

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
Facultad de Ingeniería Geológica
Minera y Metalúrgica

INVESTIGACION TERMODINAMICA -
DE ALEACIONES - ALEACION AuSn

Elias Plaza Meyer

T E S I S D E G R A D O

Marzo, 1968

- . -

INVESTIGACION TERMODINAMICA DE
ALEACIONES - ALEACION Au Sn

C o n t e n i d o

Prefacio

A - METODOS EXPERIMENTALES

1 - Introducción

2 - Métodos de Equilibrio

2.1 - Medidas de Fuerza Electromotriz

2.2 - Medidas de Presión de Vapor

3 - Métodos Calorimétricos

B - ESTUDIO CALORIMETRICO DE LA ALEACION Au Sn.

1 - Introducción

2 - Parte Experimental

2.1 Materiales

2.2 Preparación de Muestras

2.3 Procedimiento Experimental

3 - Resultados Experimentales

4 - Discusión de Resultados

4.1 Oro

4.2 Estaño

4.3 Au Sn

Agradecimientos

Referencias

PREFACIO

El presente trabajo esta dividido en dos secciones. En la primera sección se evalúan y discuten los métodos experimentales para medir propiedades termodinámicas en sistemas metálicos. Solo se da una breve descripción de los principales métodos, otorgándose más importancia a discutir los factores que afectan estos trabajos experimentales. Detalles más amplios se encuentran en las referencias que se dan.

En la segunda sección se expone la aplicación de métodos calorimétricos para determinar el contenido calórico de aleaciones a altas temperaturas. El trabajo experimental que se presenta en esta sección, llevado a cabo sobre la aleación oro-estaño fue efectuado por el autor en los laboratorios del Departamento de Ciencia de Materiales de la Universidad de California en Berkeley, EE.UU. durante el período 1966-67.

--- oOo ---

ALEACION ORO ESTAÑO

A - METODOS EXPERIMENTALES

1 - Introducción:

El rápido avance en los campos de la ciencia y tecnología, continuamente demanda nuevos materiales que sean capaces de satisfacer altos requerimientos específicos en su uso. Así por ejemplo se ha desarrollado la necesidad de materiales que soporten altas presiones y temperaturas, daño por irradiación y otras severas condiciones que pocos años atrás ni siquiera se contemplaban. También se requieren aleaciones que tengan determinadas propiedades electrónicas y/o magnéticas combinadas con propiedades de resistencia mecánica y química. Debido a la rapidez de estos avances técnicos, la mayor parte del desarrollo de nuevas aleaciones con determinadas propiedades, se han efectuado en forma empírica, revelándose así la ineptitud de nuestro conocimiento de los factores que afectan las propiedades de las fases aleadas. Esto a su vez, sin embargo, ha estimulado creciente interés en investigar y comprender los principios básicos que determinan las propiedades físicas y químicas de fases aleadas.

La meta de una teoría de aleaciones es el desarrollo de una teoría general que permita predecir la estructura y propiedades de una aleación a partir de un conocimiento similar de las propiedades de sus elementos constituyentes y de los principios básicos del aleamiento.

Han habido dos planteamientos bastantes diferentes para llegar a esta meta. El planteamiento atomístico involucra el análisis de las estructuras electrónicas y cristalinas, mientras que el planteamiento macroscópico se ocupa de la determinación e interpretación de las propiedades termodinámicas.

Aunque estos dos puntos de vista involucran disciplinas enteramente distintas es esencial que cualquier hipótesis derivada mientras se siga uno de ellos sea consistente con

las conclusiones extraídas al seguir el otro. Nuevos problemas se encuentran en la termodinámica de sistemas metálicos debido a la tendencia de los metales a formar fases estables en amplios rangos de composición variable. También puede ocurrir segregación de fases, variación en el grado de ordenamiento y puede que el equilibrio sólo sea alcanzado muy lentamente. Al efectuarse mediciones termodinámicas en sistemas de aleaciones debe tenerse mucho cuidado en definir exactamente los estados iniciales y finales. Debido a estos factores, muchas de las antiguas mediciones son de muy dudosa exactitud. Felizmente, en los últimos años se ha comprendido la utilidad y necesidad de tener valores de propiedades termodinámicas de metales y aleaciones y están apareciendo un buen número de mediciones termodinámicas en sistemas metálicos, la mayoría de los cuales son de razonable exactitud.

La cantidad termodinámica que determina la estabilidad de una fase aleada es la energía libre de formación¹, ΔG_f . Dos o más metales formarían una aleación homogénea estable solo si la energía libre de la fase resultante es menor que la suma de las energías libres de los metales componentes puros o que la de cualquier otra fase o combinación de fases que aquellos pueden formar. En el caso particular de una reacción isoterma para formar una aleación a partir de los metales componentes, la energía libre está relacionada al calor de formación ΔH_f y a la entropía de formación ΔS_f mediante

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S_f$$

en donde T es la temperatura en grados Kelvin. El calor de formación es una medida de calor cedido o absorbido durante la reacción y da una medida de la diferencia de energía de enlace entre los átomos de la aleación y los átomos de los elementos que la componen. La entropía de formación, aunque no es fácil de definir, es de interés particular pues puede ser directamente relacionada a modificaciones en la configuración atómica, electrónica o magnética de los componentes al alearse.

En general las técnicas experimentales² usadas pa

ra determinar estas cantidades pueden ser divididas en dos categorías: (1) aquellas que usan calorímetro de reacción para determinar el calor de formación o un calorímetro de caída para determinar ΔS , y (2) aquellas técnicas que evalúan ΔG mediante algún método adecuado de equilibrio. A diferencia de los métodos calorimétricos que sólo pueden ser usados para la determinación de sólo una de las tres cantidades termodinámicas, los métodos de equilibrio, en principio, permiten la determinación de las tres cantidades ΔG , ΔH y ΔS . En la práctica, sin embargo, los valores ΔS y ΔH obtenidas por los métodos de equilibrio son generalmente menos exactos que aquellos obtenidos calorimétricamente.

2 - Métodos de Equilibrio -

2.1 Medidas de Fuerza Electromotriz³

Este método es considerado más preciso que cualquiera de los métodos de presión de vapor pero, debido a condiciones sutiles que pueden producir reacciones laterales en la celda galvánica, la exactitud es a menudo considerablemente menor. La celda galvánica consiste de un electrodo de la aleación bajo estudio y un electrodo del componente menos noble de la aleación ambos inmersos en electrolito que contiene iones del componente menos noble. Bajo condiciones de que la reacción en la celda tienda reversiblemente al equilibrio, la energía libre parcial de uno de los componentes, G_B , es lo que se mide, siendo expresado por

$$\Delta \bar{G}_B = - N \cdot 23066 \cdot E$$

aquí, 23066 es la constante de Faraday expresada en calorías/voltios, N, el número de Faradays que pasan si la reacción se completa y E es la fuerza electromotriz (fem) expresada en voltios.

Si esta cantidad se mide sobre un rango de composiciones que incluye una en la cual $\Delta \bar{G}_A$, la energía libre parcial del otro componente, se conoce, entonces los valores para el otro componente y para la energía libre integral de la aleación puedan calcularse usando la integración de Gibbs -- Duhem⁴.

Al adaptarse esta técnica experimental a aleaciones debe tenerse su mo cuidado en asegurarse que sólo la reacción bajo consideración produzca la fuerza electromotriz medida. Por lo tanto no debe ocurrir cambios locales de concentración mientras se efectúa la medi- ción. De manera que, para investigar aleaciones sólidas, la rapi- dez de difusión del ión transportado al electrodo debe ser lo sufi- cientemente alta para eliminar cambios de composición en la interfa- se electrodo-electrolito. Desde que equilibrio con un sólido signi- fica equilibrio con un superficie, esta debe estar en equilibrio con el interior, de otra manera la medición no tiene significado. Para las fases aleadas, que comunmente existen sobre un rango de compo- siciones, esto significa que la rapidez de difusión debe ser lo su- ficientemente alta para restaurar cualquier cambio en la composi- ción de la superficie mientras se está estableciendo el equilibrio. Para la mayor parte de las aleaciones, entonces, este equilibrio de be ser medido a temperaturas elevadas, con las dificultades que es- to conlleva. En la mayoría de los casos, las temperaturas requeri- das para apropiadas velocidades de difusión pone severas limitacio- nes en el número de electrolitos adecuados. Si el metal aniónico del electrolito tiene más de un estado de valencia, deben tomarse precauciones para asegurarse que sólo un estado conocido esté pre- sente. Aún más, la afinidad del anión por el componente más elec- tropositivo debe ser mucho menor que su afinidad por el otro com- ponente, de otra manera, la fuerza electromotriz creada en la cel- da será muy pequeña y por consiguiente muy difícil de medir. Por lo tanto este método no es satisfactorio para aleaciones binarias cuyos componentes están próximos en la serie electromotriz. Debe tomarse cuidado también en que el electrolito conduzca ionicamen- te y no electronicamente.

Excepto para las aleaciones de bajo punto de fusión, tales como las amalgamas, mediciones de fuerza electromotriz con so- luciones acuosas no son practicables. Se han efectuado mediciones usando sales fundidas como electrolitos a temperaturas modestas (500-800°K). Es tarea laboriosa y difícil el conseguir electrolitos ade- cuados para un problema dado. Solo puede darse crédito a los resul- tados cuando la reversibilidad de la celda ha sido establecida me- diante largas pruebas.

La aplicación de mediciones de fuerza electromotriz al estudio de la termodinámica de aleaciones en una amplia escala solo se efectuará probablemente en forma lenta. Muchos pares de metales no son adecuados, por ejemplo porque su electropositividad no difiere lo suficiente. Electrolitos existentes no son aplicables a muchos otros. Uno de los más promisorios avances al momento es el uso de electrolitos sólidos⁵.

En la fig. 1 se muestra la celda galvánica usada por Radcliffe et al⁶ para mediciones a altas temperaturas en sistemas metálicos. Esencialmente la celda consiste de una funda de sílice (A) que contiene a los electrodos y electrolito y que puede ser colocado en un horno tubular para mediciones a alta temperatura. Por el centro del tubo de sílice se introduce la funda (B) para la termocupla que va directamente hasta el fondo para medir la temperatura del electrolito. El diseño de la celda permite mantener una atmósfera pura de argón para evitar oxidación de los electrodos y electrolitos y es tal que los electrodos pueden introducirse y quitarse sin contaminar la atmósfera de argón. El electrodo de referencia, en este caso aluminio líquido puro, está contenido en una cápsula de aluminio (C) estableciéndose contacto eléctrico a través de la funda de electrodo de aluminio (D) por la cual pasan extensiones de alambre de tantalio. Los electrodos de la aleación se preparan en forma de varillas que se introducen hasta el electrolito a través de las fundas de electrodo (D). Dentro de la celda se colocan discos de tantalio como pantallas de radiación para disminuir los gradientes térmicos. El electrolito fundido consiste de una solución diluida de una sal del metal aniónico. La fuerza electromotriz de la celda se mide mediante potenciómetros de precisión. Con este tipo de celda se puede hacer mediciones en el rango de 800 - 1000°C.

2.2 Medidas de Presiones de Vapor⁷

Los métodos de presiones a vapor para determinar datos termodinámicos están basados a la relación:

$$\Delta \bar{G}_B = R T \ln \left(\frac{P}{P^0} \right)$$

en donde p y p^0 representan respectivamente la presión del vapor del componente más volátil en los estados aleados y puro respectivamente. Los métodos experimentales generalmente empleados para

medir estas presiones de vapor caen en dos categorías, dependiendo de la magnitud de las presiones a medir. Los métodos de alta presión (10^3 a 10^{-2} mm. Hg) incluyen el uso de aparatos estáticos tales como manómetros, gauges Bourdon e isotenis copios. Los métodos para bajas presiones (10^{-2} a 10^{-8} mm Hg) son en general dinámicos e involucran la evaluación de la rapidez de evaporación o sublimación de un espécimen en un vacío.

Desde que la cantidad de metal transferido de una fase condensada a una temperatura dada es proporcional a la presión de vapor y al tiempo transcurrido, metales que tienen presiones de vapor extremadamente bajas pueden ser sublimados en largos períodos para proporcionar cambios de peso mensurable, a partir de los cuales puede calcularse la presión de vapor. Muchos de estos métodos son variaciones de aquellos desarrollados por Knudsen⁸, y Langmuir⁹.

En el método de Langmuir un espécimen expuesto es calentado bajo un vacío y se calcula la rapidez de evaporación o sublimación midiendo el peso perdido durante un intervalo dado. En todos los casos debe hacerse una estimación, por ejemplo, por comparación con otros métodos, de la fracción de átomos que son rechazados nuevamente a la superficie de la muestra y condensadas.

En la figura 2 se muestra la celda empleada por Marshall et al¹⁰ para medir presiones de vapor por métodos de Langmuir. La presión de vapor se obtiene midiendo la pérdida de peso por evaporación de anillos metálicos de área superficial conocida, cuando los anillos son calentados por un horno de inducción de alta frecuencia en un vacío alto a una temperatura exactamente determinada y en intervalos de tiempo conocidos. Los anillos metálicos están soportados mediante varillas de molibdeno de 5 cm. de largo que están colocados en un cilindro de molibdeno de 6 mm. de diámetro y 1.5 cm. de largo. Los especímenes metálicos son anillos de 11 mm. de diámetro interior y 22 mm. de diámetro exterior con espesores que varían de 2.5 a 6 mm. Todo este conjunto está soportado por un alambre de tungsteno de 60 mils. de diámetro.

Los ángulos re-entrantes en la celda (ver sección A-A de la fig.2) están diseñadas para prevenir la formación de una película metálica continua sobre las paredes de la celda, las cuales se calentarían en el campo de alta frecuencia. La celda de cuarzo

zo vá conectada al sistema de vacío a través de un tubo de vidrio de 3 cm.

La temperaturas se leen con pirómetro optico a través de una ventana por encima de la celda.

La presión de vapor p , se determina de la cantidad de sustancia, m , que se ha evaporado de las muestras en el tiempo t , a través del area superficial A , usando la relación

$$P = \frac{m}{t A} \sqrt{\frac{2 \pi R T}{M}}$$

donde M es el peso molecular del gas.

Con el método Knudsen pueden hacerse determinaciones inambiguas de la presión de vapor. En este método el espécimen se coloca en una celda que tiene un pequeño orificio. El vapor, que a una temperatura dada está en equilibrio con la muestra, fluye a través del orificio hacia una región de alto vacío. Basado en la teoría cinética de los gases, la relación entre la presión de vapor de equilibrio y la masa m de un vapor que difunde a través de un orificio de espesor negligible y área A , en el tiempo t , es

$$P = \frac{m}{t A} \sqrt{\frac{2 \pi R T}{M}}$$

En donde M es el peso molecular del vapor, Para asegurar que la rapidez de difusión por área unitaria de orificio, m/tA , es directamente proporcional a la presión dentro de la celda, Kunsen¹¹ mostró que la razón del recorrido libre medio de los átomos que difunden en el vapor al radio del orificio debe ser mayor que 10. Esta condición establece un límite superior de cerca de 10^{-2} mm. Hg al rango de presiones sobre el cual el método puede emplearse. El límite inferior está determinado por la exactitud con el peso del material evaporado puede determinarse después de un experimento de razonable duración.

En la ecuación anterior se asume que la presión dentro de la celda Kundsén es la presión de vapor de equilibrio del espécimen y por lo tanto no es perturbada por los orificios. Whitman¹² sugiere que presiones de equilibrio nunca pueden exis-

tir debido a que el flujo molecular relativamente lento a las bajas presiones consideradas, no permite alcanzar un estado estacionario. Por otro lado Speiser¹³ concluye que el equilibrio en la celda no es perturbado por el orificio cuando la razón del área del orificio al área superficial efectiva del espécimen es considerablemente menor que la unidad. Esta condición asegura que la velocidad de sublimación sea mucho más grande que la velocidad de difusión.

Otro factor que debe considerarse es la resistencia al flujo del vapor de la celda producida por el espesor finito de paredes del orificio. Clausing¹⁴ investigó el problema y dedujo correcciones a la ecuación anterior basado en la razón de longitud del orificio al área del orificio.

En la Fig. 3 se muestra el aparato utilizado por Spedding et al¹⁵ para medir presiones de vapor por el método Knudsen. La celda de efusión que es de tantalio tiene un orificio en la tapa superior de un diámetro muy pequeño, en el orden de 0.2 cm. El metal o aleación se coloca en la celda la cual es tapada y pesada y colocada en el conjunto mostrado en la Fig.3.

El crisol de grafito sirve para mantener una temperatura uniforme alrededor de la celda de efusión y para evitar el retorno de átomos de metal en el vapor mediante la formación de carburos estables no volátiles. La temperatura se mide con termocuplas de chromel-alumel y platino-Rodio cuyas uniones van colocadas en el bloque de molibdeno que sostiene la celda de efusión.

Durante las mediciones se mantiene un vacío de 10^{-6} mm. o más. Para hacer las mediciones, un horno de tubo vertical se levanta alrededor del tubo que contiene la celda de efusión. El horno está a mayor temperatura que la temperatura a la cual se va hacer la medición y se requiere alrededor de 15 minutos para que se establezca equilibrio térmico entre el horno y la celda de efusión. La corrida experimental termina bajandose el horno. Este procedimiento da una incertidumbre máxima estimada de 5 minutos en el tiempo de inicio y 3 minutos en el tiempo de terminación o sea un total de incertidumbre en el tiempo total de la corrida de alrededor 3% para la corrida más corta. La celda con el metal se pesa antes y después de cada corrida para determinar la cantidad

que ha escapado de la celda.

Otra alternativa para determinar la velocidad de difusión consiste en condensar un isótopo radioactivo en una placa colectora¹⁶. La intensidad radioactiva puede ser relacionada al peso del material difundido. La ventaja de este método es que puede medirse más exactamente cambios de pesos más pequeños, lo que a su vez extiende el rango a presiones más bajas, y además se requiere menos tiempo para obtener una determinación reproducible de la rapidez de difusión. Esto último es importante en investigaciones de aleaciones ya que minimiza la posibilidad de cambios de composición durante el curso del experimento. Debe tenerse cuidado de eliminar errores del experimento. Debe tenerse cuidado de eliminar errores que surgen ya sea por incompleta condensación o resublimación del efuyente. Además debe hacerse una corrección para corregir la diferencia en masa entre el isótopo radiactivo y la mezcla natural de isótopos.

Una variación ingeniosa del método Knudsen, es el método de torsión-efusión¹⁷ que consiste en una celda de efusión suspendida mediante un fino alambre. La celda de efusión está constituida de tal manera que se desarrolla una fuerza torsional en el alambre conforme el vapor difunde en dirección horizontal a través de dos orificios colocados excentricamente. El ángulo de rotación de la celda está relacionada a la presión de vapor. Las dos grandes ventajas de esta técnica es que es mucho más rápida que las técnicas Knudsen refinadas y que no es necesario conocer la atomicidad del vapor. Las correcciones debidas a la longitud finita de los orificios han sido calculadas por Freeman y Searcy¹⁸. Las mediciones de presiones de vapor prometen tal vez más que las mediciones en celda galvánicas pero han sido explotadas aún menos. Generalmente se prefieren sistemas en los que solo uno de los componentes tenga apreciable presión de vapor ya que así el análisis químico del vapor no es necesario.

Los métodos que miden la rapidez de evaporación pueden estar sujetos a serios errores debido a agotamiento de uno de los componentes en la superficie. Conforme el componente más -volatil se evapora disminuye drásticamente su concentración en la superficie, a menos que mediante difusión sea reemplazado desde

el interior de la aleación. De modo que las presiones de vapor medidas serán muy bajas a menos que la rapidez de difusión sea rápida comparada con la rapidez de evaporación. Afortunadamente las técnicas de variar el tamaño del orificio en el método Knudsen, o el variar las velocidades de flujo del gas en el método de transporte hacen detectable este agotamiento superficial. En el método de torsión-efusión este agotamiento se reconoce inmediatamente.

El método de torsión-efusión difiere del método Knudsen en que la celda está suspendida de un alambre. El vapor difunde a través de dos orificios colocados en lados opuestos del recipiente de manera que se ejerce un torque sobre el alambre de suspensión. En la figura 4 se muestra un diagrama de la sección horizontal de una celda de efusión. Aquí F_1 y F_2 denotan las fuerzas ejercidas por el gas a una presión p al difundir a través de los dos orificios de áreas A_1 y A_2 respectivamente, ubicados a distancias d_1 y d_2 del eje de rotación de la celda.

Si el torque, D , hace que la celda rote un ángulo θ se tiene

$$D = F_1 d_1 - F_2 d_2 = T \theta$$

En donde T es la constante de torsión del alambre. De acuerdo a la teoría cinética de los gases la relación entre las fuerzas F_1 y F_2 y la presión p está dada por

$$F_1 = \frac{A_1 P}{2} \quad \text{y} \quad F_2 = \frac{A_2 P}{2}$$

Cuando la longitud del orificio es infinitesimal y cuando el gas difunde el vacío. Entonces

$$D = \frac{A_1 P d_1}{2} - \frac{A_2 P d_2}{2} = T \theta$$

y de aquí

$$P = \frac{2 T \theta}{A_1 d_1 - A_2 d_2}$$

Así, pues, midiendo el ángulo de torque y conociendo la geometría de la celda se puede encontrar la presión del vapor. Esta ecuación solo debe ser corregida para tomar en cuenta el espesor del orificio. Esto ha sido calculado por Searcy y Freeman¹⁸ y Shulz y Searcy, quienes dan una ecuación corregida en la siguiente forma

$$P = \frac{2 T \theta}{f_1 A_2 d_1 + f_2 A_2 d_2}$$

En donde f_1 y f_2 son factores de corrección. La constante de torsión del alambre se puede calcular de mediciones del periodo de oscilación cuando pesas de momento de inercia conocidos se suspenden del alambre

$$T = \frac{4 \pi^2 (I_1 - I_2)}{t_1^2 - t_2^2}$$

en donde I_1 y I_2 = momentos de inercia de las pesas

t_1 y t_2 = periodos de oscilación con las pesas.

El aparato que se muestra en la fig. 5 es el usado por Roy y Hultgren.¹⁷ La cámara del horno consiste de una cámara de acero (A) que está refrigerada a través de tubería de cobre (B) en el exterior. Un tubo (C) lleva una bomba de difusión y bomba mecánica de vacío a través de una trampa de nitrógeno líquido. Un hueco en la placa superior (D) conduce al sistema de suspensión. La temperatura se mide mediante termocuplas de chromel-alumel (P) embebidas en una "celda falsa" de tantalio. Dos pares de tubos de cobre (F) sirven tanto de conductores de potencia al horno como conductores de agua de refrigeración al horno.

El calentamiento se logra mediante diez hornillas de tungsteno (H) de 0.060" de diámetro que llevan corriente entre dos discos de cobre (G) aislados de mica. Un conjunto de tres pantallas de radiación de molibdeno (I) rodean la cámara del horno. La potencia es controlada mediante un powerstat de 7 KVA y es reducido mediante doce transformadores de 0.575 KVA en paralelo. El control de temperatura se logra mediante un controlador Leeds and Northrup actuado por señales de termocupla. El sistema de suspensión está encerrado en un tubo pirex (J). El filamento de torsión (Q) está suspendido de una barra de latón (R). En el extremo infe

rior del filamento está suspendido un galvanómetro de espejo (K), y un disco de aluminio de amortización (L) y un chuck (M) para mantener en sitio el conjunto del crisol. Un sello elástico (N) en el extremo superior del tubo pirex permite rotación de la barra, filamento y espejo sin que se pierda el vacío. Un engranaje de reducción (O) y un contador de revoluciones (S) están montados por encima del sistema de suspensión. Una fuente de luz y una escala están colocados a unos cinco pies del sistema y sirven para medir el ángulo de rotación.

Sería particularmente deseable un método estático para medir presiones de vapor en una aleación ya que así se elimina el problema de agotamiento superficial. Una de las ideas más prometedoras es el estudio del espectro de absorción de vapores en equilibrio con la aleación, lo cual se ha comprobado es practicable y exacto¹⁹. Dos o más componentes pueden ser estudiados y la relación de Gibbs-Duhem usarse para un chequeo interno de exactitud.

Brevemente, este método consiste en determinar concentraciones de especies en un vapor midiendo la cantidad de luz absorbida en ciertas frecuencias características. Sabido es que los átomos y moléculas pueden radiar o absorber luz de frecuencia definidas que están determinadas por los niveles de energía del constituyente. La presión de la especie en el vapor está relacionada a la disminución de intensidad de la radiación de frecuencia correspondiente a la frecuencia de resonancia de la especie. La cantidad de radiación absorbida depende del espesor de la celda que contiene al vapor y la concentración de la especie que efectúa la absorción. Esta relación se expresa mediante la ley de Beer-Lambert. Así:

$$\ln \frac{I_x}{I_0} = - ucx$$

donde: I_0 = - intensidad de radiación entrante de una cierta frecuencia

I_x = intensidad fuera de la celda

u = coeficiente de extinción

x = longitud del recorrido óptico a través de la celda

c = concentración de la especie en el vapor

Desde que $c = N/V$ y asumiéndose el gas es ideal

$$c = \frac{P}{RT}$$

$$\text{y } \ln \frac{I_x}{I_0} = - u_x \frac{P}{RT}$$

Así, midiendo la disminución logarítmica de la intensidad, se obtiene la presión multiplicada por una constante, $\frac{u_x}{R}$ que es una función de las variables del equipo y de las especies presentes en el vapor. Efectuando estas mediciones para el elemento puro y para el elemento en la aleación se obtiene la actividad del constituyente descado en la aleación.

En la fig. 6 se muestra el esquema del aparato utilizado por Cosarega et al.²⁰ para medir actividades en el sistema U - Bi.

La fuente de luz puede ser una lámpara de mercurio que proporcione un continuo en el rango de frecuencia deseado. La lámpara está contenida en una chaqueta refrigerada por agua y el voltaje de entrada a la lámpara se regula con un regulador de voltaje. En la fig. 7 se muestra la celda usada por ellos, la cual está hecha enteramente de cuarzo con ventanas planas ópticamente pulidas. La celda está contenida en un horno tubular en el cual se puede mantener una temperatura uniforme a $\pm 1^\circ \text{C}$ en la vecindad de la celda. Una navecilla que contiene el elemento volátil o la aleación se coloca en el centro de esta región isoterma. Un sistema de lentes plano-convexo se utiliza para obtener un haz paralelo de luz el cual se hace pasar a través de la celda de absorción. La radiación absorbida se analiza mediante un analizador espectro-químico que contiene una pequeña rejilla plana monocromática.

Antes de que radiación de la lámpara de mercurio que ha pasado a través de la celda alcance la rejilla de difracción, aproximadamente el 1% es reflejado por un espejo al frente de la rendija de entrada a un fototubo de referencia denominado Is. La radiación restante pasa a través del espectrógrafo y es registrada por el fototubo Ix que está colocado en la rendija de salida. La luz que llega al tubo Ix corresponderá a una radiación en una región de longitud de onda muy pequeña. Las

señales de los dos fototubos se llevan a un amplificador de dos canales y de allí son llevados a un registrador que da una traza de la razón de intensidades I_x/I_s como función de la longitud de onda. A la temperatura de medición la celda se mantiene en vacío estático asegurando así condiciones de equilibrio dentro de la celda.

3 - Métodos Calorimétricos²¹

Las investigaciones calorimétricas tienen el propósito de medir cantidades térmicas, específicamente (1) los efectos caloríficos asociados con procesos que ocurren en sistemas químicamente reactivos y (2) cambios en los contenidos caloríficos de sistemas no reactivos. En la primera categoría están los calores de reacción, en particular, los calores de formación y los calores de disolución. En principio, estos procesos se refieren a procesos isotérmicos o, pueden ser relacionados a una temperatura de referencia. En la segunda categoría de cantidades térmicas tenemos cambios en contenidos calóricos asociados a cambios de temperatura en sistemas no reactivos o cambios de fases tales como fusión. Los calores específicos pueden ser determinados, si se conocen los contenidos calóricos, diferenciando con respecto a la temperatura, o pueden ser medidos directamente relacionando la energía proporcionada a una muestra con el aumento de temperatura.

La calorimetría se distingue por su gran variedad de métodos y equipos. Los calorímetros se han clasificado como isotérmicos y adiabáticos, de baja temperatura; temperatura ambiente y alta temperatura; calorímetros de solución, calorímetros de reacción y muchos otros tipos más.

Los principales métodos calorimétricos para medir calores de formación de aleaciones son :

- a - Calorimetría en solución ácida.
- b - Mezcla directa
- c - Calorimetría de combustión
- d - Calorimetría en solución metálica

En la calorimetría en solución ácida²² el calor de formación de una aleación sólida se obtiene de la diferencia

entre el calor de solución de la aleación y los calores de solución de los metales puros en el solvente seleccionado. La exactitud del método para sistemas metálicos está limitada por el hecho que los calores de solución son grandes comparadas con ΔH_r . Debido a que el método limitado a temperaturas bajas las velocidades de solución son algunas veces demasiado lentas. También, a veces, el producto final de la solución es dudoso especialmente cuando se usan ácidos complejos. Así pues, la calorimetría en solución ácida está limitada a aquellas aleaciones que se disuelven rápidamente en ácidos simples y que dan productos finales que pueden ser determinados sin ambigüedad. Aún así, se ha comprobado que este método en general da resultados pobres para sistemas metálicos.

Se ha usado una variedad de métodos para determinar el calor de formación de aleaciones líquidas basándose en el principio de medir el cambio calórico al mezclar directamente los constituyentes de la aleación²³. Este método tampoco ha dado resultados confiables.

La calorimetría de combustión no se ha usado ampliamente en la determinación de calores de formación de aleaciones ya que la exactitud está limitada por el hecho de que los valores deseados deben ser obtenidos como pequeñas diferencias entre calores grandes de combustión de la aleación y metales puros. Además frecuentemente el producto final de combustión es cuestionable, especialmente si el metal puede existir en dos o más estados de oxidación y si, al final de la combustión se obtiene una mezcla de óxidos.

La calorimetría de solución en metal líquido, especialmente en estaño²⁴, tiene muchas ventajas en la determinación de calores de formación de aleaciones. El principio básico es el mismo que para calorímetros de solución en ácidos, o sea comparar el calor de solución de la aleación con el de sus elementos constituyentes en el estaño líquido. El estaño líquido es un solvente para la mayoría de los metales sólidos, dando al método amplia aplicabilidad. El proceso de solución puede llevarse a cabo a temperaturas razonablemente altas para obtener velocidades de disolución altas. Tampoco existen dudas acerca del estado final del

metal disuelto. Finalmente la ventaja más importante radica en el hecho de que los calores de solución medidos son del mismo orden de magnitud que el calor de formación deseado, cortándose así la multiplicación de errores inherentes en los métodos arriba mencionados.

En la fig. 8 se muestra el calorímetro usado por Orr, Goldberg y Hultgren²⁴ para la determinación de calores de formación de aleaciones mediante la técnica de disolución en estaño líquido.

El corazón del aparato es el baño de estaño líquido (A) contenido en un crisol de molibdeno. El crisol descansa en un soporte de lavita y está rodeado por una chaqueta de cobre revestida de níquel (B). La chaqueta está calentada mediante tres elementos de Nichrome conectados en serie y enrollados sobre un tubo de alundum (C) a los costados y en discos cerámicos (D) en los extremos de la chaqueta. Una serie de cinco pantallas de radiación (E) de níquel rodea los costados y extremos del horno del calorímetro para proporcionar aislamiento del resto del aparato. La temperatura de la chaqueta se mantiene constante mediante un termómetro de resistencia a platino que también va enrollado al tubo de alundum. Con este controlador es posible mantener temperaturas constantes dentro de $\pm .001^\circ$.

La temperatura del baño de estaño se mide mediante una termocupla de cobre-constantan que se extiende a través de un conducto en el fondo del crisol. La temperatura de la chaqueta se mide también mediante una termocupla en un hueco vertical cerca de la pared de la chaqueta terminando en un punto opuesto al crisol. Las dos termocuplas tienen un brazo común de constantan y están conectadas en forma tal que puede medirse independientemente la temperatura de cada una de ellas o la diferencia de temperaturas entre las dos. Se sigue la disolución de un metal en el baño de estaño líquido observando la diferencia de temperatura entre el crisol y la chaqueta. Las temperaturas de las termocuplas se miden mediante un potenciómetro doble White conectado a un galvanómetro de espejo, observado en una escala de graduada a través de un telescopio.

La parte superior del aparato contiene la unidad

de eyección (F) que contiene los especímenes (G) que pueden ser eyectados al baño de estaño, uno a la vez, a través de un tubo Vy-cor (H) y una abertura en la parte superior de la chaqueta de cobre. La unidad de eyección se mantiene en un horno tubular (I) que está rodeado por cuatro pantallas de radiación, de manera que los especímenes pueden ser calentados si se desea antes de dejarlos caer en el calorímetro. Las unidades del aparato están contenidas en una celda hermética (J) refrigerada con agua. La conexión entre la celda y la cubierta superior (K) que puede ser removida se hace hermética mediante sellos de vacío con anillos en O (L). La varilla de manipulación externa del eyeector de especímenes, el eje que conectado a un motor sirve para agitar el baño de estaño, y las guías para fuerza externa, termocuplas, y guías del controlador pasan fuera de la celda a través de sellos de vacío. Las mediciones se hacen bajo un vacío de cerca de 10^{-5} mm. Hg, para evitar oxidación del estaño y de los materiales que se estudian, para eliminar perturbaciones en la temperatura debidas a convección y para disminuir la transferencia de calor entre el crisol y la chaqueta.

El equivalente calórico del aparato se obtiene dejando caer al baño pellets de estaño a temperatura ambiente y midiendo el cambio de temperatura en el crisol.

Se han desarrollado diversos tipos de calorímetros para efectuar mediciones de calores específicos y contenidos calóricos. El conocimiento de estas cantidades es importante ya que permite extender las propiedades termodinámicas medidas a una temperatura a otras temperaturas de interés. También, cambios en los enlaces atómicos o configuraciones de una aleación con la temperatura se reflejan en su calor específico, lo que permite la posible evaluación de factores importantes en la teoría de aleaciones, tales como cambios en el ordenamiento, agrupamiento, efectos magnéticos, eléctricos y de zonas de Brillouin.

Las mediciones a bajas temperaturas en general están confinadas a la medición de calores específicos.

Se han desarrollado técnicas adecuadas para medir calores específicos con gran precisión desde unas pocas décimas

de grado Kelvin hasta temperatura ambiente.

En la fig. 9 se muestra el calorímetro usado por Phillips²⁵ para medir calores específicos de metales y aleaciones a bajas temperaturas. Temperaturas entre 1.1 y 0.1° K se obtienen mediante la demagnetización adiabática del sulfato de cobre y potasio. El contacto térmico con la pastilla de sal se logra moldeando a presión la sal en polvo sobre un sistema de delgados vanos de cobre que están unidos a un alambre de cobre. El espécimen metálico está sujetado mediante hilos dentro de una pantalla de cobre, que esta conectada térmicamente a la pastilla de sal. Todas las extensiones eléctricas se ponen en contacto térmico con la pantalla de cobre antes de llegar el espécimen metálico. Estas extensiones incluyen alambre de mangán estañado con soldadura suave para proporcionar una alta resistencia térmica sin aumentar la resistencia eléctrica. El contacto térmico entre el espécimen y la pastilla de sal se controla mediante un interruptor térmico de estaño o plomo, un lado del cual está soldado de lámina de cobre, que a su vez está conectada al espécimen mediante un barniz especial. Se establece y se corta el contacto térmico entre la pastilla de sal y el bulbo de un termómetro de vapor mediante un interruptor mecánico.

La temperatura del espécimen se mide con un termómetro de resistencia de carbono, el cual consiste de una delgada capa de Aquadag, pintada sobre alambre de cobre aislado con Formex y conectado al espécimen en la misma forma que el contacto con el interruptor superconductor. El voltaje del termómetro es comparado con el voltaje tomado de un potenciómetro y la diferencia es amplificada y registrada.

Se proporciona calor a la muestra mediante una resistencia de mangán arrollada directamente sobre la superficie y mantenida en sitio mediante barniz. La duración del período de calentamiento se mide mediante un dispositivo especial que puede leer con exactitud de un milisegundo.

Durante el experimento, la chaqueta de vacío que contiene la pastilla de sal y la muestra se cierra completamente para eliminar la entrada de calor por radiación y la entrada de mo

l culas de gas caliente a través del tubo de bombeo. La extensión eléctricas se introducen a través de sellos de vidrio Kovar. Al comenzar el experimento, el sistema se enfría a 4.2 K. La susceptibilidad magnética de la sal se calibra contra la presión de vapor del helio líquido a doce temperaturas entre 4.2 y 1.1 K. La sal se magnetiza a 1.1 K y, después de dejar unos treinta minutos para permitir la disipación del calor de magnetización y luego se demagnetiza la sal con el interruptor mecánico abierto. Con el interruptor superconductor cerrado, se calibra el termómetro de resistencia de carbón contra la susceptibilidad de la sal en cerca de treinta puntos entre 0.1 y 1.2 K. Entre puntos sucesivos de calibración, se aumenta la temperatura de la pastilla de sal mediante el calentador al que v  unido. Alrededor de dos minutos se requieren para obtener equilibrio térmico entre la sal y el termómetro luego de cada adición de calor.

Después de una segunda demagnetización, se abre el interruptor superconductor para aislar térmicamente el espec men de la pastilla de sal y entonces se mide el calor específico en la forma usual.

Estas mediciones a bajas temperaturas son interesantes porque permiten la contribución electrónica al calor específico, la cual depende de la densidad de estados cerca de la superficie de Fermi. También permiten estudiar transformaciones que generalmente ocurren a bajas temperaturas, tales como transformaciones ferromagnéticas, ferrimagn ticas y otras transformaciones de segundo orden. Prácticamente solo en muy pocas aleaciones se ha estudiado el calor específico a bajas temperaturas. Además con estas mediciones se puede determinar las entropías absolutas ya que de acuerdo a la tercera ley de la termodinámica la entropía de los elementos y aleaciones ordenadas a cero grados es cero, y a cualquier temperatura T , la entropía S_T esta dada por

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

Los calores específicos a bajas temperaturas también contribuyen a un mejor entendimiento de las fuerzas interatómicas de enlace ya

que dependen de las vibraciones de la red cristalina.

A temperaturas más altas se hacen más difíciles las mediciones del calor específico, ya que se hace más difícil la medición de temperaturas, el mantenimiento de temperaturas, el aislamiento térmico, mantener uniformidad de temperaturas, ocurre deterioración de la muestra, etc. Debido a esto, solo se han hecho muy pocas mediciones de calores específicos a temperaturas elevadas y estas pierden rápidamente su validez conforme la temperatura pasa de los 700°K. Debido a estos factores, a temperaturas altas se prefiere la medición de contenidos calóricos derivándose el calor específico de estas mediciones. En la segunda parte de este trabajo damos el detalle de la aplicación de este método al estudio de aleaciones oro-estaño. En esencia en este método la muestra se lleva a una temperatura alta T y luego se deja caer en un calorímetro que está a temperatura ambiente, en donde pueden medirse con exactitud las calorías cedidas por la muestra al enfriarse.

Los calores específicos se pueden determinar de la pendiente de la curva de contenido calórico versus temperatura. Así, $C_p = d(H_t - H_{298.15}) / dT$. Los calores específicos obtenidos de esta manera son de confianza si es que ellos no varían mucho con la temperatura. Sin embargo, la precisión de las mediciones de contenidos calóricos no es lo suficiente para detectar detalles de anomalías en el calor específico. Desafortunadamente existen muy pocas mediciones efectuadas sobre aleaciones, especialmente a temperaturas elevadas. Grandes esfuerzos se están haciendo para desarrollar nuevos métodos que permitan la medición de calores a altas temperaturas. Los métodos más prometedores son aquellos que aumentan enormemente la velocidad de las mediciones registrando electrónicamente la energía añadida y el aumento de temperatura, tal como los métodos de calentamiento con pulsos eléctricos²⁶.

En la fig.¹⁰ se muestra un esquema del aparato usado por Barriault es al²⁷ para medir calores específicos a elevadas temperaturas mediante pulsos eléctricos. El horno usado para calentar el espécimen es de resistencia de grafito con una atmósfera de helio. La cámara de trabajo tiene un diámetro de

4" por 8" de altura, La temperatura de operación máxima es de 2600°K. De acuerdo a Barriault et al, dentro de la cámara del horno se tiene esencialmente un cuerpo negro, de manera que no se necesita efectuar correcciones de emisividad en las determinaciones de temperatura de las muestras mediante pirómetros ópticos. Una vez que se ha elevado la muestra a la temperatura deseada y permitido que se estabilice se hace pasar un alto pulso de corriente continua a través de la muestra. Este pulso ocasiona que se disipe uniformemente potencia a través del volumen de la muestra. Si no se perdieran cantidades significativas de calor o si las mediciones se efectuaran mucho antes de que dichas pérdidas fueran significativas, la temperatura de cualquier región de la muestra aumenta linealmente con el tiempo. Así el calor específico, C_p , puede calcularse a partir de: la corriente I , que pasa a través del espécimen, la caída de voltaje, E , a través de una región uniformemente calentada del espécimen con una masa m , y la rapidez de aumento de temperatura en función del tiempo, dT/dt , esto está dado por

$$C_p = \frac{E I}{J m (dT/dt)}$$

J es el equivalente mecánico del calor. Los especímenes de $\frac{1}{2}$ " de diámetro y 4" de longitud se acanalan en una sección central de 2". La temperatura del espécimen se mide mediante un pirómetro óptico enfocado sobre el canal del espécimen. Los datos del pirómetro se registran en un registrador Dynagraph. El tiempo de respuesta es menor que 0.01 seg. La temperatura ambiente en el horno también se determina mediante pirómetro óptico.

La caída de voltaje se obtiene mediante sondas de tungsteno. La corriente se determina mediante la caída de voltaje a través de un shunt de alta capacidad.

Para finalizar, debe señalarse que la exactitud de los resultados de investigaciones calorimétricas varía grandemente ya que depende de muchos factores además del método usado. Pueden haber errores causados por impurezas en la muestra, por incompleto alcance de equilibrio, pueden ocurrir reacciones laterales de interferencia, etc. Además se pueden tener errores en la calibración, en la evaluación del calor intercambiado durante

las mediciones, en las lecturas de temperaturas y tiempo, etc. Se vé pues que al efectuar experimentos para medir cantidades termodinámicas en aleaciones debe tenerse extremo cuidado en el diseño del experimento, y un perfecto entendimiento de la influencia de las condiciones de la muestra en los resultados.

B - ESTUDIO CALORIMETRICO DE LA ALEACION ORO - ESTAÑO

1 - Introducción

De acuerdo a Hansen²⁸ la fase Au Sn existe en un rango estrecho de homogeneidad y se funde congruentemente a 691°K. Se ha mostrado que la fase sólida tiene la estructura ordenada (B8₁) isotópica con la del NiAs. Un esquema del diagrama de fases, tomado de Hansen se muestra en la fig. 11.

La información termodinámica para el AuSn consiste en calores de formación a varias temperaturas en el rango 273-873°K y contenidos calóricos y calores específicos en el rango 373 - 908°K. Una evaluación de los datos entonces existentes fue hecha en 1963 por Hultgren et al²⁹.

El contenido calórico del AuSn ha sido medido por Bottema y Jaeger³⁰ en el rango 373 - 581°K y por Kubaschewski³¹ en el rango 496 - 908°K. Misra, Howlett y Bever³² han medido capacidades caloríficas en el rango 613 - 753°K.

Existen varias discrepancias en los datos reportados por estos investigadores; por ejemplo, los contenidos calóricos reportados por Kubaschewski son muchos más altos que aquellos reportados por Bottema y Jaeger. Kubaschewski reporta una temperatura de fusión de 691°K y un calor de fusión de 3060 ± 80 cal/g.at; mientras que Misra et al reportan una temperatura de fusión de 692.4°K y un calor de fusión de 3370 ± 50 cal/g. at.

En la literatura se han reportado los siguientes calores de formación de Au Sn:

<u>INVESTIGADOR</u>	<u>METODO USADO</u>	<u>T°K</u>	<u>Cal/g.at</u>	<u>ESTADO REFERENCIA</u>
Misra et al ³²	Calorimetría Solución en Metal	273	3645	Au(s) , Sn (s)
Biltz et al ³³	Calorimetría solución a- cuosa	363	4100	Au(s) , Sn (s)
Kleppa ³⁴	Calorimetría Solución en metal	623	3580 [#]	Au(s) , Sn (s) sobre ca- lentado
Masse et al ³⁵	Calorimetría Solución en metal	696	3000	Au(l, sobreenfriado) Sn(l)
Kleppa ³⁶	Fem	873	2316	Au(l, sobreenfriado) Sn(l)

El valor determinado por Kleppa fue de - 4250 cal/at, gr. referido a oro sólido y estaño líquido. El valor de - 3580 se refiere a oro sólido y estaño sólido sobrecalentado y también ha sido corregido para tomar en cuenta el error encontrado en el calorímetro de Kleppa, que se determinó era 6.4% demasiado bajo para valores exotermicos de solución.

Estos calores de formación pueden ser comparados usando como base el calor de formación a 273°K determinado por Misra et al³² y los contenidos calóricos del AuSn determinado por Kubaschewski.³¹ Masse et al³⁵, por ejemplo, encontraron que el valor del calor de formación a 696°K derivado en esta manera, era 300 calorías menos exotérmico que el valor experimental encontrado por ellos.

Para resolver algunas de estas discrepancias se decidió medir los contenidos calóricos del AuSn a altas temperaturas. Adicionalmente también se decidió medir los contenidos calóricos de los elementos oro y estaño.

2 - Parte Experimental

2.1 Materiales

El oro usado en esta investigación fue obtenido de la American Smelting and Refining Co. con una pureza reportada de 99.999 y el estaño se obtuvo de la Vulcan Detinning Company, Sewaren, New Jersey, con una pureza reportada de 99.9998 $\frac{1}{2}$

2.2 Preparación de muestras.

Las muestras de metales puros se colocaron en cápsulas esféricas de vidrio de sílice de un diámetro de alrededor de 7/8 de pulgada, las cuales se evacuaron y sellaron, después de lo cual recocieron a alrededor de 100 grados debajo del punto de fusión.

Las aleaciones fueron preparadas colocando las cantidades apropiadas de elementos puros en las cápsulas de sílice, evacuando y sellando. Las aleaciones selladas fueron calentadas por encima del punto de fusión para permitir reacción y homogenización. Las muestras fueron lentamente enfriadas en el horno hasta la temperatura ambiente. En cada caso las cápsulas fueron llenadas a menos de la mitad del volumen total para evitar posibles roturas de la cápsula.

En la Tabla 1 se dan los pesos de las muestras y cápsulas.

2.3 Procedimiento Experimental

Los contenidos calóricos fueron medidos en calorímetro de caída (Fig.12) del tipo Bunsen con difenil eter, similar en principio a uno descrito en la literatura³⁷.

La muestra encapsulada está suspendida mediante alambre de platino-rodio en un horno de tubo vertical con arrollamiento de platino, hasta que alcanza la temperatura de equilibrio deseada y después de lo cual se deja caer en el calorímetro. El calor del espécimen entra en la cámara circundante que contiene difenil eter líquido y sólido a su temperatura de fusión 300°K, fundiendo isotérmicamente algo del sólido. El cambio de volumen resultante se mide mediante el desplazamiento de mercurio desde el fondo de la cámara a un tubo capilar horizontal calibrado, más la cantidad recibida en un vaso. El efecto calórico se calcula de la cantidad de mercurio desplazado usando el factor de calibración determinado por Jessup³⁸.

La temperatura de las muestras fueron medidas mediante una termocupla que fue chequeada durante las corridas experimentales en el mismo aparato contra los puntos de fusión del o-

ro y estaño. El acuerdo en ambos casos fue mejor que 0.5°C .

Los resultados para cada temperatura fueron corregidos para dar cuenta del calor perdido por la muestra durante la caída y por el contenido calórico de la cápsula de vidrio de sílice.

Para evaluar las pérdidas calóricas, se efectuó una serie de corridas en el rango $400^{\circ} - 1500^{\circ}\text{K}$ con las cápsulas de sílice conteniendo platino, cuyo contenido calórico se conoce con bastante exactitud³⁴. Los contenidos calóricos de las cápsulas fueron calculados usando valores tabulados por Kelley⁴⁰ para vidrio de sílice.

Los datos experimentales de pérdidas de calor se presentan en las Tablas 2 y 3; y en la fig. 13.

Todos los contenidos calóricos medidos han sido corregidos para dar cuenta de la diferencia entre temperatura del calorímetro de 300°K y la temperatura de referencia standard 293.15°K . Para el oro esta corrección $H_{300} - H_{293}$ es de 11.21 cal/at.gr., para el estaño es 11.93 cal/gr.at. y para el AuSn es de 11.15 cal/at. gr.

3 - Resultados Experimentales

Los contenidos calóricos medidos para el oro, estaño se presentan en las tablas 4-6. Los resultados están dados en las figs. 14 - 16 como gráficos de la función $Y = \frac{H_T - H_{298.15}}{T - 298.15}$ junto con los valores experimentales reportados por otros investigadores, Se han trazado, curvas promediadas que concuerdan con los datos experimentales dentro de una dispersión de ± 20 cal y las cuales se unen sin discontinuidad con los datos a bajas temperaturas en los casos del oro y estaño. Esto último no ha sido posible con el AuSn por no existir datos para temperaturas más bajas.

Valores promedios para contenidos calóricos se presentan en la tabla 7.

4 - Discusión de Resultados

Oro

Los contenidos calóricos del oro fueron medidos en el rango $404^\circ - 1486^\circ\text{K}$. Mediciones previas han sido reportadas por Jaeger, Bottema y Rosenbohm⁴¹ ($692-1270^\circ\text{K}$); Wüst, Meuthen y Durrer⁴² ($373-1573^\circ\text{K}$); Umino⁴³ ($373-1523^\circ\text{K}$) y por Sahlapfer y Debrunner⁴⁴ ($665-1124^\circ\text{K}$). Las mediciones de Jaeger et al. son ligeramente más altas hasta 900°K , pero concuerdan bastante bien con los datos presentes a las temperaturas más altas. Las mediciones de Wüst et al. muestran dispersión, son más altas para $T < 1000^\circ\text{K}$ y más bajas a las temperaturas más altas.

Las mediciones de Schlöpfer y Debrunner son ligeramente más altas en todo el rango de temperaturas.

Se ha observado que ocurre un pronunciado aumento en los valores del contenido calórico, comenzando este alrededor de 30 grados debajo del punto de fusión. Es difícil explicar este efecto sobre la base de impurezas, desde que la alta pureza de las muestras precluye grandes efectos debido a impurezas. Parece que esto puede ser un efecto debido a un aumento no-lineal de la capacidad calorífica debajo de la temperatura de fusión. Un valor para el calor de fusión se encontró tomando la diferencia en los contenidos calóricos del oro líquido y sólido en su punto

de si3n, el contenido cal3rico del s3lido incluyendo el aumento arriba mencionado. El valor as3 obtenido fue $H_m = 2946 \text{ cal/gr. at}$, dando una entrop3a de fusi3n $S_m = 2.20 \text{ eu}$, ligeramente menor que valores publicados en la literatura.

Esta3o

Los contenidos cal3ricos del esta3o han sido medidos en el rango $405^\circ - 924^\circ\text{K}$. Mediciones previas han sido reportadas por Awbery y Griffiths⁴⁵ ($366^\circ - 56^\circ\text{K}$); Iitaka⁴⁶ ($356-589^\circ\text{K}$); Jaeger y Bottema⁴⁷ ($373-493^\circ\text{K}$); Sch3bel⁴⁸ ($373-473^\circ\text{K}$); Orr, Neuten y Durrer⁴² ($373-1273^\circ\text{K}$).

Los resultados de Awbery y Griffiths son ligeramente mayores que los datos obtenidos en esta investigaci3n. Los resultados de Iitaka muestran dispersi3n pero en general est3n en buen acuerdo en los presentes resultados. Los contenidos cal3ricos de Jaeger y Bottema est3n en excelente acuerdo con los datos presentes. Los de Sch3bel son ligeramente mayores. Aquellos de Umino son muy mayores para el s3lido y l3quido hasta 600°K , sin embargo a temperaturas m3s altas est3n en excelente acuerdo con los presentes resultados. Los resultados de W3st, son m3s altos en todas las temperaturas. Los contenidos cal3ricos de Orr, Heffan y Hultgren est3n en excelente acuerdo con los presentes datos hasta 700°K .

A temperaturas m3s altas los datos presentes tienen a ser m3s bajos que aquellos derivados de calores espec3ficos de Orr et al. M3s mediciones de contenidos cal3ricos ser3an deseables a temperaturas por encima de los 700°K para resolver esta ligera discrepancia.

Se encontró que el calor a la temperatura de fusión de 505°K era S_m 3.31 eu en buen acuerdo con los siguientes valores previamente reportados:

<u>INVESTIGADOR</u>	<u>Hm, cal/at. gr.</u>
Oelsen ⁵⁰	1730-1660
Oelsen, Oelsen y Thiel ⁵¹	1690
Oelsen, RiesKamp y Oelsen ⁵²	1720
Bartenev ⁵³	1660
Cavallaro ⁵⁴	1710
Person ⁵⁵	1690

Au Sn

Los contenidos calóricos del Au Sn han sido medidos en el rango $416-917^{\circ}\text{K}$. Previamente mediciones han sido reportadas por Bottema y Jaeger³⁰ ($398-581^{\circ}\text{K}$) y Kubaschewki³¹ ($495-908^{\circ}\text{K}$).

Los resultados de Bottema y Jaeger están en excelente acuerdo con los presentes datos. Aquellos de Kubaschewki son mucho más altos en todas las temperaturas.

Como en el caso del oro se ha observado un rápido aumento en los valores del contenido calórico, empezando alrededor de los 30 grados debajo del punto de fusión. Un efecto similar fué observado por Bottema y Jaeger³⁰. Misra, Howlett y Beber³⁷ también han observado un rápido aumento no lineal en el calor es

pecífico, el cual también comienza alrededor de los 30 grados debajo del punto de fusión. En este caso también parece que esto es un efecto real y no debido a impurezas o pre-fusión o gradientes en las muestras.

Se encontró que el punto de fusión era de 693°K lo que está en buen acuerdo con los 691°K reportado por Kubaschewski³¹ y 692.4 K reportado por Misra, Howlett y Bever³².

Se encontró que el calor de fusión era $\Delta H_m = 2811$ cal/at.gr. que da una entropía de fusión de $\Delta S_m = 4.05$ eu. Aquí nuevamente el contenido calórico del sólido incluye el súbito aumento debajo del punto de fusión.

El calor de fusión reportado por Kubaschewski es 3060 cal/gr. at. Por razones que se dan abajo creemos que las mediciones de contenidos calóricos de Kubaschewski están errados y por lo tanto el calor de fusión derivado de estas mediciones también está errado. Misra et al.³² midieron las propiedades térmicas del AuSn en el rango $613-753^{\circ}\text{K}$, usando un calorímetro con gradiente de temperatura constante. Ellos observaron un rápido aumento no lineal en la capacidad calorífica del sólido que comenzaba con 30 grados debajo del punto de fusión y una rápida caída en la capacidad calorífica del líquido justo encima del punto de fusión. En el calor de fusión por ellos reportado estos dos efectos se consideran como perteneciendo al proceso de fusión. Su valor para el calor de fusión es alrededor de 550 calorías mayor que el valor encontrado en la presente investigación. Los efectos mencionados aumentan sólo cerca de 60 calorías al calor de fusión en la presente investigación. No podemos explicar la gran desviación en el calor de fusión de Misra et al.

Biltz et al.³³ midieron el calor de formación de Au Sn sólido a 363°K mediante calorimetría en solución acuosa. Ellos encontraron $\Delta H_{f,363^{\circ}\text{K}} = 4100$ cal/at.gr. referido a oro y estaño sólido. Kleppa³⁶ usando técnicas electrolíticas (fem) midió el calor de formación del AuSn líquido a 873°K . El encontró $\Delta H_{f,873^{\circ}\text{K}} = -2316$ cal/at. gr. referido a estaño líquido y oro líquido sobreenfriado. Keppa³³ también mediante calorimetría en solución metálica encontró que el calor de formación de

AuSn sólido a 623°K era $\Delta H_{f,623^{\circ}\text{K}} = -4250 \text{ cal/at.gr.}$ referido a oro sólido y estaño líquido. Más tarde Kleppa llamó atención a un error de calibración encontrados en su calorímetro,^{34, 56} la naturaleza del error siendo tal que todos los calores de solución exotérmicos medidos eran alrededor de 6.4% demasiado bajos. Efectuando las correcciones apropiadas, el valor se convierte en $\Delta H_{f,623^{\circ}\text{K}} = -3580 \text{ cal/at.gr.}$ referido a oro sólido y estaño sólido "sobrecalentado". Misra, Howlett y Bever³² mediante calorimetría en solución metálica encontraron

$\Delta H_{f,273^{\circ}\text{K}} = -3645 \text{ cal/at.gr.}$ referido a oro sólido y estaño sólido; y Masse et al³⁵ también mediante calorimetría en solución metálica encontraron $\Delta H_{f,696^{\circ}\text{K}} = -3000 \text{ cal/at.gr.}$ referido a estaño líquido y oro líquido "sobrecalentado".

Para comparar estas diferentes mediciones se han tomado como base el calor de formación 273°K determinado por Misra et al³² y los contenidos calóricos encontrados en la presente investigación se han usado para encontrar el calor de formación en función de la temperatura. Los resultados se presentan en la tabla 8. En la figura 17 estos resultados se presentan junto con los previos valores reportados. Se han tomado cuidado en referir estos calores de formación al mismo estado de referencia.

De estos resultados se ve que el calor de formación reportado por Biltz et al³² a 363°K difiere en más de 400 /calorías del calculado, pero esto no sorprende ya que los calores de formación mediante calorimetría en solución acuosa son en general inexactos. Lo mismo puede decirse del calor de formación a 873°K determinado por Kleppa³⁶, usando técnicas electrolíticas, que difiere en cerca de 500 calorías del calor de formación calculado. Se puede ver también que existe muy buen acuerdo entre calor de formación calculado a 623°K y el valor experimental de Kleppa³⁴ usando calorimetría en solución metálica. También puede observarse que el calor de formación evaluado en esta manera difiere del valor experimental de Masse et al³⁵, usando calorimetría en solución metálica en cerca de 45 calorías, lo que es mucho menor que las incertidumbres experimentales combinadas en las determinaciones de Misra et al, Masse et al, y datos presentes.

Así, la discrepancia de 300 calorías entre los valores de Masse et al y Misra et al no existe si, para hacer la comparación, se usan los datos presentes en vez de usar valores de Kubaschewki. Esta es la evidencia significativa que dá más validez a nuestros resultados y que indica que las mediciones previas de los contenidos calóricos del AuSn hechas por Kubaschewki están erradas.

TABLA 1

PESO Y COMPOSICIONES DE LAS MUESTRAS Y PESOS DE LAS CÁPSULAS

P l a t i n o

<u>Muestra</u>	<u>Peso del Metal, grs.</u>	<u>Peso de la cápsula, grs.</u>
1	13.7850	1.9407
2	13.7850	2.0899
3	11.8108	3.0083

O r o

<u>Muestra</u>	<u>Peso del Metal, grs.</u>	<u>Peso de la cápsula, gra.</u>
1	15.0340	2.1477
2	15.0302	2.1465
3	9.9816	3.2728
4	16.5758	3.3051
5	18.1602	2.9705

E s t a ñ o

<u>Muestra</u>	<u>Peso del Metal, grs.</u>	<u>Peso de la cápsula, grs.</u>
1	7.2820	2.1493

A u S m

<u>Muestra</u>	<u>Peso Oro, grs.</u>	<u>Peso estaño, grs.</u>	<u>Peso Cáps. grs.</u>	<u>Fr. At. Oro</u>
1	7.2814	4.3903	2.0070	0.500
2	7.3027	4.4005	1.7393	0.500

TABLA 2

PERDIDA DE CALOR EN MUESTRAS DE PLATINO

<u>Muestra 1</u>		<u>Muestra 2</u>		<u>Muestra 3</u>	
<u>T₁ °K</u>	<u>Calor per- dido, cal</u>	<u>T₁ °K</u>	<u>Calor per- dido, cal</u>	<u>T₁ °K</u>	<u>Calor per- dido, cal</u>
357.55	1.13	1067.06	7.58	1194.82	12.12
402.55	1.88	1239.23	14.83	1198.07	9.84
490.65	2.74	1290.98	13.24	1200.51	12.36
604.25	1.78	1292.82	11.60	1278.60	7.75
697.45	2.78	1537.82	31.81	1280.40	13.48
780.85	1.64			1303.98	9.79
782.15	3.03			1351.82	9.94
791.45	1.94			1354.42	10.37
923.95	5.33			1355.57	13.96
995.95	8.96			1361.57	16.46
998.85	5.57			1424.15	15.56
1217.15	12.08			1426.23	14.81
1399.25	19.31			1497.32	18.65
1512.65	33.39			1502.57	20.54
1527.80	24.32				

TABLA 3

PERDIDA DE CALOR EN MUESTRAS, PROMEDIADO

<u>T₁ °K</u>	<u>Pérdida de calor, cal</u>
300	0.00
400	1.60
500	1.63
600	1.65
700	2.25
800	2.95
900	4.00
1000	5.35
1100	7.10
1200	9.35
1300	12.10
1400	15.45
1500	19.80

TABLA 4

CONTENIDOS CALORICOS MEDIDOS PARA EL ORO

MUESTRA 1

<u>T_i °K</u>	<u>H_t - H_{298.15}, cal/at.gr.</u>	<u>H_t - H_{298.15} T - 298.15 cal/at.gr. °K</u>
404.15	633.01	5.972
405.78	662.88	6.159
406.15	653.84	6.054
406.40	653.71	6.039
406.65	671.13	6.186
436.55	954.34	5.968
457.82	969.19	6.070
458.16	968.67	6.054
466.35	1045.21	6.214
466.45	1026.57	6.100
466.59	1022.38	6.070
484.65	1149.07	6.161
484.90	1140.56	6.107
484.48	1138.07	6.075
485.59	1138.72	6.075
502.05	1250.48	6.133
502.65	1253.62	6.130
503.70	1257.55	6.118
507.65	1280.48	6.112
507.78	1265.41	6.036
508.48	1281.27	6.092
532.67	1426.17	6.080
533.26	1442.15	6.134
596.48	1845.02	6.184
596.93	1850.00	6.190

TABLA 4 Cont.

CONTENIDOS CALORICOS MEDIDOS PARA EL ORO

MUESTRA 1

T_i °K	$H_t - H_{298.15}$, cal/at. gr.	$\frac{H_t - H_{298.15}}{T - 298.15}$, cal/at.gr. °K
693.75	2462.36	6.224
694.45	2476.12	6.248
810.85	3214.65	6.270
811.35	3216.09	6.267

MUESTRA 2

858.15	3534.82	6.312
859.35	3561.43	6.346
919.45	3951.82	6.361
919.85	3963.35	6.375
999.05	4497.76	6.417
1000.78	4509.95	6.419
1139.70	5455.46	6.483
1140.32	5484.95	6.513
1299.82	6607.50	6.596
1301.79	6600.69	6.577
1358.48	10.141.60	9.563

MUESTRA 3

1295.65	6334.97	6.652
1327.60	6902.75	6.705
1327.70	6895.05	6.697

TABLA 4 Cont.

CONTENIDOS CALORICOS MEDIDOS PARA EL ORO

MUESTRA 4

T_i °K	$H_t - H_{298.15}$ cal/at. gr.	$\frac{H_t - H_{298.15}}{T - 298.15}$ cal/at.gr°K
1116.88	5319.60	6.497
1221.93	6067.87	6.570
1224.73	6115.16	6.600
1313.15	6756.11	6.656
1313.24	6744.47	6.644
1313.69	6788.20	6.684
1321.73	6906.79	6.748
1329.74	6880.37	6.775
1331.25	6819.81	6.601
1466.40	10.954.89	9.377

MUESTRA 5

1323.25	6891.32	6.723
1324.65	6885.90	6.708
1326.57	6921.54	6.730
1328.90	6897.92	6.692
1340.15	10.029.31	9.625
1340.82	9963.55	9.556
1343.32	9998.33	9.556
1423.23	10.635.27	9.453
1428.57	10.640.25	9.413
1485.98	11.121.18	9.363

TABLA 5

CONTENIDOS CALORICOS MEDIDOS PARA EL ESTAÑO

MUESTRA 1

T_i °K	$H_t - H_{298.15}$, <u>cal/at.gr.</u>	$H_t - H_{298.15}$, <u>T = 298.15,</u> <u>cal/at.gr°K</u>
405.27	703.01	6.563
405.40	701.55	6.541
406.15	722.08	6.686
407.05	735.11	6.750
456.40	1,073.17	6.781
457.15	1,064.36	6.694
457.60	1,061.10	6.655
465.52	1,138.04	6.800
465.65	1,125.16	6.717
465.67	1,127.61	6.731
466.05	1,154.66	6.877
485.26	1,275.76	6.818
485.48	1,267.45	6.766
485.90	1,290.11	6,871
486.15	1,284.89	6,835
501.48	1415.29	6.961
502.15	1406.16	6.893
502.78	1406.97	6.876
503.26	1422.13	6.933
509.82	3103.71	14.663
509.93	3159.94	14.921
509.93	3142.99	14.841
513.82	3181.78	14.753
535.15	3329.13	14.047
595.60	3759.43	12.639
596.26	3741.66	12.551
692.37	4408.29	11.182
810.35	5k58.87	10.072
920.65	5889.89	9.462
923.95	5879.45	9.395

TABLA 6

CONTENIDOS CALORICOS MEDIDOS PARA EL AuSn

MUESTRA 1

T_i °K	$H_t - H_{298.15}$, cal/at.gr.	$H_t - H_{298.15}$ $T = 298.15$, cal/at.gr°K
406.40	681.32	6.294
406.50	677.26	6.251
406.65	676.72	6.237
455.65	982.73	6.240
456.52	998.28	6.303
457.15	985.98	6.201
465.15	1062.11	6.360
466.37	1043.04	6.200
467.40	1085.50	6.414

MUESTRA 2

502.40	1307.41	6.401
502.77	1301.34	6.360
502.90	1303.40	6.366
504.05	1310.60	6.363
508.60	1332.09	6.330
508.60	1350.30	6.416
508.82	1316.18	6.248
509.82	1331.69	6.291
533.05	1480.98	6.305
533.95	1495.14	6.341
535.05	1529.12	6.455
595.60	1921.56	6.460
596.15	1907.94	6.402
633.26	2196.13	6.553
651.93	2325.33	6.673
664.05	2420.13	6.614
664.25	2409.84	6.582
680.59	2564.03	6.704
682.25	2582.37	6.723
693.35	3816.73	9.658

TABLA 6 Cont.

CONTENIDOS CALORICOS MEDIDOS PARA EL AuSn

MUESTRA 2

T_i °K	$H_t - H_{298.15}$, cal/at.gr.	$H_t - H_{298.15}$ $T - 298.15$, <u>Cal/at.gr°K</u>
693.65	2870.29	7.257
694.15	5504.89	13.901
694.95	5493.56	13.855
704.05	5573.54	13.731
751.95	5946.42	13.104
791.35	6236.91	12.646
791.35	6246.08	12.664
915.79	7290.83	11.804
916.65	7268.31	11.752

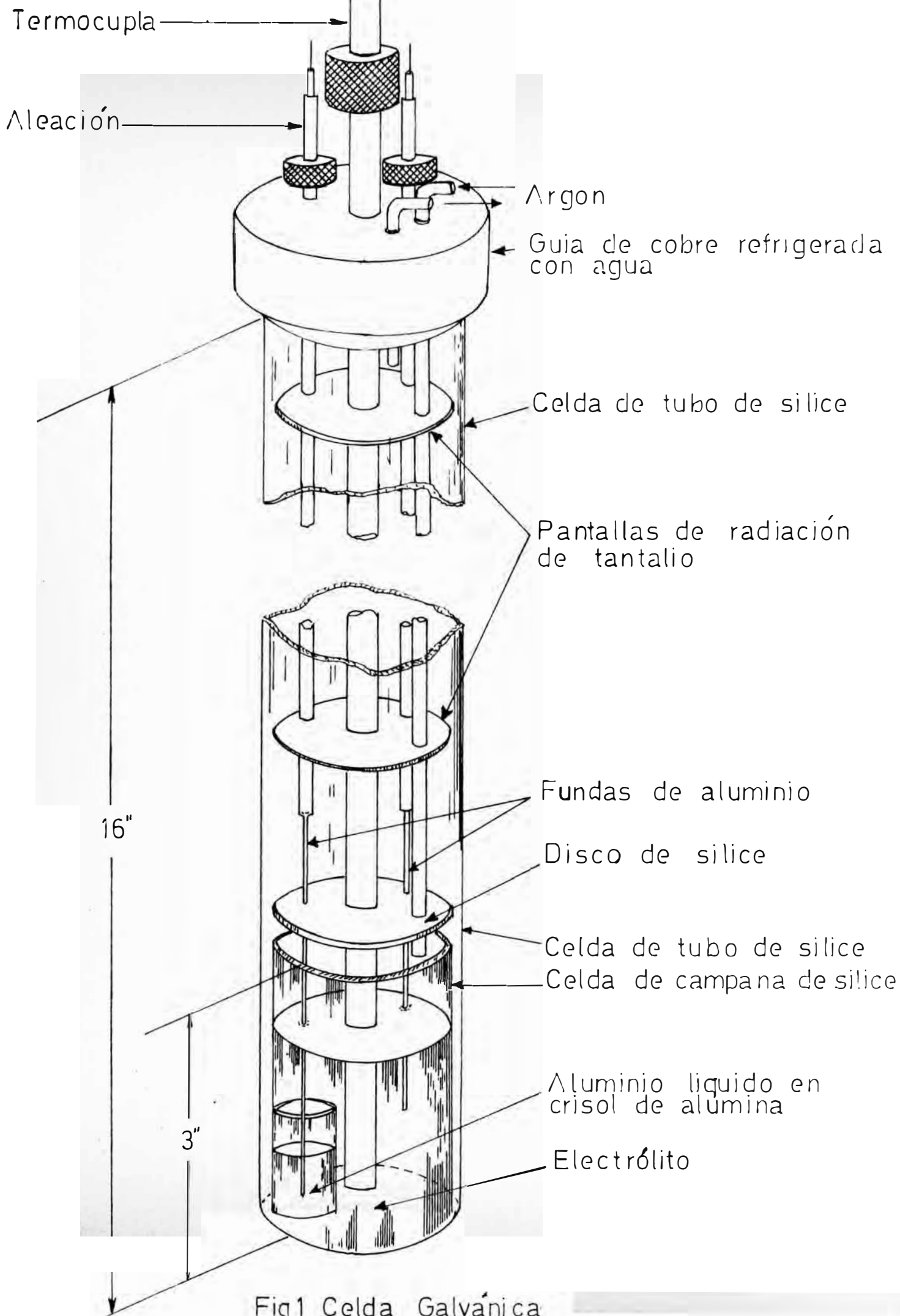
TABLA 7

CONTENIDOS CALORICOS PROMEDIADOS PARA EL Au, Sn y AuSn

<u>Au</u>		<u>Sn</u>		<u>AuSn</u>	
<u>T_i °K</u>	<u>H_t-H298.5</u> <u>cal/at.gr.</u>	<u>T_i °K</u>	<u>H_t-H298.15</u> <u>cal/at. gr.</u>	<u>T_i °K</u>	<u>H_t-H298.15</u> <u>cal/at.gr.</u>
298.15	0	298.15	0	298.15	0
400	620	350	340	400	635
500	1237	400	679	500	1279
600	1865	450	1030	600	1948
700	2508	500	1391	630	2160
800	3162	505(s)	1248	660	2388
900	3825	505(1)	3103	690	2651
1000	4502	550	4313	693(s)	2681
1100	5192	600	3764	693(1)	5492
1200	5907	700	4453	700	5545
1300	6662	800	5094	750	5930
1318	6818	900	5718	800	6322
1336(s)	7005			850	6710
1336(1)	9951			900	7141
1400	10,425				
1500					

TABLA 8CALORES DE FORMACION DEL AuSn

<u>Ti °K</u>	<u>ΔH_f, cal/at.gr.</u>	<u>Estado de Referencia</u>
298.15	- 3640	Au(s), Sn(s)
400	- 3655	Au(s), Sn(s)
500	- 3665	Au(s), Sn(s)
600	- 3670	Au(s), Sn(s, sobrecalen- tado)
693(s)	- 3555	Au(s), Sn(s, sobrecalen- tado)
693(l)	- 3045	Au(l, sobre-enfriado), Sn(l)
700	- 3040	Au(l, sobre-enfriado), Sn(l)
800	- 2900	Au(l, sobre-enfriado), Sn(l)
900	- 2735	Au(l, sobre-enfriado), Sn(l)



↑ a la bomba de vacio

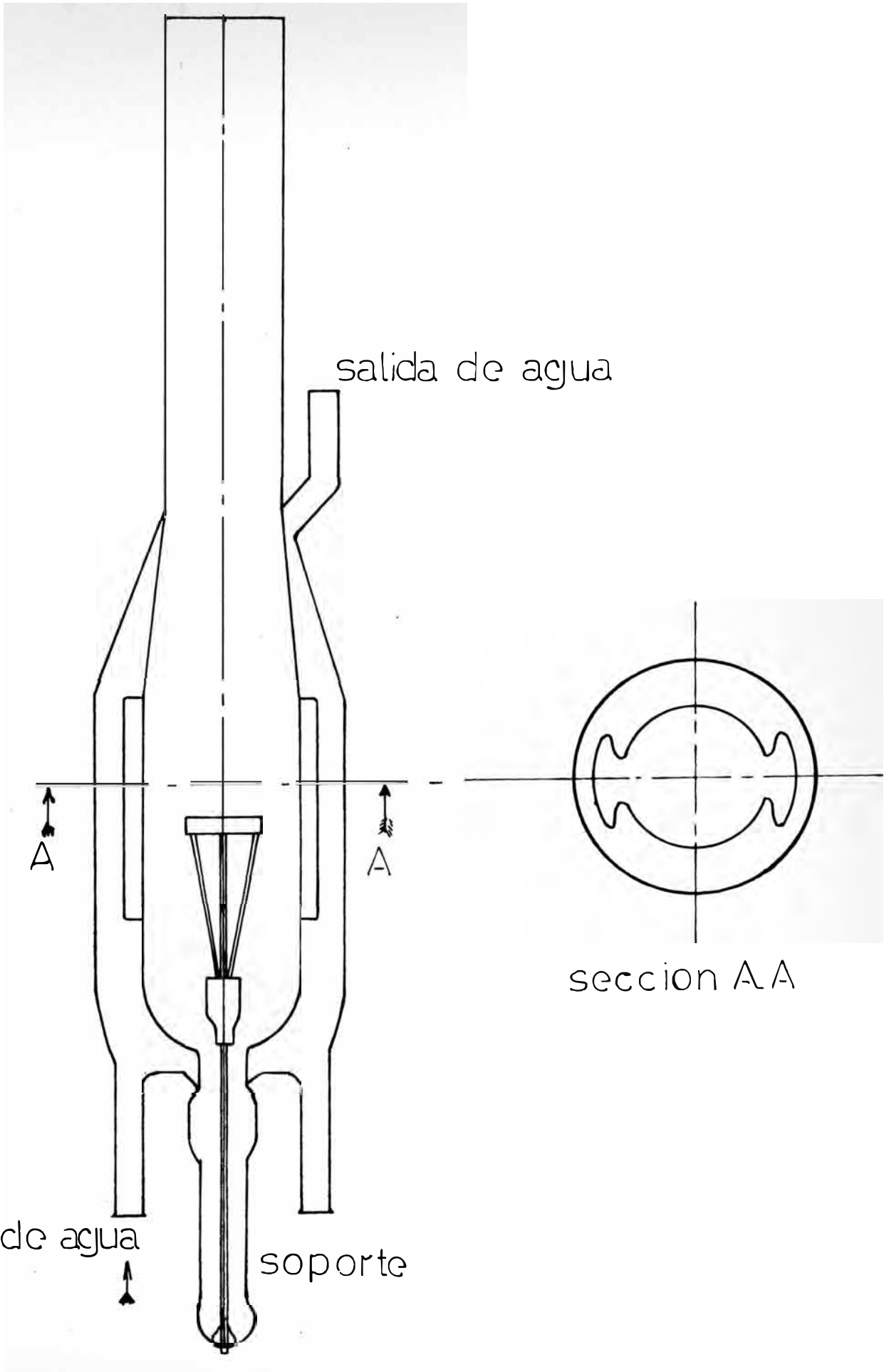


Fig.2. Celda de Cuarzo para mediciones Langmuir

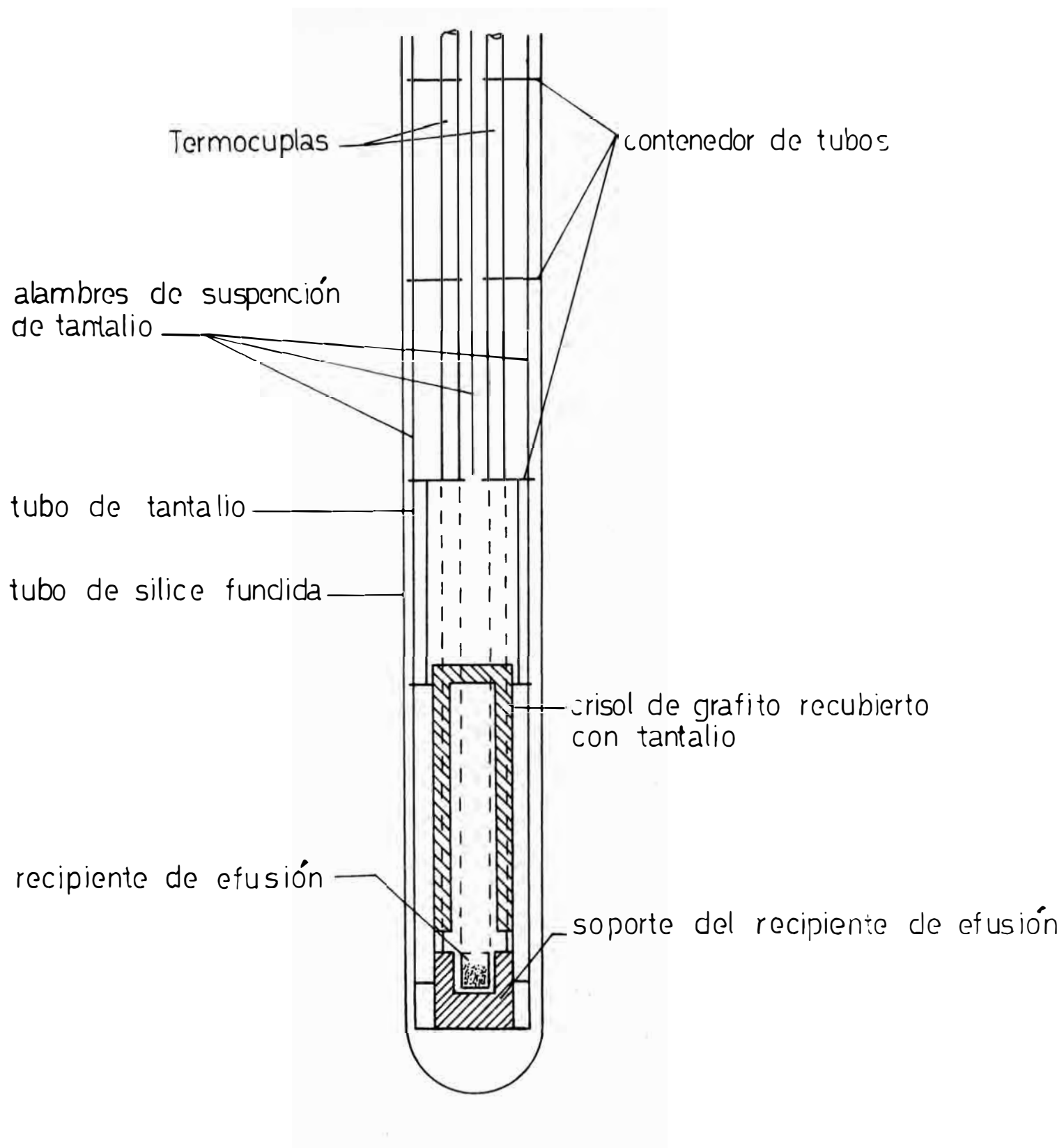


Fig.3. Aparato para mediciones Knudsen

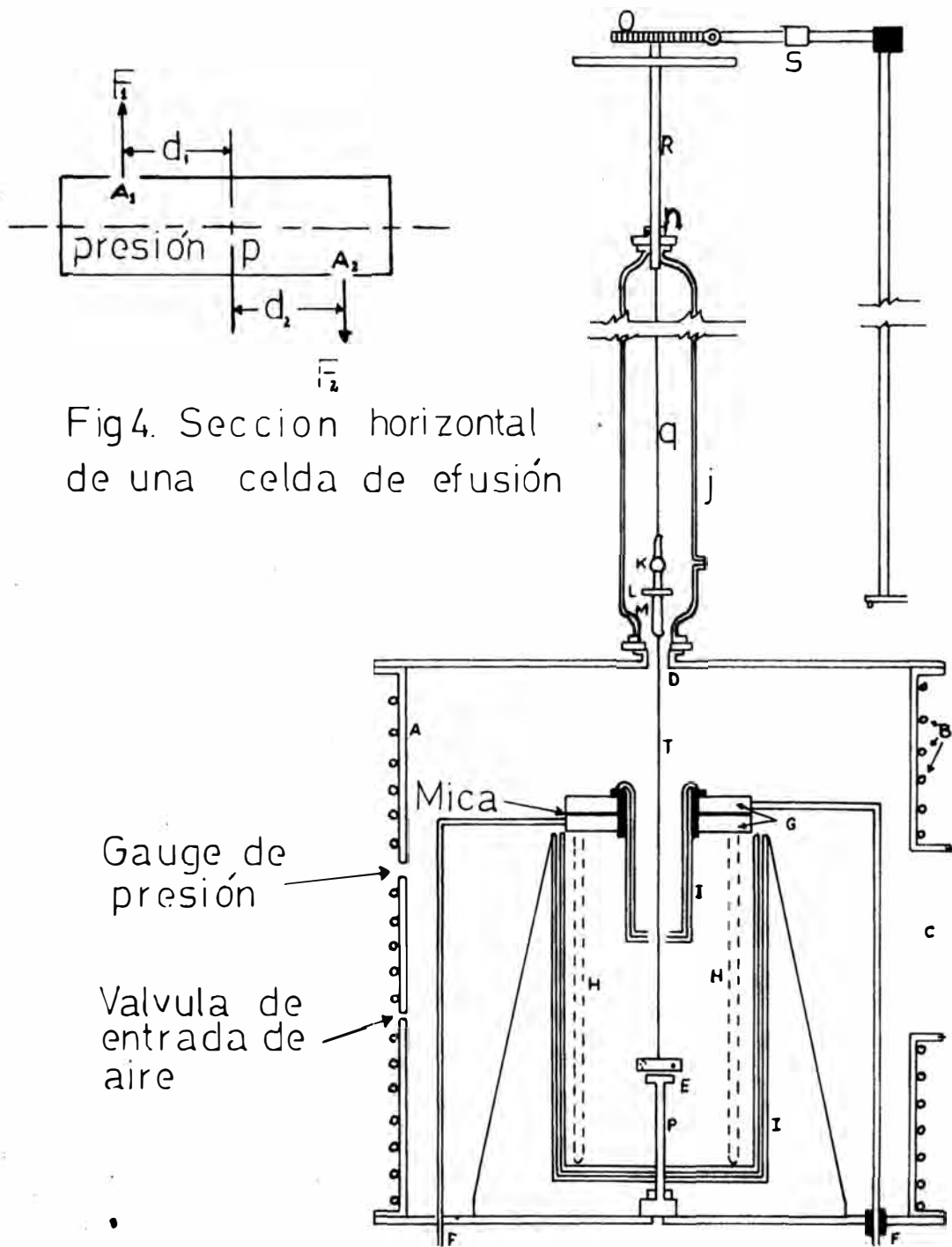


Fig4. Seccion horizontal de una celda de efusion

Fig.5 Aparato de Torsion- efusion

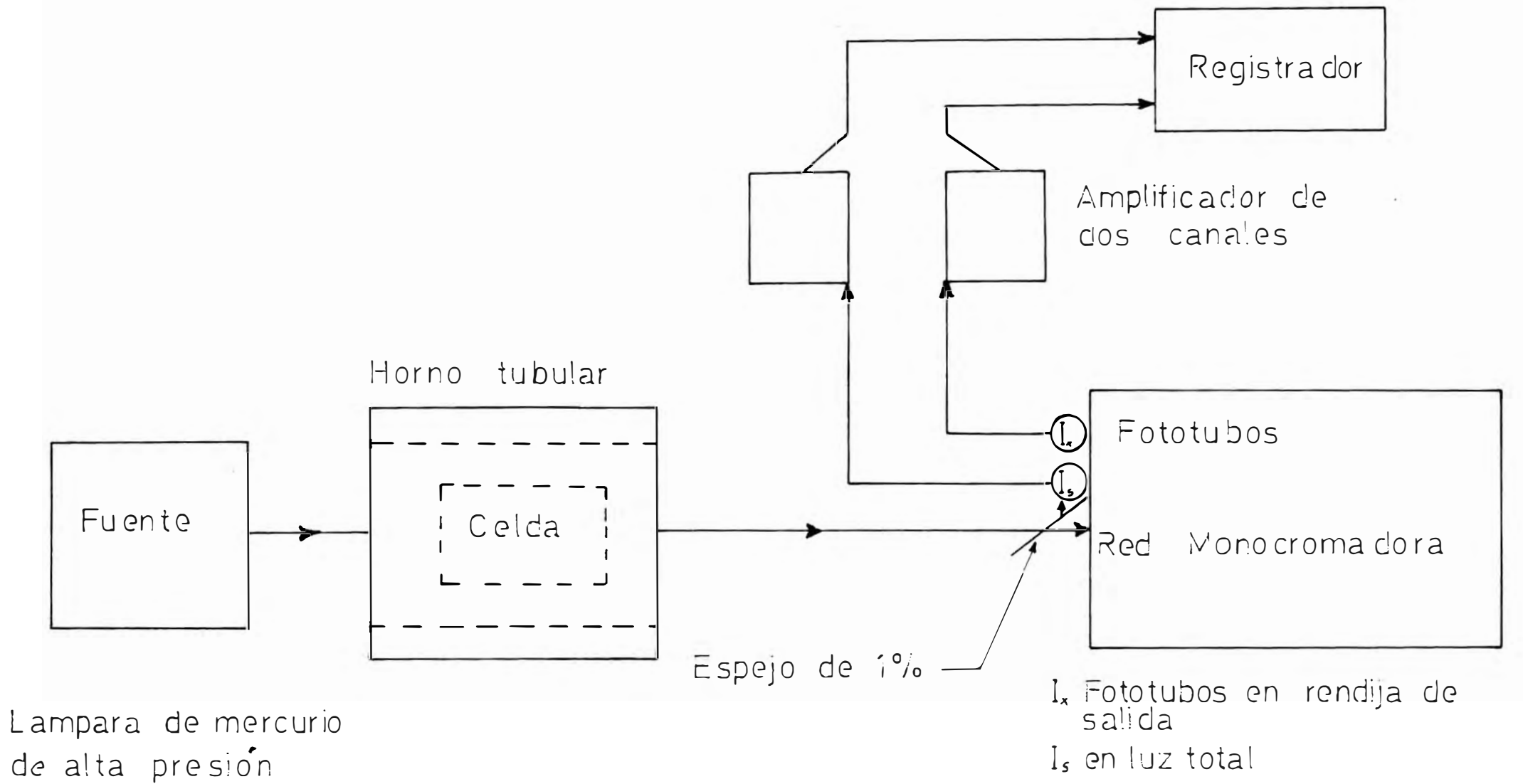


Fig 6 Diagrama esquemático del aparato de Cosarega para medir presiones de vapor mediante absorción óptica

Ventanas ópticamente planas de 1" de diámetro

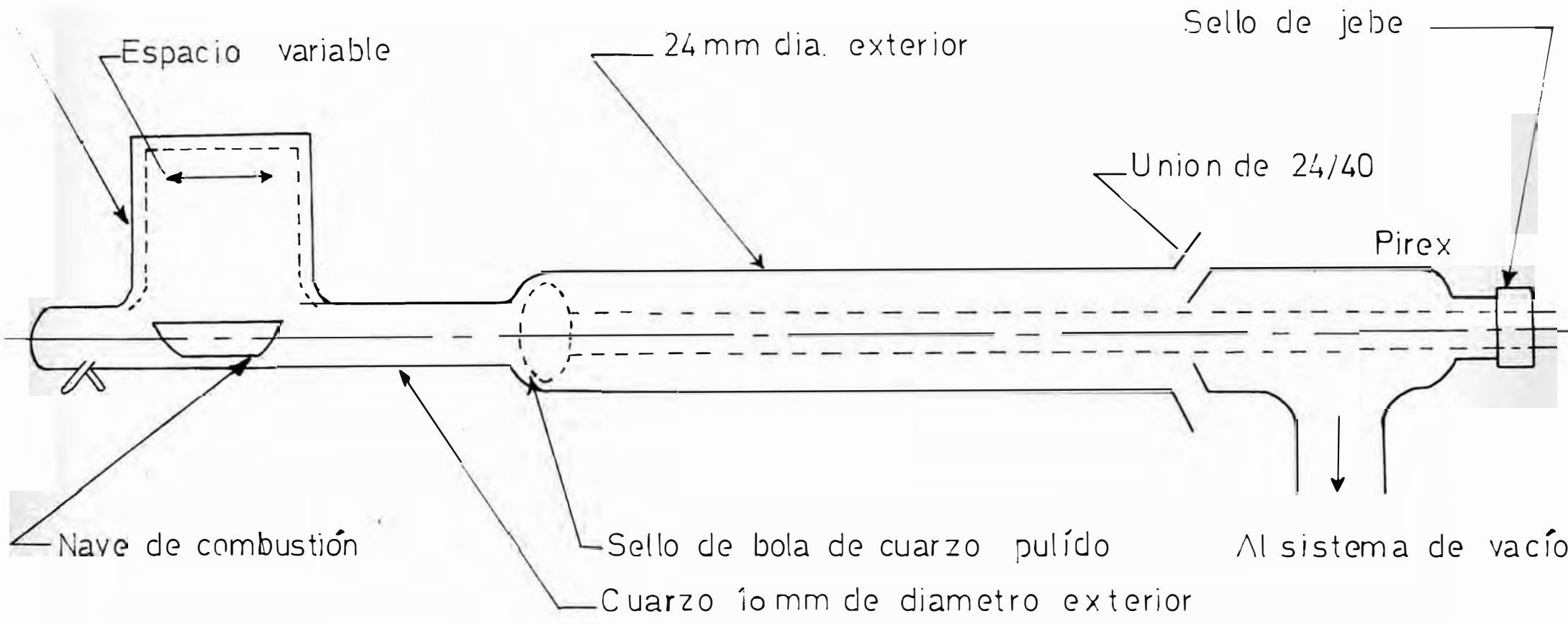


Fig 7. Celda de cuarzo para mediciones de presión de vapor mediante absorción óptica

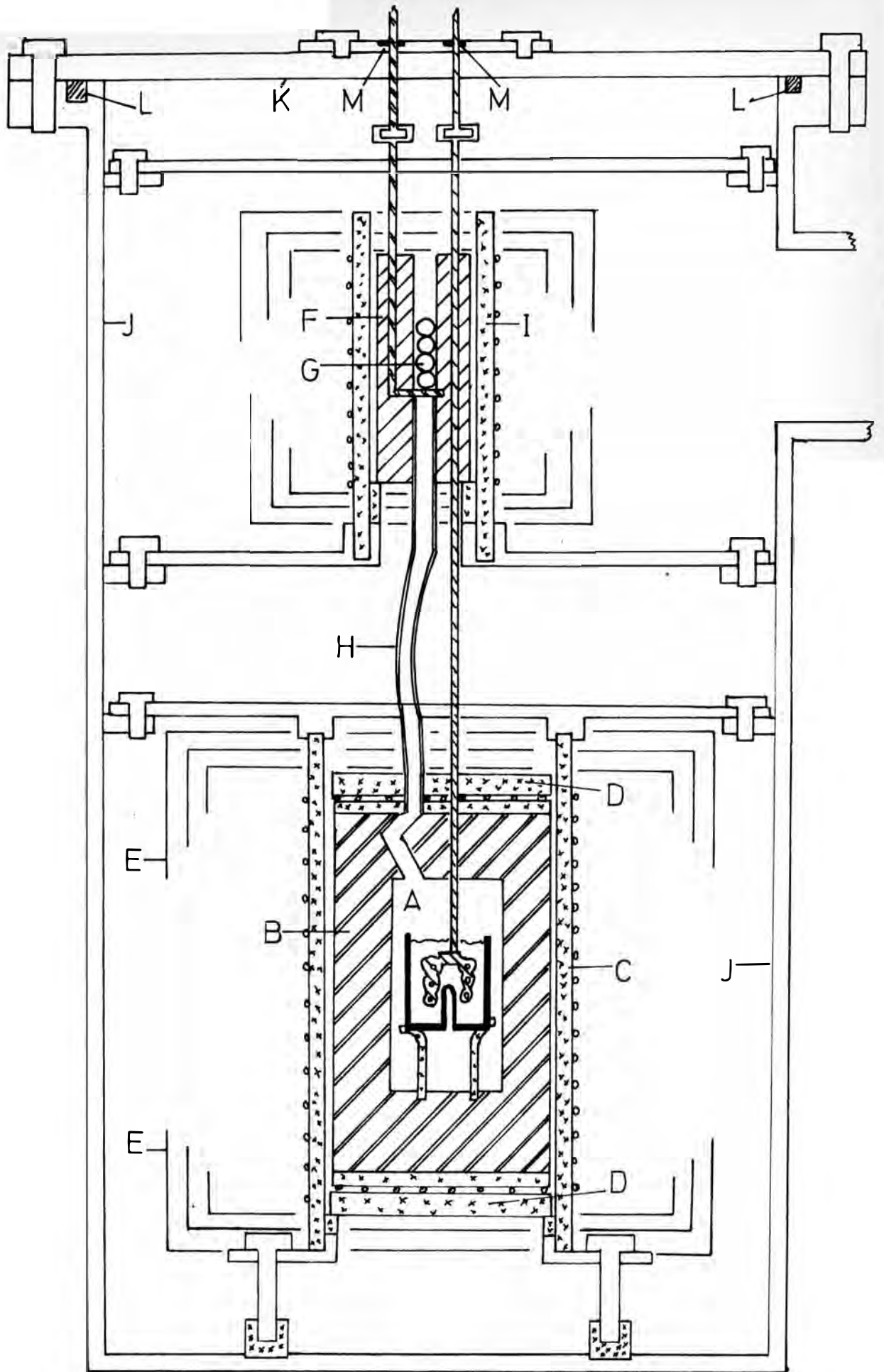


Fig 8 Diagrama esquemático de calorímetro de solución en estaño líquido

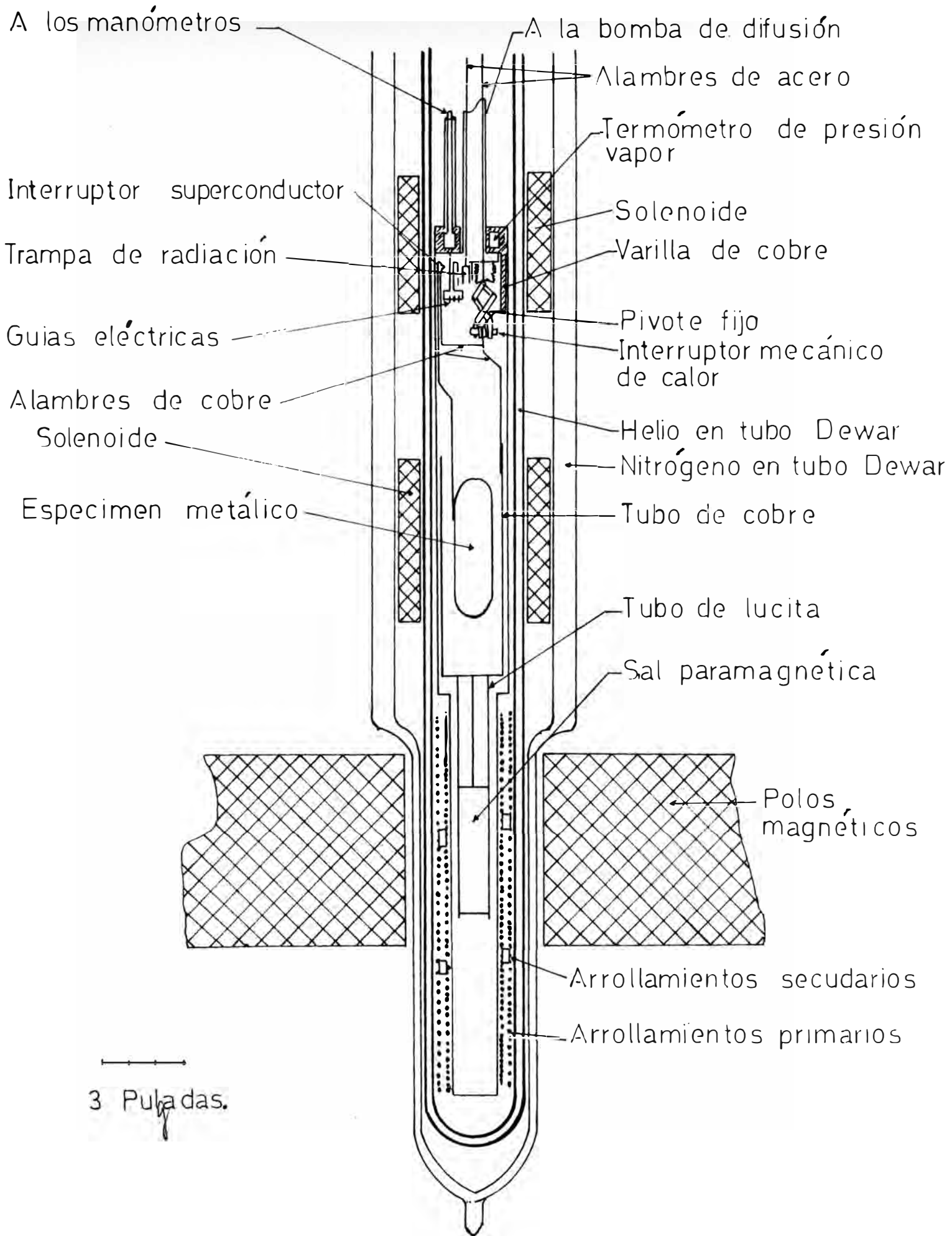


Fig. 9. Calorímetro para bajas temperaturas

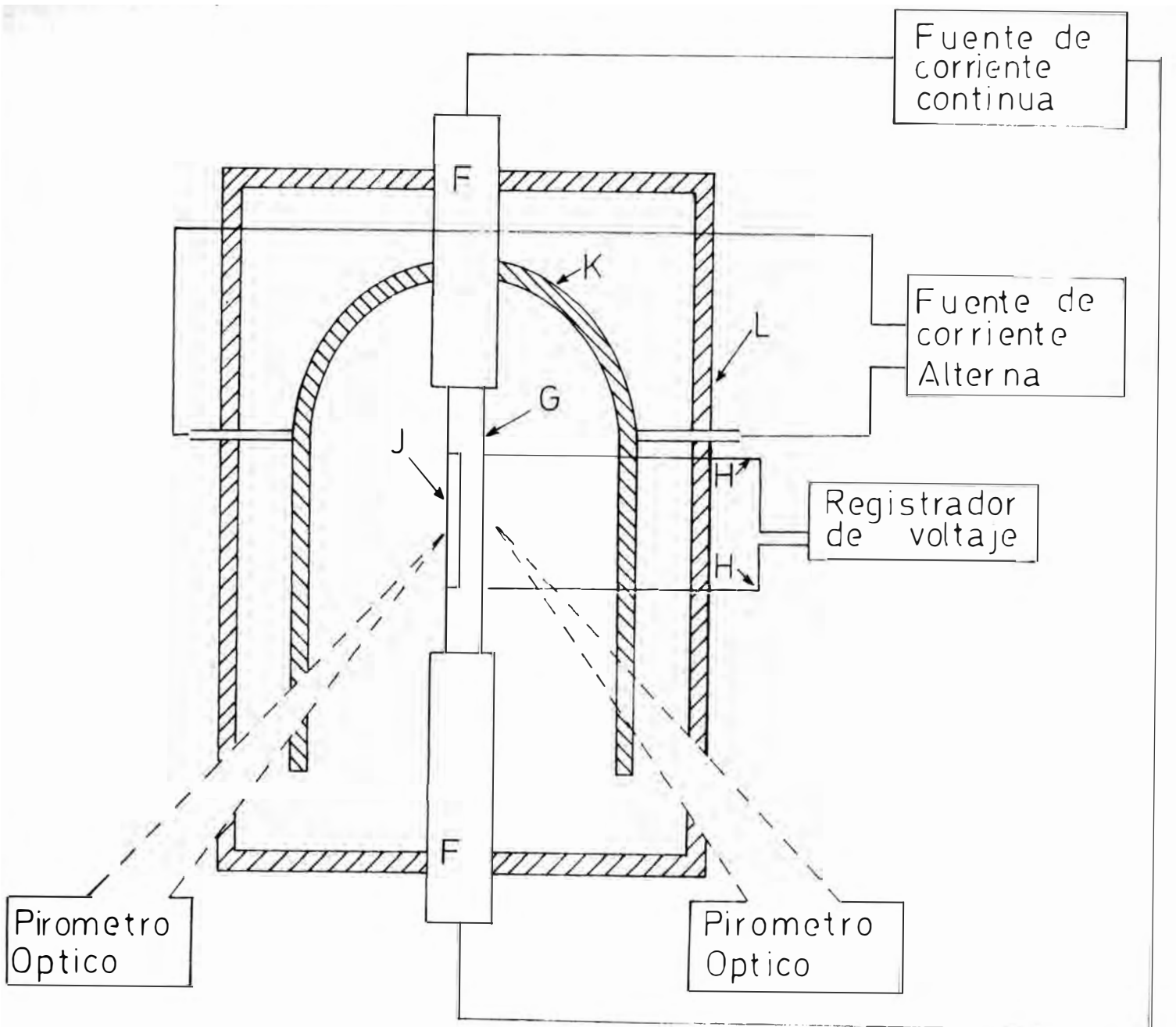


Fig 10 Esquema del Aparato para medir calores especificos a altas temperaturas

F= Extensión del electrodo de tungsteno

G= Especimen

H= Sondas para medir cada voltaje

J= Canal del especimen

K= Horno de resistencia a grafito

L= Pantalla de radiación de grafito

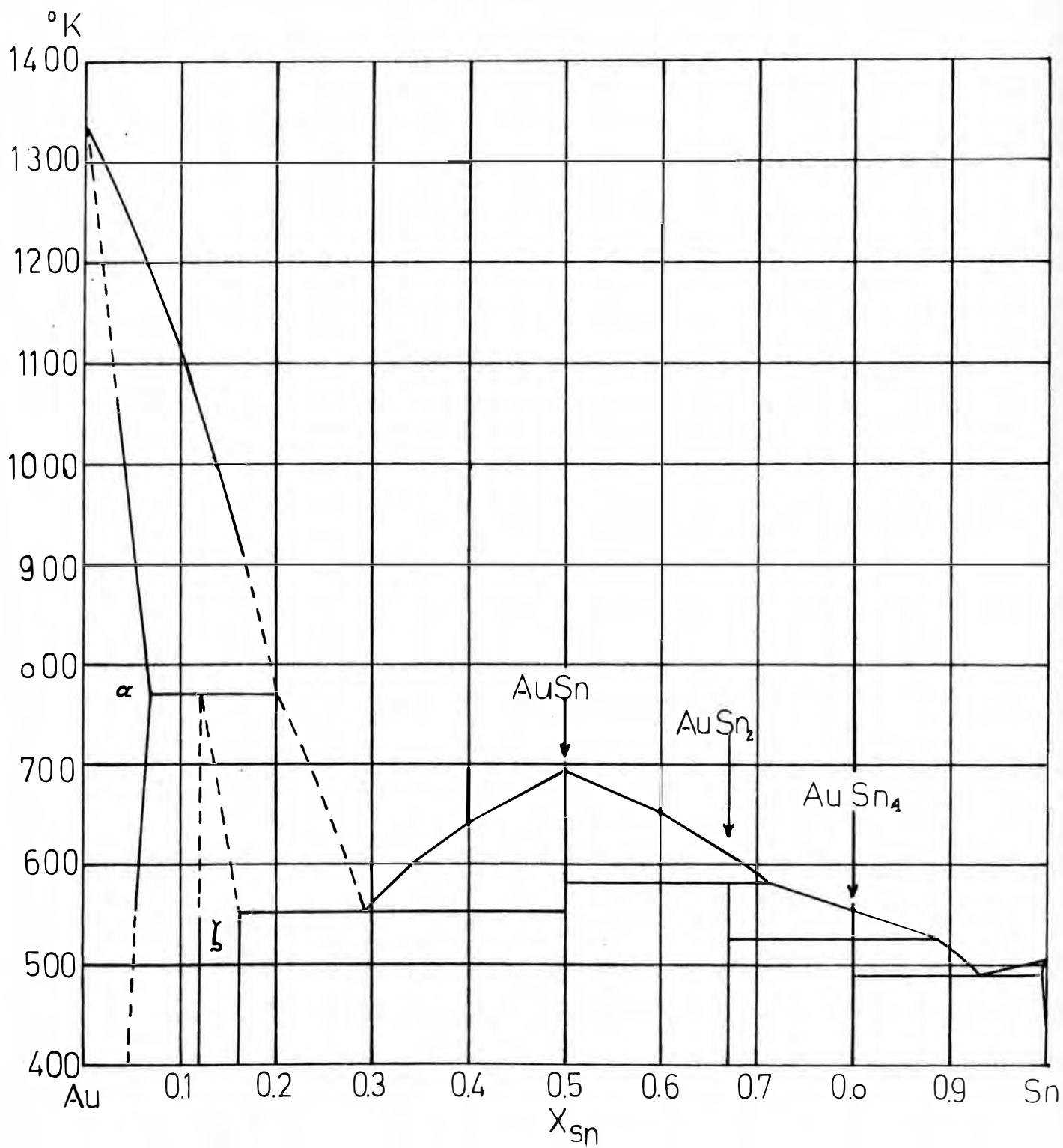


Fig 11. Diagrama de Fases del Sistema Au-Sn

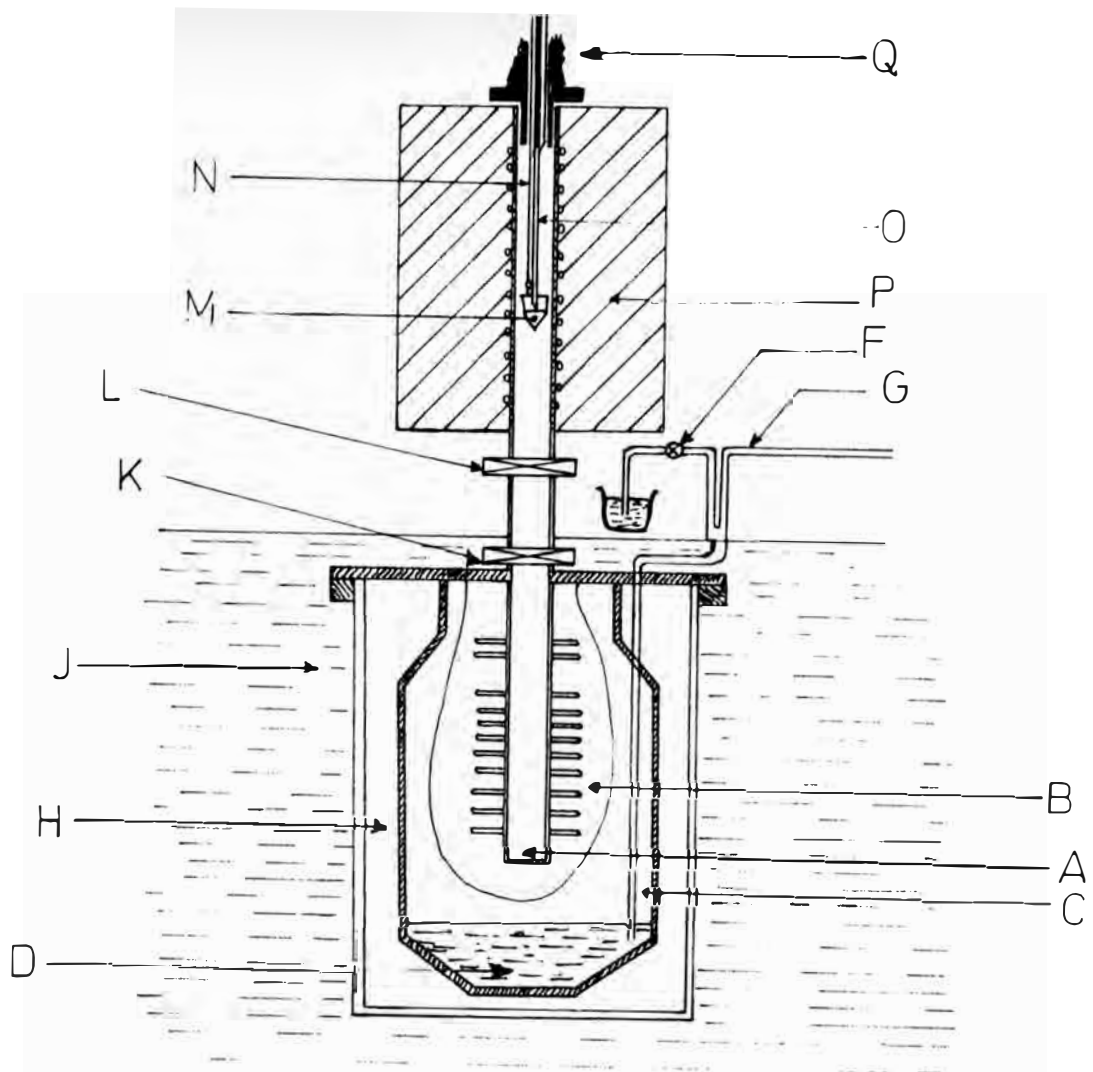


Fig 12. Calorímetro de caída usando Difenil Eter

- A: Pozo del calorímetro
- B: Difenil eter sólido
- C: Difenil eter líquido
- D: Mercurio
- E: Reservorio de mercurio
- F: Llave
- G: Capilar calibrado
- H: Espacio de aire aislante
- J: Baño de temperatura constante
- K: Puerta inferior
- L: Puerta superior
- M: Muestra en capsula
- N: Alambre de suspensión de platino
- O: Termocupla
- P: Horno de arrollamiento de platino
- Q: Sistema para soltar la muestra

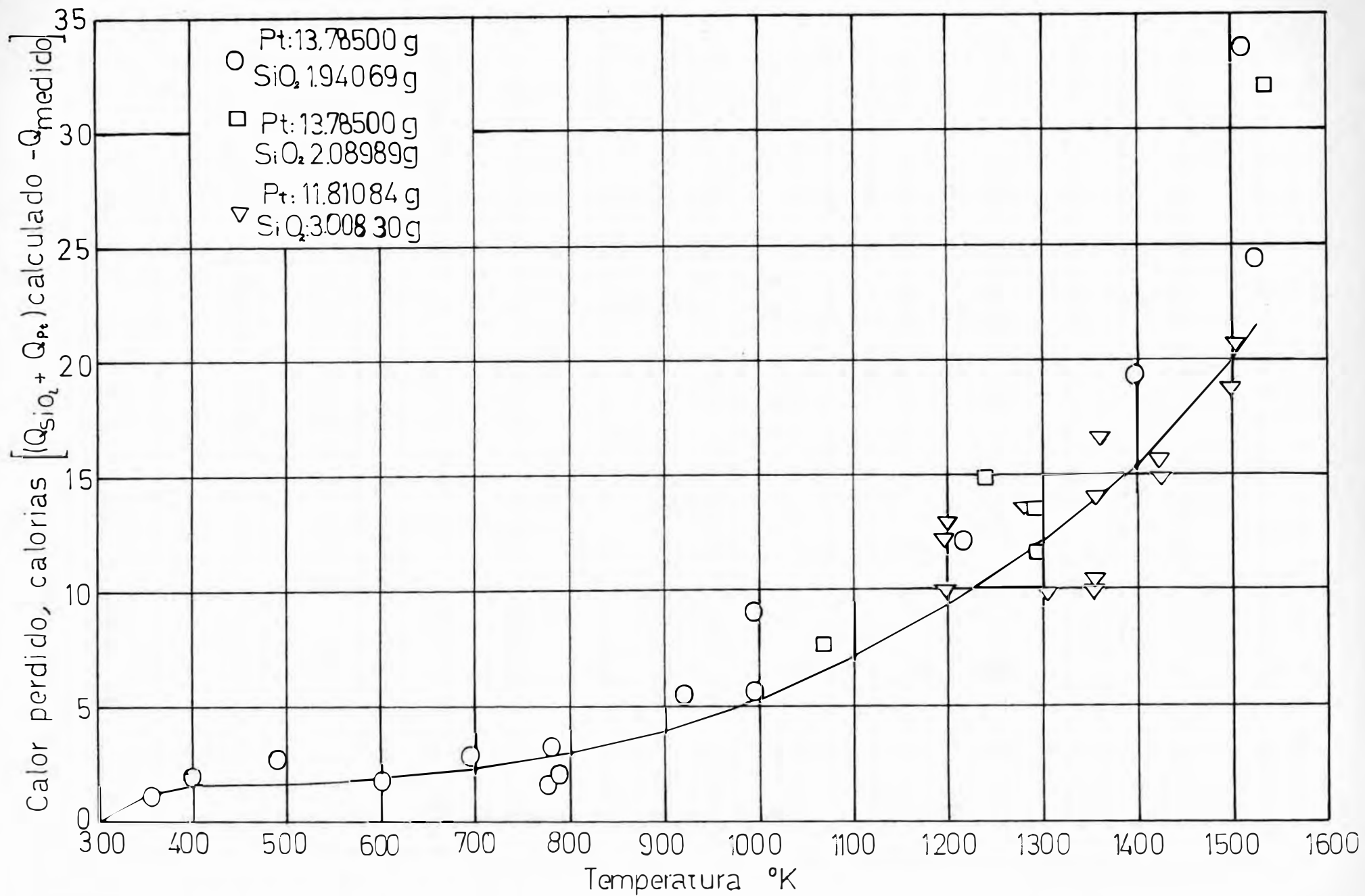


Fig 13. Calor perdido por los especimen de platino durante la caida

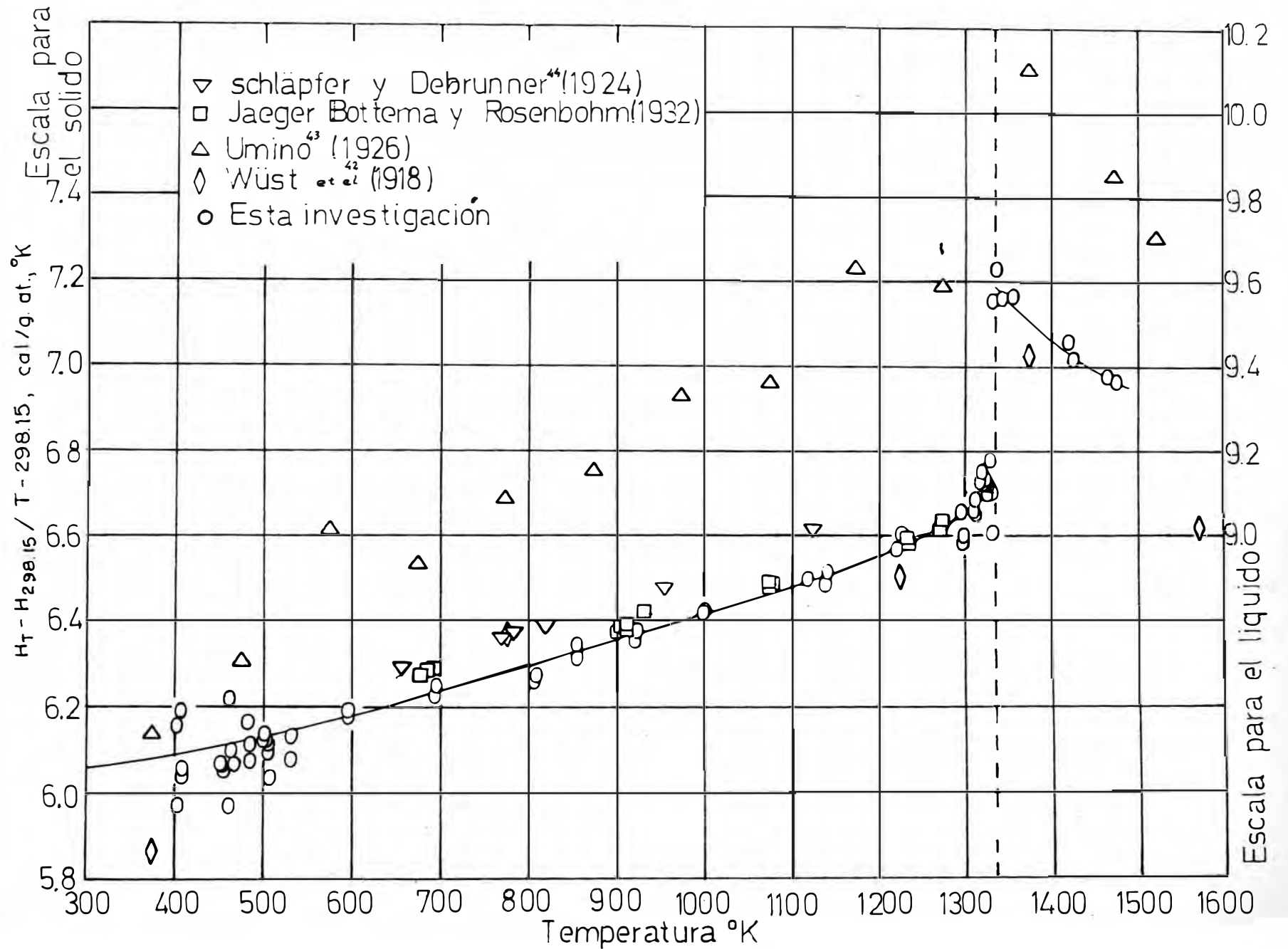


Fig14. Contenidos calóricos del oro expresados en terminos de la función

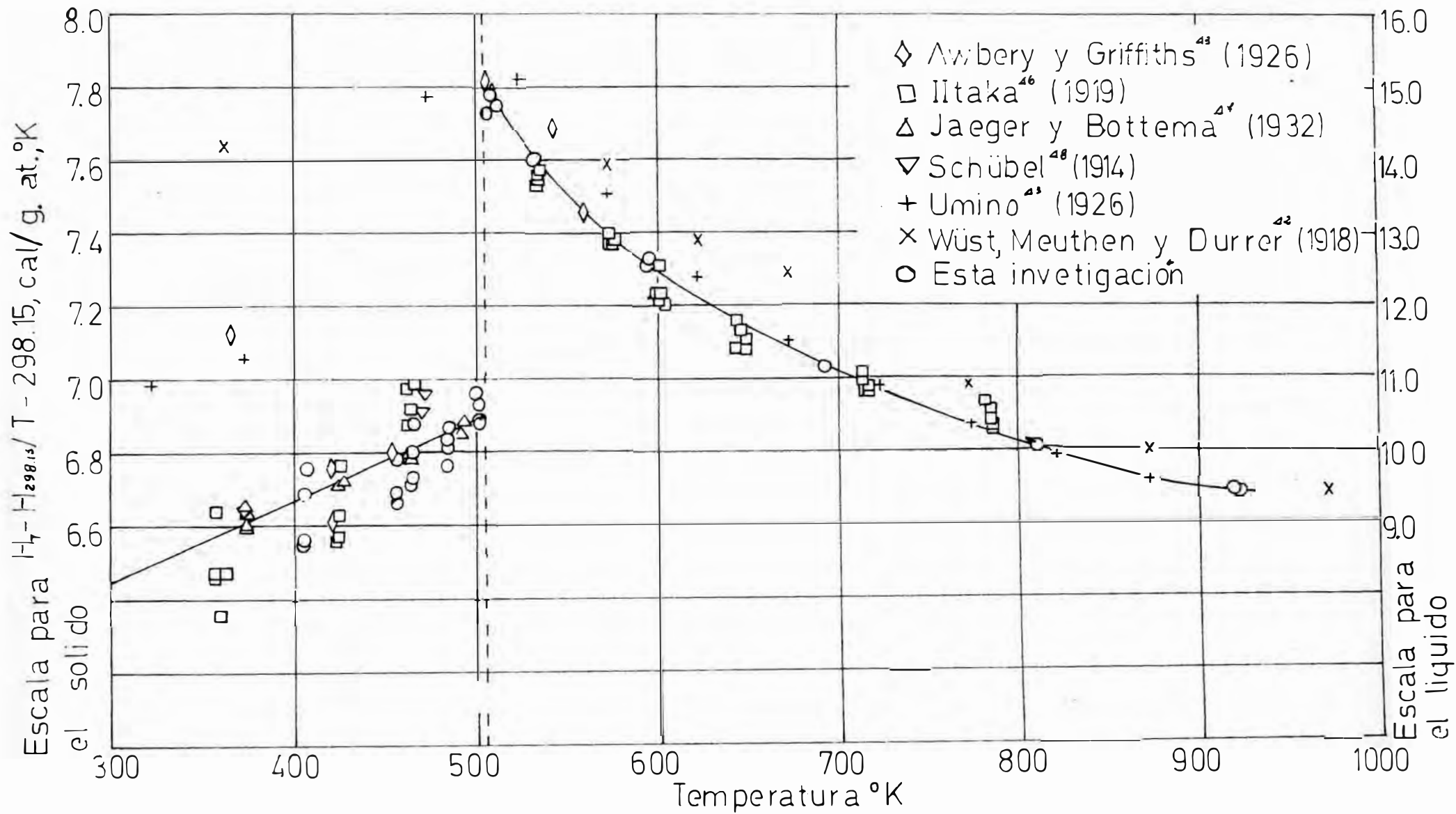


Fig. 15. Contenidos calóricos del estaño expresado en terminos de la función $(H_T - H_{298.15}) / (T - 298.15)$

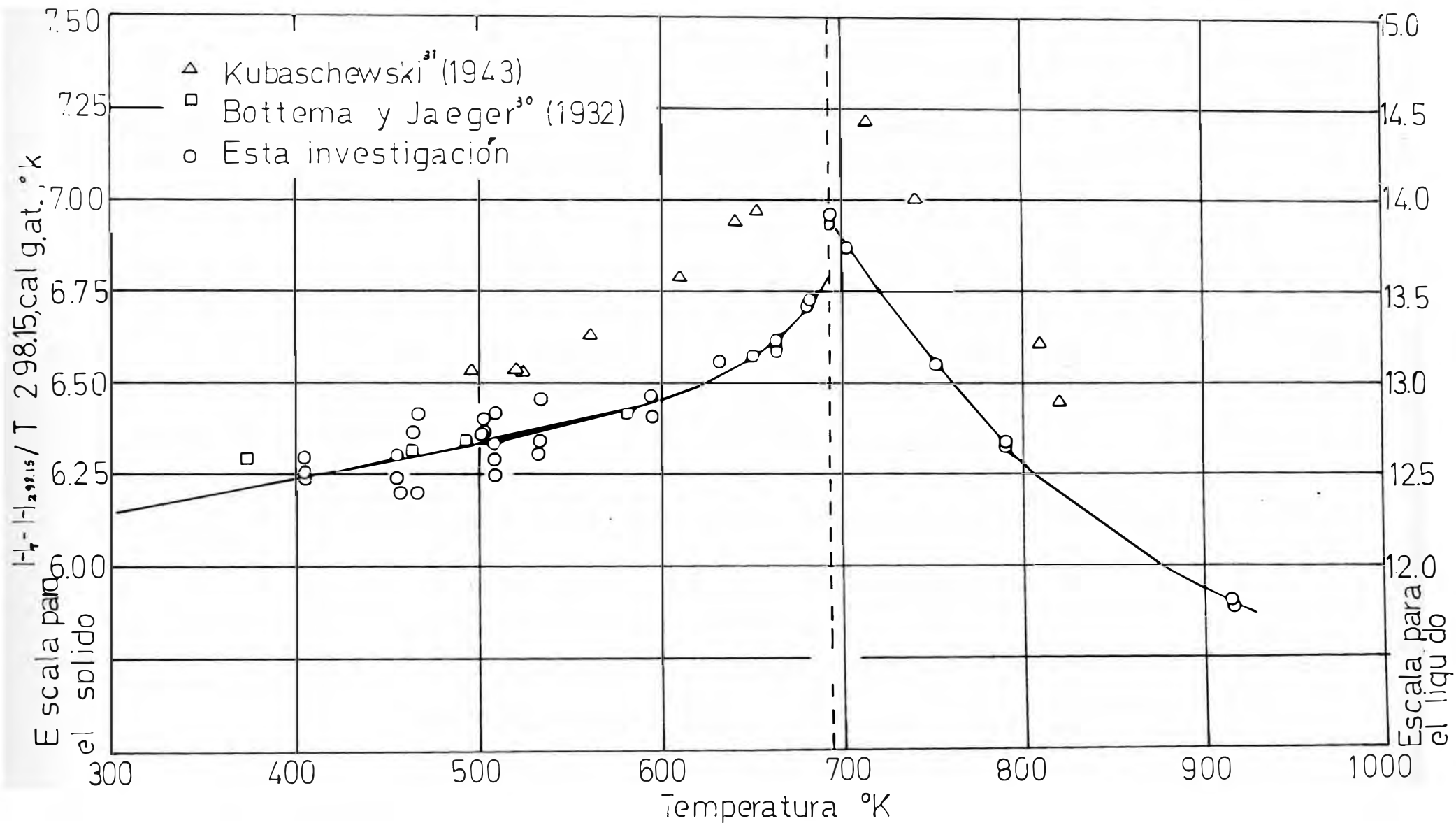


Fig16. Contenidos calóricos del AuSn expresados en función de los terminos $(H_T - H_{298.15})/T - 298$

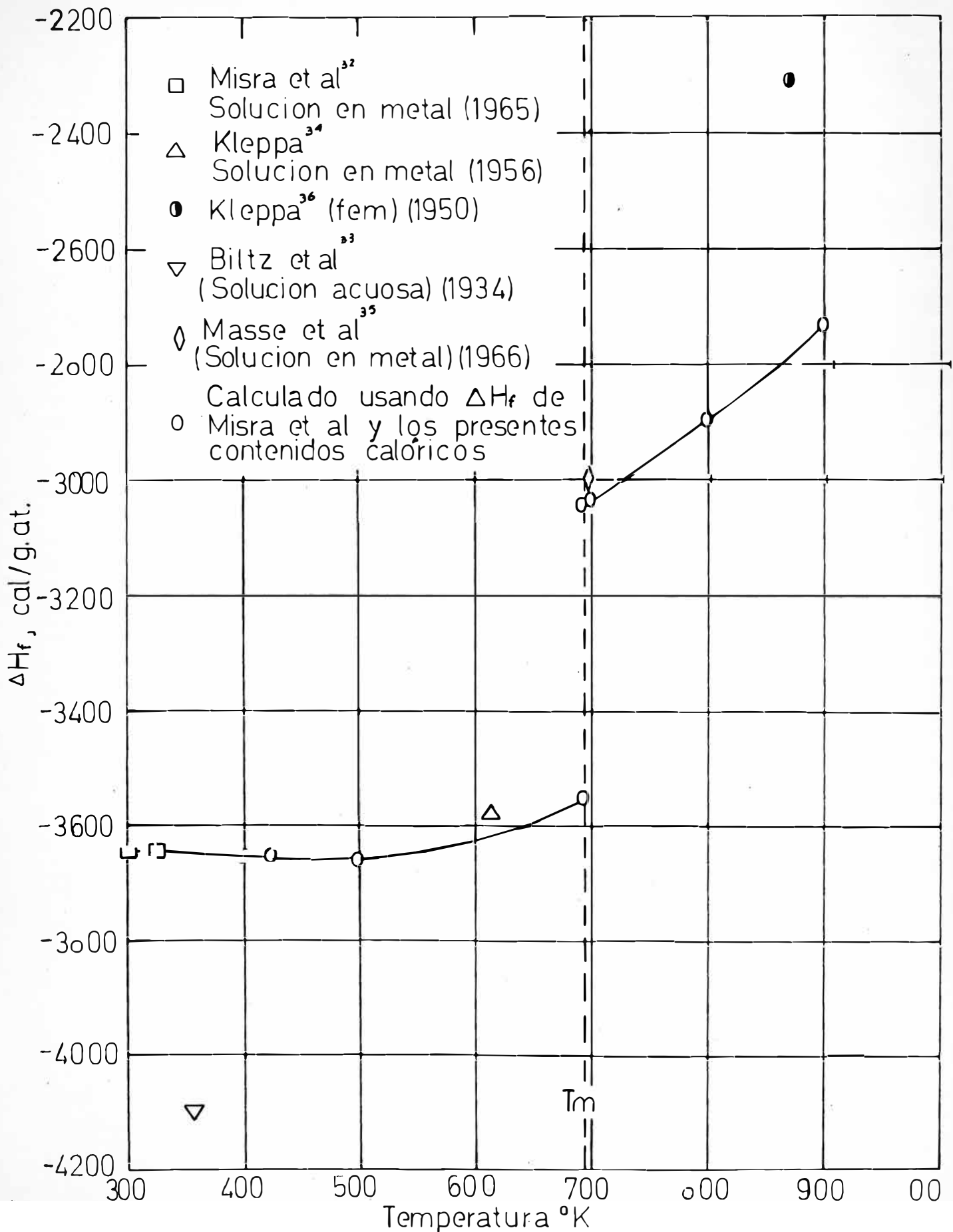


Fig 17 Calores de formación del Au Sn en función de la Temperatura

R E F E R E N C I A S

- 1 - Exposiciones completas de los fundamentos de la termodinámica de sistemas metálicos se puede encontrar en :
 - Darken y Gurry, Physical Chemistry of Metals
Mc Graw Hill, New York (1953)
 - Wagner, C. Thermodynamics of Alloys.
Addison Wesley (1954)
 - Swalin. Thermodynamics of Solids.
J. Wiley; New York (1962)

- 2 - Excelentes resultados de técnicas experimentales en termodinámica de aleaciones se encuentra en :
 - Kubaschewki y Evans, Metallurgical Thermochemistry.
Third Edition Pergamon Press, New York (1958)
 - Kingery W. D. Property Measurements at High Temperatures
J. Wiley, New York (1959)
 - Bockris, White y Mackenzie "Physicochemical Measurements at High temperatures.
Butterworths, Londres (1959)

- 3 - Thermodynamics in Physical Metallurgy
ASII, Cleveland (1950)

- 4 - Darken y Gurry, op. cit.
- 5 - Ver ejemplo

Croatto y Bruno. Ric Sci. 17, 1998 (1947)
Aronson y Clayton J. Chem. Phys 32, 749 (1960)
- 6 - Radcliffe et al, Acta Metallurgica, 9, 168, (1961)
- 7 - Kingery W. D. op. cit.
- 8 Knudsen M. Ann. Phy 28, 75 (1909)
- 9 - Langmuir I, Phys. Rev. 2, 329 (1913)
- 10 - Marshall A. L, R. W. Dorn y F. J. Norton, J. Am. Chem Soc. 59 1161
(1917)
- 11 - Knudsen M. Ann. Phys, 29, 179 (1909)
- 12 - Whitman C. I., J. Chem. Phys 20 161 (1951)
J. Chem Phys 21 1407 (1953)
- 13 - Speiser y Spretnak, "Determination of the vapor Pressure of metals and Alloys" Vacuum Metallurgy, Electrochemical Society Inc (1955)

- 14 - Clausing P. Ann Phys 12, 961 (1932)
- 15 - Speding, Barton y Daane; J. Am. Chem. Soc 79, 5160 (1957)
- 16 - Schadel y Birchenall J. Metals 2, 1134 (1950)
Schadel, Derge y Birchemall, J. Metals 2, 1282 (1950)
- 17 - Myles, K M., Report ANL, 6657, Argonne National Laboratory,
Illinois. (1963)
Roy, P.; y R Hultgren, (1953)
Roy, P.; y R. Hultgren, Trans, Met. Soc. AIME. 233, 1811 (1965)
- 18 - Freeman R. D. y A. W. Searcy, J. Chem Phys 22, 762, (1954)
- 19 - Scatchard 6 y R. M. Boyd. S. Am Chem Soc., 78, 3889 (1956)
- 20 - Cosarega et al
- 21 - White W. P. The Modern Calorimeter The Chemical Catalog Co.
New York (1928)
Wittig, F. E. "Calormetric Methods for the study of Metallic
Systems" en Symposium on the Physical Chemistry of Metallic
Solutions and Intermetallic Compounds, Vol 1, London, H. M.
Stationery Office (1959)
- 22 - Richards T. W. y Burgess LL, J. Amer. Chem. Soc. 32 431 (1910)
- 23 - Körber, Oelsen, Middel y Lichtenberg. Stahlv Eisen 56 1401 (1936)
- 24 - Orr, R. L.; A. Goldberg y R. Hultgren. Rev. Sci. Inst. 28 767
(1957)
- 25 - Phillips N. E. y Phys Rev. 114, 676, (1959)
- 26 - Cezairliyan, A. Advances in Thermophysical Properties at Extreme
Temperatures and Pressures (The American Society of Mechanical
Engineers, New York) p. 253 (1965).
- 27 - Barmault, Bender et al, AVCO Corporation, Rp (1966)
- 28 - Hansen, M. (y K. Anderko) Constitution of Binary Alloys
2da. Edición, Mc. Graw, New York (1958)
- 29 - Hultgren R. R., R. L. Orr, P. D. Anderson, y K. K. Kelly
Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and
Alloys J. Wiley, New York (1963)
- 30 - Bottema, J. A. y F. M. Jaeger, Proc. Akad Amsterdam, 35
916 - 28 (1932)
- 31 - Kubaschewki, O. Z. Physik. Chem. 192 392-308 (1943)
- 32 - Misra, S., B. W. Howlett, y M. B. Bever, Trans AIME 233 749-54
(1965).
- 33 - Biltz, W., G. Rohlfs, y H. V. Vogel, Z. Amorg U. Allgem
Allgem. Chem. 220 113-41(1934.)

- 34 - Kleppa, O. J. Chem: 60, 858-63 (1956)
- 35 - Masse; S. D. G., R. R. Orr y R. Hultgren, Trans. AIME, 236 1202 - (19660).
- 36 - Kleppa, O. J. J. Am. Chem. Soc: 22 3346-52 (1950).
- 37 - Hultgren R., P. Newcomb, R. L. Orr; L. Warner, The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds. Proc. Symposium N° 9 National Physical Laboratory, H. M. S. O: London (1959)
- 38 - Jessup. R. S., J. Res. Natl Bur: Std: 55, 317 (1955)
- 39 - Kendall. W. B., R. L. Orr, y R. Hultgren J: Of Chem and Eng. Data 7 516 (1962):
- 40 - Kelley, K. K., U. S. Bur. Mines Bull., 584 (1960)
- 41 - Jaeger, F. M., J. A. Bottema, y E. Rosenbohm Proc. Akad Sci. Amsterdam, 35 772-9 (1932)
- 42 - Wüst, F. A. Meuthen, y R. Durrer, Forch, Gebiete Engenieurw U D I - Forschungschafft, 204, (1918)
- 43 - Umino, S. Ser. Repts. Tohoku Imp Univ. 15 592-617 (1926)
- 44 - Schläfer, P. y P. Debrunner, Helv. Chim Acta, 7 31-58 (1924)
- 45 - Awbery, J. H. y E. Griffith, Proc. Phys. Soc. (London) 38, 378-98 (1926)
- 46 - Iitaka, I., Sci. Repts. Tohoku Imp. Univ. 8 99 - 113 (1919)
- 47 - Jaeger, F. M., y J. A. Bottema, Proc. Akad. Sci. Amsterdam 35, 352 - 62 (1932)
- 48 - Schübel, P. y Z. Amorg, Chem., 87 81-119 (1914)
- 49 - Orr, R. L., H. Heffan y R. Hultgren, datos no publicados.
- 50 - Oelsen, W., Arch Eisenhüttenw., 28 1-6 (1957)
- 51 - Oelsen, W., O. Oelsen, y D. Thiel, 2, Meallk, 46 555-60, (1955)
- 52 - Oelsen, W., K. H. Rieskamp, y O. Oelsen, Arch. Eisenhüttenw, 26, 253 - 66 (1955)
- 53 - Martenev, G. M., Zhur. Tekh. Fis 17 1325-30 (1947)
- 54 - Cavallaro, V., Atti reals accad, Italia Rend. Classe Sci. fis. mat. e nat., 4-5, 520-6 (1943)
- 55 - Person, C. C., Ann. Chim. Phys., 24 se. 3, 128-63 (1848)
- 56 - Kleppa, O. J., Act. Met. 8 435-45 (1960).

AGRADECIMIENTO

Deseo expresar mi sincero agradecimiento y reconocimiento al Profesor Ing° César Sotillo Falomino, quién ha alentado y despertado mi interés por las investigaciones metalúrgicas a través de sus enseñanzas.

También deseo hacer extensivo este agradecimiento a los Profesores del Departamento de Metalurgia de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica de la Universidad Nacional de Ingeniería, quienes han contribuido valiosamente en mi formación profesional.

Igualmente, a los señores, Profesor Dr. Ralph Hultgren, Dr. Ray L. Orr y Sr. Stanley Ross por la valiosa colaboración que me prestaron en la Universidad de California en Berkeley.

----- oOo -----