

2.2.1.4. Teorías de la transición vítrea

Vamos a recordar brevemente dos de las teorías que se han propuesto para explicar la transición vítrea. Estas dos teorías tienen en cuenta el comportamiento de la viscosidad, y son las siguientes:

- i) Teoría del volumen libre de Turnbull y Cohen
- ii) Teoría de las relajaciones cooperativas de Adam y Gibbs

a) Teoría del volumen libre

La transición vítrea asegura la existencia a baja temperatura de un sólido no-cristalino en estado desordenado definido de una manera única y caracterizado por unas relaciones volumen específico-temperatura o energía-temperatura y que es metastable, siendo el cristal la estructura de equilibrio estable.

Este sólido no-cristalino se obtiene, según Fox y Flory (1954), debido al decrecimiento de volumen libre que experimenta el líquido al reducirse la temperatura hasta la transición vítrea. Si se admite que el volumen libre rige la viscosidad, Williams, Landely y Ferry han podido mostrar que la fluidez ϕ (inversa de la viscosidad, $\eta=1/\phi$) obedece, en la región de la transición vítrea, a la ecuación de Doolittle establecida empíricamente

$$\phi = A \exp \left[- \left(\frac{q \vartheta_0}{\vartheta_f} \right) \right] \quad (2.2.2)$$

donde q es un constante próxima a la unidad; ϑ_0 es el volumen molecular y ϑ_f es el volumen libre definido por

$$\vartheta_f = \bar{\vartheta} - \vartheta_0 \quad (2.2.3)$$

con $\bar{\vartheta}$ el volumen específico.

Cohen y Turnbull (1961) han establecido una relación para el coeficiente de difusión que es del mismo tipo que el de la ecuación de Doolittle. Estos dos autores consideran específicamente un sistema de moléculas desplazándose con una velocidad μ' dada por la teoría cinética de los gases pero restringido el movimiento de cada molécula a la celda definida por las moléculas más próximas vecinas.

Aleatoriamente, gracias a fluctuaciones, una celda puede disponer de un espacio suficientemente grande para permitir a la molécula que ocupa dicha celda saltar a una celda contigua. Un tal desplazamiento da lugar a un movimiento de difusión solamente si otra molécula salta dentro de la celda antes que la primera vuelva a su posición original. Se

considera que el movimiento de difusión proviene principalmente del espacio libre excedentario (o volumen libre) presente en el líquido. El salto no puede tener lugar que si el volumen de la celda es inferior a un valor crítico ϑ^* equivalente a un determinado valor del volumen libre. Este último está definido como la parte del volumen excedentario que puede ser redistribuido sin coste de energía dentro de un líquido. Podrá ocurrir también una distribución aleatoria de celdas de diferentes tamaños y solo aquellas teniendo un volumen superior a ϑ^* contribuirán al transporte. Los autores citados han establecido la expresión que da la probabilidad de distribución de volumen libre en celdas de tamaño diferente:

$$p(\vartheta) = \frac{\gamma}{\vartheta_f} \exp\left(-\frac{\gamma\vartheta}{\vartheta_f}\right) \quad (2.2.4)$$

donde $p(\vartheta)$ es la probabilidad de la existencia de una celda de volumen comprendido entre ϑ y $\vartheta + d\vartheta$; ϑ_f es el volumen libre promedio para átomos o moléculas; y γ es el factor de recubrimiento, cuyo valor está entre 0,5 y 1.

De una manera general el coeficiente de difusión D se escribe como:

$$D = gu \int_{\vartheta^*}^{\infty} a(\vartheta) p(\vartheta) d\vartheta \quad (2.2.5)$$

donde g es un factor geométrico; u es la velocidad media de los átomos; y $a(\vartheta)$ la distancia de salto característica casi igual al tamaño de celda.

De estas dos ecuaciones obtendremos:

$$D = ga^* u \exp\left(-\frac{\gamma\vartheta^*}{\vartheta_f}\right) \quad (2.2.6)$$

donde a^* es aproximadamente el tamaño medio de celda.

La fluidez ϕ y el coeficiente de difusión D están relacionados por la expresión de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{KT}{3\pi a_0} \phi \quad (2.2.7)$$

donde a_0 es el diámetro molecular. Por lo tanto, el problema de la transición vítrea se traduce en la dependencia del volumen libre con la temperatura.

b) Teoría de las relajaciones cooperativas de Adam y Gibbs:

El concepto del volumen libre es muy difícil de definir y especialmente en el caso de los polímeros. Debe ser interpretado en función de las interacciones inter- y intra-moleculares así como la topología molecular interna.

Gibbs y Di Marzio (1958), y después Adam y Gibbs (1965), han investigado como relacionar, basándose en argumentos mecánico-estadísticos, las propiedades de relajación de los líquidos que forman vidrios teniendo en cuenta las propiedades tales como la temperatura de la transición vítrea T_g y el calor específico del vidrio y del líquido.

Estos autores parten de que T_g representa la temperatura encima de la cual los tiempos de relajación molecular son muy cortos comparados a los de las medidas experimentales. Por debajo de T_g , por el contrario, los tiempos de relajación son muy largos. Este crecimiento de los tiempos de relajación está relacionado con la disminución considerable del número de las configuraciones accesibles al sistema en el espacio físico. Esto se manifiesta como una entropía excedentaria alrededor de T_g .

Gibbs y Di Marzio han intentado de resolver la paradoja de Kauzmann mostrando la existencia de una transición de un segundo orden a una temperatura T_2 para la cual la entropía de configuración se anula. Para temperaturas superiores a T_2 dicha entropía tiene valores positivos mientras que para temperaturas inferiores a T_2 queda nula en lugar de coger valores negativos. Según la teoría de Gibbs y Di Marzio, las propiedades de transporte en los líquidos, difusión y viscosidad, son manifestaciones de los movimientos cooperativos de los átomos o moléculas.

A una temperatura T dada corresponde un cierto tamaño mínimo de una región del espacio de las fases accesible a movimientos cooperativos que conduzcan a una configuración diferente del sistema bajo el efecto de una fluctuación de energía (entalpía).

Para un sistema que contiene z moléculas, se puede calcular la probabilidad de la transición $W(T)$ a una nueva configuración a partir de consideraciones mecánico-estadísticas. La teoría, inicialmente desarrollada en el caso de los polímeros y después generalizada, muestra que:

$$W(T) = A \exp(-z\Delta\mu / KT) \quad (2.2.8)$$

donde A es un factor de frecuencia; y $\Delta\mu$ representa el cambio de la energía potencial por molécula.

Para que ocurra un cambio configuracional debe existir un tamaño mínimo z^* y solamente los embriones que contienen al menos z^* moléculas tienen probabilidades de transición no nulas.

Adam y Gibbs han mostrado que la probabilidad de la transición promedio es de la forma siguiente:

$$\bar{W}(T) = \bar{A} \exp(-z^* \Delta\mu / KT) \quad (2.2.9)$$

donde \bar{A} es el nuevo factor de frecuencia, aproximadamente independiente de la temperatura. Este resultado significa que la mayoría de las transiciones se producen cuando el tamaño es ligeramente superior a z^* .

Este tamaño crítico z^* de la región cooperativa puede ser relacionado con la entropía configuracional molar S_c del sistema mediante la relación:

$$z^* = NS_c^*/S_c \quad (2.2.10)$$

donde N es el número de Avogadro y S_c^* es la entropía configuracional crítica que no puede ser inferior al valor $k \cdot \ln(2)$, porque al menos deben existir dos configuraciones para z^* .

Obtendremos entonces la probabilidad de la transición en la forma siguiente:

$$\bar{W}(T) = \bar{A} \exp\left(-\frac{C}{TS_c}\right) \quad (2.2.11)$$

donde C puede considerarse aproximadamente constante.

Esta ecuación muestra de una forma explícita la dependencia de $W(T)$ con la entropía configuracional del líquido formador de vidrio. Está claro que cuando el valor de C es diferente de cero, el sistema no puede alcanzar una situación en que $S_c(T) = 0$ partiendo del estado líquido a una temperatura superior a T mediante enfriamiento.

Por la misma razón la temperatura T_g experimental siempre es superior al valor teórico T_2 de la transición de segundo orden. La diferencia $T_g - T_2$ crece paralelamente con el valor de C , es decir con $\Delta\mu$. Los vidrios reales tienen, pues, una entropía configuracional residual a T_g que depende de la dificultad que impone la estructura al cambio de configuración.

2.2.1.5. Medida calorimétrica de la entropía residual

Efectuando medidas de capacidad calorífica aparente sobre una muestra vítrea y también sobre la misma muestra cristalizada, podemos determinar, la entalpía configuracional S_c a T_g :

$$S_c(T_g) = (S_{\text{vidrio}} - S_{\text{cristal}})_{T=T_g} \quad (2.2.12)$$

En efecto, si designamos por ΔC_p la diferencia entre los calores específicos del líquido y del vidrio y recordando que $S_c(T_2) = 0$,

$$S_c(T_g) = \int_{T_2}^{T_g} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.2.13)$$

Suponiendo ΔC_p constante

$$S_c(T_g) = \Delta C_p \ln(T_g/T_2) \quad (2.2.14)$$

Determinando S_c y ΔC_p se calcula fácilmente T_g/T_2 . Bestul y Chang (1964) han efectuado once medidas para diferentes materiales y encuentran que el valor promedio es:

$$T_g/T_2 = 1,29 \pm 10,9\% \quad (2.2.15)$$

Una tal determinación en el caso de sistemas con muchos componentes presenta dificultades dado que $S_c(T_2)$ ya no es estrictamente nula. La estimación de la entropía de la mezcla residual debe efectuarse entonces a través de un modelo de entropía de mezcla.

En ausencia de dicha información se puede tener una estimación de S_c gracias a medidas de las propiedades de transporte que dependen esencialmente de $\bar{W}(T)$. En efecto, la probabilidad de transición, $\bar{W}(T)$, es inversamente proporcional al tiempo de relajación, τ , y la relación de Adam-Gibbs contiene la parte importante de la dependencia en temperatura de los coeficientes habituales de transporte de masa (Angell 1966): el coeficiente de difusión D , la fluidez ϕ y la conductividad equivalente Λ son todos proporcionales a $\bar{W}(T)$.

Si introducimos la entropía de configuración $S_c(T)$ a la temperatura T mediante la relación, equivalente a la ecuación (2.2.16)

$$S_c = \Delta C_p \ln\left(\frac{T}{T_2}\right) \quad (2.2.16)$$

donde se supone que ΔC_p es constante, se puede mostrar que para temperaturas muy próximas a T_2 , que cumplan $[(T-T_2)/T_2]^2 \ll 1$ tenemos:

$$\bar{W}(T) = A \exp\left(-\frac{B}{T-T_2}\right) \quad (2.2.17)$$

donde A y B son constantes

Experimentalmente se encuentra que D , $\phi=1/\eta$ o Λ siguen relaciones del tipo de (2.2.17), y aquella relativa a la viscosidad η se conoce con el nombre de relación de Vogel-Flucher-Tammann (V-F-T).

La experiencia demuestra que, para los líquidos iónicos el valor de T_2 obtenido a partir de medidas de transporte es muy similar al obtenido a partir de medidas calorimétricas. En el caso de los vidrios de óxidos, sobreviene algún problema por el hecho de que alrededor de T_g , la fórmula V-F-T no se ajusta muy bien al comportamiento experimental: éste se vuelve de tipo Arrhenius [$\approx A \cdot \exp(-B/T)$], i.e. V-F-T con $T_2 \rightarrow 0$. Además, en general no se conoce el valor de ΔC_p alrededor de T_g . También hay que notar, con Angell, que en las teorías de transporte clásicas en los líquidos iónicos la probabilidad de transición $\bar{W}(T)$ es el producto de dos términos:

$$W(T) = A' \exp\left(-\frac{E_1}{KT}\right) \exp\left(-\frac{E_2}{KT}\right) \quad (2.2.18)$$

con E_1 la energía necesaria para el salto y E_2 la energía necesaria para la formación de un hueco. En la teoría de Adam-Gibbs estos dos términos están combinados en uno solo, lo que no permite la separación de E_1 y E_2 .

Por último, la estructura del estado amorfo puede ser considerada como la de un líquido congelado a T_g . No hay en principio una única estructura vítrea sin diversas estructuras vítreas. Para comprender la diversidad de las estructuras amorfas se puede imaginar un diagrama de energía potencial como el de la figura 2.2.2. El cristal es siempre la forma más estable; los pozos de potencial del amorfo son accidentales a $T > T_g$ pero devienen metastables a $T < T_g$ debido a la ausencia de energía térmica suficiente para pasar al mínimo (cristal). Un eventual pozo más profundo de entre todos los posibles amorfos correspondería al amorfo ideal.

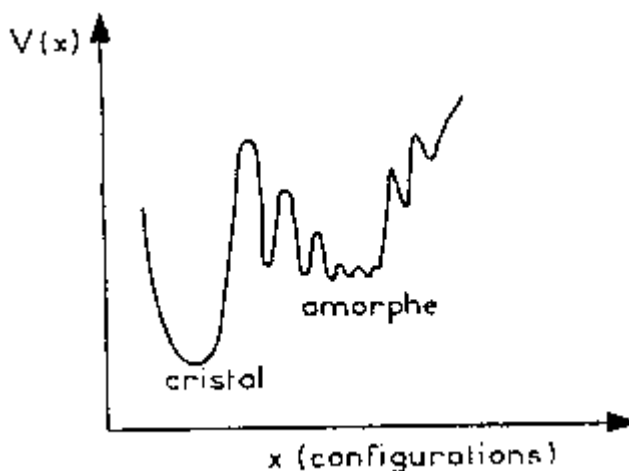


Fig.2.2.2: Curvas de potencial posibles correspondientes a las estructuras amorfas y cristalina.

2.2.1.6 Medidas de la capacidad calorífica, de la entalpía y de la entropía

En los típicos sistemas de calocogenuros formadores de vidrio, la diferencia de capacidad calorífica entre el líquido y el vidrio, ΔC_p está siempre entre R y $3R$ mientras que la capacidad calorífica del vidrio a temperaturas inferiores a T_g es casi igual a la del cristal. Puesto que el vidrio puede considerarse una fase metastable, si sabemos los valores de la capacidad calorífica del líquido sub-enfriado y de la entalpía y la entropía se pueden evaluar los valores de dichas magnitudes para el vidrio. Pero hay contribuciones cinéticas y termodinámicas a los valores de la capacidad calorífica en el rango de la transformación vítrea porque si $T > T_g$ (rango del líquido sub-enfriado) se pueden explorar todas las configuraciones posibles en el espacio de las fases mientras que para $T < T_g$ el líquido se congela cinéticamente y solo tiene posibilidad de adquirir las configuraciones accesibles a una región restringida del espacio de las fase (puede relajar solo hacia un mínimo local de la energía del sistema). Así la noción de congelación de las configuraciones es intrínseca a la ocurrencia del estado vidrio. Como consecuencia, la capacidad calorífica, la entropía o cualquier otra cantidad termodinámica está mal definida a través de la transición vítrea: depende del tratamiento térmico que recibe el sistema en el momento de pasar por la región de transformación. Esta es la razón por la que se ha introducido el concepto del vidrio ideal.

2.2.1.7. Termodinámica de los vidrios

Un líquido que se ha ido sub-enfriado a una temperatura entre el punto de fusión y la transición vítrea esta en un estado de equilibrio metastable. En la mayoría de las experiencias, este estado es independiente de la historia térmica previa, por lo que se está definido en cuanto a las variables termodinámicas usuales del estado. El problema está en que la transición vítrea es un proceso irreversible. Por debajo de la transición vítrea, el sistema puede ser todavía considerado en un estado metastable, pero en la transición hay una producción de entropía. En general el cambio de la entropía puede separarse en dos términos:

$$dS = d_m S + d_i S \quad (2.2.19)$$

donde $d_m S = C_{p,app} \cdot dT/T$, es el cambio de entropía debido al intercambio de calor con el ambiente; y $d_i S (\geq 0)$ es la producción de entropía en el proceso diferencial.

a) Vidrio ideal

La capacidad calorífica aparente está definida por la relación

$$dQ = C_{p,app} \cdot dT \quad (2.2.20)$$

donde dQ es el intercambio de calor con el ambiente cuando la temperatura del sistema pasa de T a $T+dT$ a presión constante. Se define un vidrio ideal como aquel que tiene una producción de entropía nula al atravesar la transición vítrea (con $T_g=T_s$) y, además, tiene una capacidad calorífica igual a la de la mezcla de las fases cristalinas estables:

$$\text{Si } T > T_s \quad C_{p,app} = C_{p, liquido}(T) \quad (2.2.20)$$

$$\text{Si } T < T_s \quad C_{p,app} = C_{p, cristal}(T) \quad (2.2.21)$$

La temperatura isentrópica T_s está definida como:

$$S^{liquido}(T_s) = S^{cristal}(T_s) \quad (2.2.22)$$

Si ΔC_p es constante en el rango de temperaturas $T_s < T < T_m$ entonces el valor de T_s es:

$$T_s = T_m \exp(-\Delta S_m / \Delta C_p) \quad (2.2.23)$$

donde ΔS_m es la entropía de fusión.

b) Tratamiento cinético del vidrio

El tratamiento termodinámico de los materiales vítreos es muy complicado porque el estado vítreo no es siempre metastable sino también, a veces, es un estado inestable. Según Angell (1988), los vidrios pueden ser clasificados por la viscosidad del líquido sub-enfriado en dos categorías: vidrios *fuertes* o bien vidrios *frágiles*. Estos nombres se refieren a la estabilidad del orden a cierto alcance en el líquido que se traduce en como disminuye la viscosidad con la temperatura desde la transición vítrea hasta la fusión. Los vidrios fuertes son aquellos que tienen un comportamiento del tipo Arrhenius del líquido sub-enfriado mientras que los frágiles lo tienen tipo V-F-T.

Se pueden considerar dos tipos de la inestabilidad estructural de las aleaciones vítreas:

- 1) inestabilidad frente a la relajación dentro del estado amorfo, con un tiempo típico de la relajación τ_{in} .

2) inestabilidad frente a la relajación desde el estado amorfo hasta el estado cristalino, con un tiempo típico de relajación τ_{out} .

En la mayoría de los vidrios, $\tau_{out} \gg \tau_{in}$. De cualquier modo, hay clases importantes de vidrios, por ejemplo la mayoría de los vidrios metálicos, donde $\tau_{out} \ll \tau_{in}$. Esta es una de las razones de la incapacidad de observar la transición vítrea en esta clase de vidrios.

c) Relajación

El proceso de relajación dentro de la fase amorfa tiene varios rasgos característicos de los que falta dar una explicación completa. Son:

- i) No son de tipo Arrhenius en su dependencia en temperaturas.
- ii) No son de tipo exponencial en su dependencia temporal
- iii) No son de tipo lineal en su dependencia estructural (Hodge 1994)

Una manifestación de los procesos de relajación se obtiene en los experimentos donde la temperatura cambia continuamente a través de la transición vítrea. Por ejemplo, a una velocidad constante, realizando medidas de la capacidad calorífica aparente usando el DSC.

En el calentamiento y en el enfriamiento continuo de los vidrios en la región de la transición vítrea, se observa una histéresis, tal como muestra la figura 2.2.3.

A veces cuando se calienta la muestra se observa un pico en los valores de $C_{p,app}$ para temperaturas del orden de T_g . Este mismo pico está ausente en el caso del enfriamiento. Así, el DSC es una técnica muy importante para el estudio de la relajación estructural de las muestras ya que se pueden analizar los intercambios de calor durante un proceso de calentamiento, tanto para muestras recién preparadas como para aquellas que han sufrido un tratamiento térmico que propicie la relajación del vidrio (Bergman et al. 1984, Clavaguera-Mora 1989).

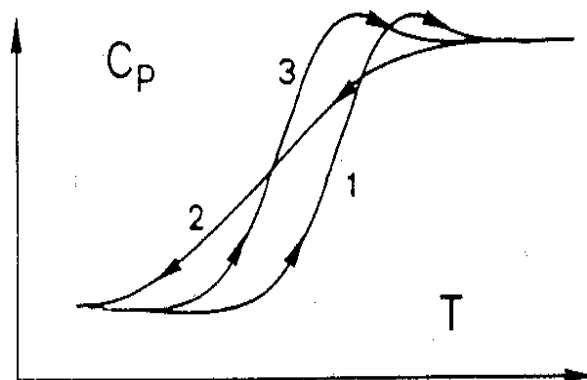


Fig.2.2.3: Histéresis de las curvas cíclicas de la capacidad calorífica aparente, $C_{p,app}$, alrededor de la transición vítrea. Valores de $C_{p,app}$ obtenidos por calentamiento de una muestra recién preparada (1), enfriada (2), y calentada por segunda vez (3).

La representación de la figura 2.2.4 muestra la variación de la entalpía, H , de un material durante su enfriamiento a presión constante. Unos cambios similares se observan en otras propiedades termodinámicas extensivas como el volumen, V , o la entropía, S . Si las condiciones experimentales del enfriamiento permiten al material de cristalizar a la temperatura de fusión T_m , entonces se observa un cambio brusco del valor de la entalpía a T_m . Por el contrario, si la velocidad del enfriamiento es suficientemente alta como para evitar la cristalización del material entonces el valor en el punto de fusión, A, la entalpía sigue de manera continua su descenso, y el material se transforma en un líquido sub-enfriado (en estado metastable) hasta alcanzar la transición vítrea en el punto B.

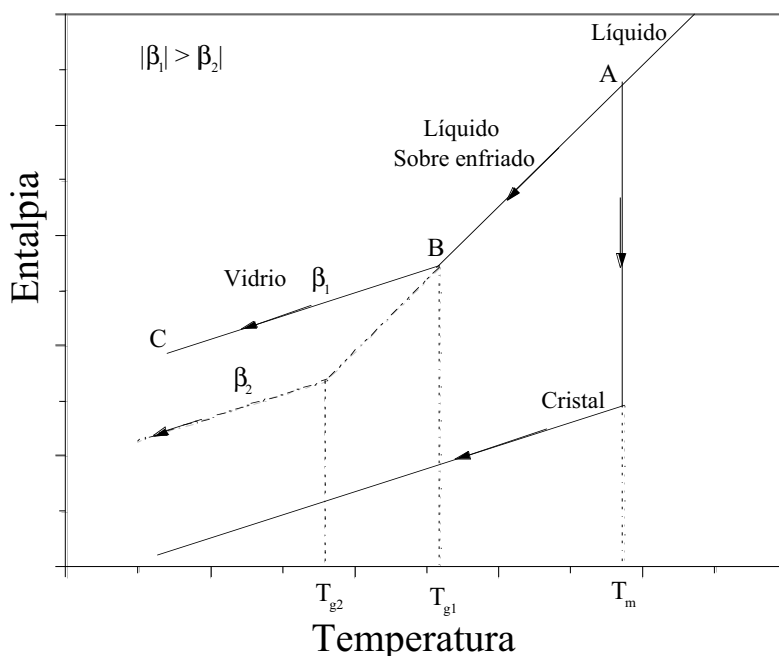


Fig.2.2.4: Variación de la entalpía en función de la temperatura durante el proceso de enfriamiento de un material a presión constante.

El efecto de la velocidad de enfriamiento en la entalpía se traduce en un cambio en la posición de la zona correspondiente a la transición vítrea. A medida que la velocidad de enfriamiento β es menor, la temperatura de la transición vítrea, T_g , es inferior. Así la línea discontinua de la figura 2.2.4 implica un proceso de enfriamiento mas lento que aquel que corresponde a la línea continua. De esta forma, se pueden obtener vidrios diferentes para las mismas condiciones de presión y de temperatura, lo que muestra el carácter no ergódico del estado vítreo (Clavaguera-Mora 1996).

2.2.2 Interpretación del análisis calorimétrico de la cristalización

2.2.2.1 Mecanismos de la cristalización:

La cristalización de una fase homogénea desordenada, líquida o vítrea, no es una transformación que se produce de golpe en el seno de todo el volumen de la muestra sino que empieza en ciertas zonas distribuidas aleatoriamente y va progresando hasta alcanzar toda la masa de la muestra.

Se distinguen dos etapas para la cristalización: germinación y crecimiento cristalino.

a. Germinación (nucleación):

En esta etapa se forman embriones que pueden servir como centros de nucleación y desarrollo de las regiones ordenadas. Estos embriones, que van creciendo y/o decreciendo debido a la agitación térmica tienen en un instante de tiempo determinados tamaños diversos. Veremos a continuación que para que un embrión pueda servir como germen de una nueva fase cristalina tiene que alcanzar un cierto tamaño crítico. Entonces se constituye en un germen o núcleo.

La germinación que se produce de una manera absolutamente aleatoria y homogénea a través de todo el sistema se llama una nucleación homogénea. Para que una nucleación así pueda tener lugar, todos los elementos del volumen de la fase amorfa tanto a nivel estructural, químico como energético deben ser idénticos a otros elementos del mismo volumen de la muestra. Esto solo es posible solo si el volumen entero de la fase es químicamente homogéneo y no tiene imperfecciones estructurales.

Prácticamente, esto es muy difícil de realizar, la superficie ya constituye una imperfección inevitable y también se puede añadir la presencia de partículas extranjeras (impurezas, etc.). En este caso, la energía necesaria para la formación de un germen decrece en algunos sitios que constituyen centros de germinación preferencial. La germinación lleva en este caso el nombre de germinación heterogénea. Prácticamente es muy raro evitar que ocurra una nucleación heterogénea.

b. Crecimiento Cristalino

El embrión transformado en un germen crece por adición sucesiva de átomos procedentes de la fase líquida, lo que conduce a la formación de una partícula o grano cristalino que crece con una cierta velocidad dependiendo de la fase de alrededor.

2.2.2.2. Condiciones cinéticas generales de vitrificación:

El número de los gérmenes producidos en la unidad de volumen y por unidad de tiempo, I , recibe el nombre de la frecuencia de germinación. En cambio la velocidad con la cual estas partículas crecen continuamente, U , se define también como la velocidad de crecimiento cristalino. Estos dos factores dependen de forma continua de la temperatura.

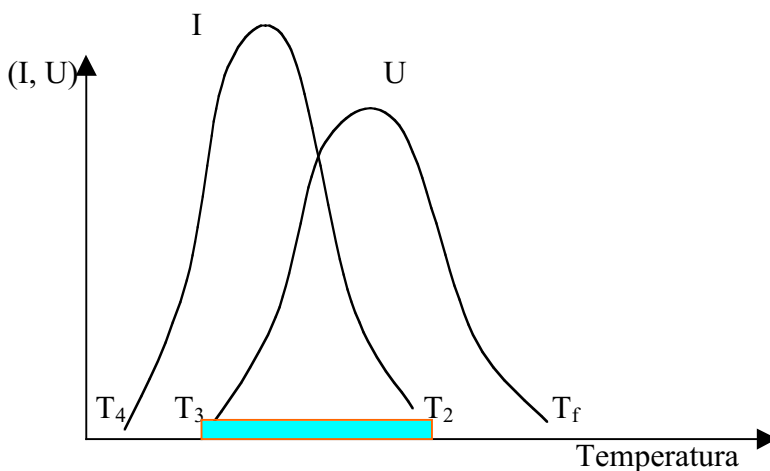


Fig.2.2.5: Variación de la frecuencia de nucleación I , y de la velocidad de crecimiento cristalino U , en función de la temperatura.

99

Para que un líquido pueda dar lugar a la formación a un vidrio por temple, se debe enfriar rápidamente para evitar que la cristalización.

En la figura 2.2.5 se han representado la frecuencia de nucleación I y la velocidad de crecimiento cristalino U en función de la temperatura. Se indican mediante una banda azul las zonas donde hay mayor probabilidad de ocurrencia simultánea de los dos fenómenos físicos.

Por encima de la temperatura de fusión T_f , el líquido constituye una fase estable. Cuando se enfría el líquido, éste entra en sub-fusión. El crecimiento puede producirse teóricamente entre T_f y T_3 . Sin embargo, la formación de los gérmenes previos al crecimiento sólo se produce entre T_2 y T_4 . Así, la región crítica en la que la cristalización es más probable está comprendida entre T_2 y T_3 . Las posibilidades de cristalización dependen de la manera como las curvas se solapan la una con la otra.

Si el intervalo común T_2 - T_3 es muy reducido en temperatura, entonces el sistema constituye un buen formador de vidrio: no se necesitan valores elevados de la velocidad de enfriamiento para que el sistema pase al estado vítreo.

Si los valores de I y U son importantes los dos a la vez (recubrimiento total de las dos curvas) entonces la cristalización del sistema es inevitable.

Si en el intervalo T_2 - T_3 , I tiene valores bajos pero U es importante, la cristalización podrá conducir a un número pequeño de cristales distribuidos en una fase vítrea. Pero si, al revés, I es importante mientras que U es reducido entonces obtendremos un material parcialmente cristalino cuya tamaño de grano es pequeño.

2.2.2.3. Teoría clásica de germinación homogénea

a. Barrera termodinámica de germinación

A aquellas temperaturas en que tenemos una movilidad atómica apreciable, las desagregaciones y/o reagrupaciones de los átomos tienen lugar continuamente como fluctuaciones, consecuencia de la agitación térmica.

Si la fase es termodinámicamente estable, estos embriones tienen una existencia efímera, son destruidos y remplazados por otros. Cuando la fase deviene metaestable, las fluctuaciones, fuentes potenciales de una fase más estable, pueden facilitar la formación de embriones. Las fluctuaciones pueden tener un tamaño, una forma y/o composiciones diferentes.

Según el modelo clásico más simple, propuesto por Volmer y Weber (1925) y por Becker y Döring (1935), se admite que los embriones tienen una estructura, una composición y propiedades iguales, idénticas a aquella de la futura fase y no se diferencian entre ellos mas que por la forma y el tamaño. La forma será aquella que requiere una energía de formación mínima y está relacionada con la naturaleza de la intercara.

Si admitimos, en una primera aproximación, que la energía interfacial es independiente de la orientación cristalográfica y que la energía debida a la deformación elástica es despreciable, entonces los embriones tendrán una forma esférica.

Consideremos el diagrama mostrado en la figura.2.2.6 en el que se representa la energía libre G de la fase líquida y de la fase cristalina. Las curvas se cruzan a la temperatura de fusión T_f que representa el equilibrio entre ambas fases. En este punto la diferencia de la energía libre de las dos fases, ΔG , es nula. La posición de las curvas correspondientes a las fases estables líquido y cristal están representadas en línea continua mientras que las fases metaestables tanto el líquido sub-enfriado como el cristal sobre-calentado están representadas en línea discontinua. Para una temperatura $T < T_f$ ($\Delta T = T_f - T$), el líquido sub-enfriado esta en un equilibrio metaestable en comparación con el cristal.

La transformación del líquido sub-enfriado hacia un cristal se acompaña de una disminución, Δg_v , de la energía libre por unidad de volumen.

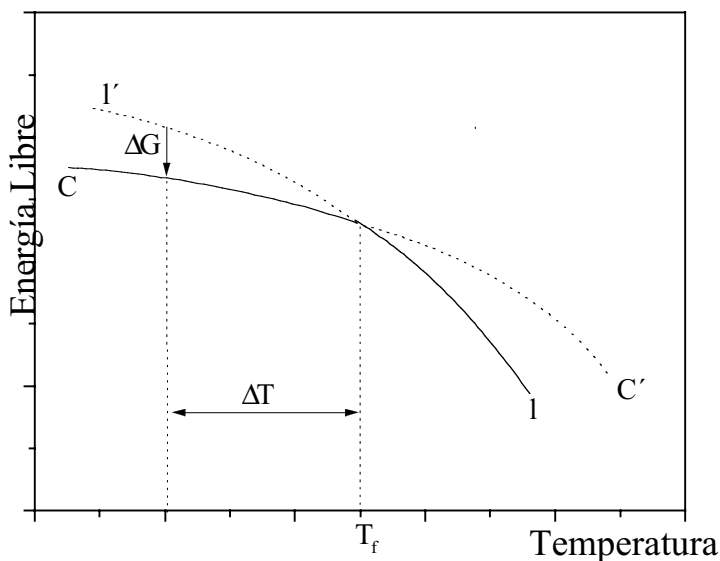


Fig.2.2.6: Energía libre del cristal (c) del líquido (l) alrededor de la temperatura de fusión T_f . Las porciones (I') y (C') corresponden respectivamente al líquido sub-enfriado y al cristal sobre-calentado

Un germen esférico de radio r libera una cantidad de energía de $4/3\pi r^3 \Delta g_v$ comparado al mismo volumen en fase líquida. Pero la formación de un germen se acompaña con la creación de un intercara que requiere una cantidad de energía Δg_s por unidad de área . Esto implica que para obtener un germen de radio r se necesita una energía de $4\pi r^2 \Delta g_s$.

En total, la energía de formación de un germen es:

$$\Delta g_r = 4/3\pi r^3 \Delta g_v + 4\pi r^2 \Delta g_s \tag{2.2.24}$$

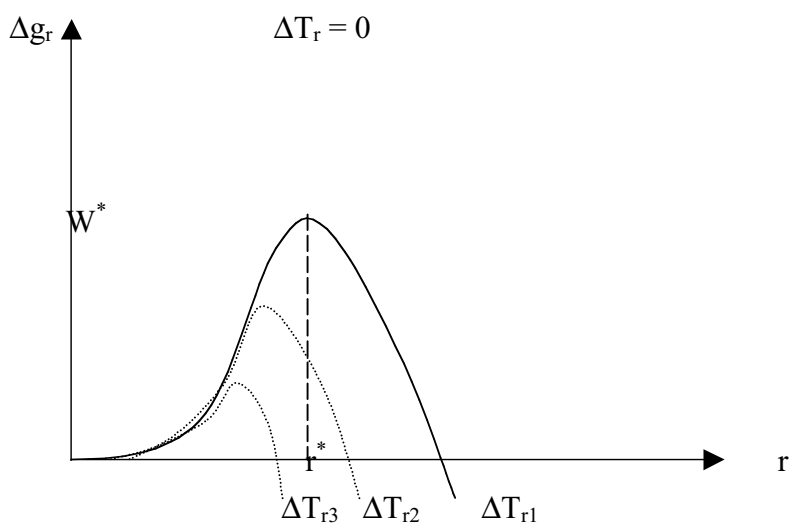


Fig.2.2.7: Variación de la energía libre Δg_r de la formación de un germen en función del radio r del germen para diferentes valores ΔT_r

La figura 2.2.7 muestra como varia Δg_r en función de r . Para los gérmenes pequeños, el término proporcional a la superficie ($\propto r^2$) predomina, Δg_r crece. Mientras que para tamaños elevados es el término negativo proporcional al volumen ($\propto r^3$) que predomina en la ecuación, así Δg_r crece.

Entre estas dos situaciones se encuentra el máximo correspondiente al tamaño crítico r^* del germen. r^* es el tamaño del embrión a partir de cual es susceptible de transformarse a un germen.

La condición para obtener r^* es:

$$\frac{\partial \Delta g_r}{\partial r} = 0 \quad \Rightarrow \quad r^* = -\frac{2\Delta g_s}{\Delta g_v} \quad (2.2.25)$$

Si reemplazamos r^* en la ecuación (2.2.25) obtendremos el valor crítico W^* de Δg_r que es :

$$W^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\Delta g_s^3}{\Delta g_v^2} \quad (2.2.26)$$

Para ver como r^* y W^* dependen de la temperatura, vamos hacer la aproximación que corresponde a suponer que las entalpías del sólido y del líquido varían linealmente alrededor de la temperatura de fusión T_f .

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.2.27)$$

donde ΔH y ΔS son las diferencias de entalpía y de entropía molar entre el sólido y el líquido. Tratando ΔH y ΔS como independientes de la temperatura al rededor de T_f , se puede evaluar ΔG de tal forma que para T_f tenemos:

$$0 = \Delta H_f - T_f \Delta S_f \quad (2.2.28)$$

$$\text{Así} \quad \Delta G = \frac{\Delta H_f}{T_f} (T_f - T) = \Delta S_f \Delta T \quad (2.2.29)$$

donde ΔH_f y ΔS_f son respectivamente la entalpía y la entropía de fusión y ΔT es el subenfriamiento ($\Delta T = T_f - T$)

En estas condiciones tendremos:

$$\Delta g_v = \frac{\Delta S_f \Delta T}{V} = \frac{\Delta H_f}{T_f} \frac{\Delta T}{V_m} \quad (2.2.30)$$

Para subenfriamientos ΔT muy importantes, se puede mostrar (Walton, 1969) que una mejor aproximación se obtiene escribiendo:

$$\Delta G = \frac{T}{T_f} \Delta S_f \Delta T \quad (2.2.31)$$

En estas condiciones:

$$\Delta g_v = \frac{\Delta H_f}{T_f} \frac{\Delta T}{V_m} \left(\frac{T}{T_f} \right) \quad (2.2.32)$$

La evaluación del termino relativo a la energía intefacial sin embargo plantea algunos problemas.

Turnbull ha mostrado que la energía relativa a la intercara líquido-cristal Δg_s , puede relacionarse con ΔH_f mediante la ecuación:

$$\Delta g_s = \alpha \Delta H_f (NV_m^2)^{-\frac{1}{3}} \quad (2.2.33)$$

donde α es una constante que varia con cada tipo de los materiales ($1/4 < \alpha < 1/2$). Representa, físicamente, el numero de las capas mono-moleculares por unidad de área del cristal que estará fundido a T_f para una entalpía libre igual a Δg_s .

Se introduce a continuación un segundo parámetro adimensional β dado por:

$$\beta = \frac{\Delta S_f}{R} = \frac{\Delta H_f}{RT_f} \quad (2.2.34)$$

donde R es la constante de los gases y $1 < \beta < 10$; los valores los mas bajos corresponden a los líquidos mono-atómicos. Las estructuras más complejas tienen unas entropías de fusión muy elevadas con una β aproximada de 10.

Para evaluar la influencia de la temperatura, es mas cómodo de introducir la temperatura reducida $T_r = T/T_f$ y el subenfriamiento reducido $\Delta T_r = \Delta T/T_r = 1 - T_r$. En términos de α , r^* y W^* se expresan de la forma siguiente:

$$r^* = \frac{2\alpha V_m^{1/3}}{N^{1/3} \Delta T_r} \quad (2.2.35)$$

y

$$W^* = \frac{16\pi R \alpha^3 \beta T_f}{3N (\Delta T_r)^2} \quad (2.2.36)$$

La figura.2.2.7 muestra gráficamente la forma de la función Δg_r para diferentes grados de sub-enfriamiento. Se constata que en el equilibrio, dado por $\Delta T_r = 0$, la curva correspondiente es monótona y no presenta ningún máximo: tanto r^* como W^* tienden a infinito.

Cuando ΔT_r crece, el radio crítico disminuye y la germinación es prácticamente posible.

b. Velocidad de germinación en régimen permanente

La energía W^* necesaria para formar un germen estable se llama barrera termodinámica de germinación (o nucleación).

Para evaluar la frecuencia de germinación (nucleación) homogénea, se admite que los gérmenes críticos se forman a causa del crecimiento aleatorio de los embriones (mediante las fluctuaciones moleculares aleatorias).

Suponiendo que la formación de embriones se debe a las fluctuaciones estadísticas, la probabilidad para que un embrión tenga tamaño crítico es proporcional a $\exp(-W^*/kT)$ y el número de los gérmenes por unidad de volumen será sensiblemente igual a:

$$n \exp(-W^*/kT)$$

con: $n = N/V_m$ la densidad de centros de formación de embriones.

Si el salto a través de la intercara germen-matriz requiere una energía libre de activación $\Delta G'$, la frecuencia de formación de gérmenes I (numero de gérmenes formados por segundo y por unidad de volumen) está dada por la expresión siguiente:

$$I = K \exp\left(-\frac{W^* N}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G'}{RT}\right) \quad (2.2.37)$$

donde N es el número de Avogrado, $\Delta G'$ representa la barrera cinética de difusión a través de la intercara y K es una constante.

La teoría de velocidades absolutas de reacción permite de calcular K. Es así que Turnbull y Fischer (1949) encuentran que:

$$K = \left[\left(\frac{4r^{*2} \Delta g_s}{9kT} \right)^2 n^* \right] n v \quad (2.2.38)$$

n^* : es el numero de los átomos situados en la superficie del germen critico,
 n : es el numero de los átomos o moléculas por unidad de volumen de la fase que precipita,
 v : representa la frecuencia fundamental del salto.

En la mayor parte de las situaciones encontradas en el dominio práctico, el termino entre corchetes se aproxima a la unidad. Por tanto se puede escribir la ecuación (2.2.38) de la forma siguiente:

$$I \cong n v \exp\left(-\frac{\Delta G' + NW^*}{RT}\right) \quad (2.2.39)$$

El proceso de transporte a través del intercara puede ser descrito por un coeficiente de difusión D_n :

$$D_n = a_0^2 v \exp\left(-\frac{\Delta G'}{RT}\right) \quad (2.2.40)$$

donde a_0 es la distancia del salto molecular.

Si combinamos las dos expresiones de las dos ecuaciones (2.2.39) y (2.2.40) obtendremos entonces lo siguiente :

$$I \cong \frac{n D_n}{a_0^2} \exp\left(-\frac{NW^*}{RT}\right) \quad (2.2.41)$$

Para evaluar el valor de la constante de difusión D_n , se han propuesto dos expresiones según se trate de transformaciones reconstructivas o no reconstructivas.

c. Transformaciones no reconstructivas

La transformación no reconstructiva está relacionada con los líquidos que cristalizan sin cambio de composición, tal como es el caso para los sistemas de un solo compuesto.

En este caso, todas las unidades estructurales necesarias están presentes permanentemente alrededor de la intercara y no se requieren procesos de difusión a gran distancia. La energía de activación $\Delta G'$ será entonces del mismo orden de magnitud que la viscosa, ya que intervienen los procesos de desplazamiento y de orientaciones moleculares. Podemos entonces asimilar D_n al coeficiente de auto-difusión del líquido sub-enfriado. Este último está relacionado con el coeficiente de la viscosidad η por la relación de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{kT}{3\pi a_0 \eta} \quad (2.2.42)$$

donde a_0 es el diámetro de el especie que difunde, próximo al valor del salto molecular.

d. Transformaciones reconstructivas

La transformación reconstructiva está relacionada con los sistemas que tienen muchos compuestos donde la cristalización implica a menudo la ruptura de enlaces y de los procesos de difusión a larga distancia. En este caso, una transformación reconstructiva es necesaria. En el caso de sílice por ejemplo, los enlaces Si-O deben ser rotos antes de una reagrupación estructural. Como esto debe sobrevenir igualmente en los procesos viscosos o de auto-difusión, la energía de activación de estos procesos podrá ser substituida por $\Delta G'$ y así la formula de Stokes-Einstein será aplicable. Sin embargo en el caso de los cambios importantes de la composición, los procesos de difusión a larga distancia son necesarios para aportar hacia la intercara los elementos en la proporción requerida. En este caso, es la difusión de la especie menos móvil limita la velocidad y $\Delta G'$ debe ser asimilada a la energía de activación del proceso de difusión de esta especie.

e. Dependencia con la temperatura

En el caso de los valores pequeños de sub-enfriamiento, I puede escribirse de la forma siguiente:

$$I = \frac{K_n}{\eta} \exp \left[-\frac{16\pi\alpha^3 \beta}{3T_r (\Delta T_r)^2} \right] \quad (2.2.43)$$

donde η puede ser de la forma de Vogel-Flucher-Tammann (V-F-T) que se encontró anteriormente y K_n es una constante.

La figura 2.2.5 muestra como la frecuencia de nucleación I depende de la temperatura. Para los sub-enfriamientos pequeños ΔT , la barrera W^* es muy grande y la frecuencia de nucleación I es muy pequeña. En seguida I aumenta bruscamente y crece hasta llegar a la temperatura para la cual $W^* \approx \Delta G'$. Lo que corresponde a la velocidad de nucleación máxima. Para las temperaturas mas bajas, cuando $\Delta G' \gg W^*$, los fenómenos de difusión devienen preponderantes y reducen progresivamente el valor de la frecuencia de nucleación I . Así notamos entonces la zona de metaestabilidad inmediatamente por debajo de T_f donde I es muy pequeña.

f. Dependencia de la naturaleza del líquido

En la figura.2.2.8 representada por Turnbull (1969) se muestra la forma de la curva $\text{Log}(I)$ en función de la temperatura reducida T_r calculada para diferentes valores de $\alpha\beta^{1/3}$.

El valor de η es del orden de 10^{-2} Poise y es independiente de la temperatura para que puede dar un limite superior a I .

El coeficiente pre-exponencial K_n es del orden de 10^{30} dyne-cm (10^{23} N.m).

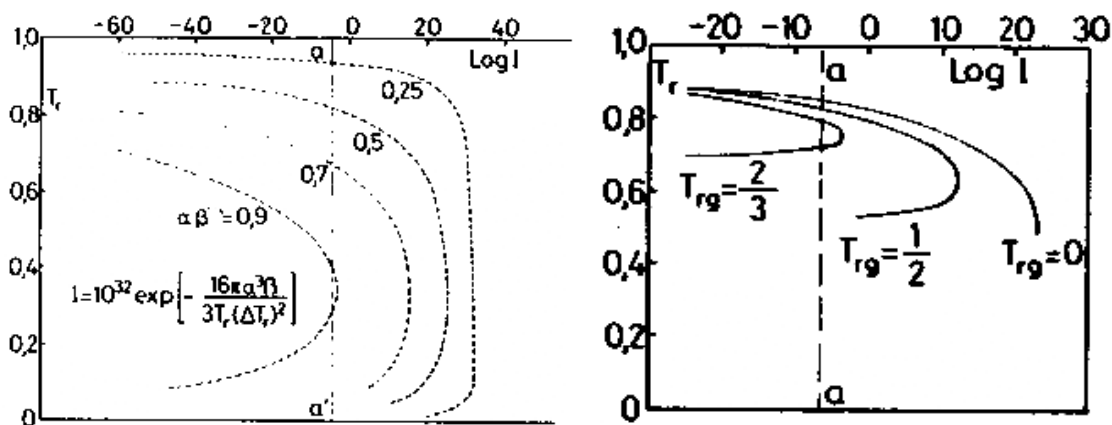


Fig.2.2.8: Velocidad de germinación I en función de la temperatura reducida T_r . aa': limite de detección según: Decottignies et al. (1977) Turnbull et al. (1969)

Constatamos que para $T_r \sim 1$, I es despreciable, lo que hace imposible la verificación de la teoría en la zona cerca al equilibrio. Justamente después I crece rápidamente teniendo una forma llana hacia $T_r \sim 0.3$ y vuelve a caer hacia cero para una temperatura que tiende a $0K$. Para los líquidos que tienen una densidad normal $\eta \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ y una frecuencia del salto del orden de 10^{11} s^{-1} , los valores corrientes de $\alpha\beta^{1/3}$ están comprendidos entre 0.5 y 0.25 y conducen a frecuencias de nucleación elevados ($I \sim 10^{25} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) a lo largo del intervalo de temperaturas. También, aunque se trata de velocidades de enfriamiento elevadas, la nucleación es inevitable.

Al contrario, cuando una sustancia tiene una gran energía superficial o una gran entropía de fusión, $\alpha\beta^{1/3}$ puede alcanzar unos valores aproximados de 0.9 ($\text{Log}(I) < 0$) y la nucleación homogénea no será prácticamente nunca observada. Para evitar la formación de los vidrios hay que introducir unas semillas cristalinas en el líquido.

En la figura 2.2.8 se muestra la forma de la curva de I cuando se tienen en cuenta las variaciones de la viscosidad. En este caso se ha cogido $\alpha\beta^{1/3}$ igual a 0,5 y la viscosidad se supone que sigue la forma de VFT en el cual asimilamos T_g a T_0 .

Las curvas representadas anteriormente muestran que la tendencia a la nucleación decrece a medida que T_{rg} aumenta ($T_{rg} = T_g/T_f = T_0/T_f$). Los líquidos que tienen unos valores de T_g muy elevados (del orden de $\frac{2}{3}T_f$) no presentan más que unas posibilidades de nucleación muy reducidas y eso en un intervalo de temperaturas restringido, es decir que formarán fácilmente materiales vidrios.

En cambio, si por ejemplo $T_g \sim T_f/2$, no se puede evitar la germinación más que en unos volúmenes muy pequeños. El calculo da un diámetro máximo de embriones esféricos aproximadamente igual a $60\mu\text{m}$ para unas velocidades de enfriamiento del orden de 10^6 K/s.

2.2.2.4. Germinación en régimen transitorio

La posibilidad para que un líquido sub-enfriado forme un vidrio depende de la velocidad con la cual el sistema puede atravesar la zona donde se produce simultáneamente la nucleación y el crecimiento cristalino.

Para las velocidades de enfriamiento elevadas, el tiempo que pase para cada nivel de temperatura puede ser inferior al tiempo necesario para que la distribución de Boltzmann de los gérmenes pueda establecerse. Es decir que la velocidad de germinación real puede ser diferente de los valores calculados anteriormente en el caso del régimen permanente.

El problema de la nucleación en el caso del régimen transitorio se trató por Hilligy Hammel (1962 y 1969). Se obtuvo la formula siguiente:

$$I_t = I \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad (2.2.44)$$

donde I_t es la velocidad de nucleación transitoria en el instante de tiempo t , y I es la velocidad de nucleación en el régimen permanente.

La constante del tiempo τ dada por Collins (1955) en el caso ideal de un enfriamiento instantáneo desde T_f hasta T es:

$$\tau = \frac{144kTT_f V_m^{1/3} \alpha}{a_0^2 \Delta S_f (\Delta T)^2 N^{1/3} D} \quad (2.2.45)$$

donde la constante de difusión D esta dada por la ecuación de Stokes-Einstein.

Hillig(1962) ha calculado a partir de la teoría del camino aleatorio (random walk), el tiempo promedio \bar{t} para edificar un germen. Según esta aproximación tenemos:

$$\tau = \bar{t} = \frac{\pi}{4D} \left(\frac{V_l}{V_m} \right)^2 \left(\frac{r^*}{\alpha} \right)^2 \quad (2.2.46)$$

donde V_l y V_m : son los volúmenes molares del líquido de la fase que se precipita; D: es la constante de difusión; y α : es la fracción molar de la fase precipitada. Para una cristalización total sin cambio de composición $\alpha = 1$.

El coeficiente de Hillig no toma en cuenta el proceso de la inestabilidad de los embriones. Así el valor de \bar{t} calculado de esta manera es inferior al valor de τ dado por Hammel.

La figura 2.2.9 muestra cualitativamente el efecto de los fenómenos transitorios sobre la nucleación.

Las frecuencias de nucleación en la zona de temperaturas comprendidas entre T_f y T_g corresponden a las muestras traídas instantáneamente desde una temperatura superior a T_f a la temperatura dada y mantenidas durante los tiempos t_i indicados.

Las diferentes curvas muestran una bajada que se produce siempre a bajas temperaturas. La curva correspondiente a $t \rightarrow \infty$ corresponde a un régimen permanente.

Constatamos que se necesita un tiempo muy elevado para alcanzar el régimen permanente a medida que la temperatura decrece.

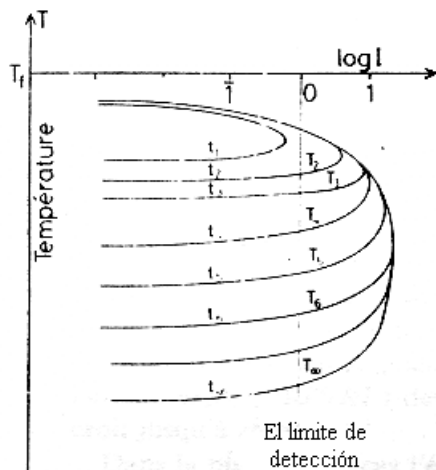


Fig.2.2.9: Influencia de los efectos transitorios sobre la velocidad de germinación

La figura.2.2.9 muestra que el enfriamiento de T_f a T_1 no produce ninguna nucleación sea cual sea la velocidad. Una cierta nucleación es susceptible de producirse entre T_1 y T_2 . Si este material puede ser templado sin cristalizarse hasta la temperatura T_6 , entonces hay que mantenerle al menos durante un tiempo t_6 para que una nucleación puede producirse. Si la temperatura es T_∞ entonces la nucleación de la muestra está asegurada.

2.2.2.5 Germinación heterogénea

Las superficies extranjeras presentes dentro el líquido, como partículas, impurezas, etc., tienen como efecto el bajar la barrera de nucleación W^* reduciendo la energía de la intercara entre el líquido y el sólido.

El calculo es complicado debido a las energías interfaciales y también de la geometría de la superficie del embrión. Clásicamente, se pudo dar un tratamiento muy simplificado suponiendo que el germen cristalino tiene una forma de un casquete esférico “C” que se forma a partir del líquido “L”. Este germen se forma gracias al contacto entre la superficie extranjera “P” en suspensión dentro el líquido (ver Fig. 2.2.10).

Además de la creación de la intercara cristal-líquido cuya energía interfacial es $\gamma_{CL} = \Delta g_s$, hay que tomar en consideración también las energías de las intercara tanto de sólido-impureza γ_{CP} como del líquido-impureza γ_{LP} .

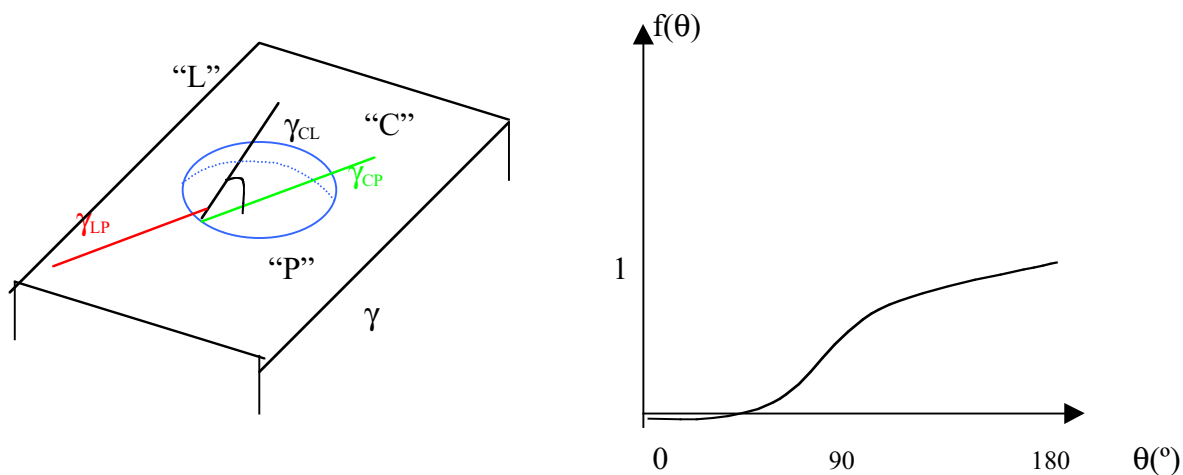


Fig.2.2.10: Germinación heterogénea

“P” (Impureza), “C”(Germen cristalino), “L”(Líquido)

γ_{CL} (Energía interfacial cristal-líquido (Δg_s)), γ_{CP} (sólido-impureza), γ_{LP} (Líquido-impureza)

En el equilibrio tenemos:

$$\gamma_{LP} = \gamma_{CP} + \gamma_{CL} \cos(\theta) \tag{2.2.47}$$

donde θ es el ángulo de contacto.

Un cálculo hecho sobre la formación de un germen esférico crítico por una nucleación heterogénea conduce en este caso al resultado siguiente:

$$W_{hetero}^* = W^* \cdot f(\theta) \tag{2.2.48}$$

donde W^* es la barrera de nucleación homogénea, y $f(\theta)$ es la función que depende del ángulo de contacto θ

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \tag{2.2.49}$$

La barrera termodinámica W_{hetero}^* es inferior a W^* . Esta disminución depende del valor de θ , es decir de la manera cómo la superficie de la impureza está mojada por el sólido que precipita en presencia del líquido. Para un ángulo $\theta \sim 0$ tenemos $W_{hetero}^* \rightarrow 0$.

Esta energía da como resultado una disminución del volumen del germen y una disminución notable también en la zona de sub-enfriamiento.

El tratamiento es entonces complicado por el hecho de que la frecuencia de nucleación debe tener en cuenta la concentración de los *sites* heterogéneos o centros de nucleación preferencial pre-existentes.

2.2.2.6. Cinética del crecimiento cristalino

Los gérmenes estables formados sea por una nucleación homogénea o heterogénea van creciendo a una velocidad que dependerá de una parte de la velocidad con la cual los átomos requeridos pueden difundir hacia la superficie del cristal y de otra parte también de la manera como van a atravesar la intercara. El crecimiento puede ser, o bien controlado por la intercara o por difusión. El primer caso se produce normalmente para los sistemas a un componente donde sólo es necesaria una reagrupación a corta distancia. El segundo se aplica sólo cuando la cristalización se acompaña de un cambio importante en composición, como por ejemplo en el caso de los sistemas de muchos componentes.

a. Velocidad de crecimiento controlada por la intercara

Según Turnbull(1956), la intercara cristal-líquido puede ser representada por un doble pozo de potencial separados el uno del otro por una distancia del salto a_0 (Fig.2.2.11).

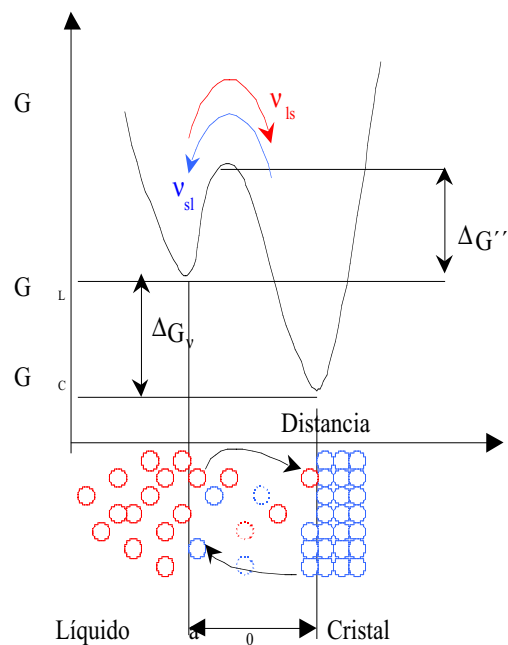


Fig.2.2.11: Mecanismo del crecimiento cristalino controlado por la intercara

La variación de la entalpía molar en la cristalización es:

$$\Delta G_v = G_c + G_l \quad (2.2.50)$$

con : $(\Delta G_v < 0)$

Se considera que el proceso es térmicamente activado y que la transferencia de los átomos se hace fácilmente en el sentido *líquido* \rightarrow *cristal* y también en el sentido inverso *cristal* \rightarrow *líquido*.

En el primer caso, la barrera de la energía libre que se debe atravesar es $\Delta G''$ mientras que en el segundo es $|\Delta G_v| + \Delta G''$.

La velocidad de crecimiento neta U será proporcional a la diferencia entre las frecuencias de transición v_{ls} *líquido* \rightarrow *sólido* y v_{sl} *sólido* \rightarrow *líquido*. Tenemos:

$$v_{ls} = v \exp\left[-\frac{\Delta G''}{RT}\right] \quad (2.2.51)$$

$$v_{sl} = v \exp\left[-\frac{(|\Delta G_v| + \Delta G'')}{RT}\right] \quad (2.2.52)$$

Así, introduciendo la frecuencia f de los sitios sobre la superficie disponible por el crecimiento ($0 < f < 1$), la velocidad será:

$$U = fa_0(v_{ls} - v_{sl}) \quad (2.2.53)$$

o sea:

$$U = fa_0 v \exp\left[-\frac{\Delta G''}{RT}\right] \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_v}{RT}\right)\right] \quad (2.2.54)$$

con $\Delta G_v = R\beta\Delta T$

La figura 2.2.5 muestra el aspecto de la curva representativa de U en función de T . Para una temperatura T igual a T_f tenemos $U = 0$ y para subenfriamientos pequeños U varía linealmente con ΔT .

Cuando el subenfriamiento aumenta U crece hasta un máximo de tal forma que el factor cinético $\exp(-\Delta G''/RT)$ deviene predominante y a temperaturas inferiores decrece hasta cero.

En la mayoría de los casos, la ecuación precedente no puede ser analizada porque no sabemos cual es el valor de $\Delta G''$ que es la energía libre de activación para el movimiento de un

átomo a través del intercara. $\Delta G''$ no es necesariamente igual (ni tampoco del mismo orden de magnitud) que la energía de activación $\Delta G'$ interviniendo en la nucleación.

El crecimiento puede ser controlado por difusión a una larga distancia mientras que en la nucleación intervienen solamente los procesos a distancias relativamente cortas de la intercara del germen.

Sin embargo Turnbull y Cohen (1958) sugieren que para sustancias simples al menos es razonable de admitir que la energía de activación $\Delta G''$ tiene un valor aproximado al valor del coeficiente de difusión viscosa, tal como se presentó para la nucleación. Esto conduce a considerar que la constante de auto-difusión D está relacionada con la viscosidad por la formula de Stokes- Einstein. Así finalmente se obtiene lo siguiente:

$$U = f \frac{RT}{3\pi a_0^2 \eta N} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_v}{RT}\right) \right] \quad (2.2.55)$$

b. Caso general. Aplicación a los vidrios complejos

Unos resultados de algunas experiencias realizadas por las sustancias simples como glicerina muestran que esta ultima expresión da un orden de magnitud correcto mientras para un grado de sub-enfriamiento muy elevado, U varia muy rápidamente con la temperatura lo que va al revés de lo previsto en la formula anterior.

Los cálculos hechos para el sílice en partículas han llevado a unos valores cien veces mas pequeños que los resultados experimentales.

Esta ecuación no será entonces aplicable directamente a los sistemas complejos.

Las diferencias observadas en el caso de sílice pueden explicarse por la existencia de las impurezas que ejercen un efecto catalítico (o acelerador).

Diferentes modelos se han propuesto por Jackson (1969) y Uhlman(1970) para el parámetro f de la ecuación (2.2.54) que ponen en evidencia la influencia de la entropía de fusión sobre la morfología de las superficies vidrio-cristal.

Las velocidades de crecimiento dependen críticamente de la superficie molecular de la intercara cristal-líquido, que depende a su vez de ΔS_f .

Para los materiales caracterizados por ΔS_f pequeño ($\beta \sim 2$), la intercara es rugosa y la cinética de crecimiento es normal, ($f \sim 1$). La morfología observada microscópicamente es sin facetas. Cuando $\beta > 4$, el modelo normal ya no se aplica y la morfología comporta facetas correspondientes a los planos cristalográficos de velocidad de crecimiento más lenta.

2.2.2.7. Criterios cinéticos de cristalización

Una vez se han establecido analíticamente las variaciones de I y de U con la temperatura, se puede entonces saber las condiciones de la formación de los vidrios. Se trata de determinar los valores mínimos de las barreras $\Delta G'$ y $\Delta G''$ para que la formación de los vidrios puede tener lugar.

Elegimos al principio los valores máximos tanto de la velocidad de germinación como la velocidad de crecimiento cristalino I_{\max} y U_{\max} . Estos valores son a cierto nivel arbitrarios y dependen de la velocidad de enfriamiento (Zarziki 1982).

Turnbull y Cohen (1958) consideran:

$$I_{\max} = 1 \text{ germen} / \text{cm}^3$$

$$U_{\max} = 10^{-5} \text{ distancia interatómica} / \text{segundo}$$

Las condiciones que permiten a un material de estar lejos de la cristalización pueden ser tomadas como las siguientes:

- a. No existe ninguna temperatura $T' (< T_f)$ de tal forma que $I > I_{\max}$.
- b. Aunque existe una tal temperatura T' , la velocidad de crecimiento cristalino U queda siempre inferior a U_{\max} .

La discusión indica que para que estas condiciones sean satisfechas tanto $\Delta G'$ como $\Delta G''$ tienen que ser superiores a $30RT_f$.

Estas condiciones son relativamente insensibles a la elección de U_{\max} ; cogiendo U_{\max} igual a $0,1\mu/s$ (sea $10^8 - 10^9$ veces mayor que el valor anterior) los valores mínimos escogidos por $\Delta G'$ y $\Delta G''$ decrecen sólo a $20RT_f$. Para los procesos de cristalización no reconstructivos $\Delta G'$ y $\Delta G''$ están asimilados a la energía libre de activación ΔG_η viscosa o bien a ΔG_D , el coeficiente de auto-difusión. Se encuentra que estas entalpías libres son para los líquidos simples, muy inferiores a $20RT_f$; así, la formación de los vidrios es poco probable. Si, en todo caso $\alpha\beta^{1/3} \gg 0,5$, tal como es el caso de las moléculas complejas o bien asimétricas, puede tener entonces viabilidad la formación de los vidrios.

El caso de las cristalizaciones reconstructivas, implicando la ruptura de los enlaces interatómicos fuertes, las energías del enlace son generalmente superiores a $20RT_f$ y por tanto la formación de los vidrios es probable. Las aproximaciones y las simplificaciones precedentes ya no están permitidas y la barrera termodinámica de la nucleación ya no se puede evaluar con precisión. Es necesario saber los potenciales químicos de los compuestos y sus variaciones en

función de la temperatura y de la composición así que las energías superficiales para los diferentes aleaciones líquido-cristal.

2.2.2.8. Obtención de la ecuación de la cinética de transformación

Para simplificar el tratamiento, consideremos un proceso de nucleación homogénea de frecuencia I (Uhlman 1972, Clavaguera-Mora et al. 1993). El número de núcleos por unidad de volumen formados entre los instantes de tiempo τ y $\tau+d\tau$ será:

$$dN_{\tau} = (1-\alpha) \cdot I d\tau \quad (2.2.56)$$

donde α es la fracción cristalizada en el instante τ y $(1-\alpha)$ representa la fracción de volumen no cristalizado del sistema.

Considerando un crecimiento m-dimensional de los núcleos con igual velocidad lineal de crecimiento U en todas las dimensiones, la contribución a α , en el instante $t > \tau$, de los núcleos creados entre τ y $\tau+d\tau$ será:

$$d\alpha = dN_{\tau} f' \left(\int_{\tau}^t U dt' \right)^m = (1-\alpha) f' I \left(\int_{\tau}^t U dt' \right)^m d\tau \quad (2.2.57)$$

siendo f' un factor constante que depende de la forma de los cristales

La fracción total cristalizada en el instante t se obtendrá considerando la contribución de todos los núcleos creados entre 0 y t :

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{1-\alpha} = f' \int_0^{\tau} I \left(\int_{\tau}^t U dt' \right)^m d\tau \quad (2.2.58)$$

dando:

$$\alpha = 1 - \exp \left[- f' \int_0^{\tau} I \left(\int_{\tau}^t U dt' \right)^m d\tau \right] \quad (2.2.59)$$

Esta es la ecuación que describe la evolución con el tiempo de la fracción cristalizada en función de los parámetros que caracterizan los mecanismos de cristalización y que constituye la expresión básica del tratamiento formal de las transformaciones cinéticas.

En efecto, podemos integrar fácilmente la ecuación (2.2.59) si suponemos que I y U son independientes del tiempo, obteniendo:

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\frac{fI}{m+1} U^m t^{m+1}\right) \quad (2.2.60)$$

o bien

$$\alpha = 1 - \exp\left[-(Kt)^n\right] \quad (2.2.61)$$

que recibe el nombre de ecuación de **Johnson-Mehl-Avrami-Erofeev** (JMAE). (Avrami 1939/40/41, Erofeev 1946, Johnson 1939) siendo K la constante de velocidad y n el exponente cinético que puede ser entero o semi entero. En efecto, el valor de n se relaciona con los mecanismos que controlan la cristalización (Avrami 1939-1941).

En forma diferencial, la ecuación de JMAE se escribe:

$$d\alpha/dt = K(T).f(\alpha) \quad (2.2.62)$$

Con $f(\alpha) = n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{(n-1)/n}$ (2.2.63)

En las tablas siguientes se presentan los valores del exponente n de la ecuación de JMAE según la dependencia con el tiempo de la frecuencia de nucleación.

a) En crecimiento tridimensional

Frecuencia de Nucleación	n Para velocidades constantes	n para crecimiento controlado por difusión
Creciente	> 4	> 5/2
Constante	4	5/2
Decreciente	3 – 4	3/2 – 5/2
Nula (Saturación de centros de nucleación)	3	3/2

b) En crecimiento bidimensional

Frecuencia de Nucleación	n Para velocidades constantes	n para crecimiento controlado por difusión
Creciente	> 3	> 2
Constante	3	2
Decreciente	2 – 3	2 – 1
Nula (Saturación de centros de nucleación)	2	1

c) En crecimiento unidimensional

Frecuencia de Nucleación	n Para velocidades constantes	n para crecimiento controlado por difusión
Creciente	> 2	$> 3/2$
Constante	2	3/2
Decreciente	2 – 1	3/2 – 1/2
Nula (Saturación de centros de nucleación)	1	1/2

2.2.2.9. Tratamiento de los datos cinéticos

La utilización del programa *CINETICA* nos permite transformar la información experimental obtenida como flujo de calor, dQ/dt , en función de la temperatura T (o del tiempo t) en las siguientes relaciones:

- Flujo de variación de la entalpía, dh/dt .
- Fracción transformada durante el pico, α .
- Valor logarítmico de la velocidad de reacción, $\ln(d\alpha/dt)$, en función de $-\ln(1-\alpha)$.
- Valor logarítmico de la velocidad de reacción, $\ln(d\alpha/dt)$ en función de la inversa de la temperatura o de $10^3/T$.

Vamos a detallar a continuación el procedimiento utilizado.

1. Obtención de la velocidad de reacción, $d\alpha/dt$ y de la fracción transformada α .

Para un proceso no isotérmico realizado a una velocidad de calentamiento $\beta=dQ/dt$ constante tendremos que el área total del pico de cristalización en función de la temperatura, S , puede expresarse como:

$$S = \int_{T_0}^{T_1} \frac{dQ}{dt} dT = \int_{t_0}^{t_1} \frac{dQ}{dt} \frac{dT}{dt} dt = \int_{t_0}^{t_1} \beta \frac{dQ}{dt} dt \quad (2.2.63)$$

o bien

$$S = \beta \cdot \Delta h_{tf} \quad (2.2.64)$$

con Δh_{tf} la entalpía total de la reacción correspondiente al pico.

La fracción cristalizada puede evaluarse a partir del cociente entre la entalpía parcial Δh_t y Δh_{tf} , es decir:

$$\alpha = \frac{\Delta h_t}{\Delta h_{tf}} = \frac{\int_0^t \frac{dQ}{dt} dt}{\int_0^{t_f} \frac{dQ}{dt} dt} = \frac{\frac{S_t}{\beta}}{\frac{S}{\beta}} = \frac{S_t}{S} \quad (2.2.65)$$

Tendremos pues:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\beta \int_0^t \frac{dQ}{dt} dt}{\beta S} \right) = \frac{1}{S} \frac{dQ}{dt} \quad (2.2.66)$$

En las ecuaciones anteriores dQ/dt es la señal suministrada por el calorímetro, la cual es igual a la altura del pico, h , una vez efectuada la calibración. Resulta:

$$d\alpha/dt = h/S \quad (2.2.67)$$

a. Método de Kissinger

El método de Kissinger (1957) se basa en que en el máximo del pico, es decir cuando $(d^2 \alpha/dt^2)_{T_p} = 0$, existe una relación entre T_p y la velocidad de calentamiento.

En efecto, partiendo de la ecuación cinética fundamental:

$$d\alpha/dt = K(T)f(\alpha) \quad (2.2.68)$$

Con $f(\alpha)$: una función que depende del mecanismo de cristalización y $K(T)$ dada por la expresión de Arrhenius:

$$K(T) = K_0 \cdot \exp(-E/RT) \quad (2.2.69)$$

con:

K_0 es un factor pre-exponencial, que en forma simple se relaciona con la frecuencia de Debye.

E es la energía de activación del proceso y R es la constante universal de los gases.

Derivando la ecuación cinética fundamental (2.2.68) obtenemos:

$$\left. \frac{d^2\alpha}{dt^2} \right]_{\alpha=\alpha_p} = K(T) \left. \frac{df(\alpha)}{dt} \right]_{\alpha=\alpha_p} + \left. \frac{dK(T)}{dt} \right]_{\alpha=\alpha_p} f(\alpha_p) = 0 \quad (2.2.70)$$

Observemos que:

$$\frac{df(\alpha)}{dt} = \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dt} = f'(\alpha)K(T)f(\alpha) \quad (2.2.71)$$

Por otro lado si $K(T)$ sigue la expresión de Arrhenius tendremos:

$$\frac{dK(T)}{dt} = \frac{dK(T)}{dT} \frac{dT}{dt} = \frac{E}{RT^2} K(T) \frac{dT}{dt} = \frac{E}{RT^2} K(T) \beta = \frac{E}{RT^2} \beta K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2.2.72)$$

Tendremos finalmente que

$$\left. \frac{d^2\alpha}{dt^2} \right]_{\alpha=\alpha_p} = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f'(\alpha_p) + \frac{E}{RT^2} \beta = 0 \quad (2.2.73)$$

de donde

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = -\frac{E}{RT_p} + \ln\left(\frac{K_0 R}{E} (-f'(\alpha_p))\right) \quad (2.2.74)$$

Donde suponemos que la fracción cristalizada en el máximo del pico, α_p , no varía apreciablemente con la velocidad de calentamiento ($\alpha_p \sim \text{cte.}$). En consecuencia $f'(\alpha_p) \sim \text{constante}$.

Por lo tanto una representación gráfica del $\ln(\beta/T_p^2)$ en función de $1/T_p$ para las distintas temperaturas de pico, obtenidas a diversas velocidades de calentamiento, β , tiene un comportamiento lineal cuya pendiente es $(-E/R)$. Este método conduce, pues, a la determinación de la energía de activación E del proceso.

b. Método de los múltiples barridos

El método diferencial de múltiples de barridos permite una determinación de la energía aparente de activación tanto a partir de experiencias isotermas como de experiencias no isotermas, sin el conocimiento explícito de la función $f(\alpha)$. Supone escribir la ecuación cinética fundamental de la siguiente forma:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln|K_0 f(\alpha)| - \frac{E}{RT} \quad (2.2.74)$$

donde se ha aceptado que la constante de velocidad $K(T)$ sigue una ley de Arrhenius. Si suponemos que la función $f(\alpha)$ depende sólo de la fracción transformada y no de la temperatura, es decir, si suponemos que no depende de la historia térmica de la aleación, tendremos que la temperatura T a la que se alcanza un determinado valor de α depende sólo de la velocidad de calentamiento (en experiencias no isotermas). Así la ecuación precedente expresa un comportamiento lineal del $\ln(d\alpha/dt)$ respecto de $(1/T)$ para una α fija y distintas velocidades de calentamiento. La pendiente será el cociente $(-E/R)$ y la ordenada en el origen $\ln |K_0 f(\alpha)|$.

Llegando a este punto vemos que es posible la determinación experimental de $\ln |K_0 f(\alpha)|$ a partir de datos experimentales obtenidos mediante la técnica DSC, bien sea en experiencias de calentamiento continuo a velocidad constante, bien en experiencias isotermas.

La obtención de estos valores es importante tanto para la determinación del modelo que rige el mecanismo de transformación $f(\alpha)$ como para la construcción de las curvas T-T-T y T-HR-T bien sea a partir del conocimiento de modelo cinético, bien sea mediante el método experimental que se acaba de describir.

2. Determinación de las curvas T-HR-T y T-T-T

Los diagramas de Transformación-Temperatura-Velocidad de calentamiento, (T-HR-T), y los diagramas de Transformación-Temperatura-Tiempo, (T-T-T), nos permiten representar la evolución de la cristalización de la aleación estudiada desde el estado sólido amorfo hasta el estado sólido cristalino.

La determinación de las curvas T-HR-T y T-T-T nos permiten la descripción de la estabilidad térmica de la muestra estudiada. Es decir, podemos saber si el proceso de cristalización acontece en un intervalo más o menos rápido de temperatura a una cierta velocidad de calentamiento (T-HR-T) o acontece en un intervalo más o menos rápido de tiempo a una cierta temperatura (T-T-T).

A continuación describimos el tratamiento utilizado.

a. Integración de la ecuación cinética en régimen de calentamiento continuo.

La independencia de la ecuación cinética fundamental respecto a la historia térmica nos permite reescribirla como:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = K_0 \left[\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right] dt = K_0 \left[\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right] \frac{dT}{\beta} \quad (2.2.75)$$

Integrando entre el instante inicial de la transformación y un instante arbitrario, obtendremos:

$$g(\alpha) = \frac{K_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (2.2.76)$$

donde T_0 es el valor de la temperatura para el inicio de la reacción. Normalmente, la velocidad de la reacción es despreciable a bajas temperaturas, de tal forma que:

$$\int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT = \int_0^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (2.2.77)$$

Tendremos entonces:

$$g(\alpha) = \frac{K_0}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (2.2.78)$$

La integración por partes nos permite de expresarla como:

$$g(\alpha) = \frac{K_0}{\beta} \frac{E}{R} \left[\frac{\exp(-x)}{x} - \int_x^\infty \frac{\exp(-x)}{x} dx \right] \quad (2.2.79)$$

donde $x = E/RT$.

Si ahora introducimos la integral exponencial $E_1(x)$ definida por:

$$E_1(x) = \int_x^{\infty} \frac{\exp(-x)}{x} dx = \exp(-x) \sum_{K=1}^m (-1)^{K-1} \frac{(K-1)!}{x^K} \quad (2.2.80)$$

la cual es una función tabulada, obtenemos finalmente:

$$g(\alpha) = \frac{K_0}{\beta} \frac{E}{R} \left[\frac{\exp(-x)}{x} - E_1(x) \right] \quad (2.2.81)$$

A partir de esta ecuación, la fracción cristalizada viene dada por la expresión:

$$\alpha = 1 - \exp \left[- \left(\frac{K_0}{\beta} p \left(\frac{E}{RT} \right) \right)^n \right] \quad (2.2.82)$$

siendo

$$p \left(\frac{E}{RT} \right) = \frac{RT}{E} \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) - E_1 \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (2.2.83)$$

Gracias al programa *CINÉTICA* hemos llegado a crear un archivo con datos de T , α y $\ln(K_0 f(\alpha))$ a partir del conocimiento previo de E . A continuación, estos datos se procesan y así obtendremos directamente los diagramas T-HR-T y T-T-T.

b. Integración de la ecuación cinética en régimen isoterma

Sea la ecuación cinética fundamental:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) f(\alpha) \quad (2.2.84)$$

Observamos que a partir de la ecuación cinética fundamental obtendremos la siguiente expresión:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^t K(T) dt \quad (2.2.85)$$

Como en régimen isoterma $K(T)$ es constante, tendremos entonces:

$$g(\alpha) = K(T)t \quad (2.2.86)$$

Si el modelo cinético es conocido resulta fácil substituir $g(\alpha)$ y obtener una expresión para α . Por ejemplo, para el modelo de JMAE tenemos:

$$g(\alpha) = |-\ln(1-\alpha)|^{1/n} \quad (2.2.87)$$

Así pues (2.2.86) y (2.2.87) dan la ecuación siguiente:

$$\alpha = 1 - \exp\left[-(K(T)t)^n\right] \quad (2.2.88)$$

3. Determinación de la capacidad calorífica de las muestras

Los cambios de propiedades de una sustancia durante la transición vítrea resultan de la transición de sólido no-cristalino a líquido (Angell 1968, Haggerty et al. 1968, Thornburg et al. 1975). Para determinar la variación de la capacidad calorífica C_p de una muestra en la transición vítrea, se ha utilizado la técnica de DSC (Hatakeyama et al. 1994). Usando esta técnica experimental, obtenemos el flujo de calor suministrado a un material, dQ/dt , cuando se somete la muestra a un proceso de calentamiento continuo. Esta cantidad, dQ/dt , es proporcional al calor específico aparente (Mraw et al. 1979, Mills et al. 1973); es decir:

$$dQ/dt \propto m C_{p,app} \beta \quad (2.2.89)$$

con m : masa de la muestra y β : velocidad de calentamiento

Para la determinación de la capacidad calorífica experimental de la muestra, se ha utilizado el proceso siguiente:

Se han hecho tres análisis por DSC usando la misma velocidad de calentamiento, que se inician a partir de un tratamiento isotérmico durante dos minutos a una temperatura de $T_g - 50^\circ\text{C}$. Una vez se acaba el tiempo necesario para la realización de la isoterma se efectúa entonces un calentamiento continuó desde la temperatura $T_g - 50^\circ\text{C}$ hasta la temperatura del final de la transición vítrea $T_g + 50^\circ\text{C}$. A continuación, se efectúa un proceso isotérmico durante dos minutos a $T_g + 50^\circ\text{C}$. Todo se realiza en las mismas condiciones experimentales,

registrándose tanto las isotermas de las temperaturas inicial y final, como la señal durante todo el proceso de calentamiento.

- a) El primer análisis se efectúa con el crisol vacío. Llamamos $[dQ/dt]_o$ la señal DSC.
- b) El segundo análisis se efectúa con zafiro ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) en el crisol. Llamamos $[dQ/dt]_z$ la señal DSC.
- c) El tercer análisis se efectúa con la muestra objeto de estudio. Llamamos $[dQ/dt]_s$ la señal DSC.
- d) El valor del calor específico aparente vendrá dado por la relación:

$$C_{ps}(T) = \frac{\left(\frac{dQ_{\text{exp}}^s}{dt}\right)_T}{\left(\frac{dQ_{\text{exp}}^z}{dt}\right)_T} * \frac{m_z}{m_s} * C_{pz}(T) \quad (2.2.90)$$

con m_s : la masa de la sustancia; m_z : la masa de zafiro; $\left(\frac{dQ_{\text{exp}}^s}{dt}\right)_T = [dQ/dt]_s - [dQ/dt]_o$;

$\left(\frac{dQ_{\text{exp}}^z}{dt}\right)_T = [dQ/dt]_z - [dQ/dt]_o$ (Ver figura 2.2.13), y C_{pz} es el calor específico del zafiro (ver figura 2.2.12).

El valor de C_{pz} está tabulado en el intervalo de temperaturas $100 \leq T \leq 1200$ K; se expresa como:

$$C_{pz}(\text{J/gK}) = \sum C(i) \cdot x^i \quad (2.2.91)$$

con $x = (T(\text{K}) - 650)/550$.

Los constantes $C(i)$ para $0 \leq i \leq 10$ tienen los siguientes valores:

$C(0) = 1.12705$	$C(4) = -0.23778$	$C(8) = -0.47824$
$C(1) = 0.23260$	$C(5) = -0.10023$	$C(9) = -0.37623$
$C(2) = -0.21704$	$C(6) = 0.15393$	$C(10) = 0.34407$
$C(3) = 0.26410$	$C(7) = 0.54579$	

El error estimado de la señal DSC es de $\pm 10 \mu\text{W}$. Dado que es preciso disponer de una pequeña cantidad de muestra para asegurar el equilibrio, el error relativo del C_p esta estimado a 5% (Clavaguera et al. 1998).

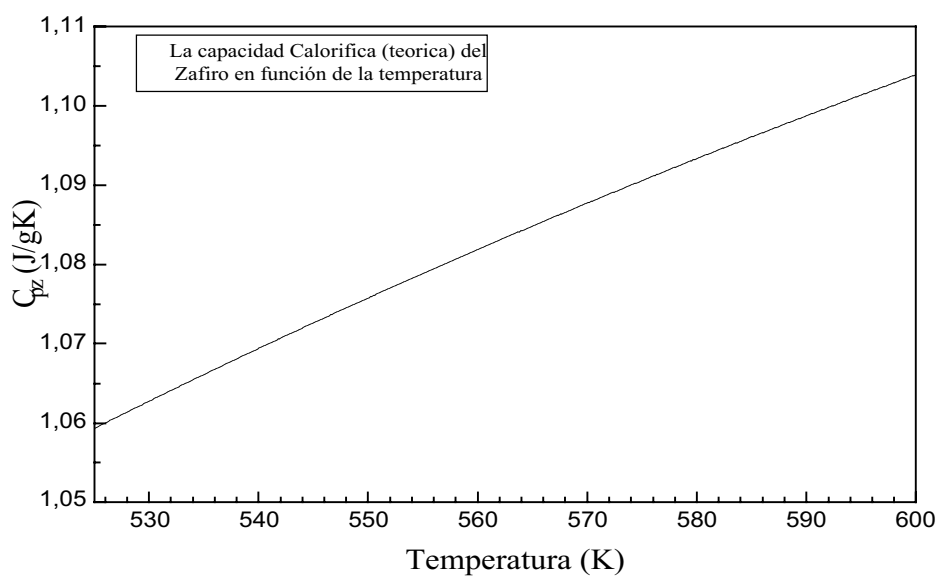


Fig.2.2.12: Representación del calor específico del zafiro en función de la temperatura.

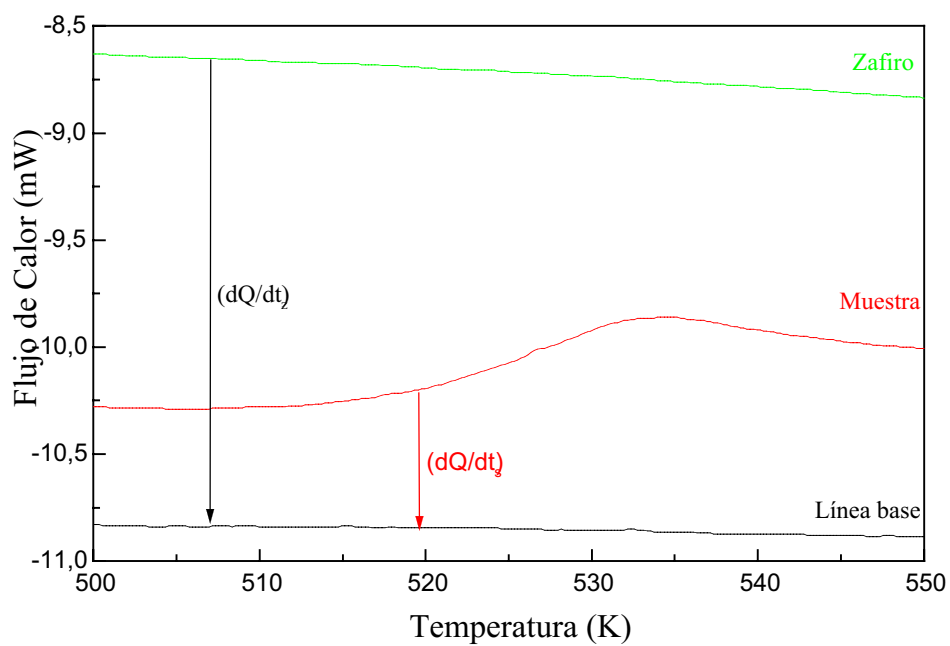


Fig.2.2.13: Representación esquemática de los datos recogidos para el cálculo de la capacidad calorífica aparente, mostrando las señales $(dQ/dt)_z$ y $(dQ/dt)_s$

2.3 Técnica de difracción de rayos X

Para la caracterización estructural de los polvos obtenidos se ha utilizado la técnica de difracción de rayos X (Barralis 1986, Guinier 1964). Dicha técnica se basa en la propiedad fundamental de las ondas, y es que éstas se difunden cuando encuentran un obstáculo, siendo este efecto más notable cuando el tamaño del obstáculo es comparable a la longitud de onda de dicha onda. En particular, tanto para electrones y neutrones como para rayos X, y dado que todos ellos tienen longitudes de onda comparables a las dimensiones atómicas, es de esperar que pueda producirse una interferencia constructiva de la radiación difundida y, por consiguiente, la difracción con la materia condensada.

La técnica de difracción de rayos X se basa, por supuesto, en este hecho, siendo posible identificar con ella las fases cristalinas presentes en una muestra y incluso estudiar, en algunos casos, el ordenamiento atómico de los materiales amorfos.

La difracción de los rayos X por un electrón de un átomo viene gobernada por la ecuación clásica de difusión de Thomson:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_0 c^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \quad (2.3.1)$$

Partiendo de esta ecuación y considerando una distribución de átomos no puntuales se llega a la conocida ecuación de Debye para la intensidad difractada por una distribución al azar de centros de scattering (Debye 1915, Klug 1974)

$$I_{ne} = \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\sin(Sr_{mn})}{Sr_{mn}} \quad (2.3.2)$$

donde $r_{mn} = |\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n|$ es la distancia entre los átomos m y n ; $S = |\mathbf{s} - \mathbf{s}_0|$ es la diferencia del vector de onda entre la radiación incidente y difractada.

Se puede encontrar una extensa descripción de estas fórmulas en varios trabajos (Warren 1969; Wright 1974; Wagner 1978).

Por el contrario, para el caso de que los átomos ocupen posiciones definidas de una red cristalina, se obtiene a la conocida ley de Bragg. Esta ley relaciona la longitud de onda, λ , de los rayos X incidentes que experimentan difusión elástica, con la distancia, d , de separación de un conjunto regular de planos cristalinos, y con el ángulo de incidencia, θ , del haz respecto de los planos.

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (2.3.3)$$

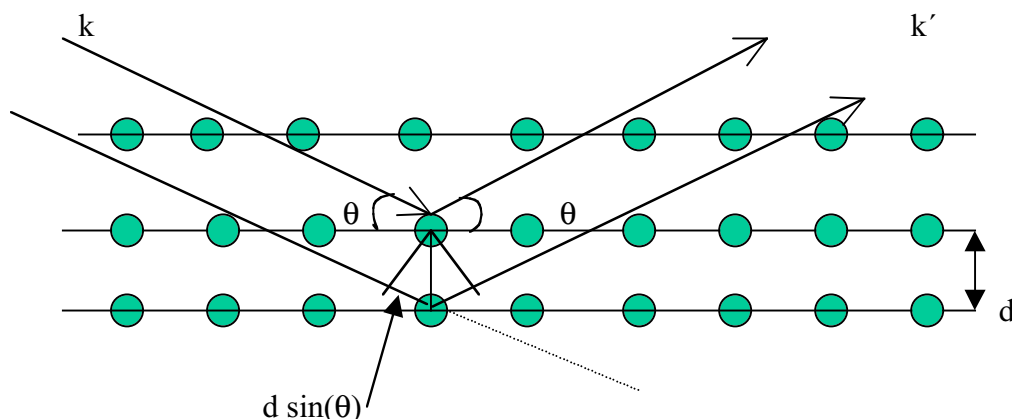


Fig.2.3.1: Ley de Bragg para la difracción de rayos X por un conjunto de planos del cristal

La condición de Bragg es fácilmente deducible, imponiendo que la interferencia entre los haces reflejados por un conjunto de planos separados una distancia d (se suponen los planos cristalinos como espejos), sea constructiva.

De esta forma al producirse la difracción de un haz de rayos X por un cristal, obtendremos una serie de picos de intensidad apreciable cuando la orientación del haz incidente y la distancia interplanar satisfagan la condición de Bragg. A partir de las distancias interplanares observadas y de la intensidad relativa de los picos se pueden identificar las fases cristalinas presentes en la muestra. En el caso de un material amorfo no existen picos definidos de Bragg sino únicamente halos difusos de difracción como se puede deducir de la ley de Debye.

Los rayos X son producidos por la interacción de electrones con un blanco metálico. Estos electrones son emitidos por un filamento por efecto Joule y acelerados por un campo eléctrico creado a partir de una diferencia de potencial, V , entre el cátodo (filamento), y el ánodo (blanco metálico). De la energía cinética de los electrones, solo una pequeña parte ($<1\%$) es transformada en rayos X, el resto se disipa de calor. El espectro característico de la emisión de rayos X está ligado a los átomos del blanco y las líneas de emisión utilizadas en la difracción X son K_{α_1} , K_{α_2} y K_{β} .

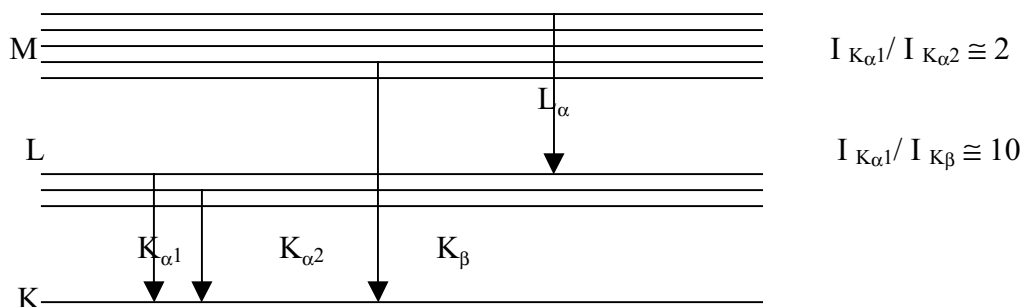


Fig.2.3.2: Esquema de las líneas características más intensas

Las experiencias realizadas en este trabajo se han realizado en los servicios Científicos Técnicos de la Universidad de Barcelona, utilizando un difractómetro vertical con monocromador y anticátodo de cobre. Los Rayos X empleados han correspondido a la línea de emisión K_{α} del cobre, con una longitud de onda de 1.5406\AA . La detección de la intensidad difractada se realiza mediante un único detector semiconductor que barre los diferentes ángulos.

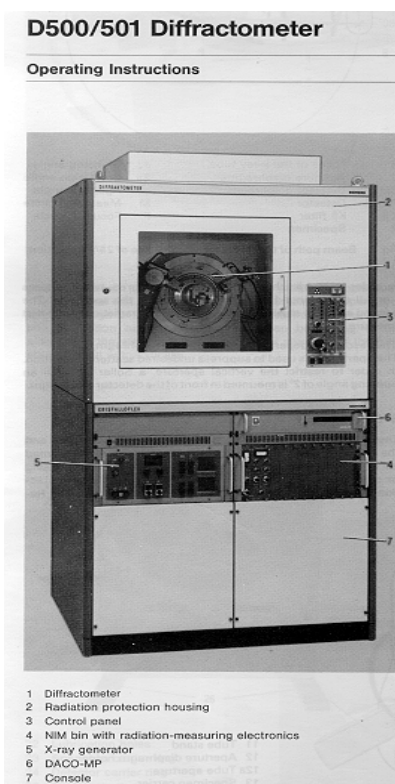


Fig.2.3.3: Difractómetro D500 con una caja de protección

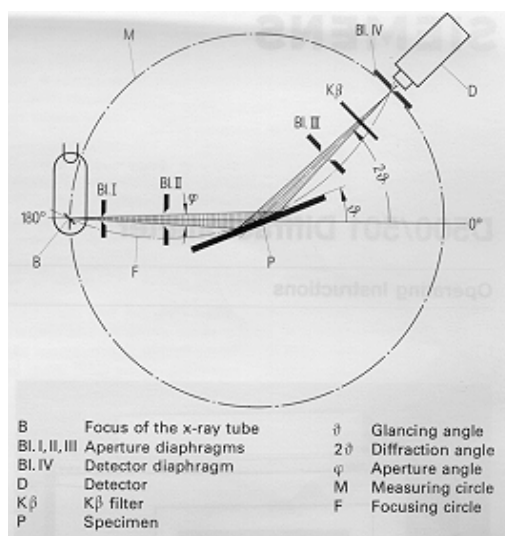


Fig.2.3.4 Trayecto de la radiación del difractómetro de radiación utilizando $2\theta/\theta$

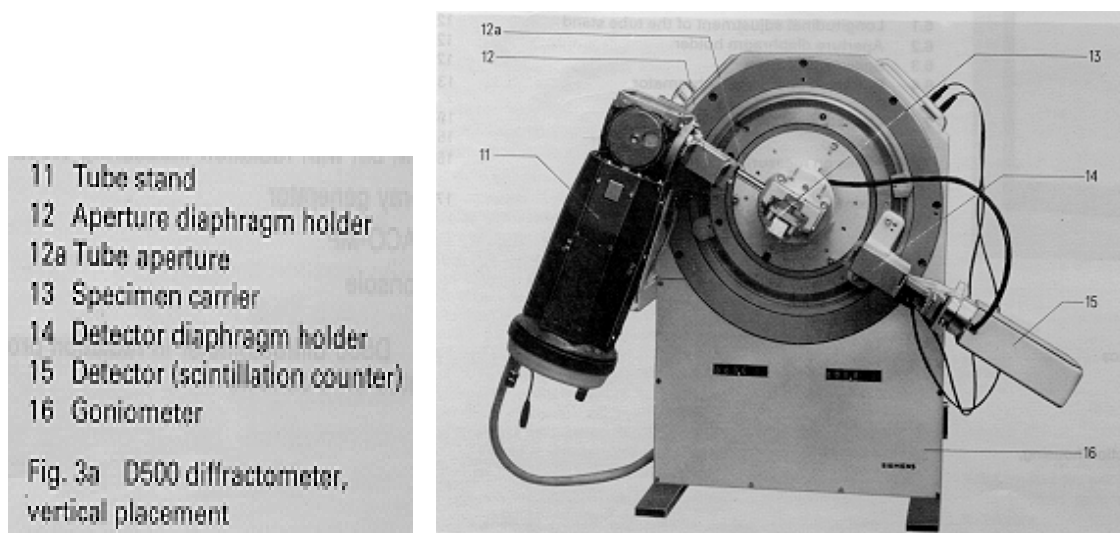


Fig.2.3.5: difractor D500 en posición vertical

Las figuras.2.3.3 y 2.3.5 muestran el difractor que se usó para todas las medidas experimentales tanto difractoras normales a dos dimensiones (θ , I) como a tres dimensiones (θ , I, T o t).

Se trata de un difractor D500 con una caja de protección. En el caso de las medidas de difracción de rayos X en función de la temperatura o del tiempo, usamos los dos termopares que están conectados por una parte con el aparato y por otra parte con la lámina de platino. Encima de dicha lámina ponemos la muestra para que sea sometida a un calentamiento controlado por ordenador. El difractor D500/501 puede ser utilizado casi en todas las aplicaciones de la técnica de difracción de los rayos X para determinación de estructura, determinación de las fases existentes en la muestra, medidas de tensión mecánica, etc. Está diseñado básicamente para hacer investigaciones sobre muestras en polvo. También se puede usar para la determinación de las orientaciones preferenciales (o texturas) de dichos polvos.

Este difractor está controlado por un ordenador que permite de poner todas las condiciones necesarias tanto el rango de temperaturas como la velocidad de calentamiento. De otra parte se puede controlar la muestra haciendo un recocido y tomando difractoras en diferentes valores del tiempo. Todo eso se hace gracias al difractor D500/501 que permite hacer un estudio muy detallado dando mas información de la evolución estructural de la muestra.

La radiación emitida de la fuente "B" (Fig.2.3.4) desde el tubo de los rayos X está reflejada en el porta muestras "P" y la información se recoge por el detector "D". El porta muestras va haciendo rotaciones de un ángulo θ mientras que el detector va haciendo rotaciones de 2θ .

El porta muestras es de platino y en su parte inferior hay dos termopares que permiten un calentamiento continuo controlado por ordenador.

2.4. Técnicas estructurales.

Las técnicas estructurales utilizadas en este estudio son microscopía óptica de luz reflejada, microscopía electrónica de barrido y microanálisis, además de la difracción de rayos X, ya comentada previamente.

2.4.1. Microscopía óptica de luz reflejada

Las aleaciones que estamos estudiando son opacas a simple vista por eso las visualizaciones deben hacerse con la Microscopía de luz reflejada para poner en evidencia la microestructura de la muestra.

El objetivo primordial de la preparación de muestras para ser observadas en la microscopía de luz reflejada es la obtención de una probeta de calidad (Bailey 1984). Por eso, hay que seguir los pasos siguientes:

a) Primeramente se ha cogido un trozo pequeño de la muestra para el tratamiento no isotérmico en el DSC hasta ciertas temperaturas previamente seleccionadas.

b) Montaje:

La principal finalidad de montar las muestras es poderlas manipular bien así como poderlas proteger una vez pulidas.

Las probetas que se usan en microscopio acostumbran a tener diámetros de 25,4mm, 31,8mm o 38,1mm.

Los materiales para moldeo se consideran de dos tipos distintos, según se usen en frío o en caliente.

En nuestro caso, para no cambiar las condiciones de preparación (temperatura), se ha utilizado el método en frío.

En efecto, se suelen utilizar dos o más sustancias que se mezclan para formar una masa líquida que se vierte sobre la muestra colgada en el interior de un molde donde solidifica.

Los materiales usados son:

Resinas tipo epoxy, formadas por dos componentes que mezclados en proporciones adecuadas forman un polímero. El tiempo de endurecimiento de las resinas usadas es aproximadamente seis horas.

c) Marcaje:

consiste a gravar el nombre de la muestra sobre la resina (pastilla).

d) Esmerilado:

Los pasos sucesivos del esmerilado se realizan con carborundo (Carburo de Silicio) de los números: 220, 320, 400, 500, 600, 800 y 1000.

e) Pulido:

El pulido representa el paso final de preparación de las muestras. En efecto, para pulir se han utilizado las pastas de diamante de tamaño diferentes. La pasta de diamante pule constantemente y solo difícilmente produce rayas. Los tamaños usados para el pulido grueso son los de 6, 3 y 1 micras.

f) Limpieza

Cada vez que cambiamos el disco de pasta de diamante, se efectúa una limpieza a la muestra con la acetona.

Las experiencias se han efectuado con una microscopía de luz reflejada ZEISS equipada con objetivos de 5 a 100 aumentos.

2.4.2. Microscopía electrónica de barrido y microanálisis (EDX)

La microsonda electrónica (EDX) ya era una técnica bien establecida antes de que se dispusiera de microscopios electrónicos de barrido (SEM) comerciales (Simon 1969, Temple Back 1974) Sin embargo, después de haber sido una herramienta clave en el avance de la caracterización de materiales, tanto minerales como metales y sus aleaciones o cerámicas, ha ido a converger con el SEM en modernos equipos multi-función. Con un elevado grado de automatización, estos nuevos equipos añan a su tradicional precisión y capacidad de detección, la posibilidad de analizar exhaustivamente, aumentando notablemente el significado estadístico de los resultados a través de gran número de medidas.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) y la microsonda electrónica (EDX) tienen una mayoría de elementos comunes (Fig.2.4.1): un cañón de electrones, que actúa como emisor o «fuente de iluminación», para hacer una analogía con la microscopía óptica; un sistema de lentes, encargado de localizar el haz de electrones producido por el emisor y convertirlo en un haz de sección transversal muy pequeña cuando llega a la superficie de la muestra; un sistema de barrido, que lo hace recorrer la superficie de la muestra; uno o varios sistemas de detección, que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra en forma de señal eléctrica, y diversos sistemas que permiten observar el resultado de la interacción en el proceso de barrido. Además, para que el conjunto funcione adecuadamente, es preciso que se cumplan unos determinados requisitos de vacío, y por tanto que haya unos sistemas encargados de producirlo (Aballe 1996)

Cuando un haz electrónico incide sobre la superficie de un sólido, tienen lugar varios fenómenos: re-emisión de una parte de la radiación incidente, emisión de luz, electrones

secundarios y Auger, rayos X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.) y de hecho, la mayor parte de los microscopios electrónicos de barrido (SEM) y microsondas electrónicas (EDX) que se fabrican actualmente disponen de detectores que permiten el análisis de la mayor parte de estas señales.

A diferencia de otros procedimientos de caracterización microanalítica de materiales, ambas técnicas han pasado con rapidez de utilizarse exclusivamente para investigación a emplearse habitualmente en tareas rutinarias de examen y de control de calidad, y alguna o ambas están presentes en numerosos laboratorios de caracterización microestructural, especialmente en el campo de la ciencia de materiales.

En los campos de Biología y Medicina, la implantación de técnicas de SEM/EDX se ha venido realizando de modo más lento, siendo todavía el microscopio electrónico de transmisión (TEM) el instrumento de alta resolución más empleado.

El SEM y el EDX son instrumentos muy semejantes en concepción y funcionamiento, si bien el primero está orientado a la obtención de imágenes y la segunda a obtener análisis químicos cuantitativos de áreas muy pequeñas de una muestra, no obtenibles por otros procedimientos.

La interacción de un electrón con un átomo es básicamente coulombiana, pudiéndose clasificar en elástica e inelástica, dependiendo de la cantidad de energía transferida por el electrón incidente. En teoría de colisiones se denomina interacción elástica entre dos partículas aquella en la que se conserva el momento lineal y la energía cinética del conjunto a lo largo del proceso, aunque cada partícula pueda sufrir modificaciones en dichas magnitudes. Por el contrario en una colisión inelástica la suma de las energías cinéticas de ambas partículas después del choque es inferior a la de antes del choque, empleándose la energía que falta en modificar el estado interno de las partículas (como por ejemplo aumentar la temperatura). La interacción elástica ocurre cuando el electrón incidente únicamente sufre una desviación respecto a su trayectoria inicial (dispersión angular), sin que su energía cinética sea apenas modificada. Por el contrario, se considerarán interacciones inelásticas aquellas en las que el electrón además de ser dispersado angularmente, también lo es en energía con pérdida de una cantidad apreciable de ésta.

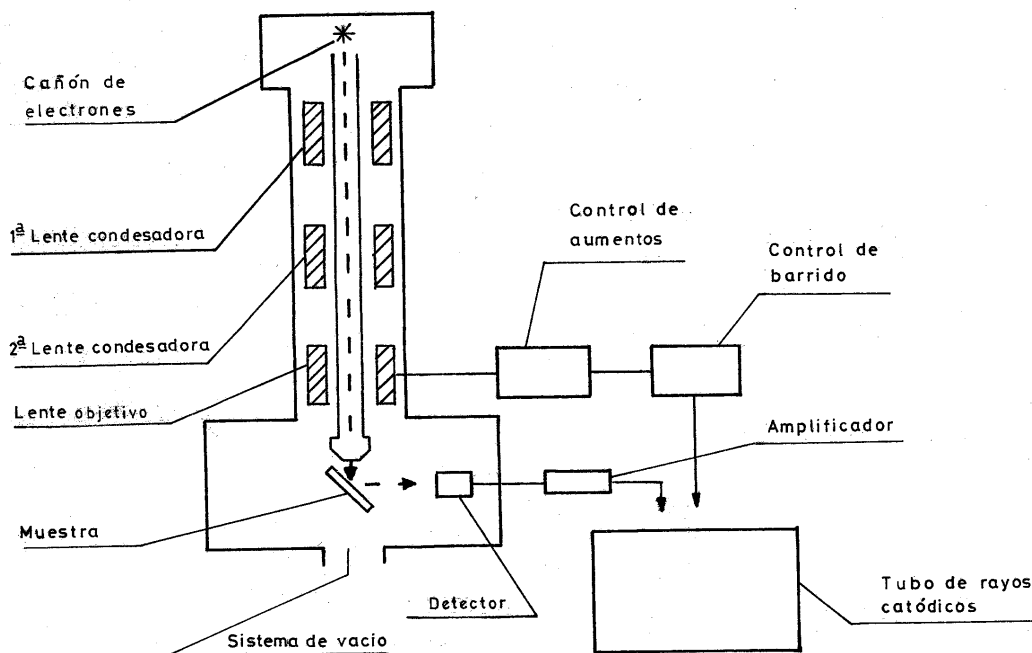


Fig.2.4.1: Fotografía y esquema del SEM

La dispersión elástica se debe principalmente a la interacción entre el electrón y el núcleo atómico, y su extensión al caso de muchos átomos que están agrupados de forma desordenada, como en un gas o en un sólido amorfo, puede hacerse considerando que la dispersión del haz es simplemente la suma algebraica de muchos procesos individuales de dispersión electrón-átomo. Los electrones que a lo largo de su trayectoria son dispersados con un ángulo superior a noventa grados se dice que son retro-dispersados, contribuyendo a la señal del mismo nombre en el SEM. Por el contrario, cuando los átomos se agrupan siguiendo unas pautas de orden determinadas formando un cristal, no se puede ignorar la naturaleza ondulatoria

de los electrones apareciendo ángulos de dispersión privilegiados por efectos de difracción, que dan lugar a señales no contempladas en el modelo atómico, como la de canalización de electrones.

En la dispersión inelástica, el electrón incidente interacciona con los electrones que rodean al núcleo, a los que transfiere parte de su energía. Este proceso es claramente inelástico, puesto que parte ó incluso toda la energía transferida al electrón atómico se emplea en el salto a otro nivel de energía superior, modificando así el estado interno del átomo. Cuando un electrón atómico, normalmente externo, es excitado a niveles de energía situados por encima del vacío dará origen a un electrón secundario. Aunque menos probable, el átomo puede quedar ionizado en un nivel interno, situación que al ser inestable, provocará que otro electrón situado en un nivel superior vaya a ocupar dicho hueco interno. La energía liberada en esta transición se empleará en la creación de un fotón de rayos X, ó en la emisión de otro electrón atómico (proceso conocido como Auger). Cualquiera que sea la partícula emitida, poseerá una energía característica del átomo en cuestión, importante propiedad en la que se basa la técnica de microanálisis.