{\alpha} - G_1^{\circ \alpha}) + X_2^{\alpha} (\bar{G}_2^{\alpha} - G_2^{\circ \alpha}) + X_2^{\alpha} (G_2^{\circ \alpha} - G_2^{\circ L}) \quad (3.32)$$

$$G_2^{\circ \alpha} - G_2^{\circ L} = \Delta G_2^{\circ L \rightarrow \alpha} \quad (3.34)$$

Donde $\Delta G_2^{\circ L \rightarrow \alpha}$ es la energía de Gibbs, de la transformación del componente 2 de la fase L a la fase α . Por lo que finalmente se puede escribir:

$$\Delta G_{mix}^{\alpha} \{ \alpha; L \} = \Delta G_{mix}^{\alpha} \{ \alpha; \alpha \} + X_2^{\alpha} \Delta G_2^{\circ L \rightarrow \alpha} \quad (3.35)$$

$$\Delta G_{mix}^L \{ \alpha; L \} = \Delta G_{mix}^L \{ L; L \} + X_1^{\alpha} \Delta G_1^{\circ \alpha \rightarrow L} \quad (3.36)$$

Las ecuaciones (3.35) y (3.36) muestran que si $X_2 = 0$, $\Delta G_{mix} = 0$ y si $X_2 = 1$, $\Delta G_{mix} = \Delta G_2^{\circ L \rightarrow \alpha}$ como se muestra en la Figura 15.

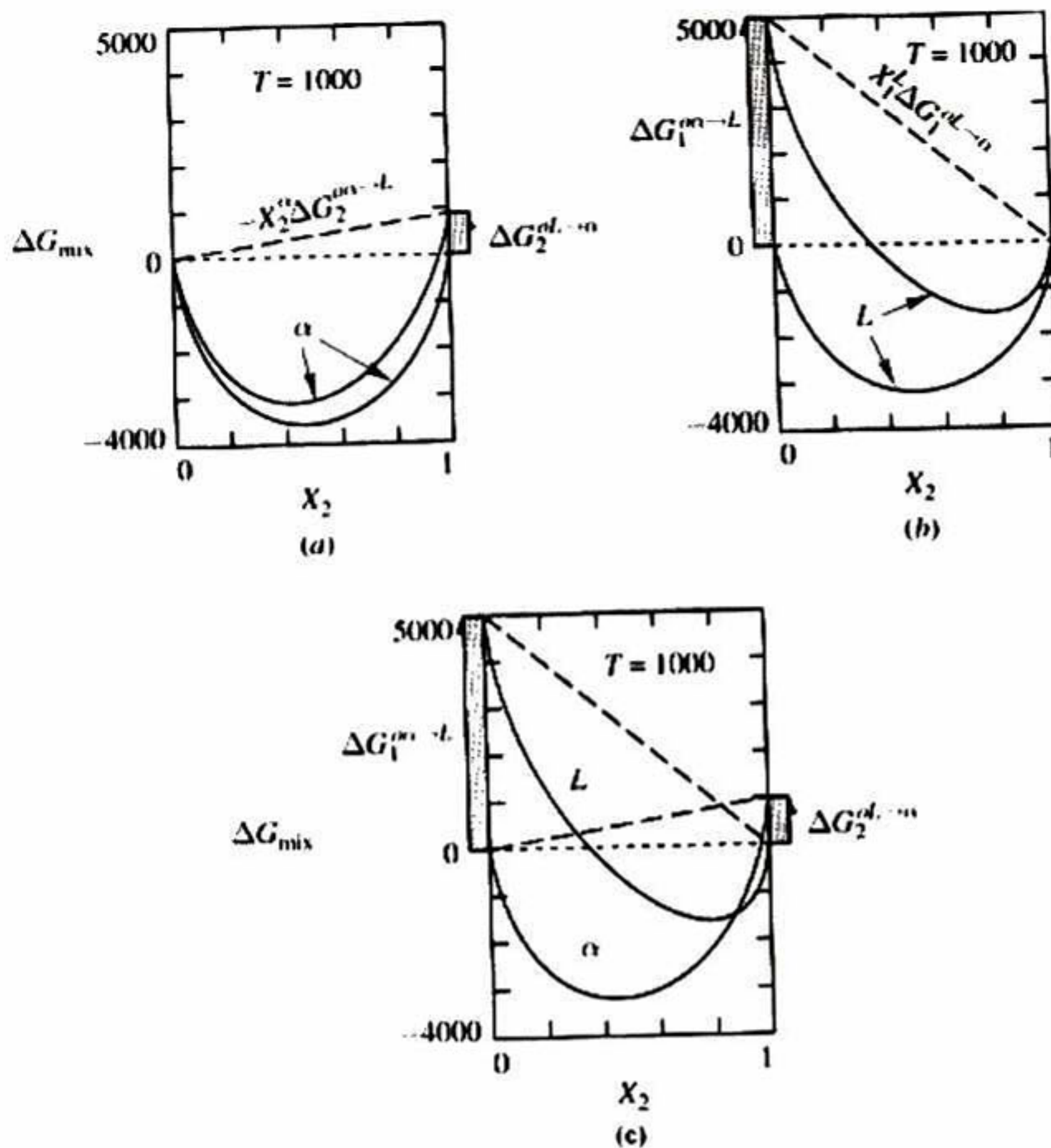


FIGURA 15. Efecto en las grafías G-X por el cambio de estado de referencia para (a) solución sólida, α y (b) solución líquida L. El comportamiento de la mezcla se ve en (c) donde los estados de referencia son consistentes.

Los cambios en el estado de referencia para la solución, alteran el valor de la actividad y del coeficiente de actividad para los componentes en la solución. Por lo que es necesario replantear una formulación para la actividad, en función del estado de referencia.

$$\mu_k - \mu_k^\circ = RT \ln(a_k) \quad (3.37)$$

Si se aplica a un componente en una fase la ecuación (3.37) nos queda:

$$\mu_c^\phi - \mu_c^{\circ\phi} = RT \ln(a_c^\phi) = \bar{G}_c^\phi - G_c^{\circ\phi} \quad (3.38)$$

Si el estado de referencia del componente “c” se encuentra en una fase diferente de Φ , por ejemplo una fase ε y se requiere definir el coeficiente de actividad para “c” en la fase Φ .

$$\bar{G}_c^\Phi - G_c^{\varepsilon} = RT \ln(a_c^\Phi) \quad (3.39)$$

Donde a_c^Φ es diferente que a_c^ε , agregando G_c^{ε} a los dos lados de la ecuación nos queda:

$$\bar{G}_c^\Phi - G_c^{\varepsilon} + G_c^{\varepsilon} - G_c^{\Phi} = RT \ln(a_c^\Phi) \quad (3.40)$$

$$RT \ln(a_c^\Phi) + \Delta G_c^{\varepsilon \rightarrow \Phi} = RT \ln(a_c^\varepsilon) \quad (3.41)$$

$$a_c^\Phi = a_c^\varepsilon e^{\Delta G_c^{\varepsilon \rightarrow \Phi} / RT} \quad (3.42)$$

$$\gamma_c^\Phi = \gamma_c^\varepsilon e^{\Delta G_c^{\varepsilon \rightarrow \Phi} / RT} \quad (3.43)$$

3.6.2 CAMPO DE FASE EN LAS CURVAS (G-X)

De la ecuación (3.7) obtuvimos que la condición de equilibrio de las fases es cuando la energía de Gibbs parcial con respecto alguno de los componentes, es igual para las fases que se encuentran en equilibrio. En un diagrama (G-X) la manera de ver el campo donde coexisten las fases, es trazando la derivada de G con respecto a X, generando así una tangente a la curva de energía de Gibbs. Cuando dos curvas comparten la misma tangente, quiere decir que tienen el mismo potencia químico y por tanto están en equilibrio, como se muestra en la Figura 16

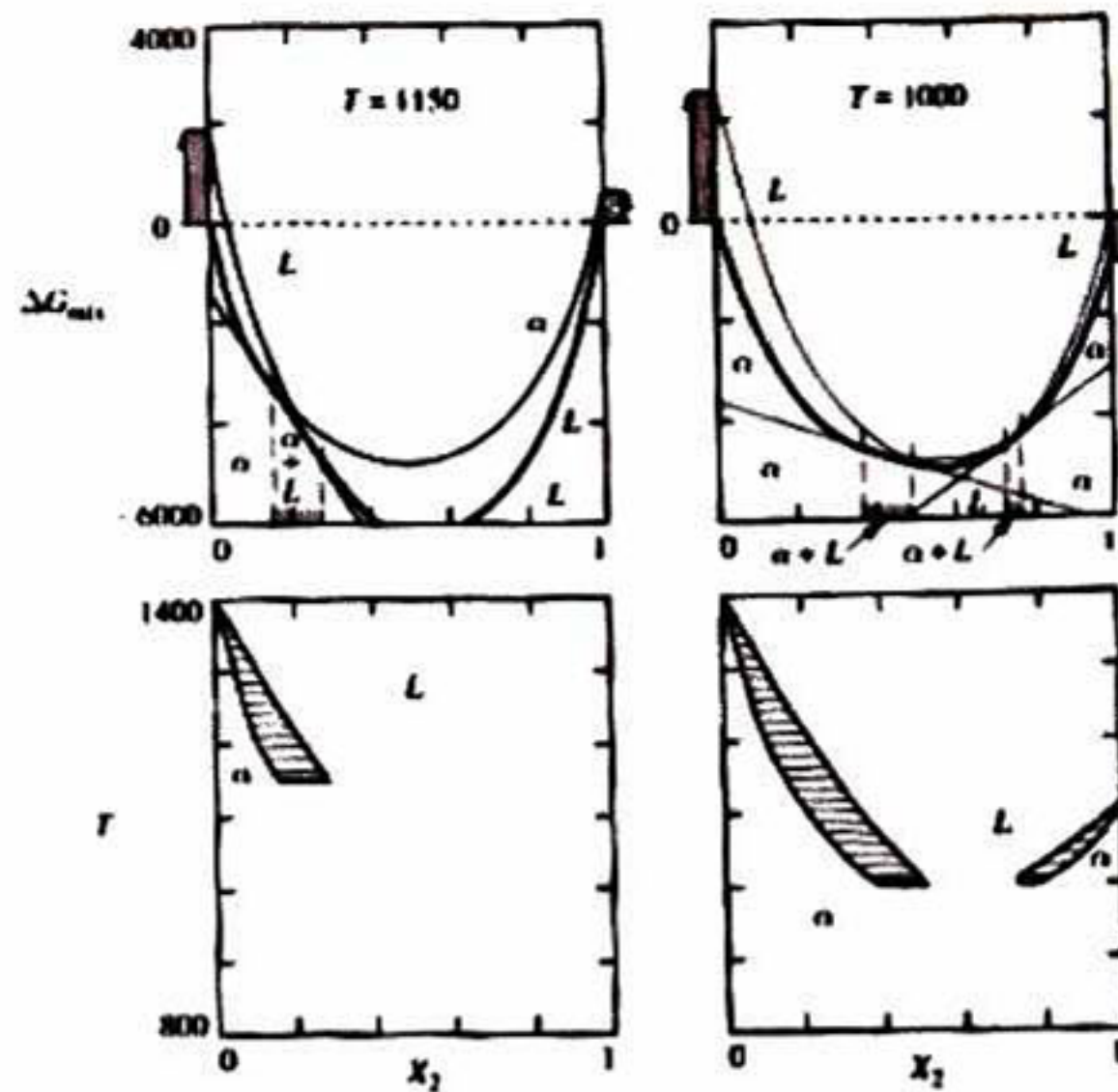


FIGURA 16. Construcción de diagramas de fase a partir de los diagramas G-X

En el diagrama (G-X) se mantiene constante la presión y la temperatura. Para la construcción de un diagrama binario, es necesario hacer estos diagramas a diferentes temperaturas, para poder calcular el total de los campos de fases que se forman.

Para un diagrama ternario, el diagrama (G-X) tiene un grado de libertad más respecto al binario, por lo que no se formaran tangentes sino superficies del mismo potencia, donde coexisten las fases. Para un diagrama de multicomponentes es necesario fijar las composiciones de algunos de ellos, de tal manera que los grados de libertad sean máximo 4. Así, fijando presión y temperatura se puede tener un gráfico de G contra X_1 y X_2 que sería el caso de un ternario.

3.7 REACCIONES INVARIANTES.

Las reacciones invariantes, se llaman así debido a que no tienen grados de libertad, por lo cual no pueden variar en composición, temperatura o presión. Estas reacciones son

las que delimitan el dominio y coexistencia de las fases. En la Figura 17, se muestran las reacciones invariantes típicas para un diagrama binario.

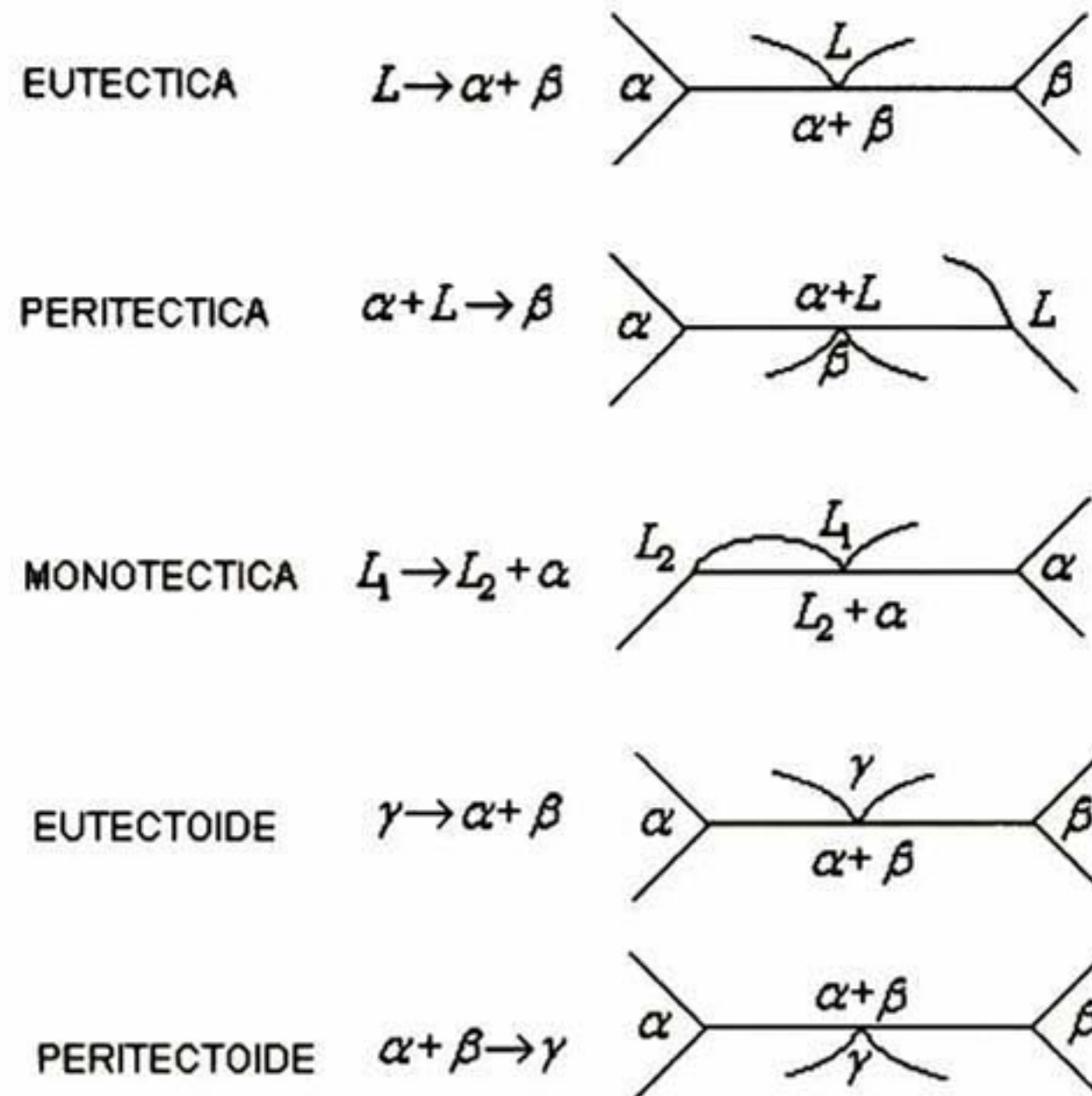


FIGURA 17. Reacciones invariante más importantes para un sistema binario.

Para los diagramas ternarios las reacciones invariantes cambian con respecto a la de un binario por el grado de libertad extra, lo que genera para un sistema ternario, que las reacciones invariantes tengan una fase más en coexistencia.

Las reacciones invariantes ternarias tienen el mismo nombre que en el caso de las binarias, solo se le agrega la palabra ternario, como por ejemplo: "eutectico ternario" y entonces se sabrá que la fase liquida se trasformara en 3 fases sólidas diferentes.

La transformación congruente es cuando se forma un compuesto intermetalico como se muestra en la figura 18

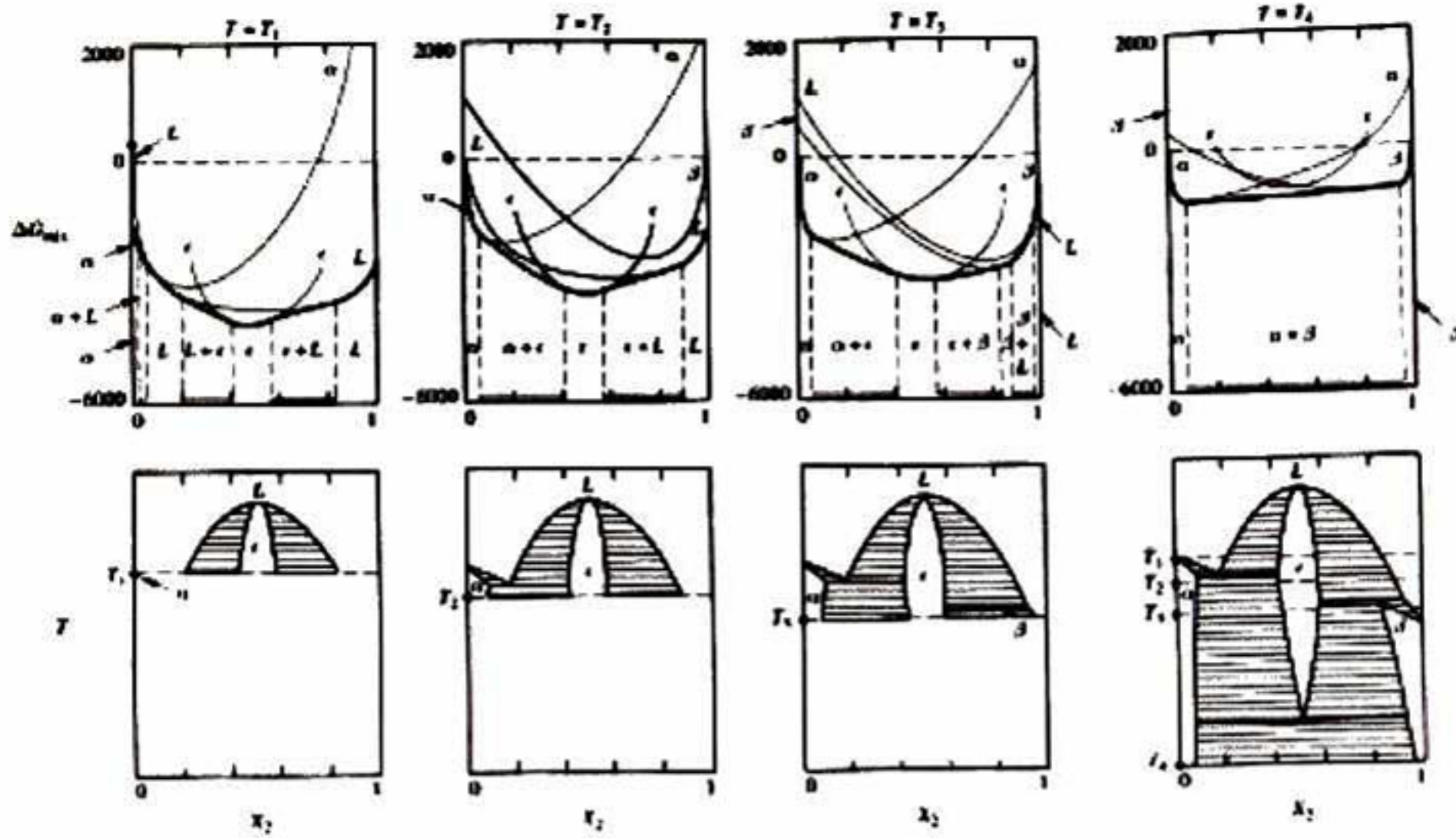


FIGURA 18. Se puede ver como la transformación congruente afecta a la energía de Gibbs de la Fase líquida en $X_2=0.5$.

Esta reacción también se puede considerar invariante, ya que es fija en composición y temperatura, pero a diferencia de las anteriores el número de fases es siempre dos. Por lo que se esperaría que tuviera grados de libertad para moverse, sin embargo, es fija en composición porque tiene la condición de que la composición del líquido es igual a la del sólido, teniendo restricciones del tipo $X_{1,2,c}^{liquido} = X_{1,2,c}^{sólido}$, con las cuales los grados de libertad también se hacen cero.

Los diagramas de fases se han convertido en una herramienta esencial en la investigación de nuevos materiales, el estudio de ellos junto con las propiedades termodinámicas de un sistema de dos o más componentes en un plano bidimensional y tridimensional, nos brinda un amplio panorama para el estudio del procesamiento de materiales.

MODELOS TERMODINAMICOS

4.1 SOLUCION IDEAL

El modelo de solución ideal es basado en la ecuación (2.23), donde no hay una entalpia asociada a la mezcla de los elementos, lo único que genera un cambio de energía es el cambio de entropía, siendo este cambio:

$$\Delta S_{mez} = nR(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (4.1)$$

Por ser una función de estado la energía de Gibbs, es necesario tener un punto de referencia, que es de los elementos puros en la fase a una atmósfera de presión. El modelo de solución ideal queda entonces:

$$\Delta G_{mix} = \sum_i X_i G_i^0 + RT \sum_i X_i \ln X_i \quad (4.2)$$

El hecho de no tener una entalpía asociada en este modelo, nos habla de que en el proceso de mezclado no hay calor absorbido ni generado, lo que implica que no son consideradas las interacciones entre las partículas. El modelo de solución ideal no logra describir sistemas reales y se limita solo a casos muy particulares.

4.2 MODELO DE SOLUCION REGULAR

El concepto de solución regular esta basado en dos preceptos fundamentales, que son los que definen el proceso de mezclar los componentes.

1. La entropía de mezclado, es la misma que en el caso de la solución ideal para todos los componentes y todas las temperaturas.
2. La entalpía de la solución a diferencia del modelo ideal no es cero y es solo función de la composición:

$$\Delta \bar{H}_k^{xs} = \Delta \bar{H}_k(X_1, X_2, \dots) \quad (4.3)$$

Definiremos una función $\Delta \bar{G}_k^{xs}$ que es la energía de exceso de la solución, por lo que la energía de Gibbs del sistema se define como:

$$\Delta G = \Delta G^{ideal} + \Delta G^{xs} \quad (4.4)$$

Y la energía de exceso entonces de acuerdo a la ecuación (2.8) será:

$$\Delta \bar{G}_k^{xs} = \Delta \bar{H}_k^{xs} - T \Delta \bar{S}_k^{xs} \quad (4.5)$$

Por lo establecido en el precepto uno, la entropía de exceso debe ser cero y la entalpia de exceso tiene que ser una función que solo dependa de la composición. Si la entalpia dependiera de la temperatura por la ecuación (2.8) a presión constante $\Delta S \neq 0$ y no se cumple con el precepto 1.

$$\Delta \bar{G}_k^{xs} = \Delta \bar{H}(X_1, X_2, \dots) \quad (4.6)$$

Si el coeficiente de actividad mide la desviación de la idealidad de la solución, podemos expresarlo en función de la entalpia.

$$\Delta \bar{G}_k^{xs} = \Delta \bar{H}(X_1, X_2, \dots) = RT \ln(\gamma_k) \quad (4.7)$$

$$\gamma_k = e^{\Delta \bar{H}_k / RT} \quad (4.8)$$

La entalpia de mezcla la podemos expresar por medio de parámetros ajustables de una manera sencilla.

$$\Delta H_{mix} = \Omega_0 X_1 X_2 \quad (4.9)$$

La energía de mezclado es entonces:

$$\Delta G_{mix} = \Omega_0 X_1 X_2 + RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \quad (4.10)$$

La figura 19 muestra como varía la energía de Gibbs por distintos valores de la entalpia de mezcla, donde valores positivos en la entalpia de Gibbs pueden generar una brecha de solubilidad, lo que en otras palabras es una misma fase con dos composiciones distintas en el equilibrio.

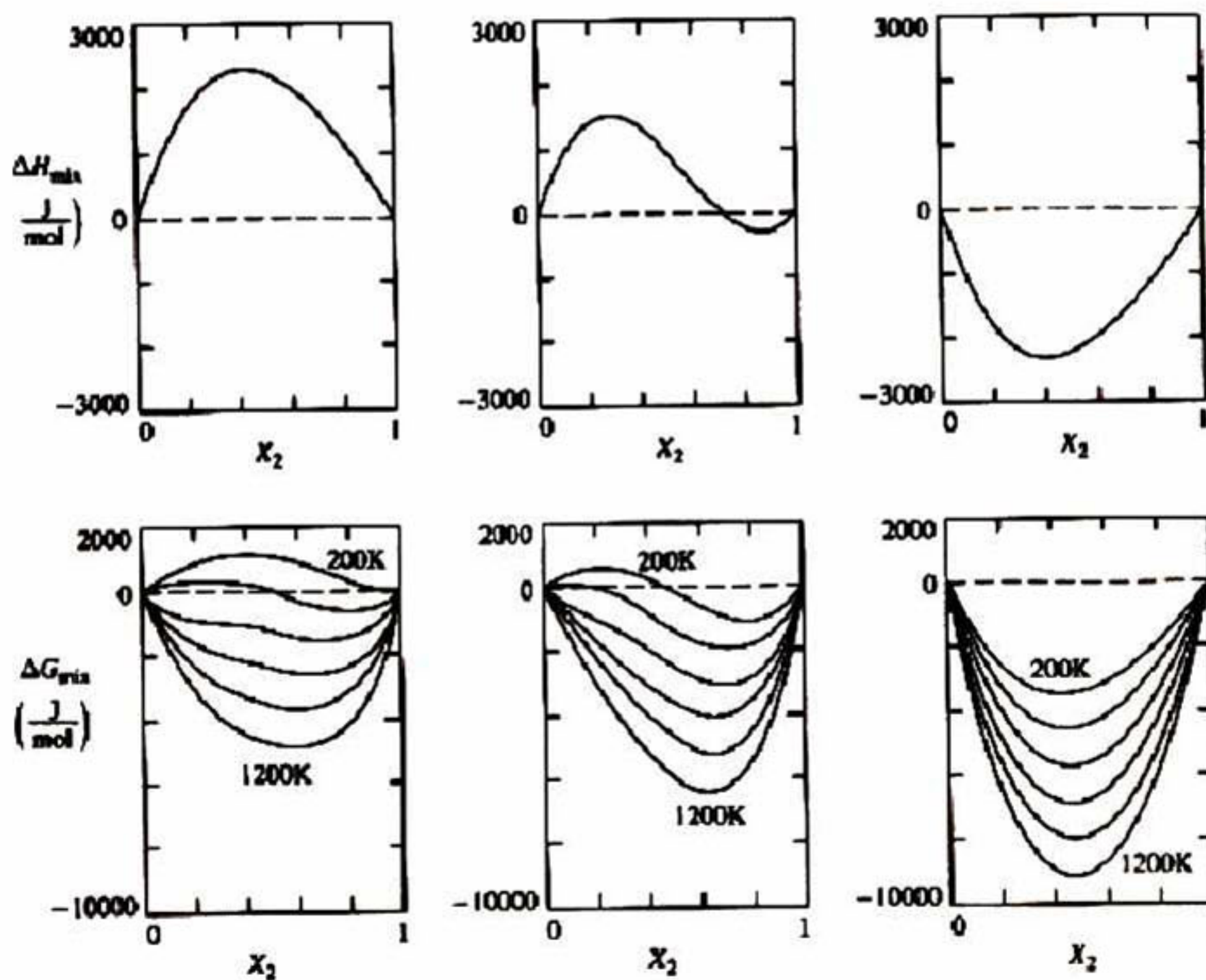


FIGURA 19. Las Curvas de Energía de Gibbs son desplazadas de la idealidad por la entalpia de mezcla.

Al ser la entalpía la diferencia entre una solución ideal y una no ideal, nos refleja el hecho de que esta relacionada con las interacciones de los átomos en la mezcla. Si consideramos para un sistema A,B que hay interacciones del tipo AA, BB y AB, tendremos una cantidad de esas interacciones $w_{i,j}$, la energía estará dada por:

$$E_0 = w_{AA}E_{AA} + w_{AB}E_{AB} + w_{BB}E_{BB} \quad (4.11)$$

Si el sistema tiene N átomos y el número de coordinación es Z, el número de interacciones son:

$$\left\{ \begin{array}{l} w_{AA} = \frac{1}{2}NZX_A^2 \\ w_{BB} = \frac{1}{2}NZX_B^2 \\ w_{AB} = NZX_AX_B \end{array} \right. \quad (4.12)$$

X_A y X_B son las fracciones molares de los componentes. Sustituyendo la ecuación (4.12) en (4.9) tenemos:

$$E_0 = \frac{NZ}{2}(X_A E_{AA} + X_B E_{BB} + X_A X_B (2E_{AB} - E_{AA} - E_{BB})) \quad (4.13)$$

Si el estado de referencia es el de los elementos puros entonces la ecuación (4.13) nos queda:

$$E_0 = \frac{NZ}{2} X_A X_B (2E_{AB} - E_{AA} - E_{BB}) \quad (4.14)$$

Donde E_0 es la entalpía de la mezcla y en base a la ecuación (4.9); el coeficiente Ω_0 , es el coeficiente de interacción.

4.3 SOLUCIONES NO REGULARES (sub-regular)

La mayoría de los sistemas, reales presentan diferentes cambios de entropía respecto al modelo ideal. Por lo que la descripción de la energía de exceso, debe contener parámetros que incluyan las desviaciones de la entropía ideal, ya que la entropía de exceso no es cero. El coeficiente de interacción Ω_0 , puede ser dependiente de la temperatura. La manera más común de expresar una solución sub-regular es por medio de la ecuación de Redlich-Kister²⁸, que es una expansión en serie de potencias de la ecuación (4.9). Para un sistema binario nos queda:

$$\Delta G_m = G_1^0 + G_2^0 + RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) + X_1 X_2 \sum_v L_{1,2}^v (X_1 - X_2)^v \quad (4.15)$$

Una consecuencia importante de la ecuación (4.15), es que la energía de exceso puede tener una dependencia no lineal con la composición. El coeficiente $L_{1,2}^v$ es el coeficiente de interacción dependiente de la temperatura y de la presión, generalmente expresado como una función lineal.

$$L_{i,j}^v = a^v + b^v T \quad (4.16)$$

Siendo los parámetros a^v la entalpía de la mezcla, los parámetros b^v son por tanto los relacionados a la entropía de exceso, ya que son la parte de la ecuación dependiente de la temperatura.

Para un modelo ternario la energía de exceso aumenta una serie de parámetros, llamados parámetros de interacción ternaria, los cuales se describen de la siguiente manera:

$${}^{ex}G_m^\phi = \sum_i^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i^\phi x_j^\phi L_{i,j}^\phi + x_i^\phi x_{j \neq i \neq k}^\phi x_{k \neq i \neq j}^\phi L_{i,j,k}^\phi \quad (4.17)$$

Donde Φ es la fase y el parámetro $L_{i,j,k}^\Phi$ es el coeficiente de interacción ternaria, el cual se expande a una serie de la forma:

$$L_{i,j,k}^\Phi = \sum_{i=j,k} x_i^\Phi L_i^\Phi \quad (4.18)$$

La dependencia del coeficiente L_i^Φ respecto a la temperatura es de forma lineal como en el caso de la ecuación (4.16).

Considerando $L_i^\Phi = L_j^\Phi = L_k^\Phi$ y $x_i^\Phi + x_j^\Phi + x_k^\Phi = 1$ la ecuación (4.18) nos queda:

$$L_{i,j,k}^\Phi = L_i^\Phi \quad (4.19)$$

Cuando los tres coeficientes L_i^Φ tienen el mismo valor, la ecuación (4.18) se reduce a un solo coeficiente de interacción, y se dice que el modelo es simétrico.

4.4 COMPUESTOS ESTEQUIOMETRICOS

Un compuesto estequiometrico esta definido por una composición constante, por lo que su energía de Gibbs se puede expresar como:

$$G_{(T,P)} = H_{(T,P)} - TS_{(T,P)} \quad (4.19)$$

Donde $H_{(T,P)}$ y $S_{(T,P)}$, son solo funciones de la temperatura y presión. Normalmente la energía de Gibbs para estos compuestos, se expresa como una función polinomial.

$$G_{m(T)} - H^{ser} = a + bT + CT \ln T + \sum_2^n d_n T^n \quad (4.20)$$

El lado izquierdo de la ecuación es el cambio de la energía de Gibbs, tomando como referencia la entalpía del compuesto a 298.15K. Los coeficientes de la serie polinomial están ligados a las funciones termodinámicas.

$$\left. \begin{aligned} S &= -b - c - c \ln T - \sum_2^n d_n T^n \\ H &= a - cT - \sum_2^n d_n T^n \\ C_p &= -c - \sum_2^n d_n T^n \end{aligned} \right\} \quad (4.21)$$

Normalmente solo se utilizan los parámetros a , b y c , que son los que tienen un significado físico. Cuando los compuestos no tienen variaciones significativas en su capacidad calorífica en un rango de temperatura, se dice que siguen la regla de Neumann-Kopp el $\Delta C_p=0$ y entonces el parámetro c es igual a cero.

4.5 MODELO DE SOLUCION REGULAR CON FASES QUE TIENEN DISTINTOS COMPONENTES Y SUBREDES.

Un modelo con fases complejas contiene varias subredes, para estos tipos de sistemas se utiliza el formalismo de “energía de formación de los compuestos”, por sus siglas en ingles CEF.

Un ejemplo sencillo es cuando tenemos una red cristalina BCC, donde el átomo central es del tipo A y los de las esquinas son del tipo B, como en la figura 20

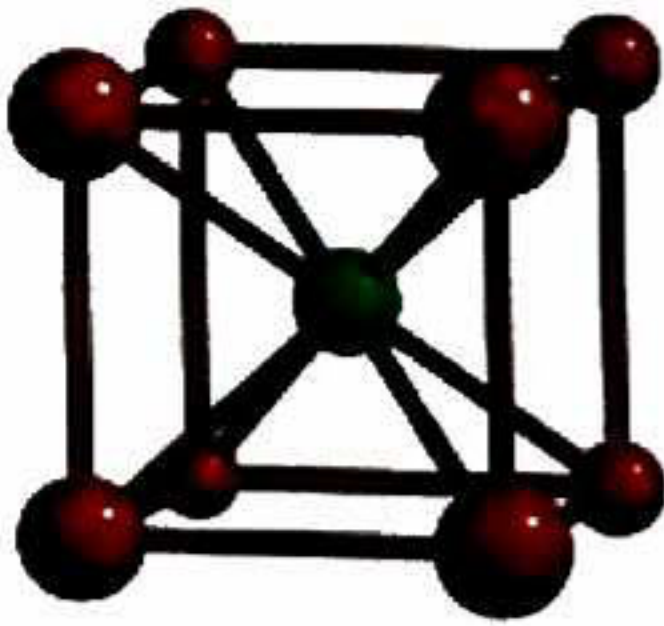


FIGURA 20.

Cristal tipo: B2

Ejemplo: CsCl

La entropía se considera como una mezcla aleatoria, pero cuando las especies son muy diferentes, la entropía tiende a la no idealidad. Si hay suficiente diferencia, los átomos pueden ocupar diferentes subredes, y la entropía en la misma red tiende a la idealidad. Entonces es posible utilizar el modelo de solución regular, asumiendo solución aleatoria para cada subred.

Hiller y Staffansson²⁹ propusieron un modelo que describe la mezcla entre dos subredes, con cuatro componentes en la primera versión. Después se presentó una versión que aplica a cualquier número de componentes y de subredes por Harvig³⁰.

Más tarde Hiller y Waldenström³¹, introdujeron los coeficientes de interacción dependientes de la concentración.

4.5.1 MODELO DE SUBREDES

La fracción molar se puede definir de la siguiente manera:

$$X_i = n_i / \sum_{j=1}^c n_j = n_i / n \quad (4.22)$$

Donde n_i y n_j son el número de moles de los componentes i y j , respectivamente, y n es el número total de moles de la fase. Se introduce un parámetro de composición similar para cada subred, si la fase está compuesta de varias subredes, e incluye el número de moles de las vacancias en la sumatoria.

$$y_i^s = n_i^s / (n_{va}^s + \sum_i n_i^s) \quad (4.23)$$

El superíndice s , denota que subred del compuesto se esta considerando, y_i^s denota la fracción del componente i en la subred s . Es posible definir la fracción de vacancias y obtener la relación:

$$y_{va}^s = 1 - \sum_i y_i^s \quad (4.24)$$

Es conveniente considerar los sitios de vacancias en una subred, como un componente e incluirlo en la ecuación (4.23), pero no en la suma de toda la fase. Entonces podemos introducir a^s , como el numero de sitios en la subred s , por mol de formula de la fase.

La fracción de sitios puede quedar como un arreglo de una matriz $l \times c$ si l es la subred y c los componentes.

$$Y = \begin{matrix} y_1^1 & y_2^1 & y_3^1 & \cdot & \cdot & \cdot & y_c^1 \\ y_1^2 & y_2^2 & y_3^2 & \cdot & \cdot & \cdot & y_c^2 \\ \cdot & & & & & & \cdot \\ \cdot & & & & & & \cdot \\ y_1^l & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & y_c^l \end{matrix} \quad (4.25)$$

Cada fila representa una subred y cada columna un componente, entonces es posible calcular la fracción molar por:

$$x_i = \frac{\sum_s a^s y_i^s}{\sum_s a^s (1 - y_{va}^s)} \quad (4.26)$$

Si se considera la mezcla aleatoria en cada subred, la ecuación que nos represente la entropía ideal de la fase, sería de la siguiente manera:

$$-S_m^{ideal} / R = \sum_s \alpha^s \sum_i y_i^s \ln y_i^s \quad (4.27)$$

Es necesario tener un punto de referencia cuando se utiliza la energía de Gibbs de solución, para el problema donde se consideran subredes con distintos componentes. Hiller y Staffansson²⁹ desarrollaron una expresión para el caso donde se tienen dos subredes con dos componentes cada una.

$$G_m^{ref} = y_A y_C \check{G}_{A_1 C_2} + y_B y_C \check{G}_{B_1 C_2} + y_A y_D \check{G}_{A_1 D_2} + y_B y_D \check{G}_{B_1 D_2} \quad (4.28)$$

Donde $y_A y_C \check{G}_{A_1 C_2}$ es la energía de Gibbs de un mole de formula de los elementos puros $A_1 C_2$, y las demás cantidades tienen una equivalente definición.

Una notación alternativa es ${}^\circ G_{ij}^{st}$, donde i es el componente en la subred s y j el componente en la subred t , de esta manera es más fácil agregar más subredes y componentes. Esta forma se puede escribir en forma de sumatoria de la siguiente manera:

$$G_m^{ref} = \sum_I P_I(Y) {}^\circ G_I \quad (4.29)$$

Donde ${}^\circ G_I$ representa la energía de Gibbs de los componentes definidos por I , que pueden depender de la temperatura y presión. $P_I(Y)$ Representa el producto de la fracciones $y_i \cdot y_j$ de la matriz Y .

Es necesario definir ${}^E G_m$, como la energía de interacción entre los diferentes compuestos en la misma subred. La interacción entre los átomos cercanos en diferentes subredes, es esencialmente descrita por los términos de G_m^{ref} .

De acuerdo con el modelo de solución regular, la contribución de la interacción de dos diferentes componentes se expresa de la siguiente forma:

$${}^E G_m = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j X_i X_j K_{ij} \quad (4.30)$$

Donde K_{ij} representa la energía de interacción. Para generalizar este modelo a una o más subredes la expresión resultante es:

$${}^E G_m = \frac{1}{2} \sum_s \sum_i \sum_j y_i^s y_j^s K_{ij}^{ss} \quad (4.31)$$

Y en la forma matricial:

$${}^E G_m = \sum_{Z>0} \sum_{IZ} P_{IZ}(Y) \cdot L_{IZ} \quad (4.32)$$

Siendo que los parámetros de $Z=0$ están relacionados con los estados de referencia, por ello que la sumatoria avanza desde uno.

Los modelos anteriores forman en conjunto un formalismo matemático capaz de describir la mayoría de los fenómenos que se llevan a cabo cuando mezclamos dos o más componentes, lo cual nos brinda una herramienta sólida en el estudio teórico-experimental de las propiedades termodinámicas de los sistemas multicomponentes.

5.1 SISTEMA Al-Si

EL sistema Aluminio-Silicio ha sido ampliamente estudiado por el uso comercial de sus aleaciones, las cuales son de gran aplicación por sus excelentes cualidades para la fundición y su resistencia a la corrosión; no son quebradizas en caliente y es fácil obtener con ellas fundiciones sólidas en secciones gruesas o delgadas.

La figura 21 muestra el diagrama de fases Al-Si en porcentaje en peso de Silicio.

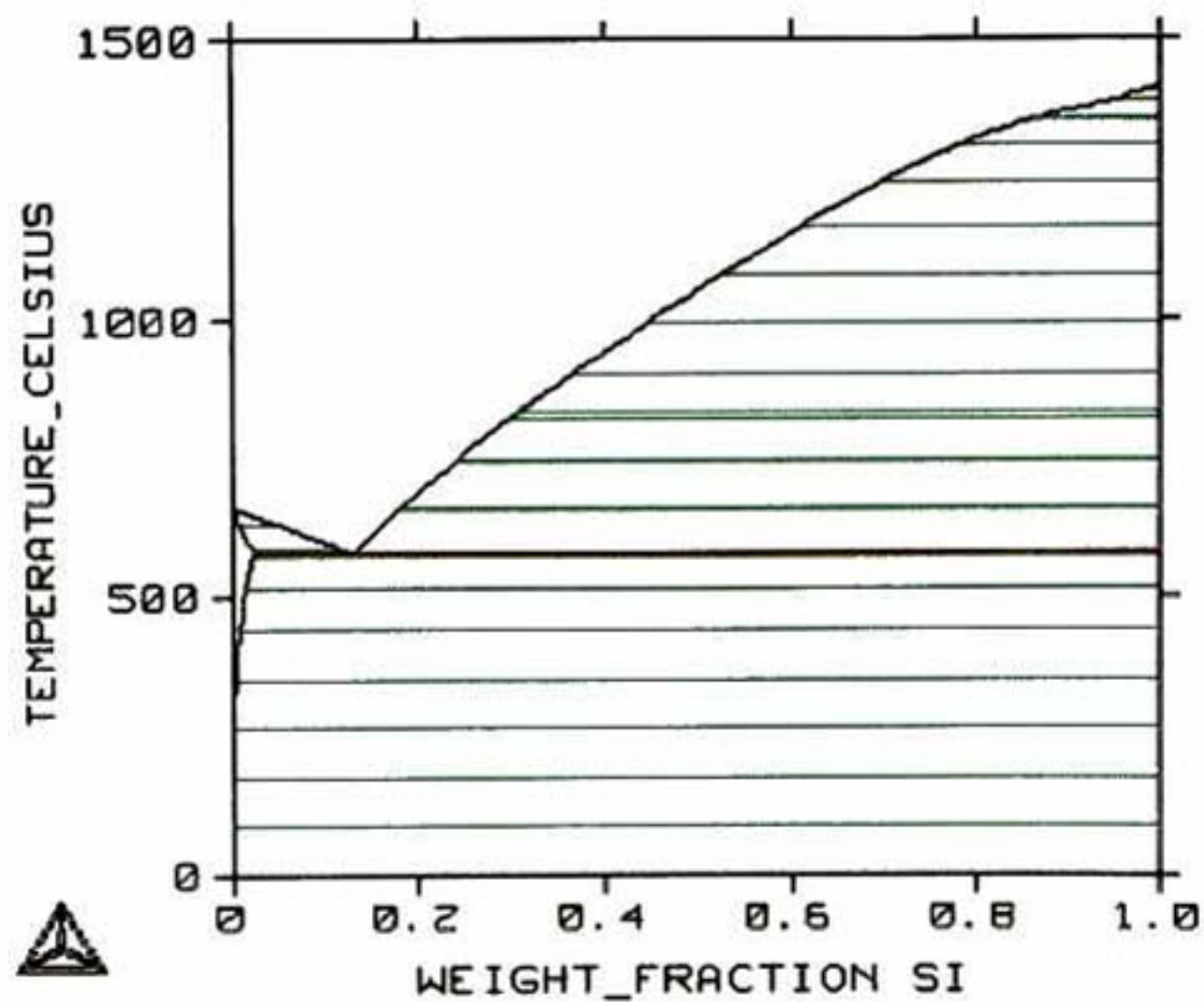


FIGURA 21. Diagrama de fases para el sistema Al-Si.

El diagrama muestra que el sistema no presenta fases intermetálicas, formando una reacción eutéctica a 577°C y 12.6 % de Silicio en peso. El uso comercial de aleaciones de silicio es regularmente en la zona hipoeutéctica. Recientemente se han incorporado algunas aleaciones hipereutécticas, con contenidos de silicio ligeramente superior al punto eutéctico.

La estructura cristalina del aluminio es FCC como se muestra en la Figura 22, esta fase del aluminio se le llama α -aluminio. Bajo condiciones normales el aluminio no presenta otras fases alotrópicas. El Silicio tiene una estructura cúbica, pero diferente a la FCC tradicional, por la incorporación de átomos en las posiciones (1/4,1/4,1/4), llamada estructura de diamante. Esta estructura es mas compacta que la FCC y de carácter muy covalente como se muestra en la Figura 23. Lo que genera que en el diagrama de fases binario se puede observar que no presenta zona de solubilidad, mientras en la región rica en aluminio se ve una pequeña línea de solubilidad de α -aluminio.

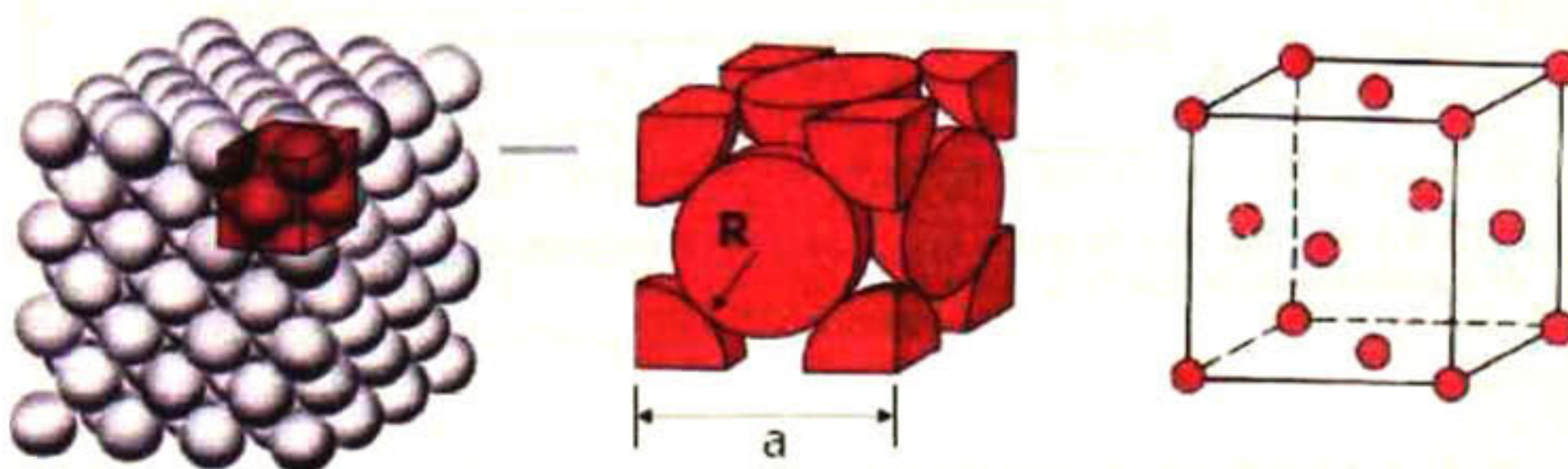


FIGURA 22. Estructura cristalina tipo FCC



FIGURA 23. Estructura cristalina tipo diamante. Donde se observa que es una estructura FCC con átomos extra en las posiciones (1/4,1/4,1/4).

La solubilidad de silicio en aluminio es muy pequeña como se ve en la Figura 24, debido a que el único mecanismo para que se lleve a cabo la solución es el de sustitución. Basándonos en las reglas de Hume-Rothery, estos dos elementos son muy poco afines por lo que la solubilidad no llega ni al 3 % en peso de silicio.

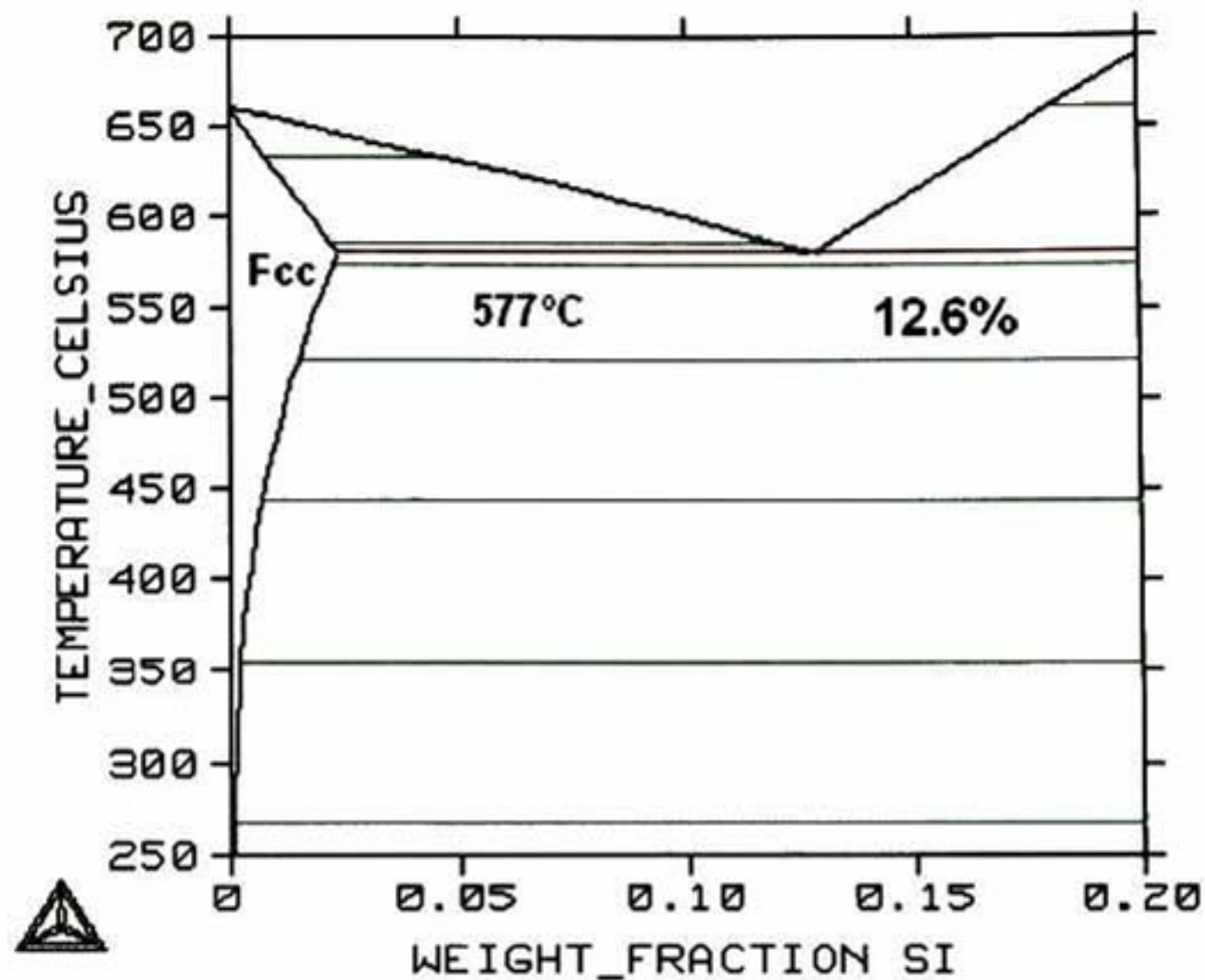


FIGURA 24. Diagrama de fases Al-Si. Se observa la posición del punto eutéctico así como el límite de solubilidad de la fase FCC

5.1.1 MODELO TERMODINAMICO Al-Si

El modelo termodinámico para el sistema Al-Si requiere la descripción de la energía de Gibbs de las fases FCC (aluminio puro), DIAMANTE (Silicio puro) y LIQUIDO. Como ya se vio anteriormente las fases LÍQUIDO y FCC deben ser tratadas como fases de solubilidad por lo que se utiliza la ecuación (4.15).

$$\begin{aligned}
G_m^{liquido} &= X_{Al}G_{Al}^L + X_{Si}G_{Si}^L + \Delta G^{ideal} \\
&+ X_{Al}X_{Si} {}^0L_{Al.Si}^L \\
&+ X_{Al}X_{Si} {}^1L_{Al.Si}^L (X_{Al} - X_{Si}) \\
&+ X_{Al}X_{Si} {}^2L_{Al.Si}^L (X_{Al} - X_{Si})^2
\end{aligned} \tag{5.1}$$

La ecuación (5.1) representa la energía libre de la fase líquida, G_{Al}^L y G_{Si}^L son las energías de referencia de los componentes en la fase líquida y ${}^nL_{Al.Si}^L$, son los parámetros de interacción.

$$G_m^{FCC} = X_{Al}G_{Al}^{FCC} + X_{Si}G_{Si}^{FCC} + \Delta G^{ideal} + X_{Al}X_{Si} {}^0L_{Al.Si}^{FCC} \tag{5.2}$$

G_{Al}^{FCC} y G_{Si}^{FCC} son las energías de referencia de los componentes en la fase FCC y ${}^0L_{Al.Si}^{FCC}$ es el coeficiente de interacción de orden cero para la solución sólida.

$$G_m^{Diamante} = X_{Si}G_{Si}^{Dia} \tag{5.3}$$

La fase de tipo diamante no presenta otros elementos que no sea silicio y es la forma más estable de ese elemento. La función de energía libre se reduce a la fracción de silicio, por la energía de referencia de silicio.

Este modelo fue evaluado por Dörner³² en 1980, la Tabla 2 muestra el valor de los parámetros.

PARAMETRO	L=A+BT	
	A	B
${}^0L_{Al.Si}^L$	-11179.2	-1.28614
${}^1L_{Al.Si}^L$	-4179.35	2.03811
${}^2L_{Al.Si}^L$	-3148.35	4.9527
${}^0L_{Al.Si}^{FCC}$	-3749.9	-2.58962

TABLA 2. Valores de los parámetros para el sistema Al-Si³²

5.2 SISTEMA Al-Sr

El Estroncio se ha convertido en uno de los principales elementos modificadores en la industria del aluminio. La forma en que el estroncio es agregado al proceso de fundición, es por medio de aleaciones maestras, estas aleaciones contienen una cantidad fija de estroncio. Las aleaciones maestras son una combinación entre aluminio, estroncio y algún intermetálico binario, es por ello que el estudio del diagrama de fases Al-Sr ya es muy conocido.

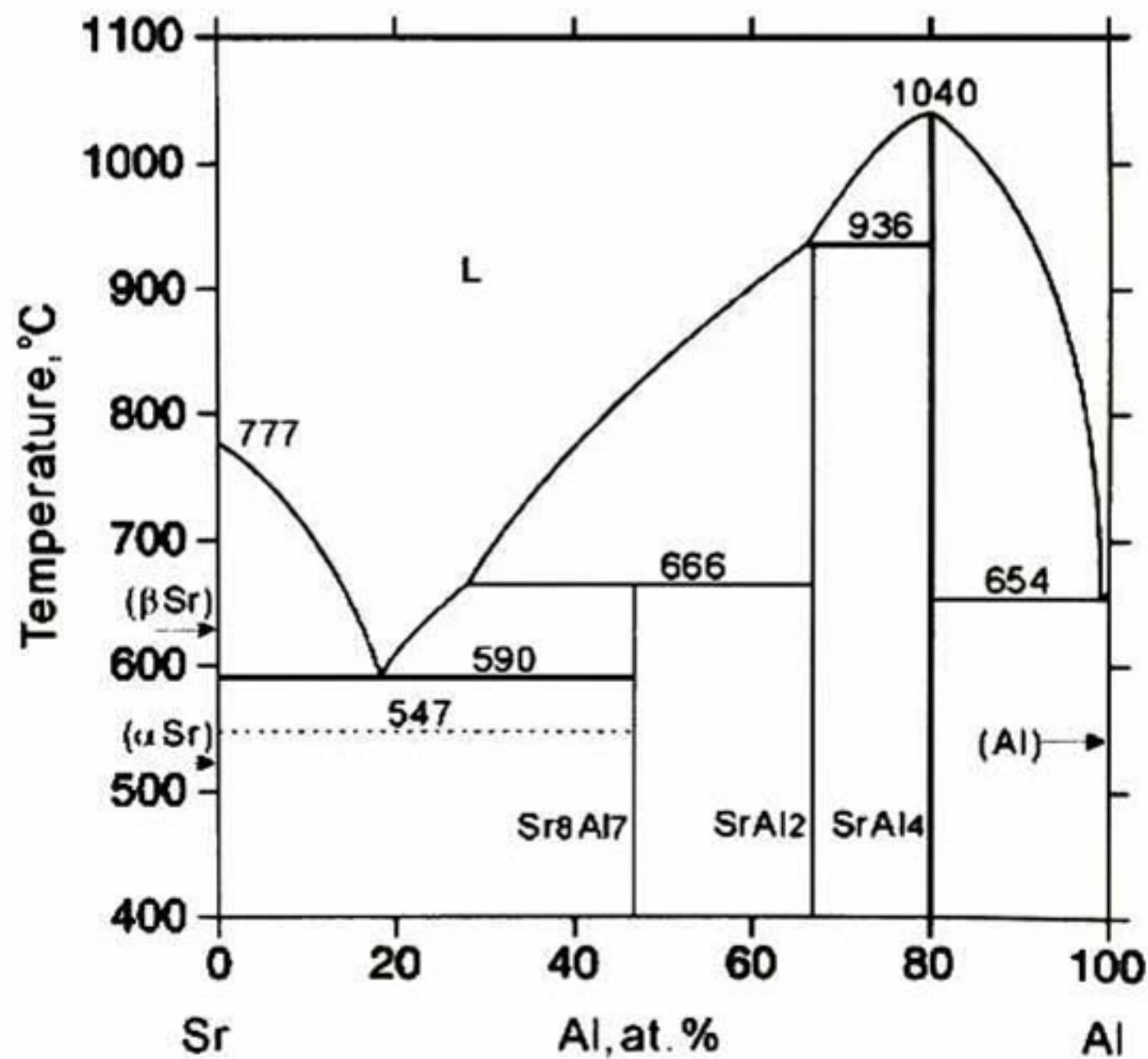


FIGURA 25. Diagrama de fases Sr-Al

La Figura 25 muestra el diagrama de fases para el sistema Al-Sr. El estroncio tiene una estructura cristalina FCC, igual que el aluminio, sin embargo, en ninguna de los extremos del diagrama se muestra solubilidad. Esto es debido a que el estroncio es un elemento muy reactivo, por lo que antes de permitir la solubilidad es más favorable la formación de los compuestos intermetálicos. La figura 26 muestra las entalpías de formación de los intermetálicos.

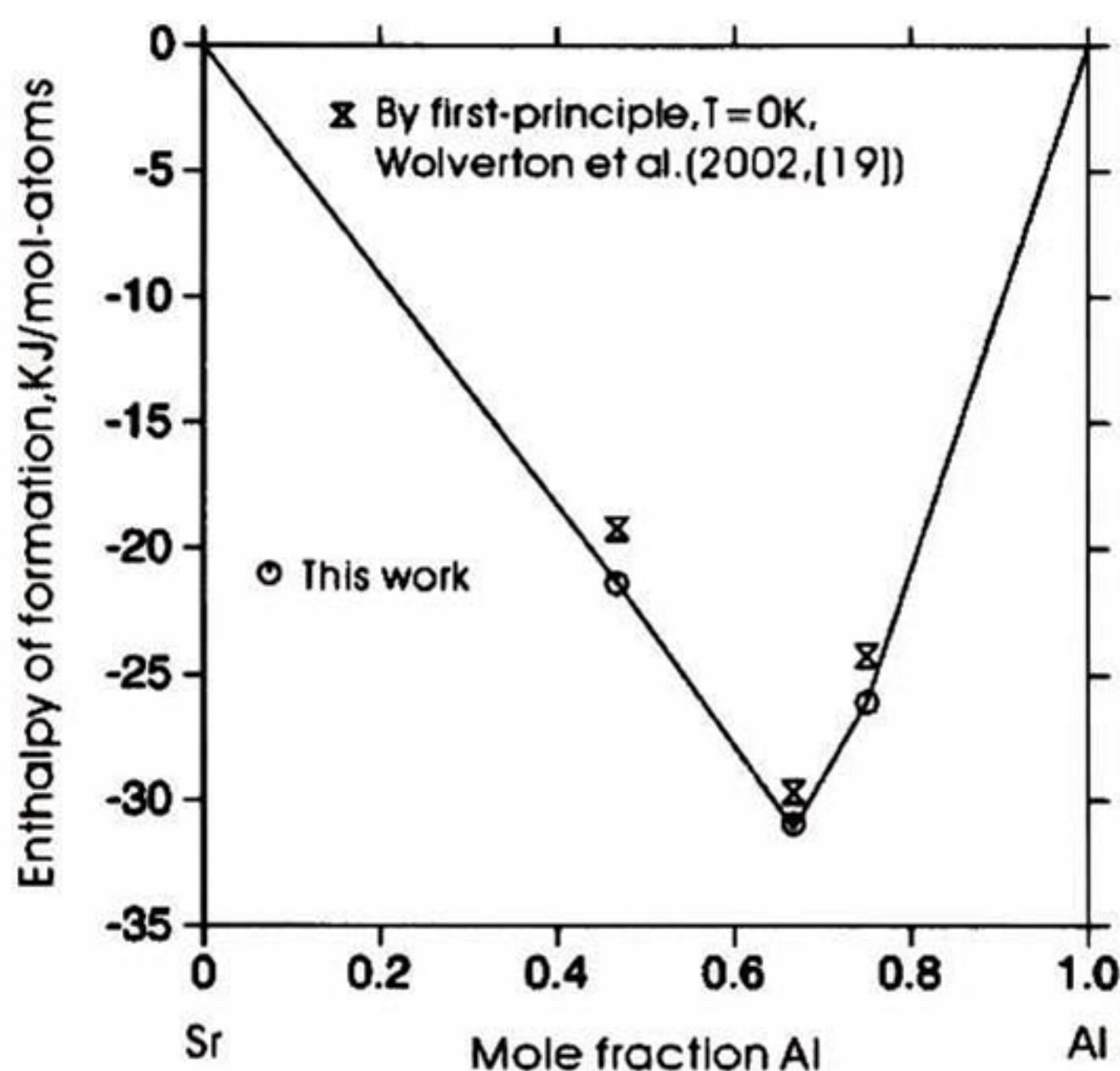


FIGURA 26. Diagrama de estado basal donde se muestra que de acuerdo a los cálculos de primeros principios las fases intermetálicas son estables a baja temperatura.

El hecho de que este sistema forme varias fases intermetálicas estables a distintas composiciones de estroncio, es lo que permite tener distintas aleaciones maestras. Siendo que el estroncio es muy reactivo tiende a oxidarse en la presencia de oxígeno por lo que son poco comunes las aleaciones maestras ricas en estroncio.

Las aleaciones maestras más utilizadas son aquellas con contenidos de estroncio entre el 3% y 15%, por lo que estas aleaciones son una combinación de la fase α -aluminio y los intermetálicos Al_4Sr , Al_2Sr .

5.2.1 MODELOS TERMODINAMICOS DEL SISTEMA Al-Sr

El primer modelo termodinámico fue elaborado por Chong Wang, Zhanpeng Jin y Yong Du³³ en el 2003, en el cual consideraron 3 compuestos intermetalicos totalmente estequiometricos y sin solubilidad en la fase FCC.

La tabla 3 muestra el valor de los parámetros para el sistema Al-Sr, el valor del coeficiente de interacción en las fases sólidas FCC y BCC de 100000, se emplea para asegurar que no exista solubilidad.

	${}^0L_{Al,Sr} = -75032 + 38.2 * T$
LIQUID(Al,Sr)	${}^1L_{Al,Sr} = -39053 + 16.7 * T$
	${}^2L_{Al,Sr} = 8032 - 3.7 * T$
FCC(Al,Sr)	${}^0L_{Al,Sr}^{FCC} = 100000$
BCC(Al,Sr)	${}^0L_{Al,Sr}^{BCC} = 100000$
Sr_8Al_7	$G_{Sr,Al}^{Sr_8Al_7} = (7/15)G_{Al}^{FCC} + (8/15)G_{Sr}^{FCC} - 21384.5 + 7.02 * T$
$SrAl_2$	$G_{Sr,Al}^{SrAl_2} = (2/3)G_{Al}^{FCC} + (1/3)G_{Sr}^{FCC} - 30903.3 + 11.88 * T$
$SrAl_4$	$G_{Sr,Al}^{SrAl_4} = (4/5)G_{Al}^{FCC} + (1/5)G_{Sr}^{FCC} - 26069.3 + 8.67 * T$

TABLA 3. Valores de los parámetros para el sistema Sr-Al³³

En el trabajo hecho por Yu Zhong, Wolverton y Zi-Kui Liu³⁴, se estudió la posibilidad de la existencia de otra fase intermetalica Al_3Sr_8 . La existencia de dicha fase no esta

para un compuesto estequiometrico, solo que la energía de referencia será la de los elementos puros en la fase liquida.

Fase	Modelo de subred	de	Valor de los Parámetros evaluados
Modelo de solución regular	Liquid	(Al,Sr)	${}^0L_{Al,Sr} = -74839 + 23.686 * T$ ${}^1L_{Al,Sr} = -31790 + 8.549 * T$ ${}^2L_{Al,Sr} = 10683 - 4.130 * T$
	Al_4Sr	$(Al)_{4/5}(Sr)_{1/5}$	$G_{Sr,Al}^{Al_4Sr} = (4/5)G_{Al}^{FCC} + (1/5)G_{Sr}^{FCC} - 26686 + 6.846 * T$
	Al_2Sr	$(Al)_{2/3}(Sr)_{1/3}$	$G_{Sr,Al}^{Al_2Sr} = (2/3)G_{Al}^{FCC} + (1/3)G_{Sr}^{FCC} - 27822 + 6.107 * T$
	Al_7Sr_8	$(Al)_{7/15}(Sr)_{8/15}$	$G_{Sr,Al}^{Al_7Sr_8} = (7/15)G_{Al}^{FCC} + (8/15)G_{Sr}^{FCC} - 20813 + 3.150 * T$
	Al_3Sr_8	$(Al)_{3/11}(Sr)_{8/11}$	$G_{Sr,Al}^{Al_3Sr_8} = (3/11)G_{Al}^{FCC} + (8/11)G_{Sr}^{FCC} - 9708 - 2.150 * T$
Modelo asociado con la fase: Al_3Sr_8	Liquid	(Al,Sr, Al_4Sr , Al_2Sr)	${}^0L_{Al,Al_2Sr} = -15221$ $G_{Al,Sr}^{Liq} = 4 * G_{Al}^{Liq} + G_{Sr}^{Liq} - 97696 + 24.084 * T$ $G_{Al_2Sr}^{Liq} = 2 * G_{Al}^{Liq} + G_{Sr}^{Liq} - 75525 + 13.055 * T$
	Al_4Sr	$(Al)_{4/5}(Sr)_{1/5}$	$G_{Sr,Al}^{Al_4Sr} = (4/5)G_{Al}^{FCC} + (1/5)G_{Sr}^{FCC} - 26701 + 4.118 * T$
	Al_2Sr	$(Al)_{2/3}(Sr)_{1/3}$	$G_{Sr,Al}^{Al_2Sr} = (2/3)G_{Al}^{FCC} + (1/3)G_{Sr}^{FCC} - 29610 + 4.762 * T$
	Al_7Sr_8	$(Al)_{7/15}(Sr)_{8/15}$	$G_{Sr,Al}^{Al_7Sr_8} = (7/15)G_{Al}^{FCC} + (8/15)G_{Sr}^{FCC} - 20789 + 1.556 * T$
	Al_3Sr_8	$(Al)_{3/11}(Sr)_{8/11}$	$G_{Sr,Al}^{Al_3Sr_8} = (3/11)G_{Al}^{FCC} + (8/11)G_{Sr}^{FCC} - 9716 - 2.704 * T$
Modelo asociado sin la fase: Al_3Sr_8	Liquid	(Al,Sr, Al_4Sr , Al_2Sr)	${}^0L_{Al,Al_2Sr} = -8435$ $G_{Al,Sr}^{Liq} = 4 * G_{Al}^{Liq} + G_{Sr}^{Liq} - 96622 + 22.274 * T$ $G_{Al_2Sr}^{Liq} = 2 * G_{Al}^{Liq} + G_{Sr}^{Liq} - 77919 + 13.842 * T$
	Al_4Sr	$(Al)_{4/5}(Sr)_{1/5}$	$G_{Sr,Al}^{Al_4Sr} = (4/5)G_{Al}^{FCC} + (1/5)G_{Sr}^{FCC} - 27122 + 4.411 * T$
	Al_2Sr	$(Al)_{2/3}(Sr)_{1/3}$	$G_{Sr,Al}^{Al_2Sr} = (2/3)G_{Al}^{FCC} + (1/3)G_{Sr}^{FCC} - 29301 + 4.340 * T$
	Al_7Sr_8	$(Al)_{7/15}(Sr)_{8/15}$	$G_{Sr,Al}^{Al_7Sr_8} = (7/15)G_{Al}^{FCC} + (8/15)G_{Sr}^{FCC} - 22516 + 3.807 * T$

TABLA 4. Valores de los parámetros para el sistema Al-Sr, para distintos modelos propuestos³⁴.

5.3 SISTEMA Sr-Si

El diagrama de fases del sistema Sr-Si fue estudiado por Obinata y Takeuchi³⁵, quien publicó el más completo trabajo sobre el tema, aunque debido a la escasez de la tecnología, la experimentación no fue llevada con el cuidado suficiente. Posteriormente Alcock e Itkin³⁶ elaboraron un diagrama de fases que incluía la fase Sr₂Si, siendo este el diagrama más aceptado y publicado en los manuales de diagramas binarios. Palenzona y M. Pani³⁷, recientemente consideraron la fase Sr₅Si₃ y la revaloración de las reacciones invariantes, basándose en un trabajo experimental donde se midió las fronteras de fase por técnicas calorimétricas.

5.3.1 DATOS TERMODINAMICOS DEL SISTEMA Sr-Si

Las entalpías de formación, para algunos de los compuestos intermetálicos del sistema Sr-Si, fueron calculadas primeramente por Gordienko³⁸. Posteriormente las calcularon Yoji I Mai y Akio Watanabe³⁹, presentando mucha desviación en comparación con los cálculos anteriores. En ninguno de los dos trabajos se reporta la entalpía de formación de la fase Sr₅Si₃.

Se procedió a hacer los cálculos de entalpías de formación por primeros principios, calculando con las aproximaciones GGA y LDA, estando los resultados más concordantes con lo reportado por Yoji I Mai y Akio Watanabe³⁹.

Las entalpías de formación de líquido de Sr-Si fueron estudiadas a 1766K por Yu O. Esin y Kolesnikov⁴⁰, en un calorímetro de vacío de alta temperatura cerrado isotermicamente y con un exceso de presión de 0.5 atm. Ellos determinaron la dependencia de las entalpías parciales y las entalpías integrales con la concentración. Valores de las entalpías integrales del líquido en el rango de 0 a 50%(Sr) fueron obtenidos, los cuales fueron interpolados en pasos de 5% at.

5.3.2 MODELO TERMODINAMICO PARA EL SISTEMA Sr-Si

Para el desarrollo del modelo termodinámico Sr-Si, se consideran dos tipos de fases que son las siguientes:

- 1) Las fases con solubilidad Sr (FCC ,BCC) y Si (Diamante), las cuales son descritas con solubilidades despreciables. La fase líquida cuya solubilidad no es despreciable se describe con un polinomio de Redlich–Kister²⁸ para una subred (Si,Sr).
- 2) La energía de Gibbs para la fase líquida queda de la forma:

$$G_m^{liq} = X_{Sr} G_{Sr}^{liq} + X_{Si} G_{Si}^{liq} + RT(X_{Sr} \ln X_{Sr} + X_{Si} \ln X_{Si}) + G^{ex} \quad (5.4)$$

Donde G_{Sr}^{liq} y G_{Si}^{liq} son las energías de Gibbs de los elementos puros en la fase líquida tomados de la base de datos SGTE⁴¹. G^{ex} es la energía de exceso de la fase líquida descrita por la ecuación:

$$G^{ex} = X_{Sr} X_{Si} \sum_{j=0}^n {}^jL_{Sr, Si} (X_{Sr} - X_{Si})^j \quad (5.5)$$

Donde ${}^jL_{Sr, Si}$ es el parámetro de interacción binaria, el cual puede tener una dependencia lineal, ${}^jL = {}^jA + {}^jBT$, donde A y B son los parámetros a evaluar. Los parámetros de los coeficientes de interacción binaria se evalúan con las propiedades termodinámicas de la fase líquida.

Las fases estequiométricas tienen una energía de Gibbs que se describe mediante la siguiente ecuación:

$$G_m^{SrSi_2} = a^0 G_{Sr}^{fcc} + b^0 G_{Si}^{diamond} - A^4 + A^{SrSi_2} + B^{SrSi_2} T \quad (5.6)$$

Donde G_{Sr}^{fcc} y $G_{Si}^{diamond}$ son las energías de Sr y Si en la fase más estable cuando se encuentran puros. Los parámetros A y B son la entalpía y la entropía de formación del compuesto.

La fase SrSi₂ es una fase que presenta no estequiometría ya que el estroncio se introduce en la subred del silicio. Por lo anterior, esta fase se debe tratar como una solución sólida cuya energía de Gibbs está dada por:

$$G_m^{SrSi_2} = y_{Sr} y_{Si} G_{Sr:Si}^{SrSi_2} + y_{Sr} y_{Sr} G_{Sr:Sr}^{SrSi_2} + RT(y_{Sr}^1 \ln y_{Sr}^1 + y_{Si}^2 \ln y_{Si}^2 + y_{Sr}^2 \ln y_{Sr}^2) + y_{Sr}^1 y_{Si}^2 y_{Sr}^2 \sum_v L_{Sr:Si,Sr}^v (y_{Si}^2 - y_{Sr}^2)^v \quad (5.7)$$

Donde $G_{Sr:Si}^{SrSi_2}$ y $G_{Sr:Sr}^{SrSi_2}$ es la energía de referencia, relacionada a que los átomos estén en dichas subredes. Estas energías se describen con la ecuación:

$$\begin{aligned} G_{Sr:Si}^{SrSi_2} &= G_{Sr}^o + 2 * G_{Si}^o + A + B * T \\ G_{Sr:Sr}^{SrSi_2} &= 3 * G_{Sr}^o + A + B * T \end{aligned} \quad (5.8)$$

G_{Sr}^o y G_{Si}^o son las energías de referencia de los elementos puros. Los parámetros A y B son parámetros a evaluar, los cuales están relacionados con la entalpía y entropía de formación del compuesto cuando es estequiométrico y cuando no.

El coeficiente de interacción para la solución sólida es $L_{Sr:Si,Sr}^v$, al cual también se le asignan parámetros con dependencia lineal de la temperatura.

5.4 SISTEMA Al-Si-Sr

El sistema ternario Aluminio-Silicio-Estroncio no ha sido estudiado completamente, son muy pocos los trabajos hechos y la mayoría de ellos se concentran en una misma región. La zona de interés para este sistema ternario se localiza en la esquina rica en aluminio, ya que es la que tiene usos comerciales.

Existen trabajos de estudio de compuestos ternarios Al-Si-Sr^{42,43} hechos con rayos X, sin embargo no existe información experimental que muestre las fronteras de fases de estos compuestos intermetálicos ternarios.

La Figura 28 muestra un corte propuesto¹³ a 500°C y la posición que ocuparían estos compuestos. En este corte propuesto es importante notar que solo se considera la fase Al₄Sr para el sistema Al-Sr, y para el sistema Sr-Si las fases Si₂Sr y SiSr.

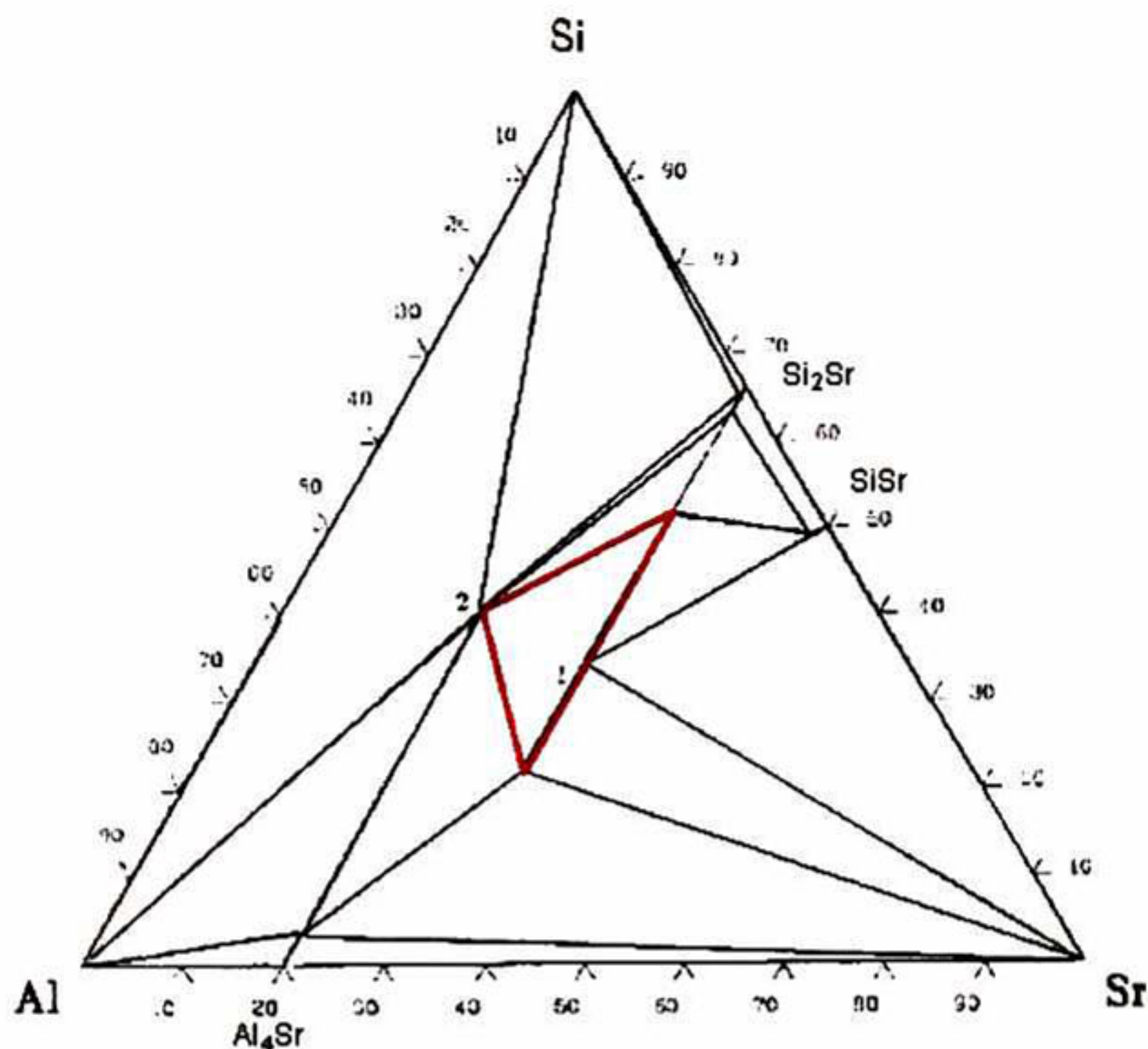


FIGURA 28. Corte isotérmico e isobarico del sistema Al-Si-Sr a 500°C y 1atm. El triangulo en rojo muestra la formación de 4 intermetalicos ternarios¹³.

De acuerdo al triangulo en rojo son tres de estos compuestos los que tendrían una formación congruente ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}_3$ y $\text{Al}_{16}\text{Si}_{30}\text{Sr}_8$), y un cuarto ternario AlSiSr tendrá una formación peritectica.

De la Publicación de Ganiev y A.V Vakhobov¹³, encontramos cuatro cortes pseudo-binarios, a través de los límites de fases ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}-\text{Si}$, $\text{Sr}_2\text{Si}-\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$, $\text{Sr}-\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ y $\text{Al}_4\text{Sr}-\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$) y un quinto propuesto por Sato y H. watanabe¹⁴, en la región Al- $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$

El corte $\text{Sr}-\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ fue descartado debido a que las recientes investigaciones demuestran que los diagramas binarios Al-Sr y Sr-Si contienen mas fases intermetalicas, por lo que esta interpolación no es validad. Ya que esas fases generan

diferentes dominios de fase en la parte del diagrama de composiciones mayores del 50% para estroncio y silicio.

La Figura 29 muestra el corte $\text{Sr}_2\text{Si}-\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$, donde se aprecia la formación congruente del compuesto $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ a los 1000°C aproximadamente, pueden ser apreciadas zonas de solubilidad sólidas en los dos extremos.

Las zonas de solubilidad sólida se justifican en la fase de aluminio, porque presenta solubilidad en el diagrama Al-Si, mientras que para la fase Sr_2Si se justifica, por la presencia de una zona de no estequiometría en el diagrama Sr-Si. Esto se ve reflejado en la zona punteada de la parte derecha

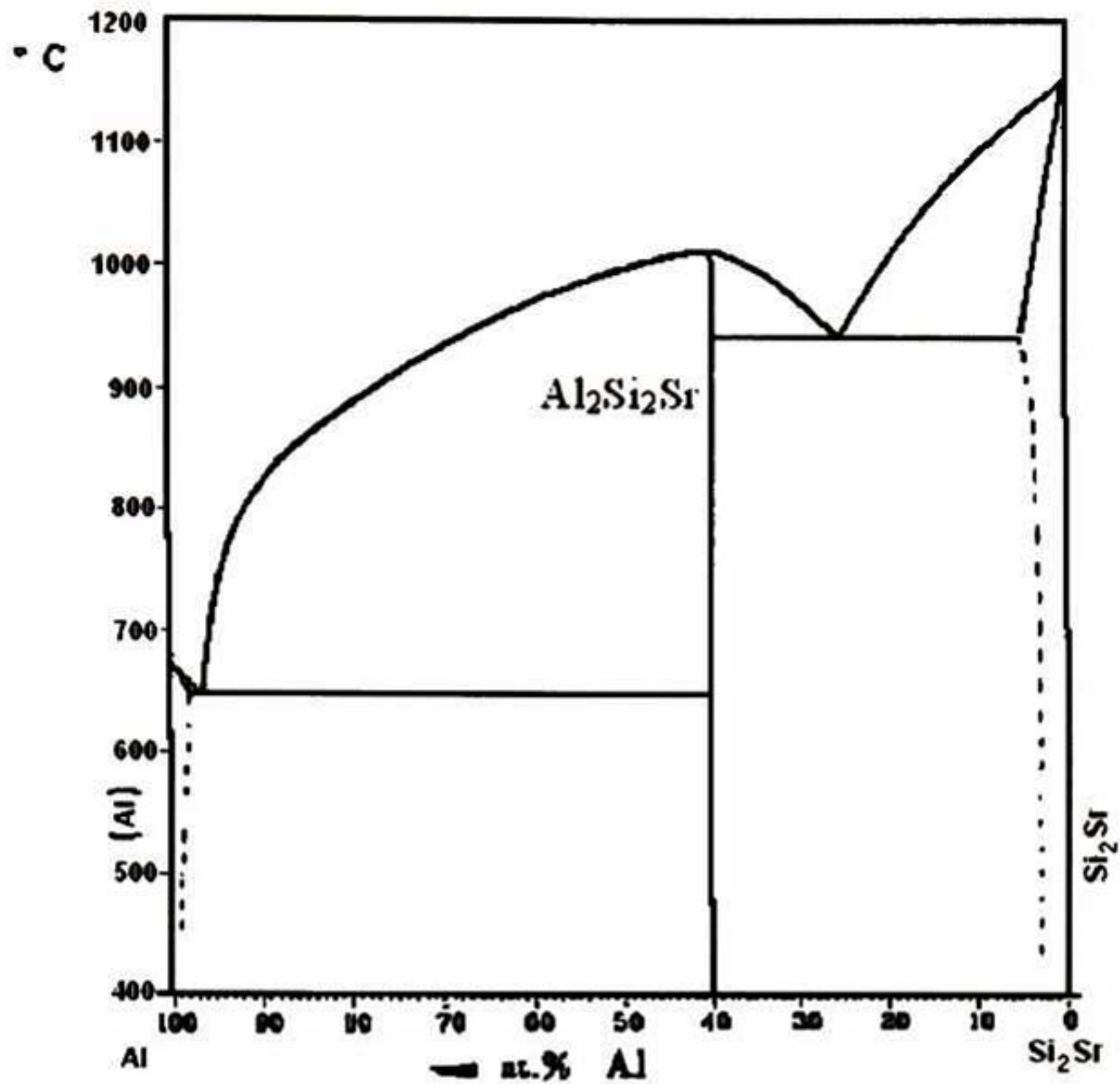


FIGURA 29. Corte pseudobinario en la frontera Sr₂Si-Al₂Si₂Sr¹³

La figura 30 muestra el corte Al₄Sr- Al₂Si₂Sr, en el cual se muestra un punto eutectico a 855°C y una zona punteada del lado izquierdo, la cual sugiere solubilidad del Silicio en la estructura Al₄Sr. Este diagrama nos muestra que el intermetalico ternario no presenta desviaciones en la estequiometria, mientras que el intermetalico Al₄Sr si las presenta debido a la adición de silicio.

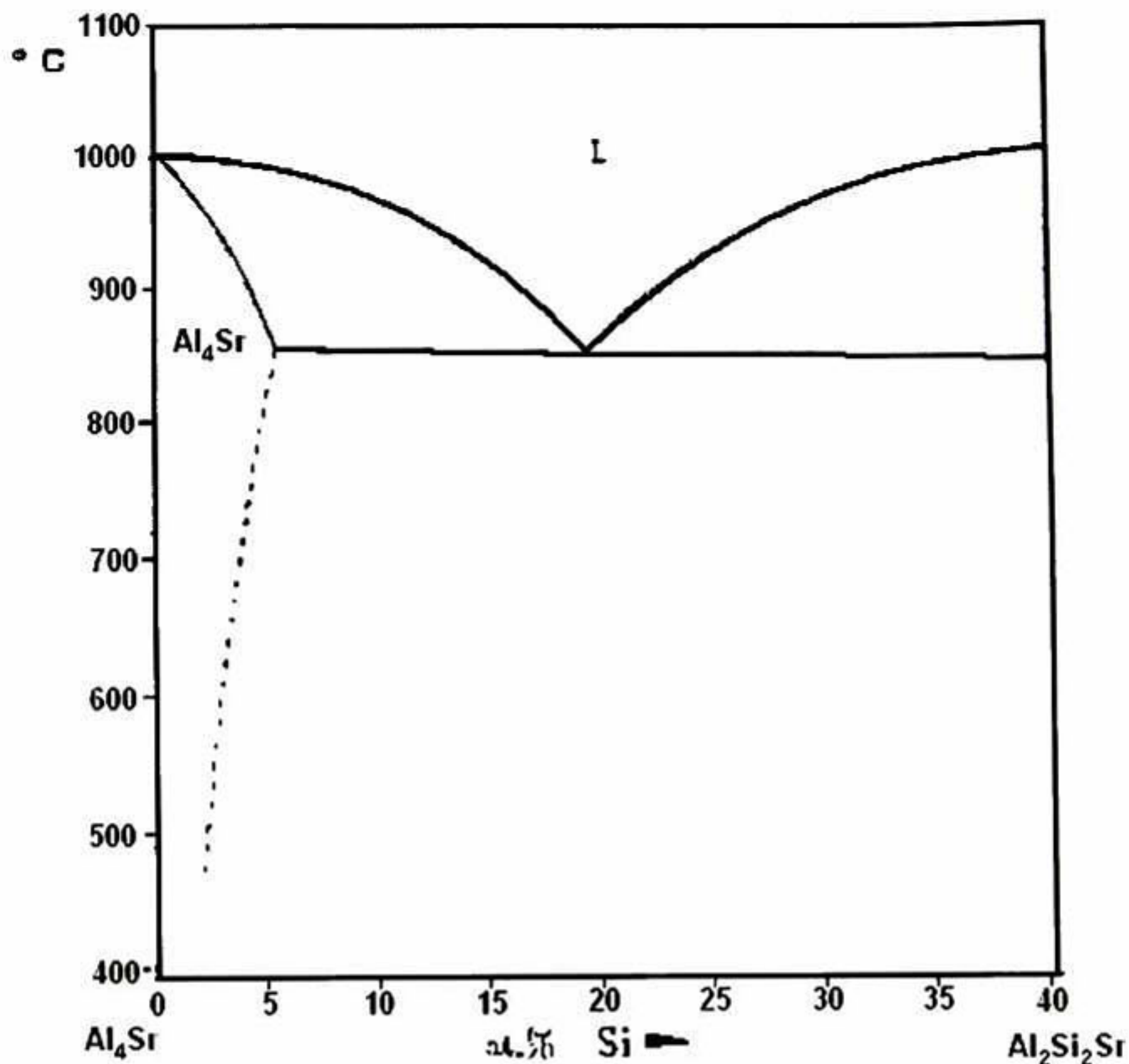


FIGURA 30. Corte pseudobinario en la frontera $\text{Al}_4\text{Sr}-\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}^{13}$

La Figura 31 muestra el corte del sistema pseudobinario $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}-\text{Si}$. La diferencia entre las temperaturas de formación del intermetálico ternario y la solidificación del silicio, generan un punto eutéctico a 955°C y a una composición muy cercana al $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$. En la esquina que pertenece al silicio puro, se aprecia que se sugiere una zona de solubilidad, sin embargo, no existe detallada información experimental sobre esta zona. El hecho que la estructura del silicio, al ser de tipo diamante no permitir solubilidades por ser muy compacta, nos hace pensar que esta zona no exista. Por otra parte, esta zona al estar presente a temperaturas relativamente altas y el hecho de que la solubilidad no pasa del 3% at, puede justificarse y ser útil en la confabulación de la teoría de modificación establecida para la modificación con estroncio.

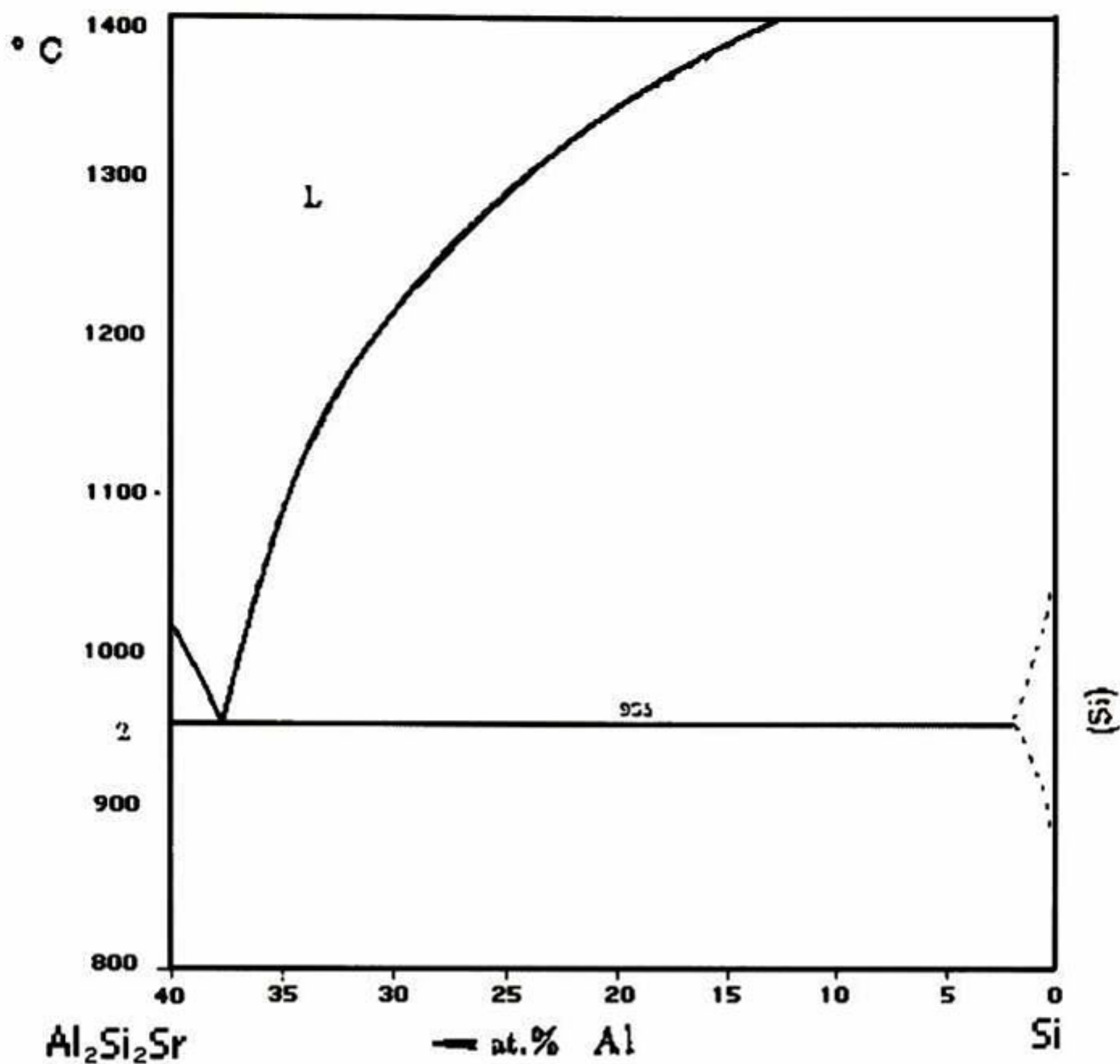


FIGURA 31. Corte pseudobinario en la frontera Si- Al₂Si₂Sr¹³

La Figura 32 es un corte pseudobinario Al- Al₂Si₂Sr hasta 10 at% de Si, por lo que se puede considera un fragmento de corte de la Figura 29. En los dos diagramas antes mencionados, se puede apreciar que las fronteras de fase y la temperatura eutectica son las mismas, sin embargo, la zona de solubilidad de α -aluminio no se ilustra en la Figura 31 y esta debe existir debido a que se presenta en el diagrama Al-Si como se menciono anteriormente.

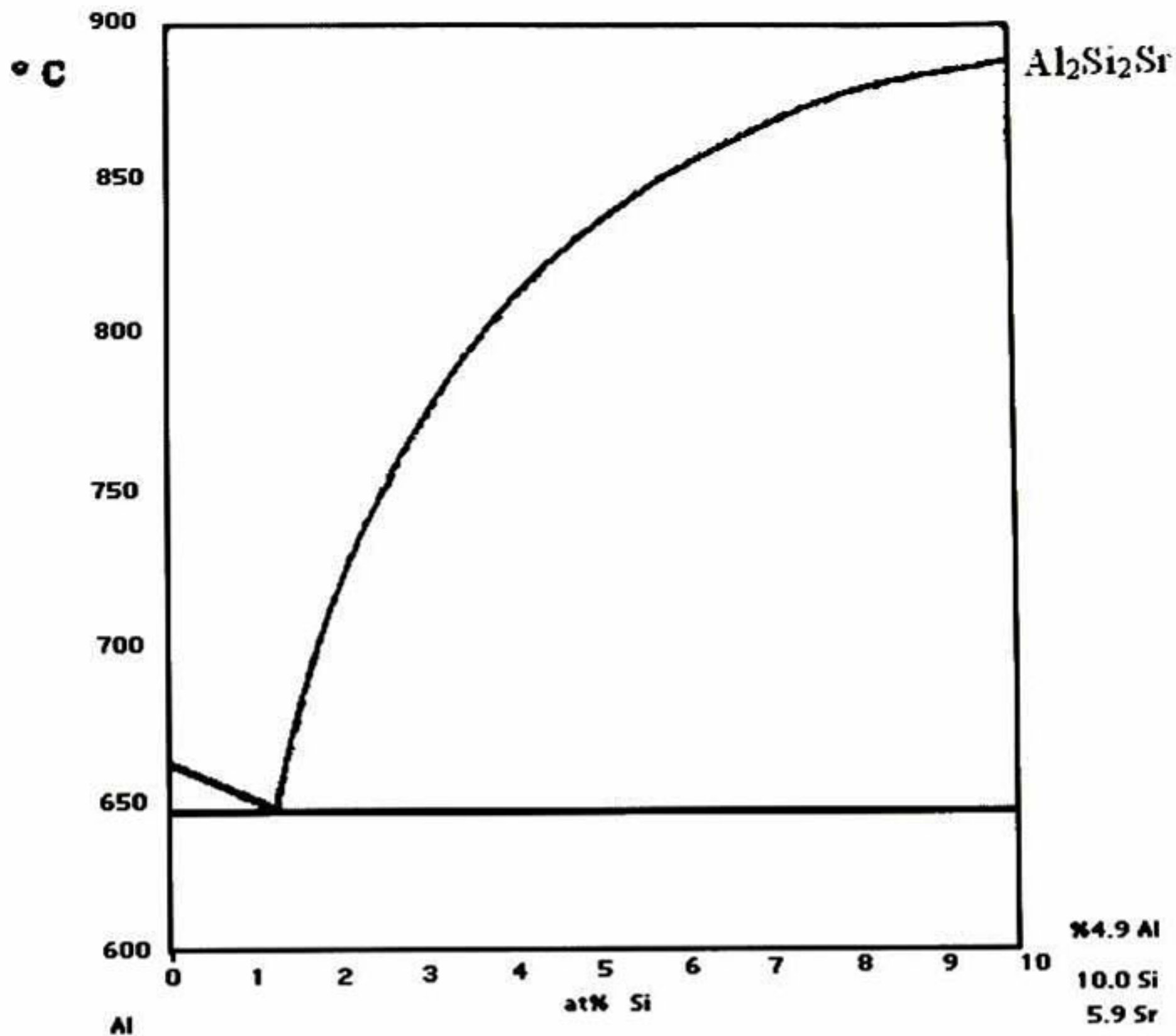


FIGURA 32. Corte pseudobinario en la frontera Al- $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ ¹⁴

5.4.1 EUTECTICOS TERNARIOS.

El trabajo realizado por Sato¹⁴, fue el estudio de las reacciones invariantes ternarias, en el que para la esquina rica en aluminio los dividió en dos sub-sistemas, como se muestra en la Figura 33. Donde A y B representan los triángulos del dominio de fases por la formación del compuesto $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$. Los dos subsistemas pueden considerarse como sistemas de tres componentes, dando origen a que cada uno presente sus propias reacciones invariantes dentro de los triángulos formados por las fases de los componentes. Estos dos subsistemas son los más importantes para las aleaciones de aluminio que utilizan estroncio como agente modificador, ya que por la concentración de silicio y estroncio que utilizan pueden caer dentro de estos dos subsistemas.

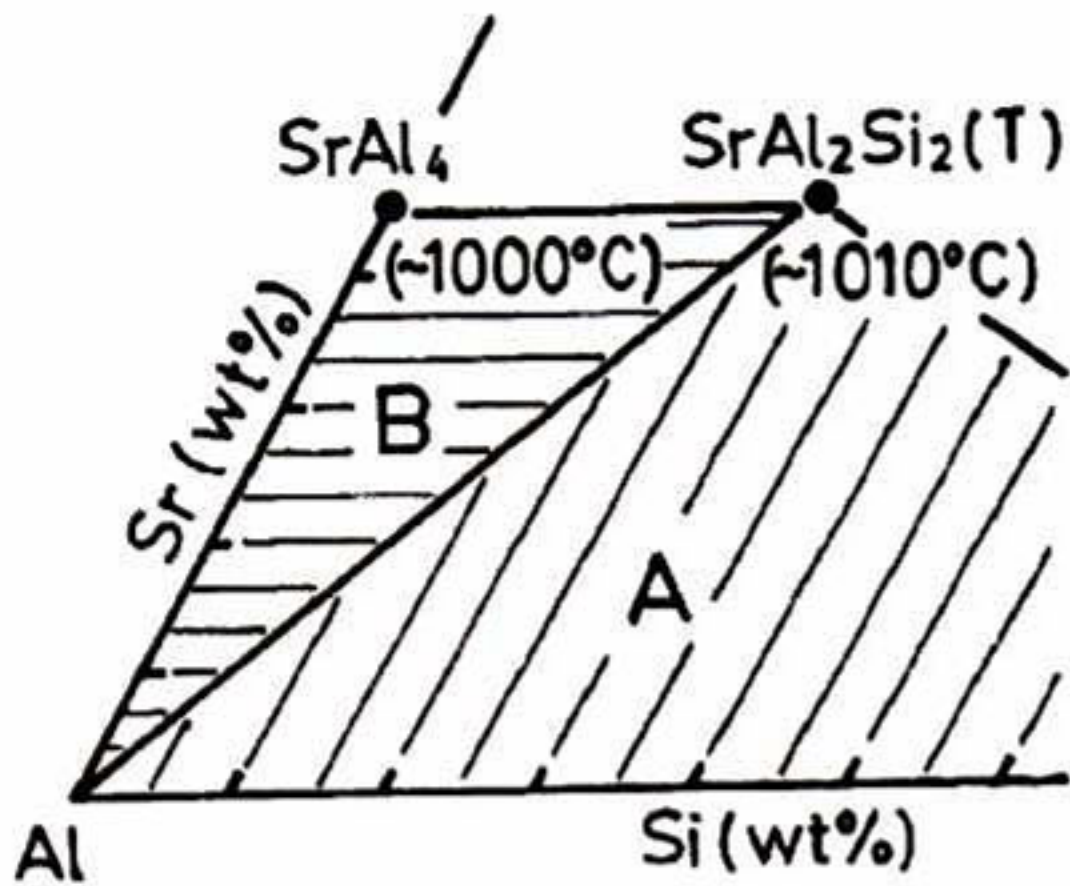


FIGURA 33. Representación de los dos sub-sistemas en la esquina rica en aluminio, para el sistema Al-Si-Sr¹⁴.

La Figura 34 muestra la posición de la reacción eutéctica ternaria entre las fase α -aluminio, Silicio, Al₂Si₂Sr y liquido del sub-sistema B. Las coordenadas donde se localiza este eutéctico ternario son a 575°C, 13.5% Si y 0.03% Sr.

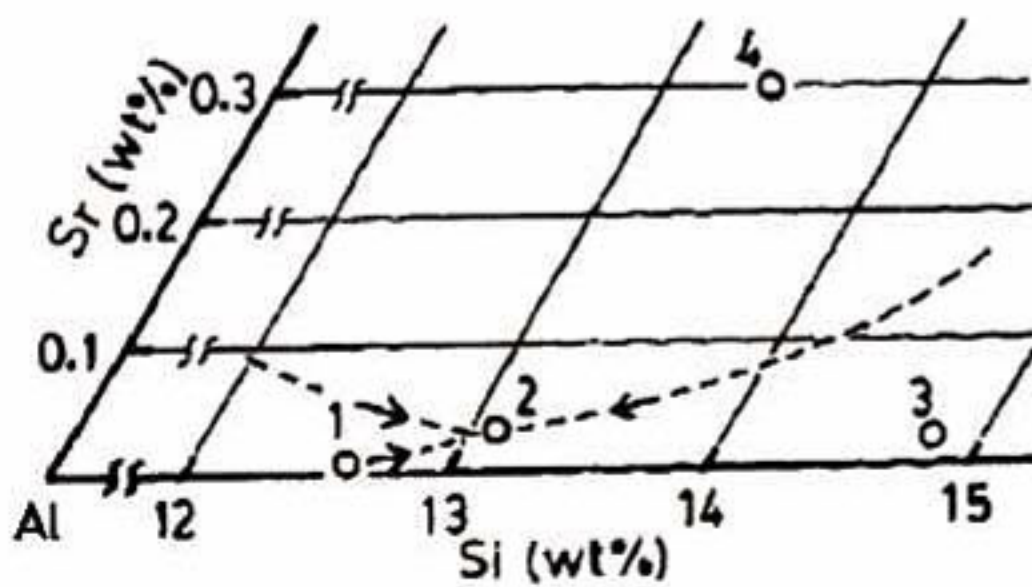


FIGURA 34. Reacción eutéctica ternaria en el subsistema Al-Si-Al₂Si₂Sr. 575°C, 13.5% Si y 0.03% Sr¹⁴

En la figura 35, se muestra la posición del eutéctico ternario entre las fases Al_4Sr , Al_2Si_2Sr , α -aluminio y líquido. Las coordenadas donde se encuentra esta región son $643^\circ C$, 1.7% Si y 2.4% Sr. Este punto eutéctico está más relacionado con los efectos que puede tener la adición de estroncio, en aleaciones con muy bajos contenidos de silicio. Así como también, con el proceso de solubilidad de las aleaciones maestras

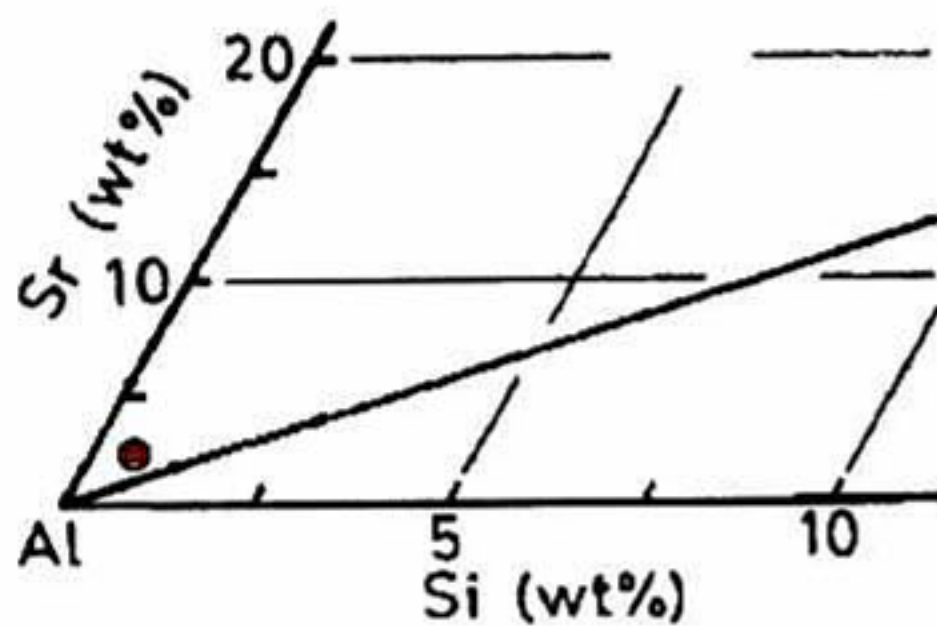


FIGURA 35. Reacción eutéctica ternaria en el subsistema Al- Al_4Sr , - Al_2Si_2Sr . $643^\circ C$, 1.7% Si y 2.4% Sr¹⁴

5.5 MODELO TERMODINAMICO Al-Si-Sr

En el modelo termodinámico Al-Si-Sr solo se incluyó la fase estequiométrica ternaria Al_2Si_2Sr ya que es de la única que se tiene información experimental y es la más importante en el proceso de la modificación de aluminio. La energía de Gibbs para dicha fase se describe de la siguiente manera:

$$G_m^{Al_2Si_2Sr} = 2 * G_{Al}^o + 2 * G_{Si}^o + G_{Sr}^o + A + B * T \quad (5.9)$$

Donde G_{Al}^o , G_{Si}^o y G_{Sr}^o son las energías de referencia de los elementos puros, A y B son la entalpia y la entropía de formación del compuesto.

Para la fase liquida se agrega el término de interacción ternaria ala energía de exceso, siendo dependiente lineal de la temperatura de la siguiente manera:

$${}^0L_{Al,Si,Sr}^{liquid} = A + B * T \quad (5.10)$$

Al solo considerarse el parámetro de orden "0", el modelo se considera simétrico de acuerdo a la ecuación (4.18) y (4.19).

Por lo que la energía de Gibbs de la fase liquida es:

$$\begin{aligned} G_m^{liquid} = & X_{Al}G_{Al}^{liquid} + X_{Si}G_{Si}^{liquid} + X_{Sr}G_{Sr}^{liquid} + \\ & RT(X_{Al}\ln X_{Al} + X_{Si}\ln X_{Si} + X_{Sr}\ln X_{Sr}) + \\ & X_{Al}X_{Si} \sum_{v=0}^{v=2} {}^vL_{Al,Si}^{liquid} (X_{Al} - X_{Si})^v + X_{Al}X_{Sr} \sum_{v=0}^{v=2} {}^vL_{Al,Sr}^{liquid} (X_{Al} - X_{Sr})^v \\ & + X_{Si}X_{Sr} \sum_{v=0}^{v=2} {}^vL_{Si,Sr}^{liquid} (X_{Si} - X_{Sr})^v + X_{Al}X_{Si}X_{Sr} {}^0L_{Al,Si,Sr}^{liquid} \end{aligned} \quad (5.11)$$

Para las fases sólidas con solubilidad, no fueron considerados coeficientes de interacción ternaria. Las fases que presentan solubilidad, como los son FCC y SrSi₂, solo se extrapolo la parte soluble al diagrama ternario.

La metodología para el desarrollo de modelos termodinámicos, consiste en el desarrollo o recopilación de toda información experimental que describa el comportamiento termodinámico del sistema. En las últimas décadas se ha recurrido también a la implementación de cálculos de primeros principios, los cuales resultan de gran ayuda en la complementación de los datos experimentales.

Cuando se tiene toda la información del sistema, entonces se analiza para poder proponer la función de la energía de Gibbs que represente el comportamiento de dicho sistema.

6.1 CÁLCULOS POR PRIMEROS PRINCIPIOS.

Normalmente se considera un sistema que está compuesto por átomos, donde la descripción del sistema esta dada por el conjunto de interacciones entre las cargas positivas (núcleos) y las cargas negativas (orbitales electrónicos). Teóricamente este problema puede tratarse resolviendo la ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos, donde se consideran tanto los núcleos como los electrones.

$$\hat{H}\psi(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \bar{R}_3, \dots, \bar{R}_N, \bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_n) = E\psi(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \bar{R}_3, \dots, \bar{R}_N, \bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_n) \quad (6.1)$$

Donde \bar{R}_N son las coordenadas del núcleo, \bar{r}_n son las coordenadas de los electrones, \hat{H} es el operador Hamiltoniano, E es la energía total del sistema, N es el número de núcleos en el sistema, n el número total de electrones en el sistema. Sin embargo, aunque el problema se puede plantear de manera teórica, el resolver la Ecuación 6.1 es extremadamente complicado. La única solución analítica que se puede obtener es para un electrón, que es el caso del átomo de hidrogeno; es por ello que la ecuación de

Schrödinger, debe resolverse de manera numérica y para ello se han introducido varios métodos de aproximación.

La más importante aproximación es la de Born-Oppenheimer, que considera que debido a que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, se puede asumir que los electrones siempre estarán en el estado basal instantáneo de los núcleos. Lo anterior quiere decir que si consideramos los núcleos como fijos, la ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos se reduce a resolverla sólo para los electrones, y los núcleos sólo contribuyen como un potencial externo.

Incluso después de la simplificación hecha por la aproximación Born-Oppenheimer, la ecuación del Schrödinger esencialmente sigue siendo un problema de muchas partículas, debido a las interacciones entre los electrones: cada electrón habrá de interactuar recíprocamente con cada uno de los otros electrones del sistema. La mayoría de los cálculos electrónicos modernos para los sólidos se basan en la teoría funcional de la densidad (DFT) propuesta por Kohn y Sham¹¹. Según DFT, la energía total de un sistema se puede definir únicamente por la densidad de la carga del electrón, es decir $E = E[\rho(\vec{r})]$. La ecuación de Schrödinger original para muchos electrones, entonces se convierte en un sistema de ecuaciones de Schrödinger de un electrón, una para cada electrón en el sistema:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (6.2)$$

El potencial $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ es dado al derivar una función de energía:

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial}{\partial \rho(\vec{r})} E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (6.3)$$

Sin embargo, la forma exacta de la energía $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ es desconocida. La función más extensamente usada es la aproximación local de la densidad (LDA), que asume que la

energía $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ es solamente una función de la densidad de la carga local en la forma:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (6.4)$$

Donde $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ es la energía de un gas de electrones homogéneo con la misma densidad electrónica. La aproximación LDA se utiliza en sistemas que no tienen mucha variación en su densidad electrónica, aunque hay trabajos de sistemas reales hechos con LDA que dan muy buenos resultados.

Generalmente la aproximación LDA presenta limitantes en el cálculo de sistemas sólidos, ya que los parámetros de red los calcula por debajo del valor real, mientras que las energías de cohesión las calcula por arriba del valor real. Para tratar de corregir los errores de la aproximación LDA, fue introducida la aproximación del gradiente generalizado (GGA). El cual no sólo considera la densidad electrónica local, sino también el gradiente de la misma. Existen muchas versiones de la aproximación GGA, ya que ésta incorpora términos de gradiente a la energía $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

6.1.1 CALCULOS DE PRIMEROS PRINCIPIOS PARA EL SISTEMA Sr-Si.

La información experimental en el estudio de diagramas de fases es muy costosa y requiere de mucha infraestructura, por ello es que se ha tratado de incorporar otras técnicas principalmente teóricas, que por el avance del poder de cómputo de las últimas décadas es factible usar. Estas técnicas tienen mucha exactitud en la predicción de ciertas propiedades termodinámicas, donde una de ellas es la entalpía de formación, ésta es calculada teóricamente a 0 K. Por ser la entalpía de formación, no tiene una variación significativa con la temperatura, por lo cual se puede extrapolar a temperatura ambiente.

Debido a la escasa información experimental existente, el contar con la entalpía de formación de los compuestos intermetálicos, nos brinda un excelente punto de partida en el cálculo de modelos termodinámicos.

La información existente de las entalpías de formación de los intermetálicos en el sistema Si-Sr, es muy confusa y las diferencias en los valores reportados son considerables. Además, como la entalpía de la fase Sr_5Si_3 no está reportada en la literatura, fue requerido utilizar los cálculos de primeros principios.

Los cálculos de primeros principios con DFT se realizaron con el software VASP⁴⁴, la aproximación GGA fue utilizada con un proyector de onda aumentada (PAW)^{45,46}. Se utilizó energía constante de *cut-off* de 350 eV para calcular las energías electrónicas de todas las estructuras, y 10000 puntos k para la distribución de la malla, usando el esquema Monkhorst-Pack, para integración de la zona de Brillouin⁴⁷.

Primeramente los parámetros de red fueron calculados y comparados con los resultados experimentales, donde se observó que el porcentaje de error es muy bajo, por lo que los resultados de las entalpías calculadas son consideradas con buena exactitud, como se muestra en la Tabla 5.

Sr_2Si	Estructura	Parámetros de red			$SrSi$	Estructura	Parámetros de red		
		Calc.	Exp.	Error %			Calc.	Exp.	Error %
	$oP12$ OK					$oC8$ oK			
	a	8.14	8.11	0.37%		A	4.82	4.81	0.04%
	b	5.13	5.13	0.04%		B	11.39	11.29	0.90%
	c	9.61	9.55	0.69%		c	4.05	4.04	0.22%
Sr_5Si_3	Estructura	Parámetros de red			$SrSi_2$	Estructura	Parámetros de red		
	$t132$ oK					$t112$ oK			
	a	8.06	8.10	-0.54%		a	4.47	4.43	0.86%
	b	8.06	8.10	-0.54%		b	4.47	4.43	0.86%
	c	15.89	15.73	1.03%		c	13.83	13.84	-0.10%

TABLA 5. Valores de los parámetros de red, donde se compara los resultados teóricos con los experimentales.

Se comprueba que los potenciales son correctos, una vez que se calculan los parámetros de red, verificando que el error es despreciable. Se calcularon las entalpías de formación con la aproximación LDA y GGA, para todas las estructuras. La Tabla 6, muestra la comparación entre los resultados obtenidos y los que se han reportado en la literatura.

ENTALPIAS DE FORMACIÓN (kJ/mol)				
	Gordienko ³⁸	Yoji Imai*, Akio Watanabe ³⁹	LDA	GGA
Sr ₂ Si	-199	-106	-124	-114
Sr ₅ Si ₃			-354	-322
SrSi	-134	-87	-106	-93.8
SrSi ₂	-202	-104	-126	-107

TABLA 6. Valores obtenidos por primeros principios de las entalpías de formación, con la aproximación LDA y GGA comparados con los valores reportados en la literatura.

Se puede observar que la aproximación por GGA, es más acorde con los resultados presentados por Yoji Imai³⁹. Los valores presentados por Gordienko³⁸, presentan demasiada desviación en comparación con los calculados, por lo que fueron descartados para la realización del modelo termodinámico Sr-Si. Se utilizó la diferencia entre las aproximaciones LDA y GGA, como margen de error para el modelo termodinámico.

6.1.2 CÁLCULOS DE PRIMEROS PRINCIPIOS PARA EL SISTEMA Al-Si-Sr

Para el sistema ternario Al-Si-Sr, se tenía información de parámetros de red y estructura cristalográfica de cuatro fases intermetálicas (AlSiSr, Al₂Si₂Sr, Al₂Si₂Sr₃, Al₁₆Si₃₀Sr₈), con lo cual se podía hacer los cálculos de primeros principios, pero de todas las fases, excepto de Al₂Si₂Sr, no se tenía más información. Por lo que sólo se calculó la energía de la fase Al₂Si₂Sr por la aproximación GGA, con un valor de -155000 kJ/mol.

6.2 SOFTWARE THERMOCAL

Thermocal^{48,49} es un programa, que nos permite realizar cálculos termodinámicos en base al formalismo del Capítulo 4. Se cuenta con varios módulos, para realizar diferentes cálculos y poder interactuar con un módulo gráfico. Hay módulos que se incluyen con la licencia del software, que cuentan con su propia base de datos y permiten el cálculo sencillo de algunas propiedades termodinámicas. Los módulos que se describen a continuación, son los módulos que se utilizaron para la realización de los modelos:

DATABASE_RETRIEVAL: Este módulo nos permite acceder a la información de las bases de datos, incluidas en la licencia, que se compran por separado o las que el usuario crea. Estas bases de datos, cuentan con los valores de los parámetros para diferentes sistemas, las energías de referencia para los elementos que componen la base de datos y sus propiedades químicas tales como: peso atómico, estructura cristalina, estados de oxidación, etc.

GIBBS_ENERGY_SYSTEM: Una vez que se ha definido el sistema con el que se va a trabajar en el módulo DATABASE_RETRIEVAL, se podrá observar la información de dicho sistema en función de sus energías de Gibbs, de acuerdo al formalismo del Capítulo 4 en el módulo GIBBS_ENERGY_SYSTEM. En este módulo también se puede hacer modificaciones al sistema como: definir una nueva fase, aumentar o quitar parámetros para una fase, agregar elementos o especies a una fase, etc.

POLY_3: Este módulo es quizás el más importante, ya que es el módulo donde se pueden realizar todos los cálculos termodinámicos. La principal condición para realizar los cálculos de un sistema, es que sean definidos todos los grados de libertad. Algunas variables pueden variar en un rango, dependiendo el tipo de gráfico que se quiera obtener. Este módulo además cuenta con otro submódulo llamado: POST, el cual es la interfase entre el modulo POLY-3 que realiza los cálculos y la parte gráfica del programa.

PARROT: Este módulo es de uso exclusivo para la realización de modelos termodinámicos, aquí se puede optimizar un modelo propuesto, en base a la información experimental agregada para este fin. Cuenta con un submódulo llamado: EDIT_EXPERIMENTS, el cual se utiliza para introducir toda la información experimental recabada para la realización de los modelos. Una vez que la información experimental está recabada, en el módulo PARROT se optimizan el valor de los parámetros de las fases, por medio de una función de probabilidad que se explica en el Anexo A.

6.3 ESCRITURA DE ARCHIVOS PARA THERMOCAL

Existen varios formatos de archivos, que son utilizados en la realización de un modelo termodinámico en Thermocal. Algunos de ellos utilizan algunas reglas de programación en FORTRAN, pero cada uno de ellos tiene su propio lenguaje de escritura. A continuación se describe la metodología que se utiliza para la escritura de archivos, para la realización de los modelos termodinámicos.

6.3.1 ARCHIVOS *.TDB

Los archivos TDB solo pueden ser leídos en el módulo DATABASE_RETRIEVAL, pero la creación de estos se genera en el módulo GIBBS_ENERGY_SYSTEM. Nosotros creamos un archivo TDB, cuando hacemos modificaciones a un sistema que venía original en alguna de las bases de datos existentes, o cuando creamos una nueva para usos de un sistema en particular.

6.3.2 ARCHIVOS *.GES

Después de cargar un sistema en el módulo DATABASE_RETRIEVAL, en el módulo de GIBBS_ENERGY_SYSTEM le hacemos modificaciones al sistema que se está trabajando. La manera de respaldar las modificaciones echas al sistema es con la

creación de archivos GES, que solo pueden ser leídos en ese modulo y sirven para la generación de archivos TDB o PAR.

6.3.3 ARCHIVOS *.PAR

Los archivos PAR son generados en el modulo PARROT, estos contienen toda la información del sistema, al igual que los archivos GES y TDB, solo que estos son los archivos donde se trabajara la optimización, por lo que en estos archivos se permite el uso de variables. En los archivos PAR, también pueden ser escritos los parámetros de las fases que serán optimizados, y a estos mismos también se les compila los archivos *.POP. Los archivos PAR, solo pueden ser leídos en el modulo PARROT, y toda modificación que se realice durante la optimización automáticamente es guardada en ellos.

6.3.4 ARCHIVOS *.POP

Los archivos POP se utilizan para escribir toda la información experimental, con la que se va a optimizar. Estos archivos utilizan el lenguaje de escritura de submodulo EDIT_EXPERIMENTS, que se encuentra en PARROT. La manera de escribir la información experimental en estos archivos, es por medio de experimentos, estos deben cumplir con ciertas reglas para que puedan ser calculados, a continuación se muestra un ejemplo:

```
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 1,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,DIAMOND_A4,SRSI2=FIX 1
SET_CONDITION P=102325
EXPERIMENT T=1315:10,X(LIQ,SI)=0.75:0.01
EXPERIMENT X(SRSI2,SI)=0.666:0.03
LABEL A1PE
SET_START_VALUE T=1315,X(SI)=.75
```


Para la escritura de los equilibrios, primero que nada los grados de libertad deben ser cero, por lo que debe haber suficientes condiciones para ello. Cuando se fija una fase, estamos diciendo que esa fase forzosamente esta presente en el equilibrio y por ello reduce un grado de libertad. Los equilibrios deben llevar una numeración con la que serán diferenciados, para las fases del sistema deben especificarse su estado en el equilibrio. Se agregaran las condiciones del equilibrio que se consideran fijas, las cuales se deberá respetar en el cálculo del equilibrio. Por ultimo, el valor del experimento que se esta evaluando en el equilibrio, con un factor de error, el cual es la tolerancia que permitimos que allá entre el calculado y el experimental.

En la escritura de los archivos POP consideramos como equilibrios, todas las fronteras de fase, las reacciones invariantes y la medición de propiedades termodinámicas como entalpías, capacidad calorífica, actividad, etc.

6.3.5 ARCHIVOS *.EXP

Los archivos EXP se utilizan en el submodulo POST de POLY-3, que es la parte grafica del programa. En estos archivos se dan las coordenadas y formas de alguna figura que se quiera que aparezca en las graficas. Regularmente se utilizan para señalar los valores experimentales o escribir alguna indicación, como una referencia en alguna grafica.

6.4 OPTIMIZACION DEL MODELO Sr-Si

Para la optimización del sistema Sr-Si, se comenzó con la fase liquida, ya que se contaba con los valores experimentales de las entalpías de mezcla de la fase liquida. Lo siguiente fue ir calculando los valores de los parámetros de las fases intermetalicas, empezando por los términos entalpicos, los cuales se pueden calcular con las entalpías de formación calculadas por primeros principios. Cada intermetalico fue optimizado primero por separado, para comenzar la optimización de los parámetros referentes a las entropías, se considero los equilibrios de las transformaciones congruentes. Lo anterior, sirve para tener valores de partida a la hora de calcular los equilibrios entre las fronteras

de fase, y las reacciones invariantes. Una vez que se ha podido calcular todos los equilibrios, se estudia el comportamiento de los cálculos, para hacer ajuste por zonas en el diagrama y finalmente un ajuste de todo el sistema. Para la optimización hay un parámetro llamado “peso”, que es un valor que se le adhiere al equilibrio. Este valor está ligado a la función de probabilidad en la optimización de un equilibrio, entre más alto sea, mayor será la preferencia de que coincidan el valor real con el calculado, para ese equilibrio. El hecho de que algunos equilibrios se les asignen un “peso” mayor, es que otros pasen a valores de menor importancia.

Para el sistema Sr-Si se consideraron como principal “peso” las reacciones invariantes del diagrama de fases. La tolerancia que se utilizó para las reacciones invariantes fue de 10 °C y en algunos casos 14 °C, esto en base a la diferencia que existe entre las reacciones invariantes entre el diagrama propuesto por A. Palenzona, M. Pani³⁷ y el propuesto por Alcock y Itkin³⁶. A las entalpías de formación se les asignó también un valor de “peso” mayor, ya que los valores calculados por primeros principios son muy confiables. Se utilizó la diferencia entre los valores calculados por LDA y GGA, para determinar el factor de error aceptable. Las entalpías de mezcla de líquido tomaron también un “peso” importante, ya que es de poca información experimental que se tiene. Además la curva de entalpía de mezclado de líquido se podía interpolar en la parte rica en Sr, donde no hay experimentación, dándonos una buena referencia del comportamiento de la fase líquida en esa zona.

6.5 OPTIMIZACION DEL MODELO Al-Si-Sr

Para la optimización del modelo ternario Al-Si-Sr, primeramente se forma el sistema a partir de los modelos binarios Al-Si, Al-Sr y Si-Sr. Una vez que se carga el sistema con la información de los binarios, se agrega la fase ternaria Al_2Si_2Sr . En el archivo POP se recauda la información de los cortes propuestos revisados en el Capítulo 5.4, así como también las reacciones invariantes ternarias. Ya que los cortes involucran principalmente a la fase ternaria, se procedió a calcular primero el valor del parámetro de la entalpía de esta fase con el resultado de primeros principios. El término del

parámetro de la entropía se calculó con el equilibrio de la transformación congruente. Una vez que se tenían estos términos calculados, es el punto de partida para calcular las fronteras de fase, que principalmente son entre las fase ternaria y el líquido. Se intentó la optimización solo usando el primer término ternario de solución regular, lo que indicaría que el modelo es simétrico y el valor de las interacciones L_{AlSi} , L_{AlSr} y L_{SrSi} tienen el mismo valor, lo cual es un caso con cierta idealidad. El “peso” de los equilibrios fue principalmente para la entalpia de formación de Al_2Si_2Sr y de las reacciones invariantes.

7.1 MODELO BINARIO Sr-Si

7.1.1 MODELO BINARIO SIN SOLUBILIDAD EN LA FASE SrSi₂

En el diagrama presentado por Palenzona y M. Pani³⁷ se sugiere una zona de solubilidad para la fase SrSi₂ sin embargo, con el fin de simplificar el modelo, primero no se considero dicha zona, por lo que el modelo propuesto consistió solo con una fase soluble que es la liquida, las demás se modelaron como compuestos estequiometricos de acuerdo a la ecuación (4.20). La Tabla 7 muestra el valor de los parámetros de la energía de Gibbs para esta aproximación.

Los parámetros de las fases solubles como la de diamante(silicio), Fcc y Bcc se les asigna un valor positivo grande para el coeficiente de interacción "L" que en este caso es 100000. De esta manera estamos diciendo que estas fases requieren de una cantidad muy grande de energía, para poder aceptar un átomo que no sea uno de su red original prohibiendo así la solubilidad.

La tabla 7 muestra el valor de los parámetros para el modelo sin solubilidad en la fase SrSi₂, donde solo la fase liquida fue modelada como una solución. Las fases FCC, BCC y Diamond representan los elementos puros en su forma más estable ya que no permiten solubilidad, los compuestos intermetalicos se modelaron como compuestos puros ya que son completamente estequiometricos.

Liquid (Sr,Si)	${}^0L_{(Sr,Si)} = -184283.11 + 12.804155 * T$
	${}^1L_{(Sr,Si)} = -7607.8072 - 13.311232 * T$
	${}^2L_{(Sr,Si)} = 33215.404 + 8.3359602 * T$
Fcc(Sr,Si)	$L_{(Sr,Si)}^{Fcc} = 100000$
Bcc(Sr,Si)	$L_{(Sr,Si)}^{Bcc} = 100000$
Diamond(Sr,Si)	$L_{(Sr,Si)}^{Diamond} = 100000$
Sr ₂ Si	$G_{Sr_2Si}^{Sr_2Si} = 2 * G_{Sr}^{Fcc} + G_{Si}^{Dia-A4} - 129010.83 + 6.4182655 * T$
Sr ₅ Si ₃	$G_{Sr_5Si_3}^{Sr_5Si_3} = 5 * G_{Sr}^{Fcc} + 3 * G_{Si}^{Dia-A4} - 350548.15 + 1.1698047E-15 * T$
SrSi	$G_{SrSi}^{SrSi} = G_{Sr}^{Fcc} + G_{Si}^{Dia-A4} - 96250.331 + 1.7582651E-07 * T$
SrSi ₂	$G_{SrSi_2}^{SrSi_2} = G_{Sr}^{Fcc} + 2 * G_{Si}^{Dia-A4} - 120488.64 + 1.3284561E-06 * T$

TABLA 7. Parámetros del modelo binario Sr-Si, sin considerar la solubilidad en la fase SrSi₂

La Figura 36 muestra el diagrama calculado por el modelo presente, donde se puede observar la presencia de las cuatro fases intermetálicas. En base a los resultados obtenidos por el modelo, se puede ver que los parámetros entápicos del sistema para las fases SrSi₂, SrSi y Sr₅Si₃ son muy pequeños a diferencia de la fase Sr₂Si, la cual tiene una formación peritectica. Por lo cual, la contribución entálica de esta fase debe ser mayor que para las otras que tienen una formación congruente. También se puede observar que ninguna de las fases puras de cada elemento, como lo son FCC, BCC y Diamante para Sr y Si respectivamente, no presentan zona de solubilidad.

La Figura 37 muestra las temperaturas calculadas con el modelo para las distintas reacciones invariantes, donde se puede apreciar la similitud con el diagrama propuesto por A. Palenzona y M. Pani³⁷.

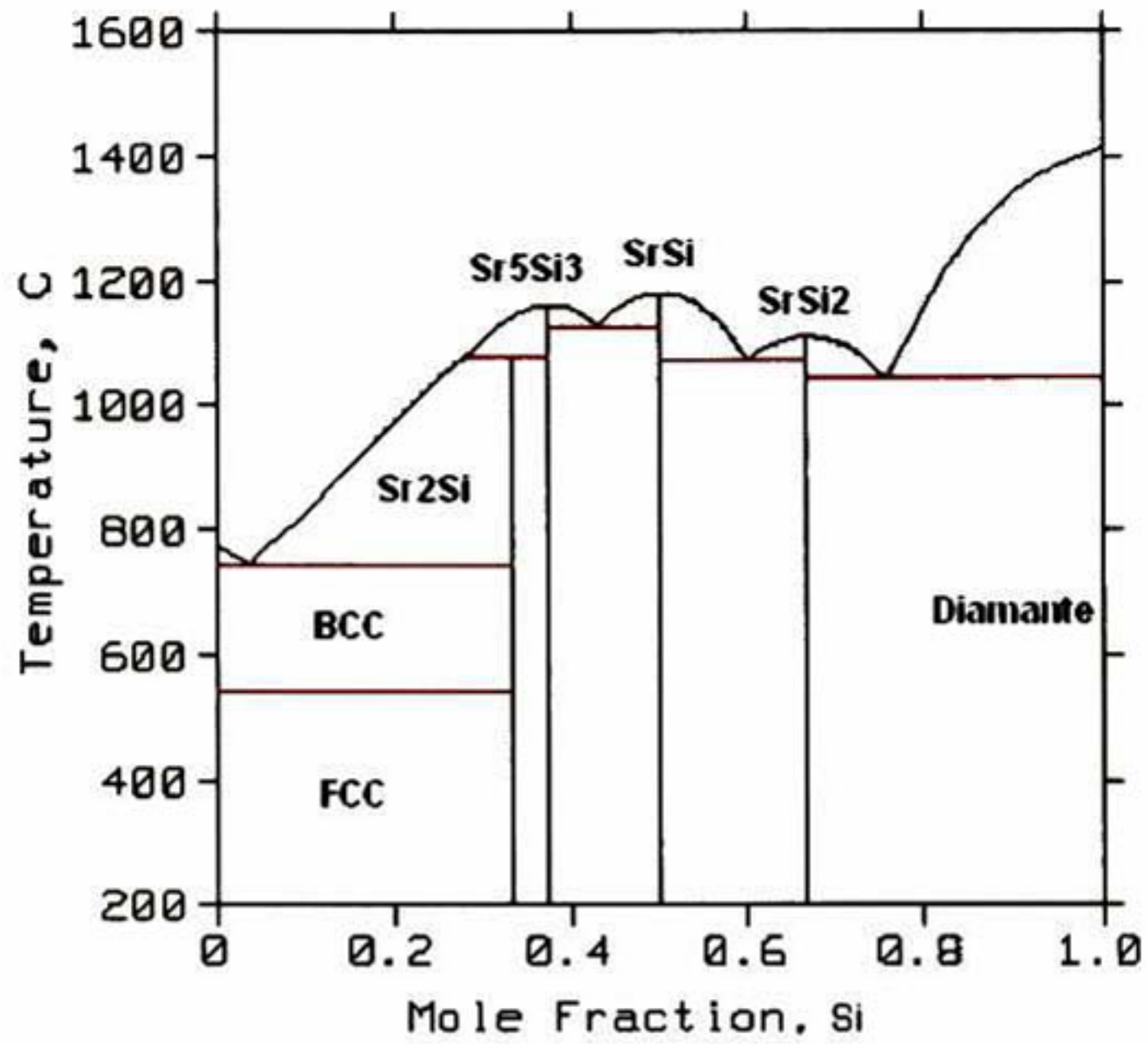


FIGURA 36. Diagrama calculado con sus respectivas fases sólidas.

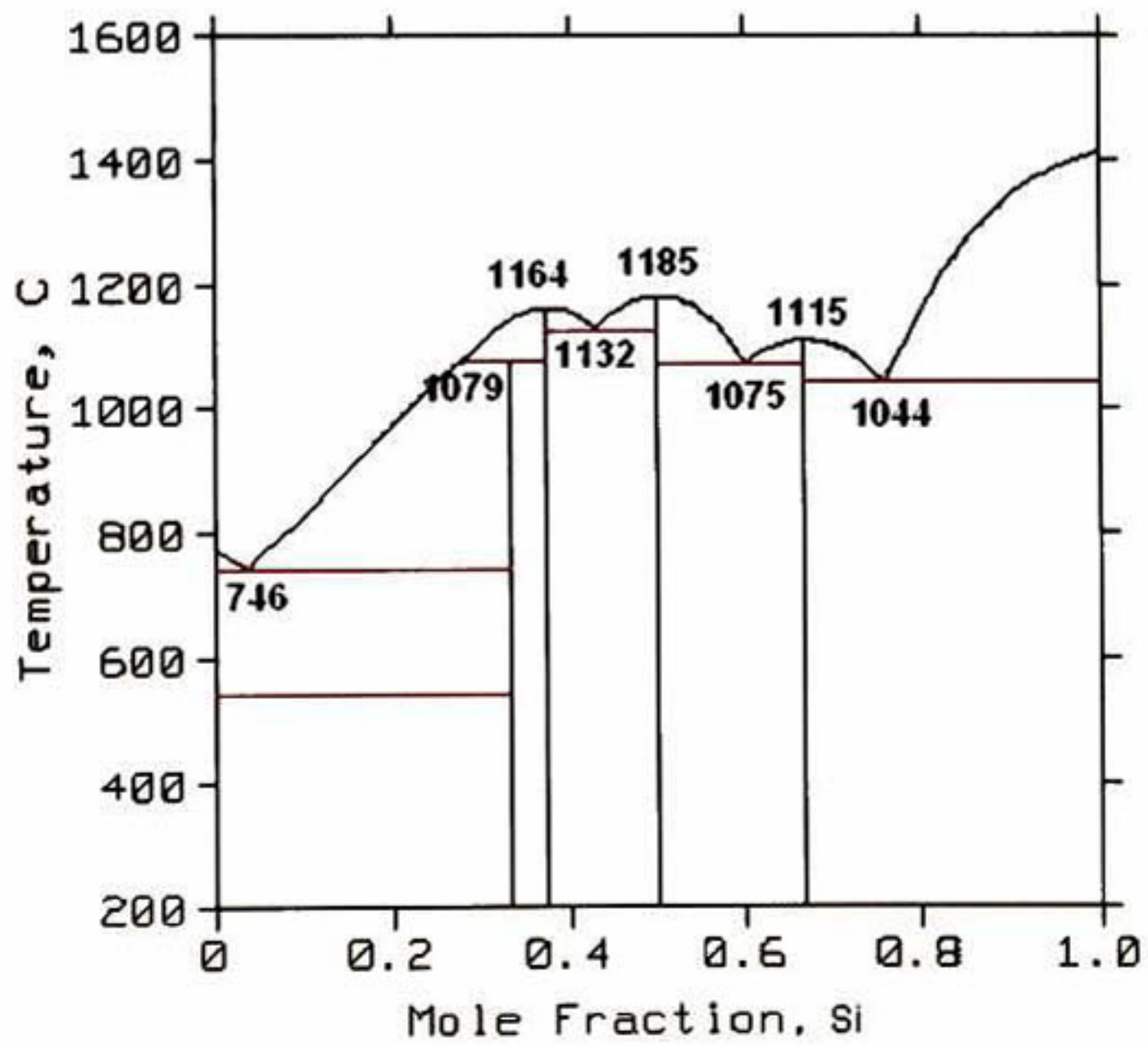


FIGURA 37. Diagrama calculado, con las temperaturas de las reacciones invariantes.

La Tabla 8 muestra los valores de las reacciones invariantes comparadas con trabajos anteriores para este modelo. Se observa que la principal diferencia se encuentra en la reacción 6, donde una diferencia de 25 °C puede verse como un error considerable. Sin embargo, debido a las diferencias entre los puntos congruentes entre SrSi y la fusión de Si puro la cual es muy amplia justifica el hecho, ya que ambos hacen una reacción eutectica con SrSi₂. Las reacciones eutecticas 3 y 6 tienen una diferencia de solo 5 °C según los datos calculados, lo que se explica por que la diferencia entre las temperaturas de las transformaciones congruentes de SrSi₂ y SrSi solo es de 70 °C, a diferencia del caso del SrSi₂ con Si puro que es de mas de 300 °C.

Se puede observar que el punto congruente de Sr₅Si₃ esta 14 °C arriba y el punto congruente de SrSi esta 10 °C por abajo, lo que disminuye la diferencia entre, estos provocando un aumento de la reacción 2 en 22 °C.

		Alcock and Itkin ³⁶	A. Palenzona y M. Pani ³⁷	calculado	
	REACTION	TEMPERATURE °C			
1	L → Sr ₂ Si + (βSr)	700	745	746	Eut
2	L → Sr ₅ Si ₃ + SrSi		1110	1132	Eut
3	L + Sr ₅ Si ₃ → Sr ₂ Si		1080	1079	Per
4	L → Sr ₅ Si ₃		1150	1164	Cong
5	L → SrSi	1140	1195	1185	Cong
6	L → SrSi + SrSi ₂	1045	1055	1075	Eute
7	L → SrSi ₂	1100	1120	1115	Cong
8	L → Si + SrSi ₂	1000	1045	1044	Eut

TABLA 8. Valores calculados por el modelo de las reacciones invariantes, comprados con trabajos anteriores.

En La Figura 38 podemos observar los datos experimentales para el sistema Sr-Si. La experimentación después de 0.5 at % de Si es muy escasa, los experimentos marcados en el la Figura 38 para esta parte solo se realizaron por calentamiento. Por lo anterior, los datos no se pueden considerar muy confiables, además que en esta parte del diagrama la experimentación se vuelve mas imprecisa debido a la gran reactividad del estroncio.

En el diagrama calculado se puede apreciar que las fronteras de fase que acompañan a la fase liquida a lo largo de todo el diagrama, tienen un buen ajuste y representan bien los dominios binarios de fase liquido-solido. El hecho de que este sistema presente muchas fases intermetalicas estables a altas temperaturas, modifica crucial mente la energía de Gibbs de la fase liquida. Por lo que se utilizaron parámetros de interacción 0L , 1L y 2L , con el fin de poder ajustar con buena exactitud todas las regiones donde interviene la fase liquida.

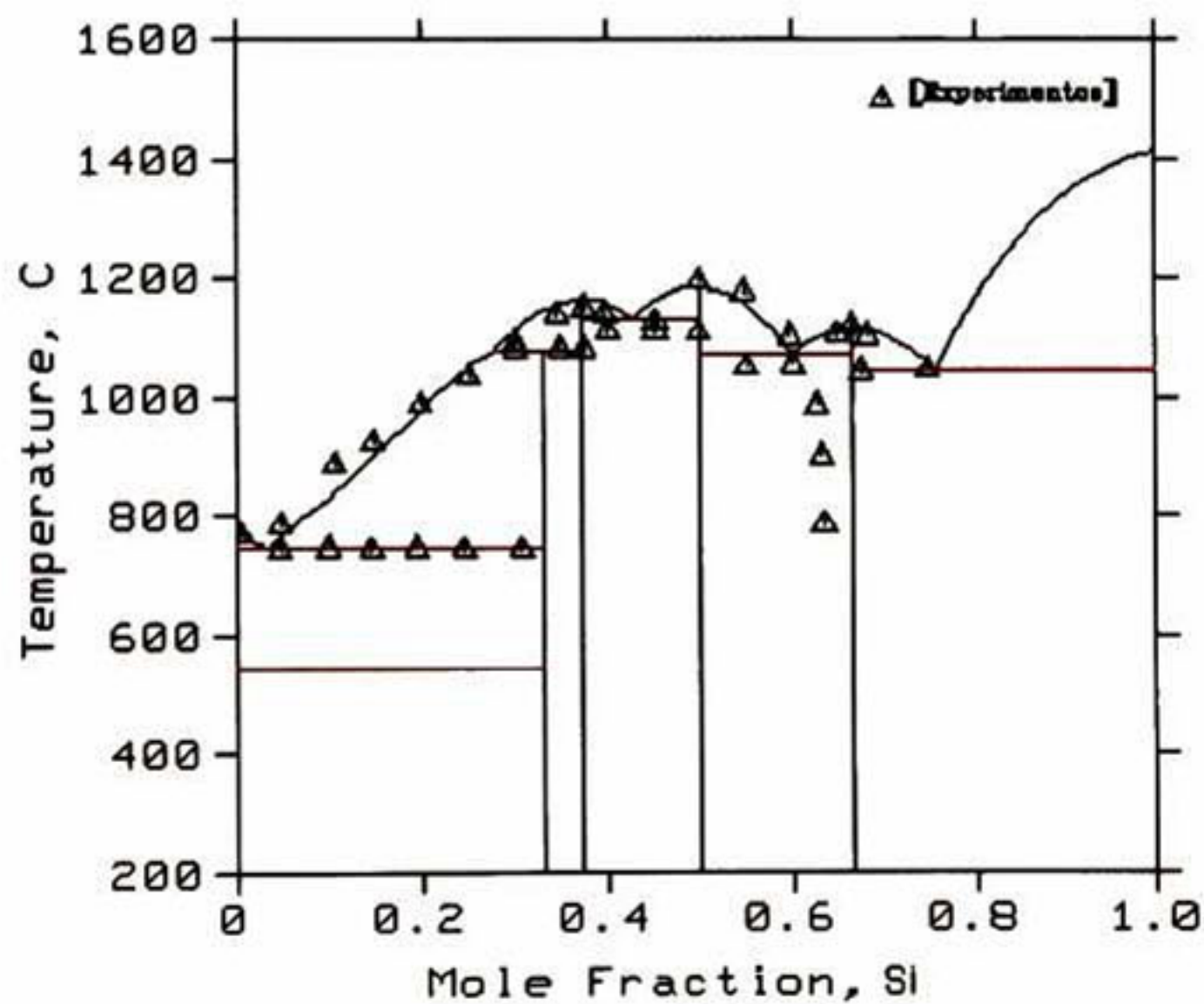


FIGURA 38. Diagrama de fases calculado, los triángulos representan los puntos experimentales.

En la Figura 40 se muestra la entalpia de formación de las fases intermetalicas a 0 K, siendo esta la grafica del estado basal. Los cálculos son más cercanos a la aproximación hecha por LDA. Se puede observar que entre las fases Sr_2Si y $SrSi$, se puede formar una línea recta que desplace al interior a la fase Sr_5Si_3 , por tanto esta no pertenece al estado basal. La implicación de que la fase Sr_5Si_3 no pertenezca al estado basal, es que esta no es estable a bajas temperaturas, sin embargo la diferencia de energía no es muy grande, por lo que en la Figura 38 se ve aun esta fase a 200 °C.

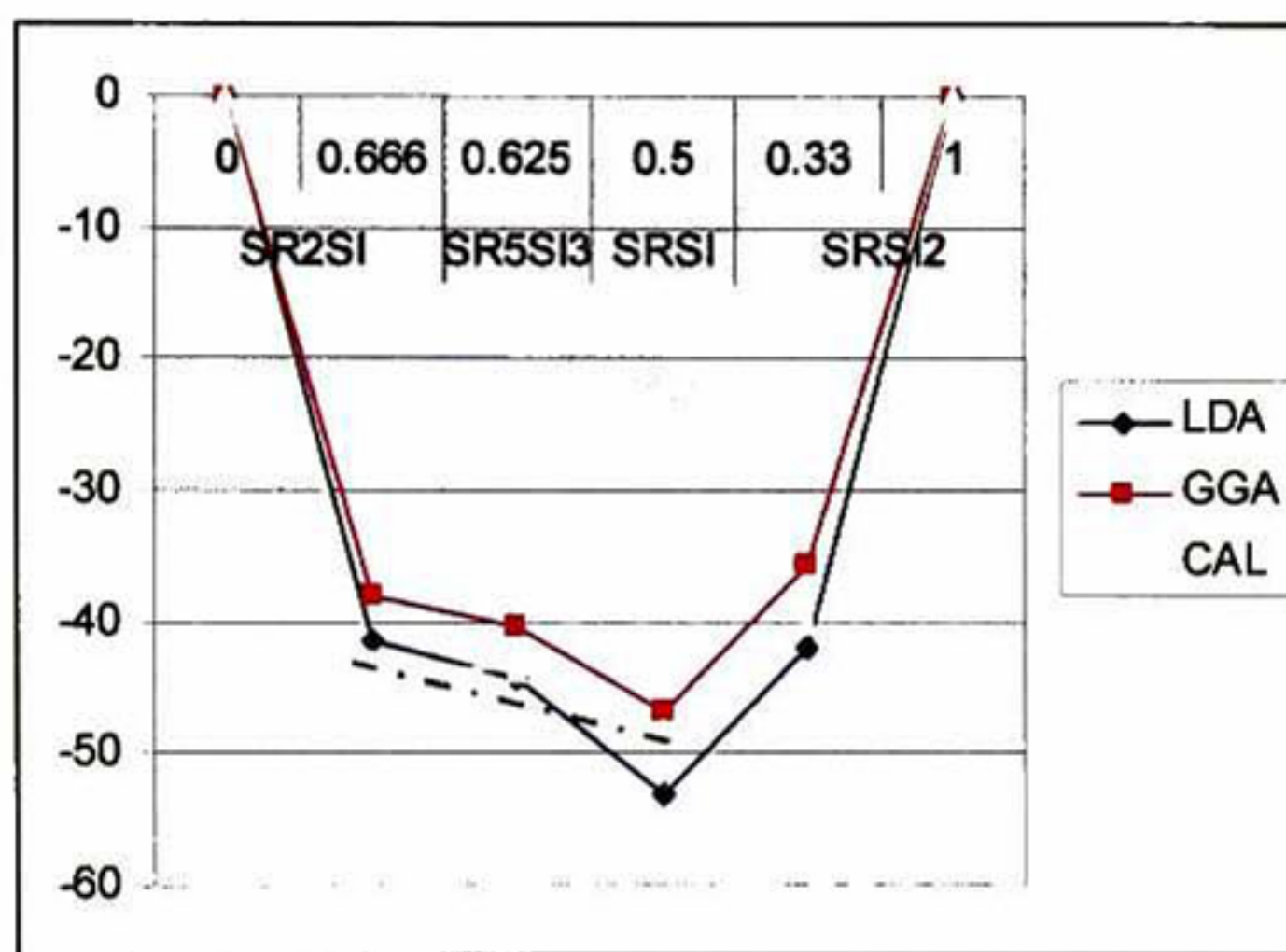


FIGURA 40. Entalpia de formación (Kj/mol) vs fracción molar de SR

En la Figura 41, se observa que la transformación de la fase $SrSi_3$ es alrededor de los 0 °C, mientras todas las demás fases permanecen estables incluso a más bajas temperaturas, como lo es predicho por los cálculos de primeros principios.

Las entalpías de formación de los compuestos intermetalicos tienen valores muy negativos, lo que demuestra que estas fases también son estables a altas temperaturas. Esto lo corrobora el modelo, ya que los parámetros entropicos para las fases Sr_2Si , $SrSi$ y $SrSi_2$ son muy pequeños y los valores de los parámetros entalpicos son muy negativos

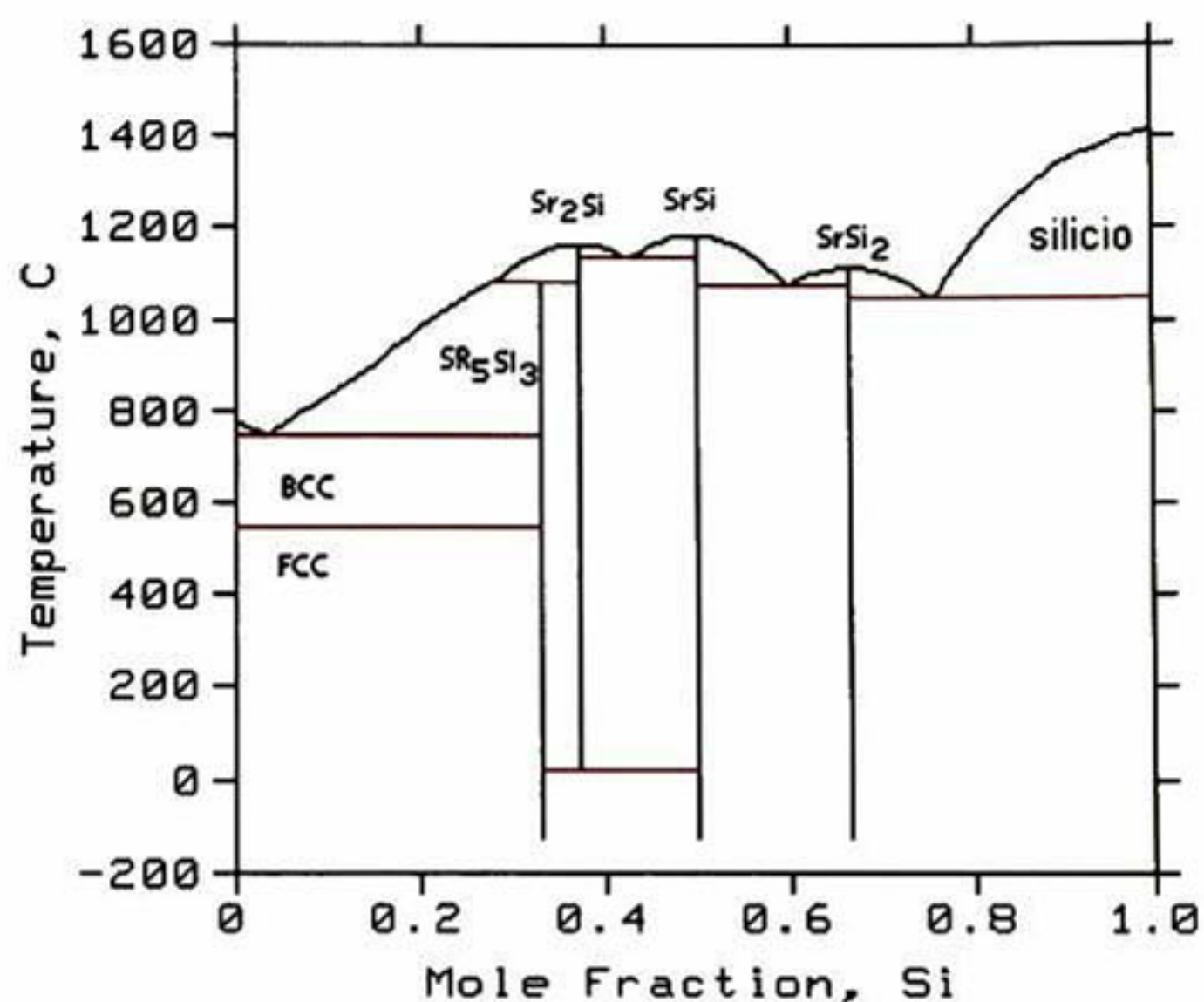


FIGURA 41. Diagrama de fases calculado hasta $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$, donde se observa la transformación de la fase Sr_5Si_3 .

La Figura 42 muestra la energía de mezclado en la fase líquida, esta tiene una tendencia simétrica en $X(\text{Sr})=0.5$, debido a la posición que muestran las fases intermetálicas en la Figura 40, donde el mínimo de esta curva se encuentra en los rangos de composición de la fase SrSi , la cual es la que tiene la entalpía de formación más negativa. Otro punto importante en la simetría de esta curva, es que las fases Sr_2Si y SrSi_2 se encuentran en rangos de composición de 0.33 y 0.66 respectivamente, y sus energías de formación tienen valores muy cercanos.

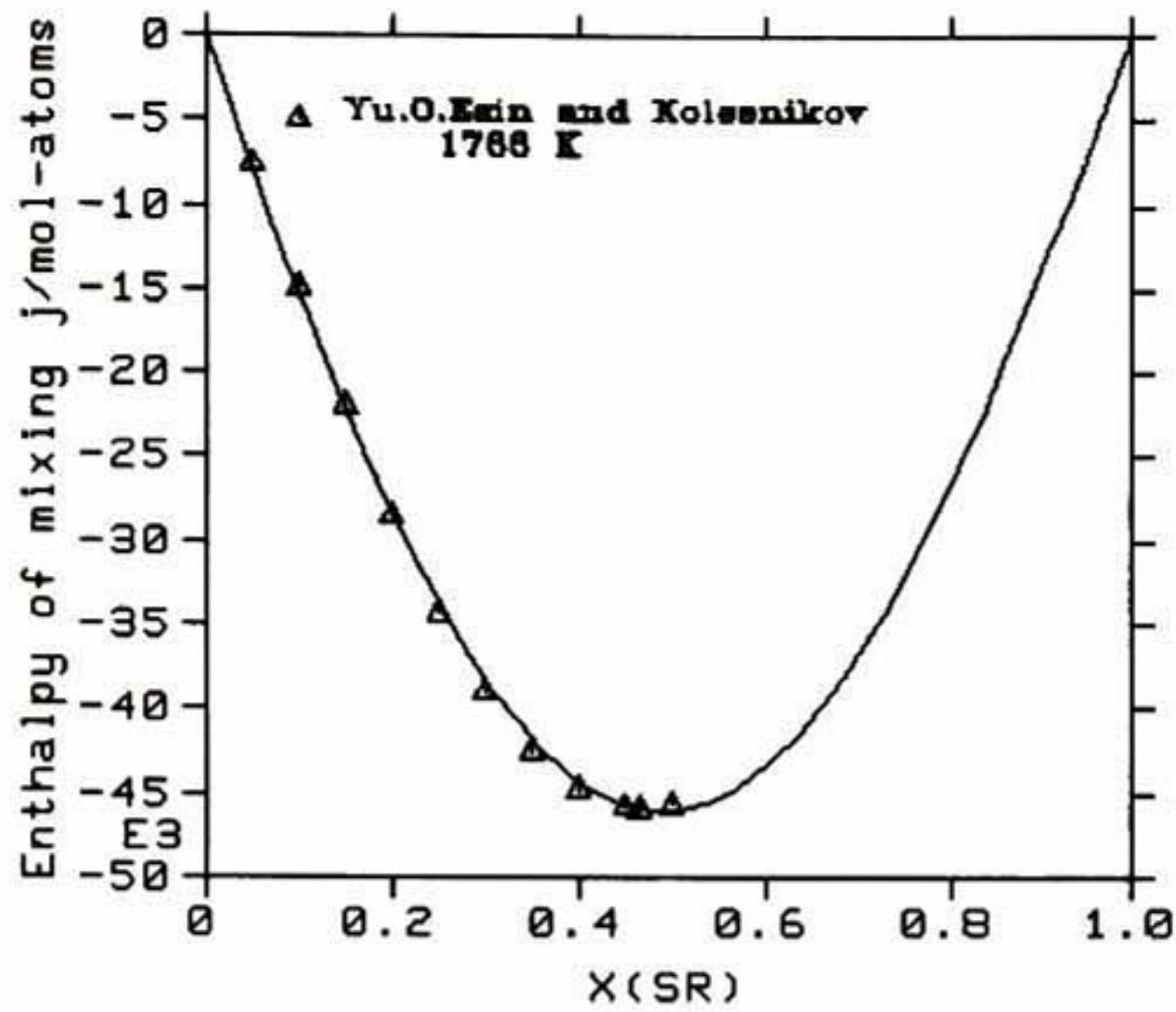


FIGURA 42. Entalpia de mezcla de la fase liquida, Los triángulos representan los puntos experimentales.

En el diagrama de fases se puede ver, que la frontera de fase entre Sr_2Si y líquido es casi una línea recta. Esto se explica debido a que la entalpia de mezclado en esa región de composición es mucho menor que en el centro, lo cual sugiere que en las esquinas de diagrama la solución tiende a la idealidad. Sin embargo no se puede apreciar así en la esquina de Si porque como ya se menciono anteriormente, la diferencia entre la fusión de silicio y el punto congruente $SrSi_2$ es muy grande, lo que hace que se forme una curvatura en lugar de una línea recta.

7.2 MODELO TERMODINAMICO Sr-Si CON SOLUBILIDAD EN LA FASE SrSi₂

Para el modelo termodinámico con solubilidad de la fase SrSi₂ se tomaron los valores del modelo anterior como valores de inicio. La Tabla 9 muestra los valores de los parámetros para este modelo.

Liquid (Sr,Si)	${}^0L_{(Sr,Si)} = -180478.42+14.367193*T$
	${}^1L_{(Sr,Si)} = -11505.889-14.061765*T$
	${}^2L_{(Sr,Si)} = 6671.2145+31.293186*T$
Fcc(Sr,Si)	$L_{(Sr,Si)}^{Fcc} = 100000$
Bcc(Sr,Si)	$L_{(Sr,Si)}^{Bcc} = 100000$
Diamond(Sr,Si)	$L_{(Sr,Si)}^{Diamond} = 100000$
Sr ₂ Si	$G_{Sr:Si}^{Sr_2Si} = 2 * G_{Sr}^{Fcc} + G_{Si}^{Dia-A4} -1.22329.65+5.4820691*T$
Sr ₅ Si ₃	$G_{Sr:Si}^{Sr_5Si_3} = 5 * G_{Sr}^{Fcc} + 3 * G_{Si}^{Dia-A4} -334792.39+1.1698047E-15*T$
SrSi	$G_{Sr:Si}^{SrSi} = G_{Sr}^{Fcc} + G_{Si}^{Dia-A4} -93134.235+5.5455928E-07*T$
SrSi ₂	$G_{Sr:Si}^{SrSi_2} = G_{Sr}^{Fcc} + 2 * G_{Si}^{Dia-A4} -117187.65+5.1936194E-06*T$
	$G_{Sr:Si}^{SrSi_2} = 25000 + 3 * G_{Sr}^{FCC}$
	$L_{Sr:Si}^{SrSi_2} = -179120.878+1.549044*T$

TABLA 9. Valores de los parámetros para el modelo Sr-Si con solubilidad en la fase SrSi₂.

Se puede apreciar que la diferencia entre el valor de los parámetros de las fases estequiométricas presentados en la Tabla 8 y 9 es menor a 10000 J/mol. En los parámetros de la fase líquida, se aprecia una diferencia notable principalmente en los parámetros de primer y segundo orden. Esta diferencia es coherente debido a la presencia de la zona de solubilidad de la fase SrSi_2 , la cual modifica algunas reacciones invariantes y por lo tanto fronteras de la fase líquida.

La Figura 43 muestra la forma del diagrama calculado considerando la zona de solubilidad para la fase SrSi_2 , con las temperaturas obtenidas para las reacciones invariantes. La fase SrSi_2 está constituido por dos subredes, una para los átomos de Sr y otra para los átomos de Si, la zona de solubilidad solo se presenta en la parte izquierda de la formación del intermetálico, lo que muestra que solo es el estroncio el que se introduce a la subred de silicio, provocando la no estequiometría.

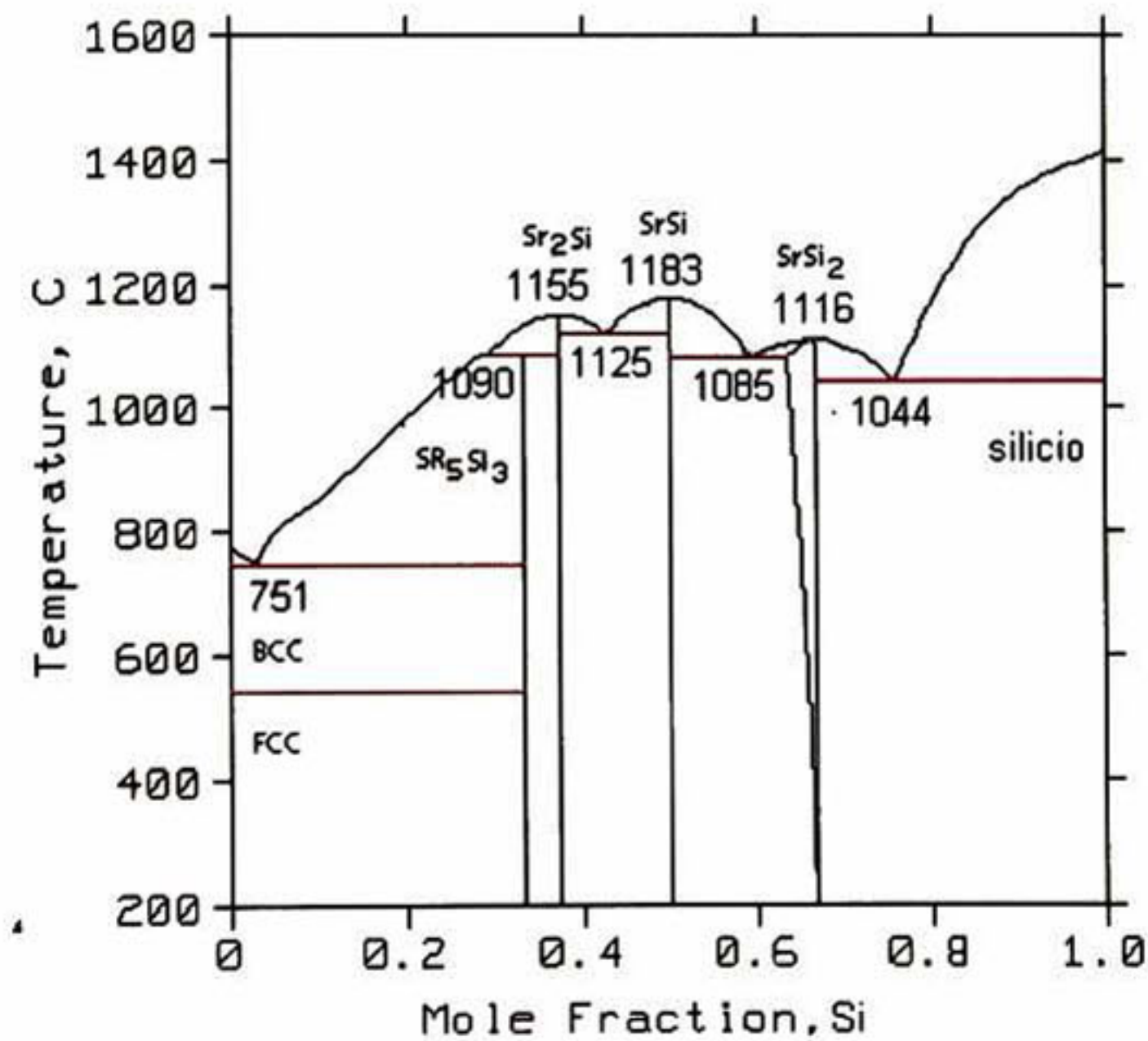


FIGURA 43. Diagrama calculado con zona de solubilidad.

La Figura 44 muestra el diagrama calculado con la zona de solubilidad junto a los puntos experimentales, aunque en el diagrama propuesto por A. Palenzona y M. Pani³⁷, la zona de solubilidad solo esta propuesta y no esta bien identificada, pero fue considerada ya que en el corte del diagrama ternario SrSi₂-Al presentado por Ganiyev¹³ Se sugiere también la existencia de esta zona de solubilidad incluso a más bajas temperaturas. La presencia de una transformación alotrópica de la fase SrSi₂ de tetragonal a cúbica, sugiere que esta zona de solubilidad no persiste a bajas temperaturas. La transformación alotrópica no fue considerada en este modelo, ya que esta transformación se da por cambios de presión, siendo metaestable y este modelo se realizo a presión constante. Por tanto se decidió interpolar hasta la temperatura de 400 °C, donde sea alrededor de esta que alcance la estequiometría. Para un uso en particular se podría considerar la transformación alotrópica realizando un diagrama metaestable, considerando los cambios energéticos por los efectos del cambio de presión.

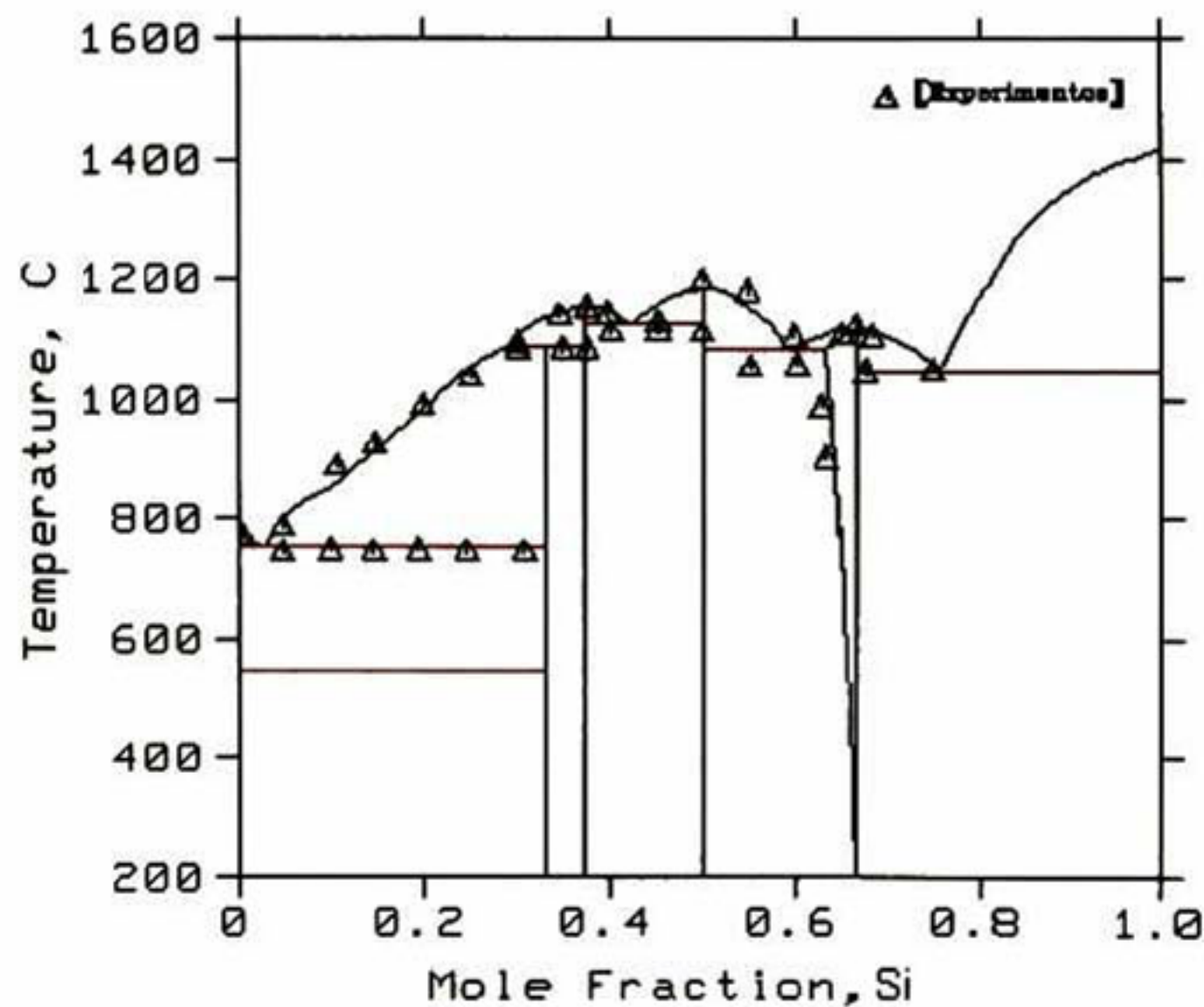


FIGURA 44. Diagrama calculado con zona de solubilidad, los triángulos representan los puntos experimentales.

		Alcock y Itkin ³⁶	A. Palenzona y M. Pani ³⁷	calculado		
	REACTION	TEMPERATURE °C				
				Sin solubilidad	Con solubilidad	
1	$L \rightarrow Sr_2Si + (\beta Sr)$	700	745	746	751	Eut
2	$L \rightarrow Sr_5Si_3 + SrSi$		1110	1132	1125	Eut
3	$L + Sr_5Si_3 \rightarrow Sr_2Si$		1080	1079	1090	Per
4	$L \rightarrow Sr_5Si_3$		1150	1164	1155	Cong
5	$L \rightarrow SrSi$	1140	1195	1185	1183	Cong
6	$L \rightarrow SrSi + SrSi_2$	1045	1055	1075	1085	Eute
7	$L \rightarrow SrSi_2$	1100	1120	1115	1116	Cong
8	$L \rightarrow Si + SrSi_2$	1000	1045	1044	1044	Eut

TABLA 10. Comparación entre las temperaturas de las reacciones invariantes, de los trabajos anteriores y el modelo realizado en este trabajo.

La Tabla 10 muestra los valores de temperatura para el modelo que considera la solubilidad de la fase $SrSi_2$. El principal efecto que se aprecia al considerar la solubilidad de la fase $SrSi_2$, es el aumento de la temperatura de las reacciones 6. El aumento de temperatura por la presencia de la zona de solubilidad es razonable, debido a que la no estequiometría de la fase $SrSi_2$ aumenta con la temperatura, lo que implica que la fase no estequiométrica es más estable a más altas temperaturas, y como la reacción eutéctica forma la fase no estequiométrica, esta tenderá a desplazarse a valores de temperatura más altos.

Una razón que se aúna a lo antes mencionado, es el hecho de que solo allí solubilidad en la subred de silicio, al no haber solubilidad en la subred de estroncio, solo se desplaza la no estequiometría en la parte de estroncio. Las líneas de liquidus de los dos lados de un punto congruente tienden a la simetría, al verse afectadas por la presencia de una zona de solubilidad solo del lado de estroncio, las líneas de liquidus deben sufrir una compensación para mantener la simetría, la única manera de hacer esa compensación para que el sistema no se afecte es subiendo la temperatura de la reacción eutéctica 6 de la Tabla 9. Dicha tabla muestra que el efecto de la no estequiometría de la fase $SrSi_2$ provoca la muy notable diferencia de temperaturas entre las reacciones 8 y 6.

La reacción 2 de la Tabla 9, muestra un mejor ajuste en comparación con el modelo sin solubilidad. Sin embargo, no es posible el bajar más la temperatura de esa reacción debido a la diferencia entre los puntos congruentes entre Sr_5Si_3 y SrSi . El ajuste de la reacción 2 implicó que la reacción 3 tuviera un aumento en comparación al modelo sin solubilidad, ya que estas dos reacciones están íntimamente ligadas por la formación congruente de Sr_5Si_3 . El aumento en la temperatura de la reacción 3, está dentro del margen de error aceptado.

En el caso de la reacción 2 cuya diferencia es mayor superando los $10\text{ }^\circ\text{C}$ la diferencia se considera aun aceptable, ya que un mayor ajuste para la reacción 2 modifica sustancialmente las temperaturas congruentes de las fases Sr_5Si_3 y SrSi . Debido a que la medición de las temperaturas congruentes, permiten menor rango de error y están ligadas a la entalpía de formación de los intermetálicos, son consideradas más confiables que la medición de temperaturas eutécticas, por lo que, nos es preferible respetar las temperaturas congruentes en la elaboración del modelo termodinámico.

La Figura 45 muestra las entalpías de formación de las fases intermetálicas, donde se puede observar que los valores están entre la aproximación LDA y GGA. El valor correspondiente a la fase SrSi es prácticamente el valor calculado por la aproximación GGA, siendo más acorde con los valores de entalpía de mezclado de la fase líquida. La fase Sr_5Si_3 igual que en el modelo sin solubilidad no pertenece al estado basal, ya que también se forma una línea recta entre las fases Sr_5Si_3 y SrSi

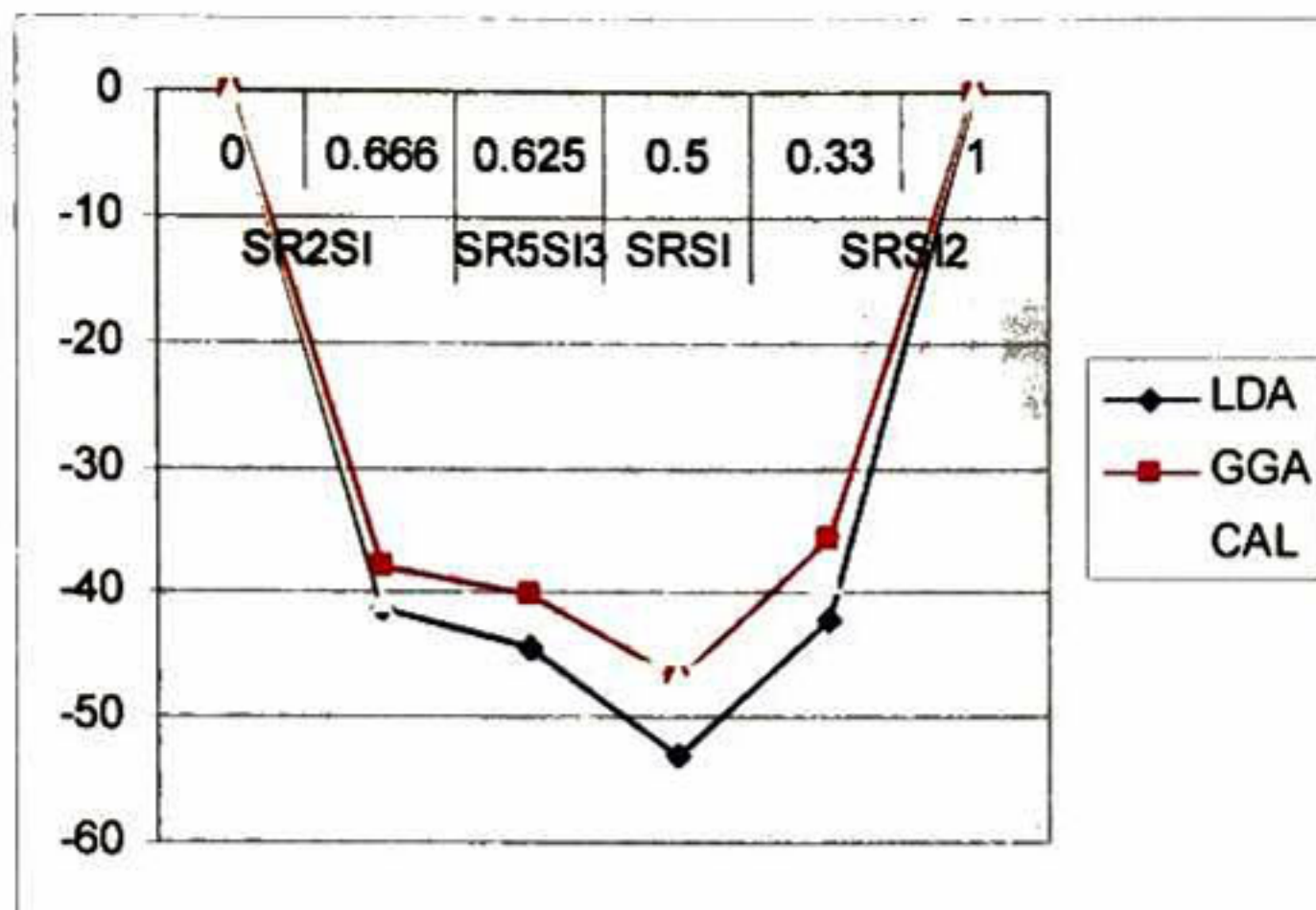


FIGURA 45. Entalpías de formación de las fases intermetalicas, calculadas para el modelo con solubilidad en la fase SrSi2

Los valores de las entalpías de formación en modelo con solubilidad son más cercanos a la aproximación GGA, a diferencia del modelo sin solubilidad cuyos valores son más cercanos a la aproximación LDA. Debido a que los cálculos realizados por la aproximación GGA son de mayor confianza para el cálculo de entalpías, y considerando que estas están ligadas a las temperaturas de transformación congruente, se considera que el modelo con solubilidad presentan menor error. Por tanto, el modelo con solubilidad reproduce de una manera más confiable las propiedades termodinámicas que el modelo sin solubilidad.

La Figura 46 muestra la entalpia de mezclado para la fase liquida en el modelo con solubilidad, donde se puede observar que la curva calculada esta ligeramente arriba de los puntos experimentales. La diferencia entre la curva experimental y la calculada, se puede justificar por el hecho de que los valores para las entalpías de los compuestos intermetalicos son más bajos, que para el caso del modelo sin solubilidad

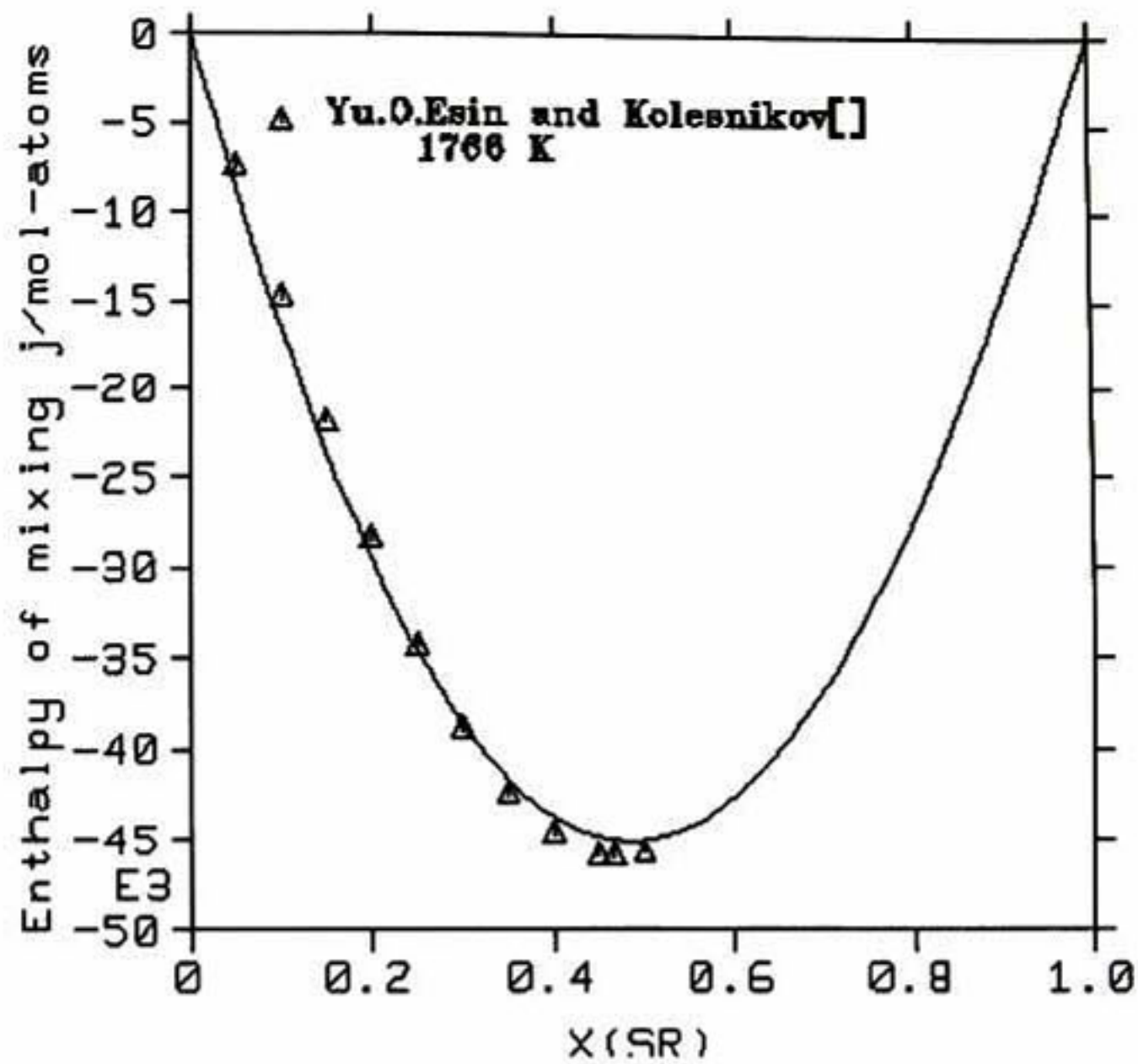
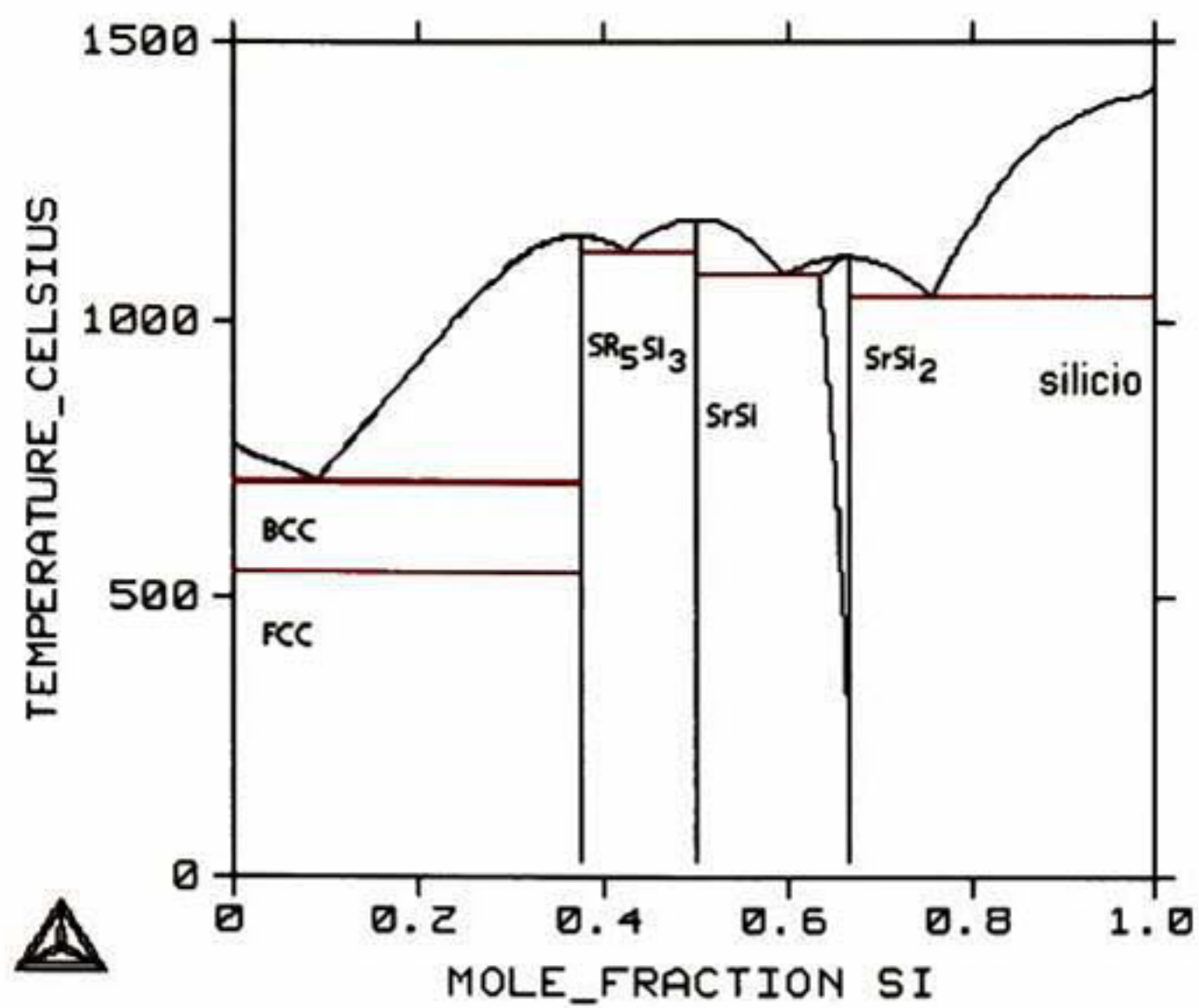


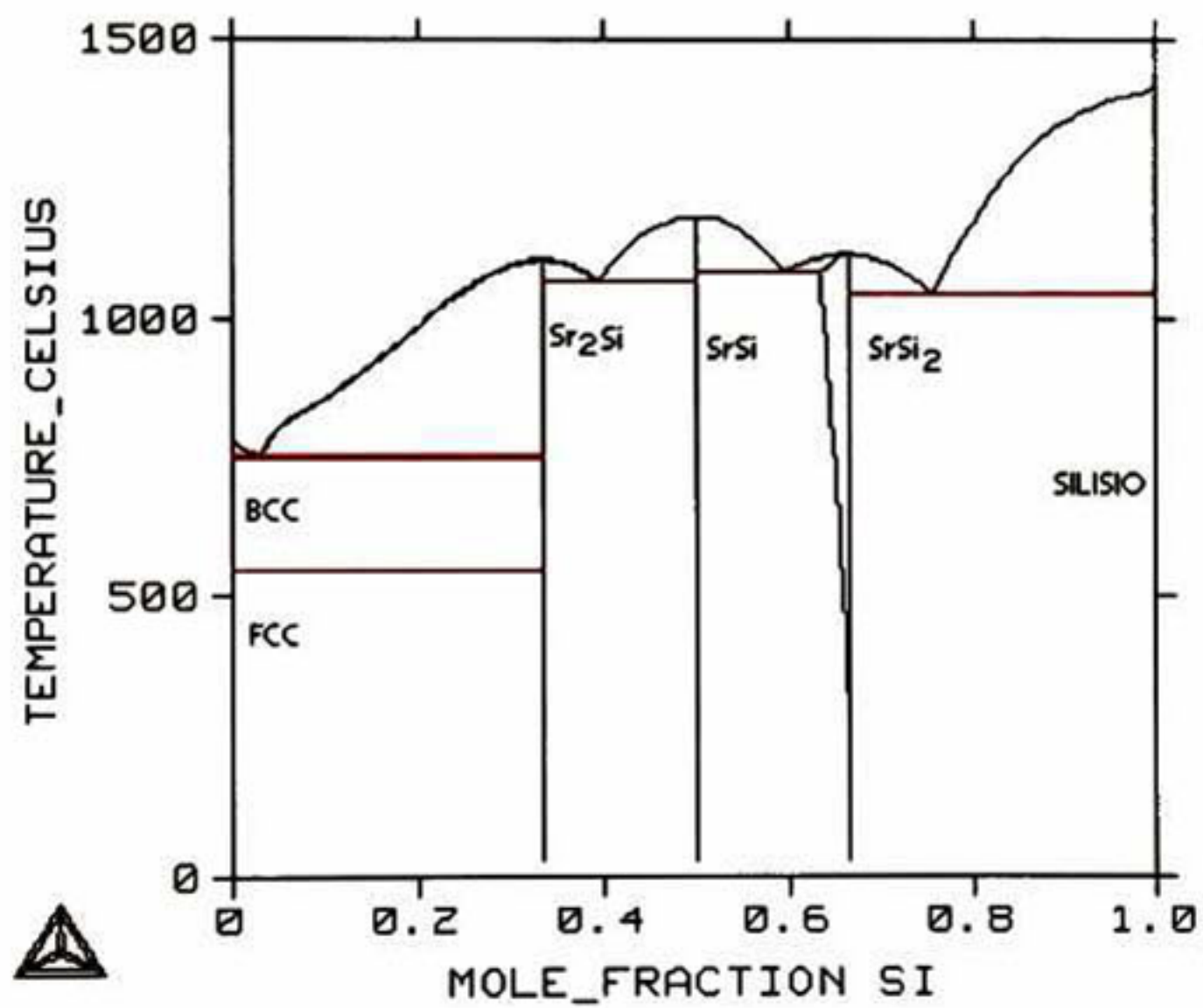
FIGURA 46. Entalpía de mezcla de la fase líquida, en el modelo con solubilidad en la fase SrSi_2 . Los triángulos representan los puntos experimentales.

La entalpía de mezclado, en base al modelo de solución regular expuesto en el Capítulo 4, no tiene dependencia con la temperatura y es la energía referente al proceso de la conformación de la mezcla, por lo que la entalpía de mezcla de la fase líquida debe tener valores muy cercanos a las entalpías de formación de los compuestos intermetálicos en el punto de composición de cada una de las fases. Siendo la principal razón de este desplazamiento el valor del mínimo que debe tener valores muy cercanos a la entalpía de formación de la fase SrSi , el cual es alrededor de los -46kJ para este modelo.

La Figura 47 muestra el cálculo de diagramas calculados en condiciones de metaestabilidad, donde se observa que el dominio de fases no se altera considerablemente en el diagrama en ausencia de las fases Sr_2Si o Sr_5Si_3 , siempre y cuando este al menos una presente. En ausencia de la fase Sr_2Si , solo se suprime la reacción peritectica. En el caso de la ausencia de Sr_5Si_3 , la fase Sr_2Si tiene una transformación congruente y forma un eutéctico con la fase SrSi , lo que demuestra que la estabilidad de la fase Sr_2Si , esta sujeta a la presencia de la fase Sr_5Si_3 .



a)



b)

FIGURA 47. Diagramas metaestables calculados. a) Sin la fase Sr_2Si b) sin la fase Sr_5Si_3

En condiciones metaestables que generen la ausencia de la fase SrSi, se puede observar en la Figura 48 que la no estequiometria de la fase SrSi₂ se puede expandir hasta el 50% de Sr para sustituir la ausencia de la fase SrSi. Los parámetros de red de la fase SrSi₂ se modifican a medida que la no estequiometria se hace mayor, esto se puede apreciar en la Tabla 11, donde la fase SrSi₂ tiene estructura tetragonal y la fase SrSi ortorrómbica, los parámetros de red se distorsionan a medida que la no estequiometria avanza. Si la no estequiometria es demasiada, la red tetragonal tendera a hacerse ortorrómbica. Si existen condiciones metaestables, que no favorezcan a la fase SrSi, estas harán que se favorezca la solubilidad de Sr en la fase SrSi₂

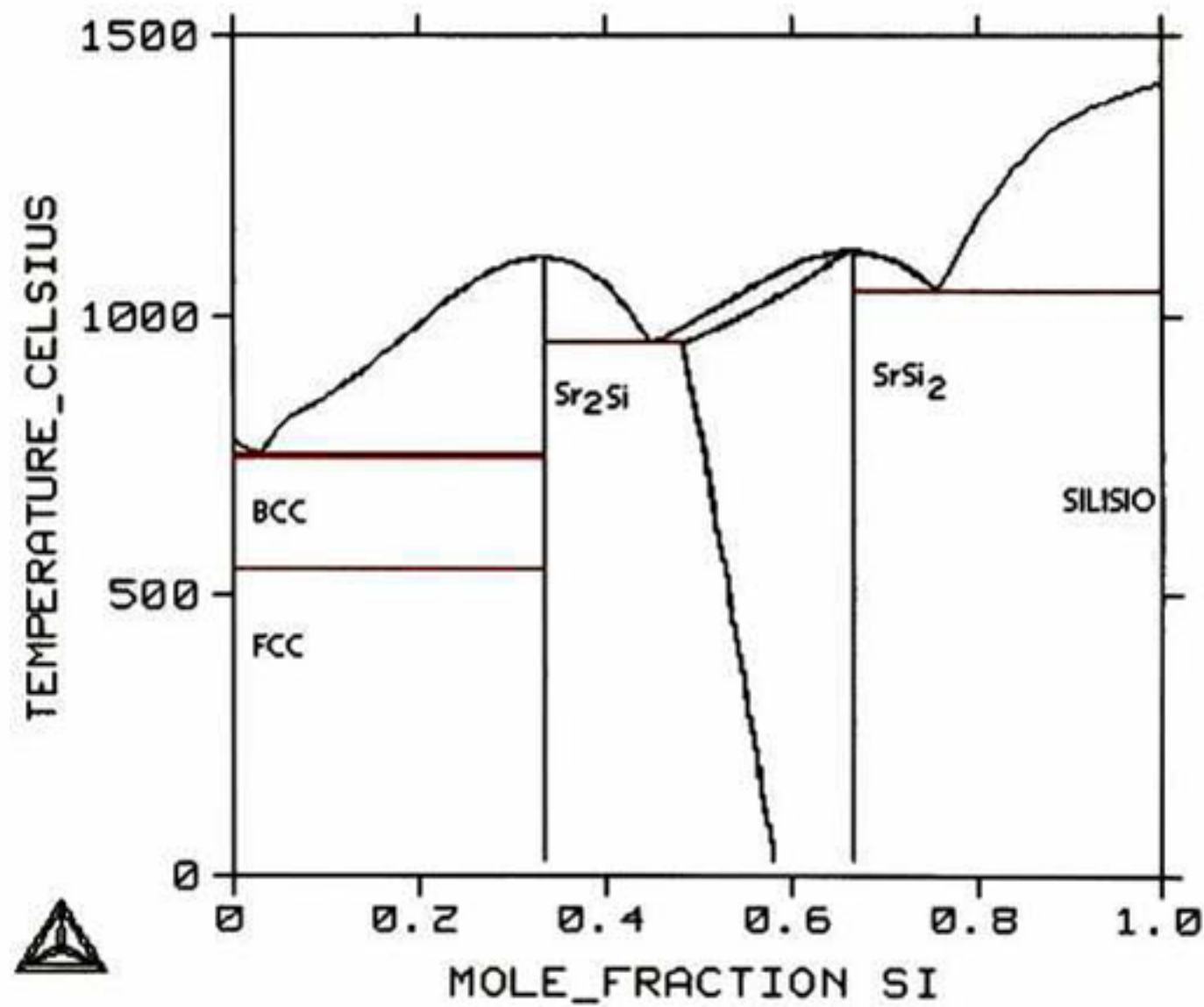


FIGURA 48. Diagrama metaestable calculado con ausencia de las fases SrSi₃ y SrSi

PARAMETROS(Å)	SrSi	SrSi ₂	SrSi _{1.69}
a	4.83	4.439	4.403
b	11.33	4.439	4.403
c	4.04	13.838	13.916

TABLA 11. Comparación de parámetros de red entre la fase SrSi₂ y la fase SrSi³⁷

La Figura 49 muestra un diagrama calculado sin la presencia de ninguna fase intermetálica, donde se observa que la fase líquida se estabiliza a muy bajas temperaturas, lo cual es una descripción incorrecta de la fase líquida. Este efecto se debe a que la descripción de la fase líquida tiene asociada una entalpía de exceso que se equilibra con la presencia de las fases intermetálicas, por lo que en ausencia de intermetálicos, la fase líquida tiende a una energía de Gibbs muy negativa a medida que la fracción se acerca a 0.5 at % Si, siendo más estable que las fases sólidas de las esquinas del diagrama.

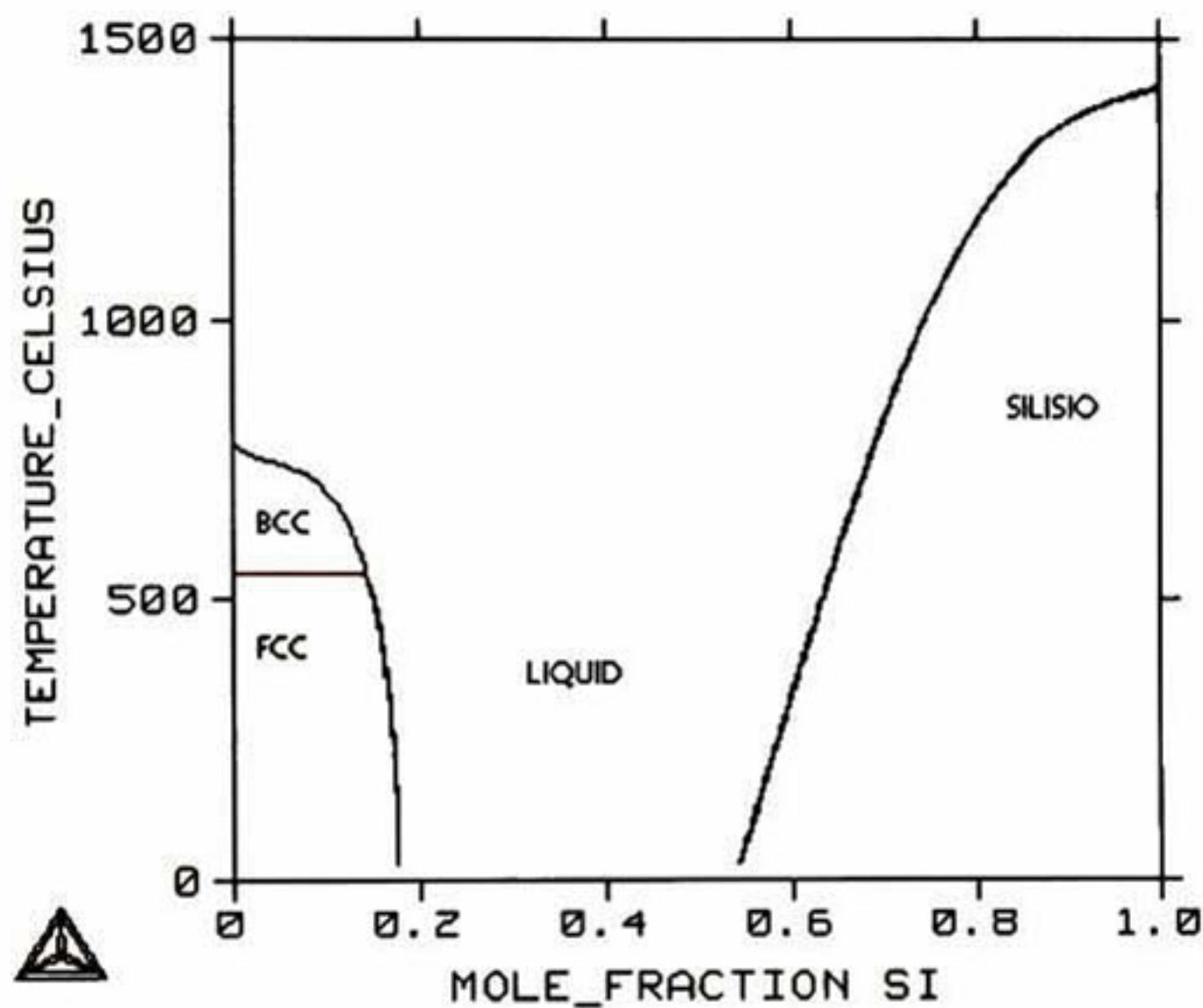


FIGURA 49. Diagrama calculado sin fases intermetálicas.

La descripción termodinámica de la fase líquida con una entalpía de exceso tan negativa, requiere que exista la presencia de fases intermetálicas en el diagrama de fases. Por lo que, bajo ninguna circunstancia metaestable pueden dejar de estar presentes todas las fases intermetálicas.

En base a los diagramas metaestables calculados, las condiciones de metaestabilidad más aceptadas son la ausencia de la fase Sr_5Si_3 . En condiciones de no equilibrio la fase

Sr_5Si_3 se puede ver desfavorecida, mientras el eutéctico entre Sr_2Si y $SrSi$ es lo más viable, esta puede ser la razón de que en el trabajo anterior de Alcock y Itkin³⁶ no se pudiera apreciar la presencia de la fase Sr_5Si_3 .

7.3 MODELO TERMODINAMICO DEL SISTEMA Al-Si-Sr.

En el sistema ternario Al-Si-Sr, Ganiev y A.V Vakhobov¹³ Presentan zonas de solubilidad para las fases Al_4Sr , Diamante (silicio), $SrSi_2$ y FCC(aluminio). La fase Al_4Sr no presenta zona de solubilidad en el diagrama binario Sr-Al, ni hay más información experimental que avale esta zona de solubilidad sugerida. Por lo que se requiere de un estudio más detallado sobre esta fase, para determinar si esta puede o no aceptar al silicio en alguna subred.

La fase Diamante (silicio), se caracteriza por ser una estructura cristalina muy compacta que difícilmente acepta solubilidad de algún elemento. En los diagramas binarios Al-Si y Si-Sr no se aprecia zona de solubilidad, pero en el ternario se sugiere una muy pequeña zona a temperaturas relativamente altas. No existe información experimental que avale la posible zona de solubilidad, por lo que requiere también un estudio aparte para esta fase a esas temperaturas.

Las fases FCC(aluminio) y $SrSi_2$ presentan zonas de solubilidad en los diagramas binarios, por lo que es muy posible que estas fases si acepten un tercer elemento en la solución sólida.

El modelo termodinámico Al-Si-Sr, se simplificó no considerando las zonas de solubilidad de las fases sólidas Al_4Sr y Diamante(silicio). Para las fases $SrSi_2$ y FCC(aluminio) no se consideró en este modelo los coeficientes de interacción ternaria, por lo que solo se interpola la zona de solubilidad de los diagramas binarios.

La Tabla 12 muestra los valores de los parámetros para el modelo ternario, donde solo se consideró el parámetro de orden cero para la fase líquida.

PARAMETRO	FASE LIQUIDA	
${}^0L_{Al,Si,Sr}^{liquido}$	${}^{ex}\Delta H^{liquido}$	${}^{ex}\Delta S^{liquido}$
	319833.18 j/mol	-522.27226 j/mol K
PARAMETRO	FASE Al_2Si_2Sr	
$G(Al_2Si_2Sr, Al : Si : Sr; 0)$	$\Delta_f^0 H^{Al_2Si_2Sr}$	$\Delta_f^0 S^{Al_2Si_2Sr}$
	-158923.87 j/mol	1.7181903E-05 j/mol K

TABLA 12. Valores de los parámetros para el modelo ternario

El valor de la entalpia de exceso en la fase liquida es positiva, lo que indica que en las interacciones ternarias son mas fuertes las atracciones entre átomos iguales que entre átomos diferentes. Una razón de este efecto se manifiesta por el hecho de que el modelo abarca principalmente la zona rica en aluminio y silicio, donde debido a las repulsiones entre los elementos en la fase liquida, sea más plausible la formación de las fases FCC y Diamante.

Cuando la entalpia y la entropía tienen valores positivos en la energía de exceso de la fase liquida, como es este caso, puede formarse separación de fases liquidas, lo que se conoce como “misibility gap”. Esto produce descripciones equivocadas de la fase liquida, sin embargo en el modelo actual el valor de la entropía es muy grande y el cambio de signo en la energía de Gibbs se da alrededor de los 612 °C.

Debido al cambio de signo a bajas temperaturas, no hay “misibility gap” a altas temperaturas en el liquido, por lo que el modelo puede calcular propiedades termodinámicas a altas temperaturas, con la confianza de que la descripción es correcta.

En la Figura 50 se puede observar que a 2000 °C la energía de Gibbs solo tiene un mínimo. Si se calcula la energía de Gibbs a mayor temperatura, la curva solo desplazara su mínimo a valores más negativos. Lo que indica que como no se formara dos mínimos a mayores temperaturas, no se presentaran errores por la formación de “misibility gap”.

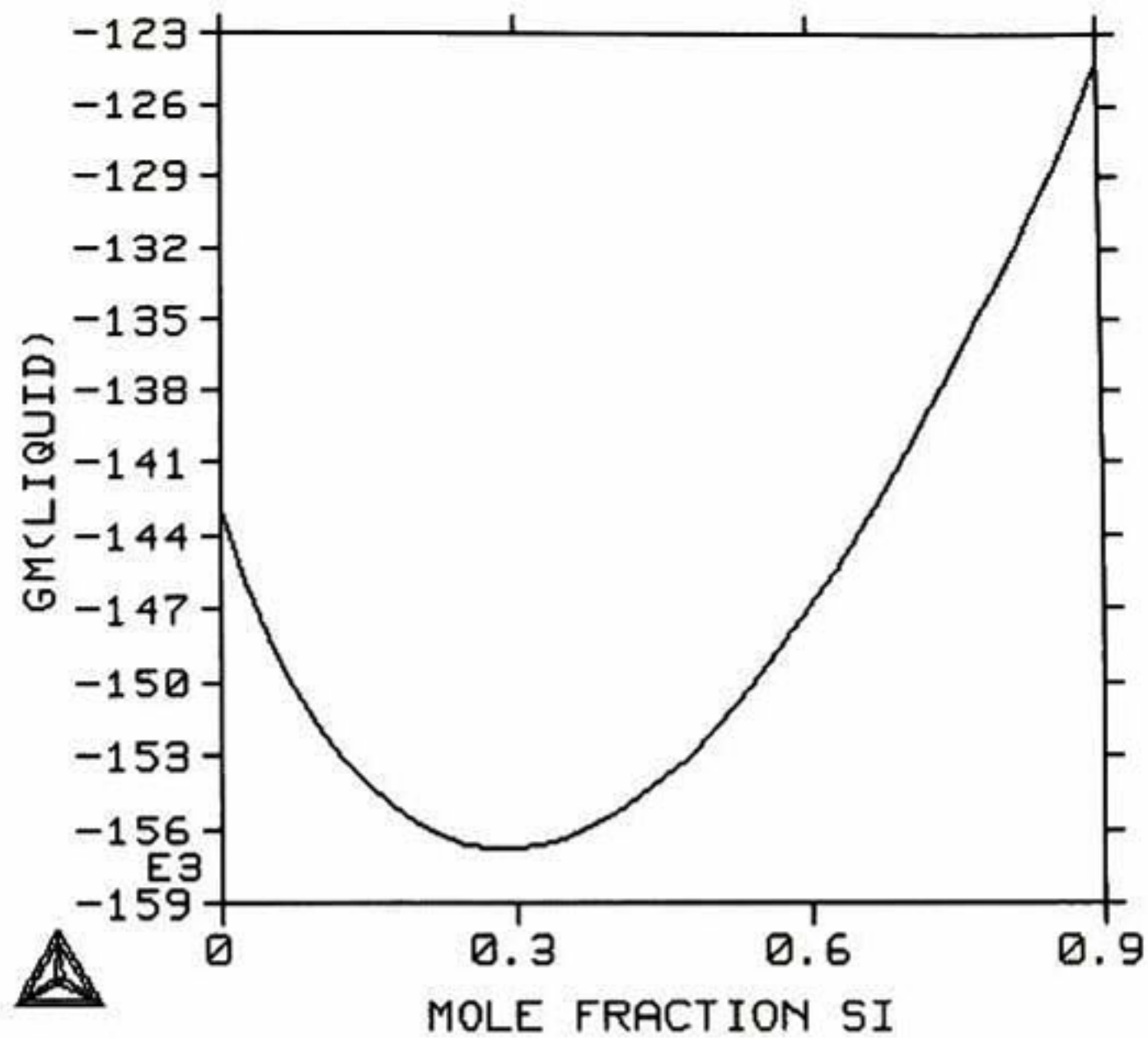


FIGURA 50. Curva de energía de Gibbs para la fase líquida a 2000°C.

En la Figura 51 se aprecia un corte isotérmico en la parte rica en aluminio y silicio, donde se puede ver que en la esquina del aluminio hay dos subsistemas conformados por:

- 1.- FCC(aluminio)- $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ -Diamante(silicio)
- 2.- FCC(aluminio)- $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ - Al_4Sr

Estos dos subsistemas que se encuentran en la esquina rica en aluminio son los que representan la mayor importancia en el estudio de aleaciones de aluminio-silicio que se modifican con estroncio.

Se puede observar que las cuatro fases que forman estos subsistemas, así como las demás fases intermetálicas, son estables a bajas temperaturas, por lo que el cálculo de cortes isotérmicos es mediante superficies equipotenciales de forma triangular que forman estas fases.

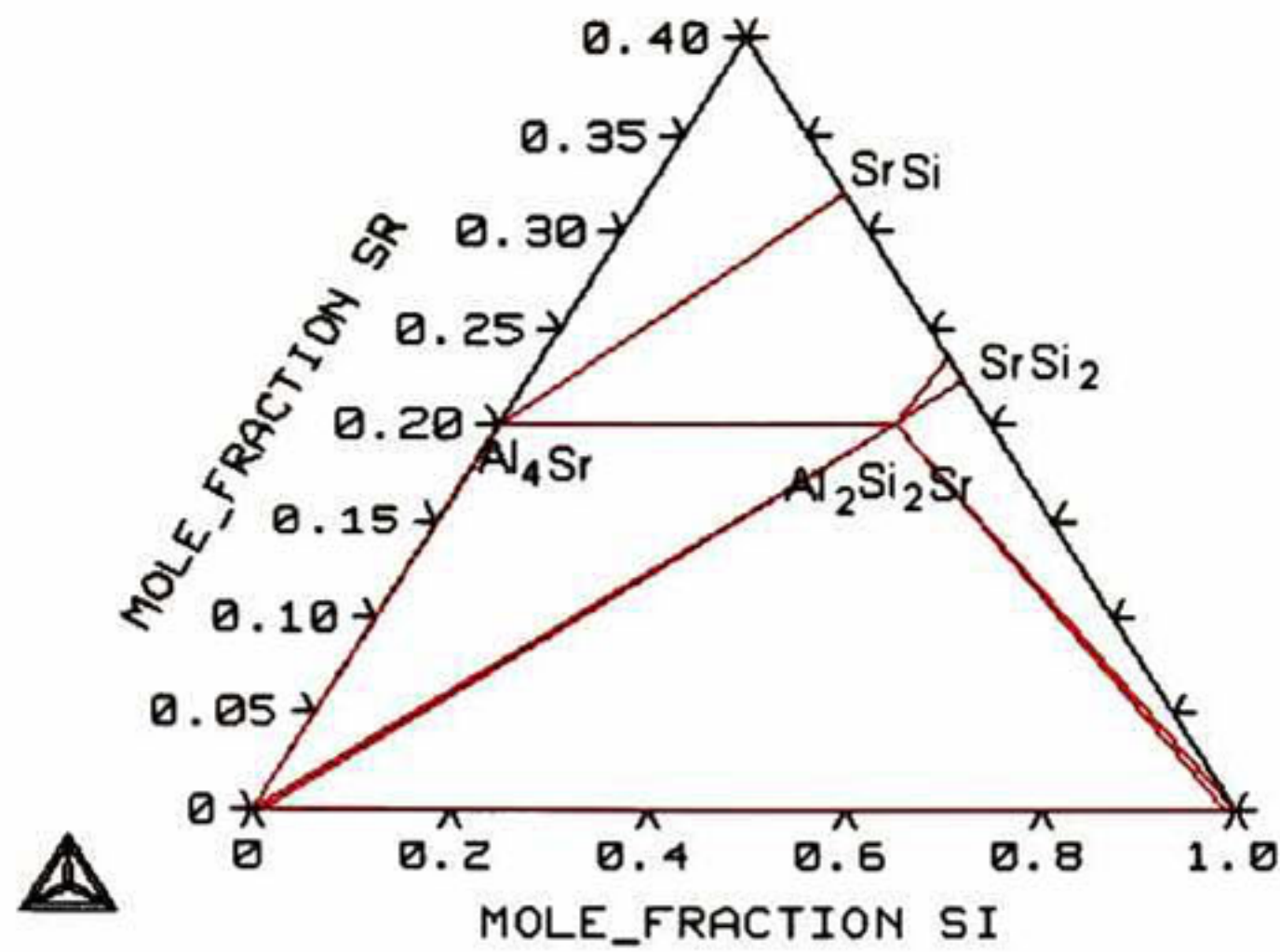


FIGURA 51. Corte isotérmico calculado para el sistema Al-Si-Sr a 500 °C.

En la figura 52 se muestran los 3 cortes que fueron incluidos en el desarrollo del modelo. Se puede observar que la fase ternaria $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$, tiene un campo de fase que incluye las dos equinas del triángulo, por lo que en cualquier aleación modificada con estroncio se debe observar la presencia de la misma. Por la razón anterior, la fase ternaria puede influenciar de manera significativa el proceso de solidificación, ya que su temperatura de formación está por arriba de la de FCC (aluminio).

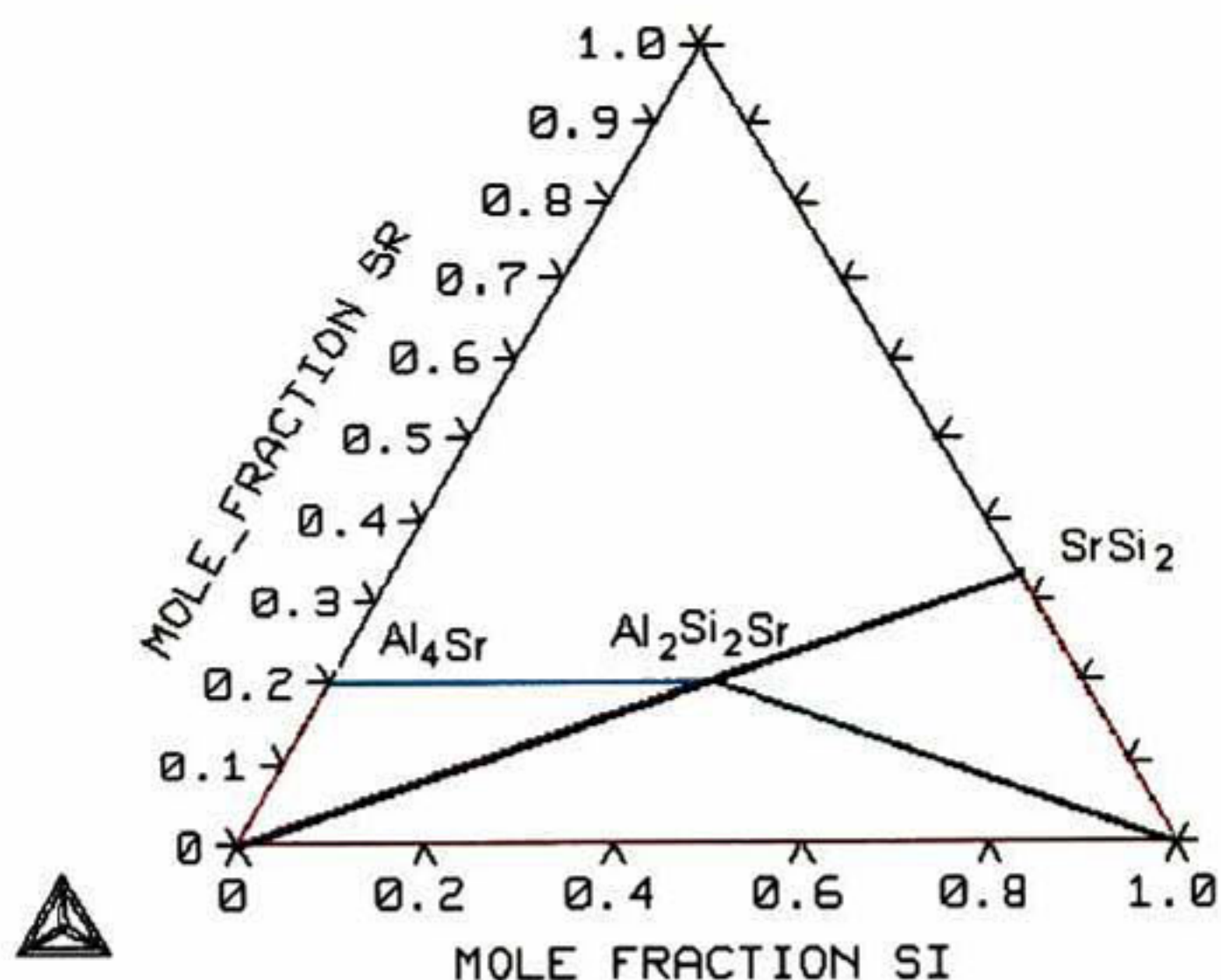


FIGURA 52. Fronteras de fase que fueron consideradas en el desarrollo del modelo termodinámico.

Como la fase ternaria $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$, juega un papel central en el sistema ternario Al-Si-Sr, fue necesario calcular la entalpia de formación, para poder tener un punto de partida en el desarrollo del modelo. En la Tabla 13 se dan los valores calculados por primeros principios en la aproximación LDA y el calculado en el presente modelo.

$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$	LDA J/mol-at	CALCULADO J/mol-at
$\Delta_f^0 H^{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}}$	-31000	-31785

TABLA 13. Valores calculados por primeros principios y por el modelo, para la Entalpia de formación de la fase $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$

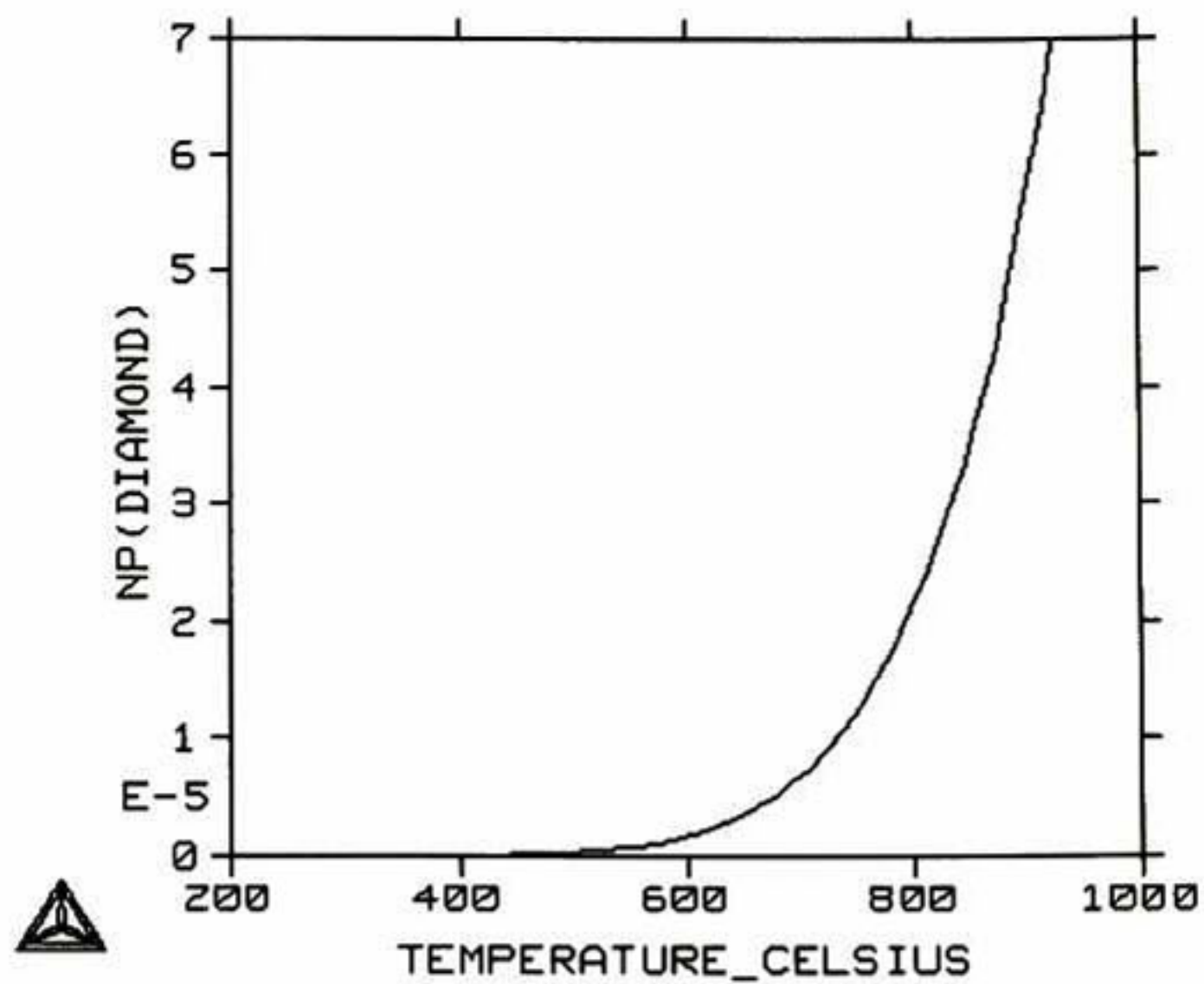


FIGURA 54. Fracción de fase Diamante (silicio) en función de la temperatura.
Condiciones: X(Al)=0.2 X(Si)=0.4 N=1 P=1atm

Como la fracción de fase de diamante es despreciable, la razón de que aparezca en el diagrama calculado de la Figura 53, es porque entre el calculado y el propuesto en la Figura 29 están desfasados. Debido a que la diferencia entre el calculado y el propuesto no es mucha, las demás fases no sufrirán alteraciones, ya que la fracción de diamante es despreciable para los cálculos.

En la parte del diagrama de la Figura 53, cercana al aluminio puro se observa una doble línea roja. Una línea de estas corresponde al eutéctico:

Líquido \rightarrow FCC(aluminio) + $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$, la otra línea roja corresponde a la formación de la fase Al_4Sr .

La fase Al_4Sr forma un subsistema con las fases FCC y $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ cerca de la esquina de aluminio puro, la razón de que aparezca en el diagrama calculado es por el ligero desfasamiento entre el calculado y el propuesto en la figura 28.

La Figura 55 muestra que la fracción de la fase Al_4Sr es despreciable y se puede observar como es que las fase líquida y Al_2Si_2Sr compiten hasta llegar al eutectico, alrededor de los 650 °C, mostrando que las fases que pertenecen a la reacción eutectica son las que toman importancia en esta región del diagrama.

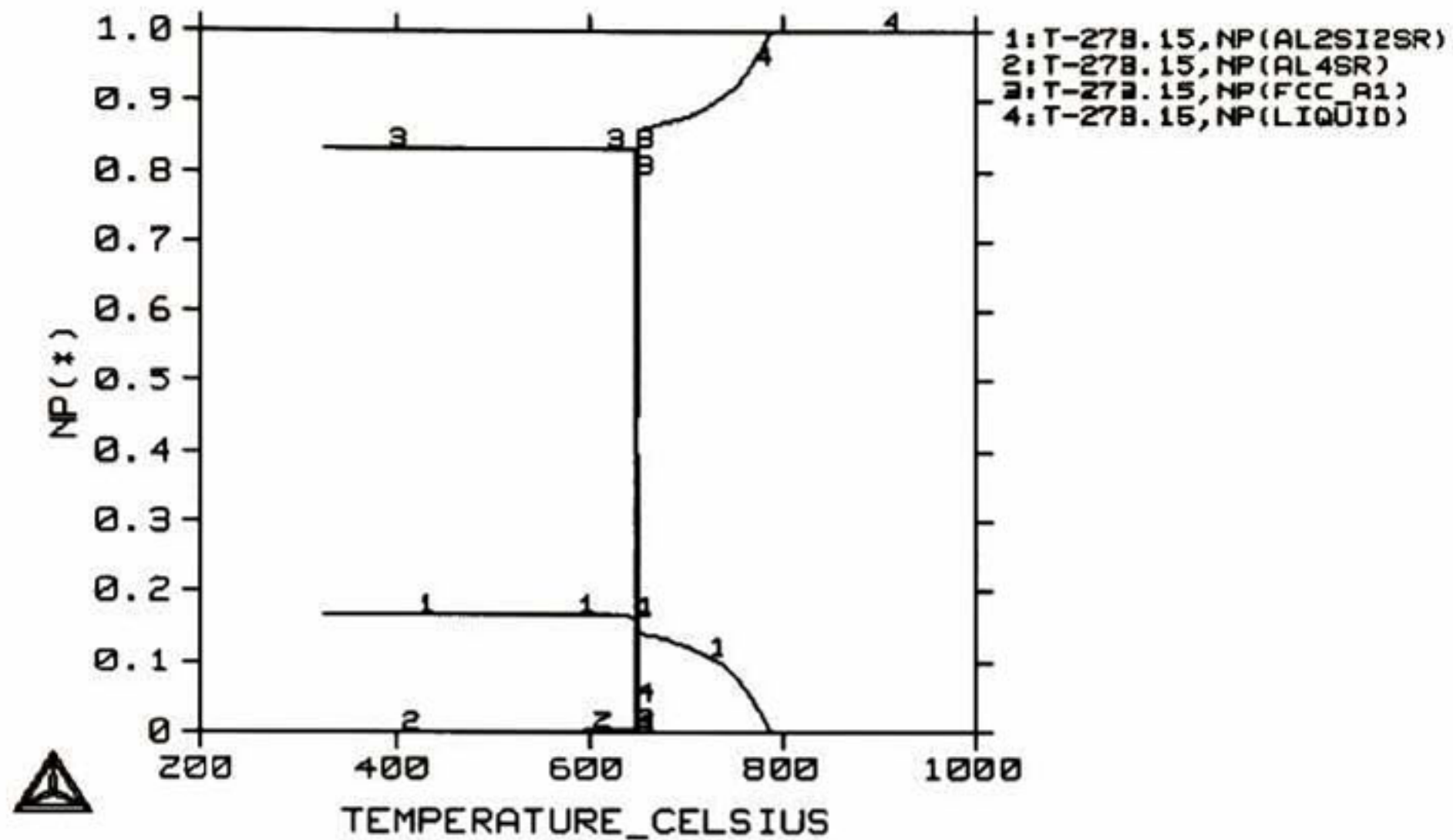


FIGURA 55. Fracción de todas las fases presentes bajo las siguientes condiciones: $X(Al)=0.9$, $X(Si)=2 \cdot X(Sr)$, $P=1 \text{ atm}$, $N=1$

La temperatura eutectica no es afectada por la aparición de la fase Al_4Sr , ya que en el diagrama propuesto en la Figura 29 es de 647°C.

Se debe destacar en este corte pseudobinario es la posición del eutectico: Líquido \rightarrow FCC(aluminio)+ Al_2Si_2Sr , que es alrededor de $X(Al)=0.97$, lo que establece que la fase Al_2Si_2Sr y la fase líquida estarán presentes aun muy cerca de la esquina del aluminio puro a temperaturas relativamente bajas. Por lo que en el proceso de solidificación de una aleación ternaria aun con contenidos bajos de silicio, la fase Al_2Si_2Sr aparecerá antes que la fase FCC(aluminio)

7.3.2 CORTE Si-Al₂Si₂Sr

En la Figura 56 se muestra el corte en la esquina rica en silicio, se puede observar la reacción eutectica: Líquido → Diamante(silicio) + Al₂Si₂Sr a una temperatura de 950 °C y una posición de X(Al)=0.3.

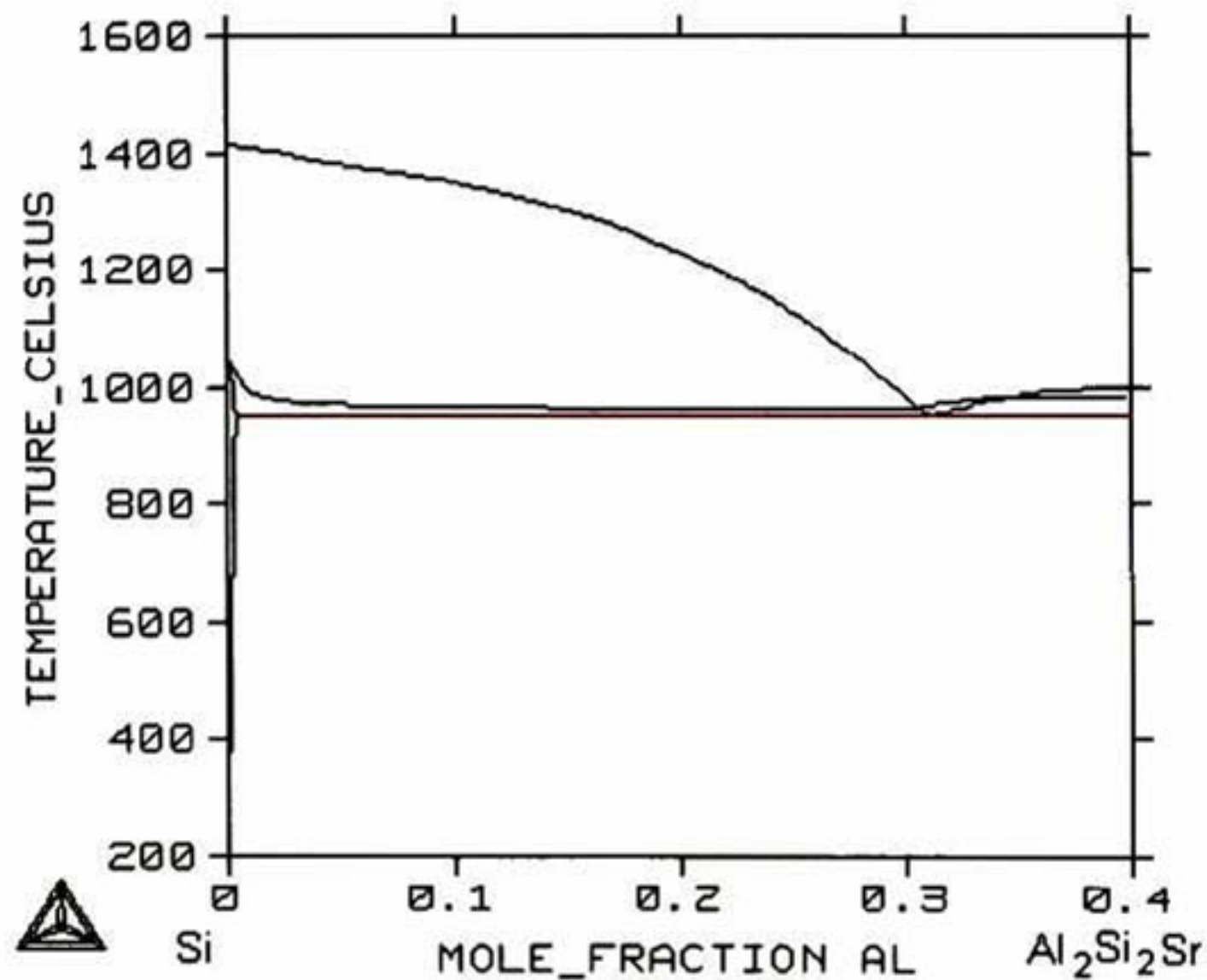


FIGURA 56. Corte pseudobinario calculado con la condición $X(Al)=2 \cdot X(Sr)$

El diagrama calculado es muy afín al propuesto en la Figura 31, la principal diferencia es la zona de solubilidad del silicio puro. Otra diferencia es que aparece una línea extra referente a la formación de la fase SrSi₂.

La frontera de fase entre el líquido y el silicio puro es menos abrupta que en la Figura 30. La principal razón es el punto de fusión de el silicio puro, ya que en el trabajo de Ganiyev¹³ se está considerando un punto de fusión mayor a los 1500 °C, mientras en el presente trabajo es de alrededor de 1400°C. Una diferencia del punto de fusión de silicio

de 100°C aproximadamente entre el modelo y la figura 31, provoca un desplazamiento de el punto eutectico en 0.07 de X(Al)

La figura 57 muestra que la fracción de fase SrSi_2 también es despreciable, por lo que el diagrama calculado en la Figura 56 sufre también un pequeño desplazamiento, que no interfiere en la realización de los cálculos.

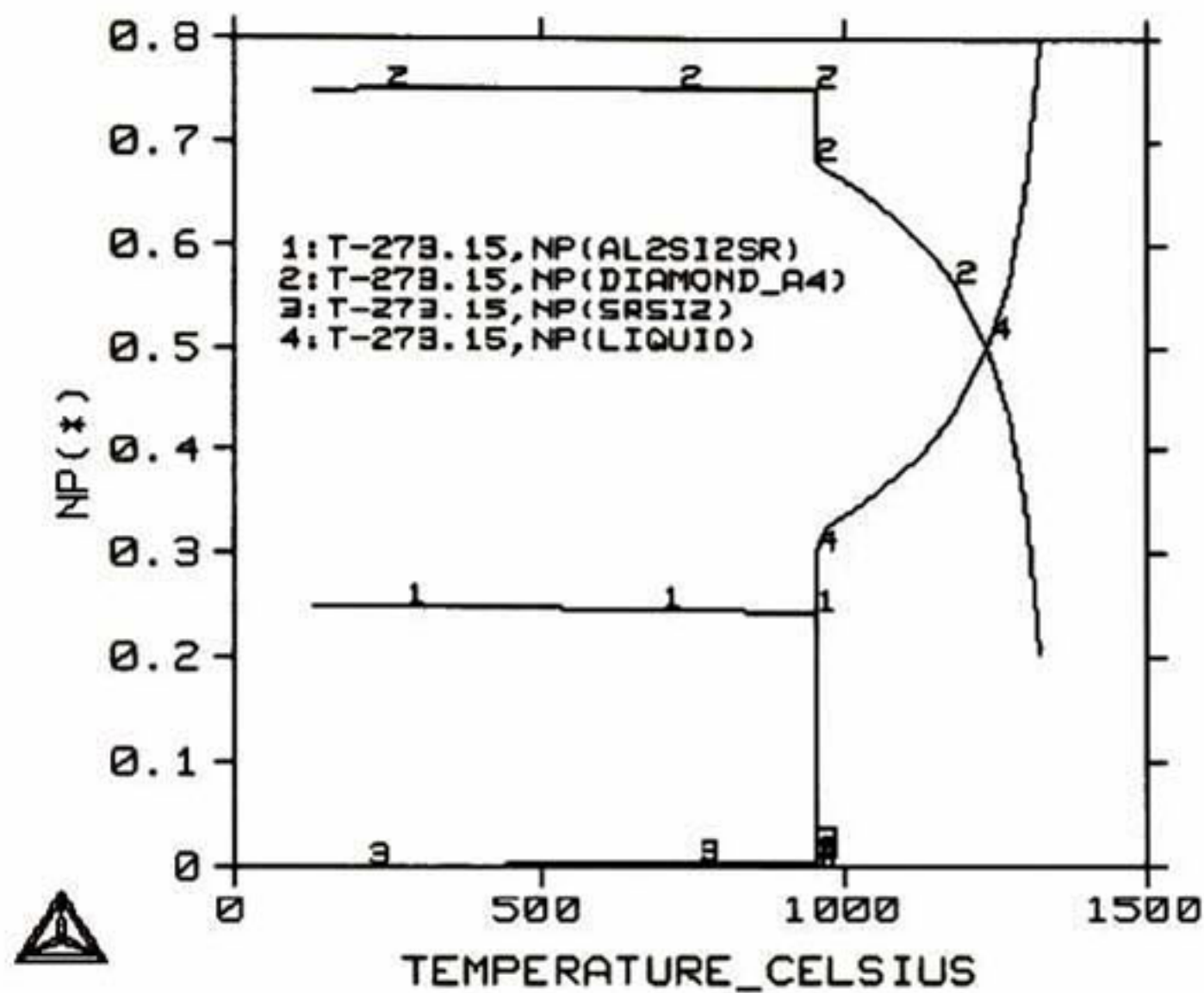


FIGURA 57. Fracción de todas las fases presentes bajo las siguientes condiciones: $X(\text{Al})=0.1$, $X(\text{Al})=2 \cdot X(\text{Sr})$, $P=1 \text{ atm}$, $N=1$

A diferencia de la esquina de aluminio puro, en la esquina de silicio el eutectico con la fase $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ esta muy cerca de la formación de la fase ternaria, por lo que para aleaciones de aluminio hipereutecticas, a medida que se incrementa la cantidad de silicio se vera desplazada la fase $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ y abatida la temperatura de formación de la misma.

Como el punto eutectico aparece hasta $X(\text{Al})=0.3$, la frontera de fase liquido-silicio ocupan la mayor parte de el triangulo que forman el subsistema las fases FCC(aluminio), Diamante(silicio) y $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$. La formación de la fase Diamante entonces no se ve afectada por la fase $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$, por lo que esta no participa directamente en el efecto de modificación de estroncio para aleaciones de aluminio-silicio.

7.3.3 CORTE $Al_4Sr-Al_2Si_2Sr$

En La Figura 58 se muestra el corte correspondientes a las frontera de fase entre $Al_4Sr-Al_2Si_2Sr$. La temperatura eutectica esta por debajo de los 850 °C y la posición es en $X(Si)=0.16$, siendo que los punto de formación congruente para ambas fases tienen una temperatura muy cercana, era de esperarse que el diagrama fuera completamente simétrico como el de la Figura 30, donde el eutectico es a una temperatura de 855 °C y $X(Si)=0.2$.

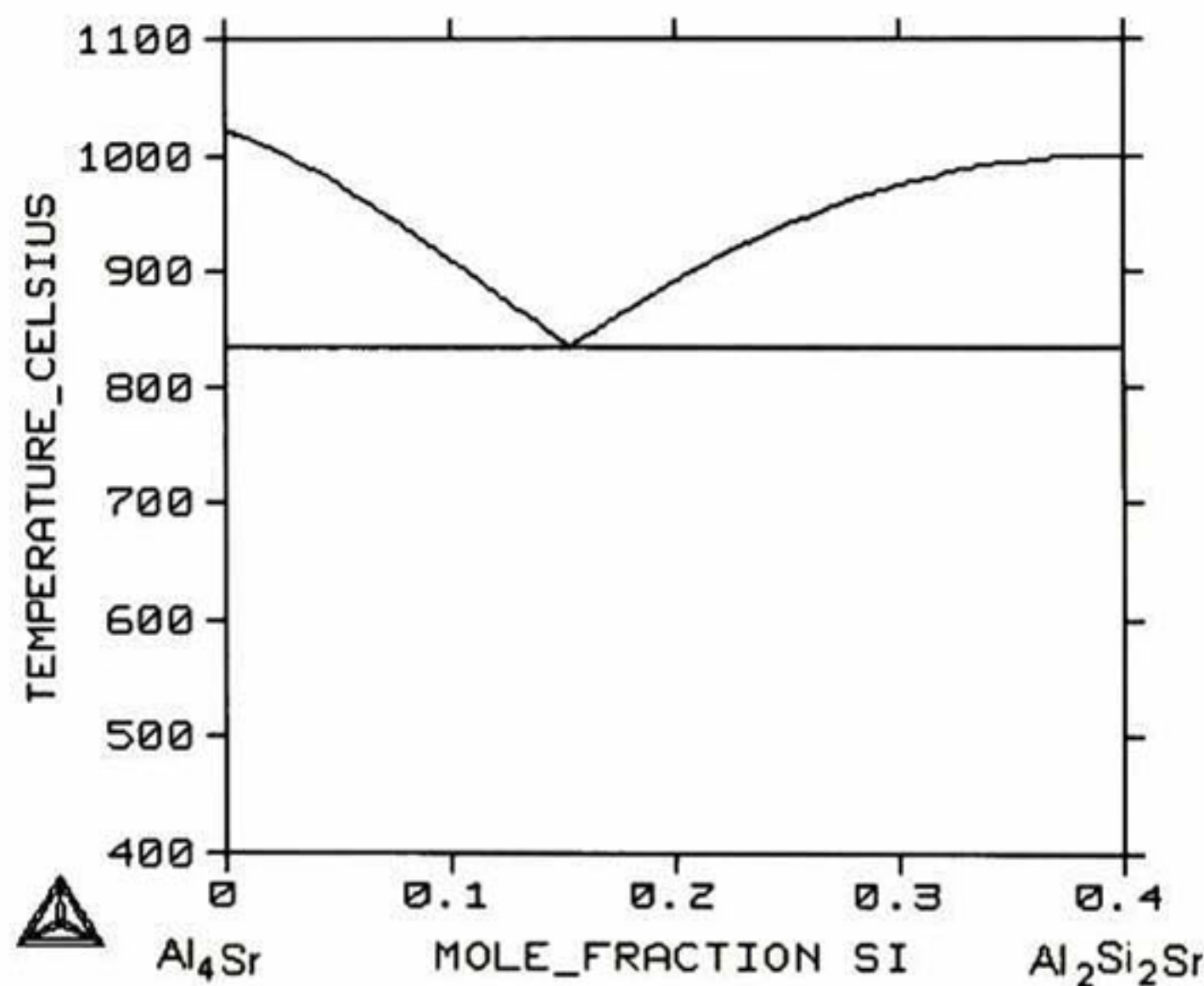


FIGURA 58. Corte pseudobinario calculado con la condición $X(Al)+X(Si)=4*X(Sr)$

En el trabajo de Ganiyev¹³, que es el mostrado en la Figura 30, no se considera la reacción eutectica ternaria en el subsistema que forman las fases: Al_4Sr , Al_2Si_2Sr y FCC(aluminio). La reacción eutectica en este subsistema se localizan a 1.7 w% Si y 2.4 w% Sr y 643 °C. Como es prácticamente en la esquina del aluminio, a una temperatura baja en comparación a la de formación de la fase Al_2Si_2Sr , genera que la reacción eutectica de la Figura 58 se desplace hacia la esquina del aluminio cuando se considera

la reacción eutéctica ternaria, rompiendo con la simetría. Por esta razón, en el diagrama calculado la posición eutéctica se desplaza de $X(\text{Si})=0.2$ a $X(\text{Si})=0.16$ y la temperatura es abatida cerca de $20\text{ }^\circ\text{C}$.

El diagrama calculado no presenta zonas de solubilidad para la fase Al_4Sr como el mostrado en la Figura 30, donde una zona punteada es propuesta pero requiere de un mayor estudio, por lo que no fue considerarla para este modelo.

El corte pseudobinario $\text{Al}_4\text{Sr}-\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ es de interés, debido a que la mayoría de las aleaciones maestras que son utilizadas para la modificación de aleaciones de aluminio con estroncio, están conformadas por el intermetálico Al_4Sr .

La adición de aleaciones maestras con contenidos de Al_4Sr a una aleación binaria Al-Si, provoca que la línea de liquidus se desplace al eutéctico ternario: $\text{Líquido} \rightarrow \text{Al}_4\text{Sr}, \text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}, \text{FCC}(\text{aluminio})$. El intermetálico Al_4Sr se desplazara hacia el eutéctico $\text{Al}_4\text{Sr}-\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$, por lo que las condiciones de equilibrio exigen la aparición de la fase $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$, la cual como tal no es útil en el proceso de modificación.

Con el fin de desestabilizar la fase $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ en la modificación de aleaciones Al-Si con aleaciones maestras de bajo contenido de estroncio, la temperatura del tratamiento debe ser a temperaturas altas, para evitar la pronta formación de la fase $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ y así tener mas tiempo en solución al estroncio.

7.3.3 CORTE Al-Al₂Si₂Sr

La figura 59 es una sección del diagrama presentado en la Figura 53, que representa la parte del aluminio con contenidos de silicio hasta 0.10 en fracción molar. El diagrama calculado se compara con el propuesto por Sato¹⁴ que corresponde a la Figura 32, donde se puede observar que la reacción eutéctica es bien reproducida por el modelo con solo una desviación en temperatura de 5 °C. El diagrama de la Figura 59 presenta una pequeña zona de solubilidad que no es reportada por Sato¹⁴, sin embargo esta zona debe existir ya que es la correspondiente a la solubilidad de silicio en la fase FCC(aluminio).

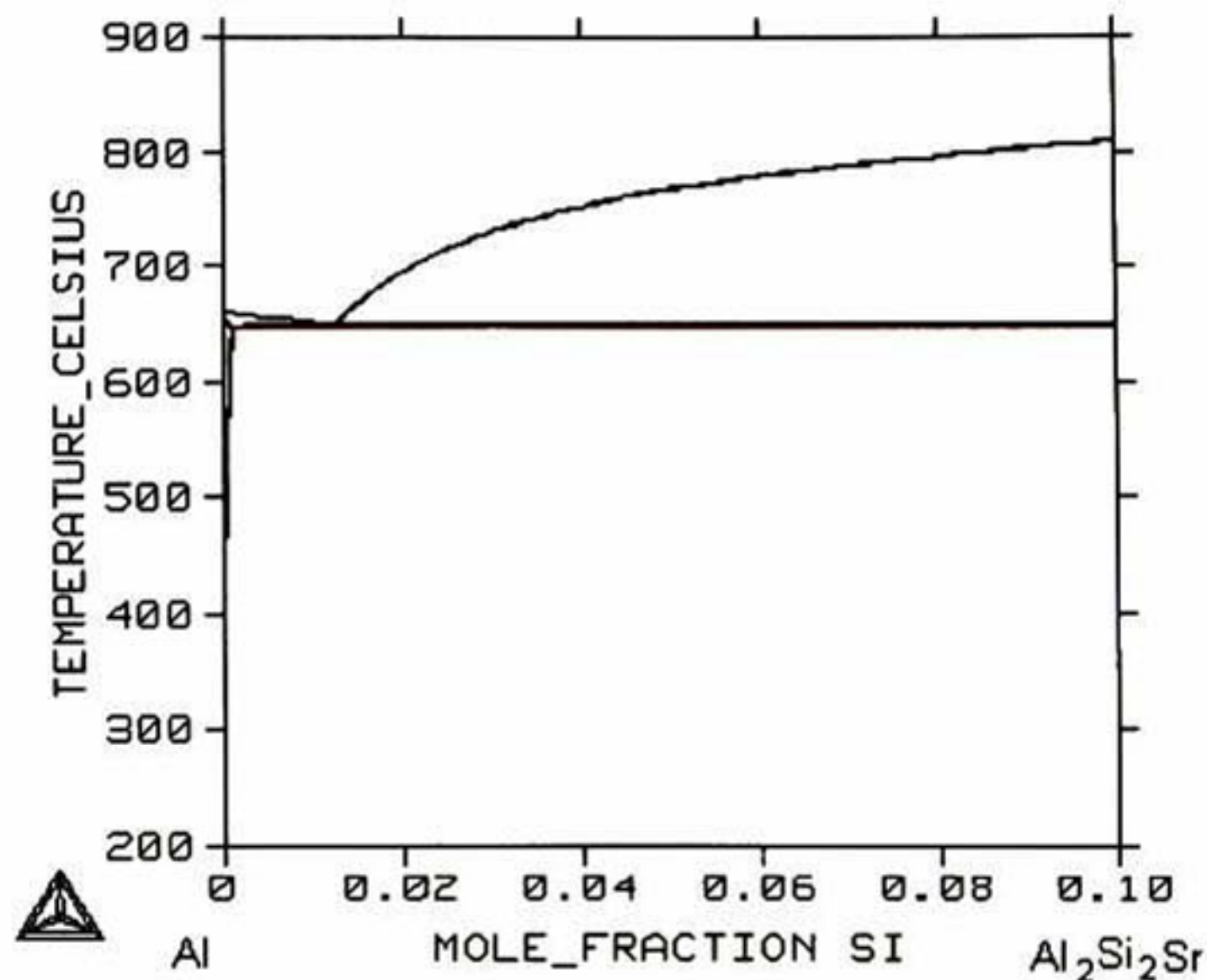


FIGURA 59. Corte pseudobinario calculado en la esquina rica en aluminio, con la condición $X(\text{Si})=2 \cdot X(\text{SR})$

La zona de solubilidad del diagrama calculado es mas pequeña que la zona que se presenta en el diagrama binario Al-Si, esto es debido a la formación de la fase Al₂Si₂Sr, donde el silicio tiene preferencia en formar el intermetalico ternario que estar presente de forma soluble en la fase FCC(aluminio).

7.3.4 REACCIONES INVARIANTES TERNARIAS.

La figura 60, muestra las frontera de fases donde interviene la fase liquida. Las uniones entre las líneas predicen la formación de reacciones eutecticas ternarias. En la esquina del aluminio se puede observar que las fases intermetálicas del sistema binario Sr-Si, no intervienen en la formación de la fase FCC (aluminio) ni de Diamante (silicio) para contenidos bajos de estroncio

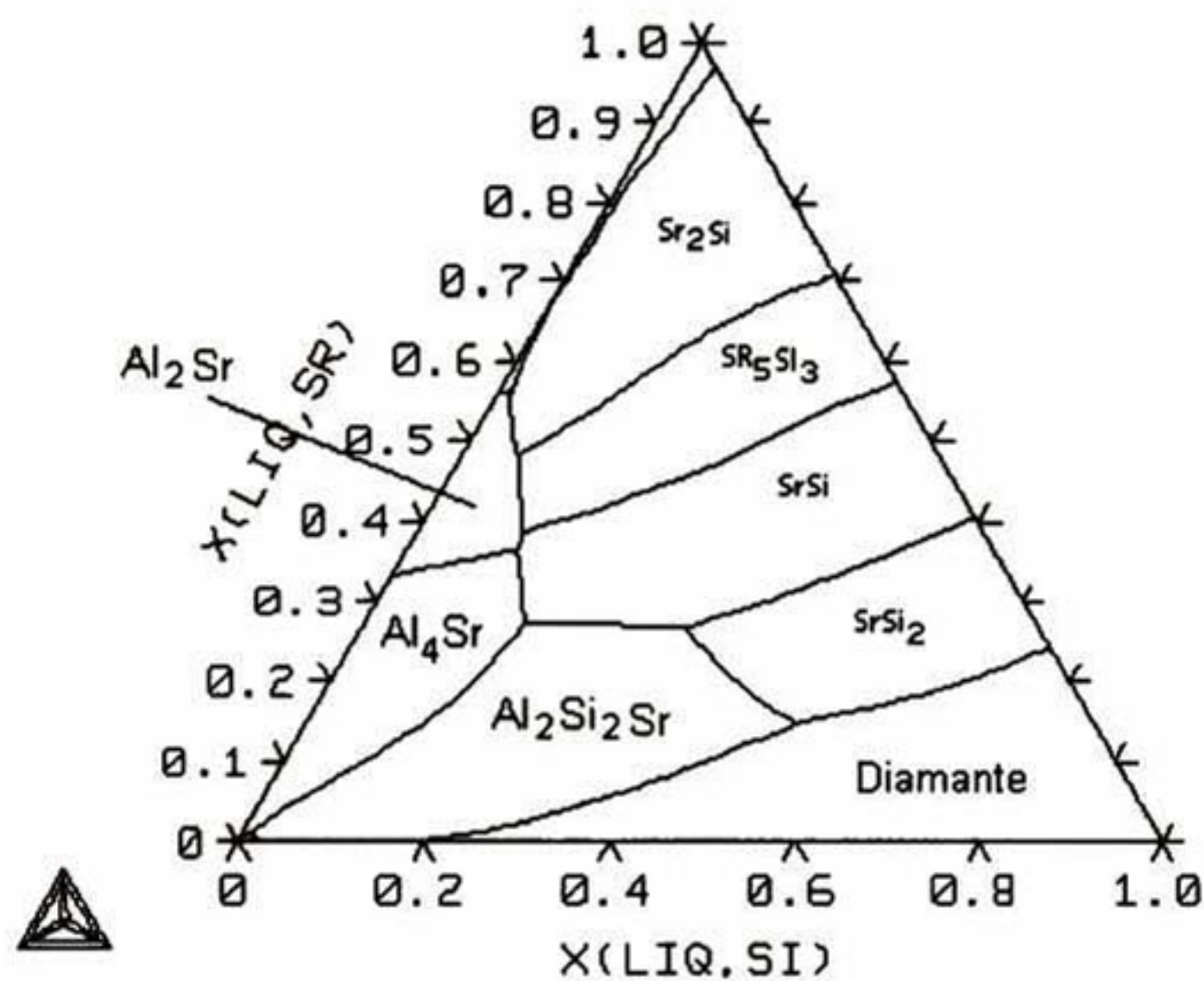


FIGURA 60. Líneas monovariantes en la fase líquida para el sistema ternario Al-Si-Sr.

La línea que sale de la esquina del aluminio es la que delimita la frontera de fase entre la fase líquido- $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$. En la frontera antes mencionada la fase ternaria tiene una temperatura de formación por arriba que la fase FCC(aluminio), por lo que la fase $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ puede intervenir directamente en la formación del aluminio primario.

62 muestra dicha reacción donde se puede observar principalmente que esta muy pegada al eutéctico binario Al-Si, donde la línea Líquido-Silicio se desplaza a valores mayores de silicio por la adición de estroncio. Pequeñas cantidades de estroncio hacen que el aluminio primario se forme a composiciones mayores al eutéctico Al-Si, siendo este un efecto trascendente en la modificación de aleaciones de aluminio

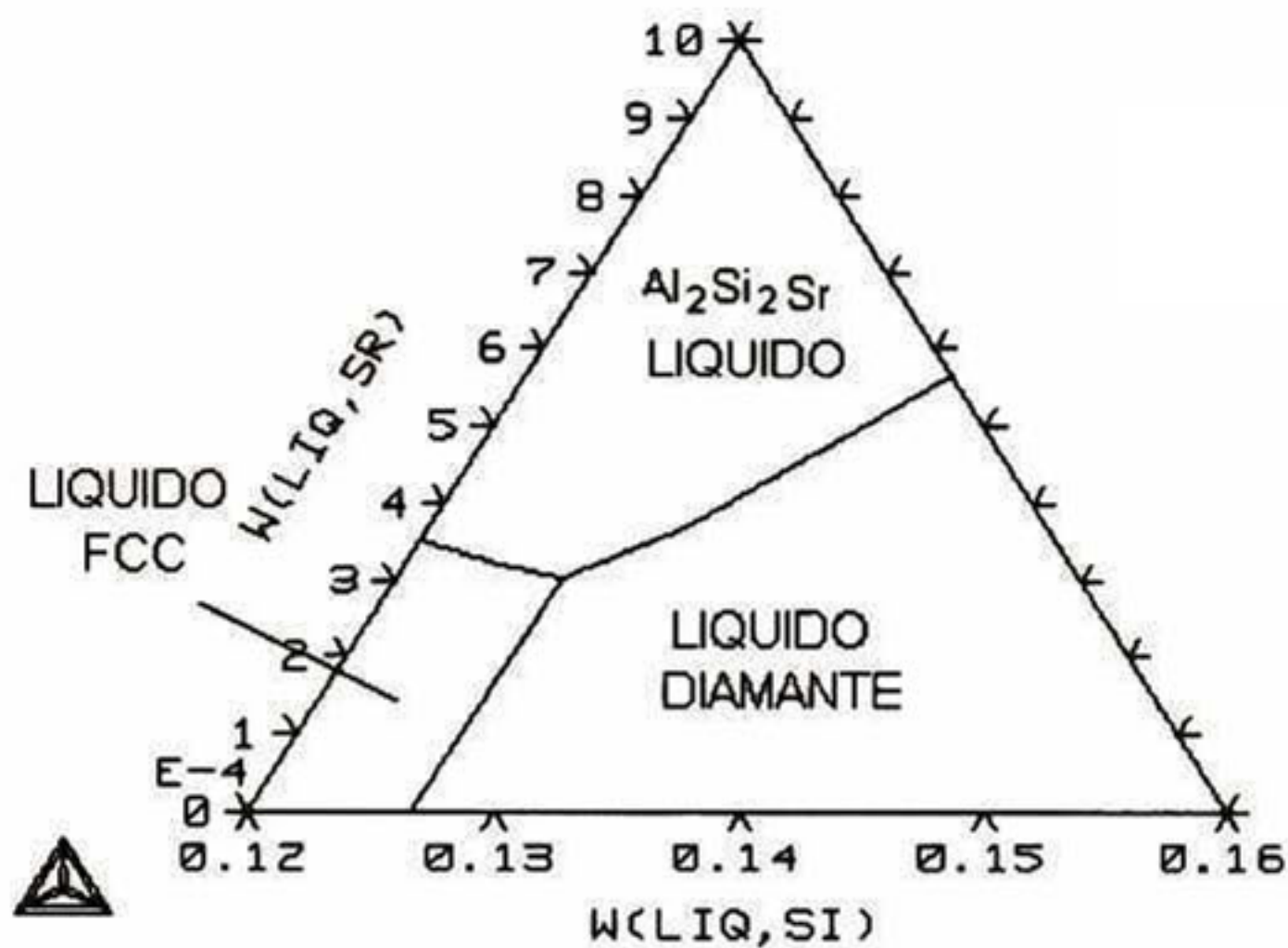


FIGURA 62. Líneas monovariantes dentro de el subsistema FCC(aluminio), Al₂Si₂Sr y Silicio.

En la Figura 64, se muestra que la superficie de solidificación primaria, la cual es consistente con la propuesta en el trabajo de Sato¹⁴ (Figura 63), las líneas de proyección de líquido difieren por los desplazamientos en las reacciones eutécticas pseudobinarias en el modelo termodinámico.

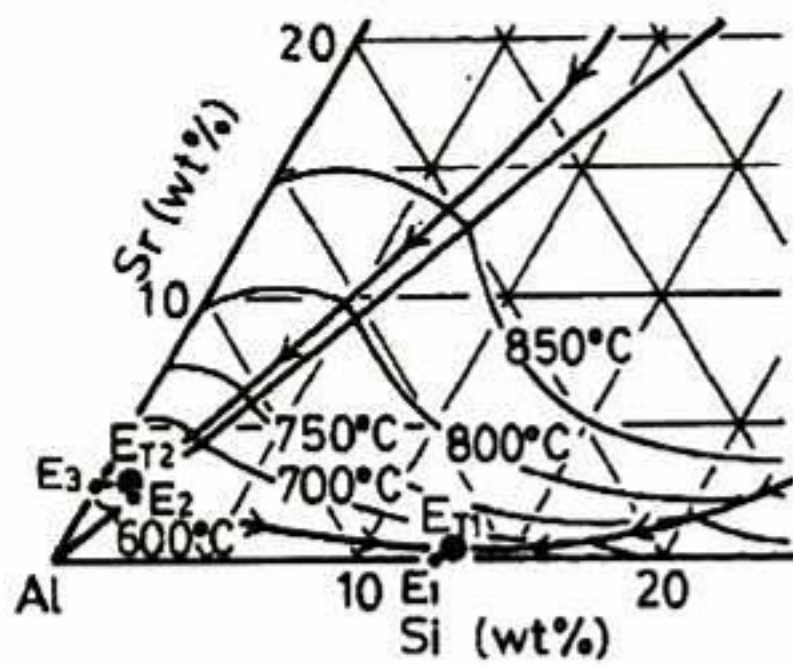


FIGURA 63. Superficie primaria de solidificación en la esquina de aluminio, propuesta por Sato^{Error!}
 Marcador no definido.

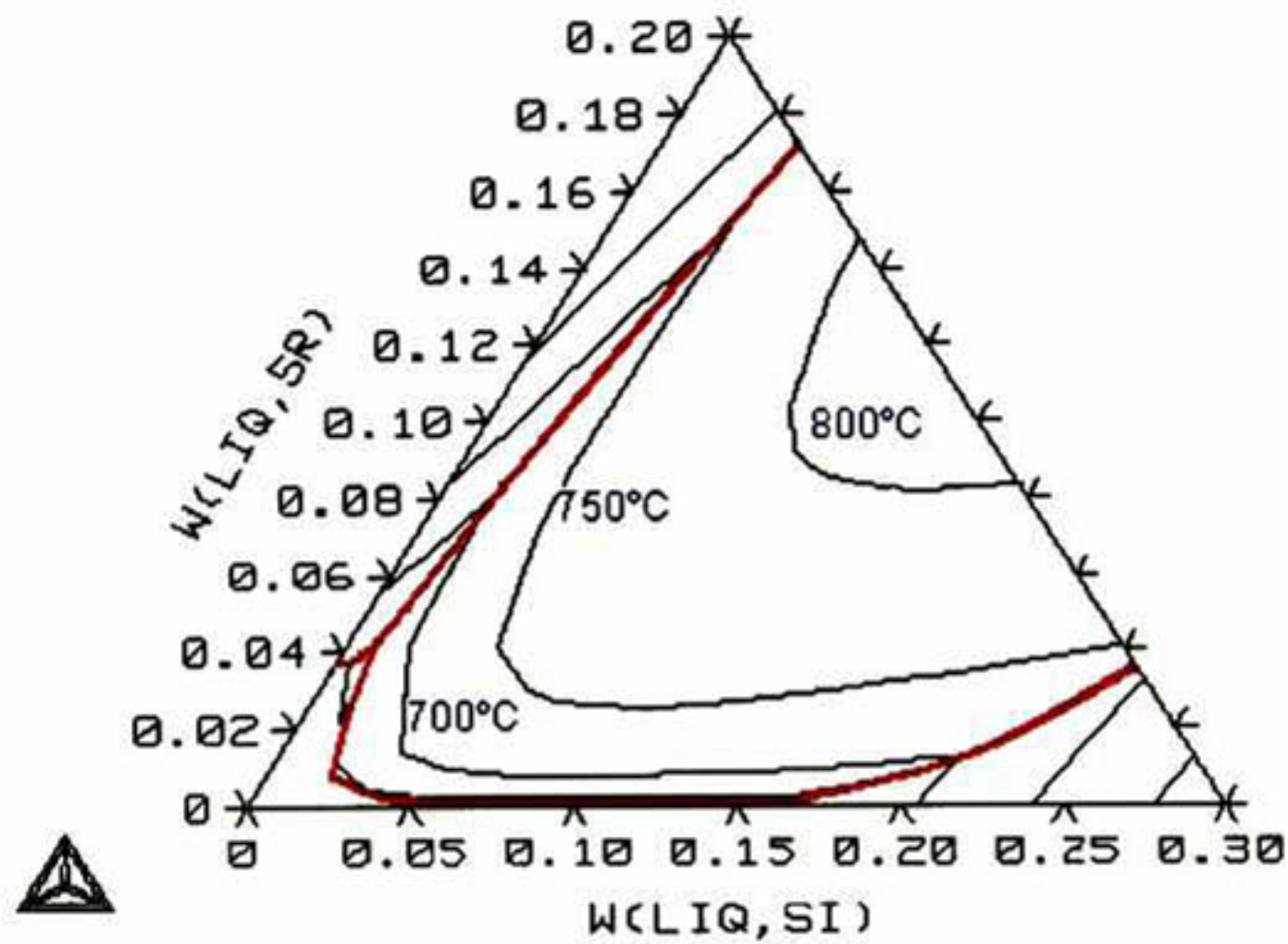


FIGURA 64. Superficie primaria de solidificación calculada en la esquina de aluminio.

Se puede apreciar que el camino de solidificación para aleaciones Al-Si modificadas con estroncio, hipoeutecticas e hipereutecticas es diferente. Para las reacciones hipoeutecticas con contenidos de Si menores del 3 %W de silicio, la solidificación se desplaza hacia el eutectico ternario: $Liquido \rightarrow Al_4Sr, Al_2Si_2Sr, FCC(\text{aluminio})$. El tratar con estroncio aleaciones con contenidos menores al 3 %W de silicio resulta inútil, puesto que solo se da cabida a la formación de las fases Al_4Sr y Al_2Si_2Sr , suprimiendo la fase Diamante (silicio).

El tratar aleaciones Al-Si con contenidos superiores al 3 %W de silicio desplaza la solidificación al eutéctico: Líquido → Diamante(silicio) + FCC(aluminio) + $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$. La fase Diamante(silicio) se ve primeramente afectada por el desplazamiento del punto eutéctico binario Al-Sr, por lo que la adición de pequeñas cantidades de estroncio evita la formación de silicio primario.

Otra razón que es manejada en la literatura⁵⁰ es que el estroncio interactúa con la red de cristalina de silicio, provocando múltiples defectos pasando de una morfología acicular a una fibrosa con forma globular. Bajo condiciones de equilibrio el estroncio tiende a formar fases intermetálicas, por lo que no interactuaría con el silicio. Así el fenómeno de la modificación está sujeto a condiciones cinéticas, las cuales están fuera del alcance de esta tesis.

Las condiciones de equilibrio nos pueden dar el punto de partida para el estudio cinético, donde busquemos aquellas condiciones en las que el estroncio tienda a formar menor cantidad de fases intermetálicas, con ello se espera que este presente en la fase líquida antes de la formación del eutéctico ternario, y de esta manera poder interactuar con la solidificación de silicio.

La Figura 65 muestra que la actividad del estroncio decae con la temperatura, conforme se van formando las fases sólidas y principalmente la fase $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$, ya que a medida que se forma la fase ternaria la concentración de estroncio en la fase líquida disminuye, por lo que la actividad del estroncio tiende a cero.

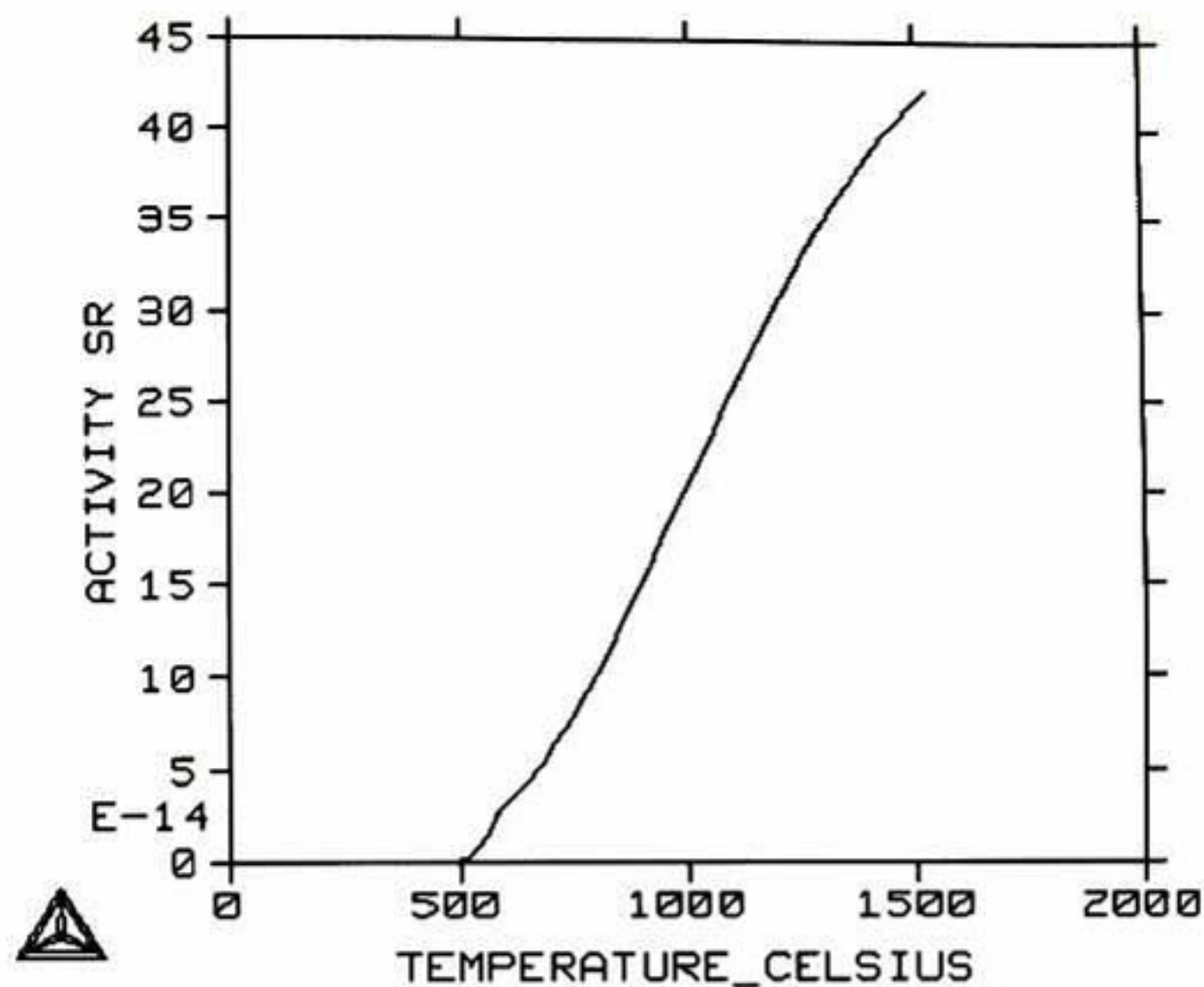


FIGURA 65. Actividad del estroncio en función de la temperatura para una aleación Al-Si hipoeutectica.(1 atm, W(Si)=0.06, W(Sr)=0.0001 y N=1)

En la Figura 66 se puede observar que la actividad del estroncio disminuye conforme aumenta la concentración de silicio. La disminución de la actividad del estroncio se debe a que conforme se aumenta la concentración de silicio, la posición de la aleación se acerca más al eutectico ternario, favoreciendo la formación de la fase Al_2Si_2Sr y la disminución de la fase líquida.

En concentraciones de silicio menores al 5 %W, el estroncio presenta su mayor actividad, ya que se favorece la formación de aluminio primario y por tanto el estroncio permanece en la fase líquida para dar origen a la formación de las fases Al_4Sr y Al_2Si_2Sr en el eutectico ternario. Pero como ya se menciono antes, bajo estos contenidos de silicio no aparece la fase Diamante (silicio), por lo que no tiene caso realizar la modificación con estroncio.

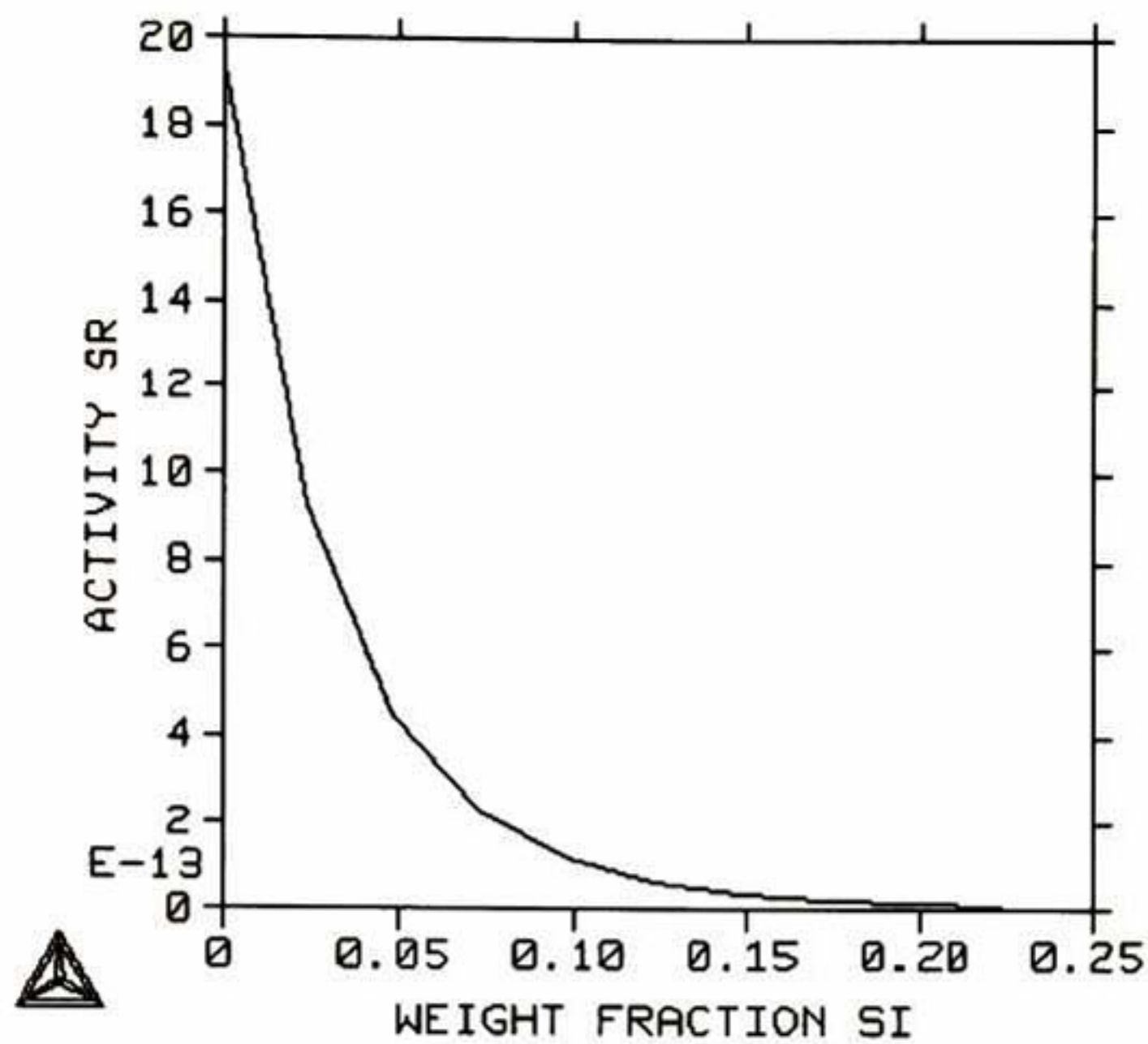


FIGURA 66. Actividad del estroncio en función de la concentración de silicio. (1 atm, $t=727\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W(\text{Sr})=0.0001$ y $N=1$)

7.3.5 ENTALPIA DE ALEACIONES Al-Si-Sr.

En un trabajo anterior a esta tesis²⁰ se evaluó la entalpia en función de adiciones de estroncio para distintas aleaciones binarias Al-Si. Donde se demostró que el estroncio desplaza el punto eutectico binario y genera cambios energéticos en el proceso de solidificación.

Aunque en la Figura 67 la tendencia no es muy definida, si se puede observar para las tres aleaciones que existen 4 cambios en la pendiente. Los cambios reflejan la aparición de fronteras de fase, donde el principal efecto que se puede notar es en la pendiente que comienza a los $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ aproximadamente.

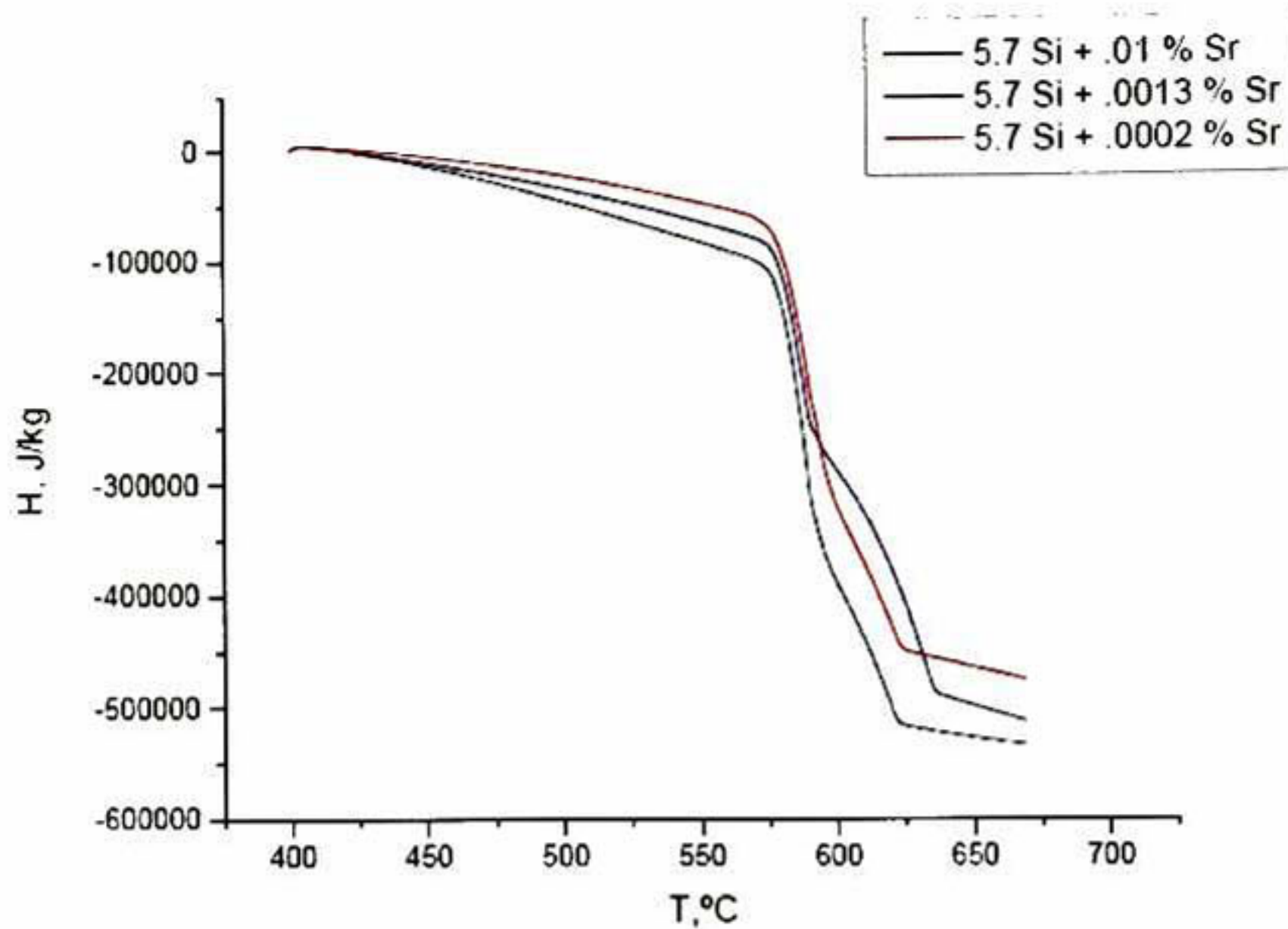


FIGURA 67. Entalpía en función de la temperatura para aleaciones Al-5.7 %Si, mas adiciones de estroncio

La pendiente más afectada por las adiciones de estroncio es la que aparece en el punto 5 de la Figura 68, la cual corresponde a la formación de la fase FCC(aluminio). El punto 3 y 4 de la misma figura se ven encimados, esto se debe a que por ser muy poca la cantidad de estroncio en el sistema, la aparición de la fase Al_2Si_2Sr se junta prácticamente con el eutéctico ternario.

El efecto de las adiciones de estroncio de la Figura 67, no se alcanzan a reproducir en los cálculos teóricos. Una razón aparente es que las cantidades de estroncio son tan pequeñas, que nos impide apreciar dichos cambios en los cálculos. Lo que puede dejar pauta para suponer que estos efectos energéticos tengan que ver más con un carácter cinético.

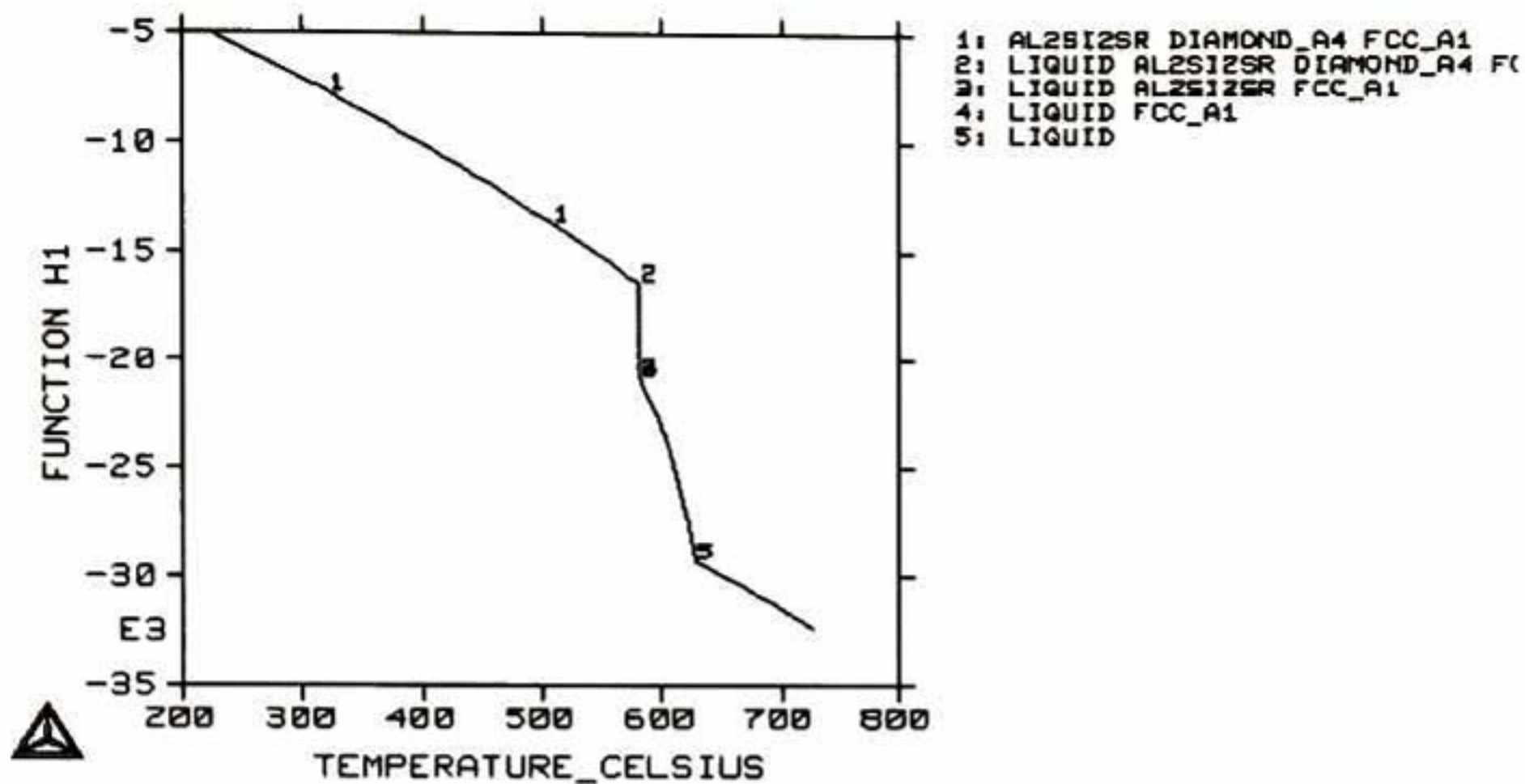


FIGURA 68. Entalpía (J/mol) en función de la temperatura calculada para aleaciones Al-5.7 %Si + 0.01 %Sr.

La principal diferencia entre la grafica de entalpia calculada y la experimental es la pendiente que le corresponde en numero uno en la Figura 68. Esta pendiente es más negativa para la grafica calculada, este efecto se puede deber a la técnica experimental, ya que la muestra requería de una cama de alumina, la cual pudo haber absorbido el calor, haciendo que la pendiente tienda a valores mas positivos.

La Figura 69 muestra la entalpia para una aleación con 11.5 %Si, nuevamente se puede observar que no se alcanza a apreciar una tendencia bien definida por las adiciones de estroncio.

Para esta aleación, cuya composición esta cerca de la composición eutectica, se ve que la zona correspondiente al eutectico ternario crece con respecto a la de la Figura 67. El cambio de pendiente que corresponde a la formación de la fase FCC(aluminio) no se distingue en la curva experimental, así como también la pendiente en la fase liquida prácticamente se aprecia que es cero, lo cual indicaría una mala descripción de la capacidad calorífica de la fase liquida.

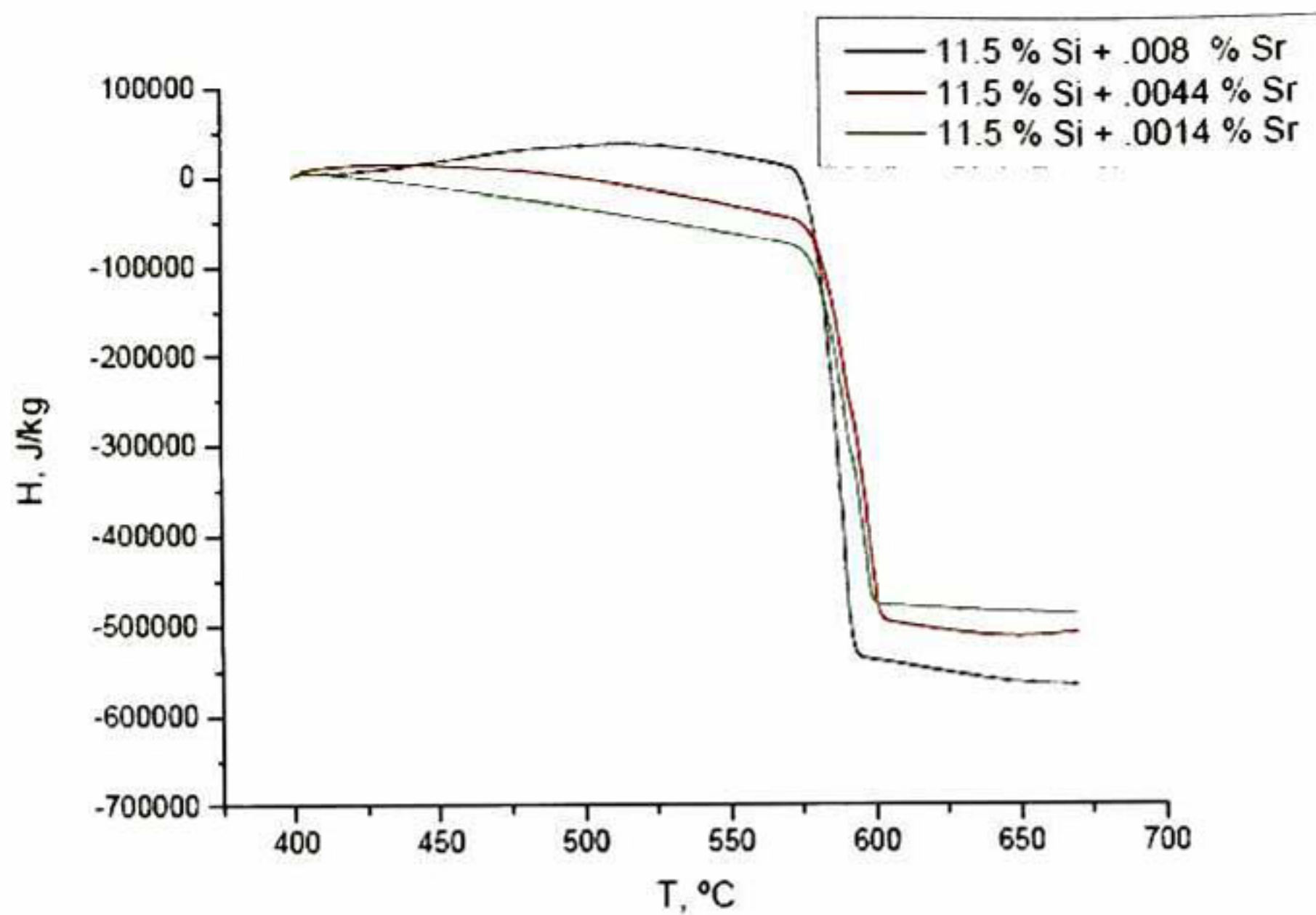


FIGURA 69. Entalpía en función de la temperatura para aleaciones Al-11.5 %Si, mas adiciones de estroncio

El hecho de que la pendiente de la fase líquida tenga un valor de casi cero, puede deberse a que al aumentar la composición de silicio, la línea de liquidus se desplaza al eutéctico ternario, haciendo menos apreciables los cambios energéticos.

La Figura 70 corresponde a la entalpía calculada en función de la temperatura para una aleación 11.5 %Si, donde se puede apreciar la gran similitud con la mostrada en la Figura 68. La línea roja muestra la zona correspondiente a la formación de la fase FCC(aluminio) que no se alcanza a apreciar en la gráfica experimental. La línea antes mencionada es muy pequeña debido a que al estar tan cerca del eutéctico ternario, la formación de aluminio primario es mínima.

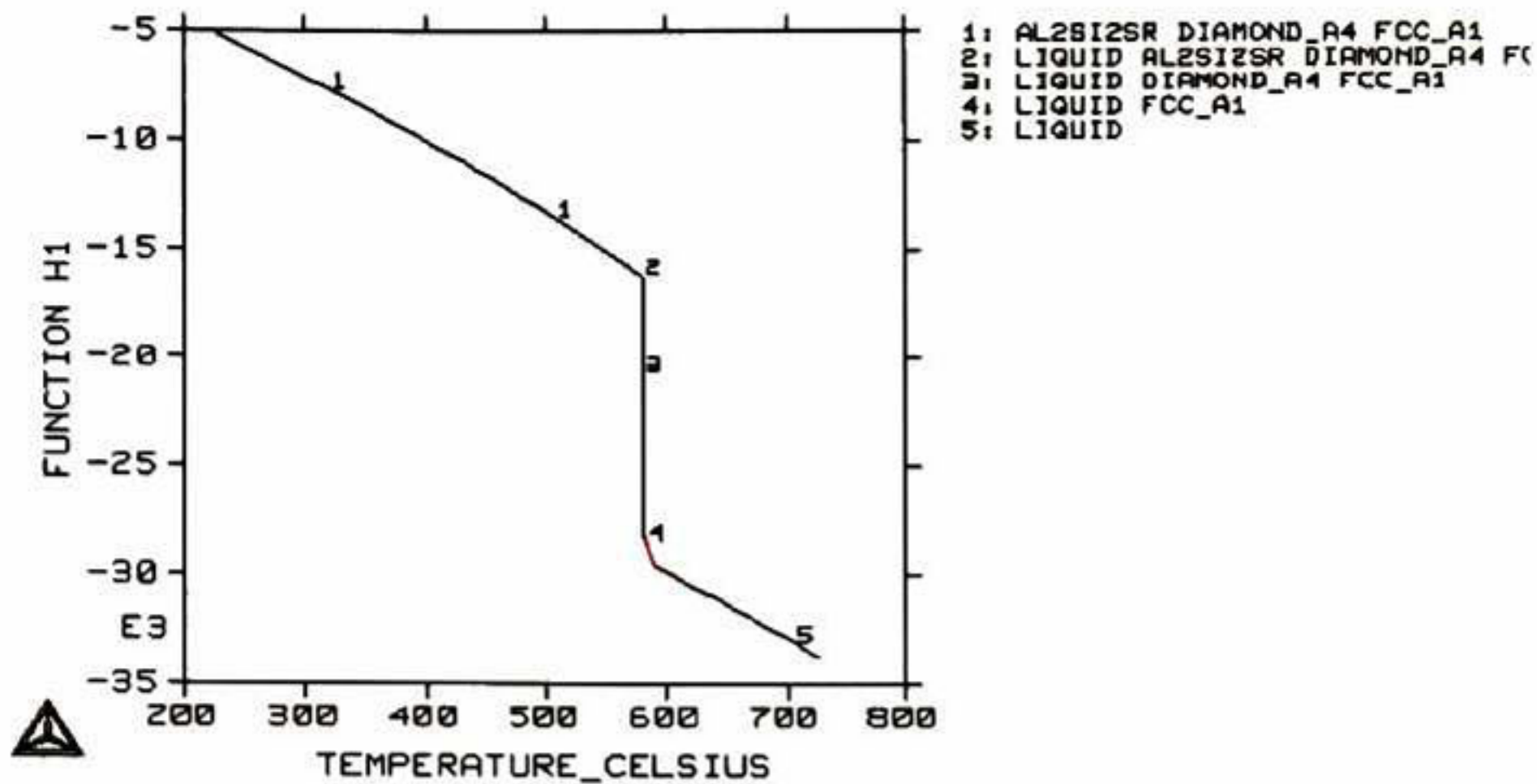


FIGURA 70. Entalpía (J/mol) en función de la temperatura calculada para aleaciones Al-11.5 %Si mas 0.01 %Sr.

La pendiente de la fase líquida en la Figura 70, tiene casi el mismo valor que el de la Figura 68, la razón principal es que el modelo que se utilizó para la energía de exceso de la fase líquida, no involucra parámetros referentes a la capacidad calorífica. Lo cual establece que la capacidad calorífica será constante en ciertas regiones de composición. Consecuentemente lo que será diferente es la posición de la recta de la fase líquida y por lo tanto el valor de entalpía.

En la Figura 71 se muestra una aleación con 12.7 %Si. Es de esperarse que la línea referente a FCC(aluminio) no se pueda observar, ya que no se pudo observar experimentalmente a 11.5 %Si. Lo que sí se puede observar en la Figura 71 es que aquí sí hay una tendencia definida en las adiciones de estroncio, donde se aprecia que a mayores cantidades de estroncio la entalpía se desplaza a valores más negativos.

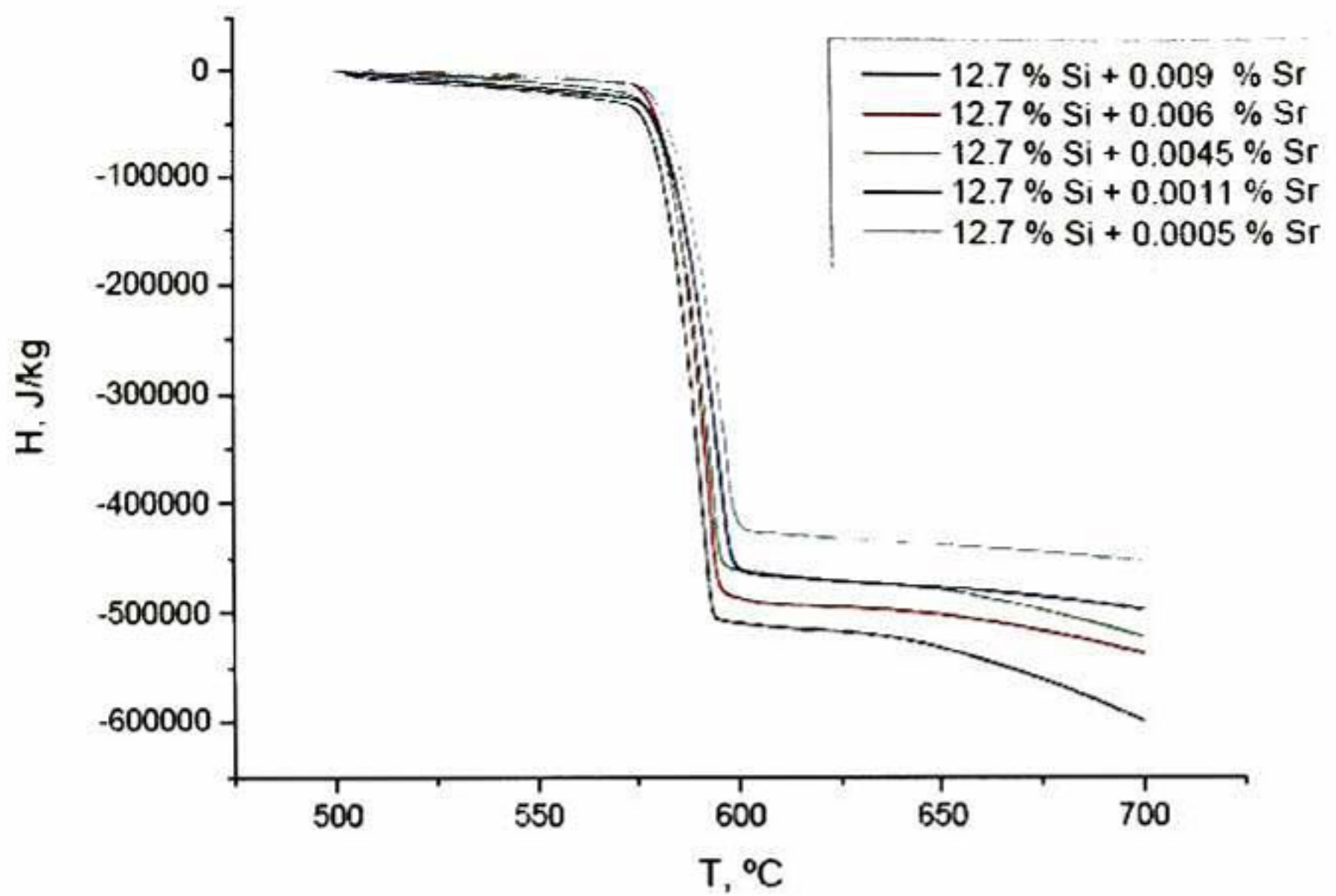


FIGURA 71. Entalpía en función de la temperatura para aleaciones Al-12.7 %Si + adiciones de estroncio

En la Figura 72 se muestra la entalpía calculada en función de la temperatura, para una aleación 12.7 %Si, donde no aparece tampoco la línea correspondiente a FCC(aluminio) y se observa que el numero cuatro corresponde a la formación de silicio primario, por lo que los cálculos indican que esa composición corresponde al punto muy cercano al del eutectico binario Al-Si.

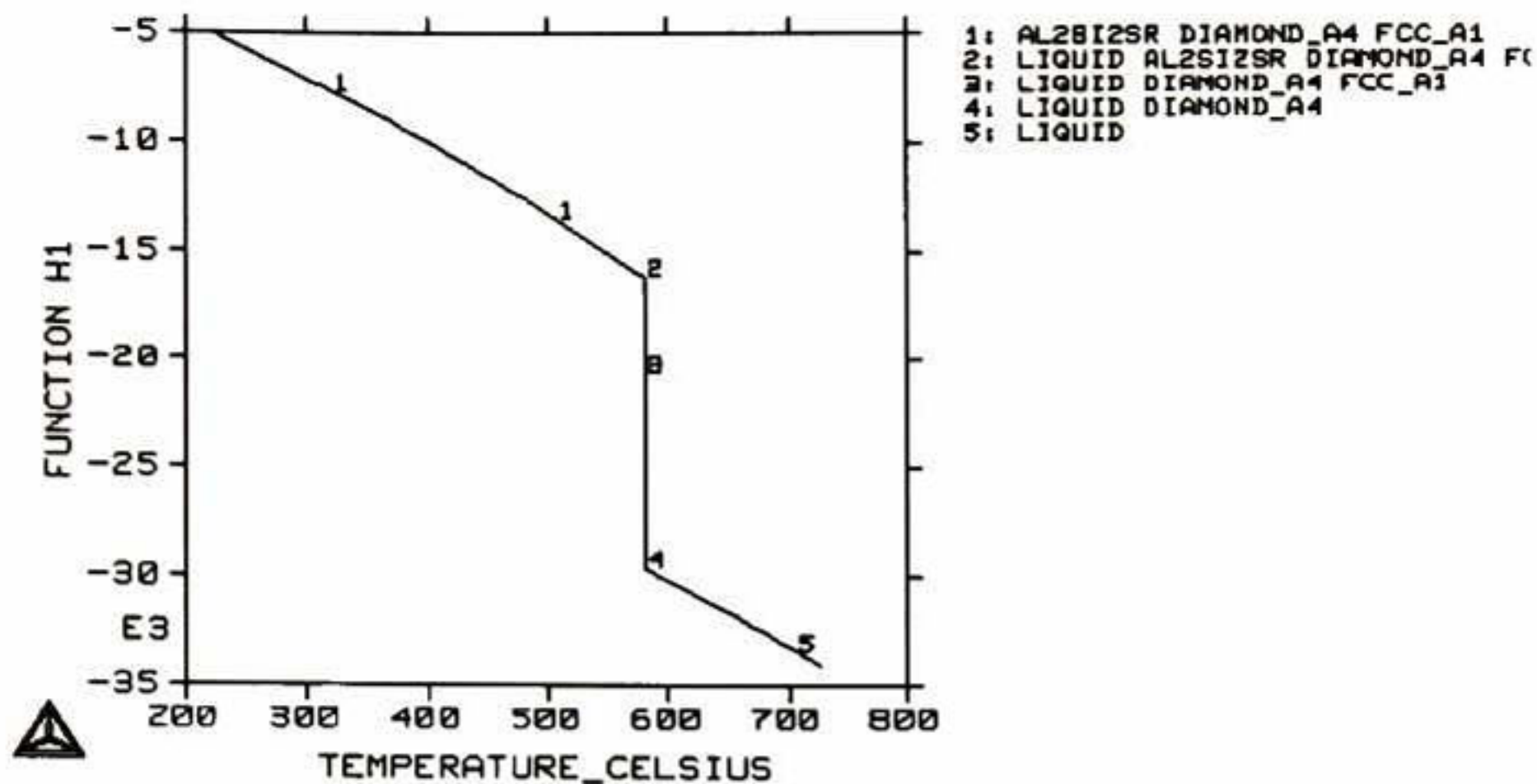


FIGURA 72. Entalpía (J/mol) en función de la temperatura calculada para aleaciones Al-12.7 %Si + 0.01 %Sr.

Los cambios de entalpía de la Figura 71 no fueron posibles reproducirlos de manera teórica, por las cantidades de estroncio tan pequeñas. El aumento de entalpía debido al aumento de estroncio se debe principalmente a la formación de la fase Al_2Si_2SR que favorece su formación a medida que se acerca más al eutéctico ternario.

Una diferencia entre las curvas experimentales y las teóricas es la pendiente de la línea antes del punto eutéctico ternario, donde las teóricas presentan una pendiente de prácticamente 90° y en las experimentales se aprecia una pequeña desviación.

La desviación se debe a la transición del campo del eutéctico binario al eutéctico ternario, en la Figura 73 se muestra una ampliación donde se puede apreciar el cambio de pendiente antes mencionado para una curva teórica antes del punto eutéctico binario.

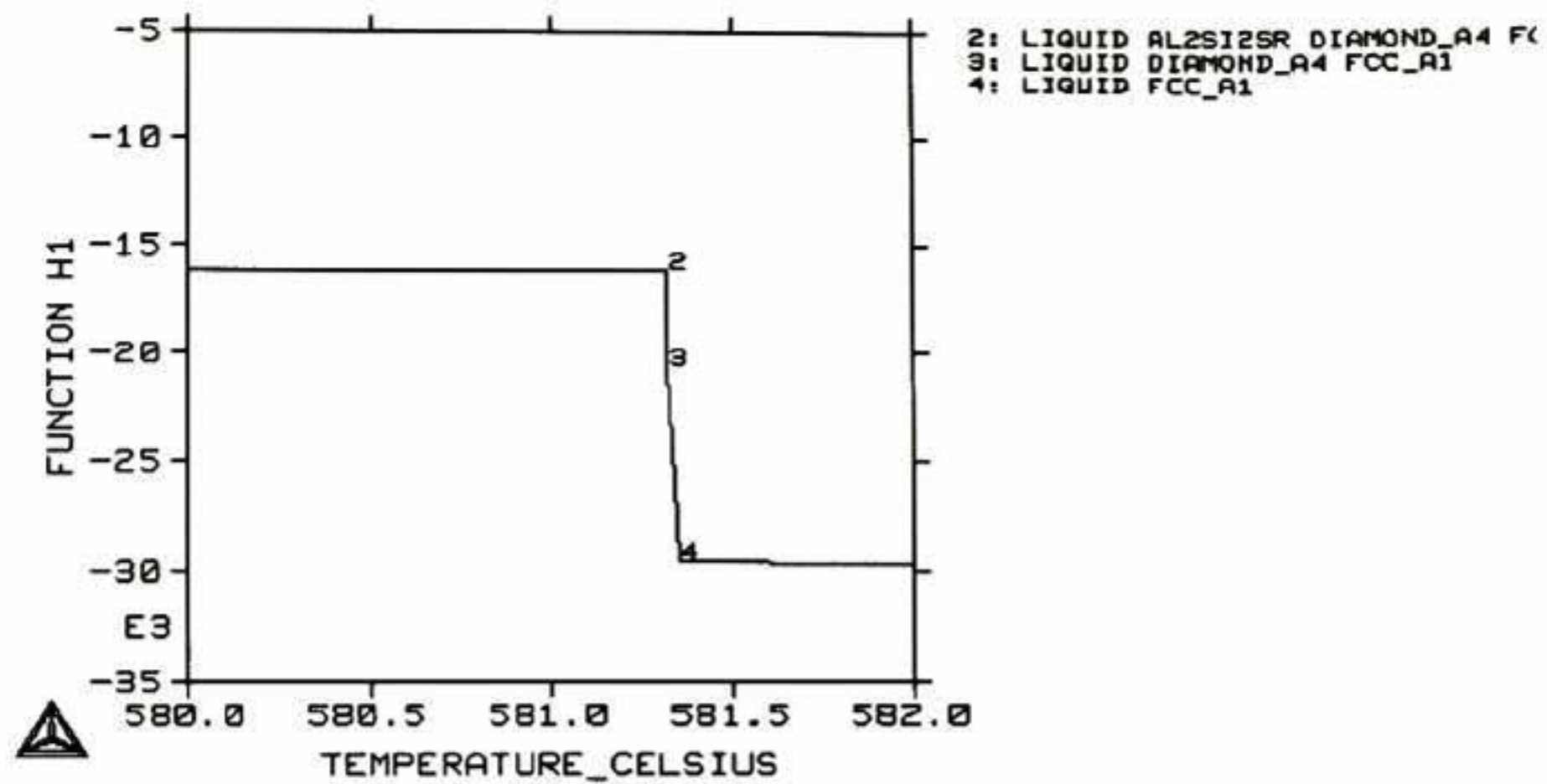


FIGURA 73. Cambio de pendiente concerniente al cambio del campo de fases del punto eutectico binario al punto eutectico ternario.

En la Figura 74 se puede apreciar como el dominio de la fase FCC(aluminio) disminuye conforme aumenta el silicio. La pendiente del líquido no cambia con la composición, por lo que el Cp es constante, pero la entalpia si tiende a valores más negativos.

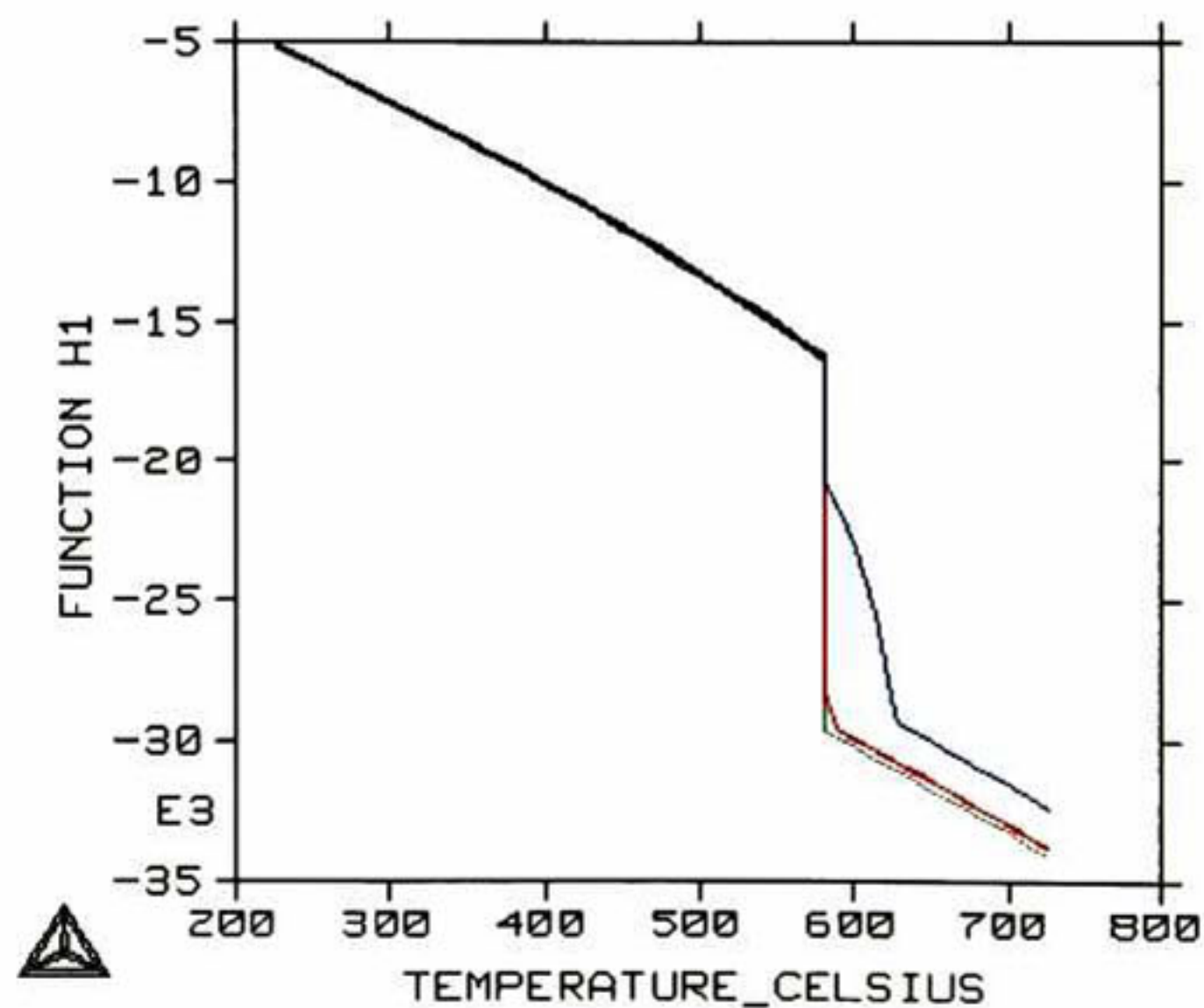


FIGURA 74. Curvas teóricas para aleaciones con 0.01 %Sr y distintas composiciones de Si (azul=5.7%, rojo=11.5% y verde=12.7%)

7.4 PROCESO DE SOLIDIFICACION EN ALEACIONES HIPOEUTECTICAS E HIPEREUTECTICAS.

Las aleaciones aluminio-silicio se dividen en dos grupos principales, las hipoeutecticas (contenidos menores de 12.5% de silicio) y las hipereutecticas (contenidos mayores al 12.5% de silicio). El proceso de solidificación para cada grupo es diferente ya que siguen caminos de solidificación distintos. En el diagrama binario podemos observar que el camino de solidificación para cualquier aleación hipoeutectica genera aluminio primario (FCC) y finalmente una estructura eutectica (FCC y Diamante), mientras que para una aleación hipereutectica se forma primero silicio primario y después la estructura eutectica. La Figura 75 muestra los caminos de solidificación en el diagrama binario Al-Si.

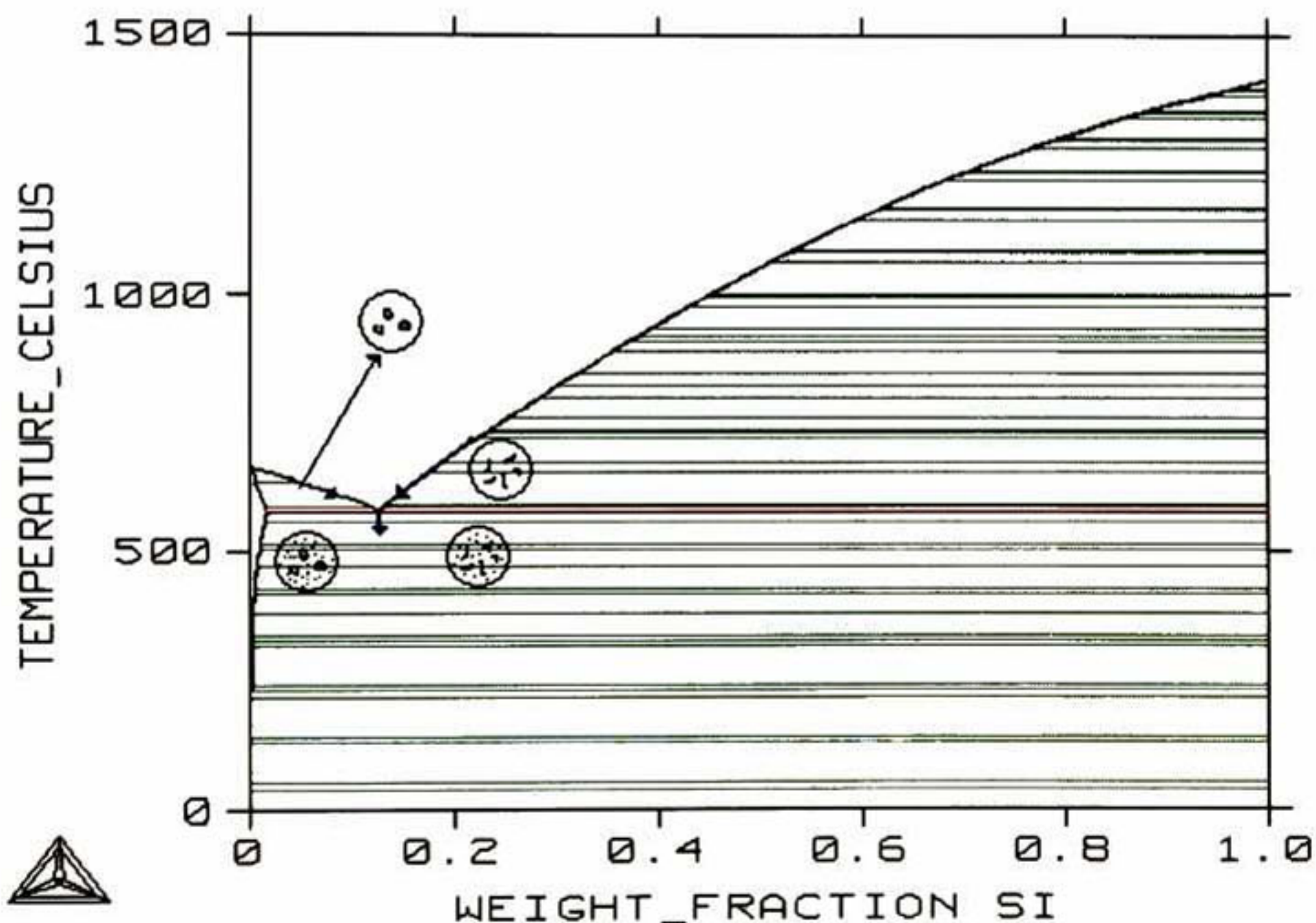


FIGURA 75. Caminos de solidificación en el diagrama binario Al-Si

Cuando agregamos un tercer elemento los caminos de solidificación varían con respecto al diagrama binario, puesto que el nuevo elemento genera una fase más en equilibrio de acuerdo a la regla de las fases de Gibbs. Un tercer elemento aleante origina que el equilibrio se desplace de las razones invariantes binaria hacia las reacciones invariantes ternarias, es por ello que encontramos un cambio en las microestructuras de aleaciones tratadas con estroncio en comparación con las que no son tratadas.

7.4.1 SOLIDIFICACION DE ALEACIONES HIPOEUTECTICAS.

El estudio del diagrama de fases Al-Si-Sr nos lleva a dividir a las aleaciones hipoeutecticas en distintos tipos:

- 1.- Las que tienen alto contenido de estroncio (mas del 2%) y muy bajo contenido de silicio (menos del 1.5%).
- 2.- Las que tienen contenidos de silicio mayores a 1.5% y bajos contenidos de estroncio (menos del 1%)
- 3.- Las que tienen contenido de silicio mayores a 1.5% y altos contenidos de estroncio (mayores de 1.5%)

La Figura 76 es un corte en el diagrama ternario donde nos muestra el camino de solidificación para aleaciones hipoeutecticas con contenidos de silicio menores al 1.5%.

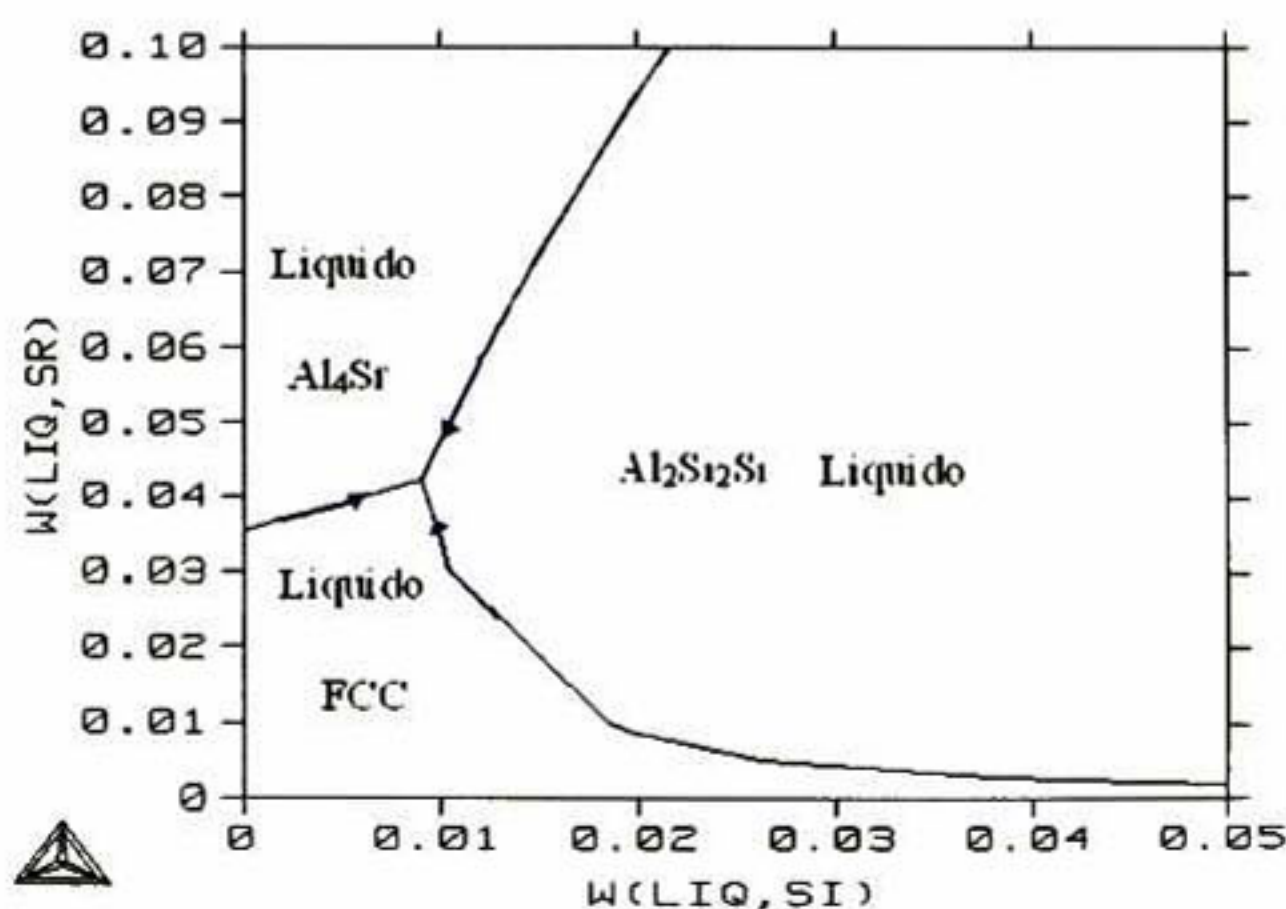


FIGURA 76. Superficie primaria de solidificación en aleaciones hipoeutecticas con contenidos de silicio menores al 1.5%

Para contenidos de estroncio menores al 3.5% y contenidos de silicio menores al 1.5% el proceso de solidificación es de la siguiente manera:

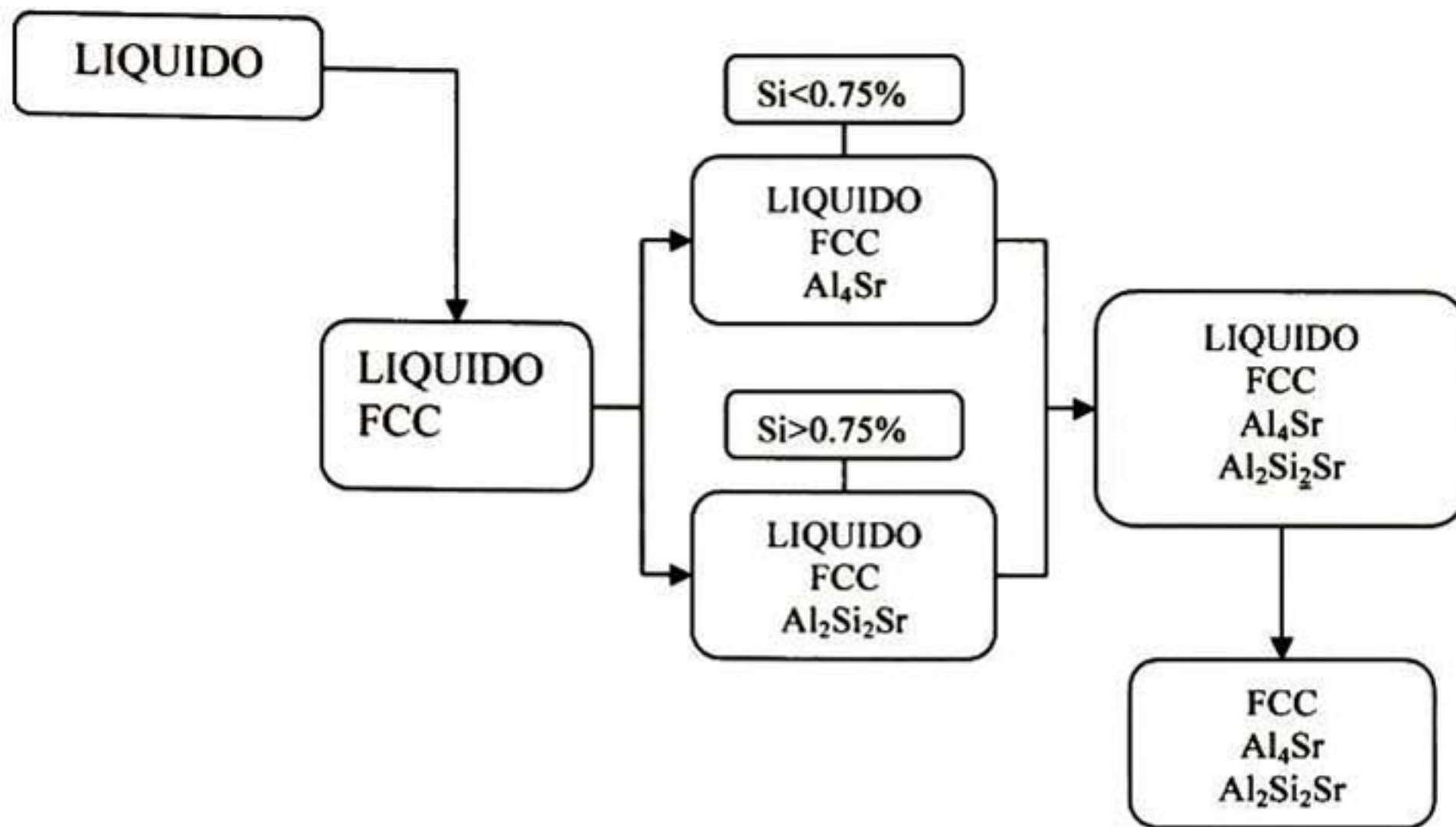


FIGURA 77. Diagrama de solidificación para aleaciones Al-Si con contenidos de Si < 1.5% y de Sr < 3.5%

El proceso de solidificación en aleaciones hipoeutécticas con contenidos menores al 1.5% de silicio revela que no se forma la fase diamante perteneciente al silicio puro, por lo cual el agregar estroncio a una aleación de este tipo origina la supresión de la fase diamante por la formación de compuestos intermetálicos.

En aleaciones hipoeutécticas con contenidos de estroncio mayores al 1.5%, el camino de solidificación difiere de las aleaciones anteriores por el desplazamiento al eutéctico ternario: LIQUIDO → FCC, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ y DIAMANTE. La Figura 78 muestra el camino de solidificación para aleaciones con contenido de silicio mayores al 1.5%, donde se observa que el contenido de estroncio es el que determina que fase será la primaria en solidificar, pudiendo ser FCC o $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$.

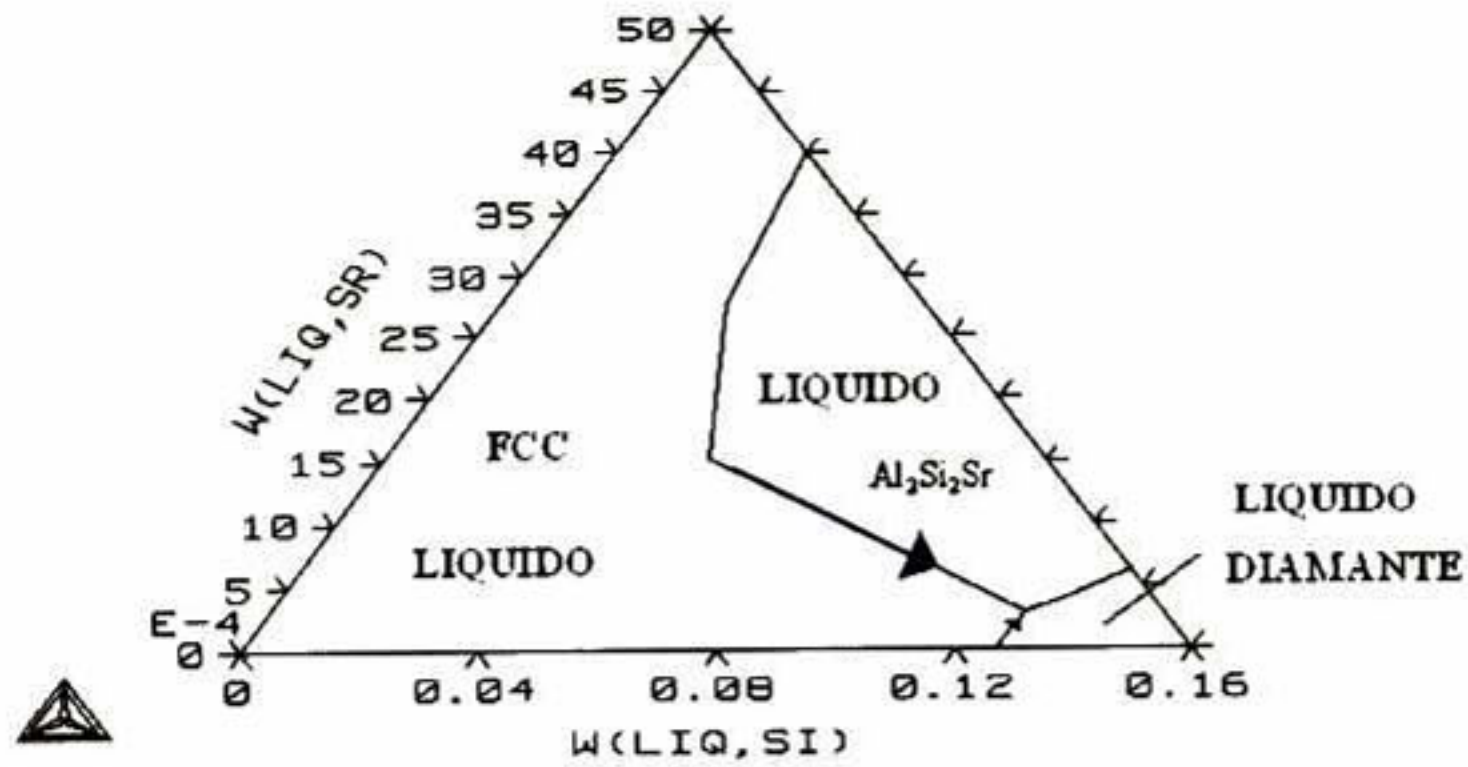


FIGURA 78. Camino de solidificación para aleaciones hipoeutecticas con contenidos mayores a 1.5% en silicio.

El proceso de solidificación para aleaciones hipoeutecticas con contenidos mayores de silicio de 1.5% queda de la siguiente manera:

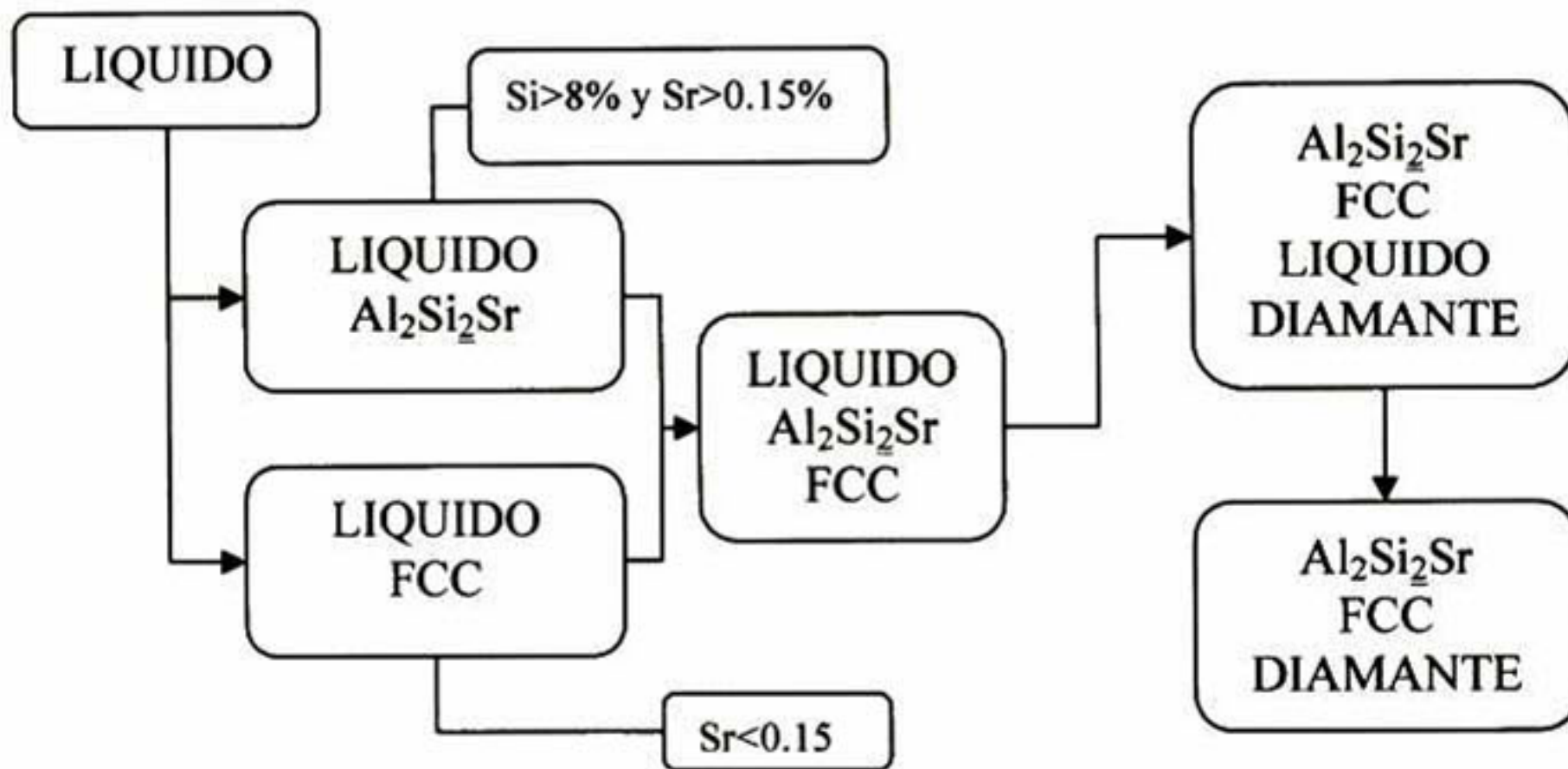


FIGURA 79. Diagrama de solidificación para aleaciones Al-Si hipoeutecticas con contenidos de Si > 1.5%

El modificar aleaciones hipoeutecticas con estroncio genera que el campo de la fase FCC sea mas grande y aunado a la formación de la fase Al_2Si_2Sr se suprime la formación de la fase diamante (silicio).

7.4.2 SOLIDIFICACION DE ALEACIONES HIPEREUTECTICAS

Uno de los principales efectos que se observan en la microestructura de algunas aleaciones hipereutecticas Al-Si modificadas con estroncio es la aparición del aluminio primario. La Figura 79 muestra como se mueve el eutectico binario con las adiciones de estroncio hacia el eutectico ternario.

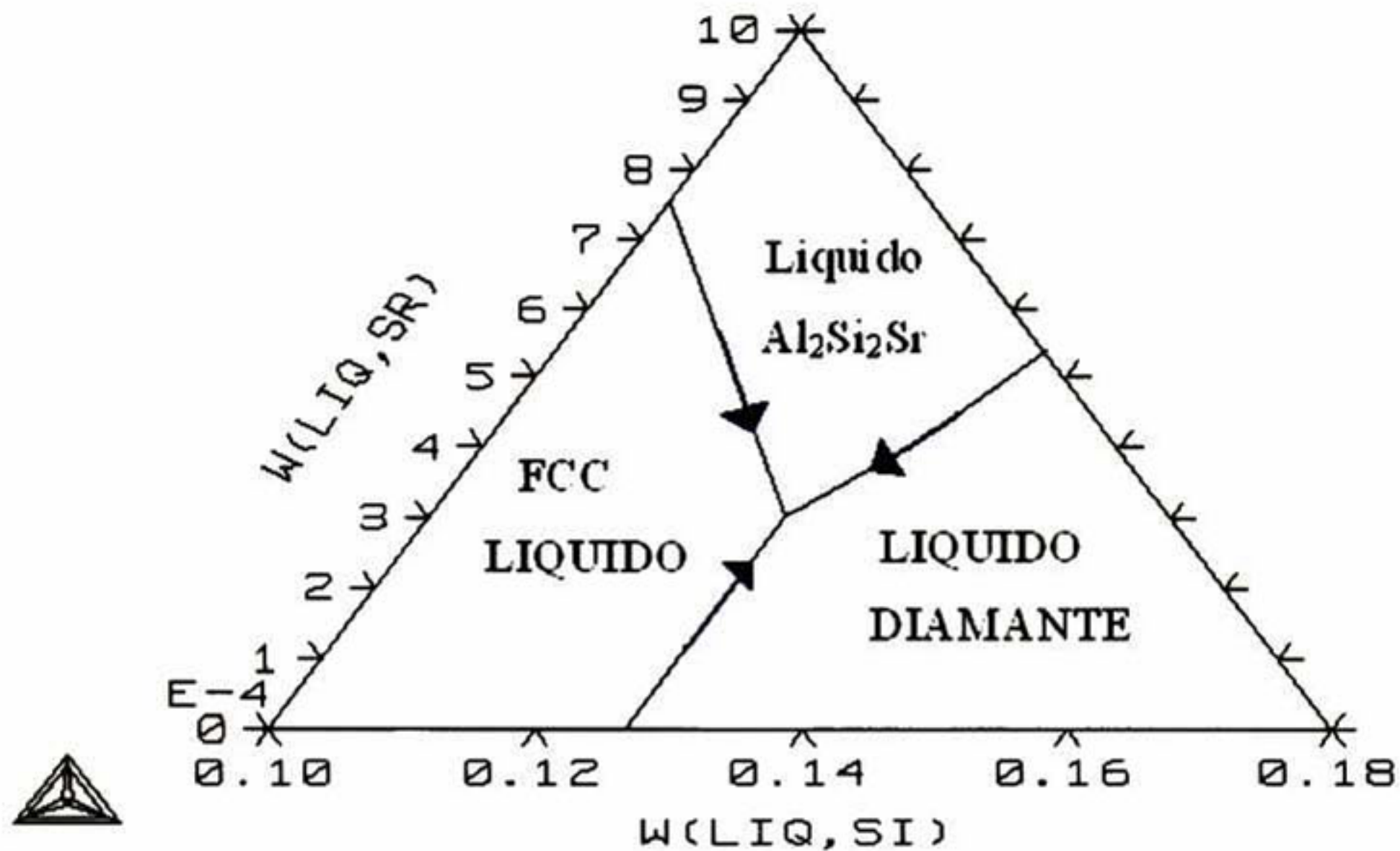


FIGURA 79. Camino de solidificación para aleaciones hipereutecticas.

De acuerdo a la ruta de solidificación que se ve en la figura 78, podemos tener tres tipos de aleaciones hipereutecticas:

- 1.- Las que tiene silicio entre 12.5 % y 13.5%, con contenidos de estroncio bajo ($\text{Sr} < 0.03\%$)
- 2.- Las que tienen silicio mayor a 13.5% y contenidos de estroncio menores a 0.03%
- 3.- Las que tienen silicio mayor a 13.5% y contenidos de estroncio entre 0.03% y 0.045%.
- 4.- Las que tienen silicio mayor a 13.5% y contenidos de estroncio mayores a 0.045%

CAPITULO 8

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

El propósito principal en el desarrollo de modelos termodinámicos por la metodología CALPHAD es tener una función de Gibbs asociada a una fase, esto nos dará la capacidad de poder calcular cualquier propiedad termodinámica que se derive de directamente de la ecuación de Gibbs, o el calculo de alguna función que se pueda construir a partir de alguna función termodinámica conocida. Otra ventaja que nos brinda dicha metodología es el poder interpolar a sistemas multicomponentes partiendo de los modelos binarios o ternarios, lo cual la convierte en una herramienta muy útil en el análisis de procesamiento de materiales.

8.1 CONCLUSIONES PARA EL SISTEMA BINARIO Sr-Si

Cuando se elabora un modelo matemático es de vital importancia que los valores de los parámetros estén acorde con la descripción física del sistema. En el modelo para el sistema Sr-Si, tanto para el que incluye solubilidad en la fase SrSi₂ y el que no, los valores de los parámetros “a” y “b” de la ecuación (4.20) para las fases intermetálicas tienen distinto signo, lo que implica que la entropía y la entalpía presentan el mismo signo, lo cual se sustenta bajo dos aseveraciones:

1.- De acuerdo a la segunda ley la entropía de formación se define como:

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_m} \quad (8.1)$$

Donde T_m es la temperatura de fusión, ΔH_f la entalpía de formación y ΔS_f la entropía de formación, por lo que si la fase se considera un sistema cerrado forzosamente el signo del cambio de entalpía debe ser igual al del cambio de entropía.

2.- Un significado físico del valor negativo de la entropía, es que el sistema está pasando de una fase de mayor orden a una de menor orden. Lo que en otras palabras quiere decir que a medida que la temperatura aumenta los enlaces del compuesto se van volviendo más inestables, hasta que finalmente termina por una transición de una fase Sólida a Líquida.

Las energías de formación de las fases intermetálicas calculadas por el modelo, son consistentes con respecto a la aproximación GGA de los cálculos por primeros principios, además revelan que la fase Sr_5Si_3 no pertenece al estado basal, pero es estable hasta cerca de los $0^\circ C$

Las entalpías de formación de líquido fueron calculadas y comparadas con los datos experimentales, donde se encontró que el modelo satisface adecuadamente las propiedades termodinámicas de la fase líquida. Todas las fronteras que involucran a la fase líquida, fueron reproducidas con una pertinente exactitud y describen correctamente el comportamiento de las reacciones invariantes.

La fase líquida fue modelada con coeficientes de interacción de segundo orden, ya que un sistema como el Sr-Si presenta un considerable número de reacciones invariantes, lo que produce que la descripción de la fase líquida sea compleja.

El coeficiente de interacción de orden cero para la fase líquida, presenta distinto signo en sus parámetros "a" y "b" de acuerdo a la ecuación (4.16). Ya que los parámetros de orden uno y dos solo representan desviaciones no lineales con respecto a la composición, se puede decir que la entalpía y la entropía de exceso de la fase líquida también tienen el mismo signo, satisfaciendo la segunda ley.

El signo negativo de la entalpía de exceso de la fase líquida significa que las atracciones entre átomos diferentes (Si-Sr) es mayor que entre átomos iguales (Si-Si, Sr-Sr), lo que implica que el proceso de mezclado entre los componentes es favorecido.

Las reacciones invariantes calculadas fueron consistentes y se encuentran dentro del margen de error aceptable. El modelo que incluye la solubilidad en la fase SrSi_2 tiene un mejor ajuste en todo el rango de composición.

8.2 CONCLUSIONES PARA EL SISTEMA TERNARIO Al-Sr-Si

El Modelo termodinámico ternario solo incluye la fase ternaria $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$, la cual divide el diagrama en dos subsistemas que son útiles en el estudio de aleaciones comerciales de aluminio.

Los valores de la entropía y la entalpía para la fase $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ tienen el mismo signo lo que indica que la descripción de la misma es correcta.

Los valores de entropía y entalpía de exceso de la fase líquida tienen el mismo signo. El valor de la entalpía de exceso tiene valor positivo, lo que indica que la energía de atracción entre átomos iguales es mayor que entre átomos desiguales, a diferencia de los binarios donde ocurre lo contrario. Esto se puede interpretar por el hecho de que un tercer elemento aleante modifica la solución provocando repulsiones, lo que genera que sean más fuertes los enlaces entre mismos átomos.

Los diagramas pseudobinarios que incluyen a la fase $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$, fueron reproducidos con un buen grado de fidelidad. Aunque se pudo observar un pequeño desplazamiento, se comprobó que no interviene significativamente en los cálculos, ya que el porcentaje de las fases generado por el desplazamiento es insignificante.

Las reacciones eutécticas ternarias fueron calculadas con gran precisión, mostrando que las fronteras de fase en estas zonas, describen correctamente los caminos de solidificación para aleaciones Al-Si con estroncio como agente modificante.

El subsistema conformado por FCC(aluminio), $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ y silicio es el más importante, puesto que en él se pueden hallar la mayor cantidad de las aleaciones comerciales. Dentro del subsistema antes mencionado, el eutéctico ternario se encuentra a 13.1 %W Si, lo que explica porque pequeñas cantidades de estroncio desplazan el eutéctico binario Al-Si.

La fase $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ presenta un papel muy importante en el proceso de modificación de la morfología del silicio, ya que esta genera una disminución en la concentración de estroncio en la fase líquida conforme se va formando, limitando la interacción de el estroncio con el silicio en la solidificación del eutéctico ternario.

Las mejores condiciones para la modificación del silicio son a temperaturas donde se empieza a formar aluminio primario y concentraciones no muy elevadas de silicio, siendo estas condiciones donde el estroncio presenta su mayor actividad.

La adición de diferentes cantidades de estroncio a algunas aleaciones binarias Al-Si mostró pequeños desplazamientos en la entalpia, los cuales no se podían apreciar en los cálculos teóricos en equilibrio, por lo que dichos efectos probablemente tienen que ver más con condiciones cinéticas que de equilibrio.

La entalpia disminuye conforme se aumenta la cantidad de silicio en las aleaciones ternarias Al-Si-Sr, debido a la supresión de la formación de aluminio primario y la formación de la fase $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$, la cual presenta una entalpia negativa favoreciendo la liberación de energía durante la solidificación.

La capacidad calorífica de la fase líquida no se ve afectada radicalmente por la adición de estroncio, pudiéndose incluso considerar como la del aluminio puro.

La adición de estroncio genera descenso en la temperatura del eutéctico binario Al-Si. El descenso de la temperatura se va generando conforme el estroncio aumenta y la composición se acerca más al eutéctico ternario.

Para valores de estroncio que no exceden el 0.1%, se reconocen tres caminos de solidificación de acuerdo al contenido de silicio, para aleaciones con contenidos de silicio menores al 1.5% se encontró que no se forma fase diamante por lo que el estroncio no cumple su papel como agente modificante.

La influencia del estroncio en la solidificación de aleaciones Al-Si se observa más notoriamente en aleaciones hipoeutécticas e hipereutécticas, cuyo contenido de silicio este muy cercano a 12.5%. La principal influencia del estroncio en dichas aleaciones es el desplazar la zona del aluminio primario y así se suprime la formación de silicio primario.

8.3 PERSPECTIVAS

El modelo ternario calculado en el presente trabajo predice importantes comportamientos en las aleaciones ternarias Al-Si-Sr, sin embargo es necesario hacer el estudio pertinente sobre la posible solubilidad en algunas fases binarias. Un vital estudio que se anexa al anterior, es la posibilidad de una zona de solubilidad en el silicio puro, lo cual ayudaría al mejor entendimiento del efecto de la modificación con estroncio.

Un importante estudio que debe ser posterior a este, es el estudio cinético de la solidificación de silicio, en aleaciones Al-Si con adiciones de estroncio. En el cual el modelo termodinámico servirá como punto de partida en el cálculo de constantes energéticas relacionadas al proceso de solidificación.

La elaboración y revisión de modelos anteriores para aleaciones de aluminio, junto con el realizado en esta tesis, conformara una base de datos mas sólida para la interpolación a diagramas multicomponentes.

PROGRAMA PARROT

PARROT es un programa que viene incluido en la licencia de TERMOCAL, cuya principal función es la optimización de los modelos termodinámicos. El principio de el programa PARROT es el de minimizar el error entre los datos calculados y los datos experimentales, introduciendo el criterio de el mejor ajuste. Para ello, primeramente se separan los datos, haciendo una distinción entre las variables dependientes y las independientes, así como establecer distintos tipos de exactitud para dichas variables.

Para poder obtener el mejor ajuste se requiere de una función que nos permita establecer dicho criterio, la cual es una función de probabilidad para las N observaciones experimentales.

$$L = \prod_{i=1}^N F_i(\bar{z}_i^o, \bar{w}_i) \quad (\text{A.1})$$

Donde F es la función multivariable de la densidad para la distribución de los valores de las mediciones experimentales i , \bar{z}_i^o , es el valor de la medición experimental, y \bar{w}_i es un parámetro estadístico referente a la función de probabilidad. Para poder aplicar la ecuación (A.1) es necesario conocer la función de distribución de probabilidad lo cual es sumamente complicado, por lo que se considera que sigue una forma Gaussiana.

La distribución normal de los datos experimentales (la probabilidad de observar el valor \bar{z}_i^o) dado el valor verdadero $\bar{\mu}_i$, se expresa como:

$$F_i = \frac{1}{(2\pi)^{nz_i}} (\det V_i)^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2}(\bar{z}_i^o - \bar{\mu}_i)^T V_i^{-1}(\bar{z}_i^o - \bar{\mu}_i)\right) \quad (\text{A.2})$$

Donde V_i es la matriz de covarianza de las variables medidas en el experimento i . La maximización de la ecuación (A.1) combinada con la ecuación (A.2) es compleja, pero

se puede simplificar asumiendo que el máximo de la función L coincide con el mínimo del factor exponencial de la ecuación (A.2). La simplificación anterior genera un buen estimador estadístico para el ajuste, y este se representa por el exponente S de la siguiente manera:

$$S = \sum_{i=1}^N ((\bar{z}_i^o - \bar{\mu}_i)^T V^{-1} (\bar{z}_i^o - \bar{\mu}_i)) \quad (\text{A.3})$$

PARROT adiciona además de las cantidades experimentales \bar{z}_i^o que exhiben una desviación significativa con los valores reales, otro grupo de cantidades \bar{u}_i^o que son libres de imprecisión. Dentro de estos dos grupos se consideran variables independientes y dependientes, donde las independientes son las condiciones fijas del equilibrio y las dependientes que son las propiedades que se quieren calcular. Las variables independientes primeramente están incluidas en el grupo \bar{u}_i^o , cuando alguna variable independiente puede tener un rango de imprecisión entonces pertenecerá al grupo \bar{x}_i . Las variables dependientes siempre tienen una imprecisión, por lo cual pertenecen al grupo \bar{y}_i . Los dos últimos grupos están integrados en el grupo \bar{z}_i^o , por lo tanto la ecuación (A.3) queda:

$$S = \sum_{i=1}^N \left\{ \sum_{j=1}^{n_{x_i}} \left(\frac{X_{i,j}^o - X_{i,j}^*}{\sigma x_{i,j}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{m_{y_i}} \left(\frac{y_{i,j}^o - y_{i,j}^c(\bar{x}_i, \bar{A}^*)}{\sigma y_{i,j}} \right) \right\} \quad (\text{A.4})$$

Donde * denota el valor estimado, \bar{A} es el vector de los parámetros a ser estimados para el modelo, $\sigma x_{i,j}$ y $\sigma y_{i,j}$ son las respectivas desviaciones estándares de las variables dependiente e independiente y $y_{i,j}^c$ es la variable dependiente calculada. Para la minimización de la ecuación (A.4) en PARROT se usa el método Gaussiano con la modificación de Marquardt.


```

SET-ALT-COND X(SRSI,SR)=.50
$-----
$
$=====
$
$          L-SRSI+SR5SI3
$T=1110 X(SI)=.43
$=====
$
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 6,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,SRSI,SR5SI3=FIX 1
SET_CONDITION P=102325
EXPERIMENT T=1383:10,X(LIQ,SI)=0.45:0.01
EXPERIMENT X(SR5SI3,SI)=0.3771:0.03
EXPERIMENT X(SRSI,SI)=0.50:0.03
LABEL A3PE
SET_START_VALUE T=1383,X(SI)=.43
SET-ALT-COND X(SRSI,SR)=.50
SET-ALT-COND X(SR5SI3,SR)=.625
$-----
$
$=====
$
$          L+SR5SI3-SR2SI
$T=1080 X(SI)=.28
$=====
$
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 7,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,SR5SI3,SR2SI=FIX
1
SET_CONDITION P=102325
EXPERIMENT T=1353:10,X(LIQ,SI)=0.28:0.02
LABEL APP
SET_START_VALUE T=1353,X(SI)=0.28
SET-ALT-COND X(SR5SI3,SR)=.625
SET-ALT-COND X(SR2SI,SR)=.666
SET_START_VALUE T=1353,X(SI)=0.28
$-----
$
$          L-SR2SI+BCC_A2
$T=745 X(SI)=.03
$=====
$
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 8,1
CHANGE_STATUS PHASE
LIQUID,SR2SI,BCC_A2=FIX 1
SET_CONDITION P=102325
EXPERIMENT T=1013:5,X(LIQUID,SI)=.03:0.01
EXPERIMENT X(SR2SI,SI)=.3392:0.01
LABEL A4PE
SET_START_VALUE T=1018,X(SI)=.03
SET_ALT_COND x(SR2SI,SR)=.666
$-----
$
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 19,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1
CHANGE_STATUS PHASE BCC_A2=FIX 0
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION X(LIQUID,SI)=.015
EXPERIMENT T=1030:3
LABEL ALIQR2SI
SET_START_VALUE X(SI)=.015
$=====
$
$=====
$
$-----
$LIQUIDUS LINE
$=====
$
TABLE_HEAD 20
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1

```

```

CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1
CHANGE_STATUS PHASE SR2SI=FIX 0
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION T=@2
EXPERIMENT X(LIQUID,SI)=@1:0.02
LABEL ALIQ
SET_START_VALUE X(LIQUID,SI)=@1
TABLE_VALUES
$ X(SI) T
0.05 1071
0.10 1144
0.15 1215
0.20 1258
0.25 1315
TABLE_END
$
TABLE_HEAD 30
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1
CHANGE_STATUS PHASE SR5SI3=FIX 0
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION T=@2
EXPERIMENT X(LIQUID,SI)=@1:0.02
LABEL ALIQ
SET_START_VALUE X(LIQUID,SI)=@1
TABLE_VALUES
$ X(SI) T
0.30 1353
0.35 1408
0.40 1408
TABLE_END
$
TABLE_HEAD 35
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1
CHANGE_STATUS PHASE SRSI=FIX 0
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION T=@2
EXPERIMENT X(LIQUID,SI)=@1:0.02
LABEL ALI
SET_START_VALUE X(LIQUID,SI)=@1
TABLE_VALUES
$ X(SI) T
0.54 1437
0.60 1373
TABLE_END
$
$
TABLE_HEAD 38
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1
CHANGE_STATUS PHASE SRSI2=FIX 0
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION T=@2
EXPERIMENT X(LIQUID,SI)=@1:0.02
LABEL ALIQ
SET_START_VALUE X(LIQUID,SI)=@1
TABLE_VALUES
$ X(SI) T
0.64 1387
0.68 1387
TABLE_END
$-----
$
TABLE_HEAD 41
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1
CHANGE_STATUS PHASE DIAMOND_A4=FIX 0
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION T=@2
EXPERIMENT X(LIQUID,SI)=@1:0.02
LABEL ALIQ
SET_START_VALUE X(LIQUID,SI)=@1
TABLE_VALUES

```



```

$ X(SI)      T
0.80      1423
0.85      1506
0.90      1568
0.95      1645
TABLE_END
$-----
$
$-----
$
$-----
$
$-----
$
$-----
$
SYU.O.ESIN, S.P.KOLESNIKOV
$-----
$
$-----
$
TABLE_HEAD 50
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=SUS
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1
SET_REF_STATE SR LIQUID * 1E5
SET_REF_STATE SI LIQUID * 1E5
SET_CONDITION P=P0,X(SR)=@1,T=1766
EXPERIMENT HMR(LIQUID)=@2 200
LABEL AH1
TABLE_VALUES
$X(SR)  H
0.05   -7600
0.10   -14917
0.15   -21950
0.20   -28520
0.25   -34320
0.30   -39020
0.35   -42570
0.40   -44850
0.45   -45890
0.466  -45950
0.50   -45740
TABLE_END
$-----
$
ENTHALPIES of FORMATION
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 65,1
CHANGE_STATUS PHASE *=SUS
CHANGE_STATUS PHASE SR2SI=FIX 1
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
SET_CONDITION P=P0, ACR(SI)=1,T=298
EXPERIMENT HMR(SR2SI)=-39572.8:1706
LABEL AH1
$-----
$
ENTHALPIES of FORMATION
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 66,1
CHANGE_STATUS PHASE *=SUS
CHANGE_STATUS PHASE SR5SI3=FIX 1
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
SET_CONDITION P=P0, ACR(SI)=1,T=298
EXPERIMENT HMR(SR5SI3)=-42245.4:2022
LABEL AH2
$-----
$
ENTHALPIES of FORMATION
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 67,1
CHANGE_STATUS PHASE *=SUS
CHANGE_STATUS PHASE SRSI=FIX 1
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
SET_CONDITION P=P0, ACR(SI)=1,T=298
EXPERIMENT HMR(SRSI)=-49982.6:3087
LABEL AH3
$-----
$

```

```

ENTHALPIES of FORMATION
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 68,1
CHANGE_STATUS PHASE *=SUS
CHANGE_STATUS PHASE SRSI2=FIX 1
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
SET_CONDITION P=P0, ACR(SI)=1,T=298
EXPERIMENT HMR(SRSI2)=-38856.1:3154
LABEL AH4
$-----
$
$-----
$
$Stability Condition for LIQUID+BCC_A2 Two-phase field
TABLE_HEAD 80
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=ENT 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,BCC_A2=E 1
CHANGE_STATUS PHASE
FCC_A1,SR2SI,SRSI,SR5SI3=DOR
SET_CONDITION P=P0,T=@1, X(SR)=0.99, N=1
$s-c N=1,X(SI)=0.02
EXPERIMENT DGMR(FCC_A1)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SR5SI3)<0:1E-2
SET_REF_STATE SR,FCC,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND,,,,,
LABEL ASC1
TABLE_VALUES
1028
1038
TABLE_END
$-----
$
$Stability Condition for SR2SI+BCC_A2 Two-phase field
TABLE_HEAD 90
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=SUS
CHANGE_STATUS PHASE BCC_A2,SR2SI=E 1
CHANGE_STATUS PHASE FCC_A1,SRSI,SR5SI3=DOR
SET_CONDITION P=P0,T=@1,N=1,X(SI)=0.2
EXPERIMENT DGMR(LIQUID)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(FCC_A1)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SR5SI3)<0:1E-2
SET_REF_STATE SR,FCC,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND,,,,,
LABEL ASC2
TABLE_VALUES
850
875
900
925
950
TABLE_END
$-----
$
$Stability Condition for SR2SI+FCC_A1 Two-phase field
TABLE_HEAD 100
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=SUS
CHANGE_STATUS PHASE SR2SI,FCC_A1,LIQUID=E 1
CHANGE_STATUS PHASE BCC_A2,SRSI,SR5SI3=DOR
SET_CONDITION P=P0,T=@1,N=1,X(SI)=0.2
$s-c
EXPERIMENT DGMR(BCC_A2)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(LIQUID)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SR5SI3)<0:1E-2
SET_REF_STATE SR,FCC,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND,,,,,
LABEL ASC3
TABLE_VALUES
273
373
473
573

```



```

673
773
793
765
TABLE_END
$-----
$-----
$$Stability Condition for liquid+Sr2Si Two-phase field
TABLE_HEAD 110
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$CHANGE_STATUS PHASE *=ENT 1
CHANGE_STATUS PHASE SR2SI,LIQUID=E 1
CHANGE_STATUS PHASE BCC_A2,SR5SI3=DOR
SET_CONDITION P=P0,T=@1,N=1,X(SI)=0.2
$s-c
EXPERIMENT DGMR(BCC_A2)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SR5SI3)<0:1E-2
SET_REF_STATE SR,FCC,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND,,,,,
LABEL ASC4
TABLE_VALUES
1023
1073
1123
1173
1223
TABLE_END
$-----
$-----
$$Stability Condition for SR2SI+SR5SI3 Two-phase field
TABLE_HEAD 120
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$CHANGE_STATUS PHASE *=ENT 1
CHANGE_STATUS PHASE SR2SI,SR5SI3=E 1
CHANGE_STATUS PHASE BCC_A2,SRSI,FCC_A1,
liquid=DOR
SET_CONDITION P=P0,T=@1,N=1,X(SI)=0.35
$s-c
EXPERIMENT DGMR(BCC_A2)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(LIQUID)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(FCC_A1)<0:1E-2
SET_REF_STATE SR,FCC,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND,,,,,
LABEL ASC5
TABLE_VALUES
673
873
1073
1173
1273
1323
TABLE_END
$-----
$-----
$$Stability Condition for SR5SI3+LIQUID Two-phase field
TABLE_HEAD 130
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$CHANGE_STATUS PHASE *=ENT 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,SR5SI3=E 1
CHANGE_STATUS PHASE BCC_A2,SRSI,SR2SI=DOR
SET_CONDITION P=P0,T=@1,N=1,X(SI)=0.36
$s-c
EXPERIMENT DGMR(BCC_A2)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-2
SET_REF_STATE SR,FCC,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND,,,,,
LABEL ASC6
TABLE_VALUES
1363
1393
1403
TABLE_END

```

```

$-----
$-----
$$Stability Condition for SR5SI3+SRSI Two-phase field
TABLE_HEAD 140
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$CHANGE_STATUS PHASE *=ENT 1
CHANGE_STATUS PHASE SRSI,SR5SI3,LIQUID=E 1
CHANGE_STATUS PHASE SR2SI,SRSI2=DOR
SET_CONDITION P=P0,T=@1,N=1,X(SI)=0.45
$s-c
EXPERIMENT DGMR(LIQUID)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SRSI2)<0:1E-2
SET_REF_STATE SR,FCC,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND,,,,,
LABEL ASC7
TABLE_VALUES
673
873
1073
1273
1373
TABLE_END
$-----
$-----
$$Stability Condition for SR5SI3+LIQUID Two-phase field
TABLE_HEAD 150
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$CHANGE_STATUS PHASE *=ENT 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,SR5SI3=E 1
CHANGE_STATUS PHASE SRSI,SR2SI,SRSI2=DOR
SET_CONDITION P=P0,T=@1,N=1,X(SI)=0.40
$s-c
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SRSI2)<0:1E-2
SET_REF_STATE SR,FCC,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND,,,,,
LABEL ASC8
TABLE_VALUES
1393
1403
1408
TABLE_END
$-----
$-----
$-----
$$Stability Condition for SRSI+LIQUID Two-phase field
TABLE_HEAD 160
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$CHANGE_STATUS PHASE *=ENT 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,SRSI=E 1
CHANGE_STATUS PHASE SR5SI3,SR2SI,SRSI2=DOR
SET_CONDITION P=P0,T=@1,N=1,X(SI)=0.47
$s-c
EXPERIMENT DGMR(SR5SI3)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SRSI2)<0:1E-2
SET_REF_STATE SR,FCC,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND,,,,,
LABEL ASC9
TABLE_VALUES
1393
1413
1428
TABLE_END
$-----
$-----
$$Stability Condition for SRSI+LIQUID Two-phase field 2
TABLE_HEAD 170
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$CHANGE_STATUS PHASE *=ENT 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,SRSI=E 1
CHANGE_STATUS PHASE SR5SI3,SR2SI,SRSI2=DOR
SET_CONDITION P=P0,T=@1,N=1,X(SI)=0.55

```



```

$s-c
EXPERIMENT DGMR(SR5SI3)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SRSI2)<0:1E-2
SET_REF_STATE SR,FCC,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND,,,,,
LABEL ASC10
TABLE_VALUES
1338
1358
1408
1428
1443
TABLE_END
$-----
$-----
$Stability Condition for SRSI2+LIQUID Two-phase field
TABLE_HEAD 180
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$CHANGE_STATUS PHASE *=ENT 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,SRSI2=E 1
CHANGE_STATUS PHASE SRSI,DIAMOND_A4=DOR
SET_CONDITION P=P0,T=@1,N=1,X(SI)=0.70
$s-c
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(DIAMOND_A4)<0:1E-2
SET_REF_STATE SR,FCC,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND,,,,,
LABEL ASC11
TABLE_VALUES
1323
1353
1383
TABLE_END
$-----
$-----
$Stability Condition for DIAMOND_A4 +LIQUID Two-
phase field
TABLE_HEAD 190
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$CHANGE_STATUS PHASE *=ENT 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,DIAMOND_A4=E 1
CHANGE_STATUS PHASE SRSI2,SRSI=DOR
SET_CONDITION P=P0,T=@1,N=1,X(SI)=0.90
$s-c
EXPERIMENT DGMR(SRSI2)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-2
SET_REF_STATE SR,FCC,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND,,,,,
LABEL ASC12
TABLE_VALUES
1323
1373
1423
1453
1563
TABLE_END
$-----
$-----
$
TABLE_HEAD 200
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=SUS
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=F 1
CHANGE_STATUS PHASE
BCC_A2,FCC_A1,SR2SI=DOR
SET_CONDITION P=P0,T=1273
S-C X(SI)=@1
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(FCC_A1)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(BCC_A2)<0:1E-3
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
LABEL ASL1

```

```

TABLE_VALUES
0.1
0.5
0.10
0.15
0.20
TABLE_END
$
$-----
$
TABLE_HEAD 210
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=SUS
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=F 1
CHANGE_STATUS PHASE
BCC_A2,FCC_A1,SR2SI,SR5SI3,SRSI=DOR
SET_CONDITION P=P0,T=1433
S-C X(SI)=@1
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(FCC_A1)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(BCC_A2)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SR5SI3)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-3
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
LABEL ASL2
TABLE_VALUES
0.20
0.25
0.30
0.35
0.3766
TABLE_END
$
$-----
$
TABLE_HEAD 220
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=SUS
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=F 1
CHANGE_STATUS PHASE SR2SI,SR5SI3,SRSI=DOR
SET_CONDITION P=P0,T=1433
S-C X(SI)=@1
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SR5SI3)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-3
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
LABEL ASL3
TABLE_VALUES
0.40
0.45
TABLE_END
$
$-----
$
TABLE_HEAD 230
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=SUS
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=F 1
CHANGE_STATUS PHASES
SRSI2,SR5SI3,SRSI,DIAMOND_A4=DOR
SET_CONDITION P=P0,T=1473
S-C X(SI)=@1
EXPERIMENT DGMR(SRSI2)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SR5SI3)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(DIAMOND_A4)<0:1E-3
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
LABEL ASL4
TABLE_VALUES
0.50
0.55

```



```

0.60
0.65
0.70
0.75
0.80
TABLE_END
$
$
ENTER CONSTANT L1=-20000
IMPORT L1#1
ENTER CONSTANT L2=10
IMPORT L2#2

ENTER CONSTANT L3=-20000
IMPORT L3#3
ENTER CONSTANT L4=10
IMPORT L4#4

ENTER CONSTANT L5=-20000
IMPORT L5#5
ENTER CONSTANT L6=10
IMPORT L6#6

ENTER CONSTANT L15=-20000
IMPORT L15#15
ENTER CONSTANT L16=10
IMPORT L16#16

ENTER CONSTANT L17=-20000
IMPORT L17#17
ENTER CONSTANT L18=10
IMPORT L18#18

ENTER CONSTANT L19=-20000
IMPORT L19#19
ENTER CONSTANT L20=10
IMPORT L20#20

ENTER CONSTANT L21=-20000
IMPORT L21#21
ENTER CONSTANT L22=10
IMPORT L22#22
$
$Then define a function,
$
ENTER-SYMBOL FUNCTION R1=L1/L2;
ENTER-SYMBOL FUNCTION R2=L3/L4;
ENTER-SYMBOL FUNCTION R3=L5/L6;

ENTER-SYMBOL FUNCTION R4=L15/L16;
ENTER-SYMBOL FUNCTION R5=L17/L18;
ENTER-SYMBOL FUNCTION R6=L19/L20;
ENTER-SYMBOL FUNCTION R7=L21/L22;

$
$Lastly, enter an arbitrary experiment
$
CREATE-NEW-EQUILIBRIUM 260,1
CHANGE-STATUS PHASE LIQ=ENTER 1
SET-CONDITION N=1 P=1E5 T=1500 X(SR)=0.5
EXPERIMENT R1<0:1
LABEL AFE1
$
CREATE-NEW-EQUILIBRIUM 261,1
CHANGE-STATUS PHASE LIQ=ENTER 1
SET-CONDITION N=1 P=1E5 T=1500 X(SR)=0.5
EXPERIMENT R2<0:1
LABEL AFE1
$
$
CREATE-NEW-EQUILIBRIUM 262,1
CHANGE-STATUS PHASE LIQ=ENTER 1
SET-CONDITION N=1 P=1E5 T=1500 X(SR)=0.5
EXPERIMENT R3<0:1

```

```

LABEL AFE1
$
$
CREATE-NEW-EQUILIBRIUM 263,1
CHANGE-STATUS PHASE LIQ=ENTER 1
SET-CONDITION N=1 P=1E5 T=1500 X(SR)=0.5
EXPERIMENT R4<0:1
LABEL AFE1
$
$
CREATE-NEW-EQUILIBRIUM 264,1
CHANGE-STATUS PHASE LIQ=ENTER 1
SET-CONDITION N=1 P=1E5 T=1500 X(SR)=0.5
EXPERIMENT R5<0:1
LABEL AFE1
$
$
CREATE-NEW-EQUILIBRIUM 265,1
CHANGE-STATUS PHASE LIQ=ENTER 1
SET-CONDITION N=1 P=1E5 T=1500 X(SR)=0.5
EXPERIMENT R6<0:1
LABEL AFE1
$
$
CREATE-NEW-EQUILIBRIUM 266,1
CHANGE-STATUS PHASE LIQ=ENTER 1
SET-CONDITION N=1 P=1E5 T=1500 X(SR)=0.5
EXPERIMENT R7<0:1
LABEL AFE1
$
$
$ Prevent Miscibility Gap bcc
ENTER_SYMBOL FUNCTION
DER2B=MUR(SR).X(SR);
TABLE_HEAD 450
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=SUS
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=E 1
SET-CONDITION T=@1,x(SR)=@2,P=P0, N=1
EXPERIMENT DER2B>1000:100
LABEL A2D2
TABLE_VALUES
$ T/K X(ZR)
2000 0.1
2000 0.2
2000 0.3
2000 0.4
2000 0.5
2000 0.6
2000 0.7
2000 0.8
2000 0.9
2500 0.1
2500 0.2
2500 0.3
2500 0.4
2500 0.5
2500 0.6
2500 0.7
2500 0.8
2500 0.9
3000 0.1
3000 0.2
3000 0.3
3000 0.4
3000 0.5
3000 0.6
3000 0.7
3000 0.8
3000 0.9
TABLE_END
$
$-----
SAVE_WORKSPACES

```



```

$T=745      X(SI)=.03
$-----
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 8,1
CHANGE_STATUS PHASE
LIQUID,SR2SI,BCC_A2=FIX 1
SET_CONDITION P=102325
EXPERIMENT T=1013:5,X(LIQUID,SI)=.03:001
EXPERIMENT X(SR2SI,SI)=.3392:001
LABEL A4PE
SET_START_VALUE T=1018,X(SI)=.03
SET_ALT_COND x(SR2SI,SR)=.666
$-----
$
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 19,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1
CHANGE_STATUS PHASE BCC_A2=FIX 0
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION X(LIQUID,SI)=.015
EXPERIMENT T=1030:3
LABEL ALIQR2SI
SET_START_VALUE X(SI)=.015
$-----
$-----
$
$-----
$LIQUIDUS LINE
$-----
TABLE_HEAD 20
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1
CHANGE_STATUS PHASE SR2SI=FIX 0
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION X(LIQUID,SI)=@1
EXPERIMENT T=@2:5
LABEL ALIQ
SET_START_VALUE X(LIQUID,SI)=@1
TABLE_VALUES
$ X(SI)  T
0.05  1071
0.10  1144
0.15  1215
0.20  1258
0.25  1315
TABLE_END
$
TABLE_HEAD 30
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1
CHANGE_STATUS PHASE SR5SI3=FIX 0
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION T=@2
EXPERIMENT X(LIQUID,SI)=@1:0.02
LABEL ALIQ
SET_START_VALUE X(LIQUID,SI)=@1
TABLE_VALUES
$ X(SI)  T
0.30  1353
0.35  1408
0.40  1408
TABLE_END
$
TABLE_HEAD 35
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1
CHANGE_STATUS PHASE SRSI=FIX 0
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION T=@2
EXPERIMENT X(LIQUID,SI)=@1:0.02
LABEL ALI
SET_START_VALUE X(LIQUID,SI)=@1

```

```

TABLE_VALUES
$ X(SI)  T
0.54  1437
0.60  1373
TABLE_END
$
$
TABLE_HEAD 38
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1
CHANGE_STATUS PHASE SRSI2=FIX 0
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION T=@2
EXPERIMENT X(LIQUID,SI)=@1:0.02
LABEL ALIQ
SET_START_VALUE X(LIQUID,SI)=@1
TABLE_VALUES
$ X(SI)  T
0.64  1387
0.68  1387
TABLE_END
$-----
$
TABLE_HEAD 41
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1
CHANGE_STATUS PHASE DIAMOND_A4=FIX 0
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION T=@2
EXPERIMENT X(LIQUID,SI)=@1:0.02
LABEL ALIQ
SET_START_VALUE X(LIQUID,SI)=@1
TABLE_VALUES
$ X(SI)  T
0.80  1423
0.85  1506
0.90  1568
0.95  1645
TABLE_END
$-----
$-----
$
$-----
$YU.O.ESIN, S.P.KOLESNIKOV
$-----
$-----
$
TABLE_HEAD 50
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=SUS
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1
SET_REF_STATE SR LIQUID * 1E5
SET_REF_STATE SI LIQUID * 1E5
SET_CONDITION P=P0,X(SR)=@1,T=1766
EXPERIMENT HMR(LIQUID)=@2:200
LABEL AHLI
TABLE_VALUES
$X(SR)  H
0.05  -7600
0.10  -14917
0.15  -21950
0.20  -28520
0.25  -34320
0.30  -39020
0.35  -42570
0.40  -44850
0.45  -45890
0.466 -45950
0.50  -45740
TABLE_END
$-----

```



```

$ENTHALPIES of FORMATION
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 65,1
CHANGE_STATUS PHASE *=SUS
CHANGE_STATUS PHASE SR2SI=FIX 1
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
SET_CONDITION P=P0, ACR(SI)=1, T=298
EXPERIMENT HMR(SR2SI)=-39572.8:1706
LABEL AH1
$-----
$-----
ENTHALPIES of FORMATION
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 66,1
CHANGE_STATUS PHASE *=SUS
CHANGE_STATUS PHASE SR5SI3=FIX 1
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
SET_CONDITION P=P0, ACR(SI)=1, T=298
EXPERIMENT HMR(SR5SI3)=-42245.4:2022
LABEL AH2
$-----
$-----
ENTHALPIES of FORMATION
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 67,1
CHANGE_STATUS PHASE *=SUS
CHANGE_STATUS PHASE SR5SI3=FIX 1
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
SET_CONDITION P=P0, ACR(SI)=1, T=298
EXPERIMENT HMR(SR5SI3)=-49982.6:3087
LABEL AH3
$-----
$-----
ENTHALPIES of FORMATION
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 68,1
CHANGE_STATUS PHASE *=SUS
CHANGE_STATUS PHASE SR5SI3=FIX 1
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
SET_CONDITION P=P0, ACR(SI)=1, T=298
EXPERIMENT HMR(SR5SI3)=-38856.1:3154
LABEL AH4
$-----
$-----
$Stability Condition for LIQUID+BCC_A2 Two-phase field
TABLE_HEAD 80
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$CHANGE_STATUS PHASE *=ENT 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,BCC_A2=E 1
CHANGE_STATUS PHASE
FCC_A1,SR2SI,SRSI,SR5SI3=DOR
SET_CONDITION P=P0, T=@1, X(SR)=0.99, N=1
$s-c N=1, X(SI)=0.02
EXPERIMENT DGMR(FCC_A1)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SR5SI3)<0:1E-2
SET_REF_STATE SR,FCC,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND,,,,,
LABEL ASC1
TABLE_VALUES
1028
1038
TABLE_END
$-----
$Stability Condition for SR2SI+BCC_A2 Two-phase field
TABLE_HEAD 90
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=SUS
CHANGE_STATUS PHASE BCC_A2,SR2SI=E 1
CHANGE_STATUS PHASE FCC_A1,SRSI,SR5SI3=DOR
SET_CONDITION P=P0, T=@1, N=1, X(SI)=0.2
EXPERIMENT DGMR(LIQUID)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(FCC_A1)<0:1E-2

```

```

EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SR5SI3)<0:1E-2
SET_REF_STATE SR,FCC,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND,,,,,
LABEL ASC2
TABLE_VALUES
850
875
900
925
950
TABLE_END
$-----
$Stability Condition for SR2SI+FCC_A1 Two-phase field
TABLE_HEAD 100
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=SUS
CHANGE_STATUS PHASE SR2SI,FCC_A1,LIQUID=E 1
CHANGE_STATUS PHASE BCC_A2,SRSI,SR5SI3=DOR
SET_CONDITION P=P0, T=@1, N=1, X(SI)=0.2
$s-c
EXPERIMENT DGMR(BCC_A2)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(LIQUID)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SR5SI3)<0:1E-2
SET_REF_STATE SR,FCC,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND,,,,,
LABEL ASC3
TABLE_VALUES
273
373
473
573
673
773
793
765
TABLE_END
$-----
$-----
$Stability Condition for liquid+Sr2Si Two-phase field
TABLE_HEAD 110
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$CHANGE_STATUS PHASE *=ENT 1
CHANGE_STATUS PHASE SR2SI,LIQUID=E 1
CHANGE_STATUS PHASE BCC_A2,SR5SI3=DOR
SET_CONDITION P=P0, T=@1, N=1, X(SI)=0.2
$s-c
EXPERIMENT DGMR(BCC_A2)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SR5SI3)<0:1E-2
SET_REF_STATE SR,FCC,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND,,,,,
LABEL ASC4
TABLE_VALUES
1023
1073
1123
1173
1223
TABLE_END
$-----
$-----
$Stability Condition for SR2SI+SR5SI3 Two-phase field
TABLE_HEAD 120
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$CHANGE_STATUS PHASE *=ENT 1
CHANGE_STATUS PHASE SR2SI,SR5SI3=E 1
CHANGE_STATUS PHASE BCC_A2,SRSI,FCC_A1,
liquid=DOR
SET_CONDITION P=P0, T=@1, N=1, X(SI)=0.35
$s-c
EXPERIMENT DGMR(BCC_A2)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(LIQUID)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-2

```



```

EXPERIMENT DGMR(FCC_A1)<0:1E-2
SET_REF_STATE SR,FCC,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND,,,,,
LABEL ASC5
TABLE_VALUES
673
873
1073
1173
1273
1323
TABLE_END
$-----
$-----
$Stability Condition for SR5SI3+LIQUID Two-phase field
TABLE_HEAD 130
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$CHANGE_STATUS PHASE *=ENT 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,SR5SI3=E 1
CHANGE_STATUS PHASE BCC_A2,SRSI,SR2SI=DOR
SET_CONDITION P=P0,T=@1,N=1,X(SI)=0.36
$s-c
EXPERIMENT DGMR(BCC_A2)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-2
SET_REF_STATE SR,FCC,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND,,,,,
LABEL ASC6
TABLE_VALUES
1363
1393
1403
TABLE_END
$-----
$-----
$Stability Condition for SR5SI3+SRSI Two-phase field
TABLE_HEAD 140
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$CHANGE_STATUS PHASE *=ENT 1
CHANGE_STATUS PHASE SRSI,SR5SI3,LIQUID=E 1
CHANGE_STATUS PHASE SR2SI,SRSI2=DOR
SET_CONDITION P=P0,T=@1,N=1,X(SI)=0.45
$s-c
EXPERIMENT DGMR(LIQUID)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SRSI2)<0:1E-2
SET_REF_STATE SR,FCC,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND,,,,,
LABEL ASC7
TABLE_VALUES
673
873
1073
1273
1373
TABLE_END
$-----
$-----
$Stability Condition for SR5SI3+LIQUID Two-phase field
TABLE_HEAD 150
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$CHANGE_STATUS PHASE *=ENT 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,SR5SI3=E 1
CHANGE_STATUS PHASE SRSI,SR2SI,SRSI2=DOR
SET_CONDITION P=P0,T=@1,N=1,X(SI)=0.40
$s-c
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SRSI2)<0:1E-2
SET_REF_STATE SR,FCC,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND,,,,,
LABEL ASC8
TABLE_VALUES
1393
1403

```

```

1408
TABLE_END
$-----
$-----
$-----
$Stability Condition for SRSI+LIQUID Two-phase field
TABLE_HEAD 160
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$CHANGE_STATUS PHASE *=ENT 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,SRSI=E 1
CHANGE_STATUS PHASE SR5SI3,SR2SI,SRSI2=DOR
SET_CONDITION P=P0,T=@1,N=1,X(SI)=0.47
$s-c
EXPERIMENT DGMR(SR5SI3)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SRSI2)<0:1E-2
SET_REF_STATE SR,FCC,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND,,,,,
LABEL ASC9
TABLE_VALUES
1393
1413
1428
TABLE_END
$-----
$-----
$Stability Condition for SRSI+LIQUID Two-phase field 2
TABLE_HEAD 170
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$CHANGE_STATUS PHASE *=ENT 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,SRSI=E 1
CHANGE_STATUS PHASE SR5SI3,SR2SI,SRSI2=DOR
SET_CONDITION P=P0,T=@1,N=1,X(SI)=0.55
$s-c
EXPERIMENT DGMR(SR5SI3)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SRSI2)<0:1E-2
SET_REF_STATE SR,FCC,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND,,,,,
LABEL ASC10
TABLE_VALUES
1338
1358
1408
1428
1443
TABLE_END
$-----
$-----
$Stability Condition for SRSI2+LIQUID Two-phase field
TABLE_HEAD 180
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$CHANGE_STATUS PHASE *=ENT 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,SRSI2=E 1
CHANGE_STATUS PHASE SRSI,DIAMOND_A4=DOR
SET_CONDITION P=P0,T=@1,N=1,X(SI)=0.70
$s-c
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(DIAMOND_A4)<0:1E-2
SET_REF_STATE SR,FCC,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND,,,,,
LABEL ASC11
TABLE_VALUES
1323
1353
1383
TABLE_END
$-----
$-----
$Stability Condition for DIAMOND_A4 +LIQUID Two-
phase field
TABLE_HEAD 190
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$CHANGE_STATUS PHASE *=ENT 1

```



```

CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,DIAMOND_A4=E 1
CHANGE_STATUS PHASE SR5I2,SRSI=DOR
SET_CONDITION P=P0,T=@1,N=1,X(SI)=0.90
$S-c
EXPERIMENT DGMR(SRSI2)<0:1E-2
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-2
SET_REF_STATE SR,FCC,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND,,,,,
LABEL ASL2
TABLE_VALUES
1323
1373
1423
1453
1563
TABLE_END
$-----
$-----
$
TABLE_HEAD 200
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=SUS
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=F 1
CHANGE_STATUS PHASE
BCC_A2,FCC_A1,SR2SI=DOR
SET_CONDITION P=P0,T=1273
S-C X(SI)=@1
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(FCC_A1)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(BCC_A2)<0:1E-3
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
LABEL ASL1
TABLE_VALUES
0.1
0.5
0.10
0.15
0.20
TABLE_END
$-----
$
TABLE_HEAD 210
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=SUS
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=F 1
CHANGE_STATUS PHASE
BCC_A2,FCC_A1,SR2SI,SR5SI3,SRSI=DOR
SET_CONDITION P=P0,T=1433
S-C X(SI)=@1
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(FCC_A1)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(BCC_A2)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SR5SI3)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-3
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
LABEL ASL2
TABLE_VALUES
0.20
0.25
0.30
0.35
0.3766
TABLE_END
$-----
$
TABLE_HEAD 220
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=SUS
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=F 1
CHANGE_STATUS PHASE SR2SI,SR5SI3,SRSI=DOR

```

```

SET_CONDITION P=P0,T=1433
S-C X(SI)=@1
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SR5SI3)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-3
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
LABEL ASL3
TABLE_VALUES
0.40
0.45
TABLE_END
$-----
$
TABLE_HEAD 230
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=SUS
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=F 1
CHANGE_STATUS PHASE
SRSI2,SR5SI3,SRSI,DIAMOND_A4=DOR
SET_CONDITION P=P0,T=1473
S-C X(SI)=@1
EXPERIMENT DGMR(SRSI2)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SR5SI3)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(DIAMOND_A4)<0:1E-3
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
LABEL ASL4
TABLE_VALUES
0.50
0.55
0.60
0.65
0.70
0.75
0.80
TABLE_END
$-----
$
ENTER_CONSTANT L1=-20000
IMPORT L1#1
ENTER_CONSTANT L2=10
IMPORT L2#2

ENTER_CONSTANT L3=-20000
IMPORT L3#3
ENTER_CONSTANT L4=10
IMPORT L4#4

ENTER_CONSTANT L5=-20000
IMPORT L5#5
ENTER_CONSTANT L6=10
IMPORT L6#6

ENTER_CONSTANT L15=-20000
IMPORT L15#15
ENTER_CONSTANT L16=10
IMPORT L16#16

ENTER_CONSTANT L17=-20000
IMPORT L17#17
ENTER_CONSTANT L18=10
IMPORT L18#18

ENTER_CONSTANT L19=-20000
IMPORT L19#19
ENTER_CONSTANT L20=10
IMPORT L20#20

ENTER_CONSTANT L21=-20000
IMPORT L21#21
ENTER_CONSTANT L22=10

```


IMPORT L22#22

```
$
$Then define a function,
$
ENTER-SYMBOL FUNCTION R1=L1/L2;
ENTER-SYMBOL FUNCTION R2=L3/L4;
ENTER-SYMBOL FUNCTION R3=L5/L6;

ENTER-SYMBOL FUNCTION R4=L15/L16;
ENTER-SYMBOL FUNCTION R5=L17/L18;
ENTER-SYMBOL FUNCTION R6=L19/L20;
ENTER-SYMBOL FUNCTION R7=L21/L22;

$
$Lastly, enter an arbitrary experiment
$
CREATE-NEW-EQUILIBRIUM 260,1
CHANGE-STATUS PHASE LIQ=ENTER 1
SET-CONDITION N=1 P=1E5 T=1500 X(SR)=0.5
EXPERIMENT R1<0:1
LABEL AFE1
$
CREATE-NEW-EQUILIBRIUM 261,1
CHANGE-STATUS PHASE LIQ=ENTER 1
SET-CONDITION N=1 P=1E5 T=1500 X(SR)=0.5
EXPERIMENT R2<0:1
LABEL AFE1
$
$
CREATE-NEW-EQUILIBRIUM 262,1
CHANGE-STATUS PHASE LIQ=ENTER 1
SET-CONDITION N=1 P=1E5 T=1500 X(SR)=0.5
EXPERIMENT R3<0:1
LABEL AFE1
$
$
CREATE-NEW-EQUILIBRIUM 263,1
CHANGE-STATUS PHASE LIQ=ENTER 1
SET-CONDITION N=1 P=1E5 T=1500 X(SR)=0.5
EXPERIMENT R4<0:1
LABEL AFE1
$
$
CREATE-NEW-EQUILIBRIUM 264,1
CHANGE-STATUS PHASE LIQ=ENTER 1
SET-CONDITION N=1 P=1E5 T=1500 X(SR)=0.5
EXPERIMENT R5<0:1
LABEL AFE1
$
$
CREATE-NEW-EQUILIBRIUM 265,1
CHANGE-STATUS PHASE LIQ=ENTER 1
SET-CONDITION N=1 P=1E5 T=1500 X(SR)=0.5
EXPERIMENT R6<0:1
LABEL AFE1
$
$
CREATE-NEW-EQUILIBRIUM 266,1
CHANGE-STATUS PHASE LIQ=ENTER 1
SET-CONDITION N=1 P=1E5 T=1500 X(SR)=0.5
EXPERIMENT R7<0:1
LABEL AFE1
$
$
$ Prevent Miscibility Gap bcc
ENTER_SYMBOL FUNCTION
DER2B=MUR(SR).X(SR);
TABLE_HEAD 450
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=SUS
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=E 1
SET-CONDITION T=@1,x(SR)=@2,P=P0, N=1
```

```
EXPERIMENT DER2B>1000:100
LABEL A2D2
TABLE_VALUES
$ T/K X(ZR)
2000 0.1
2000 0.2
2000 0.3
2000 0.4
2000 0.5
2000 0.6
2000 0.7
2000 0.8
2000 0.9
2500 0.1
2500 0.2
2500 0.3
2500 0.4
2500 0.5
2500 0.6
2500 0.7
2500 0.8
2500 0.9
3000 0.1
3000 0.2
3000 0.3
3000 0.4
3000 0.5
3000 0.6
3000 0.7
3000 0.8
3000 0.9
TABLE_END
$
$
CREATE_NEW_EQUIL 250, 1
CHANGE_STATUS COMPONENT VA SI SR
=ENTERED
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID =FIXED 0
CHANGE_STATUS PHASE SRSI2=FIXED 1
SET_CONDITION P=P0 X(liquid,SI)=.475
EXPERIMENT T=1373:5
SET_START_VAL T=1339
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 251, 1
CHANGE_STATUS COMPONENT VA SI SR
=ENTERED
CHANGE_STATUS PHASE SRSI =FIXED 0
CHANGE_STATUS PHASE SRSI2=FIXED 1
SET_CONDITION P=102325 X(srsi2,SI)=.634
EXPERIMENT T=1173:10
SET_START_VAL T=1173
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 252, 1
CHANGE_STATUS COMPONENT VA SI SR
=ENTERED
CHANGE_STATUS PHASE SRSI =FIXED 0
CHANGE_STATUS PHASE SRSI2=FIXED 1
SET_CONDITION P=102325 X(srsi2,SI)=.646
EXPERIMENT T=1073:10
SET_START_VAL T=1073
$
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 253, 1
CHANGE_STATUS COMPONENT VA SI SR
=ENTERED
CHANGE_STATUS PHASE SRSI =FIXED 0
CHANGE_STATUS PHASE SRSI2=FIXED 1
SET_CONDITION P=102325 X(srsi2,SI)=.656
EXPERIMENT T=973:10
SET_START_VAL T=973
$
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 254, 1
```


CHANGE_STATUS COMPONENT VA SI SR
 =ENTERED
 CHANGE_STATUS PHASE SRSI =FIXED 0
 CHANGE_STATUS PHASE SRSI2=FIXED 1
 SET_CONDITION P=102325 X(srsi2,SI)=.666
 EXPERIMENT T=873:10

SET_START_VAL T=973
 \$
 \$-----
 \$
 SAVE_WORKSPACES

A.B.1.3 ARCHIVO*. TDB

\$
 ELEMENT /- ELECTRON_GAS 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00!
 ELEMENT VA VACUUM 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00!
 ELEMENT SI DIAMOND_FCC_A4 2.8085E+01 3.2175E+03 1.8820E+01!
 ELEMENT SR FCC_A1 8.7620E+01 0.0000E+00 0.0000E+00!

FUNCTION GHSERSI 2.98140E+02 -8162.609+137.236859*T-22.8317533*T*LN(T)
 -.001912904*T**2-3.552E-09*T**3+176667*T**(-1); 1.68700E+03 Y
 -9457.642+167.281367*T-27.196*T*LN(T)-4.2037E+30*T**(-9); 6.00000E+03
 N!
 FUNCTION GHSERSR 2.98140E+02 -7532.367+107.183879*T-23.905*T*LN(T)
 -.00461225*T**2-1.67477E-07*T**3-2055*T**(-1); 8.19990E+02 Y
 -13380.102+153.196104*T-30.0905432*T*LN(T)-.003251266*T**2
 +1.84189E-07*T**3+850134*T**(-1); 3.00000E+03 N!
 FUNCTION UN_ASS 2.98140E+02 0.0; 3.00000E+02 N!

TYPE_DEFINITION % SEQ *!
 DEFINE_SYSTEM_DEFAULT SPECIE 2!
 DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA !

PHASE LIQUID:L % 1 1.0 !
 CONSTITUENT LIQUID:L :SI,SR : !

PARAMETER G(LIQUID,SI;0) 2.98140E+02 +50696.36-30.099439*T+GHSERSI#
 +2.09307E-21*T**7; 1.68700E+03 Y
 +40370.523+137.722298*T-27.196*T*LN(T); 3.60000E+03 N REF:0 !
 PARAMETER G(LIQUID,SR;0) 2.98140E+02 +2194.997-10.118994*T
 -5.0668978*T*LN(T)-.031840595*T**2+4.981237E-06*T**3-265559*T**(-1);
 1.05000E+03 Y
 -10855.29+213.406219*T-39.463*T*LN(T); 3.00000E+03 N REF:0 !
 PARAMETER G(LIQUID,SI,SR;0) 2.98150E+02 +V1#*EXP(-V2#*T); 6.00000E+03
 N REF:0 !
 PARAMETER G(LIQUID,SI,SR;1) 2.98150E+02 +V3#*EXP(-V4#*T); 6.00000E+03
 N REF:0 !
 PARAMETER G(LIQUID,SI,SR;2) 2.98150E+02 +V5#*EXP(-V6#*T); 6.00000E+03
 N REF:0 !
 PARAMETER G(LIQUID,SI,SR;3) 2.98140E+02 +V7#+V8#*T; 3.00000E+03 N
 REF:0 !

PHASE BCC_A2 % 2 1 3 !
 CONSTITUENT BCC_A2 :SI,SR : VA : !

PARAMETER G(BCC_A2,SI,VA;0) 2.98140E+02 +47000-22.5*T+GHSERSI#;
 3.60000E+03 N REF:0 !
 PARAMETER G(BCC_A2,SR,VA;0) 2.98140E+02 -6779.234+116.583654*T
 -25.6708365*T*LN(T)-.003126762*T**2+2.2965E-07*T**3+27649*T**(-1);
 8.19990E+02 Y
 -6970.594+122.067301*T-26.57*T*LN(T)-.0019493*T**2-1.7895E-08*T**3
 +16495*T**(-1); 1.05000E+03 Y
 +8168.357+423037*T-9.7788593*T*LN(T)-.009539908*T**2+5.20221E-07*T**3
 -2414794*T**(-1); 3.00000E+03 N REF:0 !
 PARAMETER G(BCC_A2,SI,SR,VA;0) 2.98140E+02 100000; 3.00000E+03 N
 REF:0 !

PHASE DIAMOND_A4 % 1 1.0 !
 CONSTITUENT DIAMOND_A4 :SI : !

PARAMETER G(DIAMOND_A4,SI;0) 2.98140E+02 +GHSERSI#; 3.60000E+03 N
 REF:0 !

PHASE FCC_A1 % 2 1 1!
CONSTITUENT FCC_A1 :SI,SR:VA:!

PARAMETER G(FCC_A1,SI,VA;0) 2.98140E+02 +51000-21.8*T+GHSERSI#;
3.60000E+03 N REF:0!
PARAMETER G(FCC_A1,SR,VA;0) 2.98140E+02 +GHSERSR#; 3.00000E+03 N
REF:0!
PARAMETER G(FCC_A1,SI,SR,VA;0) 2.98140E+02 100000; 3.00000E+03 N
REF:0!

PHASE SR2SI % 2 2 1!
CONSTITUENT SR2SI :SR:SI:!

PARAMETER G(SR2SI,SR,SI;0) 2.98140E+02 +2*GHSERSR#+GHSERSI#+V15#+V16#*T;
3.00000E+03 N REF:0!

PHASE SR5SI3 % 2 5 3!
CONSTITUENT SR5SI3 :SR:SI:!

PARAMETER G(SR5SI3,SR,SI;0) 2.98140E+02 +5*GHSERSR#+3*GHSERSI#+V17#
+V18#*T; 3.00000E+03 N REF:0!

PHASE SRSI % 2 1 1!
CONSTITUENT SRSI :SR:SI:!

PARAMETER G(SRSI,SR,SI;0) 2.98140E+02 +GHSERSR#+GHSERSI#+V19#+V20#*T;
3.00000E+03 N REF:0!

PHASE SRSI2 % 2 1 2!
CONSTITUENT SRSI2 :SR:SI,SR:!

PARAMETER G(SRSI2,SR,SI;0) 2.98140E+02 +GHSERSR#+2*GHSERSI#+V21#+V22#*T;
3.00000E+03 N REF:0!
PARAMETER G(SRSI2,SR,SR;0) 2.98140E+02 +V30#+3*GHSERSR#; 3.00000E+03
N REF:0!
PARAMETER G(SRSI2,SR,SI,SR;0) 2.98140E+02 +V32#+V33#*T; 3.00000E+03 N
REF:0!

LIST_OF_REFERENCES
NUMBER SOURCE
!

A.B.1.4 ARCHIVO *.EXP

DATASET 1
FONT 2
CHARSIZE 0.3
0.10 -5000 WS1' Yu.O.Esin and Kolesnikov[]
0.25 -7000 ws1'1766 K
BLOCK X=C1; Y=C2; WA
\$ENTALPIA DE SOLUCION
\$X(SR) H
0.05 -7600 MS1
0.10 -14917
0.15 -21950
0.20 -28520
0.25 -34320
0.30 -39020
0.35 -42570
0.40 -44850
0.45 -45890
0.466 -45950
0.50 -45740
\$
BLOCKEND

DATASET 2
FONT 2
CHARSIZE 0.3
0.75 -10E4 WS1' [GGA]
0.75 -15E4 WS2' [LDA]
BLOCK X=C1; Y=C2; WA
\$ENTALPIA DE FORMACION
\$X(SR) H
0.667 -3.79E4 MS1
0.625 -4.02E4
0.5 -4.69E4
0.333 -3.57E4
\$
BLOCKEND
BLOCK X=C1; Y=C2; WA
\$ENTALPIA DE FORMACION
\$X(SR) H
0.667 -4.13E4 MS2
0.625 -4.43E4

0.5 -5.31E4
 0.333 -4.2E4
 \$
 BLOCKEND

DATASET 3
 FONT 2
 CHARSIZE 0.2
 0.7 1500 WSI' [Experimentos]

BLOCK X=C1; Y=C2; WA
 \$ENTALPIA DE SOLUCION
 \$X(Si) T-C
 0.005009696 767.6470588 ms1
 0.048871472 741.9117647
 0.10016699 745.5882353
 0.147772571 741.9117647
 0.195405085 745.5882353
 0.246673669 741.9117647
 0.308944732 741.9117647
 0.049033075 786.0294118
 0.10800474 885.2941176
 0.14843245 922.0588235
 0.199956906 988.2352941
 0.251414027 1036.029412

0.302857682 1080.147059
 0.302898082 1091.176471
 0.350476729 1080.147059
 0.376117755 1080.147059
 0.376373626 1150
 0.347015729 1135.294118
 0.401866516 1109.558824
 0.398311248 1138.970588
 0.453148567 1109.558824
 0.453202435 1124.264706
 0.501077354 1194.117647
 0.500767615 1109.558824
 0.548629067 1175.735294
 0.59964178 1102.205882
 0.551834195 1050.735294
 0.603129713 1054.411765
 0.650937298 1105.882353
 0.66564318 1120.588235
 0.683890864 1102.205882
 0.749622926 1047.058824
 0.676349386 1043.382353
 .634 900
 .646 800
 .656 700
 .666 600
 BLOCKEND

A.B.2 ARCHIVOS PARA EL DESARROLLO DEL MODELO Al-Si-Sr

A.B.2.1 ARCHIVOS *.POP

\$
 \$
 ENTER_SYMBOL CONSTANT P0=101325
 \$
 \$
 \$-----
 \$
 \$ Al4Sr<---->Al2Si2Sr
 \$
 \$-----
 \$
 \$1 LINEA LIQUIDO LIQUID,Al4Sr
 \$10 LINEA LIQUIDO LIQUID,Al2Si2Sr
 \$20 LINEA DE SOLUBILIDAD 1 Al4Sr
 \$30 LINEA DE SOLUBILIDAD 2 Al4Sr
 \$40 REACCION EUTECTICA L---->Al4Sr+Al2Si2Sr
 \$
 TABLE_HEAD 1
 CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
 CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1
 CHANGE_STATUS PHASE AL4SR=FIX 0
 SET_CONDITION P=102325
 SET_CONDITION X(AL)+X(SI)-4*X(SR)=0
 SET_CONDITION X(LIQUID,SI)=@1
 EXPERIMENT T=@2:5
 LABEL AL1
 SET_START_VALUE T=@2
 TABLE_VALUES
 \$ X(SI) T
 0.025 1273
 0.05 1268
 0.1 1245
 0.125 1223
 0.15 1193
 0.175 1163
 TABLE_END
 \$
 TABLE_HEAD 10

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
 CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1
 CHANGE_STATUS PHASE AL2SI2SR=FIX 0
 SET_CONDITION P=102325
 SET_CONDITION X(LIQUID,SI)=@1
 SET_CONDITION X(AL)+X(SI)-4*X(SR)=0
 EXPERIMENT T=@2:5
 LABEL AL2
 SET_START_VALUE T=@2
 TABLE_VALUES
 \$ X(SI) T
 0.225 1168
 0.25 1198
 0.275 1218
 0.3 1238
 0.325 1253
 0.35 1263
 0.375 1273
 0.4 1276
 TABLE_END
 \$
 CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 40,1
 CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,AL4SR,AL2SI2SR=FIX 1
 SET_CONDITION P=102325
 SET_CONDITION X(AL)+X(SI)-4*X(SR)=0
 EXPERIMENT T=1128:5,X(LIQUID,SI)=.2:05
 LABEL AE1
 SET_START_VALUE T=1128,X(SI)=.2
 \$
 CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 41,1
 CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,AL2SI2SR=FIX 1
 SET_CONDITION P=102325
 SET_CONDITION X(AL)+X(SI)-4*X(SR)=0
 SET_CONDITION X(LIQUID,SI)-X(AL2SI2SR,SI)=0
 EXPERIMENT T=1273:5,X(LIQUID,AL)=.4:.01
 LABEL AE1
 \$
 \$
 \$
 \$


```

$
$-----
$
$ AL<----->SI2SR
$
$-----
$
$
$105 LINEA LIQUIDUS FCC,LIQUIDO
$110 LINEA LIQUIDUS AL2SI2SR,LIQUIDO
$130 LINEA LIQUIDUS SI2SR,LIQUIDO
$140 LINEA SOLUBILIDAD 1
$145 LINEA SOLUBILIDAD 2
$150 LINEA SOLUBILIDAD 3
$155 LINEA SOLUBILIDAD 4
$160 EUTECTICO FCC,LIQUID,AL2SI2SR
$161 EUTECTICO SI2SR,LIQUID,AL2SI2SR
$162 CONGRUENTE AL2SI2SR
$
$
TABLE_HEAD 105
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE FCC=FIX 0
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION X(LIQUID,AL)=@1
SET_CONDITION X(SI)-2*X(SR)=0
EXPERIMENT T=@2:5
LABEL ACL1
SET_START_VALUE T=@2
TABLE_VALUES
$ X(AL) T
0.995 933
0.98 908
TABLE_END
$
$
TABLE_HEAD 110
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE AL2SI2SR=FIX 0
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION X(LIQUID,AL)=@1
SET_CONDITION X(SI)-2*X(SR)=0
EXPERIMENT T=@2:5
LABEL ACL2
SET_START_VALUE T=@2
TABLE_VALUES
$ X(AL) T
0.95 1018
0.90 1103
0.85 1138
0.80 1163
0.75 1193
0.70 1213
0.65 1223
0.60 1243
0.55 1248
0.50 1263
0.45 1273
0.38 1273
0.36 1263
0.34 1253
0.32 1243
0.30 1233
TABLE_END
$
$
$
TABLE_HEAD 130
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE SRSI2=FIX 0
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION X(LIQUID,AL)=@1

```

```

SET_CONDITION X(SI)-2*X(SR)=0
EXPERIMENT T=@2:5
LABEL ACL3
SET_START_VALUE T=@2
TABLE_VALUES
$ X(AL) T
0.20 1268
0.15 1323
0.10 1343
0.05 1388
TABLE_END
$
$
$
$
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 160,1
CHANGE_STATUS PHASE
FCC,LIQUID,AL2SI2SR=FIX 1
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION X(SI)-2*X(SR)=0
EXPERIMENT T=920:5,X(LIQUID,AL)=.97:01
LABEL ACE1
SET_START_VALUE T=920,X(AL)=.97
$
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 161,1
CHANGE_STATUS PHASE
SRSI2,LIQUID,AL2SI2SR=FIX 1
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION X(SI)-2*X(SR)=0
EXPERIMENT T=1213:5,X(LIQUID,AL)=.255:01
LABEL ACE2
SET_START_VALUE T=1213,X(AL)=.255
$
$
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 162,1
CHANGE_STATUS PHASE AL2SI2SR,LIQUID=FIX 1
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION X(SI)-2*X(SR)=0
SET_CONDITION X(LIQUID,al)-X(AL2SI2SR,al)=0
EXPERIMENT T=1273:5
EXPERIMENT X(AL)=0.40:01
LABEL ACC1
SET_START_VALUE T=1273,X(AL)=0.05
$
$
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 163,1
CHANGE_STATUS PHASE AL2SI2SR,LIQUID=FIX 1
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION X(LIQUID,SI)-X(AL2SI2SR,SI)=0
SET_CONDITION X(LIQUID,SR)-X(AL2SI2SR,SR)=0
EXPERIMENT T=1273:5
EXPERIMENT X(AL)=0.40:01
LABEL ACC1
SET_START_VALUE T=1273,X(AL)=0.05
$
$
$
$
$-----
$
$
$
$ SI<----->AL2SI2SR
$
$-----
$
$
$
$170 LINEA LIQUIDUS AL2SI2SR,LIQUID
$180 LINEA LIQUIDUS SI,LIQUIDUS
$190 LINEA SOLUBILIDAD 1
$200 LINEA SOLUBILIDAD 2
$211 EUTECTICO LIQUID,DIAMOND_A4,AL2SI2SR
$
$
TABLE_HEAD 170
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1

```



```

$-----
$
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 251,1
CHANGE_STATUS PHASE
FCC,LIQUID,AL2SI2SR,DIAMOND_A4=FIX 1
SET_CONDITION P=102325
EXPERIMENT T=848:10
EXPERIMENT W(LIQUID,SI)=.131:0.01
EXPERIMENT W(LIQUID,SR)=0.0003:0.0001
EXPERIMENT W(LIQUID,AL)=.8687:.01
LABEL ATE1
SET_START_VALUE
T=848,W(SI)=0.131,W(SR)=0.0003,W(AL)=.8687
$
$-----
$
$ AL-AL4SR-AL2SI2SR
$
$-----
$
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 252,1
CHANGE_STATUS PHASE
FCC,LIQUID,AL2SI2SR,AL4SR=FIX 1
SET_CONDITION P=102325
EXPERIMENT T=916:10
EXPERIMENT W(LIQUID,SI)=0.017:0.01
EXPERIMENT W(LIQUID,SR)=0.024:0.01
EXPERIMENT W(LIQUID,AL)=.959:0.01
LABEL ATE1
SET_START_VALUE T=916,W(SI)=0.017,W(SR)=0.024
$
$-----
$
$ AL-AL4SR-AL2SI2SR
$
$-----
$
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 253,1
CHANGE_STATUS PHASE
LIQUID,AL2SI2SR,DIAMOND,SRSI2=FIX 1
SET_CONDITION P=102325
EXPERIMENT T=1273:10
EXPERIMENT W(LIQUID,SI)=0.475:0.01
EXPERIMENT W(LIQUID,SR)=0.15:0.01
EXPERIMENT W(LIQUID,AL)=0.375:0.01
LABEL ATE1
$-----
$
$ ENTALPIAS DE FORMACION
$-----
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 254,1
CHANGE_STATUS PHASE *=SUS
CHANGE_STATUS PHASE AL2SI2SR=FIX 1
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
SET_REF_STATE AL,FCC_A1,,,,,
SET_CONDITION P=P0,ACR(SR)=1,ACR(SI)=1,T=298
EXPERIMENT HMR(AL2SI2SR)=-3.10E4:800
LABEL AH1
$
$
$$
$-----
$ SI<----->AL2SI2SR
$-----
TABLE_HEAD 300
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASES *=DOR
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=F 1
SET_CONDITION P=P0,T=@2
S-C X(AL)=@1
S-C X(AL)-2*X(SR)=0
EXPERIMENT DGMR(AL2SI2SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(DIAMOND)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI2)<0:1E-3

```

```

EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(AL4SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(AL2SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(FCC)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(BCC)<0:1E-3
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
SET_REF-STARE AL,FCC_A1,,,,,
LABEL ASL4
TABLE_VALUES
$ X(AI) T
0.38 1248
0.39 1278
0.40 1303
TABLE_END
$
TABLE_HEAD 320
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=DOR
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=F 1
SET_CONDITION P=P0,T=@2
S-C X(AL)=@1
S-C X(AL)-2*X(SR)=0
EXPERIMENT DGMR(AL2SI2SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(DIAMOND)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI2)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(AL4SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(AL2SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(FCC)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(BCC)<0:1E-3
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
SET_REF-STARE AL,FCC_A1,,,,,
LABEL ASL4
TABLE_VALUES
$ X(al) T
0.35 1368
0.325 1433
0.30 1493
0.275 1533
0.25 1563
0.225 1598
0.20 1618
0.175 1638
0.15 1658
TABLE_END
$
$-----
$ AL<----->AL2SI2SR HASTA 0.10 DE SI
$-----
TABLE_HEAD 330
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=DOR
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=F 1
SET_CONDITION P=P0,T=@2
S-C X(SI)=@1
S-C X(SI)-2*X(SR)=0
EXPERIMENT DGMR(AL2SI2SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(DIAMOND)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI2)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(AL4SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(AL2SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(FCC)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(BCC)<0:1E-3
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
SET_REF-STARE AL,FCC_A1,,,,,
LABEL ASL4
TABLE_VALUES

```



```

$ X(SI) T
0.002 943
0.004 940.5
0.006 938
0.008 935.5
0.01 933
TABLE_END
$
$
TABLE_HEAD 340
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=DOR
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=F 1
SET_CONDITION P=P0,T=@2
S-C X(SI)=@1
S-C X(SI)-2*X(SR)=0
EXPERIMENT DGMR(AL2SI2SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(DIAMOND)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI2)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(AL4SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(AL2SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(FCC)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(BCC)<0:1E-3
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
SET_REF-STARE AL,FCC_A1,,,,,
TABLE_VALUES
$ X(SI) T
.10 1168
.095 1165.5
.09 1163
.085 1160.5
.08 1155.5
.075 1153
.070 1145.5
.065 1140.5
.060 1133
.055 1123
.050 1113
.045 1103
.040 1083
.035 1068
.030 1045.5
.025 1023
.020 995.5
.015 953
TABLE_END
$
$-----
$
$ Al4Sr<---->Al2Si2Sr
$
$-----
TABLE_HEAD 370
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=DOR
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=F 1
SET_CONDITION T=@2
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION X(AL)+X(SI)-4*X(SR)=0
SET_CONDITION X(LIQUID,SI)=@1
EXPERIMENT DGMR(AL2SI2SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(DIAMOND)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI2)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(AL4SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(AL2SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(FCC)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(BCC)<0:1E-3
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,

```

```

SET_REF-STARE AL,FCC_A1,,,,,
SET_START_VALUE T=@2
TABLE_VALUES
$ X(SI) T
0.025 1283
0.05 1278
0.1 1255
0.125 1243
0.15 1203
0.175 1173
TABLE_END
$
TABLE_HEAD 380
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=DOR
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=F 1
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION T=@2
SET_CONDITION X(LIQUID,SI)=@1
SET_CONDITION X(AL)+X(SI)-4*X(SR)=0
EXPERIMENT DGMR(AL2SI2SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(DIAMOND)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI2)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(AL4SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(AL2SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(FCC)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(BCC)<0:1E-3
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
SET_REF-STARE AL,FCC_A1,,,,,
SET_START_VALUE T=@2
TABLE_VALUES
$ X(SI) T
0.225 1178
0.25 1208
0.275 1228
0.3 1248
0.325 1263
0.35 1273
0.375 1283
0.4 1286
TABLE_END
$
$-----
$
$ AL<----->SI2SR
$
$-----
$
$
TABLE_HEAD 410
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=DOR
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=F 1
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION T=@2
SET_CONDITION X(LIQUID,AL)=@1
SET_CONDITION X(SI)-2*X(SR)=0
EXPERIMENT DGMR(AL2SI2SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(DIAMOND)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI2)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(AL4SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(AL2SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(FCC)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(BCC)<0:1E-3
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
SET_REF-STARE AL,FCC_A1,,,,,

```



```

SET_START_VALUE T=@2
TABLE_VALUES
$ X(AL) T
0.995 943
0.98 918
TABLE_END
$
$
TABLE_HEAD 420
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=DOR
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=F 1
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION T=@2
SET_CONDITION X(LIQUID,AL)=@1
SET_CONDITION X(SI)-2*X(SR)=0
EXPERIMENT DGMR(AL2SI2SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(DIAMOND)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI2)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(AL4SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(AL2SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(FCC)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(BCC)<0:1E-3
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
SET_REF-STARE AL,FCC_A1,,,,,
SET_START_VALUE T=@2
TABLE_VALUES
$ X(AL) T
0.95 1028
0.90 1113
0.85 1148
0.80 1173
0.75 1203
0.70 1223
0.65 1233
0.60 1253
0.55 1258
0.50 1273
0.45 1283
0.38 1283
0.36 1273
0.34 1263
0.32 1253
0.30 1243
TABLE_END
$
$
$
TABLE_HEAD 440
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=DOR
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=F 1
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION T=@2
SET_CONDITION X(LIQUID,AL)=@1
SET_CONDITION X(SI)-2*X(SR)=0
EXPERIMENT DGMR(AL2SI2SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(DIAMOND)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI2)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(AL4SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(AL2SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(FCC)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(BCC)<0:1E-3
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
SET_REF-STARE AL,FCC_A1,,,,,
SET_START_VALUE T=@2
TABLE_VALUES
$ X(AL) T

```

```

0.20 1278
0.15 1333
0.10 1353
0.05 1398
TABLE_END
$$
ENTER CONSTANT L1=-20000
IMPORT L1#1
ENTER CONSTANT L2=10
IMPORT L2#2

ENTER CONSTANT L10=-20000
IMPORT L10#10
ENTER CONSTANT L11=10
IMPORT L11#11

ENTER-SYMBOL FUNCTION R1=L1/L2;
ENTER-SYMBOL FUNCTION R2=L10/L11;

CREATE-NEW-EQUILIBRIUM 501,1
CHANGE-STATUS PHASE LIQ=ENTER 1
SET-CONDITION N=1 P=1E5 T=1500 X(SR)=0.2
X(SI)=0.4
EXPERIMENT R1<0:1
LABEL AFE1
$
CREATE-NEW-EQUILIBRIUM 502,1
CHANGE-STATUS PHASE LIQ=ENTER 1
SET-CONDITION N=1 P=1E5 T=1500 X(SR)=0.2
X(SI)=0.4
EXPERIMENT R2<0:1
LABEL AFE1
$
$-----
$ SI<----->AL2SI2SR
$-----

TABLE_HEAD 510
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASES *=DOR
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=F 1
CHANGE_STATUS PHASE AL2SI2SR=E 1
SET_CONDITION P=P0,T=@2
S-C X(AL)=@1
S-C X(AL)-2*X(SR)=0
EXPERIMENT DGMR(DIAMOND)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI2)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-3
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
SET_REF-STARE AL,FCC_A1,,,,,
LABEL ASL4
TABLE_VALUES
$ X(AL) T
0.38 1228
0.39 1258
0.40 1283
TABLE_END
$
TABLE_HEAD 520
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=DOR
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=F 1
CHANGE_STATUS PHASE DIAMOND=E 1
SET_CONDITION P=P0,T=@2
S-C X(AL)=@1
S-C X(AL)-2*X(SR)=0
EXPERIMENT DGMR(AL2SI2SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI2)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-3
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
SET_REF-STARE AL,FCC_A1,,,,,

```



```

LABEL ASL4
TABLE_VALUES
$ X(al) T
0.35 1348
0.325 1413
0.30 1473
0.275 1513
0.25 1543
0.225 1578
0.20 1600
0.175 1618
0.15 1638
TABLE_END
$
$-----
$
$ Al4Sr<----->Al2Si2Sr
$
$-----
TABLE_HEAD 530
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=DOR
CHANGE_STATUS PHASE AL4SR=E 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=F 1
SET_CONDITION T=@2
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION X(AL)+X(SI)-4*X(SR)=0
SET_CONDITION X(LIQUID,SI)=@1
EXPERIMENT DGMR(AL2SI2SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI2)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(AL2SR)<0:1E-3
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
SET_REF-STARE AL,FCC_A1,,,,,
SET_START_VALUE T=@2
TABLE_VALUES
$ X(SI) T
0.025 1263
0.05 1258
0.1 1235
0.125 1223
0.15 1183
0.175 1153
TABLE_END
$
TABLE_HEAD 540
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=DOR
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=F 1
CHANGE_STATUS PHASE AL2SI2SR=E 1
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION T=@2
SET_CONDITION X(LIQUID,SI)=@1
SET_CONDITION X(AL)+X(SI)-4*X(SR)=0
EXPERIMENT DGMR(SRSI2)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(AL4SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(AL2SR)<0:1E-3
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
SET_REF-STARE AL,FCC_A1,,,,,
SET_START_VALUE T=@2
TABLE_VALUES
$ X(SI) T
0.225 1158
0.25 1188
0.275 1208
0.3 1228
0.325 1243
0.35 1253
0.375 1263

```

```

0.4 1266
TABLE_END
$
$
$-----
$
$ AL<----->SI2SR
$
$-----
$
$
$
TABLE_HEAD 550
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=DOR
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=F 1
CHANGE_STATUS PHASE FCC=E 1
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION T=@2
SET_CONDITION X(LIQUID,AL)=@1
SET_CONDITION X(SI)-2*X(SR)=0
EXPERIMENT DGMR(AL2SI2SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI2)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(AL4SR)<0:1E-3
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
SET_REF-STARE AL,FCC_A1,,,,,
SET_START_VALUE T=@2
TABLE_VALUES
$ X(AL) T
0.995 923
0.98 898
TABLE_END
$
TABLE_HEAD 560
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=DOR
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=F 1
CHANGE_STATUS PHASE AL2SI2SR=E 1
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION T=@2
SET_CONDITION X(LIQUID,AL)=@1
SET_CONDITION X(SI)-2*X(SR)=0
EXPERIMENT DGMR(DIAMOND)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI2)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(AL4SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(AL2SR)<0:1E-3
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
SET_REF-STARE AL,FCC_A1,,,,,
SET_START_VALUE T=@2
TABLE_VALUES
$ X(AL) T
0.95 1008
0.90 1093
0.85 1128
0.80 1153
0.75 1193
0.70 1203
0.65 1213
0.60 1233
0.55 1238
0.50 1253
0.45 1263
0.38 1263
0.36 1253
0.34 1243
0.32 1233
0.30 1223
TABLE_END

```



```

$
$
$
TABLE_HEAD 580
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE *=DOR
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=F 1
CHANGE_STATUS PHASE SR2=E 1
SET_CONDITION P=102325
SET_CONDITION T=@2
SET_CONDITION X(LIQUID,AL)=@1
SET_CONDITION X(SI)-2*X(SR)=0
EXPERIMENT DGMR(AL2SI2SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(DIAMOND)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SRSI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(SR2SI)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(AL4SR)<0:1E-3
EXPERIMENT DGMR(AL2SR)<0:1E-3
SET_REF_STATE SR,FCC_A1,,,,,
SET_REF_STATE SI,DIAMOND_A4,,,,,
SET_REF-STARE AL,FCC_A1,,,,,
SET_START_VALUE T=@2
TABLE_VALUES
$ X(AL) T
0.20 1258
0.15 1313
0.10 1333
0.05 1378
TABLE_END
$$
SAVE_WORKSPACES
$$
$$

```

A.B.2.2 ARCHIVO *.TDB

```

$
ELEMENT /- ELECTRON_GAS      0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00!
ELEMENT VA VACUUM           0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00!
ELEMENT AL FCC_A1          2.6982E+01 4.5773E+03 2.8322E+01!
ELEMENT SI DIAMOND_A4      2.8085E+01 3.2175E+03 1.8820E+01!
ELEMENT SR FCC_A1          8.7620E+01 6.5680E+03 5.5694E+01!

FUNCTION ZERO 298.15 0.0; 6000.00 N!
FUNCTION UN_ASS 2.98160E+02 0.0; 6.00000E+03 N!
FUNCTION GHSERAL 2.98140E+02 -7976.15+137.093038*T-24.3671976*T*LN(T)
-0.001884662*T**2-8.77664E-07*T**3+74092*T**(-1); 7.00000E+02 Y
-11276.24+223.048446*T-38.5844296*T*LN(T)+0.18531982*T**2
-5.764227E-06*T**3+74092*T**(-1); 9.33470E+02 Y
-11278.378+188.684153*T-31.748192*T*LN(T)-1.231E+28*T**(-9);
2.90000E+03 N!
FUNCTION GHSERSI 2.98140E+02 -8162.609+137.236859*T-22.8317533*T*LN(T)
-0.001912904*T**2-3.552E-09*T**3+176667*T**(-1); 1.68700E+03 Y
-9457.642+167.281367*T-27.196*T*LN(T)-4.2037E+30*T**(-9); 6.00000E+03
N!
FUNCTION GHSERSR 2.98140E+02 -7532.367+107.183879*T-23.905*T*LN(T)
-0.00461225*T**2-1.67477E-07*T**3-2055*T**(-1); 8.19990E+02 Y
-13380.102+153.196104*T-30.0905432*T*LN(T)-0.03251266*T**2
+1.84189E-07*T**3+850134*T**(-1); 3.00000E+03 N!
FUNCTION GFCCSI 2.98150E+02 +51000-21.8*T+GHSERSI#; 6.00000E+03 N!
FUNCTION GHCPST 2.98150E+02 +49200-20.8*T+GHSERSI#; 6.00000E+03 N!
FUNCTION GALBCC 2.98150E+02 +10083-4.813*T+GHSERAL#; 6.00000E+03 N
!

```

```

TYPE_DEFINITION % SEQ *!
DEFINE_SYSTEM_DEFAULT SPECIE 2!
DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA !

```

```

PHASE LIQUID:L % 1 1.0 !
CONSTITUENT LIQUID:L :AL,SI,SR : !

```

```

PARAMETER G(LIQUID,AL;0) 2.98140E+02 +11005.029-11 841867*T
+7.934E-20*T**7+GHSERAL#; 9.33470E+02 Y
+10482.382-11.253974*T+1.231E+28*T**(-9)+GHSERAL#; 6.00000E+03 N REF:0 !
PARAMETER G(LIQUID,SI;0) 2.98140E+02 +50696.36-30.099439*T
+2.0931E-21*T**7+GHSERSI#; 1.68700E+03 Y
+49828.165-29.559068*T+4.2037E+30*T**(-9)+GHSERSI#; 6.00000E+03 N REF:0 !
PARAMETER G(LIQUID,SR;0) 2.98140E+02 +2194.997-10.118994*T
-5.0668978*T*LN(T)-0.31840595*T**2+4.981237E-06*T**3-265559*T**(-1);
1.05000E+03 Y
-10855.29+213.406219*T-39.463*T*LN(T); 3.00000E+03 N REF:0 !
PARAMETER G(LIQUID,AL,SI;0) 2.98140E+02 -11179.2-1.28614*T;
2.00000E+03 N REF:247 !
PARAMETER G(LIQUID,AL,SI;1) 2.98140E+02 -4179.35+2.03811*T;

```


2.00000E+03 N REF:247 !
 PARAMETER G(LIQUID,AL,SI,2) 2.98140E+02 -3148.35+4.9527*T; 2.00000E+03
 N REF:247 !
 PARAMETER G(LIQUID,AL,SI,3) 2.98140E+02 +8698.25-8.57643*T;
 2.00000E+03 N REF:247 !
 PARAMETER G(LIQUID,AL,SI,SR;0) 2.98140E+02 319833.18-522.27226*T;
 3.00000E+03 N REF:0 !
 PARAMETER G(LIQUID,AL,SR;0) 2.98140E+02 -74839+23.683*T; 3.00000E+03
 N REF:0 !
 PARAMETER G(LIQUID,AL,SR;1) 2.98140E+02 -31790+8.549*T; 3.00000E+03 N
 REF:0 !
 PARAMETER G(LIQUID,AL,SR;2) 2.98140E+02 +10683-4.13*T; 3.00000E+03 N
 REF:0 !
 PARAMETER G(LIQUID,SI,SR;0) 2.98140E+02 -180478.42+14.367193*T;
 3.00000E+03 N REF:0 !
 PARAMETER G(LIQUID,SI,SR;1) 2.98140E+02 -11505.889-14.061765*T;
 3.00000E+03 N REF:0 !
 PARAMETER G(LIQUID,SI,SR;2) 2.98140E+02 +6671.2145+31.293186*T;
 3.00000E+03 N REF:0 !

PHASE AL2SI2SR % 3 2 2 1 !
 CONSTITUENT AL2SI2SR :AL : SI : SR : !

 PARAMETER G(AL2SI2SR,AL:SI:SR;0) 2.98140E+02 +2*GHSERAL#+2*GHSERSI#
 +GHSERSR#-158923.87+1.7181903E-05*T; 3.00000E+03 N REF:0 !

PHASE AL2SR % 2 2 1 !
 CONSTITUENT AL2SR :AL : SR : !

 PARAMETER G(AL2SR,AL:SR;0) 2.98140E+02 +2*GHSERAL#+GHSERSR#-83466
 +18.321*T; 3.00000E+03 N REF:0 !

PHASE AL3SR8 % 2 3 8 !
 CONSTITUENT AL3SR8 :AL : SR : !

 PARAMETER G(AL3SR8,AL:SR;0) 2.98140E+02 +3*GHSERAL#+8*GHSERSR#-106788
 -23.661*T; 3.00000E+03 N REF:0 !

PHASE AL4SR % 2 4 1 !
 CONSTITUENT AL4SR :AL : SR : !

 PARAMETER G(AL4SR,AL:SR;0) 2.98140E+02 +4*GHSERAL#+GHSERSR#-133430
 +34.23*T; 3.00000E+03 N REF:0 !

PHASE AL7SR8 % 2 7 8 !
 CONSTITUENT AL7SR8 :AL : SR : !

 PARAMETER G(AL7SR8,AL:SR;0) 2.98140E+02 +7*GHSERAL#+8*GHSERSR#-312195
 +47.25*T; 3.00000E+03 N REF:0 !

TYPE_DEFINITION & GES A_P_D BCC_A2 MAGNETIC -1.0 4.00000E-01 !
 PHASE BCC_A2 %& 2 1 3 !
 CONSTITUENT BCC_A2 :AL,SI,SR : VA : !

 PARAMETER G(BCC_A2,AL:VA;0) 2.98140E+02 +10083-4.813*T+GHSERAL#;
 2.90000E+03 N REF:0 !
 PARAMETER G(BCC_A2,SI:VA;0) 2.98140E+02 +47000-22.5*T+GHSERSI#;
 3.60000E+03 N REF:0 !
 PARAMETER G(BCC_A2,SR:VA;0) 2.98140E+02 -6779.234+116.583654*T
 -25.6708365*T*LN(T)-.003126762*T**2+2.2965E-07*T**3+27649*T**(-1);
 8.19990E+02 Y
 -6970.594+122.067301*T-26.57*T*LN(T)-.0019493*T**2-1.7895E-08*T**3
 +16495*T**(-1); 1.05000E+03 Y
 +8168.357+423037*T-9.7788593*T*LN(T)-.009539908*T**2+5.20221E-07*T**3
 -2414794*T**(-1); 3.00000E+03 N REF:0 !

PHASE DIAMOND_A4 % 1 1.0 !

CONSTITUENT DIAMOND_A4 :AL,SI : !
 PARAMETER G(DIAMOND_A4,AL;0) 2.98140E+02 +GHSERAL#+30*T; 2.90000E+03 N REF:0 !
 PARAMETER G(DIAMOND_A4,SI;0) 2.98140E+02 +GHSERSI#; 3.60000E+03 N REF:0 !

TYPE_DEFINITION ' GES A_P_D FCC_A1 MAGNETIC -3.0 2.80000E-01 !
 PHASE FCC_A1 %' 2 1 1 !
 CONSTITUENT FCC_A1 :AL%,SI,SR : VA% : !
 PARAMETER G(FCC_A1,AL:VA;0) 2.98150E+02 +GHSERAL#; 6.00000E+03 N REF:0 !
 PARAMETER G(FCC_A1,SI:VA;0) 2.98150E+02 +GFCCSI#; 6.00000E+03 N REF:0 !
 PARAMETER G(FCC_A1,SR:VA;0) 2.98150E+02 +GHSERSR#; 6.00000E+03 N REF:0 !
 PARAMETER G(FCC_A1,AL,SI:VA;0) 2.98140E+02 -3749.9-2.58962*T; 2.00000E+03 N REF:247 !
 PARAMETER G(FCC_A1,AL,SR:VA;0) 2.98140E+02 100000; 3.00000E+03 N REF:0 !

PHASE SR2SI % 2 2 1 !
 CONSTITUENT SR2SI :SR : SI : !
 PARAMETER G(SR2SI,SR:SI;0) 2.98140E+02 +2*GHSERSR#+GHSERSI#-122329.65 +5.4820691*T; 3.00000E+03 N REF:0 !

PHASE SR5SI3 % 2 5 3 !
 CONSTITUENT SR5SI3 :SR : SI : !
 PARAMETER G(SR5SI3,SR:SI;0) 2.98140E+02 +5*GHSERSR#+3*GHSERSI# -334792.39+1.1698047E-15*T; 3.00000E+03 N REF:0 !

PHASE SRSI % 2 1 1 !
 CONSTITUENT SRSI :SR : SI : !
 PARAMETER G(SRSI,SR:SI;0) 2.98140E+02 +GHSERSR#+GHSERSI#-93134.235 +5.5455928E-07*T; 3.00000E+03 N REF:0 !

PHASE SRSI2 % 2 1 2 !
 CONSTITUENT SRSI2 :SR : SI,SR : !
 PARAMETER G(SRSI2,SR:SI;0) 2.98140E+02 +GHSERSR#+2*GHSERSI#-117187.65 +5.1936194E-06*T; 3.00000E+03 N REF:0 !
 PARAMETER G(SRSI2,SR:SR;0) 2.98140E+02 +25000+3*GHSERSR#; 3.00000E+03 N REF:0 !
 PARAMETER G(SRSI2,SR:SI,SR;0) 2.98140E+02 -179120.88+1.5490444*T; 3.00000E+03 N REF:0 !

LIST_OF_REFERENCES
 NUMBER SOURCE !

BIBLIOGRAFIA

- C.Ying, B.Xiufang, L.Xizhen and S.Minhua, Materials Science Forum 396-402 (2002) 753-756
- Atkins, P. W. 1999. Physical Chemistry. 6a edición. Editorial Freeman. USA
- Bo Sundman and John Agren, A Regular Solution Model for Phases With Several Components and Sublattices Suitable for Computer Applications. J. Phys Chem. Solids Vol. 42 pp. 297-301, 1981.
- M. Hillert, Some Viewpoints on the use of a Computer for Calculating Phases Diagrams. Physica 103B (1981) 31-40.
- John F. Elliott, Physical Chemistry of Liquid Metal Solution, Department of material Science and Engineering, IMT. 02139
- C. H. P. Lupis and J. F. Elliott, Generalized Interaction Coefficients, Acta Metallurgica, Vol. 14, Septiembre 1966.
- T.B Massalski, Diagramas de Fase en Ciencia de Materiales, Conferencia Conmemorativa Cambell de 1988 ASM international.
- R.Arroyave, T. W. eagar, L. Kaufman, Thermodynamic Assessment of the Cu-Ti-Zr System. *Journal of Alloys y Compounds, Volume 351, Issues 1-2, 10 March 2003, Pages 158-170*
- R. Arroyave and Z.K. Liu, Thermodynamic modelling of the Zn-Zr system , *Calphad, Volume 30, Issue 1, March 2006, Pages 1-13*
- Y. Wang, S. Curtarolo, C. Jiang, R. Arroyave, T. Wang, G. Ceder, L.-Q. Chen and Z.-K. Liu, Ab initio lattice stability in comparison with CALPHAD lattice stability *Calphad, Volume 28, Issue 1, March 2004, Pages 79-90*
- Modification of the two-sublattice model for liquids, Bo Sundman, CALPHAD vol 15, no 2, pp 109-119, 1991
- Thermodynamic aspects of the constitution, grain refining and solidification enthalpies of Al-Ce-Si alloys, Joachim Gröbner, Djordje Mirkovic, Rainer Schmid-Fetzer. Metallurgical and Materials Transactions A volumen 35A November 2004
- Some viewpoints on the use of a computer for calculating phase diagrams, M. Hiller, Physica 103b(1981) 31-41
- Computational thermochemistry from its early calphad days to a cost-effective role in materials development and processing. P.J. Spencer, Calphad, vol. 25 no 2, pp. 163-174, 2001
- Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations. Mats Hiller, Cambridge University Press
- Chemical Thermodynamics of Materials, C. H. P. Lupis, North-Holland New-York-Amsterdam-Oxford

REFERENCIAS

- ¹ Van laar, J.J (1908) Z. Physik. Chem. 63, 216; 64,257
- ² Meijering, J.L. (1957) Acta Met. 5, 257
- ³ Kaufman, L. and Cohen, M. (1956) J. Metals, 10, 1393.
- ⁴ Kaufman, L. and Cohen, M. (1958) Prog. Metal. Phys, 7, 165.
- ⁵ Kaufman, L. (1967) In Phase Stability in Metals and Alloys, eds. Rudman, P. S. Et al (McGraw-Hill, New York), p. 125
- ⁶ Kaufman, L (1968) Private communication to Hume-Rothery, W. July 31.
- ⁷ Hidebrand J. H.,J. Am. Chem. Soc. 51, 66(1929)
- ⁸ de Fontaine, D. (1979) Solid state Physics, 34, 73
- ⁹ Binder, R. A. (1986) Monte-Carlo Methods in statical Physics, ed. Beinder, A.R.(Springer Verlag, Berlin).
- ¹⁰ P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864
- ¹¹ W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133
- ¹² I.N Ganiyev, A.V Vakhobov and T.D Dezhurayev, Doklady Academy Nauk Tadzhikskoi SSR, 18, (10) 27-30 (1975)
- ¹³ I.N Ganiyev, A.V Vakhobov and T.D Dezhurayev, Russian Metallurgy Translated from Investiya Academy Nauk SSSR Metally (4), 175-179 (1977)
- ¹⁴ E.Sato, N. Kono, I. Sato and H Watanave, Keikinzoku (Ligh Metals), Tokyo, 32 (2) 71-78 (1985)
- ¹⁵ P. Dörner, E. -Th. Henig, H. Krieg, H. L. Lukas and G. Petzow, Calphad, Volume 4, Issue 4, 1980, Pages 241-254
- ¹⁶ Chong Wang, Zhanpeng Jin and Yong Du, *Journal of Alloys and Compounds, Volume 358, Issues 1-2, 25 August 2003, Pages 288-293*
- ¹⁷ Yu Zhong, C. Wolverton, Y. Austin Chang and Zi-Kui Liu, *Acta Materialia, Volume 52, Issue 9, 17 May 2004, Pages 2739-2754*
- ¹⁸ C.B. Alcock, V.P. Itkin, 1989, ASM Handbook, 3 (1999) 365
- ¹⁹ A. Palenzona and M. Pani, Journal of Alloys and Compounds, 373 (2004) 214–219
- ²⁰ Salgado Ondorica Mario A. Querétaro, Qro. Univerciad Autonoma de Queretaro. Tesis para obtener el grado de Ingeniero Quimico Metalurgico. pp 87-130.
- ²¹ Pacz, Aladar, United Status Patent 1,387,900(Aug 16, 1921)
- ²² Lu, Shu-Zu y A. Hellawell. "The mechanism of Silicon Modifecation in Aluminum-Silicon Alloys: Impurity Induced Twinning", Met. Trans. A., 18A, (1987)pp. 1721-1733.

-
- ²³ Friedriksson, H., M. Hillert, and N. Lange. "The Modification of Aluminum-Silicon Alloys by Sodium" *J. Ins. Metals*, 101 (1973) pp. 285-299.
- ²⁴ Latkowski, A. "Strontium as a Modifier for Aluminum-Silicon Alloys," *Archiwum Hutnictwam*. 28 (1983) pp 187-191.
- ²⁵ Ángel, G. and R. Portalier. "Structural Modification of Aluminum silicon Alloys by Antimony Treatment," *Internacional Cast Metals Research Journal*. 5 (1980) pp.2-6
- ²⁶ Pekguleryuz, M.O. and J.E. Gruzleski. "Dissolution of Reactive Strontium Containing Alloys in Liquid Aluminum and A356 Melts," *Met. Trans. A.*, 20B (1989)pp. 815-831.
- ²⁷ _____ "Disolution of Non-Reactive Strontium Containing Master Alloys in Liquid Aluminum and A356 Melts," *Canadian Metallurgical Quarterly* 28 (1989) pp. 55-65.
- ²⁸ O. Redlich, A.T. Kister, *Indust. Eng. Chem.* 40 (1948) 345-348
- ²⁹ Hiller y Staffansson L.-I., *Acta Chem. Scand.* 24, 3618(1970)
- ³⁰ Harvig H., *Acta Chem. Scand.* 25, 3199 (1971).
- ³¹ Waldenström M., An Experimental and Thermodynamic Study of Phase Equilibria in Complex Alloyed Steels. *Doktorsavhandling. KTH*(1976)
- ³² P. Dörner, E. -Th. Henig, H. Krieg, H. L. Lukas and G. Petzow, *Calphad*, Volume 4, Issue 4, 1980, Pages 241-254
- ³³ Chong Wang, Zhanpeng Jin and Yong Du, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 358, Issues 1-2, 25 August 2003, Pages 288-293
- ³⁴ Yu Zhong, C. Wolverton, Y. Austin Chang and Zi-Kui Liu, *Acta Materialia*, Volume 52, Issue 9, 17 May 2004, Pages 2739-2754
- ³⁵ I. Obinata, Y. Takeuchi, K. Kurihara, and M. Watanabe, *Metall* 19 (1965) 21-35
- ³⁶ C.B. Alcock, V.P. Itkin, 1989, *ASM Handbook*, 3 (1999) 365
- ³⁷ A. Palenzona and M. Pani, *Journal of Alloys and Compounds*, 373 (2004) 214–219
- ³⁸ Gordienko SD, *Powder Metall Met Ceram*, 36 (1997) 502-pp
- ³⁹ Yoji Imai and Akio Watanabe, *Intermetallics*, 10 (2002) 333–341
- ⁴⁰ Yu.O.Esin and Kolesnikov, *Russian Journal of physical Chemistry*, 53 (6),(1979)924
- ⁴¹ A.T. Dinsdale, *CALPHAD* 15 (1991) 317-425
- ⁴² A. Lidera and H Schafer, *Zeitschrift Fuer Naturforschung, Teil B Anorganische Chemie, Organische Chemie*, 32 B, 1341-1351 (1977)
- ⁴³ B. Eisenmann, H. Schafer and R. Zhangler, *Jounal of the Less-Common Metals*, 118, 43-55 (1986)
- ⁴⁴ G. Kresse, VASP, Vienna Ab-initio Package Simulation, <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>, 2004
- ⁴⁵ P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953
- ⁴⁶ G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758

⁴⁷ H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188–5192

⁴⁸ B. Sundman, B. Jansson, J.-O. Andersson, CALPHAD 9 (1985)153

⁴⁹ www.thermocalc.com

⁵⁰ John E. Gruzleski, Bernard M. Closset, The Treatment of Liquid Aluminum-Silicon Alloys. ASF, Inc 1990



Cinvestav-Querétaro

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DEL C. ANDRES MANUEL GARAY TAPIA TITULADA: DESARROLLO DEL MODELO TERMODINAMICO DEL SISTEMA Al-Si-Sr, FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS TREINTA DIAS DEL MES DE MAYO DEL DOS MIL SIETE .

Dr. LUIS GERARDO TRAPAGA MARTINEZ

Dr. ARTURO JUAREZ HERNANDEZ

Dr. JOSE MARTIN YAÑEZ LIMON

CAQ 9.6



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000006769