



Escola d'Enginyeria de Telecomunicació i  
Aeroespacial de Castelldefels

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

# TRABAJO DE FIN DE CARRERA

**TÍTULO DEL TFC:** Estudio de las propiedades térmicas de los vidrios metálicos

**TITULACIÓN:** Ingeniería Técnica Aeronáutica, especialidad Aeronavegación

**AUTOR:** Julio José Navarro Piquer

**DIRECTOR:** Pere Bruna Escuer

**FECHA:** 19 de Julio de 2012



**Título:** Estudio de las propiedades térmicas de los vidrios metálicos

**Autor:** Julio José Navarro Piquer

**Director:** Pere Bruna Escuer

**Fecha:** 19 de Julio de 2012

## Resumen

Los vidrios metálicos son un tipo de materiales amorfos caracterizados precisamente por la falta de periodicidad en su estructuración atómica. Esta propiedad junto con el carácter metálico de sus enlaces los convierte en unos materiales únicos tanto para estudiar cuestiones teóricas relacionadas con el concepto de la transición vítrea como por las potenciales aplicaciones de estos materiales en la industria, especialmente en la aeronáutica, gracias a sus excelentes propiedades mecánicas que presentan algunas composiciones.

Un primer paso en el análisis de nuevas composiciones de vidrios metálicos, así como de otro tipo de materiales, es caracterizar sus propiedades térmicas mediante un equipo DSC (Differential Scanning Calorimetry) que nos permitirá identificar las diversas transformaciones y cambios de fase que se producen en el material a medida que vamos calentando el material a una temperatura controlada.

Este equipo permite realizar diferentes tipos de análisis, ya sean dinámicos como isotermos, en un rango de temperaturas comprendido entre la temperatura ambiente y 1500 °C, permitiendo así el estudio de materiales con elevados puntos de fusión como podrían ser los aceros amorfos.

En este trabajo se hará una pequeña descripción del equipo, las diversas partes que lo componen y su funcionamiento. Posteriormente se realizarán una serie de análisis en una familia de aceros amorfos en la que la cantidad de Fe presente irá disminuyendo a costa de aumentar la cantidad de Cr. Se estudiará la evolución en función de la cantidad de Cr de los parámetros fundamentales obtenidos con el DSC como son las temperaturas de transición vítrea, de cristalización y de fusión, así como la entalpía de las transformaciones.

A partir del cálculo de temperatura reducida de transición vítrea se clasificarán los aceros según su capacidad de formación vítrea.

Al final del trabajo se mostraran las conclusiones a las que se ha llegado y se abrirán puertas a nuevos proyectos.

**Title:** Study of the thermal properties of metallic glasses

**Author:** Julio José Navarro Piquer

**Director:** Pere Bruna Escuer

**Date:** July, 19th 2012

## Overview

Metallic glasses are a type of amorphous materials characterized by the lack of periodicity in their atomic structure. This property together with the metallic nature of their bonds makes them unique in the study of theoretical issues about the glass transition and in the potential applications of these materials in industry, especially in aeronautics, due to their excellent mechanical properties.

First step in the analysis of these new compositions of metallic glasses, and even with other kind of materials, is to characterize their thermal properties by using a DSC (Differential Scanning Calorimetry). The DSC will allow us to identify the different transformations and phase changes that occur in the material as we heat the material at a controlled temperature. This equipment allows different types of analysis, both dynamic and isothermal, at a temperature range between Room temperature and 1500 °C, allowing the study of materials with high melting point as amorphous steels.

In this project we make a little description about the equipment, the different parts it is made of, and its operation. Later we will make some analysis in an amorphous steels family in which the quantity of Fe will decrease meanwhile Cr will increase. Depending on the amount of Cr, the evolution of the parameters obtained by the DSC such as glass transition temperatures, crystallization and melting temperatures and enthalpies will be studied. Using the reduced glass transition temperature we will be able to classify the steels depending on their glass forming ability (GFA).

At the end of the project the conclusions are showed and we will open doors to new ideas.

Quiero agradecer a mi tutor Pere Bruna haberme dado la oportunidad de trabajar con él y su total disposición a lo largo del proyecto.

A mis padres, Julio y Cristina, por el esfuerzo y sacrificio que han hecho, por los valores que me han inculcado, por la educación que me han dado y por su apoyo incondicional.

A mi hermano Vicente Alejandro, por ser el mejor compañero de batalla.

Al resto de mi familia y amigos, por su apoyo y preocupación.

“No se ve bien sino con el corazón, lo esencial es invisible a los ojos”.

El Principito.

(Antoine de de Saint-Exupéry)

## Acrónimos

$T_g$	Temperatura de transición vítrea
$T_{g \text{ onset}}$	Temperatura de transición vítrea de onset
$T_{g \text{ inflection}}$	Temperatura de transición vítrea de inflexión
$T_{g \text{ mid}}$	Temperatura de transición vítrea media
$T_{g \text{ end}}$	Temperatura de transición vítrea final
$T_{rg}$	Temperatura reducida de transición vítrea
$T_l$	Temperatura del liquidus
$C_p$	Capacidad calorífica
$T_m$	Temperatura de fusión
$T_{1m}$	Temperatura del primer pico de fusión
$T_{2m}$	Temperatura del segundo pico de fusión
$T_{3m}$	Temperatura del tercer pico de fusión
$T_x$	Temperatura de cristalización
$T_{1x}$	Temperatura del primer pico de cristalización
$T_{2x}$	Temperatura del segundo pico de cristalización
$T_{3x}$	Temperatura del tercer pico de cristalización
$T_{4x}$	Temperatura del cuarto pico de cristalización
$E_g$	Energía de activación de la transición vítrea
$E_x$	Energía de activación de cristalización
$R$	Constante universal de los gases

# ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1. VIDRIOS METÁLICOS .....</b>	<b>3</b>
1.1. Introducción .....	3
1.2. Historia .....	3
1.3. Formación .....	4
1.4. Aplicaciones.....	6
<b>CAPÍTULO 2. TÉCNICA DSC.....</b>	<b>7</b>
2.1. Introducción .....	7
2.2. Principios de la Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	7
2.3. Tipos de DSC .....	8
2.3.1. DSC compensador de flujo de calor.....	8
2.3.2. DSC compensador de potencia.....	10
2.4. Ejemplos de aplicación del DSC .....	11
2.4.1. Transición vítrea .....	12
2.4.2. Cristalización .....	14
2.4.3. Fusión .....	15
<b>CAPÍTULO 3. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO .....</b>	<b>17</b>
3.1. Introducción .....	17
3.2. Especificaciones técnicas .....	17
3.2.1. Atmosfera controlada .....	18
3.2.2. Control del flujo de masa.....	18
3.2.3. Sensores.....	18
3.2.4. Otros datos técnicos.....	18
3.2.5. Esquema técnico .....	20
<b>CAPÍTULO 4. USO DEL EQUIPO .....</b>	<b>21</b>
4.1. Procedimiento de utilización del equipo.....	21
4.1.1. Comprobaciones pre-análisis .....	21
4.1.2. Inicialización del programa de monitorización del análisis.....	21
4.1.3. Determinación del programa de temperatura.....	21
4.1.4. Fin de configuración del programa de monitorización .....	22
<b>CAPÍTULO 5. PROGRAMA DE ANÁLISIS PROTEUS.....</b>	<b>23</b>
5.1. Descripción del programa .....	23
5.2. Uso del programa con los ejemplos.....	25
5.2.1. Introducción .....	25
5.2.2. Temperatura de transición vítrea.....	27

5.2.3. Temperatura de cristalización .....	28
5.2.4. Temperatura de fusión .....	30
5.2.5. Entalpías.....	32
5.2.6. Temperatura del líquidus.....	34

**CAPÍTULO 6. ANÁLISIS DE DATOS..... 37**

**6.1. Análisis básicos..... 37**

**6.2. Análisis complementarios ..... 41**

6.2.1. Introducción .....	41
6.2.2. Energías de activación .....	42
6.2.3. GFA .....	47

**CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES ..... 49**

**BIBLIOGRAFÍA ..... 51**

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Diferencia entre una estructura atómica cristalina (izquierda) y una estructura atómica amorfa (derecha). [14] .....	3
Figura 1.2. Diagrama TTT (tiempo-temperatura-transformación) de la formación de los vidrios metálicos. [15] .....	5
Figura 2.1. Representación esquemática de un DSC o DTA. [16] .....	8
Figura 2.2. Esquema de un DSC tipo disco. [17].....	9
Figura 2.3. Esquema de un DSC tipo cilindro. [18].....	10
Figura 2.4. Esquema de un DSC compensador de potencia. [19].....	11
Figura 2.5. Curva que proporcionaría un análisis mediante DSC. [20].....	11
Figura 2.6. Curvas de DSC de la aleación vítrea Ge <sub>25</sub> Sb <sub>20</sub> S <sub>55</sub> (velocidad de calentamiento 10K/min. a) Primer calentamiento hasta 825 K; b) segundo calentamiento; c) primer calentamiento de un vidrio de composición GeS <sub>2</sub> . [21] .....	13
Figura 2.7. Curvas de DSC durante la transición vítrea. a) Enfriamiento; b) calentamiento. [22].....	14
Figura 2.8. Curvas isotermas de DSC del proceso de cristalización de una aleación amorfa de composición Ni <sub>78</sub> Si <sub>8</sub> B <sub>14</sub> . [23] .....	14
Figura 2.9. Curvas de DSC obtenidas a diversas velocidades de calentamiento, del proceso de cristalización de una aleación amorfa de composición Fe <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> B <sub>20</sub> . [24] .....	15
Figura 3.1. Imagen del Equipo NETZSCH DSC 404 F3 Pegasus tomada en el laboratorio. ....	17
Figura 3.2. Imagen del sensor tipo DSC tomada en el laboratorio. ....	18
Figura 3.3. Manómetro por encima de 0.5 bar, bomba de vacío, y horno Platinum (RT... 1500° C). Imágenes tomadas en el laboratorio. ....	19
Figura 3.4. Esquema interno del equipo DSC. [26] .....	20
Figura 4.1. Icono de acceso directo al programa de monitorización. ....	21
Figura 4.2. Icono de nuevo proyecto. ....	21
Figura 5.1. Icono de acceso directo al programa de análisis Proteus. ....	23
Figura 5.2. Captura de pantalla del programa de análisis Proteus.....	25
Figura 5.3. Curva DSC de CrO realizada a una velocidad de 10 K/min y llevada hasta los 1200 °C. ....	26
Figura 5.4. Icono de temperatura de transición vítrea. ....	27
Figura 5.5. Captura de pantalla del programa Proteus en la que se observa la manera de obtener la temperatura de transición vítrea. ....	27
Figura 5. 6. Sección de la curva DSC donde se representan las 4 temperaturas de transición vítrea. ....	28
Figura 5.7. Icono de evaluación de pico.....	29
Figura 5.8. Icono de búsqueda de pico. ....	29
Figura 5.9. Determinación del pico de cristalización. ....	29
Figura 5.10. Sección de la curva DSC en la que se muestra el pico de cristalización.....	30

Figura 5.11. Captura de pantalla del programa Proteus durante la determinación de los picos de fusión. ....	31
Figura 5.12. Sección de la curva DSC en que se muestran los dos picos de fusión.....	31
Figura 5.13. Icono de determinación del área total de pico.....	32
Figura 5.14. Captura de pantalla del programa Proteus durante la determinación de la entalpía de fusión.....	33
Figura 5.15. Entalpías de fusión (izquierda) y de cristalización (derecha). ....	33
Figura 5.16. Icono de la función de establecimiento de un valor.....	34
Figura 5.17. Captura de pantalla del programa Proteus durante la determinación de la temperatura del líquido.....	34
Figura 5.18. Sección de curva DSC en la que se muestra la temperatura del líquido.....	35
Figura 6.1. Curva DSC de Cr0 con una velocidad de calentamiento de 10 K/min y llevada hasta los 1200 °C. ....	38
Figura 6.2. Curvas DSC de Cr0, Cr2, Cr4, Cr6, Cr8 y Cr10, observadas en el rango de temperaturas de 0 hasta 800 °C.....	39
Figura 6.3. Curvas DSC de Cr0, Cr2, Cr4, Cr6, Cr8 y Cr10, observadas en el rango de temperaturas de 950 hasta 1200 °C.....	40
Figura 6.4. Desplazamiento de las temperaturas según la velocidad de calentamiento.....	42
Figura 6.5. Gráfica de la energía de activación de la transición vítrea para el Cr0. ....	43
Figura 6.6. Gráfica de la energía de activación de la cristalización para el Cr0. ....	44
Figura 6.7. Gráficas de energías de activación de la transición vítrea. ....	45
Figura 6.8. Gráficas de las energías de activación de la cristalización. ....	46

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 6.1. Datos recogidos a lo largo de los análisis básicos 1. ....	40
Tabla 6.2. Datos recogidos a lo largo de los análisis básicos 2. ....	41
Tabla 6.3. Tabla de temperaturas obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento. ....	43
Tabla 6.4. Energías de activación de la transición vítrea y de cristalización. ...	46
Tabla 6.5. Temperaturas reducidas de transición vítrea obtenidas a lo largo de los análisis. ....	47



## INTRODUCCIÓN

Los vidrios metálicos son un tipo de materiales descubiertos hacia 1960, y desde entonces han sido de gran interés para la comunidad científica.

A lo largo de los años se han ido obteniendo numerosas composiciones de estos materiales, algunas de las cuales poseen propiedades mecánicas que los hacen muy interesantes en el campo tecnológico e industrial.

El objetivo de este trabajo es estudiar las propiedades térmicas de diferentes composiciones de vidrios metálicos. Estas composiciones se basarán en muestras de la aleación  $\text{Fe}_{65-x}\text{Cr}_x\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ , donde la X tomará los valores 0, 2, 4, 6, 8 y 10. Para determinar las propiedades térmicas de estas composiciones utilizaremos un equipo DSC (Differential Scanning Calorimetry). El DSC es un equipo de caracterización térmica que nos permitirá realizar una serie de análisis para poder encontrar diferentes temperaturas, tales como la temperatura de transición vítrea, la temperatura de cristalización, la temperatura de fusión y la temperatura del líquido. Estos análisis seguirán un programa de temperatura determinado.

En la primera parte del trabajo definiremos los vidrios metálicos y haremos una descripción de la técnica y equipo DSC.

A continuación seguiremos el trabajo comentando el uso del equipo en nuestros análisis. Determinaremos cómo iniciar un análisis, el programa de temperatura a seguir y la configuración del sistema de monitorización de los análisis.

Seguiremos el trabajo estudiando el programa de análisis Proteus y determinaremos la manera de encontrar las temperaturas y entalpías que sean de interés.

Más tarde pasaremos a comentar todos los datos obtenidos a lo largo de los análisis básicos y complementarios. Los análisis básicos nos ayudarán a entender las temperaturas que buscábamos desde un principio y podremos mostrar y analizar de una manera global todos los análisis. Durante la parte de los análisis complementarios mostraremos datos obtenidos, tales como energías de activación y temperaturas reducidas de transición vítrea, que se determinaron a partir de datos provenientes de análisis con diferentes características a los básicos.

Al final del trabajo se muestran todos los valores de interés obtenidos y las diferentes conclusiones que se extraen a partir del trabajo.

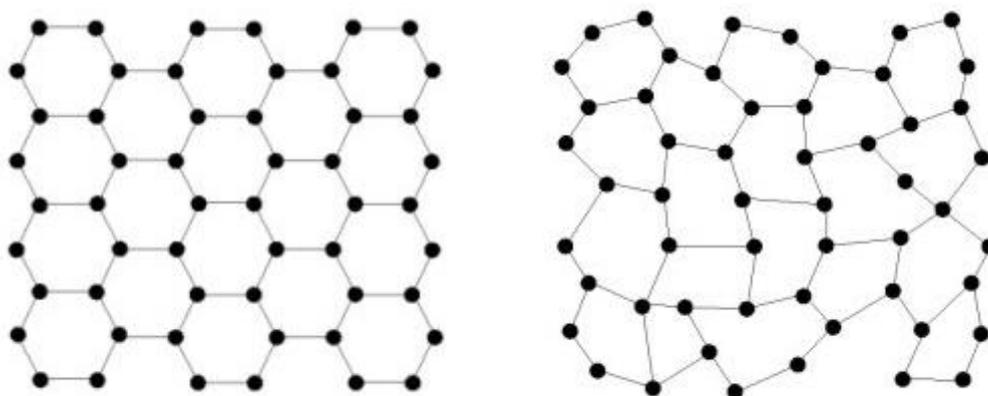


# CAPÍTULO 1. VIDRIOS METÁLICOS

## 1.1. Introducción

Un vidrio metálico es una aleación cuya estructura interna carece de orden atómico tal y como la de un líquido, mientras que un material metálico tiene una estructura ordenada de átomos llamada estructura cristalina.

Como podemos ver en la Figura 1.1, la estructura atómica de la izquierda correspondería a una estructura cristalina, ya que posee orden atómico. Por otra parte la imagen de la derecha es una estructura atómica desordenada o también denominada amorfa.



**Figura 1.1.** Diferencia entre una estructura atómica cristalina (izquierda) y una estructura atómica amorfa (derecha). [14]

## 1.2. Historia

Pol Duwez y su equipo de colaboradores del California Institute of Technology (CALTech) produjeron los primeros vidrios metálicos hacia 1960.

Para fabricar estos materiales eyectaban la aleación fundida de  $\text{Au}_{80}\text{Si}_{20}$  sobre una superficie fría y así se formaba una fina capa de metal que solidificaba rápidamente. De este modo, al enfriar rápidamente la aleación, obtuvieron un resultado inesperado: un sólido con una estructura atómica desordenada.

Siete años más tarde, el mismo grupo de CALTech obtuvo una aleación amorfa con composición química  $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ . Este descubrimiento tuvo una importancia tecnológica enorme ya que era la primera aleación amorfa económica. A su vez era la primera aleación amorfa ferromagnética.

Este material amorfo ferromagnético tenía capacidad de conducir corriente eléctrica aunque en menor magnitud que los cristalinos. Debido al desorden

atómico que impedía el libre movimiento de las dislocaciones, este material tenía un comportamiento y resistencia mecánicas muy superiores a la de los metales convencionales.

En 1971 se comenzaron a fabricar comercialmente estos materiales amorfos ferromagnéticos, tomando la aleación de Metglas® 2826 ( $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ ) de la Allied Signal, Inc. [1]

Desde los años 80 tanto William L. Johnson del CALTech y Akihisa Inoue del Instituto de Investigación de Materiales de la Universidad de Tohoku han obtenido una gran cantidad de vidrios metálicos basados en Ti-, La-, Mg-, Zr-, Pd-, Fe-, Cu-.

Más tarde y gracias a muchas investigaciones se ha podido obtener la primera aleación maciza de uso comercial de vidrio metálico, la Vitreloy 1 (Vit 1), de 10 cm de espesor crítico.

Durante los 90 se llegaron a alcanzar espesores críticos de muchos centímetros basándose en la utilización de gran cantidad de elementos, lo que provoca que sea muy difícil la ordenación y coordinación entre ellos.

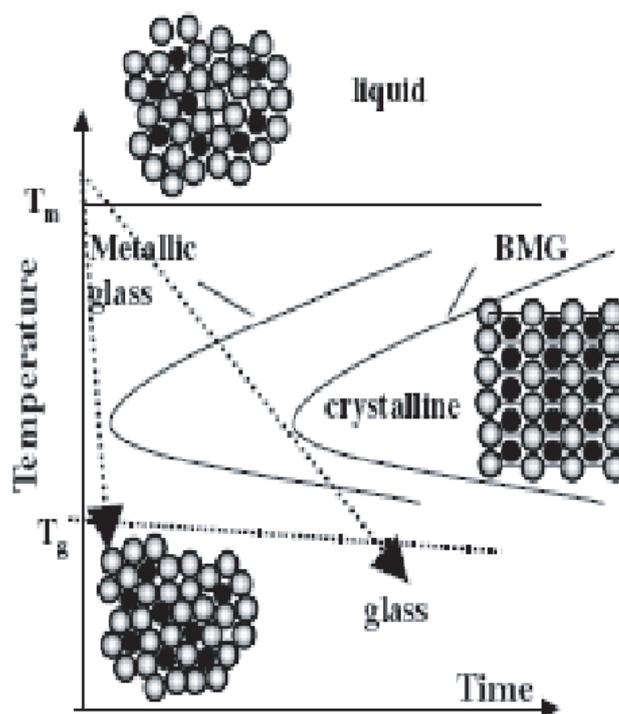
### 1.3. Formación

Para llevar a cabo la formación de un vidrio metálico tenemos que estabilizar la estructura amorfa y eliminar la cristalización. Para conseguir este tipo de materiales se utilizan técnicas de enfriamiento con velocidades muy altas (del orden de  $1 \cdot 10^6$  K/s). La única desventaja es que esta técnica limita el tamaño de la muestra a micras.

Para poder aumentar el tamaño hasta cm, tenemos que facilitar un desorden químico interno al material. Para ello se crean aleaciones con muchos componentes y con átomos de diferentes tamaños, que darán lugar a una estructura aleatoria densa. [2]

En la Figura 1.2 podemos observar el proceso de creación de vidrios metálicos. Como podemos ver tenemos una línea de bajada muy corta en el tiempo, que correspondería a procesos de enfriamientos muy rápidos. Al haber facilitado el desorden podemos utilizar la segunda línea de bajada y de esta manera conseguir una estructura amorfa sin entrar en la zona de cristalización. Gracias a estas bajas velocidades de enfriamiento podemos fabricar en grandes cantidades piezas de metales amorfos a las que denominaremos BMG (Bulk Metallic Glasses).

El grupo de Akihisa Inoue, tras muchos esfuerzos, consiguió encontrar la correcta elección de elementos para la formación de los metales amorfos mediante velocidades de enfriamiento que fueran posibles a una escala industrial. Los factores intrínsecos de las aleaciones, el número de elementos, la pureza y el tamaño atómico de los elementos constituyentes tomaron gran importancia en la formación de estos materiales frente al factor de velocidad de enfriamiento.



**Figura 1.2.** Diagrama TTT (tiempo-temperatura-transformación) de la formación de los vidrios metálicos. [15]

Por tanto podemos comentar que la habilidad de formación de vidrios (Glass Forming Ability), tiende a aumentar cuando le añadimos los factores que antes hemos comentado.

Si podemos llegar a entender, predecir y aprovecharnos de la GFA podremos mejorar el desarrollo de nuevos tipos de vidrios metálicos. Uno de los mayores problemas en la formación de aleaciones no cristalinas es la baja GFA o la gran velocidad de enfriamiento necesaria.

Podemos decir que la GFA consta de dos puntos básicos:

- Cuan estable es la fase líquida.
- Cuan resistente es a la cristalización.

La GFA será mejor cuanto mas estable sea la fase líquida después del enfriamiento.

Para poder formar un vidrio amorfo las aleaciones deben ser bastante estables en la región de líquido superenfriado. Akihisa Inoue y su equipo publicaron 3 reglas empíricas que rigen esta capacidad:

- La aleación debe tener al menos 3 componentes.
- Tiene que haber una diferencia significativa en el tamaño atómico de los componentes de la aleación (mayor al 12%).

- La entalpía de la mezcla ha de ser negativa en los tres principales componentes de la muestra.

Hoy en día buscar un parámetro o criterio que nos indique la alta GFA es de gran importancia y motivo de esfuerzos científicos. El parámetro más conocido es la temperatura reducida de transición vítrea ( $T_{rg}$ ). La temperatura reducida de transición vítrea es la relación entre la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la temperatura de líquidus ( $T_l$ ), siendo la temperatura de líquidus aquella temperatura donde la muestra comienza a tener un comportamiento propio de la fase líquida.

Gracias a los diagramas tiempo-temperatura-transformación (TTT) podemos obtener toda la información necesaria para predecir la GFA. [3]

## 1.4. Aplicaciones

Una de las principales características de los vidrios metálicos es la facilidad de formación en complicadas geometrías.

Podemos ver aplicaciones dentro del mercado del material deportivo, más exactamente en los palos de golf.

La relación baja densidad/alta resistencia y las bajas vibraciones con respecto a un impacto son características muy apropiadas para esta aplicación.

Teniendo en cuenta la literatura proporcionada por los fabricantes de palos de golf, el acero transmite un 60% de energía a la bola, el titanio un 70% y los vidrios metálicos cerca del 99%. Con estos datos los vidrios metálicos no sólo podrían ser utilizados en palos de golf sino también en raquetas de tenis, cuadros de bicicletas, bates de beisbol, etc.

Por otra parte sabemos que este tipo de materiales puede formar secciones muy finas, por lo que compite con el magnesio en aplicaciones electrónicas tales como la fabricación de aparatos eléctricos como Mp3, PDAs, móviles, cámaras, proporcionándoles una muy buena resistencia mecánica.

Por último podemos destacar otra área de aplicación de estos materiales. Debido a su naturaleza no alérgica, podrían sustituir a los instrumentos quirúrgicos y aplicaciones ortopédicas ya que nos proporcionan una excelente resistencia al desgaste, poseen una alta relación resistencia/peso y pueden tener un buen acabado sin tener que tratar su superficie. [2]

## CAPÍTULO 2. TÉCNICA DSC

### 2.1. Introducción

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica experimental dinámica que consiste en determinar una cantidad de calor absorbida o liberada por una cierta sustancia. Esta técnica se puede realizar tanto si la muestra es mantenida a temperatura constante a lo largo de un tiempo determinado o si es calentada/enfriada a velocidad constante en un intervalo de temperaturas.

Esta técnica ha pasado a ser muy importante en el campo de la Ciencia de los Materiales debido a su gran sensibilidad y a su rápida velocidad de análisis.

En este trabajo utilizaremos la técnica DSC para estudiar las transiciones de fase más características de los vidrios metálicos. La técnica DSC es la más conveniente para nuestros análisis ya que nos permite estudiar las muestras en los rangos de temperatura convenientes, mediante las tasas de calentamiento necesarias y con una precisión que otras técnicas no pueden aportarnos.

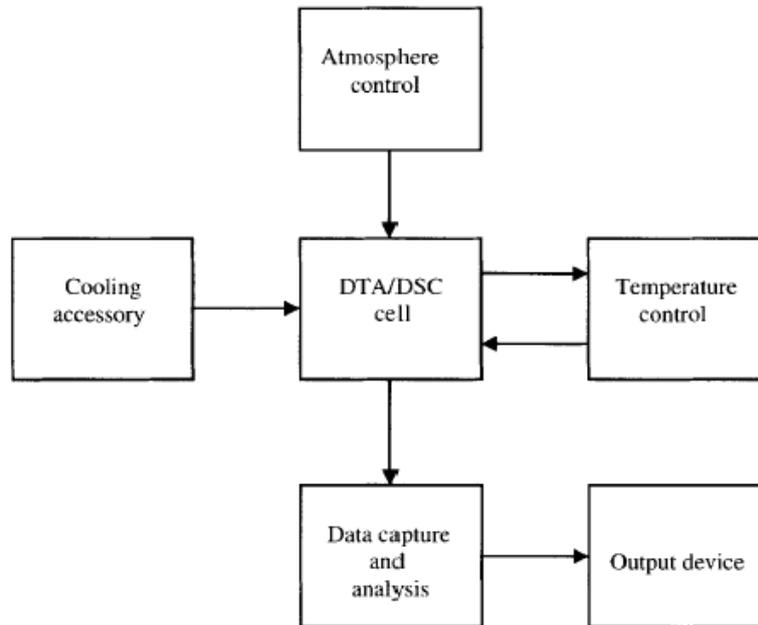
### 2.2. Principios de la Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El funcionamiento de esta técnica se basa en dos cápsulas o crisoles, en las que una de ellas contiene la muestra sobre la cual realizamos el análisis y la otra está vacía. Normalmente basta con insertar unos pocos miligramos de material en la cápsula de muestra (en este trabajo han sido alrededor de 15 mg). La cápsula que está vacía es la denominada cápsula de referencia.

Como podemos ver en la Figura 2.1 la cápsula DSC está conectada a los sistemas de control de temperatura, de enfriamiento, de control de atmósfera y de recogida y análisis de datos.

Para cada una de las cápsulas se utilizan calefactores individuales. El sistema de control de temperatura determina las diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Ante cualquier diferencia, los calefactores individuales se corrigen de tal manera que la temperatura se mantiene igual en las dos cápsulas. Si tenemos un proceso exotérmico o endotérmico, el DSC compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en las dos cápsulas. Podemos decir que el DSC puede medir cualquier transformación en la que se lleven a cabo reacciones con cambios de energía. [4]

Más tarde el sistema de captura de datos y análisis se encarga de reportar toda la información adquirida a un dispositivo externo, el cual se encargará de la gestión y estudio de la información.



**Figura 2.1.** Representación esquemática de un DSC o DTA. [16]

Entre las diversas utilidades de la técnica de DSC podemos destacar las siguientes:

- Medidas de capacidad calorífica aparente (fenómenos de relajación estructural).
- Determinación de temperaturas características de transformación o de transición tales como: transición vítrea, transición ferro-paramagnética, cristalización, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, isomerización, etc.
- Estabilidad térmica de los materiales.
- Cinética de cristalización de los materiales. [4]

## 2.3. Tipos de DSC

Podemos encontrar dos tipos de diseños de DSC:

- DSC con flujo de calor.
- DSC de compensación de potencia.

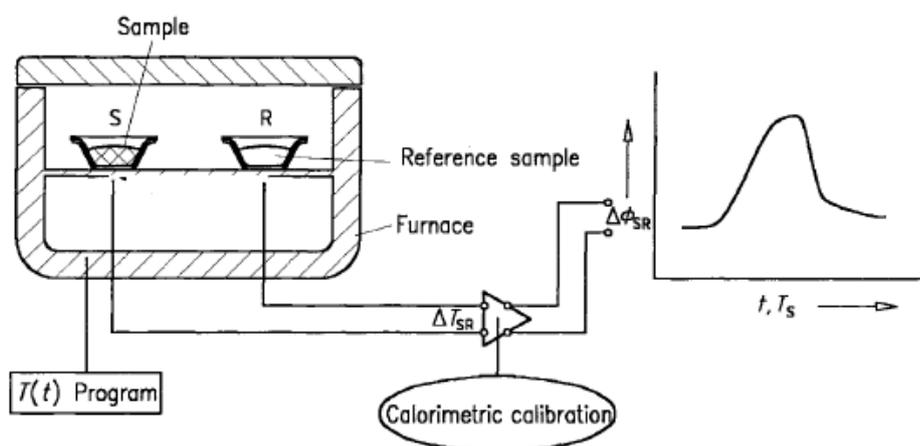
### 2.3.1. DSC compensador de flujo de calor

En este tipo de DSC, la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia se registra como una medida directa de la diferencia de las tasas de flujo de calor a la muestra y a la referencia.

Dentro de los DSC con flujo de calor podemos encontrar dos tipos:

### 2.3.1.1. Tipo disco

En un DSC tipo disco, los crisoles con las muestras se posicionan en un disco (hecho de metal, cerámica o similar). La diferencia de temperatura  $\Delta T_{SR}$  entre las muestras se mide con sensores de temperatura integrados en el disco o que tienen contacto con la superficie del disco.



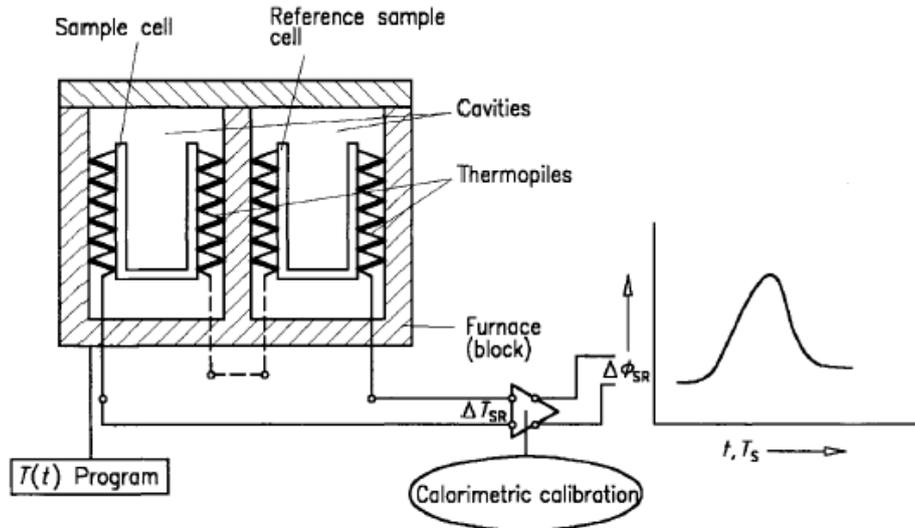
**Figura 2.2.** Esquema de un DSC tipo disco. [17]

### 2.3.1.2. Tipo cilindro

En un DSC tipo cilindro el horno está provisto de dos o más cavidades cilíndricas. Estas cavidades ocupan cilindros huecos cuyos partes inferiores están cerradas y en los cuales las muestras se colocan directamente o en crisoles.

Las termopilas o los sensores semi-conductores termoeléctricos están situados entre los cilindros huecos y el horno, estos sensores miden la diferencia de temperatura entre el horno y los cilindros huecos.

Una conexión diferencial de las termopilas suministra la diferencia de temperatura entre los dos cilindros huecos, registrada como  $\Delta T_{SR}$  entre la muestra y la referencia.



**Figura 2.3.** Esquema de un DSC tipo cilindro. [18]

### 2.3.2. DSC compensador de potencia

En un DSC compensador de potencia, las muestras se colocan en dos pequeños hornos separados cada uno provisto de una unidad de calentamiento y un sensor de temperatura. Durante la medición, la diferencia de temperatura entre los dos hornos se mantiene al mínimo con la ayuda de un control de lazo (bucle de control).

Para llevar a cabo este propósito se utiliza un controlador proporcional, de esta manera siempre hay una diferencia de temperatura residual entre las dos muestras (offset).

Cuando tenemos simetría térmica en la medida del sistema, la diferencia de temperatura residual es proporcional a la diferencia entre la potencia de calefacción que alimenta a la muestra y a la referencia.

Si la diferencia de temperatura resultante es debida a las diferencias en la capacidad calorífica entre la muestra y la referencia, o debida a transformaciones exotérmicas/endotérmicas en la muestra, la potencia de calefacción adicional requerida para mantener esta diferencia de temperatura lo mas pequeña posible es proporcional a la diferencia  $\Delta\Phi_{SR}$  entre las tasas de flujo de calor suministrado a la muestra y a la referencia  $\Delta\Phi_{SR} = \Delta C_p \cdot \beta$ , donde  $\beta$  representa la tasa de cambio de temperatura (velocidad de calentamiento, enfriamiento o barrido) o proporcional a la tasa de flujo de calor de transición  $\Delta\Phi_{trs}$ . [5]

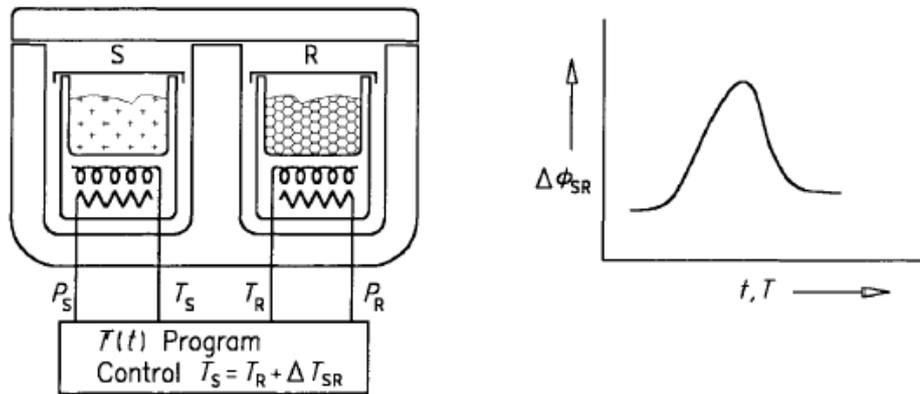


Figura 2.4. Esquema de un DSC compensador de potencia. [19]

## 2.4. Ejemplos de aplicación del DSC

Mediante la técnica DSC seremos capaces de obtener y estudiar las transiciones de fase que son importantes para nuestro trabajo. En concreto analizaremos las fases de transición vítrea, la cristalización y la fusión. Podemos decir que realizaremos una caracterización térmica de cada una de las muestras.

Tal y como podemos ver en la figura 2.5 el DSC nos permite obtener una curva específica para cada una de las muestras. En la figura podemos ver como aparecen las transiciones antes nombradas. Primero observamos la aparición de la transición vítrea, seguida de la cristalización y por último aparece la de fusión.

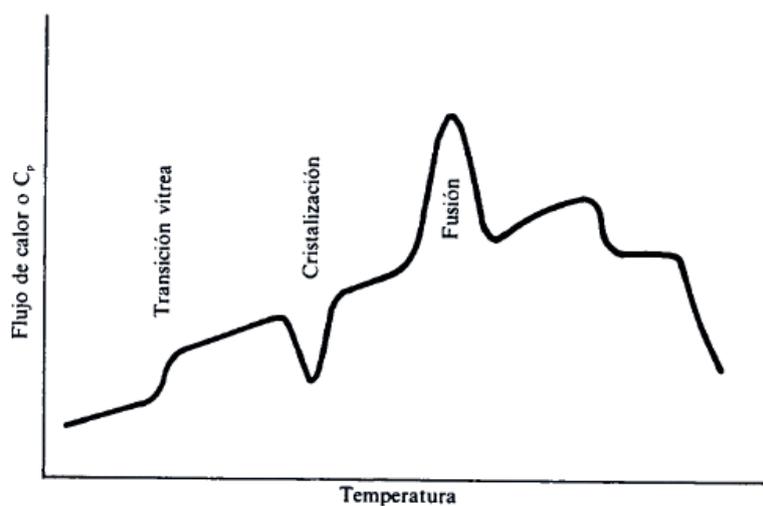


Figura 2.5. Curva que proporcionaría un análisis mediante DSC. [20]

Más tarde con todos los datos obtenidos mediante el DSC podremos pasar a determinar otro tipo de características de estas muestras tales como Energías de Activación de las diferentes transiciones o entalpías de cada una de las transiciones.

### **2.4.1. Transición vítrea**

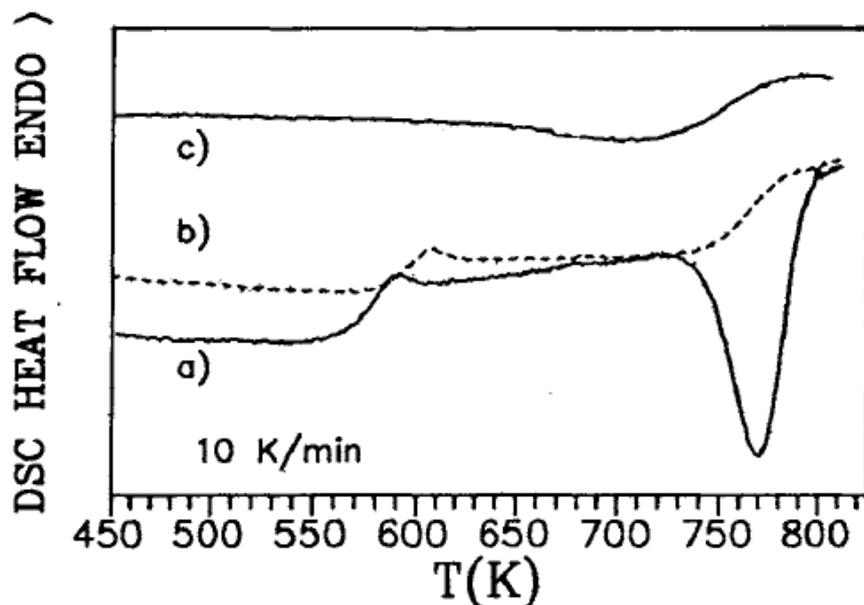
Una de las transiciones más importantes en los vidrios metálicos y que resulta fácilmente observable gracias al DSC es la transición vítrea. La transición vítrea significa el paso del material vítreo a líquido subenfriado o viceversa. Al calentar o enfriar un vidrio aumentamos o disminuimos su Capacidad calorífica ( $C_p$ ), en un valor del orden de la mitad de su valor original en el corto intervalo de temperaturas en que tiene lugar la transición líquido subenfriado/vidrio.

La técnica DSC analiza las medidas absolutas de capacidad calorífica, y a partir de estas podemos determinar las variaciones de entalpía o entropía en la transición.

Cabe resaltar que el análisis del DSC, tal y como otro tipo de análisis, no es evidente. Para mejorar esto, podemos proceder a realizar un enfriamiento a una velocidad no muy rápida después del primer calentamiento. Una vez enfriado volvemos a realizar un segundo calentamiento, con las mismas condiciones que el primero. Tal y como vemos en la figura 2.6 realizar un segundo calentamiento b) nos ayuda a determinar de una forma más precisa los cambios térmicos ocurridos en el primer calentamiento a).

Podemos observar que la gráfica b) tiene dos saltos, uno cercano a la transición vítrea y que es más pequeño, lo que nos indica que la muestra ha cristalizado parcialmente y el segundo salto se encuentra en la zona de cristalización, coincidiendo con el inicio y el final del pico de cristalización.

Si realizamos estos análisis sobre los vidrios metálicos observamos que se produce una relajación de tensiones, hecho que hace que la evolución de la capacidad calorífica aparente sea más compleja.



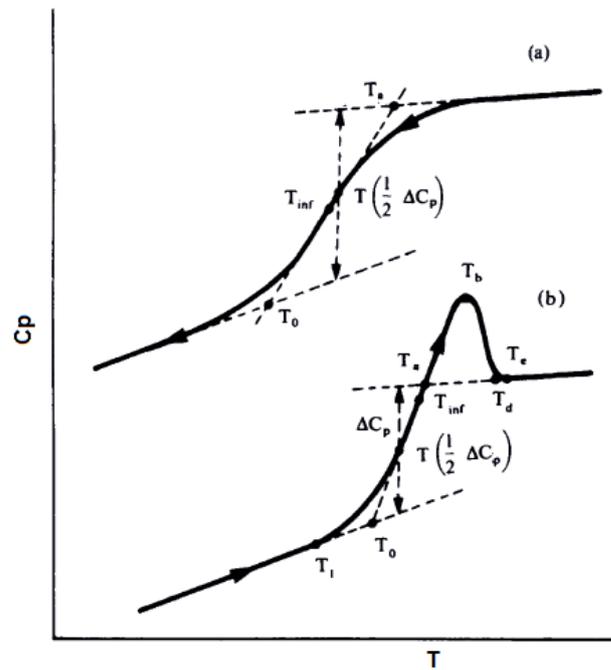
**Figura 2.6.** Curvas de DSC de la aleación vítrea  $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{20}\text{S}_{55}$  (velocidad de calentamiento 10K/min. a) Primer calentamiento hasta 825 K; b) segundo calentamiento; c) primer calentamiento de un vidrio de composición  $\text{GeS}_2$ . [21]

Tal y como podemos observar en la Figura 2.7 podemos obtener la temperatura de transición vítrea a partir de la fase de enfriamiento de la muestra o a partir de la fase de calentamiento. En nuestro caso utilizaremos la fase de calentamiento para poder obtener la temperatura de transición vítrea.

Existen cuatro maneras diferentes de definir la temperatura de transición vítrea:

- $T_g$  onset.
- $T_g$  inflection.
- $T_g$  mid.
- $T_g$  end.

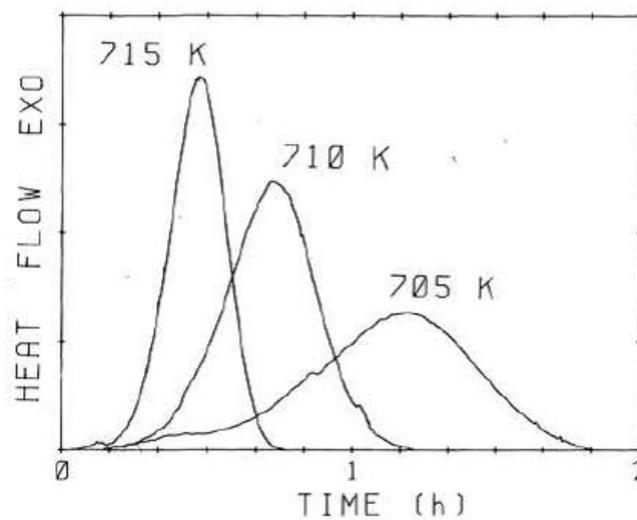
La forma de encontrar cada una de ellas la explicaremos más en adelante en el apartado 5.2.2.



**Figura 2.7.** Curvas de DSC durante la transición vítrea. a) Enfriamiento; b) calentamiento. [22]

#### 2.4.2. Cristalización

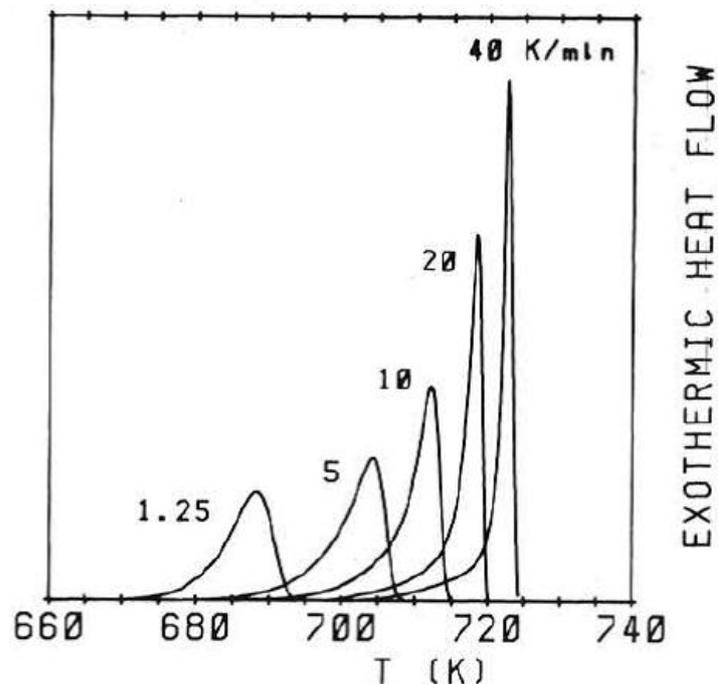
Tal y como hemos explicado anteriormente, si calentamos un vidrio por encima de la temperatura de transición vítrea se produce la cristalización. Utilizando el DSC y mediante experiencias isotermas, no isotermas y a velocidad de calentamiento constante podemos realizar una caracterización cinética de este proceso.



**Figura 2.8.** Curvas isotermas de DSC del proceso de cristalización de una aleación amorfa de composición  $Ni_{78}Si_8B_{14}$ . [23]

En la figura 2.8 se muestran los resultados experimentales obtenidos al cristalizar, en condiciones isotermas, un vidrio metálico del sistema Ni-Si-B.

Podemos observar que al aumentar la temperatura el pico exotérmico se hace más agudo, empezando más rápidamente y acabando antes.



**Figura 2.9.** Curvas de DSC obtenidas a diversas velocidades de calentamiento, del proceso de cristalización de una aleación amorfa de composición Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub>. [24]

Como podemos apreciar en la figura 2.9 si realizamos el calentamiento a velocidad de calentamiento constante el proceso se desplaza hacia temperaturas más elevadas. [4]

### 2.4.3. Fusión

La fusión es un proceso que ocurre al aumentar la temperatura y acaba dando un pico endotérmico a la temperatura  $T_m$ . Como la cristalización es una transición termodinámica de primer orden, es la primera derivada de la función característica termodinámica la que sufre un salto a lo largo del proceso. [6]



## CAPÍTULO 3. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

### 3.1. Introducción

Para llevar a cabo nuestros análisis utilizaremos el equipo NETZSCH DSC 404 F3 Pegasus®.

Éste equipo opera mediante el principio del flujo de calor. Se expone una muestra junto con una referencia a un programa de temperatura controlado (calefacción, enfriamiento o un proceso isotérmico). Las propiedades que se observan son la temperatura de la muestra y la diferencia de temperatura entre muestra y referencia.



**Figura 3.1.** Imagen del Equipo NETZSCH DSC 404 F3 Pegasus tomada en el laboratorio.

### 3.2. Especificaciones técnicas

A continuación realizaremos una descripción de los diferentes sistemas y de las características del equipo utilizado para realizar los análisis.

### 3.2.1 Atmosfera controlada

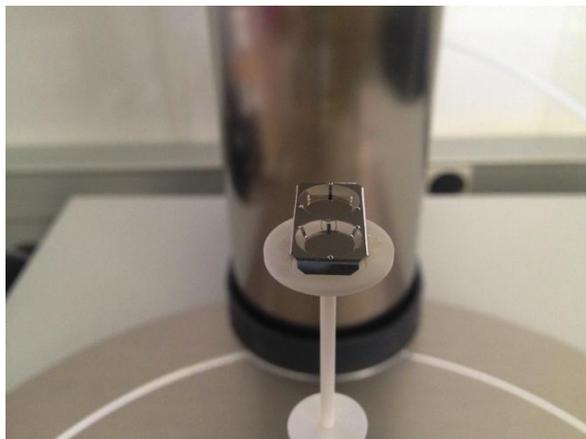
El DSC 404 F3 Pegasus® utiliza un vacío hermético por diseño. La mayoría de componentes están preparados para soportar los requisitos de aplicaciones de alta pureza del gas. Las bombas de diafragma permiten utilizar presiones de hasta 4 mbar. Los sistemas de bombas rotatorias permiten utilizar presiones de hasta  $10^{-2}$  mbar.

### 3.2.2 Control del flujo de masa

La purga o el flujo de gas reactivo se controlan por medio de fritas, sistemas de control manuales o sistemas de control de flujo de masa (MFC) realizados a medida. Los MFC permiten el control mediante software de la inyección del gas, el control de las tasas de flujo y la grabación del flujo real del gas.

### 3.2.3 Sensores

El DSC 404 F3 Pegasus® puede equiparse con diferentes tipos de sensores, Tal y como podemos ver en la Figura 3.2. Para la realización de nuestros análisis hemos utilizado los sensores tipo DSC. Los sensores DSC permiten gran cantidad de medidas de entalpías de transformación. También podríamos equipar el equipo con sensores DSC-Cp y DTA.



**Figura 3.2.** Imagen del sensor tipo DSC tomada en el laboratorio.

### 3.2.4 Otros datos técnicos

A continuación se determinan las características generales del equipo utilizado durante nuestros análisis.

- Rango de temperatura operativo: desde RT (Room temperature) o temperatura ambiente hasta 1500 °C.
- El horno que utiliza el equipo DSC es de platino (RT...1500° C) tal y como podemos observar en la Figura 3.3.  
El enfriamiento del horno se realiza mediante aire a presión.
- Velocidades de calentamiento posibles: 0.001 - 50 K/min.
- Tipo de termopar: S.  
El termopar tipo S nos permite operar dentro del rango de temperaturas desde RT (temperatura ambiente) hasta los 1650 °C. Puede ser utilizado con los tres sensores comentados en el apartado anterior.
- Crisoles utilizados: DSC pan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
Crisoles fabricados en Alúmina, material que posee un alto punto de fusión, tiene alta dureza y buena estabilidad química, características que lo hacen idóneo para este tipo de aplicaciones.
- Tipo de gas utilizado para la purga y el protector: Nitrógeno.
- Presión mínima de entrada de los gases: 0.5 bar. Este valor nos lo proporcionó el técnico que realizó la instalación del equipo. Tal y como podemos ver en la Figura 3.3 la presión se sitúa por encima de 0.5 bar.
- Sistema de vacío: Auto-Vac mediante 2 ciclos.  
El sistema de vacío utilizado es el denominado sistema Auto-Vac, este sistema permite, además de la obtención del vacío, la evacuación automática e inserción de los gases de purga.  
Para la obtención del vacío necesitaremos una bomba de vacío, tal y como se observa en la Figura 3.3.



**Figura 3.3.** Manómetro por encima de 0.5 bar, bomba de vacío, y horno Platinum (RT... 1500° C). Imágenes tomadas en el laboratorio.

### 3.2.5 Esquema técnico

En la figura 3.4 podemos comentar algunas partes del equipo y ver su ubicación en el interior del equipo.

Como podemos ver en la parte derecha inferior de la figura 3.4 tenemos la entrada de los gases por la parte trasera del equipo. El gas de purga entra por la parte posterior del equipo, se calienta hasta alcanzar la temperatura de la célula y se introduce en la cámara de muestras a través del sistema de evacuación que es quien lo distribuye.

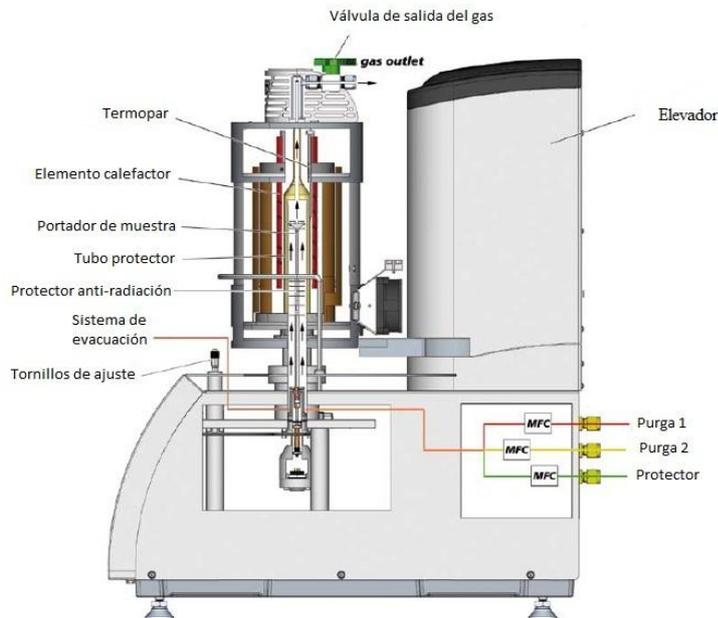
Siguiendo por la parte derecha encontramos el elevador del horno, que nos permite levantar y rotar el horno para poder introducir las muestras en el portador de muestras.

Más arriba encontramos el tubo protector, el cual se encarga de separar la electrónica de los gases de reacción.

Podemos ver otro elemento protector, en este caso el protector anti-radiación, que protege el sistema electrónico de las altas temperaturas del horno.

El horno o sistema calefactor, uno de los elementos básicos, que calienta la muestra a la temperatura que le indiquemos.

Por último encontramos el termopar junto a la muestra y la válvula de salida de los gases en la parte superior del equipo. [7]



**Figura 3.4.** Esquema interno del equipo DSC. [26]

## CAPÍTULO 4. USO DEL EQUIPO

### 4.1. Procedimiento de utilización del equipo

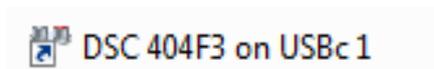
A continuación realizaremos una explicación del procedimiento que debemos aplicar mediante el equipo para poder llevar a cabo los diferentes análisis de las muestras.

#### 4.1.1. Comprobaciones pre-análisis

- 1) Comprobamos que el equipo esté conectado a la red eléctrica.
- 2) Comprobamos la conexión USB que conecta el PC al equipo.
- 3) Comprobamos que la presión de entrada de gases sea mayor que 0.5 bar.

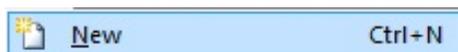
#### 4.1.2. Inicialización del programa de monitorización del análisis

- 1) Iniciamos el equipo y el programa que monitorizará el análisis. En la Figura 4.1 podemos ver el icono que deberemos pulsar para poder iniciar el programa de monitorización.



**Figura 4.1.** Icono de acceso directo al programa de monitorización.

- 2) Abrimos un nuevo proyecto (Figura 4.2).



**Figura 4.2.** Icono de nuevo proyecto.

#### 4.1.3. Determinación del programa de temperatura

##### Inicial

Procederemos a inicializar el programa de temperatura requerido.

- Determinamos una temperatura de inicio. El análisis comenzará cuando el equipo, una vez vaya calentándose, llegue a esta temperatura. En nuestros análisis utilizamos la RT (Room Temperature) o temperatura ambiente, la cual es 20 °C.
- Fijamos el sistema de vacío Auto-Vac para que se realice mediante 2 ciclos.

- Determinamos el flujo de gases de purga y protector. Durante los análisis poníamos a 50 ml/min el de purga y a 20 ml/min el protector.

### Dinámico de subida

Durante este paso determinamos el flanco de subida de nuestro análisis.

- Tenemos que fijar la velocidad de calentamiento a la cual queremos realizar el análisis. A lo largo del proyecto hemos utilizado las velocidades de calentamiento 5, 10, 20 y 40 K/min. Hay que recalcar que el equipo no sólo puede utilizar estas velocidades sino que éstas fueron las escogidas y que mejor se ajustaban a nuestros requisitos.
- Determinamos la temperatura final de subida. Durante los análisis utilizamos 700 o 1200 °C.

### Dinámico de bajada

Pasamos a determinar el flanco de bajada del análisis.

- Fijamos la velocidad de enfriamiento con la misma cifra que utilizamos en el calentamiento.
- El equipo irá realizando el enfriamiento a la velocidad que le hemos determinado, por tanto para el sistema de monitorización se llegará a la temperatura final una vez haya transcurrido un tiempo determinado. El equipo seguirá a una temperatura mayor que la temperatura final debido a que no cumple estrictamente las velocidades de enfriamiento, por tanto podemos decir que tendremos una temperatura final ficticia. Esta temperatura final era de 25 °C.

### Final

Por último definiremos el paso que cierra el programa de temperatura.

- Determinaremos una temperatura de emergencia la cual si se alcanza el equipo cesa automáticamente el análisis. Esta cifra se obtiene sumando 50 °C a la cifra de temperatura final de subida. Por tanto  $1200+50= 1250$  °C.
- Al haber finalizado el programa de temperatura debemos cerrar la entrada de gases. Por tanto fijamos los gases a 0 ml/min.

#### **4.1.4. Fin de configuración del programa de monitorización**

Procederemos a determinar el nombre del archivo sobre el cual el programa de monitorización guardará todos los datos relativos al análisis (curva DSC, temperaturas, flujos de calor, etc).

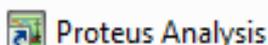
Por último inicializaremos el análisis.

## CAPÍTULO 5. PROGRAMA DE ANÁLISIS PROTEUS

### 5.1. Descripción del programa

Para poder llevar a cabo los análisis necesitamos un programa que monitorice el análisis a través del equipo NETZSCH DSC 404 F3 Pegasus®.

El programa que nos permite monitorizar el análisis es el software Proteus®, proporcionado por el propio fabricante NETZSCH. La Figura 5.1 nos indica el icono que debemos tomar para iniciar el programa de análisis Proteus.



**Figura 5.1.** Icono de acceso directo al programa de análisis Proteus.

Este programa permite obtener multitud de datos relevante en nuestro trabajo:

- Temperaturas de pico, inflexión y de comienzo (onset)
- Análisis completo de la transición vítrea.
- Análisis completo de la fase de cristalización.
- Análisis completo de la fase de fusión.
- Determinación de entalpías.
- Cálculo del calor específico.

En la Figura 5.2 vemos una captura de pantalla del programa de análisis Proteus. Este es el aspecto que tiene el programa una vez hemos abierto uno de los análisis, en este caso se utilizó una velocidad de calentamiento de 10 K/min.

Tal y como podemos observar la parte más destacable es la curva azul, la cual representa la cantidad de potencia (mW) que debe aportar el DSC para compensar la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia, de tal manera que las dos estén a la misma temperatura. Si nos fijamos las unidades del eje vertical izquierdo, el cual es de color azul también, son mW/g, es decir tenemos las unidades de potencia divididas por la masa de la muestra. Si deseamos saber la potencia simplemente tendremos que multiplicar por la masa de la muestra. El propio programa tiene una opción que nos permite observar la gráfica en mW.

Si nos fijamos en la parte inferior del gráfico aparecen 2 líneas verdes las cuales corresponden a los flujos de los gases de purga y protector.

En el eje vertical derecho, el cual está pintado de verde, podemos ver que las unidades de flujo utilizadas son ml/min.

El gas de purga, representado por la línea verde continua, se sitúa en 50 ml/min, tal y como indicábamos en el apartado de determinación del programa de temperatura. El gas protector, representado por la línea verde discontinua, se sitúa por debajo del de purga, en 20 ml/min.

Podemos observar un par de líneas rojas que se sitúan una de manera ascendente y la otra de manera descendente.

La línea ascendente representa la fase de calentamiento. Como se puede observar en la figura, esta fase llega hasta la mitad del tiempo de análisis, unos 120 minutos. También podemos destacar que comienza a una temperatura inicial de 25 °C y acaba a una temperatura final de 1200 °C.

La línea descendente, que representa la fase de enfriamiento, comenzaría en la mitad del tiempo de análisis, a unos 120 minutos y acabaría al final del tiempo de análisis, unos 240 minutos. También podemos observar que esta fase de enfriamiento comienza a 1200 °C, donde acaba la de calentamiento, y termina a 20 °C, que representaría el final del análisis.

Para observar las temperaturas correspondientes a las líneas rojas podemos fijarnos en el eje vertical derecho que está pintado en rojo. Este eje sólo representa las temperaturas de las líneas de calentamiento y enfriamiento, no de la curva DSC.

En la parte izquierda de la figura podemos ver dos ventanas que contienen información sobre las gráficas. En la ventana superior podemos activar o desactivar cualquiera de las curvas, líneas, o ejes para poder tener una mejor visualización de las demás.

En la ventana inferior tenemos toda la información realizada a lo largo del análisis. Podemos acceder a toda la información acerca de la muestra, los gases utilizados, el programa de temperatura, el termopar utilizado, etc.

Por último en la parte superior de la figura encontramos todos los iconos de las diferentes funciones que puede llevar a cabo el programa Proteus.

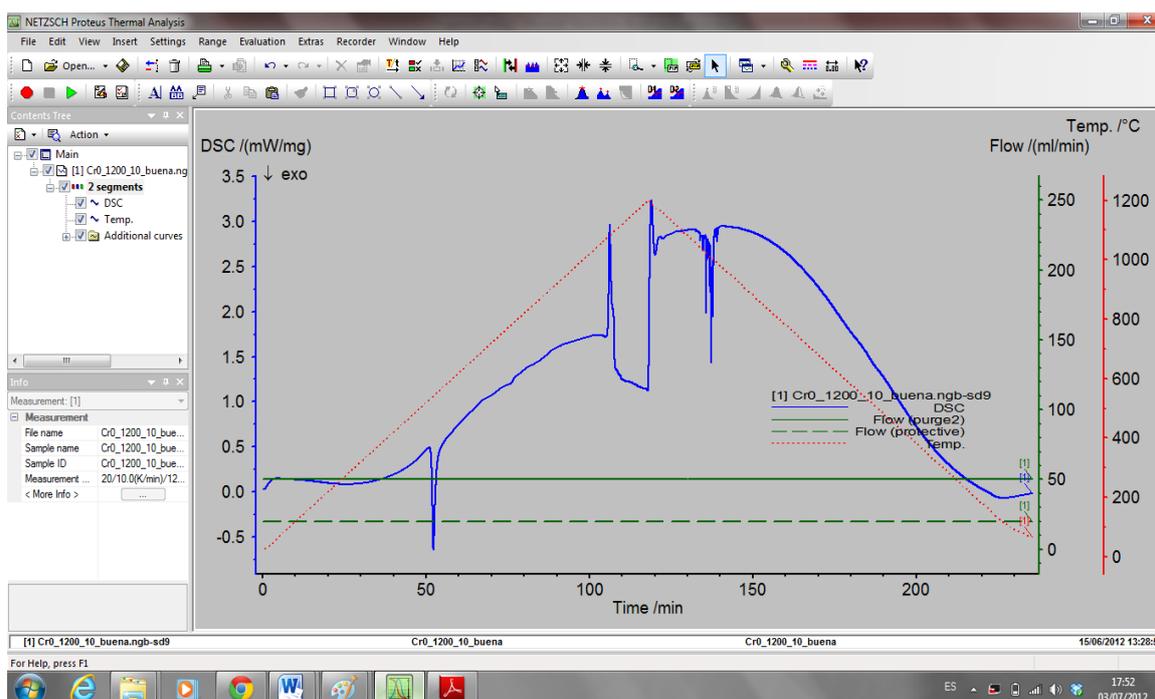


Figura 5.2. Captura de pantalla del programa de análisis Proteus.

## 5.2. Uso del programa con los ejemplos

A lo largo de este apartado vamos a utilizar el programa de análisis Proteus para poder obtener las temperaturas de transición vítrea, temperaturas de cristalización, temperaturas de fusión, entalpías de cristalización y de fusión, energías de activación de la transición vítrea y de cristalización y por último la temperatura reducida de transición vítrea, que es un parámetro de indicación de la GFA.

### 5.2.1. Introducción

A lo largo del análisis partiremos siempre de la misma gráfica. En este caso utilizaremos una curva DSC de  $\text{Fe}_{65}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ , con una velocidad de calentamiento de 10K/min y llevada hasta 1200 °C.

Hay que destacar que la gráfica de la figura 5.3 no es igual que la de la figura 5.2, existen algunas diferencias.

La diferencia más significativa es que hemos eliminado el segmento de enfriamiento de la curva, esto lo hemos hecho debido a que todos los datos son analizados en el segmento de calentamiento por lo que nuestro análisis irá desde los 0 °C hasta los 1200 °C tal y como podemos ver en la gráfica de la figura 5.3.

Otra diferencia es que hemos situado el eje de temperatura como eje horizontal, de esta manera podemos determinar la temperatura de cualquier punto de la gráfica de manera visual o utilizando un marcador que nos determine la temperatura.

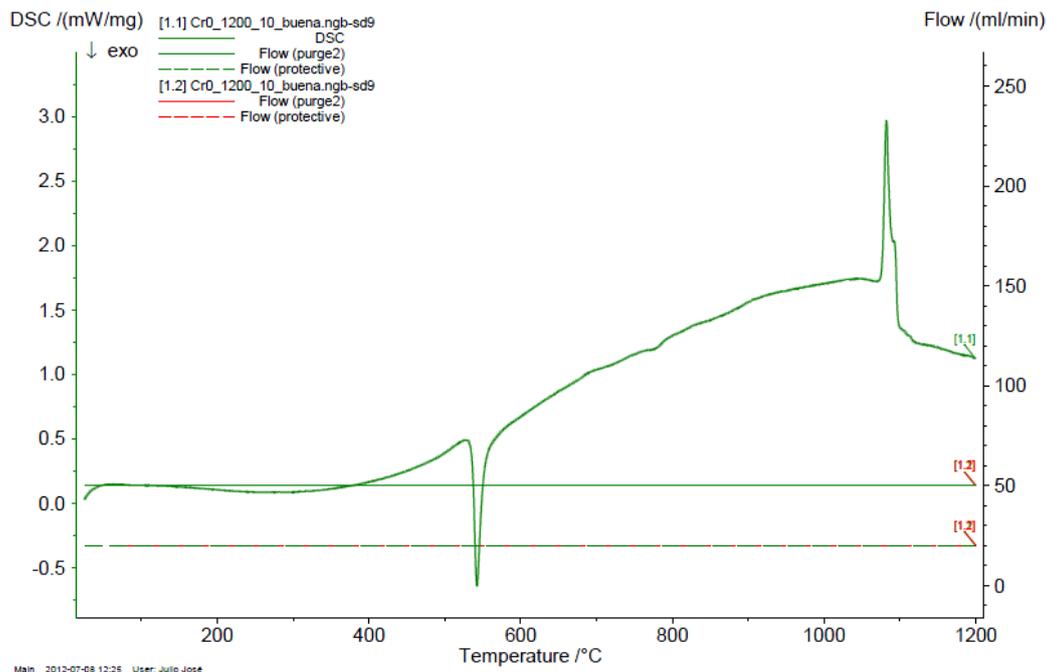
Los ejes verticales sí que tienen la misma función que los de la gráfica 5.2. El eje vertical izquierdo representa la compensación de potencia que debe realizar el DSC y el eje vertical derecho representa el flujo de los gases de purga y protector.

Por último podemos ver en la parte superior izquierda de la figura 5.3 la dirección y sentido de las reacciones exotérmicas. En este caso este sentido es hacia abajo, por lo que podemos comentar que la fase de cristalización correspondería a un proceso exotérmico y la fase de fusión sería un proceso no exotérmico, es decir, endotérmico.

Un proceso exotérmico (ver [8]) es aquella reacción química en la que se desprende energía, por lo que el DSC no hace falta que aporte energía a la muestra y por eso observamos un proceso de disminución de energía durante la cristalización.

Un proceso endotérmico (ver [9]) es aquella reacción que absorbe energía. Tal y como podemos ver durante la fusión el DSC ha de aportar energía para compensar aquella que esta absorbiendo la muestra durante la fusión.

La figura 5.3 es el documento que el programa de análisis Proteus exporta a formato PDF y que recoge la curva DSC.



**Figura 5.3.** Curva DSC de CrO realizada a una velocidad de 10 K/min y llevada hasta los 1200 °C.

## 5.2.2. Temperatura de transición vítrea

A continuación determinaremos la manera de obtener la temperatura de transición vítrea a partir del programa de análisis Proteus.

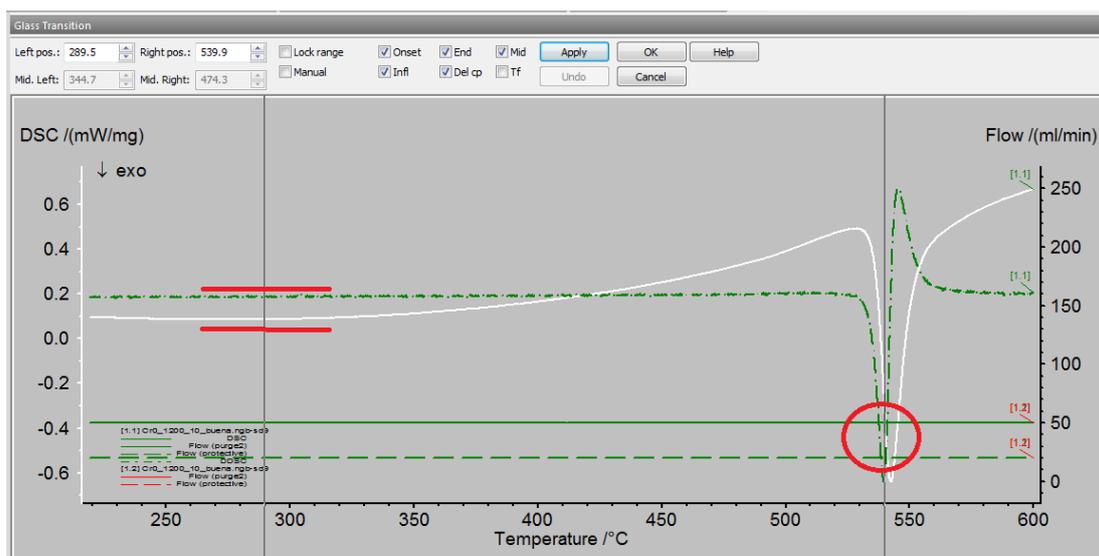
- Primero que todo deberemos reducir nuestro rango a una magnitud adecuada para el tipo de temperatura que deseemos obtener, en este caso nos vale de 250 a 650 ° C.
- Posteriormente debemos pulsar sobre el icono que nos permitirá encontrar la temperatura de transición vítrea (figura 5.4.).



**Figura 5.4.** Icono de temperatura de transición vítrea.

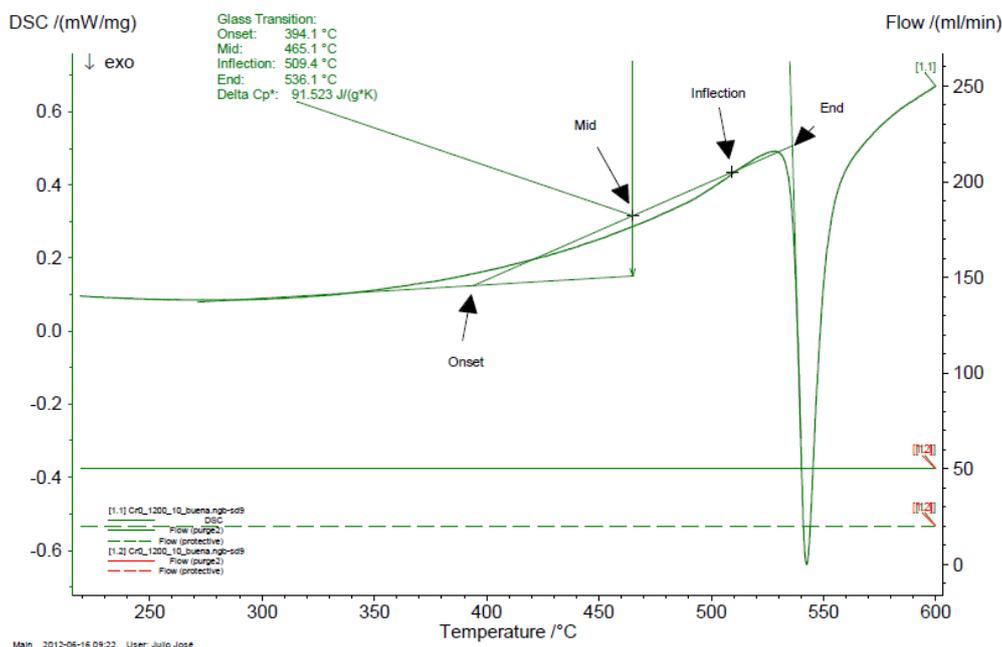
- Una vez pulsado este botón nos aparecerán dos cursores verticales y la segunda derivada de la curva DSC. El cursor izquierdo lo ajustaremos al inicio de la parte de la línea base y cuya derivada sea de valor constante. El cursor derecho lo ajustaremos de tal manera que incluya el pico de la derivada.

El ajuste del segundo cursor lo haremos de acuerdo a la experiencia que hemos ido acumulando a lo largo del proyecto. Como podemos ver el cursor derecho incluye el primer pico de la derivada y justo se encuentra en la intersección de la primera derivada con la curva DSC una vez pasado el primer pico. Es en este punto donde mejores resultados hemos obtenido a lo largo del proyecto.



**Figura 5.5.** Captura de pantalla del programa Proteus en la que se observa la manera de obtener la temperatura de transición vítrea.

- d) Una vez tenemos los cursores en los puntos que deseamos le damos al icono de aplicar y luego al icono de validar para obtener la figura 5.6.



**Figura 5. 6.** Sección de la curva DSC donde se representan las 4 temperaturas de transición vítrea.

- e) Como podemos ver en la figura 5.6 el programa de análisis nos determina 4 temperaturas:
- $T_g$  onset: intersección entre la tangente a la línea base y la tangente a la recta de subida del pico de relajación.
  - $T_g$  inflection: punto de inflexión en la subida del pico de relajación.
  - $T_g$  end: intersección entre la tangente de la subida del pico de relajación y la tangente de la bajada del pico de relajación.
  - $T_g$  mid: media entre la temperatura  $T_g$  onset y  $T_g$  end.

### 5.2.3. Temperatura de cristalización

- a) En este caso también reduciremos nuestro rango para poder tener el proceso de cristalización con mejor visibilidad, en nuestro caso nos vale de 400 a 700 °C.
- b) Una vez tenemos el rango adecuado procedemos a encontrar el pico de cristalización (pueden haber gráficas de curvas DSC con más de 1 pico de cristalización). Pulsamos el icono de evaluación de pico (Figura 5.7).



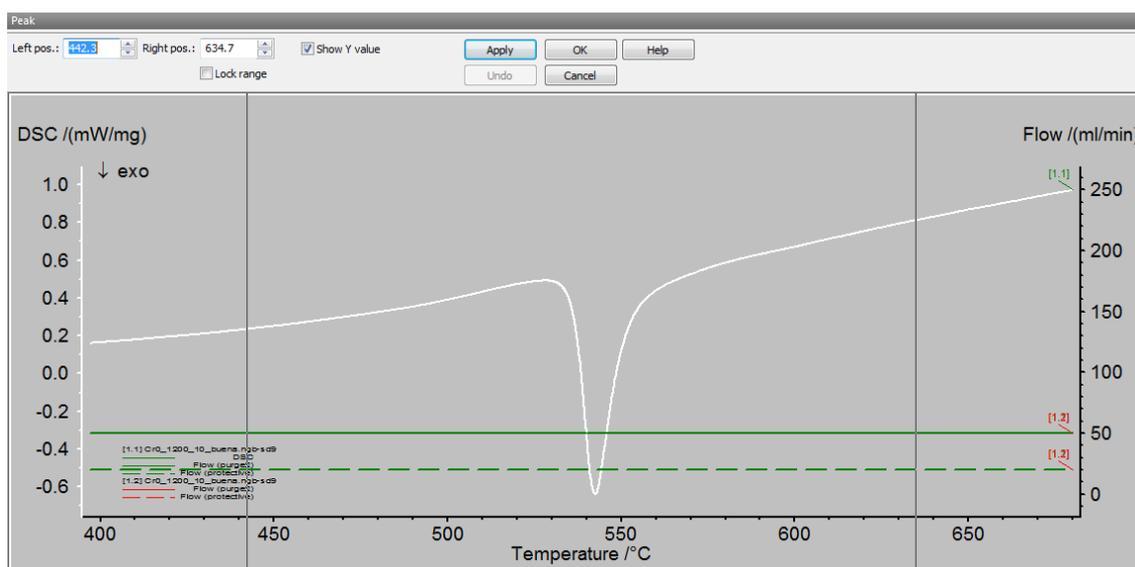
**Figura 5.7.** Icono de evaluación de pico.

En el caso de tener más de un pico utilizaremos la función búsqueda de pico que nos permitirá introducir un umbral de detección (Figura 5.8).



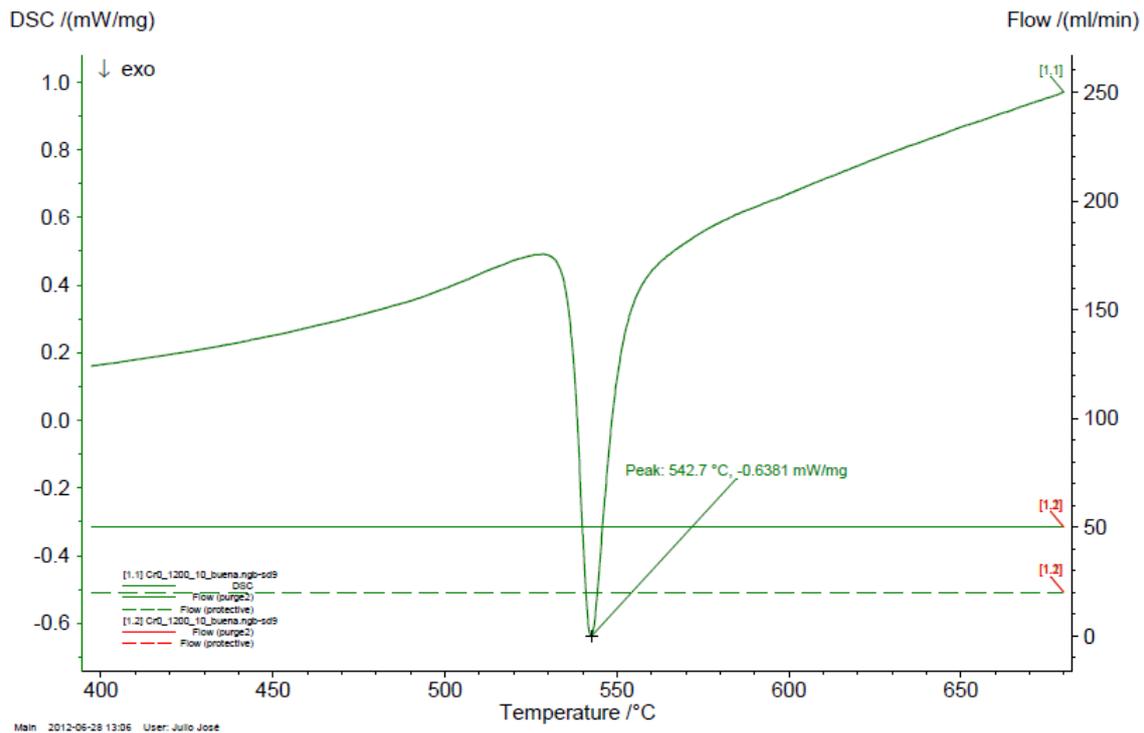
**Figura 5.8.** Icono de búsqueda de pico.

Vemos que nos aparecen dos cursores. Los colocamos de manera que contengan el pico de cristalización tal y como se observa en la figura 5.9.



**Figura 5.9.** Determinación del pico de cristalización.

- c) Una vez tenemos los cursores en los puntos que deseamos le damos al icono de aplicar y al icono de validar y obtenemos la figura 5.10.

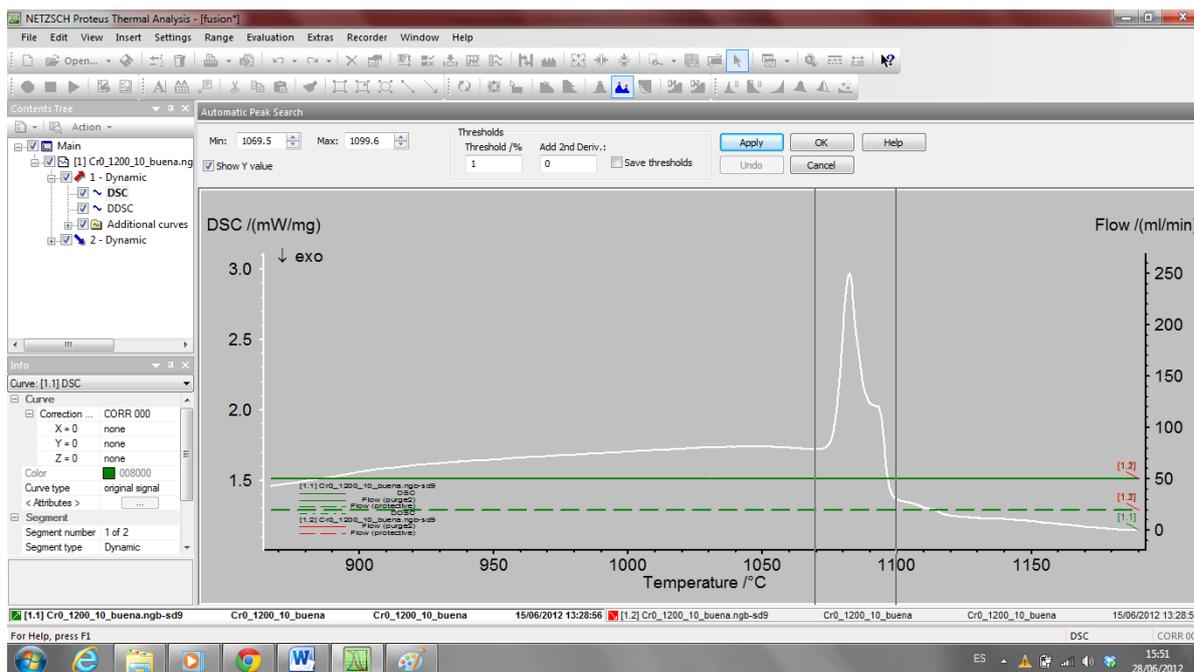


**Figura 5.10.** Sección de la curva DSC en la que se muestra el pico de cristalización.

Tal y como podemos ver en la figura 5.10 sólo tenemos un pico de cristalización.

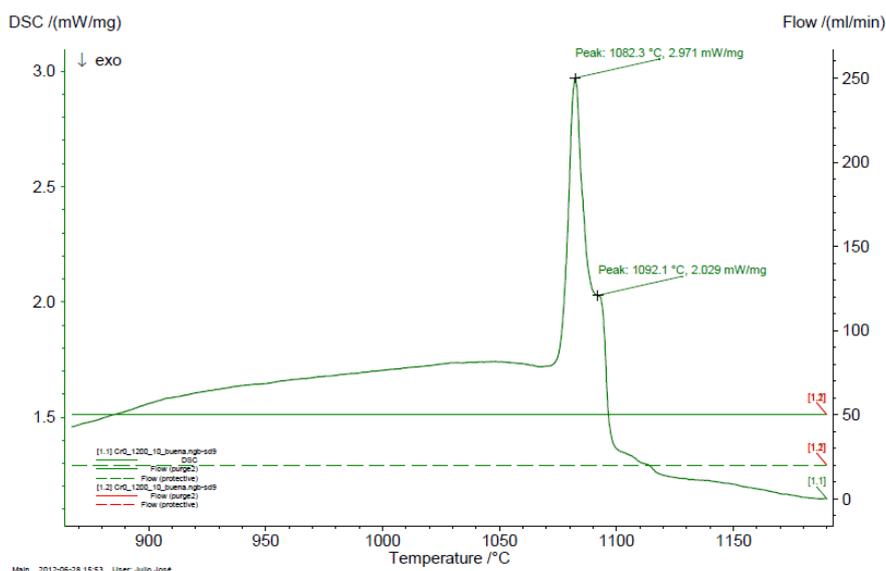
#### 5.2.4. Temperatura de fusión

- Reducimos el rango de 900 a 1200 ° para poder tener una mejor visibilidad de la zona de fusión.
- Podemos observar que nuestra gráfica tiene 2 picos de fusión, en este caso utilizaremos la función búsqueda de pico (figura 5.8).
- Una vez hemos pulsado esta opción, adecuaremos los cursores a la zona de fusión y determinaremos un “treshold” del 1% que es el que en este caso nos permite obtener ambos picos de fusión.  
El “treshold” o valor del umbral, es la función que se encarga de fijar la sensibilidad de búsqueda del proceso.



**Figura 5.11.** Captura de pantalla del programa Proteus durante la determinación de los picos de fusión.

- d) Una vez tenemos los cursores en los puntos que deseamos le damos al icono de aplicar y al icono de validar y obtenemos la figura 5.12.
- e) Tal y como podemos ver en la figura 5.12 la curva DSC presenta dos picos de fusión.



**Figura 5.12.** Sección de la curva DSC en que se muestran los dos picos de fusión.

### 5.2.5. Entalpías

La entalpía es una magnitud termodinámica cuya variación se encarga de determinar una cantidad de energía absorbida o liberada por un sistema termodinámico. [10]

Como hemos visto en el apartado 5.2.1 la cristalización es un proceso exotérmico, es decir, en el cual se libera energía. Por tanto podemos decir que la cristalización, al liberar energía, se convierte en una reacción con variación de entalpía negativa.

En el caso contrario encontramos la fusión, que es un proceso endotérmico y que por tanto al absorber energía se convertirá en una reacción con variación de energía positiva.

Considerando las reacciones a presión constante (ver [10]) podemos decir que las variaciones de entalpía serán iguales a las energías liberadas o absorbidas, es decir, al área que cubren sobre la línea base.

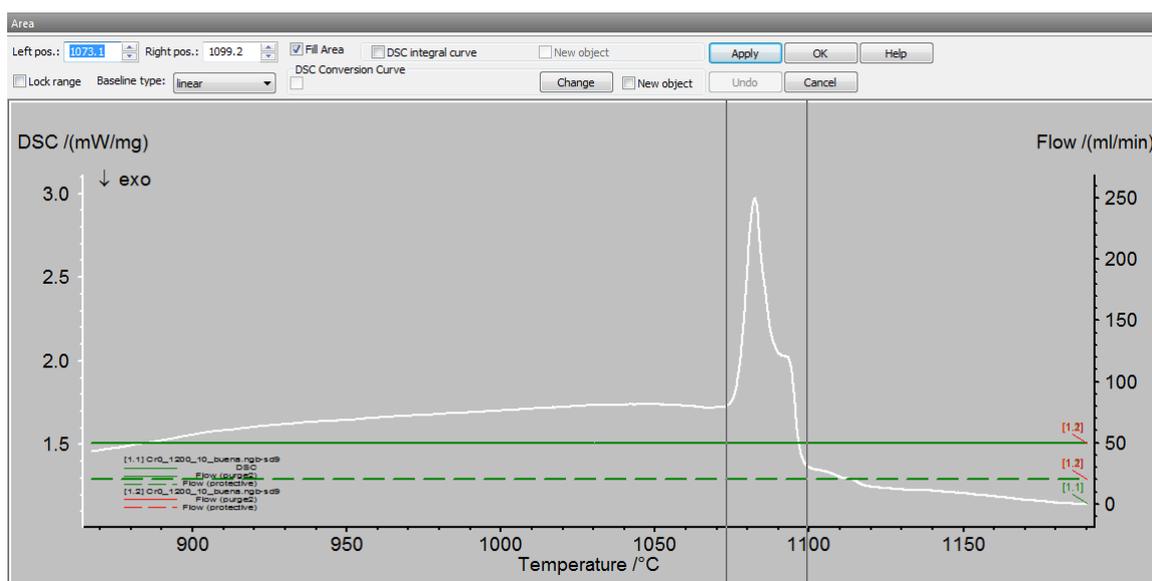
A continuación pasaremos a describir el proceso de determinación de las entalpías mediante el programa Proteus:

- a) Nos centraremos en 2 entalpías: entalpía de cristalización y entalpía de fusión. Las entalpías de estas fases, como ya hemos comentado antes, se determinan mediante el área que cubren sobre la línea base.
- b) Tal y como hemos hecho en los ejemplos anteriores reducimos el rango para tener una mejor visibilidad.
- c) Iniciamos la función de determinación del área total de pico (Figura 5.13).



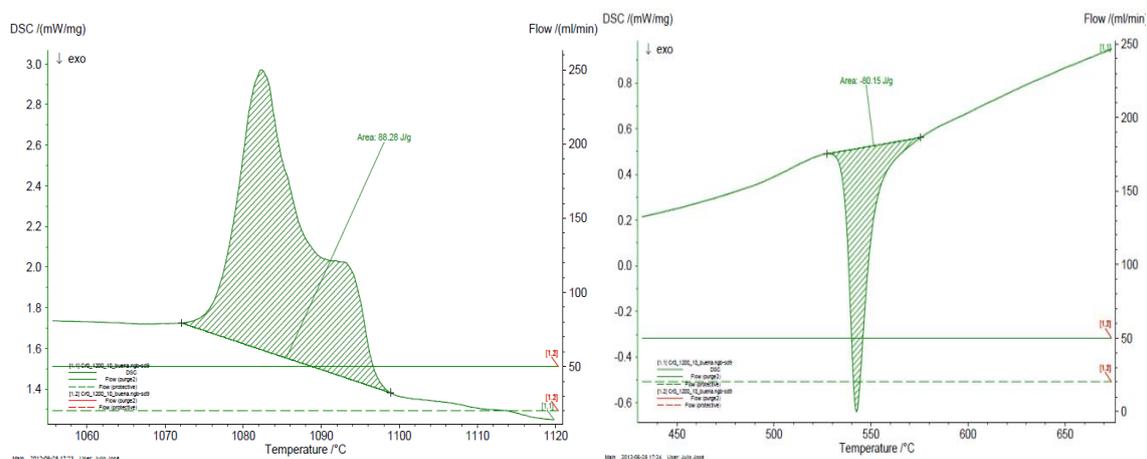
**Figura 5. 13.** Icono de determinación del área total de pico.

- d) Una vez iniciada situamos los cursores de manera que contengan el pico que queremos analizar.



**Figura 5.14.** Captura de pantalla del programa Proteus durante la determinación de la entalpía de fusión.

e) Una vez tenemos los cursores en los puntos que deseamos le damos a aplicar y a validar y obtenemos la figura 5.15.



**Figura 5.15.** Entalpías de fusión (izquierda) y de cristalización (derecha).

f) Cabe destacar que los datos obtenidos están en J/g, es decir, están divididos por la masa de la muestra. Tal y como nos ocurría con la curva DSC (apartado 5.1), podemos utilizar la opción del programa Proteus y poner la gráfica en J. Todo dependerá de la voluntad del usuario.

## 5.2.6. Temperatura del líquidus

Podemos comentar que la temperatura del líquidus juega un papel muy importante en la determinación de la GFA, ya que la GFA se basa en la temperatura reducida de transición vítrea, la cual es la relación entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura del líquido. [3]

Durante nuestros análisis consideraremos la temperatura del líquidus aquella en que la transición de fase de fusión intercepta la línea base.

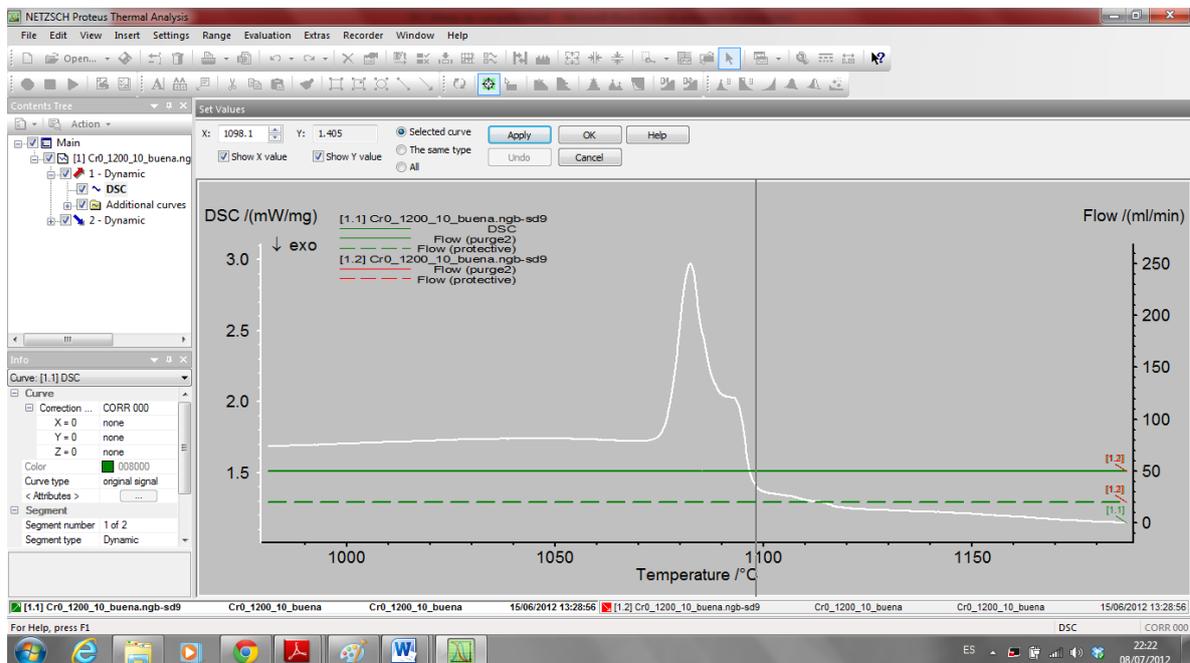
A continuación explicaremos el método de determinación de la temperatura del líquidus.

- a) Reducimos el rango de 1000 °C a 1200 °C de manera que podamos visualizar la transición de la fase de fusión de una manera más detallada.
- b) Utilizamos la función de establecimiento del valor (Figura 5.16).



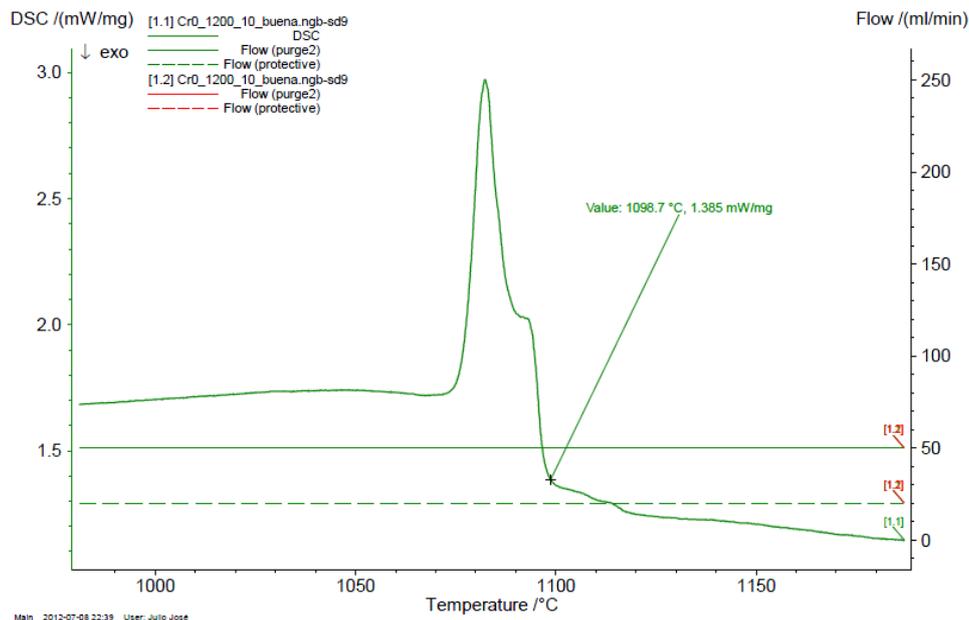
**Figura 5.16.** Icono de la función de establecimiento de un valor.

- c) Fijamos el cursor en el punto del cual queremos obtener su temperatura.



**Figura 5.17.** Captura de pantalla del programa Proteus durante la determinación de la temperatura del líquidus.

- d) Una vez tenemos el cursor en el punto que deseamos le damos a aplicar y a validar y obtenemos la figura 5.18.



**Figura 5.18.** Sección de curva DSC en la que se muestra la temperatura del líquidus.

- e) Como podemos ver en la figura 5.18 hemos obtenido el punto de temperatura del líquidus como aquel punto en que la fusión termina e intercepta la línea base.
- En el caso de que no tuviéramos el equipo adecuado también podríamos considerar la temperatura del líquidus como alguna de las temperaturas de los picos de fusión. Por otra parte si quisiéramos tener una mejor precisión deberíamos obtener la temperatura de onset del líquidus, pero con la que hemos utilizado ya nos basta.



## CAPÍTULO 6. ANÁLISIS DE DATOS

Podemos dividir los análisis que realizamos en análisis básicos (análisis que realizamos primeramente con diferentes muestras a una misma velocidad de calentamiento) y unos análisis complementarios (análisis realizados con las mismas muestras que los básicos pero realizados a diferentes velocidades de calentamiento).

Los análisis se realizarán a partir de muestras de  $\text{Fe}_{65-x}\text{Cr}_x\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ , donde la X tomará los valores 0, 2, 4, 6, 8 y 10 y que a partir de ahora llamaremos  $\text{Cr}_0$ ,  $\text{Cr}_2$ ,  $\text{Cr}_4$ ,  $\text{Cr}_6$ ,  $\text{Cr}_8$  y  $\text{Cr}_{10}$  respectivamente.

### 6.1. Análisis básicos

En este apartado vamos a estudiar los análisis básicos llevados a cabo con el equipo NETZSCH DSC 404 F3 Pegasus®.

Estos análisis se han realizado siguiendo el siguiente programa de temperatura:

#### Inicial

Temperatura de inicio: 20° C.

Uso del sistema Auto-Vac mediante 2 ciclos.

Purga 2 MFC = 50 ml/min.

Purga Protector MFC = 20 ml/min.

#### Dinámico de subida

Velocidad de calentamiento (Heating rate) = 10 K/min.

Temperatura final de subida = 1200° C.

#### Dinámico de bajada

Velocidad de enfriamiento (Cooling rate) = 10 K/min.

Temperatura final de bajada = 25° C.

#### Final

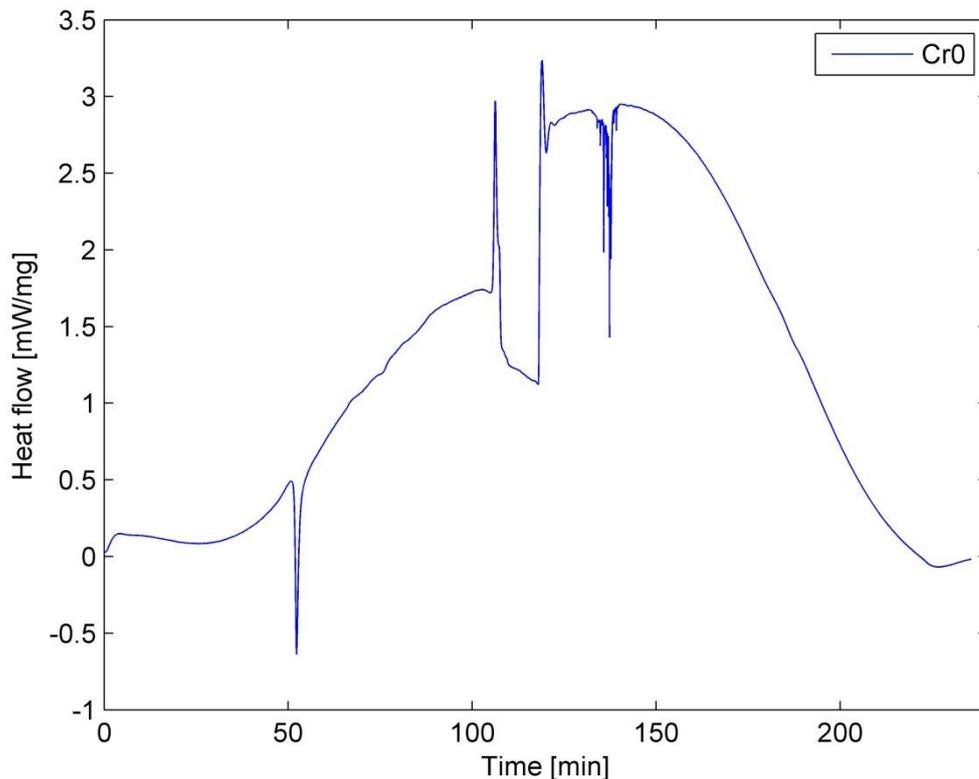
Temperatura de emergencia (Emergency reset temperature) = 1250° C.

Purga 2 MFC = 0 ml/min (Gases a 0).

Purga Protector MFC = 0 ml/min (Gases a 0).

La figura 6.1 representa la curva DSC que nos proporciona el programa Proteus. En este caso hemos utilizado el  $\text{Cr}_0$  a 10 K/min y llevado hasta 1200 °C. Como podemos ver en ella comenzamos el análisis calentando la muestra y lo primero que obtenemos es la transición vítrea. Si seguimos calentando el material pasamos a la cristalización, en la cual podemos encontrar 1 o más picos. Seguimos calentando y llegamos a la fusión, tal y como ocurre en la

cristalización podemos encontrar 1 o más de un pico de fusión. Una vez pasamos la fusión llegamos a la temperatura del líquidus en que la muestra esta en estado líquido (ver [3]). Llegamos al final del segmento de calentamiento y pasamos al segmento de enfriamiento. La muestra que está en estado líquido vuelve al estado sólido tras un pico de solidificación, el cual se asemeja al pico de fusión. Una vez hemos pasado este pico de solidificación observamos que no tenemos ningún otro tipo de transición, ni vítrea ni de cristalización. Esto significa que nuestro material ha cristalizado perfectamente durante la fase de calentamiento y por eso no vuelve a tener estas transiciones.

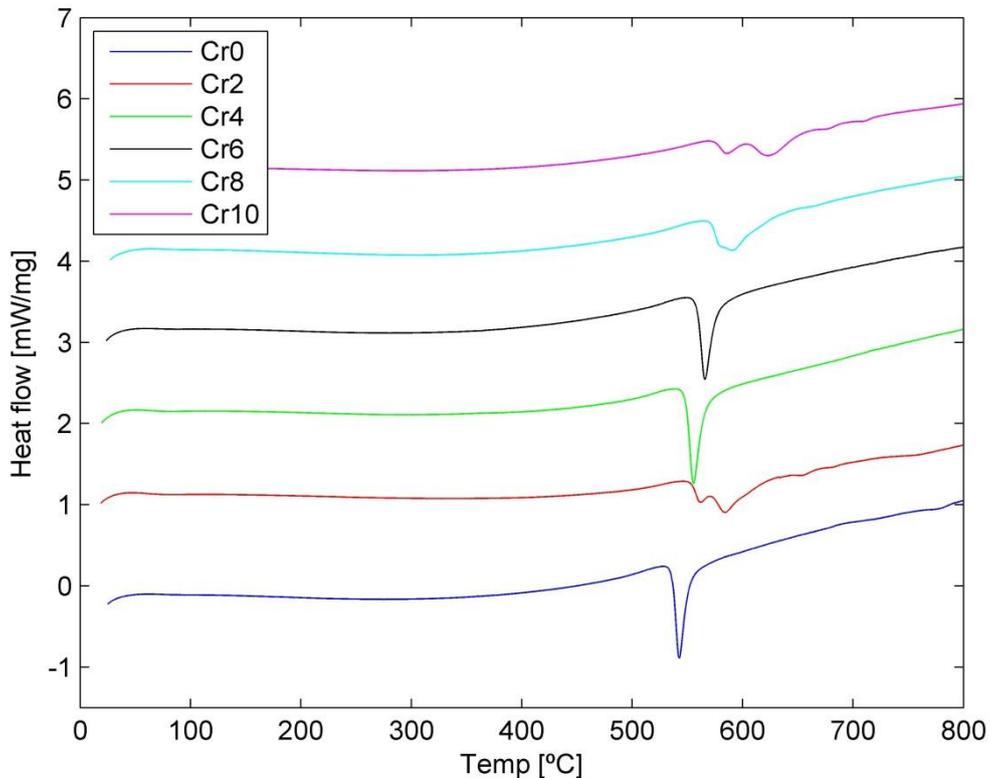


**Figura 6.1.** Curva DSC de CrO con una velocidad de calentamiento de 10 K/min y llevada hasta los 1200 °C.

A partir de estos análisis y mediante el programa de análisis Proteus hemos sido capaces de obtener las temperaturas de transición vítrea, temperatura de cristalización, temperatura de fusión, temperatura del líquido y entalpías de cada una de las muestras analizadas.

A continuación podemos observar en la figura 6.2 todas las curvas superpuestas y de esta manera poder realizar una comparación visual entre ellas.

Hay que resaltar que el eje vertical no está calibrado ya que las curvas están desplazadas de su lugar de origen para poder tener una mejor visibilidad del conjunto de ellas.



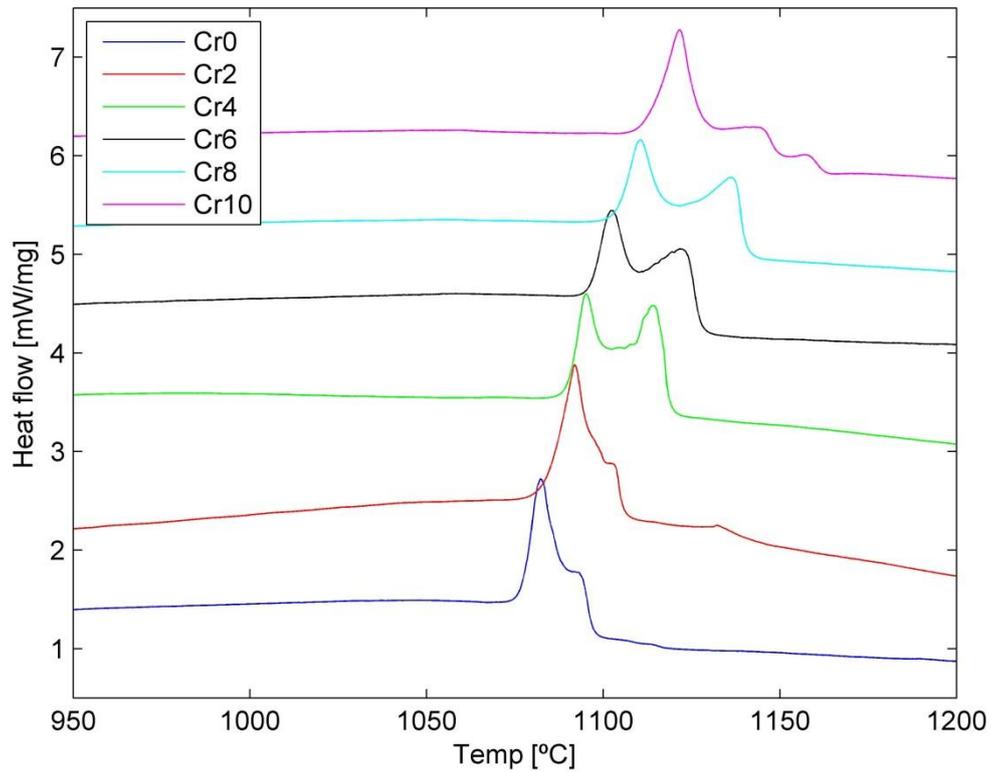
**Figura 6.2.** Curvas DSC de Cr0, Cr2, Cr4, Cr6, Cr8 y Cr10, observadas en el rango de temperaturas de 0 hasta 800 °C.

Como podemos ver en este rango de temperaturas las curvas DSC tienen un aspecto similar, primero aparece la transición vítrea y a esta le sigue la transición de la fase de cristalización. Estas curvas DSC tienen pocas diferencias pero una de ellas reside en el número de picos de cristalización, tal y como se puede apreciar en la figura 6.2.

En la figura 6.3 nos centramos en el intervalo de 800°C hasta 1200°C.

Observamos que aparece la transición de fase de fusión, que puede estar formada por uno o varios picos de fusión.

Más tarde observamos la intersección entre el final de la fusión y la línea base, que representaría la temperatura del líquidus.



**Figura 6.3.** Curvas DSC de Cr0, Cr2, Cr4, Cr6, Cr8 y Cr10, observadas en el rango de temperaturas de 950 hasta 1200 °C.

Por último pasaremos a recoger en las tablas 6.1 y 6.2 todos los datos que hemos ido obteniendo a lo largo de estos análisis básicos.

**Tabla 6.1.** Datos recogidos a lo largo de los análisis básicos 1.

$Cr_x$	$T_{g\ onset}$ (°C)	$T_{1x}$ (°C)	$T_{2x}$ (°C)	$T_{3x}$ (°C)	$T_{4x}$ (°C)
0	394.1	542.7	X	X	X
2	457.7	561.7	584.0	X	X
4	413.4	555.6	X	X	X
6	427.6	565.9	X	X	X
8	446.2	581.0	590.7	X	X
10	451.2	585.5	623.0	677.8	709.7

**Tabla 6.2.** Datos recogidos a lo largo de los análisis básicos 2.

$Cr_x$	$\Delta H_x$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_{1m}$ (°C)	$T_{2m}$ (°C)	$T_{3m}$ (°C)	$T_I$ (°C)
0	-80.15	88.28	1082.3	1091.8	X	1098.7
2	-90.72	98.46	1092.0	1102.0	X	1107.9
4	-85.32	128.1	1095.1	1114.1	X	1121.4
6	-87.2	110.3	1102.6	1121.7	X	1129.7
8	-86.76	121.8	1110.5	1136.2	X	1142.9
10	-93.65	106.3	1121.7	1140.5	1156.9	1162.3

## 6.2. Análisis complementarios

### 6.2.1. Introducción

Los análisis complementarios se realizaron con las mismas muestras pero a diferentes velocidades de calentamiento.

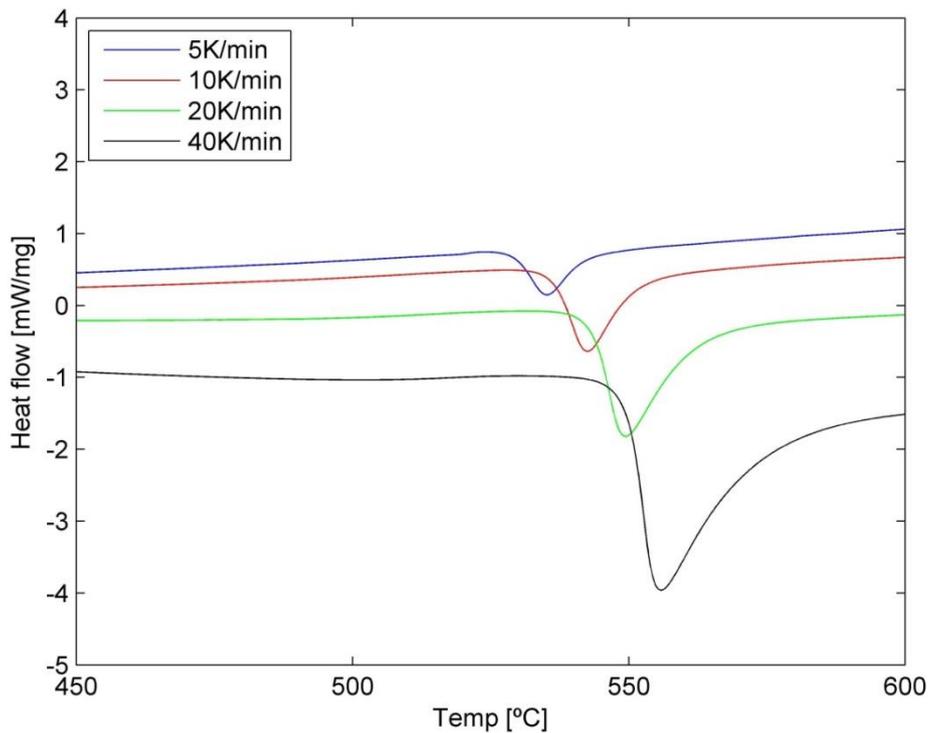
El programa de temperatura de estos análisis es el mismo que el de los análisis básicos, la única diferencia reside en las velocidades de calentamiento y en la temperatura final de subida, las cuales son 5, 20 y 40 K/min y 700 °C respectivamente.

Estos análisis complementarios nos permiten determinar ciertas características. Tal y como podemos ver en la figura 6.4, los picos de cristalización ocurren a diferentes temperaturas.

Tomaremos como referencia la curva de Cr0 con una velocidad de calentamiento de 10K/min.

A menor velocidad de calentamiento (5 K/min), querrá decir que a nuestra muestra le costará más pasar por las diferentes fases, es decir, empleará más tiempo en las diferentes fases y esto repercute en que el pico ocurre a temperaturas más bajas (ver [4]).

Por otra parte si realizamos el análisis a mayor velocidad de calentamiento (20 y 40 K/min), la muestra empleará menos tiempo en cada una de las diferentes fases, con lo que las temperaturas quedarán desplazadas hacia arriba (ver [4]).



**Figura 6.4.** Desplazamiento de las temperaturas según la velocidad de calentamiento.

### 6.2.2. Energías de activación

La energía de activación se utiliza para determinar la energía mínima necesaria para que se produzca una reacción química dada. [11]

Tenemos la energía aparente de cristalización que nos permitirá determinar la energía necesaria para poder llevar a cabo el proceso de cristalización.

La energía de activación de la transición vítrea que hará lo mismo pero con el proceso de transición vítrea.

A continuación determinaremos la manera de obtener las energías de activación:

- a) La energía de activación de transición vítrea y de cristalización se puede determinar mediante la pendiente de la recta que se obtiene al graficar  $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$  en función de  $\frac{1}{T}$ . Por comodidad utilizaremos  $\frac{1000}{T}$  en lugar de  $\frac{1}{T}$ .

$\beta$  correspondería a la velocidad de calentamiento (heating rate) de la muestra en K/s.  $T$  correspondería a las temperaturas  $T_g$  onset en el caso de energía de activación de la transición vítrea y a  $T_{1x}$  o

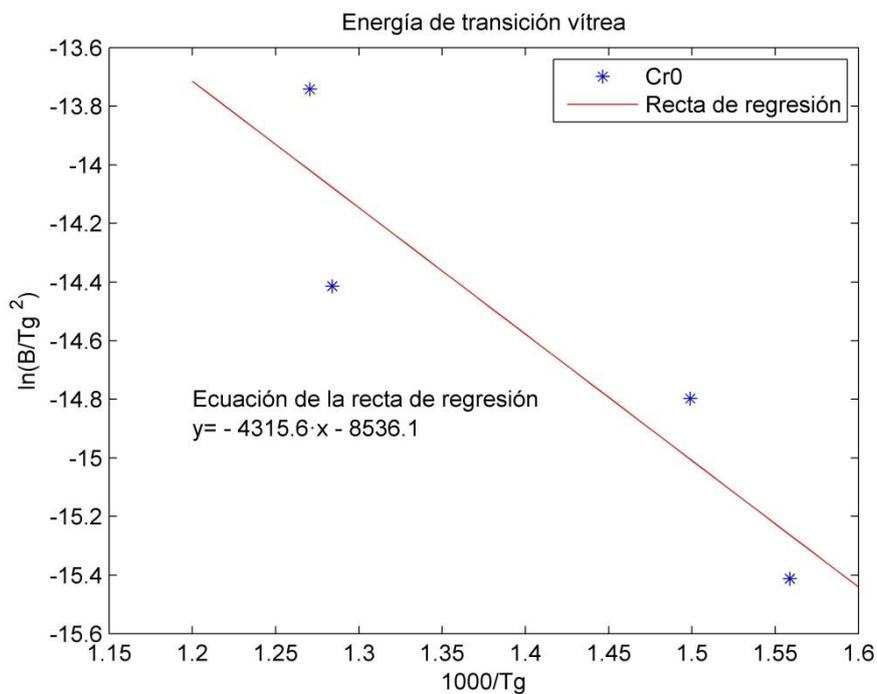
temperatura del primer pico de cristalización en el caso de la energía de activación de la cristalización. [12]

En la Tabla 6.3 podemos observar todas las temperaturas en K utilizadas en el cálculo de las energías de activación y las diferentes velocidades de calentamiento a las cuales fueron obtenidas.

**Tabla 6.3.** Tabla de temperaturas obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento.

$\beta$ (K/min)	Cr <sub>0</sub>		Cr <sub>2</sub>		Cr <sub>4</sub>		Cr <sub>6</sub>	
	T <sub>g</sub> (K)	T <sub>x</sub> (K)						
5	641.5	808.1	654.2	834.8	646.5	820.9	637.8	831.1
10	667.1	815.7	730.7	834.7	686.4	828.6	700.6	838.9
20	778.8	822.4	778.1	850	786.9	835.5	790	846.2
40	787	828.8	806.1	857.8	798.6	839.7	806.4	850.3

- b) En el caso de la energía de transición vítrea tomaríamos los valores de T<sub>g</sub> onset obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento (5, 10, 20 y 40 K/min).



**Figura 6.5.** Gráfica de la energía de activación de la transición vítrea para el Cr<sub>0</sub>.

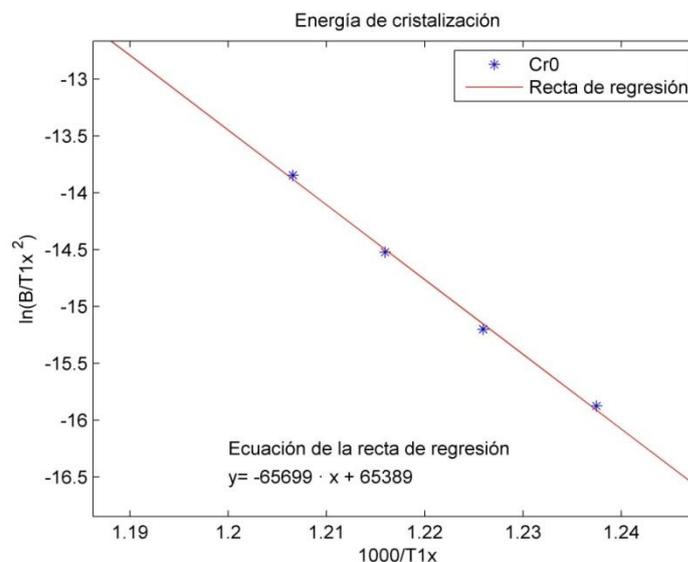
- A partir de la gráfica obtenemos su recta de regresión, cuya pendiente nos permitirá obtener la  $E_g$ .
- En este caso la pendiente de la recta de regresión es  $-4315.6$  K.
- Siendo  $m$  la pendiente y  $R$  la constante universal de los gases ( $8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$ ). Podemos decir que:

$$-E_g/R = m \quad (6.1)$$

$$E_g = -m \cdot R = -(-4315.6) \cdot 8.314 = 35879.89 \text{ J/mol} \quad (6.2)$$

Por tanto la energía de activación de la transición vítrea es  $35.8 \text{ kJ/mol}$ .

- c) En el caso de la energía de activación de cristalización tomaríamos  $T$  como la temperatura del primer pico de cristalización ( $T_{1x}$ ). También tomaríamos los valores de  $T$  a diferentes temperaturas de calentamiento.

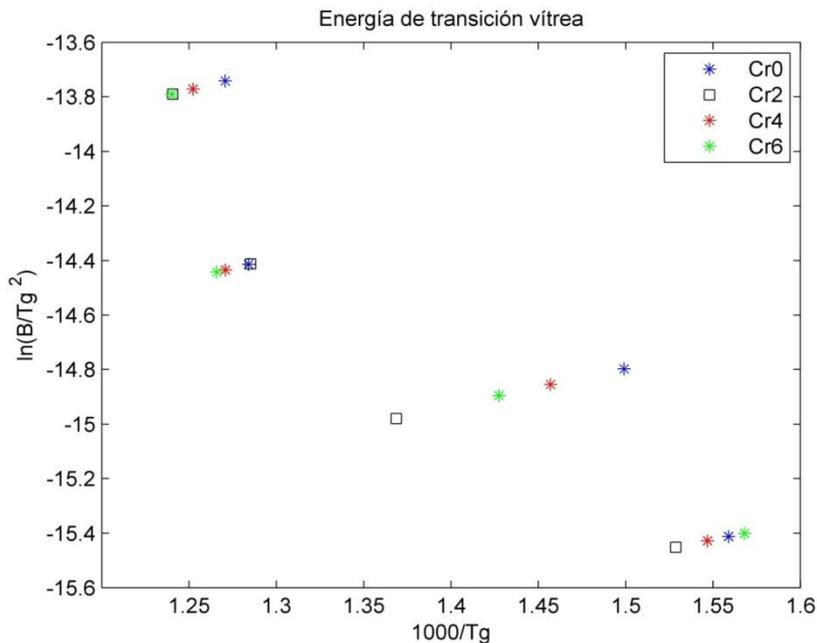


**Figura 6.6.** Gráfica de la energía de activación de la cristalización para el  $\text{CrO}$ .

- Como podemos observar, en este caso la recta de regresión se aproxima bastante a los puntos obtenidos.
- La pendiente de la recta de regresión es  $-65699 \text{ K}$ .
- Si sabemos que  $m$  es la pendiente de la recta de regresión y  $R$  la constante de los gases.

- Utilizando las fórmulas 6.1 y 6.2 y cambiando la  $E_g$  por  $E_x$  obtenemos que la energía de activación de cristalización es 546.211 kJ/mol.

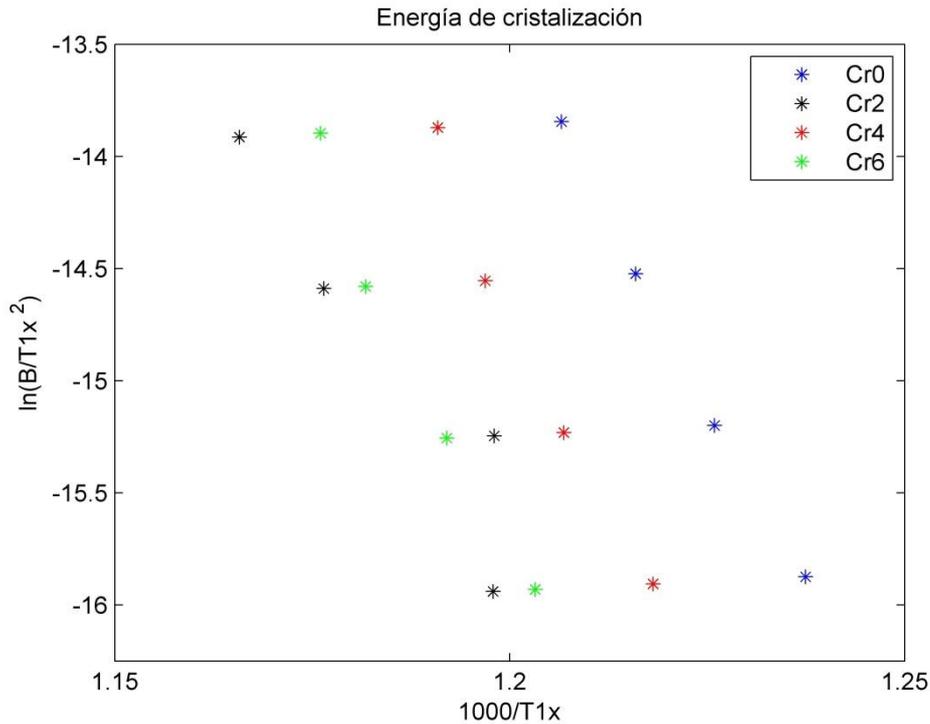
En la figura 6.7 y 6.8 podemos observar las gráficas de las energías de activación de la transición vítrea y de cristalización del Cr0, Cr2, Cr4, Cr6. Como podemos observar en cada una de las gráficas existen 4 rectas que constan de 4 puntos cada una. Cada uno de estos puntos representa el valor específico correspondiente a una velocidad de calentamiento. Por tanto cada una de las rectas que vemos tiene cuatro puntos correspondientes a las 4 velocidades de calentamiento 5, 10, 20 y 40 K/min.



**Figura 6.7.** Gráficas de energías de activación de la transición vítrea.

Fijándonos en la figura 6.7 podemos observar que todos los puntos tienen un comportamiento muy similar, es decir si uniéramos esos puntos obtendríamos segmentos paralelos en casi todas ellas excepto en la de Cr2, la cual diverge un poco de las otras.

En la figura 6.8 podemos observar que todos los puntos excepto uno perteneciente al Cr 2 presentan el mismo tipo de comportamiento. Tal y como hemos comentado anteriormente si uniéramos estos puntos los segmentos obtenidos serían paralelos de unas composiciones a otras.



**Figura 6.8.** Gráficas de las energías de activación de la cristalización.

Por tanto podemos concluir comentando que a partir de las figuras 6.7 y 6.8 hemos encontrado las energías de activación. En estas figuras hemos visto el comportamiento muy similar de todos los materiales excepto del Cr2, tanto en la gráfica de transición vítrea, de una manera más notable, como en la de cristalización, en la que simplemente diverge un solo punto. Esta anomalía del Cr2 sería buen objeto de estudio en futuros proyectos.

Por último en la tabla 6.3 recogemos todos los resultados de energías de activación obtenidos a partir de los análisis. Tal y como se observa sólo aparecen aquellas muestras en que disponíamos de los análisis necesarios para poder obtener los resultados.

**Tabla 6.4.** Energías de activación de la transición vítrea y de cristalización.

$Cr_x$	$E_g$ (kJ/mol)	$E_x$ (kJ/mol)
0	35.87	546.22
2	44.53	422.84
4	37.76	603.11
6	35.15	601.84

### 6.2.3. GFA

Como ya hemos comentado anteriormente un buen indicador de la GFA es la temperatura reducida de transición vítrea. La temperatura reducida de transición vítrea es la relación entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura del líquido.

Podemos comentar que cuanto mayor es la relación entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura del líquido mejor capacidad de formación de vidrios tendremos. [13]

A continuación pasaremos a recoger todos los valores de  $T_{rg}$  obtenidos gracias a los diferentes análisis.

**Tabla 6.5.** Temperaturas reducidas de transición vítrea obtenidas a lo largo de los análisis.

$Cr_x$	$T_g$ onset	$T_l$	$T_{rg}$
0	394.1	1098.7	0.358696
2	457.7	1107.9	0.413123
4	413.4	1121.4	0.368646
6	427.6	1129.7	0.378507
8	446.2	1142.9	0.390410
10	451.2	1162.3	0.388195

Como podemos ver todos los valores de  $T_{rg}$  recogidos en la tabla 6.4 se sitúan en el rango de valores de 0.35-0.42. Normalmente la  $T_{rg}$  suele situarse entre el rango 0.4 hasta 0.6 considerándose una buena  $T_{rg}$  a partir de 0.5.

En nuestro caso ningún valor supera 0.5 pero como sólo hemos determinado estos 6 valores podemos hacer una clasificación y determinar la posición de cada una de las muestras con respecto a su GFA [13].

Por tanto la configuración con mejor GFA sería la de  $Cr_2$ , seguida de  $Cr_8, Cr_{10}, Cr_6, Cr_4$  y  $Cr_0$ .



## CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES

El principal objetivo de este trabajo ha sido caracterizar térmicamente una serie de materiales para poder estudiar sus transformaciones tales como la transición vítrea, la cristalización y la fusión. Esta caracterización térmica fue realizada mediante un equipo DSC (Differential Scanning Calorimetry). Podemos comentar que este objetivo se ha cumplido de manera satisfactoria.

Una vez el equipo fue instalado en el laboratorio por el técnico, se realizó una pequeña demostración del equipo a partir de la cual se obtuvieron los pasos a seguir para la realización de los demás análisis.

A partir de aquí comenzamos a realizar nuestros análisis. Primeramente realizamos unos análisis básicos que nos permitieron encontrar nuestros primeros resultados, los cuales fueron las diferentes temperaturas de transición vítrea, cristalización y fusión. También pudimos encontrar las entalpías de las transformaciones gracias a estos análisis.

Más tarde se realizaron unos análisis secundarios para poder determinar otros aspectos como energías de activación. Las muestras analizadas eran las mismas que las de los análisis iniciales pero la diferencia radicaba en la velocidad de calentamiento a la cual se realizaba el análisis. Gracias a estos análisis pudimos determinar que si realizábamos los análisis a una velocidad de calentamiento mayor las temperaturas de las diferentes transiciones se desplazaban a temperaturas mayores. Si los realizábamos a velocidades de calentamiento menores las temperaturas de las transiciones quedaban desplazadas a temperaturas menores.

Podemos comentar que tuvimos un pequeño error en algunos de los análisis pero que no afectó a las medidas finales. Este error se produjo debido a que introducimos un nuevo paso en el programa de temperaturas que realizamos. Como este paso lo único que hacía era establecer un tiempo de espera (Stand-By) una vez se acababa el análisis se pudo llegar a la conclusión, tras la lectura del manual del programa de monitorización, que no afectaba a las medidas tomadas.

Una vez obtuvimos todos los datos, comenzamos a analizarlos y a utilizarlos para obtener las energías de activación y la temperatura reducida de transición vítrea.

Las energías de activación nos permitieron saber la energía mínima necesaria para poder iniciar las transformaciones. Por otro lado la temperatura reducida de transición vítrea nos dio una indicación sobre la GFA de cada una de las muestras. Estos dos aspectos, la energía de activación y la GFA nos han permitido determinar de una manera más concreta las características térmicas de las diferentes composiciones.

Este trabajo abre las puertas a futuros proyectos en los cuales se quiera trabajar con vidrios metálicos y estudiar sus diferentes características térmicas. Se han estudiado las transiciones de cristalización, las transiciones vítreas, las transiciones de fusión, las diferentes entalpías y energías de activación de estas transformaciones, y también se ha estudiado la habilidad de estas composiciones de formar vidrio, es decir la GFA (Glass Forming Ability). Se deja para futuros proyectos el estudio de otras transiciones y temperaturas y la realización de otros tipos de análisis que complementen los resultados hasta ahora obtenidos.

Numerosas horas de trabajo en el laboratorio me han aportado una serie de conocimiento sólidos sobre los materiales y su comportamiento térmico, proporcionándome también un amplio conocimiento en la puesta en marcha, uso y posterior análisis del equipo de caracterización térmica DSC.

Estoy muy satisfecho de haber participado en este proyecto. He aprendido multitud de cosas sobre los materiales y su comportamiento térmico.

Por otra parte si mejoran las técnicas de producción de los vidrios metálicos se podrán realizar un mayor numero de análisis y aplicar todos estos conocimientos en el sector aeronáutico, ya que como hemos comentado anteriormente estos materiales tienen unas propiedades mecánicas y estructurales que no presentan otros materiales.

## BIBLIOGRAFÍA

### Texto

- [1] Moya J.A., "Vidrios Metálicos y Aleaciones Nanocristalinas: Nuevos Materiales de Estructura Avanzada.", Cuadernos de la Facultad n. 4, 2009.
- [2] OTEA (Observatorio tecnológico del metal), Breve introducción a los vidrios metálicos. ", 29/09/2009.
- [3] L. Marta , G. Lavorato , C. Berejnoi , C. Bernal , J. Moya. "Vidrios Metálicos Masivos.", Cuadernos de la Facultad n. 5, 2010.
- [4] S. Suriñach, M. D. Baro, S. Bordas, N. Clavaguera, M. T. Clavaguera-Mora., "La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 31 (1992) 1, 11-17.
- [5] Gallagher P.K., E.Brown. M, "Handbook of thermal analysis and calorimetry", Vol.1, 16-19.
- [6] [http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/practicas-2/Practicas\\_de\\_DSC.pdf](http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/practicas-2/Practicas_de_DSC.pdf)
- [7] <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products/detail/pid,45.html>
- [8] <http://es.wikipedia.org/wiki/Exotermico>
- [9] [http://es.wikipedia.org/wiki/Reacci%C3%B3n\\_endot%C3%A9rmica](http://es.wikipedia.org/wiki/Reacci%C3%B3n_endot%C3%A9rmica)
- [10] <http://es.wikipedia.org/wiki/Entalp%C3%ADa>
- [11] [http://es.wikipedia.org/wiki/Energ%C3%ADa\\_de\\_activaci%C3%B3n](http://es.wikipedia.org/wiki/Energ%C3%ADa_de_activaci%C3%B3n)
- [12] Documentación sobre energías de activación dada por el tutor.
- [13] Turnbull D., "Under What Conditions can a Glass be Formed?", Contemp. Phys., vol.10, No. 5, 473-488, 1969.

### Imágenes

- [14] [http://intercentres.cult.gva.es/intercentres/12005647/ciencias/laboratorio\\_pagina\\_detalle.asp?Id=19](http://intercentres.cult.gva.es/intercentres/12005647/ciencias/laboratorio_pagina_detalle.asp?Id=19)
- [15] OTEA (Observatorio tecnológico del metal), Breve introducción a los vidrios metálicos. ", 29/09/2009.
- [16] P. J. Haines, "Principles of Thermal Analysis and Calorimetry", pag.56.
- [17, 18, 19] Gallagher P.K., E.Brown. M, "Handbook of thermal analysis and calorimetry", Vol.1, 16-19.
- [20,22] [http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/practicas-2/Practicas\\_de\\_DSC.pdf](http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/practicas-2/Practicas_de_DSC.pdf)
- [21, 23] S. Suriñach, M. D. Baro, S. Bordas, N. Clavaguera, M. T. Clavaguera-Mora., "La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 31 (1992) 1, 11-17.