

Ciència dels materials: Metalls, ceràmiques i polímers

Juan B. Carda Castelló
Diego Fraga Chiva
Ester Barrachina Albert
Iván Calvet Roures
Jaime González Cuadra
Samuel Porcar García

Col·lecció «Sapientia», núm. 181

CIÈNCIA DELS MATERIALS: METALLS, CERÀMIQUES I POLÍMERS

Juan B. Carda Castelló
Diego Fraga Chiva
Ester Barrachina Albert
Iván Calvet Roures
Jaime González Cuadra
Samuel Porcar García

CIÈNCIA DELS MATERIALS
ASSIGNATURA: GRAU DE QUÍMICA

■ Codi d'assignatura: QU0926

Edita: Publicacions de la Universitat Jaume I. Servei de Comunicació i Publicacions
Campus del Riu Sec. Edifici Rectorat i Serveis Centrals. 12071 Castelló de la Plana
<http://www.tenda.uji.es> e-mail: publicacions@uji.es

Col·lecció Sapientia 181
www.sapientia.uji.es
Primera edició, 2022

ISBN: 978-84-18432-91-0
DOI: <http://dx.doi.org/10.6035/Sapientia181>



Publicacions de la Universitat Jaume I és una editorial membre de l'UNE, cosa que en garanteix la difusió de les obres en els àmbits nacional i internacional.
www.une.es



Reconeixement-CompartirIgual 4.0 Internacional (CC BY-SA 4.0)
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0>

Aquest llibre, de contingut científic, ha estat avaluat per persones expertes externes a la Universitat Jaume I, mitjançant el mètode denominat revisió per iguals, doble cec.

Els autors volen expressar el seu agraïment al grup d'investigació de Química de l'Estat Sòlid i a la Càtedra d'Innovació Ceràmica Ciutat de Vila-real de la Universitat Jaume I per la seua col·laboració.

També a l'Ajuntament d'Orpesa per mitjà del projecte de creació del Centre Territorial d'Innovació i Desenvolupament Tecnològic (CTI+D) pel seu suport.

Per últim, al Ministeri d'Economia, Indústria i Competitivitat pel seu finançament mitjançant el programa estatal d'investigació, desenvolupament i innovació dirigida cap als reptes de la societat (Projecte IGNITE; ENE2017-87671-C3-3-R).

ÍNDIX

Tema 1. Metalls i els seus aliatges	11
1.1. Aliatges fèrrics	15
1.1.1. Introducció	15
1.1.2. Diagrames de fases de metalls	17
1.1.3. Diagrames Fe-C	26
1.1.4. Transformacions dels acers	36
1.1.5. Diagrames de temps, temperatura i transformació	42
1.1.6. Diagrames de transformació per refredament continu	45
1.1.7. Foneries	47
1.1.8. Acers de baix aliatge	51
1.1.9. Acers d'alt aliatge	56
1.2. Aliatges no fèrrics	70
1.2.1. Introducció	70
1.2.2. Aliatges a base de coure	71
1.2.3. Aliatges a base d'alumini	79
1.2.4. Aliatges a base de titani	95
1.2.5. Aliatges a base de magnesi	98
1.2.6. Altres aliatges	101
Tema 2. Sòlids inorgànics iònics, ceràmics i amorfs	107
2.1. Introducció	107
2.2. Estructures ceràmiques	108
2.2.1. Estructures simples AX	110
2.2.2. Estructures complexes	112
2.2.3. Estructures ceràmiques molt complexes: Els silicats	114
2.3. Defectes en les ceràmiques	122
2.4. Diagrames de fases de les estructures ceràmiques més comunes	123
2.4.1. Sistema Al_2O_3 - Cr_2O_3	123
2.4.2. Sistema MgO - Cr_2O_3	124
2.4.3. Sistema ZrO_2 - CaO	125
2.4.4. Sistema SiO_2 - Al_2O_3	126
2.4.5. El sistema polimorf de sílice	127
2.5. Sílice amorfa i materials derivats	129
2.6. Classificació dels materials ceràmics i tècniques de fabricació	131

2.6.1. Vidres	131
2.6.2. Vitroceràmiques	137
2.6.3. Vidriats ceràmics	145
2.6.4. L'argila i els materials argilosos	149
2.6.5. Materials refractaris	157
2.6.6. Materials abrasius	160
2.6.7. Sistemes de premsatge en pols	161
2.6.8. Ciments	164
2.6.9. Ceràmiques avançades o nous materials	166
2.7. Propietats mecàniques de les ceràmiques	168
2.8. El carboni	168
2.8.1. El diamant	169
2.8.2. El grafit	170
2.8.3. El grafè	171
2.8.4. Ful·lerens	172
2.8.5. Nanotubs	174
2.8.6. Altres al·lòtrops del carboni	175
Tema 3. Polímers	177
3.1. Introducció als polímers	177
3.2. Definició i conceptes bàsics sobre polímers	178
3.3. Tipus de polímers	179
3.3.1. Pel seu origen	180
3.3.2. Per l'estructura de la cadena	180
3.3.3. Pel seu comportament termicomecànic	181
3.3.4. Per la composició dels seus monòmers	182
3.3.5. Pel mecanisme de polimerització (obtenció)	182
3.4. Processos de conformament dels polímers	183
3.5. Propietats fisicoquímiques dels polímers	184
3.5.1. Cristal·linitat i comportament tèrmic	185
3.5.2. Propietats mecàniques	188
3.5.3. Resistència a la degradació química en general	197
3.6. Additius	197
3.7. Usos generals de plàstics, elastòmers, fibres i adhesius	198
3.7.1. Polímers termoplàstics	199
3.7.2. Polímers termostables	200
3.7.3. Elastòmers	200
Referències bibliogràfiques	203

Annex I. Pràctica de laboratori: síntesi i dipòsit de capes fotoabsorbents tipus CZTS per a dispositius fotovoltaics	205
1. Introducció	205
1.1. Energies renovables enfront d'energies fòssils	205
1.2. Energia solar fotovoltaica	207
1.2.1. Efecte fotoelèctric	207
1.2.2. Cèl·lula solar fotovoltaica	209
2. Qüestions prèvies	212
3. Seguretat al laboratori	213
4. Objectius	214
5. Materials i reactius	215
6. Metodologia experimental	215
7. Qüestions addicionals	217
8. Bibliografia	217
Annex I. Normes bàsiques per a la seguretat en el laboratori químic	219
Annex II. Normes relatives a l'eliminació de residus en un laboratori químic	220
Annex III. Normes per redactar la memòria d'una pràctica de laboratori	221
Annex IV. Difracció de raigs X	223
Annex V. Espectroscòpia d'UV-Vis	238
Annex VI. Fitxes de difracció	243
Annex II. Exercicis i problemes	259
Tema 1. Metalls i aliatges	259
Tema 2. Sòlids inorgànics iònics, ceràmics i amorfs	265
Tema 3. Polímers	271

Tema 1

Metalls i els seus aliatges

El comportament físic i químic dels materials ve donat per la naturalesa de les forces que els uneixen, és a dir, pel seu enllaç químic. Els metalls purs i els aliatges presenten enllaç de tipus metàl·lic a diferència de l'enllaç covalent present en els materials ceràmics i polimèrics. A l'enllaç metàl·lic, els electrons interns pertanyen al mateix àtom, mentre que els electrons de valència es troben deslocalitzats¹ per tot el sòlid, formant un «gas d'electrons». La principal conseqüència d'aquesta deslocalització electrònica és la no direccionalitat de l'enllaç que es tradueix en:

- Alta conductivitat elèctrica i tèrmica.
- Alta mal·leabilitat i ductilitat.

Com a conseqüència de la naturalesa de l'enllaç pràcticament tots els metalls són sòlids a temperatura ambient (són líquids l'Hg, Cs, Ga i Fr) i presenten lluentor metàl·lica. Una altra característica típica dels metalls és la pèrdua de conductivitat elèctrica quan augmenten la seua temperatura, al contrari que passa amb altres materials.

D'altra banda, els sòlids (com els metalls) segons el seu ordre estructural de curt o llarg abast es divideixen en sòlids cristal·lins i sòlids amorfs. En els primers hi ha ordre de llarg abast, és a dir, que una regió del material (cel·la unitat) es repeteix periòdicament al llarg de les tres dimensions espacials. En canvi, en els sòlids amorfs només hi ha ordre en petites unitats estructurals del material, les quals es disposen a l'atzar per tot el sòlid. En el cas dels metalls i els seus aliatges, pràcticament tots són sòlids cristal·lins, encara que també poden ser amorfs. En aquest cas, s'obtenen mitjançant mètodes de solidificació no convencionals,² els quals són materials molt específics i per aplicacions concretes, raó per la qual en aquest volum ens centrarem en l'estudi en els metalls cristal·lins.

Com ja s'ha indicat, la cel·la unitat és un paral·lelepípede o prisma que es repeteix periòdicament en l'espai i representa la simetria fonamental i les posicions atòmiques dins de la xarxa. Mitjançant la teoria de grups es pot concloure que en tres dimensions tots els sistemes cristal·lins es redueixen a set, agrupats en catorze xarxes diferents o «xarxes de Bravais», segons la figura 1.

1. A l'enllaç covalent, els electrons estan més o menys localitzats respecte als àtoms als quals pertanyen.

2. També se'ls coneix com *vidres metàl·lics*, i s'obtenen per alguns aliatges base Zr o Mg. Les velocitats de refredament necessàries perquè es formen són de l'ordre de 10^6 K/s.

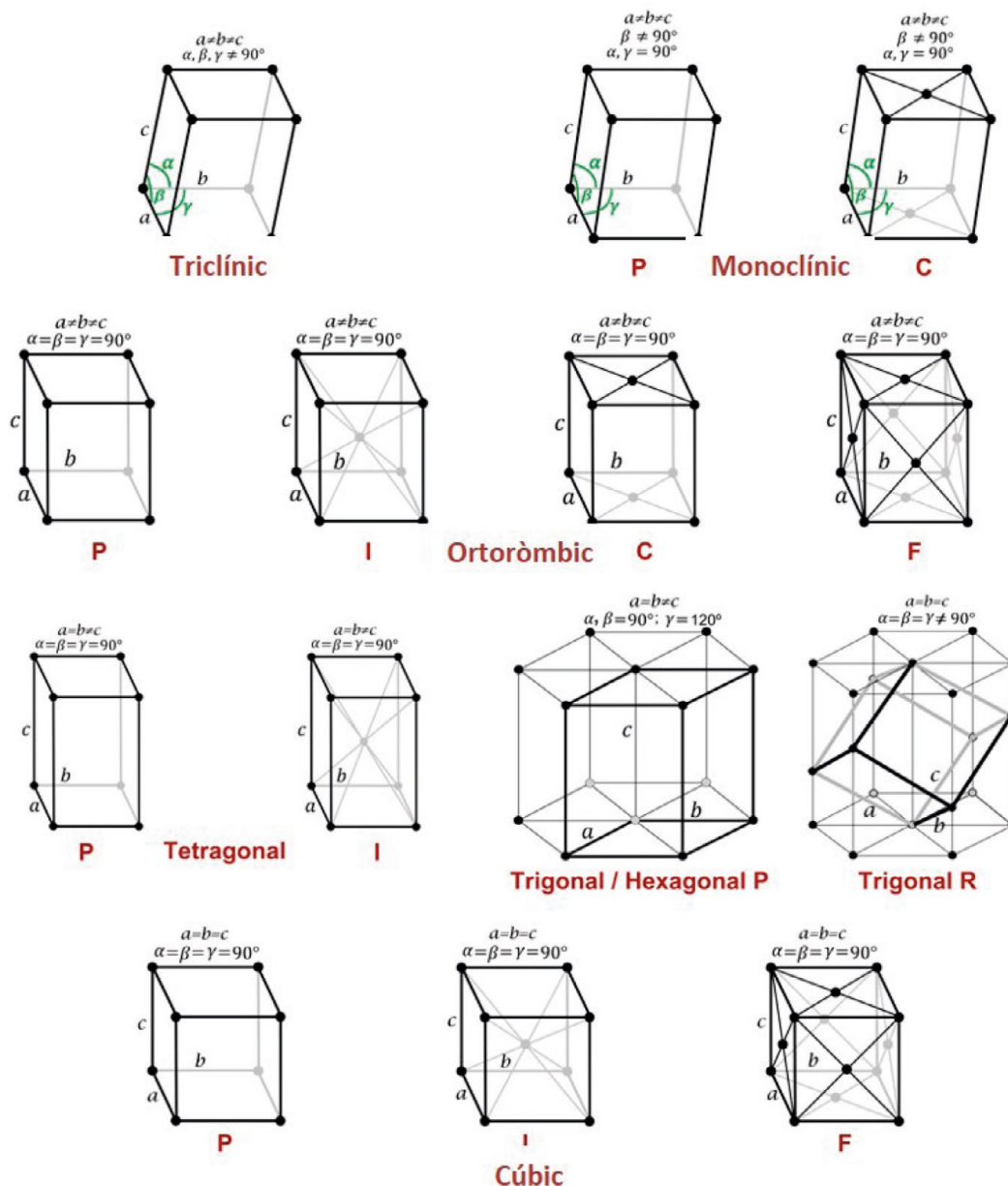


Figura 1. Xarxes de Bravais. Adaptat del web <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/>

Les lletres majúscules indiquen el tipus de xarxa que presenta aquest sistema cristal·lí:

- Tipus P: Cel·la unitat primitiva en la qual els àtoms estan situats als vèrtexs del poliedre.
- Tipus I: Cel·la unitat centrada al cos, en la qual els àtoms estan situats als vèrtexs del poliedre i al seu interior.
- Tipus F: Cel·la unitat centrada a les cares en què els àtoms estan situats als vèrtexs del poliedre i en el centre de cada cara del poliedre.
- Tipus C: Cel·la unitat centrada a les tapes, en la qual els àtoms estan situats als vèrtexs del poliedre i a les cares perpendiculars a l'eix c.

Ara bé, gairebé tots els metalls cristal·litzen bàsicament en tres estructures cristal·lines: la cúbica centrada en les cares (FCC), la cúbica centrada en el cos (BCC) i l'hexagonal compacta (HCP). En la taula 1 es mostren diversos exemples d'estructures cristal·lines de metalls purs.

Taula 1. Estructures més comuns dels metalls

Estructura	Índex de coordinació	Factor d'empaquetament	Exemples
BCC	8	0,68	Fe, W, Mo, Nb, V, Cr,...
FCC	12	0,74	Cu, Al, Au, Ag, Pb, Ni,...
HCP	12	0,74	Ti, Mg, Zn, Co, Zr, Cd,...

El factor d'empaquetament és la mesura de l'efectivitat de l'ocupació de l'espai de l'estructura cristal·lina i ve donada pel quocient del volum que ocupen els àtoms (considerats com esferes rígides) i el volum de la cel·la unitat.³ En la figura 2, es mostren les estructures més comunes de cristal·lització dels metalls i les respectives posicions atòmiques en aquestes. També s'aprecia la direcció de l'empaquetament d'esferes en l'estructura HCP on els àtoms es disposen en capes ABABAB... al llarg de l'eix z (paràmetre c de la cel·la). Per contra, en l'estructura FCC l'apilament es disposa al llarg de la diagonal del cub en capes ABCABC...

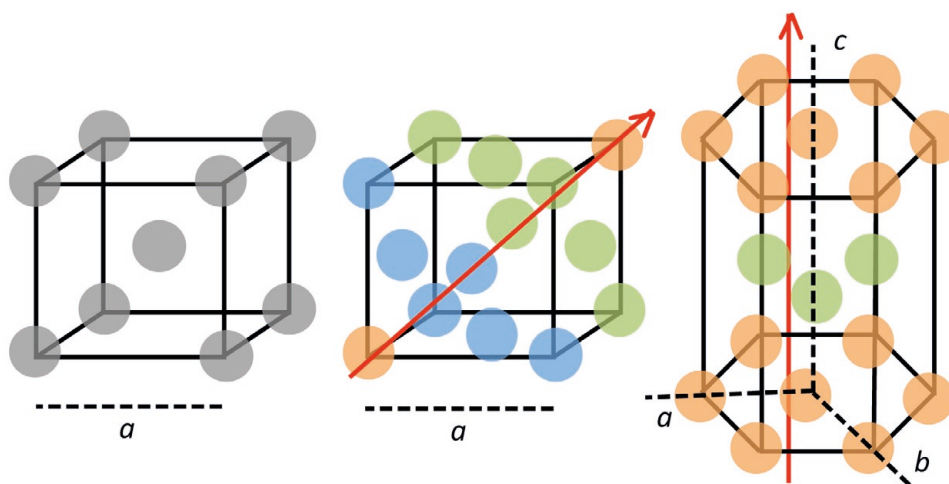


Figura 2. Estructures cristal·lines dels metalls, d'esquerra a dreta: BCC, FCC i HCP. La fletxa indica la direcció de l'empaquetament

3. Per al cas d'estructures cúbiques és el paràmetre de xarxa al cub, per l'hexagonal compacta el volum és l'àrea de la base per l'altura del prisma.

D'altra banda, els aliatges no són més que la combinació de dos o més metalls o no metalls. És a dir, són dissolucions sòlides. D'igual manera que ocorre en les dissolucions líquides, en les dissolucions sòlides hi ha un component majoritari i un altre minoritari.⁴ Aquestes es poden classificar en substitucionals i intersticials,⁵ depenent si els àtoms del solut substitueixen els àtoms del solvent o ocupen un interstici⁶ a la seua xarxa cristal·lina. La solubilitat pot ser total o parcial. Seguint les regles de Hume-Rothery la solubilitat total es veurà afavorida per:

- Mides semblants, si la diferència de les mides dels radis atòmics de solut i solvent no han de ser superiors al 15 %.
- Mateixa estructura cristal·lina.
- Similar electronegativitat, per evitar reaccions entre ells.
- Estats d'oxidació semblants.

Un altre aspecte clau per explicar i entendre la naturalesa o les propietats dels materials és l'estudi del moviment dels àtoms a través a la seua xarxa cristal·lina, és a dir els fenòmens de difusió.⁷ Aquests segueixen les dues primeres lleis de Fick, depenent de l'estat estacionari o no. La primera llei de Fick estableix el flux de difusió (J) quan aquest no varia amb el temps, Eq. (1).

$$J = -D\Delta C = -D \frac{dC}{dx} = -D\Delta C \Delta x \quad \text{Eq. (1)}$$

On D és el coeficient de difusió, C la concentració i x la distància. El sentit negatiu indica que la difusió es produeix en direcció contrària al gradient de concentració. El flux sol variar la majoria de les vegades amb el temps, el que origina que l'equació anterior no siga vàlida. En situacions no estacionàries és d'aplicació la segona llei de Fick, que s'expressa a continuació, en Eq. (2) :

$$\delta C \delta t = D \Delta^2 C = D \delta^2 C \delta x^2 \quad \text{Eq. (2)}$$

Per resoldre aquesta equació diferencial proposada, els investigadors Crank, Carslew i Jaegar van definir les condicions de contorn per a la seua resolució d'un sòlid semiinfinit i de composició superficial constant. Des del punt de vista del mecanisme, la difusió es veu afavorida per la presència de defectes en la xarxa cristal·lina, i això dona lloc a dues vies: a través de vacants o mitjançant intersticis (elements petits com ara el C, N, O,...). El coeficient D dona compte de la velocitat de difusió. És propi de l'espècie que difon i del medi a través del qual passa la difusió. Segueix una equació del tipus Arrhenius, és a dir, és un procés que augmenta la temperatura exponencialment amb la temperatura, i és necessari per a això superar l'energia d'activació del procés.

4. Solut i solvent, minoritari i majoritari, respectivament.

5. Substitucionals com el cas del llautó (Cu-Zn) o intersticial com l'acer (Fe-C).

6. Aquests poden ser intersticis octaèdrics o tetraèdrics.

7. És un mecanisme de transport de matèria en funció del gradient de concentració en el si d'un material.

1.1. ALIATGES FÈRRICS

1.1.1. Introducció

Són aliatges en els quals l'element base és el ferro, entre els qual l'acer és l'aliatge més conegut. La producció mundial d'acer en l'any 2014 suposà 1.662 milions de tones, el que significa que és amb escreix l'aliatge metàl·lic més utilitzat per la indústria, amb aplicacions en pràcticament tots els sectors de la societat. En la figura 3 es mostra la classificació dels aliatges metàl·lics segons la seua naturalesa.

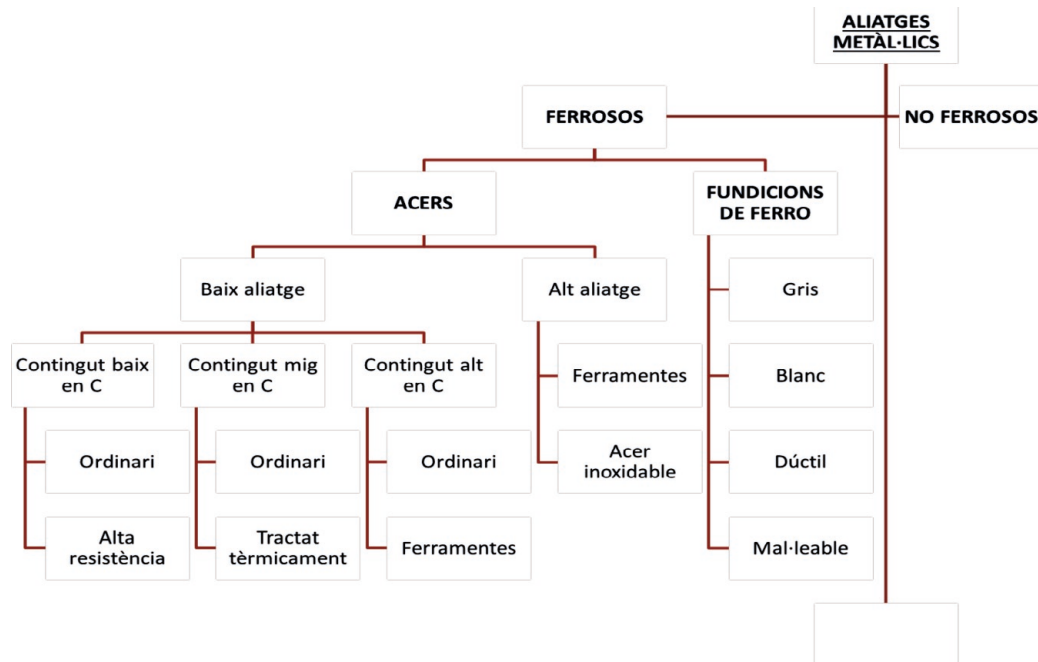


Figura 3. Classificació dels aliatges metàl·lics. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

Els aliatges ferris s'organitzen, segons el seu contingut en carboni. Quan presenten un contingut en carboni superior al 2,08 % en pes, s'anomenen foneries de ferro, les quals es classifiquen en:

- Foneries grises, presenten un contingut en carboni de fins al 4 % en pes.
- Foneries esferoidals, quan a les anteriors se'ls afegeixen petites quantitats de ceri i/o magnesi.
- Foneries blanques, s'obtenen mitjançant aliatge amb silici i amb baix contingut de carboni.

Els acers pròpiament dits es classifiquen en acers d'alt o baix aliatge, segons els constituents presents en l'aliatge. La varietat d'acers i les seues propietats són extremadament diverses, i és aquesta qualitat una de les raons del seu ús tan estès. A més,

el ferro és un element abundant en l'escorça terrestre,⁸ presenta bona facilitat d'extracció i transformació, que fa que l'acer siga relativament econòmic. No obstant això, presenta un greu problema que és la seua gran vulnerabilitat a la corrosió.

Les principals menes minerals per a l'obtenció de ferro són:

- Hematites (Fe_2O_3)
- Magnetita (Fe_3O_4)
- Limonita ($\text{FeO}(\text{OH})$)
- Siderita (FeCO_3)
- Pirita (FeS_2)
- Ilmenita (FeTiO_3)

El ferro és conegut des de temps remots, ja al segle XII a.C. al Pròxim Orient (sumeris), a la Xina i a l'Índia (vedes). La superioritat mecànica del ferro respecte del bronze marca una fita en la història que suposa el canvi de l'edat del bronze a la del ferro, ja que mitjançant la tecnologia de la fosa i la forja del ferro, aquestes civilitzacions van poder fer grans conquestes i expandir els seus territoris. A causa de l'avantatge que suposava l'ocupació amb armament i eines de ferro, aquest es va expandir per Europa ben ràpidament. La metal·lúrgia del ferro ha anat evolucionant al llarg de la història de la humanitat, a causa de l'exigència de més consum i, per tant, de la seua superior productivitat, així com la necessitat de millorar-ne les propietats. Un dels mètodes més utilitzats per a la producció de ferro és l'alt forn,⁹ el funcionament del qual es mostra en la figura 4.

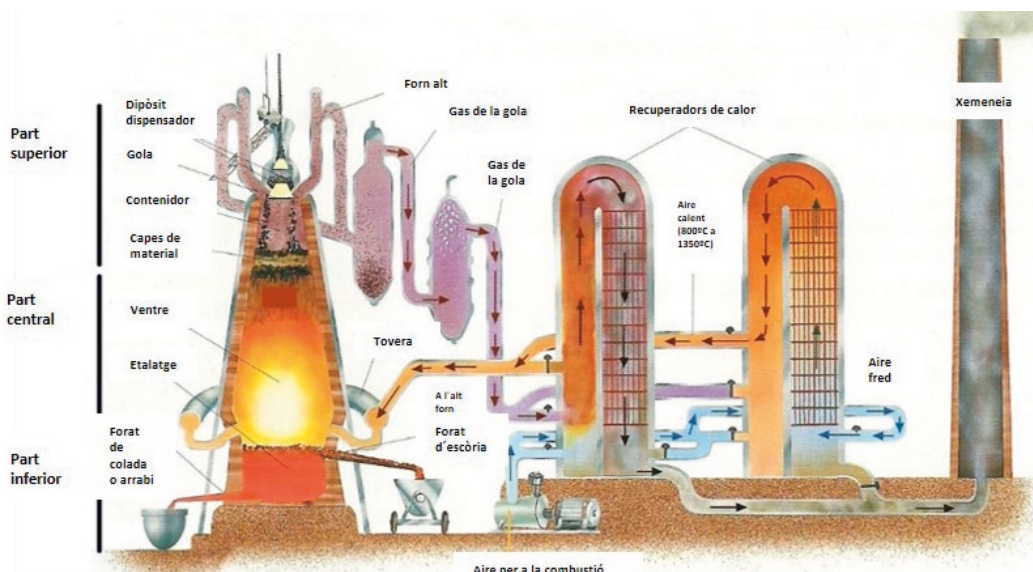
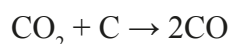
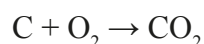


Figura 4. Diagrama esquemàtic d'un alt forn per a la producció de ferro.
Adaptat de *Materiales técnicos*, blogspot, 2014

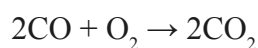
8. El ferro amb una abundància relativa del 5 %, és el primer metall de transició i el quart element majoritari de l'escorça terrestre.

9. L'àrea de Sagunt ha estat referent en la indústria metal·lúrgica de l'acer a Espanya, tot i que actualment ja no està en funcionament.

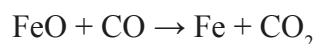
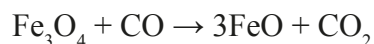
Si s'empren pirites o calcopirites com a matèries primeres, en primer lloc cal fer-hi un procés de torrada per formar el corresponent òxid de ferro. En realitat, les reaccions químiques que es produeixen en l'alt forn són senzilles: es tracta de reaccions de reducció a alta temperatura. No obstant això, establir les condicions idònies d'operativitat del forn, resulta complicat. Una manera d'abaratir costos i simplificar l'operació és la utilització de fundents, com el carbonat de calci, que permet la reducció de la temperatura de treball, que ve donada per la temperatura de fusió del ferro (1538 °C). Com a agent reductor s'empra el monòxid de carboni que es genera *in situ* mitjançant l'oxidació del carboni present en el coc:



És crucial mantenir completament controlada l'atmosfera de l'alt forn, ja que si hi ha massa oxigen, el monòxid es transforma en diòxid, el que fa perdre poder reductor al forn i, per tant, eficiència en el procés.



En definitiva, dins de l'alt forn es produeix un equilibri químic entre totes les reaccions, un fet en què és de vital importància el seu control. Cal destacar també, que l'oxidació del coc, és a dir, la seua crema, té una doble funció, ja que actua tant de combustible¹⁰ com de reductor. Agafem l'exemple de reducció de la magnetita, que, segons siga total o parcial, donarà les següents reaccions:



A més d'aquests processos es donen altres reaccions químiques com la descomposició de la calcària o processos de carburació, etc., que no estan inclosos en aquest tema. El ferro obtingut d'aquesta manera, encara amb impureses, s'anomena *ferro colat* i es drena per la part de baix del forn en un procés anomenat *sagnat*. Les impureses (cendres, etc.) es denominen *escòria* i, en ser menys denses que el ferro, es retiren per la superfície. Després, al ferro colat se'l sotmet a processos de dessulfuració i desoxidació, afinament, addició dels aliatges necessaris, etc., per obtenir el material amb les propietats requerides.

1.1.2. Diagrames de fases de metalls

Els diagrames de fases o d'equilibri mostren les fases presents, la seua composició i les transformacions en equilibri que pateixen amb la temperatura dos o més

10. És una reacció altament exotèrmica, que és la força motriu del procés, i s'hi aconseguixen temperatures que arriben als 1800 °C.

components. Una fase és una porció homogènia d'un sistema amb propietats físiques i químiques semblants, com per exemple, un gas, una dissolució no saturada, etc. En ser processos en equilibri, la magnitud que governa i descriu el sistema serà l'energia lliure de Gibbs. Així mateix, les fases presents (F) en un punt del diagrama, venen donades pel nombre de components (C) i el nombre de paràmetres que podem variar en diagrama (L). L'equació resultant rep el nom de *regla de les fases de Gibbs*, ja que Josiah Willard Gibbs va ser el seu descobridor a finals del segle XIX, Eq. (3).

$$F + L = C + N \quad \text{Eq. (3)}$$

En l'equació (3), N és el nombre de variables no composicionals del sistema, que en un diagrama binari on les variables són composició i temperatura, l'única variable no composicional és la temperatura (la pressió i altres variables no composicionals romanen constants) i, per tant $N = 1$. Així mateix, en un sistema binari, que són els que s'estudiaran, $C = 2$. Per tant, la regla de les fases quedarà reduïda com l'eq. (4):

$$L = 3 - F \quad \text{Eq. (4)}$$

En un camp monofàsic (L, α o β), el nombre de fases es $F = 1$, per la qual cosa cal especificar dues variables (χ i T) per descriure completament un aliatge que hi haja en aquest marge del diagrama (fig. 5). A les regions bifàsiques, en les quals coexisteixen dues fases (L + α , L + β o α + β , per exemple), $F = 2$ i, per tant, el nombre de grau de llibertat es $L = 1$. En conseqüència cal estipular una única variable per determinar un aliatge en aquesta regió del diagrama de fases. Aquest és el fonament de la regla de la palanca mitjançant la qual podem obtenir la proporció relativa de cada fase que serà explicada més endavant. En fixar la composició i temperatura de treball, la regla de la palanca es dedueix a partir de calcular la composició de l'aliatge com la suma de l'aportació de cada fase.

En la figura 5, es mostra l'aplicació de la regla de les fases de Gibbs per a un sistema binari. En fixar un grau de llibertat (la temperatura, per exemple). Les composicions de les fases L i α venen donades per les interseccions dels extrems de la recta de repartiment C_L i C_α , respectivament. De la mateixa manera, si fixem C_L com a composició de la fase líquida, podem traçar la línia de repartiment i fixar les variables de l'aliatge.

Si seguim el mateix raonament, quan hi ha tres fases presents, vol dir que la temperatura i la composició estan perfectament definides en el sistema. Per exemple, en la reacció eutèctica que s'estudiarà més endavant i en què coexisteixen les fases L, α i β ; aquest equilibri de fases només és possible que passe a la temperatura (T_e) i composició eutèctica (C_e).

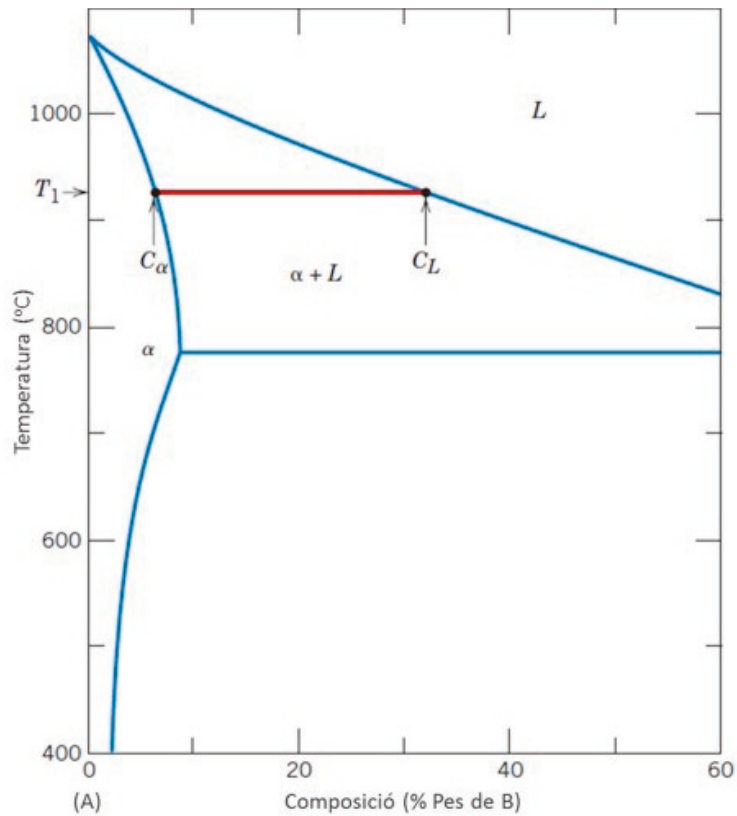


Figura 5. Diagrama de fases binari d'un sistema AB. Adaptat de *Ciència de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

És important destacar que en els diagrames de fases apareixen amb certa freqüència fases que no estan completament en equilibri. Es tracta de fases molt estables, ja que les reaccions que governen el seu equilibri són tan lentes que en la pràctica no es donen. Dos exemples molt característics són els diamants a P i T ambient, ja que aquests no són la fase estable del carboni en condicions estàndard, i la cementita, en el diagrama Fe-C que veurem més endavant. A aquestes fases se'ls coneix com a *fases metastables*.

1.1.2.1. Diagrames isomòrfics binaris

Són els diagrames de fase de dos components més senzills, ja que presenten miscibilitat en tot el marge de composicions. Un exemple de diagrama isomòrfic binari és el sistema Cu-Ni, que es mostra en la figura 6.

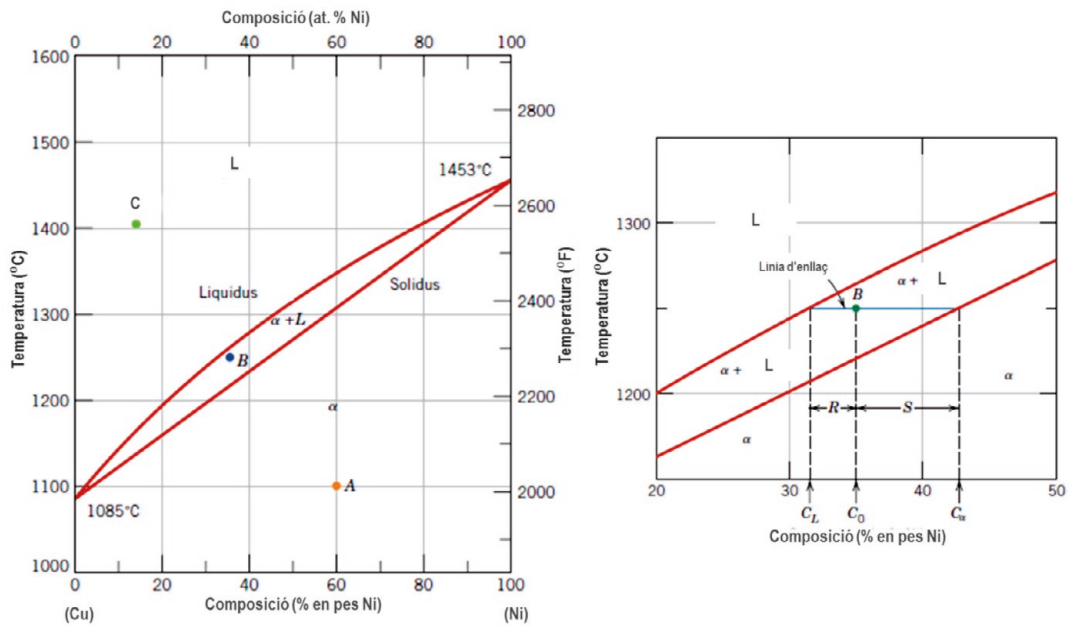


Figura 6. (a) Diagrama de fases Cu-Ni y (b) recta de repartiment a 1250 °C. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

En la figura 6 (a) observem la presència de tres camps o regions, on A i C són regions monofàsiques i B és una regió bifàsica, ja que en aquesta regió coexisten la fase líquida i la sòlida. La informació que podem obtenir del diagrama coneixent la composició i la temperatura és: fase o fases presents, la seua composició i proporció relativa. Les fases presents i la seua composició seran de lectura directa en el diagrama. Ara bé, per procedir a la determinació de la seua proporció relativa, distingirem dos procediments, segons ens trobem en una regió bifàsica o monofàsica del diagrama.

- i. En una regió monofàsica, punts A i C, la composició vindrà donada per la composició de partida (C_0).
- ii. En una regió bifàsica, es traçarà una recta de repartiment (o isoterma) a la temperatura B i s'aplicarà la regla de la palanca, figura 6 (b). La recta de repartiment es divideix en dos segments. R o segment de líquid que va des de C_0 fins C_L i s'utilitza per al càlcul de la fracció sòlida. S o segment de sòlid que va des de C_0 fins C_α , i s'utilitza per al càlcul de la fracció líquida. Per això es diu *regla de la palanca* o *segments inversos*, ja que fa servir el segment contrari a la fase per realitzar el seu càlcul, sent %L i % α respectivament, el percentatge de fase líquida (%L) i sòlida (% α), segons les següents expressions (Eq. (5) i Eq. (6):

$$\%L = \frac{C_0 - C_\alpha}{C_L - C_\alpha} \cdot 100 \quad \text{Eq. (5)}$$

$$\%L = \frac{C_0 - C_\alpha}{C_L - C_\alpha} \cdot 100 \quad \text{Eq. (6)}$$

És important destacar que les fases sòlides d'un sistema, es denominen d'esquerra a dreta del diagrama i de menor a major temperatura, i s'identifiquen per lletres gregues començant per la lletra alfa. Així mateix, les fronteres que separen el líquid de la regió bifàsica i la que separa el sòlid d'aquesta regió tenen nom propi: la primera es denomina la *línia de liquidus* i la segona la *línia de solidus*.

1.1.2.2. Diagrames eutèctics binaris

Els diagrames eutèctics binaris presenten dues característiques fonamentals:

- I. Presenten una reacció invariament eutèctica que sempre passa a la mateixa composició, temperatura i presenta un punt de fusió menor que els components purs.
- II. Solubilitat limitada d'un component en l'altre.

En la figura 7, es mostra un exemple, per al sistema Pb-Sn. La frontera que delimita la regió monofàsica sòlida de la bifàsica sòlida, rep el nom de *línia de solvus* i ve a ser el límit de solubilitat de la fase sòlida que no és comú a ambdues.

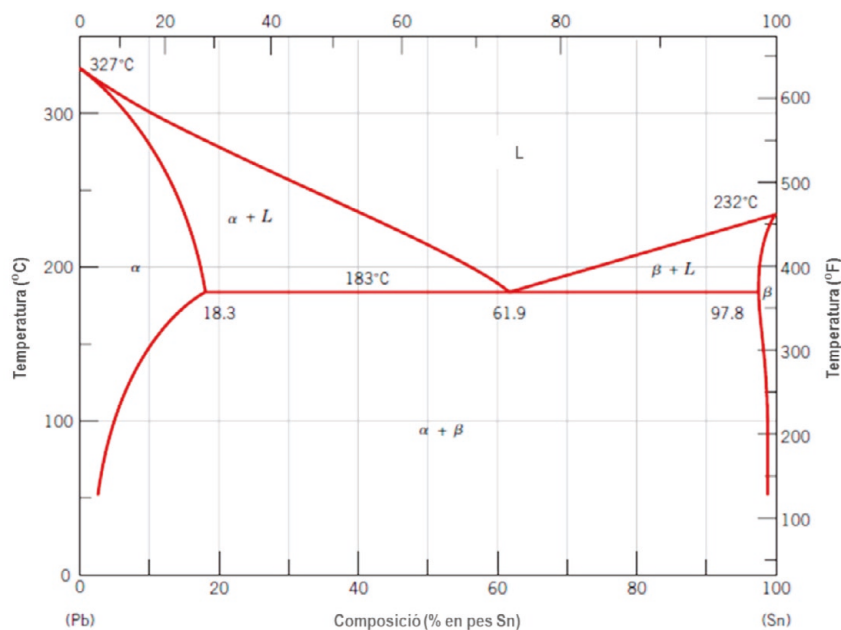


Figura 7. Diagrama de fases Pb-Sn. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

En el desenvolupament de la solidificació d'aquests diagrames es formen tres microestructures característiques en funció de la composició:

- I. Composicions fins al límit de solubilitat de la fase β o α .
- II. Composició eutèctica.
- III. Composicions compreses entre el límit de solubilitat de la fase α i el punt eutèctic.

En el primer cas exposat, la solidificació i transformació estructural de l'aliatge, és la base dels tractaments tèrmics de precipitació per l'enduriment d'aliatges.

En la figura 8 es mostra la solidificació d'un aliatge de Pb-Sn i la microestructura resultant.

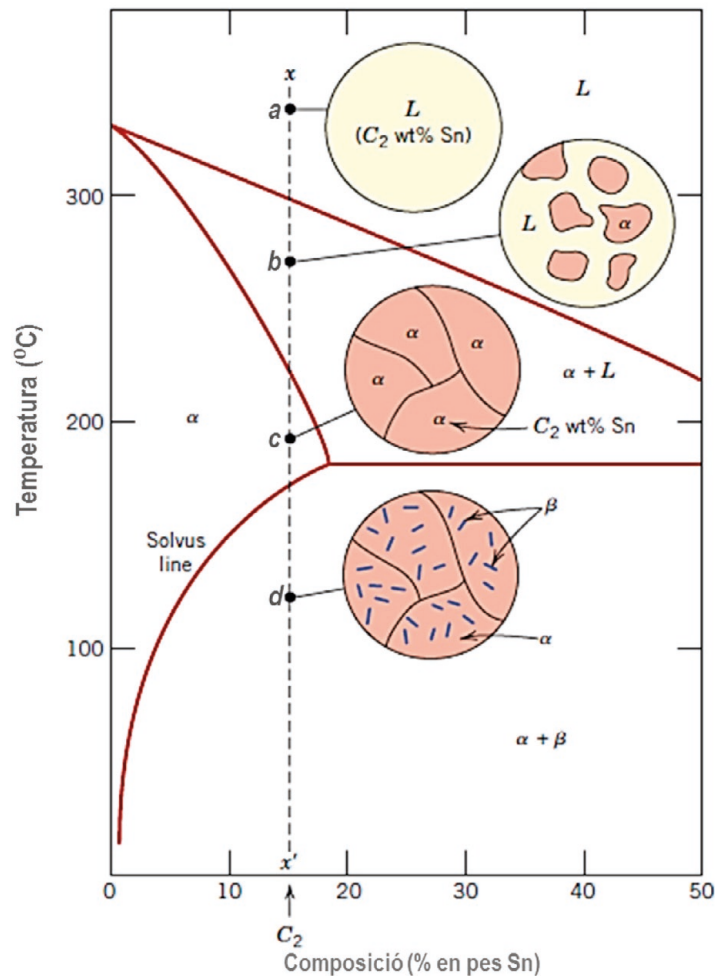
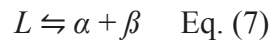


Figura 8. Esquema de refredament d'un aliatge Pb-Sn a composició 15 % d'estany en pes. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

En el punt a, tota la fase és líquida, però en anar refredant en condicions d'equilibri, la fase a comença a precipitar al traspasar la línia de liquidus. En seguir refredant, punt b, els grans creixen i s'enriqueixen en Sn. En creuar la línia de solidus es produeix la completa solidificació de la fase α , punt c, amb composició C_1 . Ara bé, en superar la línia de solvus comença a precipitar la fase β , en la matriu α , punt d. Aquests precipitats quan són coherents amb la matriu, homogenis i fins, poden endurir en gran mesura l'aliatge. Per a solidificacions al camp monofàsic β , la microestructura resultant és similar, amb la diferència que la matriu és β i el precipitat α .

En la composició eutèctica (fig. 9), en el punt e, tot és líquid, fins que se sobrepassa la temperatura eutèctica, moment en el qual tot el líquid solidifica (Eq. 7).



La raó de la formació d'un punt eutèctic com a punt invariant és la superació dels límits de solubilitat de Sn i Pb de les fases α i β , respectivament. Durant la solidificació la fase α no pot albergar al seu si tant Sn (el límit de solubilitat és 18,3 %). Ocorre de la mateixa manera amb la fase β , la qual no és capaç d'albergar tant Pb en si (el límit és 2,2 % en pes de Pb).¹¹ En conseqüència, ocorre la formació de dues fases en comptes d'una sola i d'acord amb la regla de les fases de Gibbs els graus de llibertat, són zero al coexistir tres fases.

L'estructura eutèctica és peculiar (fig. 9), per la seua disposició en capes alternes. Això es deu a la solidificació sobtada, en què els àtoms no tenen temps de difondre grans distàncies, de manera que la distància més curta de difusió consisteix en el desplaçament en sentits contraris dels constituents de les fases i produeix aquesta estructura lamel·lar tan típica (punt f de la fig. 9 (b)), en què es mostra una micrografia de l'estructura eutèctica.

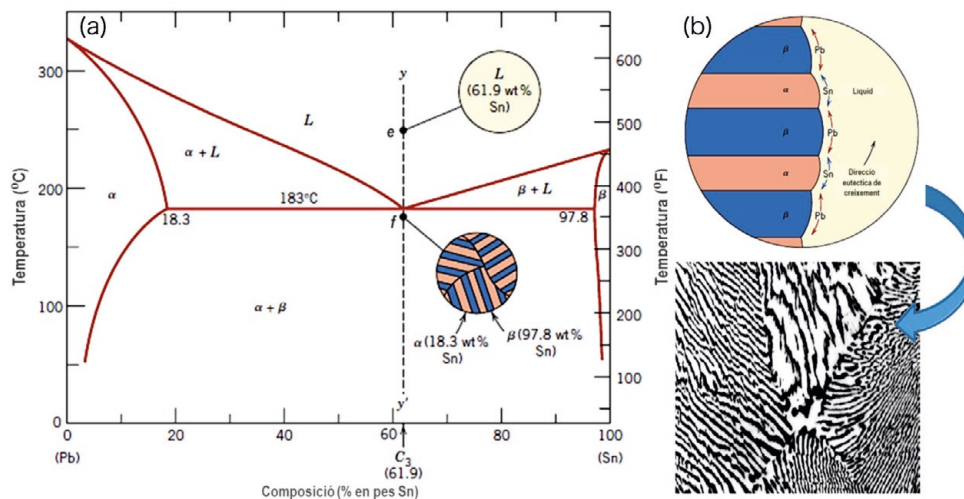


Figura 9. Esquema de refredament d'un aliatge Pb-Sn a composició eutèctica i (b) micrografia òptica a 375 augments d'aquesta aliatge. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

11. Diferència entre 100 % menys 97,8 %.

Per sota de la temperatura eutèctica, ja no apareixen canvis estructurals d'importància. Cal destacar que, en general, les composicions eutèctiques presenten millors propietats mecàniques respecte a altres composicions, degut a l'enduriment que proporcionen els límits de fase.

Finalment, es descriu el refredament a composicions compreses entre el camp monofàsic α i el punt eutèctic. Vegeu la figura 10.

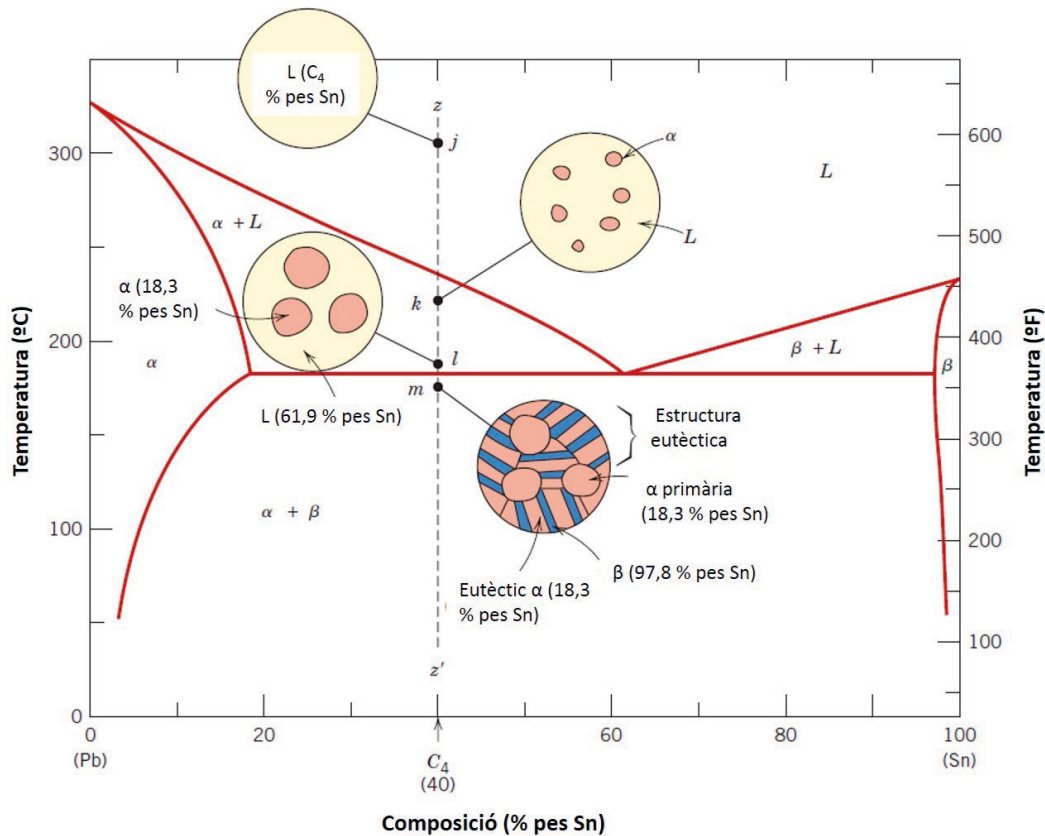


Figura 10. Esquema de refredament d'un aliatge Pb-Sn a composició 40 % d'estany en pes. Adaptat de *Ciència de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

En el punt j, únicament hi ha líquid. En anar refredant-se, la fase α comença a precipitar quan sobrepassen la línia de liquidus. Continuant amb la solidificació els grans creixen, punt k, fins a una mida màxima que vindrà donada per la composició immediatament superior a la temperatura eutèctica. La microestructura resultant en aquest punt, consisteix en precipitats de fase α , envoltats per la fase líquida sobrenedant rica en fase β . En refredar-se l'estructura per sota de la temperatura eutèctica, tot el líquid romanent es transforma en fase eutèctica. La fase proeutèctica no sofreix cap canvi, representada en el punt l. A composicions superiors a l'eutèctica, l'estructura resultant és similar, consistint en precipitats de fase α en una matriu. EXPLICAR EL QUE PASSA DESPRES EUTÈCTIC PUNT m.

1.1.2.3. Altres reaccions invariants

En la taula 2 es mostren les diferents reaccions invariants que ocorren en els diagrames de fases. Les reaccions invariants tenen en comú que són característiques del sistema, és a dir, ocorren a una temperatura i composició perfectament definides. En general, es representen per refredaments, encara que són completament reversibles i en escalfar-se succeeix la reacció inversa.

Taula 2. Reaccions invariants dels diagrames de fases

NOM	REACCIÓ	REPRESENTACIÓ
EUTÈCTICA	$L \rightleftharpoons \alpha + \beta$	
PERITÈCTICA	$L + \alpha \rightleftharpoons \beta$	
MONOTÈCTICA	$L_1 \rightleftharpoons L_2 + \alpha$	
EUTECTOIDE	$\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$	
PERITECTOIDE	$\alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma$	

És important destacar que d'acord amb la regla de les fases de Gibbs, les reaccions invariants transcorren a una temperatura i composició donada, atès que no hi ha graus de llibertat disponibles ($\alpha = 0$).

Altres reaccions que també es poden trobar en els diagrames de fases són:

- Punt de fusió congruent: ocorre si un compost sòlid manté la seua composició fins al punt de fusió quan s'escalfa.
- Punt de fusió incongruent: ocorre quan un compost sòlid que s'escalfa sofreix reaccions peritèctiques en un líquid i en una fase sòlida.

1.1.2.4. Solidificacions fora de l'equilibri

Fins ara els refredaments descrits són duts a terme en condicions d'equilibri, és a dir, són refredaments lents perquè deixin temps per formar-se les fases corresponents. Per contra, quan el refredament es du a terme de forma brusca, les espècies no tenen temps de difondre's ràpidament i es produeix un gradient de concentració en el gra. El nucli és més ric en l'element de superior punt de fusió,

ja que hi precipita primer i això fa que s'empobrisca aquest element a mesura que s'aproxima a la vora de gra. Aquest fenomen s'anomena *segregació* i pot donar lloc a problemes seriosos, ja que entre el nucli del gra i la vora de gra, pot haver-hi diferències molt significatives entre els punts de fusió i pot donar lloc a una fase fosa en el límit de gra, que ocasiona la falta de cohesió en el material i, en conseqüència, pot donar lloc a la fallada de la peça. En la figura 11 es mostra una comparativa entre solidificació en equilibri i no equilibri, on es pot observar la pèrdua d'homogeneïtat dels grànuls solidificats en condicions de no equilibri i, per tant, la minva de propietats mecàniques, enfront de la corrosió, etc.

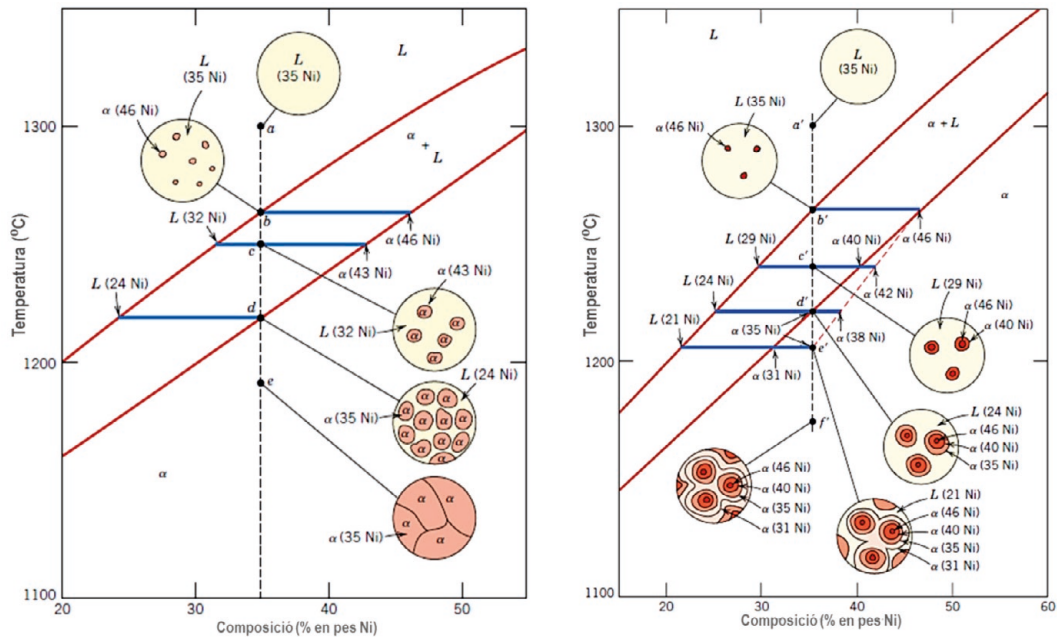


Figura 11. Diagrama de fases de Ni. Comparativa entre solidificació en equilibri i no equilibri. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

1.1.3. Diagrames Fe-C

El diagrama de fases binari Fe-C és, potser, el més important per a la indústria, degut a les propietats dels acers, determinades per aquest diagrama d'equilibri, que ha permès en gran mesura el desenvolupament tecnològic de la humanitat i que es troba representat en la figura 12.

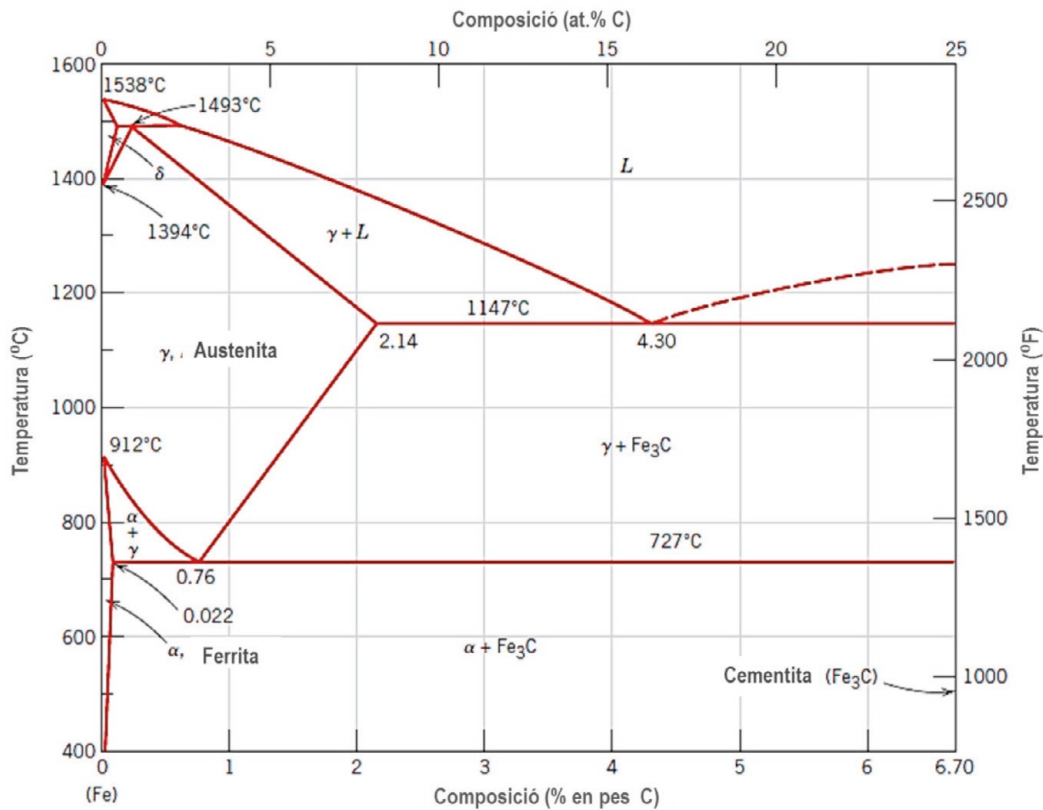


Figura 12. Diagrama de fases Fe-C. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

En realitat, excepte casos puntuals, pràcticament cap acer porta més del 2 % en pes de carboni, per tres motius fonamentalment:

- Un alt contingut en carboni fa més fràgil i torna trencadís l'acer.
- En augmentar el carboni s'augmenta la susceptibilitat a la corrosió.
- Els acers amb un alt contingut en carboni són problemàtics a l'hora de soldar-los, a causa de la precipitació de carburs durant la soldadura que comprometen les propietats del material.

Les fases existents en el diagrama Fe-C i que donen lloc a l'ampli ventall d'aliatges possibles són les següents:

- Fe α , ferrita α o simplement ferrita. És la fase de baixa temperatura i presenta una estructura cúbica centrada en el cos (BCC). És ferromagnètica per sota dels 768 °C i és una fase dúctil i tova.
- Fe γ o austenita, és estable des dels 727 °C fins als 1495 °C, segons la composició, la seua estructura és cúbica centrada en les cares (FCC). És una fase molt dúctil i tenaç. Així mateix, no és magnètica a cap temperatura, ja que els seus moments magnètics s'anul·len entre ells.

- iii. El compost intermetàl·lic Fe_3C s'anomena *cementita*. La seua composició presenta un 6,67 % en pes de carboni. De fet, els diagrames que es fan servir en la pràctica són $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$, encara que per convenció l'eix d'abscisses segueix marcant la composició en tant per cent de C. La seua estructura cristal·lina és ortoròmbica i és la responsable de l'elevada duresa dels acers, així com de la seua fragilitat. La presència de silici en l'aliatge afavoreix la transformació de cementita en Fe i grafit.
- iv. La fase de més alta temperatura en el diagrama Fe-C és el ferro o ferrita δ , que posseeix estructura cúbica centrada en el cos (BCC). No té rellevància en la pràctica.
- v. Una diferència fonamental entre les estructures ferrítiques i les austenítiques és la capacitat d'incorporar carboni en la seua estructura. Segons podem observar en la figura 9, la ferrita accepta fins a un 0,022 % en pes de carboni. D'altra banda, l'austenita és capaç d'albergar-ne fins a un 2,11 %, que equival aproximadament, a cent vegades més carboni. Aquesta és la raó per la qual en refredar l'austenita per sota de 727°C es transforma en ferrita i cementita com a fase rica en carboni. Des del punt de vista estructural, és fàcil d'observar que la xarxa tipus BCC, disposa de menys llocs per allotjar soluts intersticials com el carboni que una estructura tipus FCC. La ferrita δ és capaç d'albergar un poc més de carboni que la seua homòloga α (0,10 % per 0,022 % en pes de carboni), a causa de l'efecte de la temperatura. En la figura 13 es mostren les microestructures de les diferents fases de l'acer.

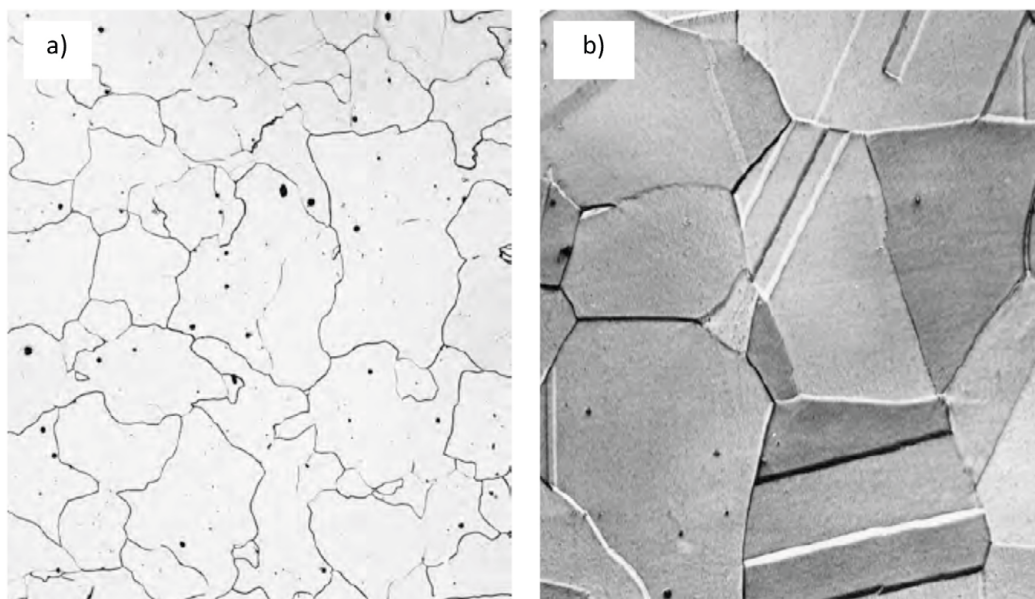
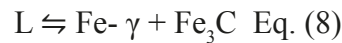


Figura 13. Micrografies òptiques de (a) estructura del Fe- α (90 augments); (b) estructura del Fe- γ (325 augments) . Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

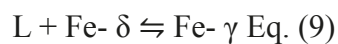
Com es pot observar, l'austenita presenta grans molt angulosos, amb gran presència de plans macla, ja que en l'estructura del tipus FCC es donen amb facilitat. La ferrita presenta grans equiaxials típics d'un refredament lent.

Les reaccions invariants del diagrama Fe-C originen microestructures ben definides, característiques i amb unes propietats determinades. Podem distingir:

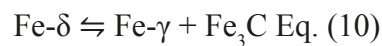
- La reacció eutèctica que ocorre a 1148 °C i amb una composició de 4,3 % en pes de carboni. La reacció és líquid per donar dos sòlids, austenita i cementita.



- La reacció peritèctica es dona a 1495 °C i amb 0,8 % en pes de carboni. La reacció és líquid i Fe- per donar austenita.



- Finalment, i potser sent la reacció més important del diagrama de composició, cal mencionar la reacció eutectoide, a partir de la qual, l'austenita es desproporciona per donar ferrita i cementita. A l'estructura eutectoide que en resulta se l'anomena perlita, ja que al microscopi a pocs augments, una vegada revelada amb els reactius adequats, té l'aparença de la mareperla.



Hi ha tres estructures bàsiques en els acers, que a continuació es descriuran, en funció de la regió del diagrama de fases on es desenvolupen. El refredament es porta a terme lentament i, per això, ocorre en condicions d'equilibri. És important destacar que la presència d'aliatges modifica en gran manera les estructures resultants, per la qual cosa es tractaran en aquest punt només acers al carboni, sense la presència d'elements d'addició.

1.1.3.1. Estructura eutectoide

Es tracta d'un acer de composició eutectoide, és a dir, amb un contingut en carboni de 0,77 % en pes (fig.14). Es parteix del punt a, d'estructura completament austenítica. En refredar-se i traspasar el punt eutectoide (727 °C), s'hi dona immediatament la transformació d'austenita a perlita ($\text{Fe } \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$). La ferrita no és capaç d'albergar tant carboni raó per la qual segrega la fase cementita, en el si d'aquesta. La segregació de la Fe_3C no passa de forma arbitrària, comença a les vores de gra, ja que són les zones més enèrgiques del sòlid i on el moviment i difusió atòmica aquesta estan afavorides dins del sòlid. La transformació eutectoide ocorre de la vora de gra cap a l'interior, és a dir la distància més curta que poden recórrer els àtoms de carboni en l'estructura, i és aquesta la raó per la qual es difonen i formen l'estructura laminar típica eutectoide (molt similar a l'estructura

eutèctica). En la figura 14 es mostra el procés de refredament i formació de l'estructura resultant. Si es continua refredant en equilibri, l'estructura no pateix canvis més grans. L'estructura eutectoide es pot descriure com una matriu de ferrita en la qual es distingeixen capes de cementita.

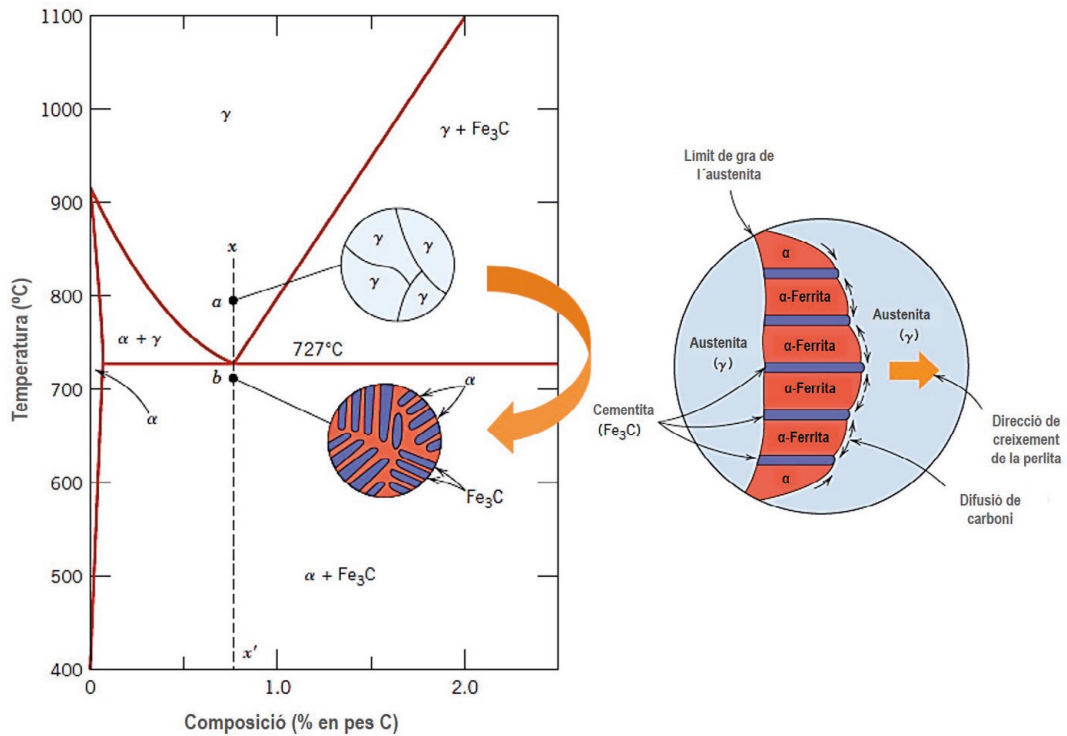


Figura 14. Diagrama del refredament en equilibri d'un acer de composició 0,77 % en C (*a*) i esquema del procés de formació de perlita (*b*). Adaptat de *Ciència de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

Els grans de perlita en l'estructura es denominen *colònies* i en essència es tracta de plaques perlítiques que segueixen la mateixa orientació. En la figura 15, es mostra una micrografia d'un acer perlític.

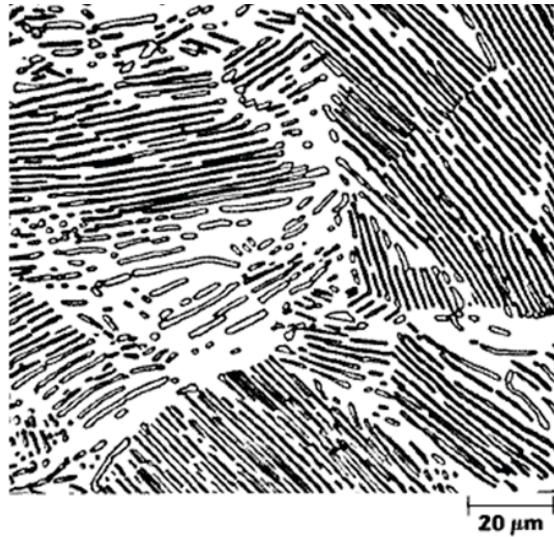


Figura 15. Micrografia òptica a 500 augments d'un acer al carboni perlític. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

Després de l'atac químic de revelatge, la fase clara mostrada en la figura 15 pertany a la ferrita i la fase fosca a la cementita. Els acers perlítics presenten bones propietats mecàniques, que combinen la duresa de la cementita i la tenacitat de la ferrita. Per calcular les fases presents a la regió eutectoide, només cal aplicar la regla de la palanca, a la composició i temperatura desitjada, per determinar-ne la composició que es fa per lectura directa a la intersecció fase-temperatura composició.

1.1.3.2. Estructura hipoeutectoide

Són acers que presenten un contingut en carboni inferior a 0,76 % en pes i superior a 0,022 %, partint del punt c, mostrat en la figura 16, que correspon a la regió monofàsica de Fe γ . Si es refreda l'aliatge, no es produeixen canvis de rellevància en la microestructura fins a arribar a la zona bifàsica. En aquest moment, comença a precipitar ferrita, que com precipita abans de la temperatura eutèctica, s'anomena *ferrita proeutectoide* i es localitza a les vores de gra austenítics (punt d, fig. 16).

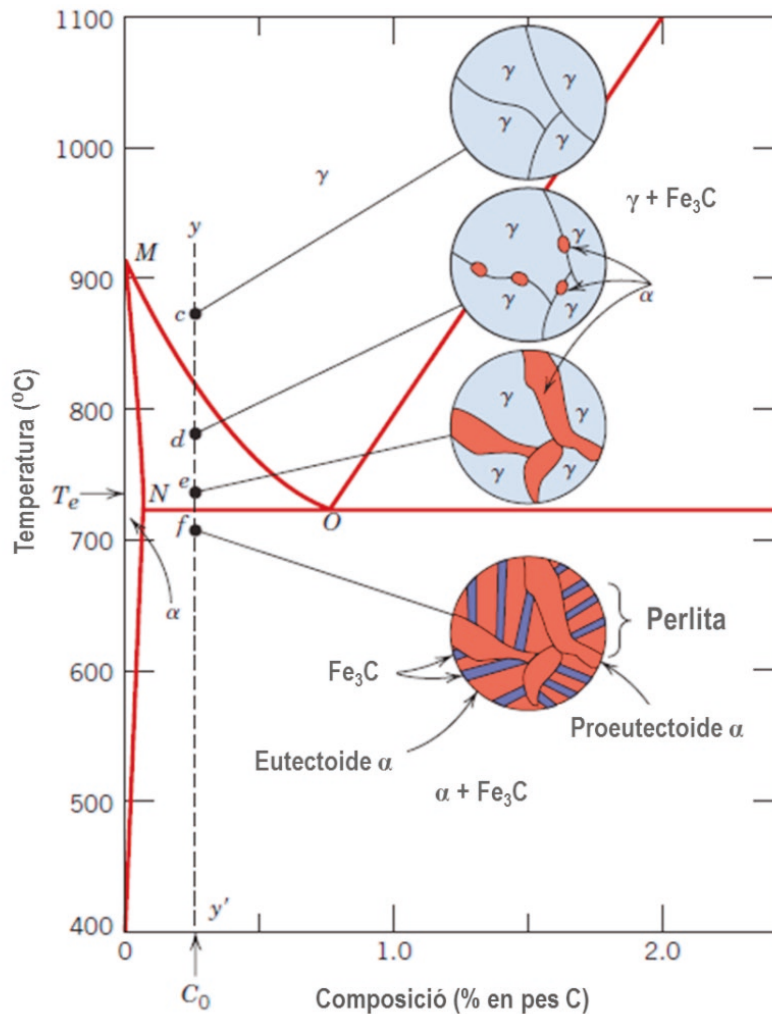


Figura 16. Diagrama del refredament en equilibri d'un acer de composició 0,50 % en C. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

En refredar-se, els grans de ferrita proeutectoide van creixent contínuament fins a arribar a la temperatura eutectoide, on els grans aconseguen la seua grandària màxima. La composició vindrà determinada per la corresponent línia de repartiment. Un cop sobrepassada la temperatura eutectoide, l'austenita romanent es transforma i origina la perlita (punt f, fig. 16). Mentre continua refredant-se no es hi ha canvis estructurals dignes de menció.

L'estructura resultant és una estructura mixta ferriticoperlítica. En la figura 17, es poden apreciar les colònies perlítiques amb l'estructura laminar de l'eutectoide (fase fosca) composta de ferrita i cementita, envoltades de la ferrita proeutectoide formada amb anterioritat (fase clara). És una estructura altament tenaç, més dúctil que l'estructura enterament perlítica.

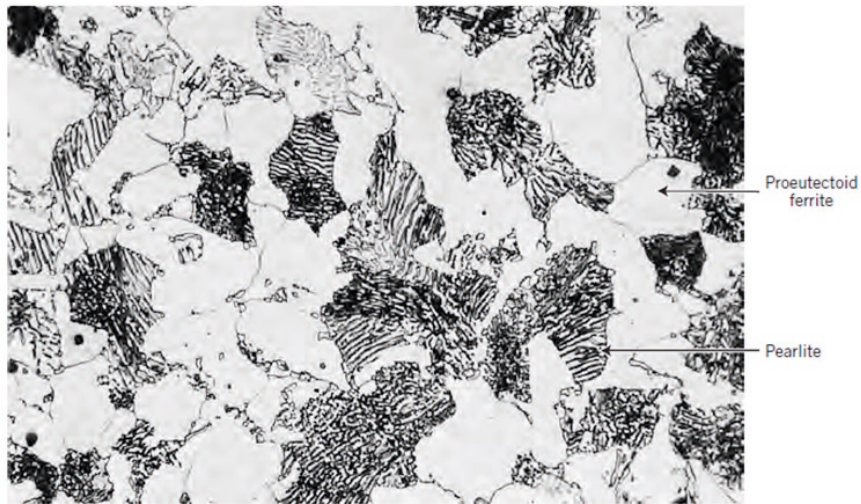


Figura 17. Micrografia òptica a 635 augments d'un acer ferriticoperlític i composició carboni 0,38 % en pes. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

1.1.3.3. Estructura hipereutectoide

Són acers de composició superior al punt eutectoide, és a dir, superior al 0,76 % en pes, fins a un contingut en carboni marcat pel límit de la regió monofàsica d'austenita, és a dir, el 2,11 % en pes d'aquest element. En la figura 18, es mostra la solidificació d'un acer hipereutectoide amb un contingut de carboni d'1,40 % en pes. El procés de refredament i formació de les fases és similar a l'indicat en els apartats anteriors.

La solidificació comença en el punt g. No es produeixen canvis d'importància en l'aliatge fins a sobrepassar la frontera de la regió bifàsica, en què comencen a precipitar petits nuclis de cementita a les vores de gra, punt h. Els grans creixen i arriben a vorejar els grans d'austenita, tot just abans de la temperatura eutectoide. En traspasar la temperatura eutectoide, es produeix aquesta reacció invariante, un fet que fa que reaccione tota l'austenita romanent i que done lloc a perlita, punt i. La proporció relativa de fases es fa mitjançant l'aplicació de la regla de la palanca, traçant la recta de repartiment a la temperatura requerida. La seua composició es determina mitjançant la lectura directa en el diagrama en la intersecció de la recta de repartiment amb la corresponent frontera de fase. En la figura 19 es mostra la micrografia de l'estructura resultant, en la qual es pot apreciar com les colònies de perlita (fase fosca) es troben envoltades de cementita proeutectoide (fase clara).

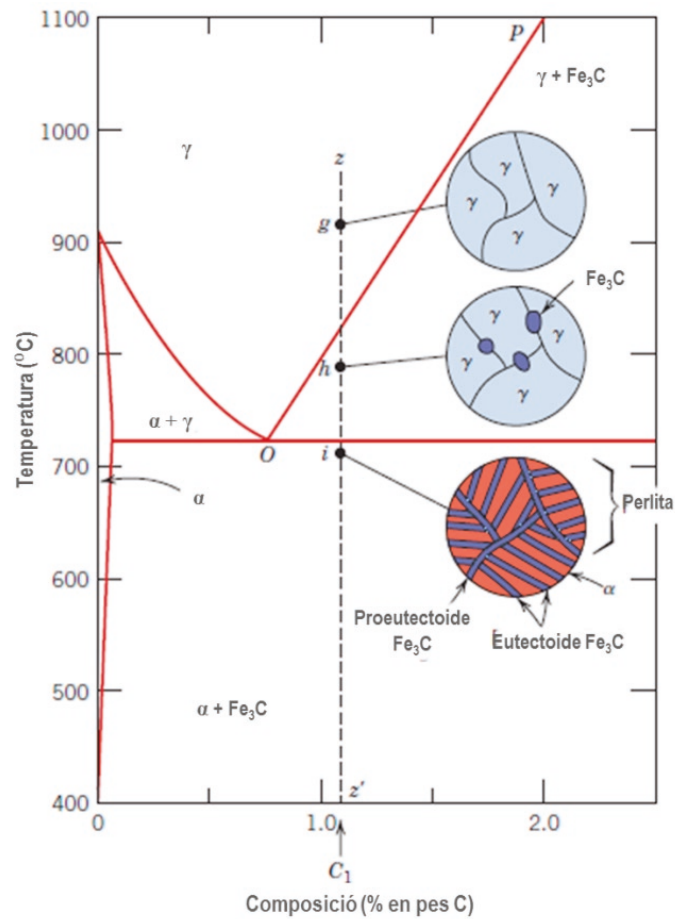


Figura 18. Diagrama del refredament en equilibri d'un acer de composició 1,40 % en C. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

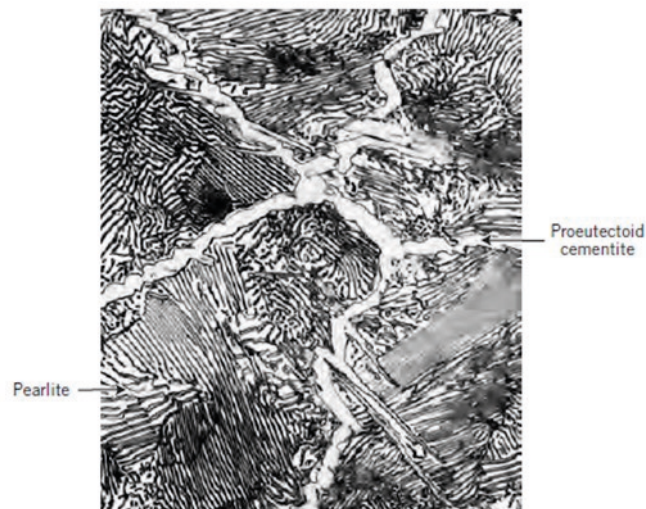


Figura 19. Micrografia òptica a 1000 augments d'un acer hipereutectoide amb un contingut en carboni de 1,40 % en pes. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

Dels acers que hem exposat fins a aquest moment, els de composició hipereutectoide són els més durs i, en conseqüència, fràgils, a causa de l'alt contingut en carboni i la formació dels *rius* de cementita a les vores de les colònies perlítics.

1.1.3.4. Influència dels aliants

Les estructures explicades fins ara són la base de la tecnologia siderúrgica i les seues aplicacions. Cal esmentar que la presència d'aliants trastoca i modifica àmpliament les propietats de l'acer, així com el diagrama de fases de ferro carboni. En la figura 20, es mostra la variació de la temperatura eutectoide i la seua composició en presència dels aliants més comuns.

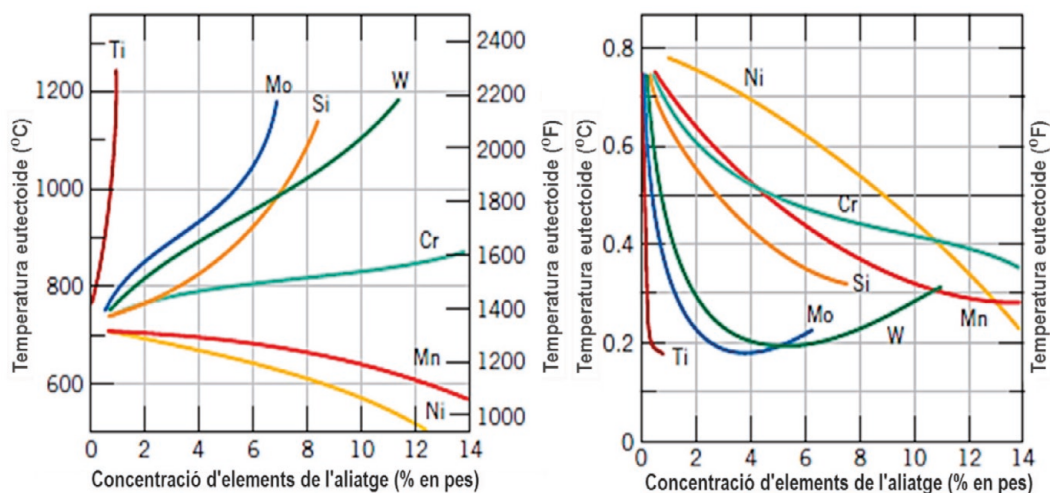


Figura 20. Influència de (a) temperatura eutectoide i (b) composició eutectoide en funció de diversos aliants. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

Es distingeixen dos tipus d'aliants principalment, els que augmenten la temperatura eutèctica, denominats *alfàgens* per establir la fase ferrítica ($Fe \alpha$), i els que la disminueixen o *gammàgens* per establir la fase austenítica ($Fe \gamma$). Una altra consideració important és que la rapidesa del refredament de l'acer és fonamental per a les seues propietats. Fins ara només hem tractat estructures resultants de refredaments lents, és a dir, en condicions d'equilibri. El refredament ràpid o temperat introduirà importants canvis en l'estructura, ja que una de les fases més importants de l'acer no s'aconsegueix mitjançant un refredament en condicions d'equilibri.

1.1.4. Transformacions dels acers

Les transformacions en estat sòlid de l'acer i en general de tots els materials no es produeixen instantàniament, necessiten un temps perquè es duguen a terme, per la qual cosa cal estudiar-ne la cinètica. Es poden agrupar els canvis estructurals en tres grups principals:

- I. Transformacions difusionals sense canvi de composició.
- II. Transformacions difusionals amb canvi de composició.
- III. Transformacions adifusionals.

La cinètica dels processos en estat sòlid ve donada per dos processos diferenciats: la nucleació de la fase i el posterior creixement. L'equació d'Avrami dona compte del transcurs de la reacció Eq. (11):

$$y = 1 - e^{-kt^n} \quad \text{Eq. (11)}$$

On k i n són constants pròpies de cada reacció. En la figura 21 es mostra la fracció de transformació (y) en funció del temps.

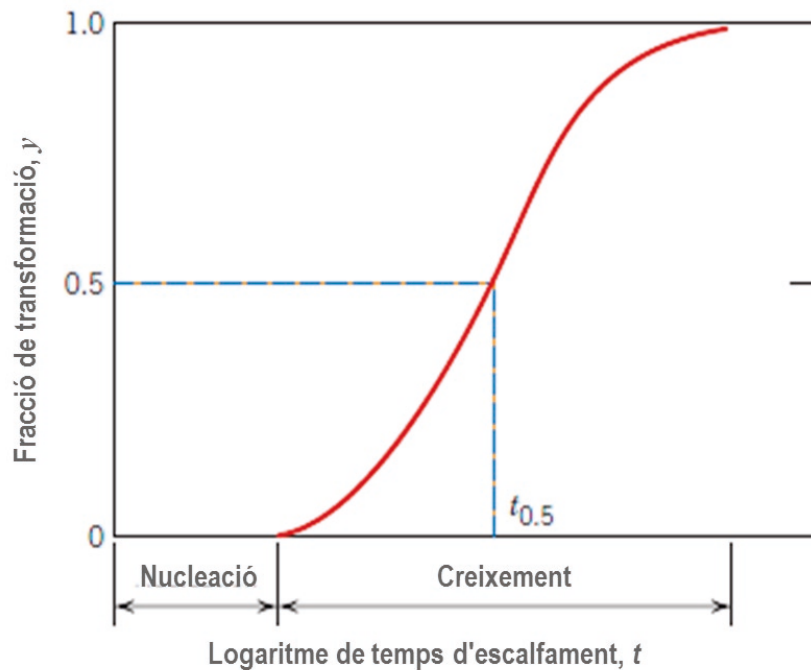


Figura 21. Representació de l'equació d'Avrami per a una reacció en estat sòlid típica. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

Per conveni s'expressa la velocitat de transformació (ρ) com la inversa del temps necessari perquè ocorregi la meitat de la transformació i s'anomena $t_{0,5}$ o $t_{1/2}$. La velocitat de transformació segueix un comportament del tipus Arrhenius en la majoria de processos, és a dir, són processos activats tèrmicament.

És important indicar que les condicions d'escalfament o refredament d'un aliatge, mai ocorren en condicions d'equilibri, ja que per aconseguir-lo, necessitaríem períodes tan llargs que no són aplicables en la pràctica. Açò genera cert desfasament en les temperatures indicades pels diagrames, que en el cas del diagrama Fe-C, implica uns 10-20 °C de diferència. Aquest fenomen es denomina subrefredament o sobreescalfament en funció de la direcció del tractament.

1.1.4.1. Transformacions adifusionals

Quan refredem ràpidament un acer austenític fins a la temperatura ambient, no es produeix la transformació eutectoide a perlita, sinó que apareix una nova fase anomenada *martensita*. Aquesta transformació de fase no és exclusiva de l'acer, també es dona en algunes ceràmiques com la de zirconi i només ocorre a velocitats de refredament molt ràpides.¹²

El mecanisme d'aquesta transformació no és massa conegut, encara que es va descriure per primera vegada al voltant del 1900. La transformació martensítica s'ha fet durant pràcticament tota la història de la humanitat gràcies a les propietats que brinda a l'acer, malgrat el seu descobriment tardà. S'ha comprovat que el canvi estructural sofert durant la martenització s'ha produït pel moviment cooperatiu de gran quantitat d'àtoms de ferro i carboni entre petites distàncies des de les seues posicions d'equilibri.¹³ No és un procés difusional, sinó més bé es deu a la distorsió de l'estructura d'FCC de l'austenita, per a donar lloc a una estructura tetragonal centrada en el cos (BCT) de la martensita, segons la figura 22.

L'estructura resultant consisteix en grans de martensita en forma d'agulles o aciculars sobre una matriu d'austenita no transformada durant el ràpid refredament, a la qual es denomina *austenita retinguda*. En la figura 22 (a) es mostra l'estructura resultant. Són els acers més durs i resistents, però també els més fràgils.

Un altre problema associat al temperat, és l'augment de volum que es produeix com a conseqüència del canvi FCC \rightarrow BCT, que origina microesquerdes i defectes en la peça, que poden donar lloc a una fallada mecànica durant el servei. Una manera d'eliminar les tensions produïdes en el temperat, es basa en aplicar un tractament tèrmic de recuit, que s'anomena reveniment. La microestructura resultant del reveniment, consisteix en una matriu de ferrita amb precipitats esfèrics, dispersos, homogenis i extremadament petits de cementita (carbur de ferro). Aquesta estructura és similar als acers esferoides (fig. 25), encara que els precipitats en la martensita objecte de reveniment són molt més petits i, per tant, donen un acer mecànicament més resistent.

12. Aquest tractament tèrmic es denomina *temperat*.

13. Aquest moviment ocorre de manera molt ràpida, a una velocitat que s'acosta a la velocitat del so, de manera que es pot dir que és un canvi estructural instantani.

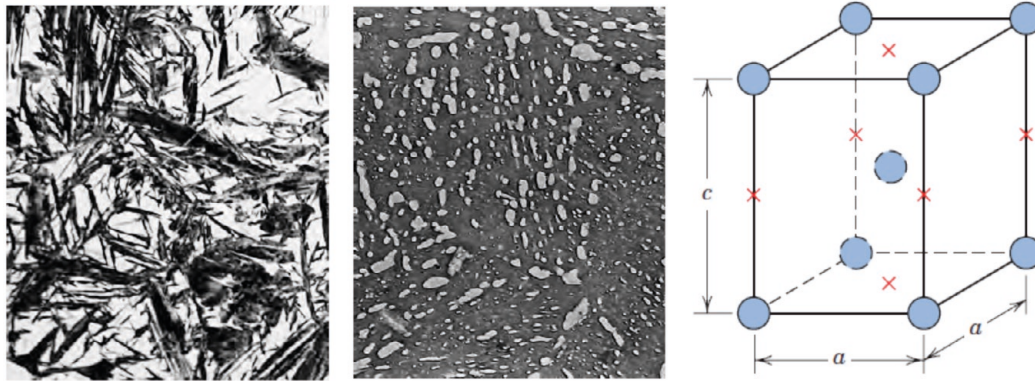


Figura 22. (a) Micrografia òptica a 1.200 augments d'un acer martensític. (b) Micrografia SEM a 9.300 augments de l'apartat anterior sotmès a un reveniment de 590 °C. (c) Cel·la d'unitat tetragonal de l'estructura martensita, on els cercles acolorits corresponen als àtoms de Fe i les aspes als àtoms de C. Adaptat de *Ciència de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

Les qualitats mecàniques d'aquests acers són excel·lents, atès que presenten gran tenacitat, degut a la millora de la ductilitat respecte a la martensita pura. Així mateix, la duresa d'aquests acers només és lleugerament inferior als martensítics purs, raó per la qual són materials amb un comportament mecànic excel·lent.

Segons el tractament tèrmic aplicat (reveniment), la grandària de les partícules de cementita serà una o una altra, el que influirà també en la duresa i tenacitat de l'acer. Com més temperatura i durada del reveniment, més grandària tenen les partícules de cementita i menor serà la duresa de l'acer resultant.

El reveniment des del punt de vista operatiu, es fa entre els 250 °C i 650 °C durant un període predeterminat. També és possible eliminar una part de les tensions mitjançant un tractament de recuperació a 200 °C. En els acers així tractats no hi ha transformacions de fase i estructuralment continuen sent de martensita.

En la figura 23, es mostra la variació de la temperatura i de temps en el tractament de reveniment. El tractament de reveniment és un procés difusional amb canvi de composició de les fases presents, descrit per l'equació següent. Segons el tractament de reveniment aplicat, quan el contingut en carboni és molt elevat no sempre es descompon tota la martensita en ferrita i cementita, sinó que part d'aquesta roman en l'estructura, com s'indica.¹⁴



El procés de reveniment es pot explicar pel fet que la fase tetragonal de la martensita es troba sobresaturada en carboni. En escalfar-se es produeix la difusió dels àtoms de carboni, que formen la cementita i la ferrita que són les fases d'equilibri en el diagrama de fases. Els acers martensítics són els que presenten un contingut

14. S'anomena martensita revinguda

més alt en carboni, més d'un 0,2 % en pes. Això és així perquè a més contingut en carboni més fàcil de temprar és l'acer resultant.¹⁵

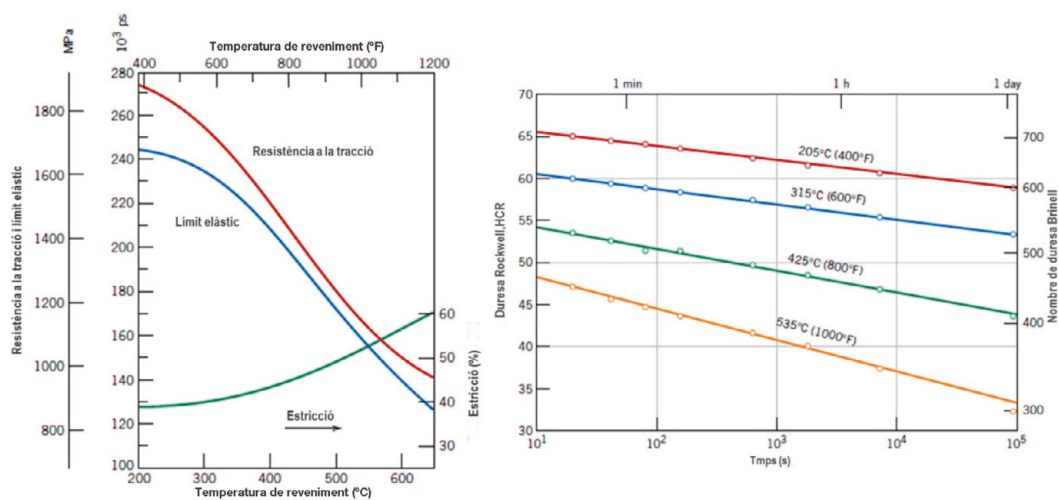


Figura 23. Variació de la temperatura (a) i temps (b) en el tractament de reveniment per a un acer martensític 4340. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

1.1.4.2. Transformacions difusionals sense canvi de composició

Els típics exemples d'aquestes transformacions són: els canvis d'estat de substàncies pures, les transformacions allotròpiques, la recristal·lització i el creixement de gra.

Quan un metall o aliatge ha estat sotmès a una deformació o treballat en fred, al seu si es produeixen dislocacions de plans cristal·lins, els quals deformen l'estructura i emmagatzemen una part de l'energia rebuda durant la seua creació. Aquesta es pot alliberar mitjançant tractaments tèrmics de recuita o d'eliminació de tensions, en els quals no es produeixen canvis de fases de l'estructura, únicament difusió atòmica a les seues posicions d'equilibri que modifica les seues propietats. En funció de la temperatura i durada del tractament distingim entre les fases següents: nucleació, recuperació i creixement de gra. En la figura 24 s'esquematitzen els processos i la mesura de gra respecte a les propietats mecàniques:

15. La temprabilitat dona compte de la capacitat dels acers de ser temprats. Es mesura mitjançant l'estudi del gruix del material (assaig Jominy) que es transforma en martensita després del temple. Com més temprabilitat més serà la profunditat dins del material que ha estat transformat. La representació de la duresa enfront del gruix s'anomena *corbes de temprabilitat*.

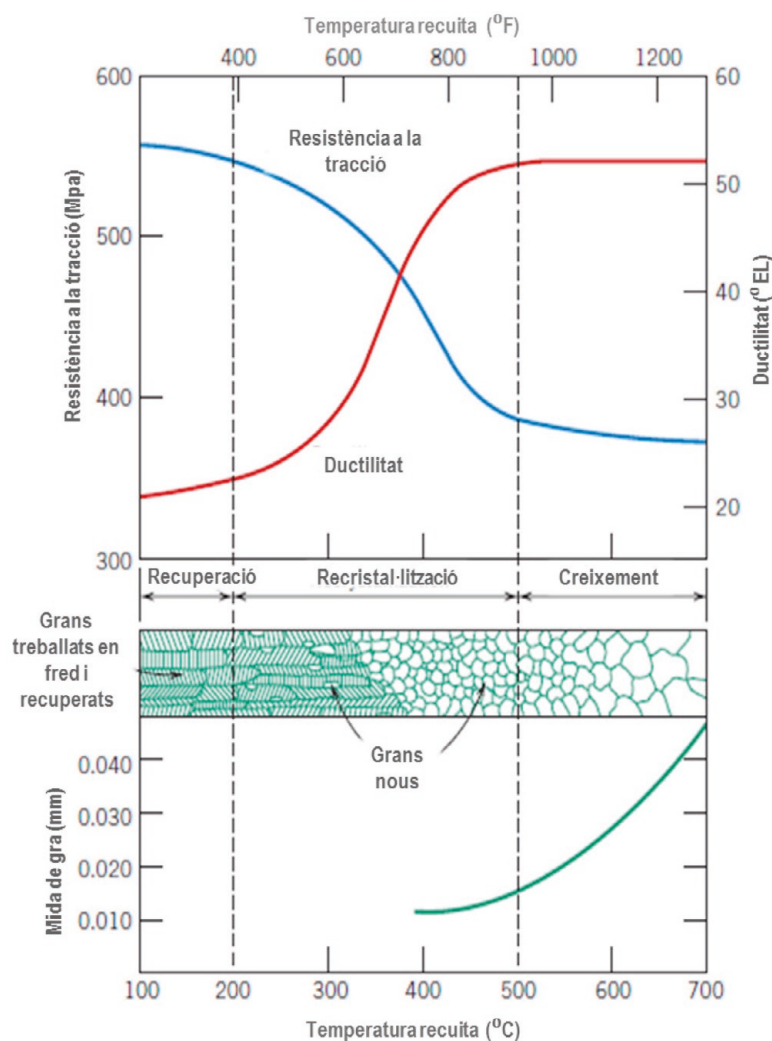


Figura 24. Representació gràfica de la microestructura d'un aliatge i les seues propietats mecàniques en funció de les transformacions difusionals a conseqüència d'un tractament tèrmic de recuita. Adaptat de *Ciència de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

Un altre exemple d'aquest tipus de transformacions és la produïda quan s'escalfa un acer perlític a temperatures properes a l'eutectoide durant més de 15 hores i es produeix l'esferoidització l'acer, és a dir, en la matriu eutectoide els àtoms de carboni es difonen i formen precipitats esfèrics en la matriu de ferrita. És important destacar que no es produeix canvi en la composició de les fases de cementita ni de ferrita ni tampoc de la seua proporció relativa, només es produeix un reordenament de les fases produït per la tendència de disminuir la superfície de contacte entre $Fe\ \alpha$ i Fe_3C . En la figura 25 es mostra l'estructura d'un acer amb esferoide.

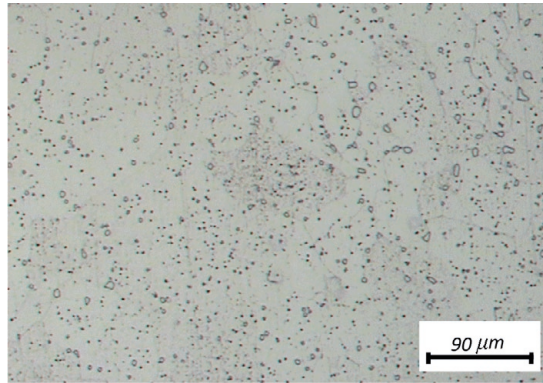


Figura 25. Micrografia òptica d'acer amb estructura esferoide. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

Mecànicament l'esferoidita és un acer més dúctil i tenaç que el seu equivalent perlític, encara que en conseqüència també és més tou. L'esferoidització s'empra sovint en acers amb alt contingut en carboni per millorar la seua conformabilitat i tenacitat. Així mateix, cal destacar que el tractament d'esferoidització pot ser complet o donar lloc a estructures mixtes.

1.1.4.4. Transformacions difusionals amb canvi de composició

En són exemples típics les reaccions invariants, com són les solidificacions tractades amb anterioritat. En realitat, en refredar-se un acer d'una mateixa composició pot donar lloc a diferents tipus d'estructures amb diverses propietats entre si.

La bainita és una estructura de competició amb la perlita, quan es tempra a temperatures inferiors 550 °C. Igual que la perlita, la bainita està constituïda de ferrita i cementita, però l'estructura resultant és en forma de petites plaques o agulles de Fe_3C sobre la matriu de $Fe \alpha$. En la figura 26 es mostra una micrografia d'aquesta estructura.

Com es detallarà a continuació, les microestructures dels acers després del seu refredament són el resultat de la competició termodinàmica i cinètica, de manera que la perlita és l'estructura estable termodinàmicament i la bainita¹⁶ és la resultant per competició cinètica. Per això, en funció de la velocitat de refredament obtindrem una o l'altra estructura.

16. El nom prové del seu descobridor, Edgar Bain, 1939.

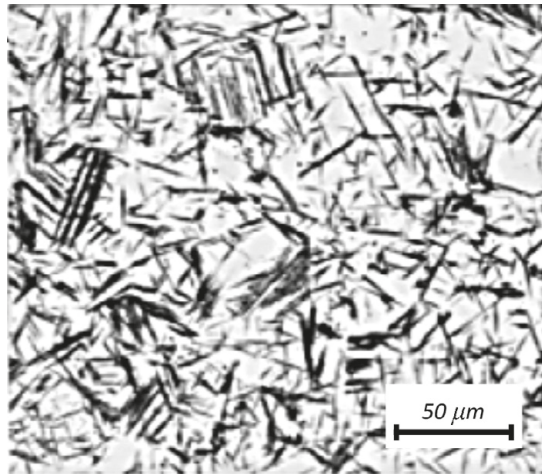


Figura 26. Micrografia òptica d'un acer bainític amb 0,8 % en pes de carboni. Presenta una interessant combinació de duresa, tenacitat i ductilitat, que sense ser més altes que altres acers, són elevades en els tres aspectes i per això són molt utilitzats en la indústria

1.1.5. Diagrames de temps, temperatura i transformació

Diverses microestructures de l'acer que hem vist amb anterioritat no es formen en equilibri i depenen molt del temps, és a dir, de la velocitat de refredament. Segons l'equació d'Avrami ($y = 1 - e^{-kt^n}$), la velocitat de transformació (ρ), és a dir, el temps necessari perquè es forme la fase austenita, està influït en gran mesura per la temperatura. Per exemple, per a un acer al carboni eutectoide, ρ varia de 5 segons a una temperatura de 600 °C, a 60 hores quan la temperatura assoleix els 725 °C.

Si fem una representació gràfica, el grau de transformació de l'austenita per a cada temps i temperatura, obtenim el que s'anomena un diagrama TTT (temps, temperatura i transformació). Cada diagrama és vàlid únicament per a una transformació determinada, ja que l'addició d'aliants modifica en gran mesura les transformacions de fase i, per tant, el diagrama TTT. Un altre aspecte important a destacar, és que els TTT són diagrames exclusivament cinètics, no són diagrames d'equilibri. En la figura 27, es mostren dos d'aquests diagrames.

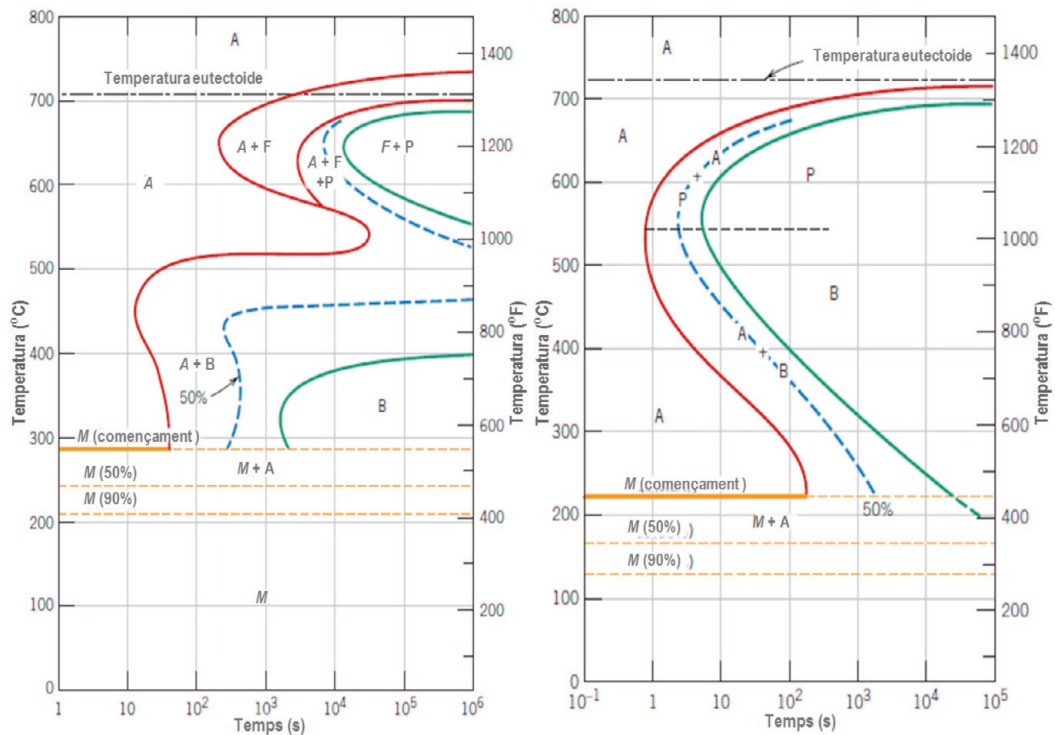


Figura 27. Diagrama TTT de (a) acer al carboni eutectoide i (b) acer martensític 4340. Adaptat de *Ciència de los materials*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

Quan ens centrem en la composició eutectoide, figura 27 (a), podem apreciar que el diagrama té forma de nas: la punta (540 °C) marca la tendència de dos comportaments aparentment contradictoris. Així mateix, es marquen en el diagrama les fases amb les seues inicials en el camp que correspon: A (austenita), P (perlita), B (bainita) i M (martensita). També apareixen diverses línies horitzontals, que són les corresponents a la temperatura eutectoide i les associades a la transformació martensítica; és important destacar que aquestes no depenen del temps i només hi té funció la temperatura. Com la transformació martensítica no depèn del temps de transformació es denomina *transformació atèrmica*. Finalment, la línia puntejada entre les dues regions completament austenítica i perlítica (o, si s'escau bainítica), expressa el temps necessari perquè l'austenita es transforme un 50 % a la fase que corresponga.

A la punta del nas perlític la velocitat de transformació és màxima (540 °C), és a dir, que el temps necessari perquè una estructura completament austenítica es transforme en completament perlítica és mínim. També marca el límit de temperatura a partir de la qual es forma bainita en lloc de perlita, ja que ambdues fases són competitives entre si. És de crucial importància ressaltar que una vegada formada la corresponent perlita o bainita, aquestes no es tornen a transformar, és a dir, es mantenen durant tot el corresponent tractament tèrmic. Només es tornen a transformar en austenita quan han sigut escalfades per sobre de la temperatura eutectoide. Un altre aspecte important és que la màxima transformació marca dos comportaments diferents aparentment contradictoris:

- I. De la temperatura eutectoide a 540 °C, augmenta la velocitat de transformació de l'austenita en disminuir la temperatura. Això és deu al fet que la cinètica de gruixudes són d'alta temperatura i les fines de baixa. Això és així pel fet que el creixement de gra es veu afavorit per la difusió atòmica i es tracta d'un procés activat tèrmicament. Així doncs, la meitat superior del camp perlític, estarà format per perlita gruixuda i la meitat inferior per perlita fina; i el mateix ocorre amb la regió bainítica, encara que habitualment són estructures mixtes. A la figura 28 es mostren les microestructures de perlita gruixuda i fina, la transformació de les quals està determinada per la nucleació de la perlita, la qual augmenta amb la disminució de la temperatura.
- II. Per sota de 540 °C, la velocitat de transformació disminueix amb la disminució de la temperatura. Això es deu al fet que la cinètica de transformació està determinada pel creixement dels grans de bainita, que està governat per processos de difusió atòmica en el si de l'austenita, la qual es veu minvada en disminuir la temperatura.

Un altre aspecte a destacar és la formació gruixuda o fina de la perlita i la bainita en els seus respectius camps del diagrama TTT. Aquesta distinció és deguda a la major o menor grandària dels grans que es formen durant la solidificació, les fases gruixudes són d'alta temperatura i les fines, de baixa. Això ocorre pel fet que el creixement del gra es veu afavorit per la difusió atòmica, de manera que és un procés activat tèrmicament. Així doncs, la meitat superior del camp perlític estarà format per perlita gruixuda i la meitat inferior per perlita fina, i el mateix succeeix amb la regió bainítica, encara que habitualment són estructures mixtes. En la figura 28 es mostren les microestructures de perlita gruixuda i fina.

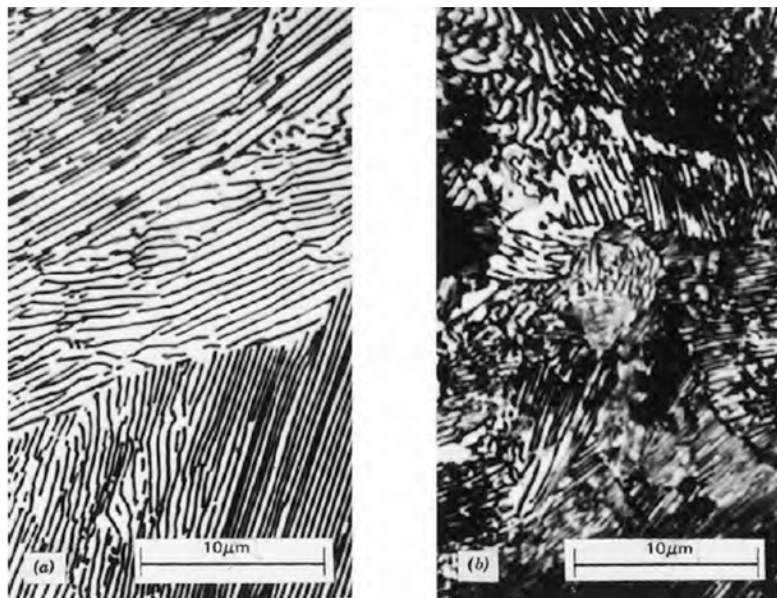


Figura 28. Microestructura d'un acer eutectoide amb estructura (a) de perlita gruixuda i (b) perlita fina. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

Mecànicament és més dura i resistent la perlita fina, ja que una menor grandària de gra implica necessàriament més quantitat de fronteres de fase que impedeixen el moviment de les dislocacions i, per tant, la seua deformació plàstica. Per al cas de la bainita fina i gruixuda, es reproduïx el que s'ha exposat anteriorment.

Així, els diagrames TTT donen informació sobre les transformacions sofertes i les fases presents en els acers quan es refreden a temperatura constant. Quan prenem com a base aquests diagrames, podem dissenyar l'estructura final d'un acer i, per tant, modular les seues propietats; si agafem com a exemple un acer amb una mateixa composició (eutèctica, en el present cas), pot donar lloc a un bon nombre d'acers diferents: 100 % martensític, 100 % de perlita gruixuda, 50 % de bainita fina i perlita fina, etc.

1.1.6. Diagrames de transformació per refredament continu

Com s'ha esmentat anteriorment, els diagrames TTT parteixen de la premissa d'un refredament a temperatura constant, encara que en la pràctica són difícils de dur a terme, ja que són necessaris grans focus tèrmics perquè la calor intercanviada entre aquest i l'acer refredat, mantinga la temperatura constant. Si no es compleix la condició de refredament a temperatura constant, el diagrama TTT pateix deformacions, les quals, afortunadament, no solen ser molt grans, però en alguns processos pot ser una situació crítica. En la figura 29 es mostra la comparació entre un diagrama TTT i TE (transformació per refredament continu, quan $T \neq cte$).

Com es mostra en la figura 29, les velocitats de transformació de l'austenita a perlita disminueixen, és a dir, els temps necessaris perquè es produïsquen les transformacions augmenten, quan es refreden a velocitat constant.

La manera de controlar el refredament en els diagrames TEC no és a través de la temperatura de refredament, sinó a través de la velocitat a la qual ocorre, un paràmetre al capdavant més senzill de controlar en la pràctica. Això és així perquè en funció del mètode que escollim per temprar tindrem una velocitat de refredament característica, o dit d'una altra manera, en funció del mètode escollit per refredar, tindrem una microestructura resultant distinta. En la figura 30, es mostren els equivalents dels diagrames TEC dels TTT de la figura 29.

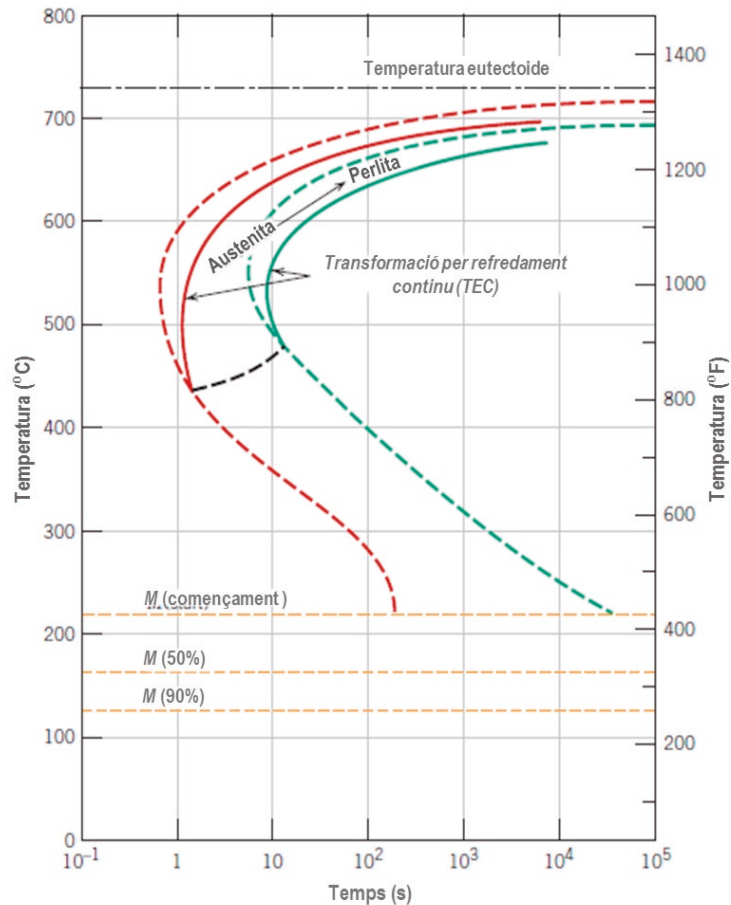


Figura 29. Comparativa entre un diagrama TTT i TEC per a un acer de composició eutectoide. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

Les corbes puntejades reflecteixen les diferents velocitats de refredament o els mètodes. Cal destacar que per refredament continu és difícil formar la bainita, ja que l'austenita es transforma generalment en perlita per a un acer de composició eutectoide, doncs les corbes de refredament no tallen a la regió bainítica (per això en la figura 30 (a) no apareix en la representació). Per a l'acer 4340 sí que és possible la seua formació a velocitats de refredament de 8,3 a 0,3 °C/min, tal com reflecteix la figura 30. Una altra qüestió a destacar és la presència d'una velocitat de refredament crítica o velocitat mínima a partir de la qual només es forma una estructura exclusivament martensítica, que és precisament la que frega el nas del diagrama TEC.

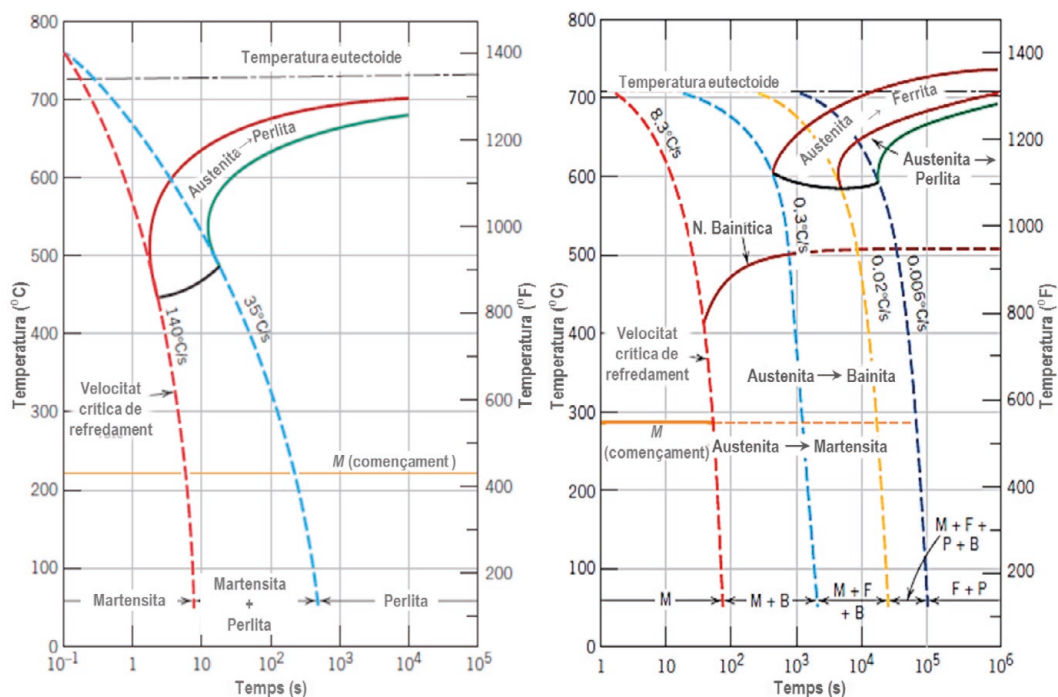
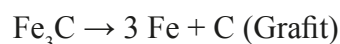


Figura 30. Diagrama TEC per a una acer (a) de composició eutectoide i (b) martensític 4340. Adaptat de *Ciència de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

1.1.7. Foneries

En realitat, el diagrama de fases Fe-C no és el que s'indica en la figura 12, ja que la cementita (Fe_3C) és una estructura metaestable que es descompon segons l'equació següent:



El temps necessari perquè la reacció transcorregi sobrepassa la vida útil de l'aliatge en la majoria dels acers, excepte en les foses amb un contingut en C superior al 2,1 % en pes. La grafitització¹⁷ es pot modular mitjançant la composició química, gràcies a la incorporació d'elements d'aliatge (Si, Ni, Mg, Mn, Cr...), com als tractaments tèrmics aplicats.

Es denominen foneries aquest tipus d'aliatges ferris perquè la seua temperatura de fusió és considerablement inferior a altres aliats a base de ferro. La temperatura de fusió d'aquests materials ve donada per la línia de liquidus, que comença des del contingut en C de 2,1 % en pes (1300 °C) fins 1150 °C en el punt eutèctic (4,3 % C en pes).¹⁸ A causa dels baixos punts de fusió són aliats que es conformen molt bé per emmotllar, ja que fonen amb facilitat com el seu propi nom indica.

17. Transformació de cementita en grafit $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{C}$ (grafit)

18. La frontera entre els acers i les foneries és precisament aquest punt, és a dir, el límit de solubilitat del carboni en l'austenita. A partir d'aquest límit comença a formar-se separatament cementita, que dona lloc a la grafitització en l'aliatge.

Són aliatges barats i fàcils de conformar, motiu pel qual industrialment presenten un alt interès per la seua bona relació propietats/costos. Hi ha quatre tipus principals de foses: gris, blanca, dúctil i mal·leable (vegeu la fig. 3, sobre la classificació dels aliatges). En general, no són enduribles mitjançant deformació en fred o en calent.

En la figura 31 es mostren les diferents varietats microestructurals que es poden formar de 3,5 % a 4,3 % en pes de carboni i en funció dels aliants i els tractaments tèrmics realitzats.

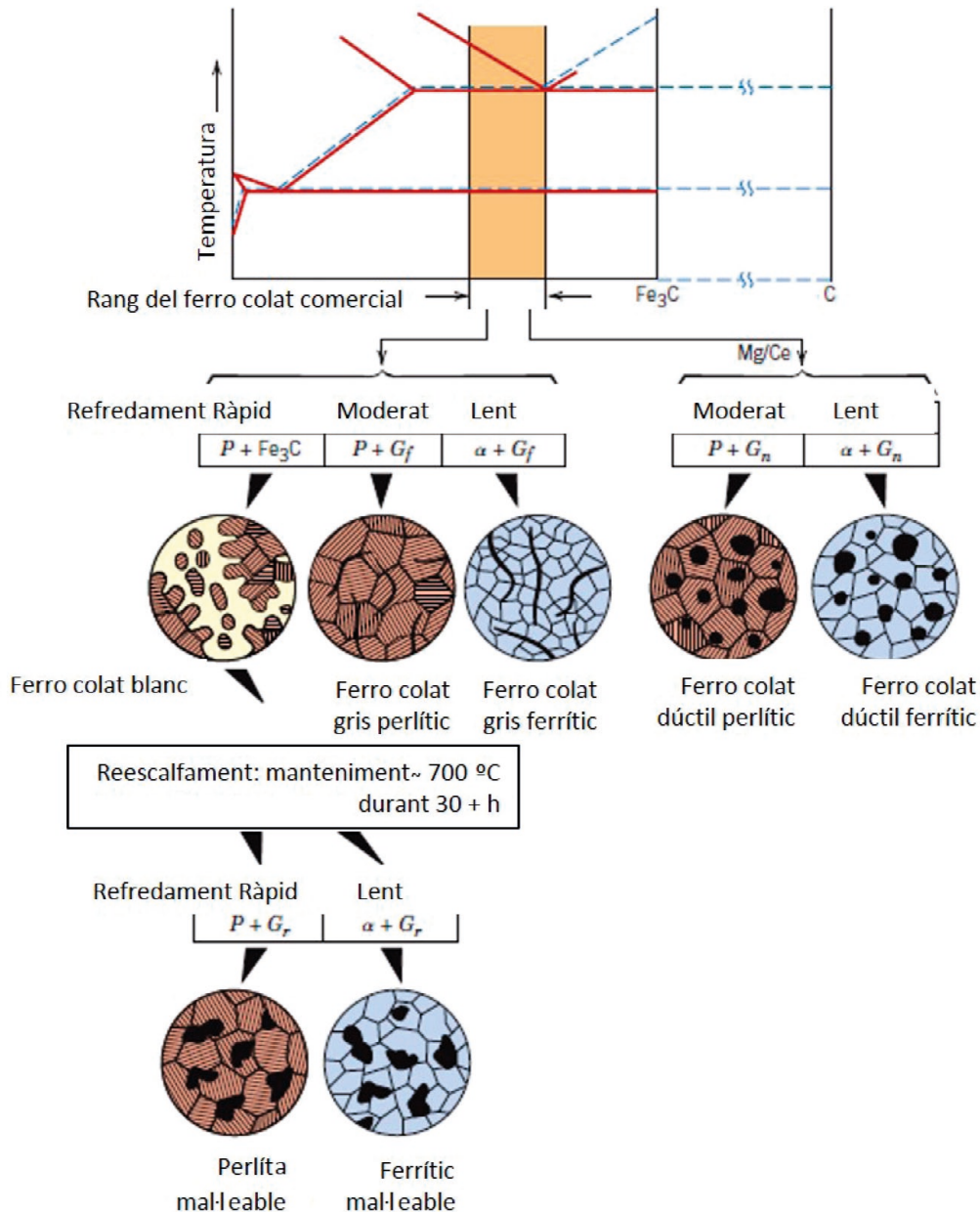


Figura 31. Quadre resum de la composició i dels tractaments tèrmics necessaris per a la formació de les principals fonerries fèrries comercials. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

a) Foses grises i foses dúctils

El nom de fosa grisa ve donat per l'aspecte grisenc que presenta la seua fractura, a causa de la presència del grafit laminar present a la superfície. El contingut en C varia del 2,5 % al 4 % en pes i se sol afegir Si per facilitar la grafitització de l'aliatge.¹⁹ En la figura 32 es mostra la microestructura d'una fosa grisa típica, on s'aprecien les escates de grafit. La matriu pot ser o ferrítica o perlítica depenent de la composició, el tractament tèrmic aplicat i dels aliants presents. La majoria dels aliatges de ferro presenten fòsfor com a impuresa del ferro colat. Aquest es combina formant fosfur de ferro (Fe_3P) que, juntament amb la perlita, forma l'estructura coneguda com a esteadita.

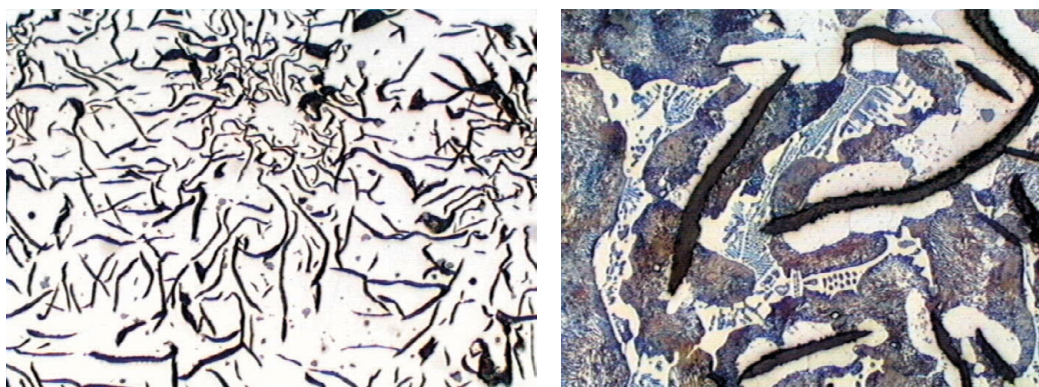


Figura 32. Microestructures de foses grises amb, a) matriu ferrítica a 100 augmentos i b) matriu perlítica (esteadita) a 400 augmentos. Adaptat del web: <http://www.esi2.us.es/IMM2/Pract-html/y2.html> (2017)

Les propietats mecàniques són pobres en relació amb altres aliatges ferris, per la seua microestructura. El grafit laminar actua com a concentrador de tensions, raó per la qual al ser sotmès a tracció es fractura amb una relativa facilitat. Per contra, presenta una alta resistència a la compressió i al desgast. Una altra característica que fa molt útil industrialment aquests aliatges és la capacitat d'absorbir i esmorteir vibracions, ja que presenta un bon comportament enfront d'esforços cíclics. Així mateix, mitjançant tractaments tèrmics i aliants es pot modificar fàcilment l'estructura i, per tant, les seues propietats finals.

L'addició de ceri o magnesi a la fosa dona lloc al fet que la formació del grafit seguisca una morfologia nodular, no laminar. Aquesta estructura es denomina fosa esferoidal o fosa dúctil (fig. 33).

19. Normalment de l'1 % al 3 % en pes de Si.

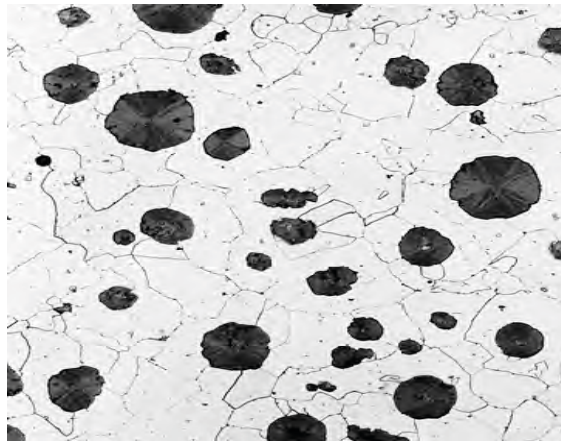


Figura 33. Microestructura d'una fosa dúctil amb matriu ferrítica a 200 augmentes. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

La matriu de les foses esferoidals pot ser ferrítica o perlítica, en funció del tractament tèrmic aplicat. Quan es porta a terme un tractament de recuita (al voltant de 700 °C durant diverses hores) la perlita es transforma completament en ferrita.

b) Foses blanques i foses mal·leables

Són aliatges amb baix contingut en Si de manera que la grafitització és baixa, i presenten gairebé tot el C en forma de cementita. La fractura d'aquests aliatges és de color platejada i brillant, degut al baix contingut de grafit, raó per la qual es denominen *foses blanques* (vegeu la fig. 34).

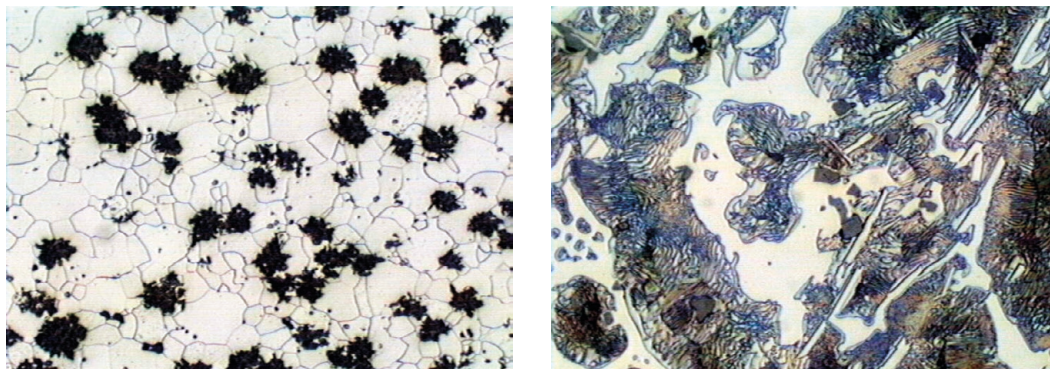


Figura 34. Microestructures de a) una foneria blanca a 400 augmentes i b) del tractament tèrmic de recuita i posterior refredament a velocitats lentes. Adaptat del web: <http://www.esi2.us.es/IMM2/Pract-html/y5.html> (2017)

Es formen mitjançant velocitats de refredament elevades que aconseguen que l'aliatge retenga al C en forma de cementita, que dona com a conseqüència una estructura dura i fràgil.

Aquests aliatges tendeixen a grafititzar a altes temperatures.²⁰ Uns altres factors que afavoreixen la grafitització d'aquestes foses, són la presència d'aliants, impureses i un elevat contingut en carboni. El tractament tèrmic de mal·leabilització de les foses blanques consisteix en una recuita a altes temperatures entre 850 °C i 1000 °C, que produeix la transformació de ferrita en austenita i, per tant, un enriquiment en carboni de l'aliatge.²¹ Posteriorment, es fa un refredament lent de la fosa amb l'objecte de promoure la descomposició de l'estructura de cementita en grafit. L'estructura resultant ve donada per rosetes de carboni en una matriu ferrítica. Com s'aprecia en la figura 35 els nòduls de grafit de reveniment (rosetes) no trenquen la continuïtat de la matriu de manera que l'estructura resultant presenta interessants combinacions de propietats, com són alta tenacitat i mal·leabilitat sense un detriment important de la duresa.

Quan es tempra l'aliatge en lloc de refredar lentament, s'obté l'estructura coneguda com a *ull de bou*, ja que no hi ha temps material perquè es produïska tota la difusió del carboni al llarg de l'aliatge (vegeu la fig. 35). Aquesta consisteix en rosetes de grafit envoltades de ferrita totalment grafititzada, embegudes en una matriu perlítica en la qual no s'ha produït la descomposició de la cementita pel refredament tan brusc que ha ocorregut.

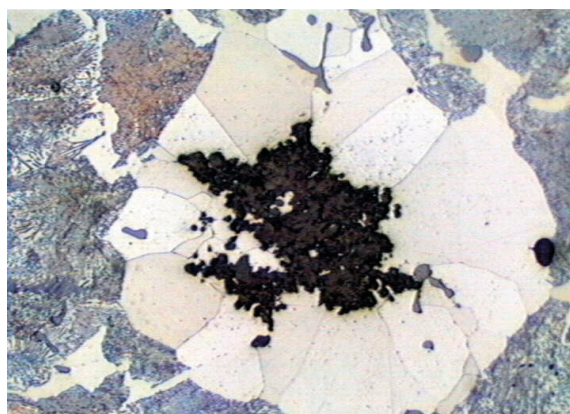


Figura 35. Microestructura de fosa dúctil sotmesa a refredament ràpid, que dona lloc a una estructura tipus ull de bou. Adaptat del web: <http://www.esi2.us.es/IMM2/Pract-html/y5.html> (2017)

1.1.8. Acers de baix aliatge

Hi ha diversos criteris de classificació dels acers. Els dos més emprats es basen en el seu contingut en carboni o segons la quantitat d'aliants presents. En aquesta obra es fa servir la classificació en atenció al percentatge d'elements d'addició.

20. Donat que és una reacció desfavorable per la seua cinètica

21. El límit de solubilitat del carboni en l'austenita és d'un 2,11 % enfront de només un 0,022 % en la ferrita.

a) Acers al carboni

El primer grup de classificació correspondria als acers al carboni o acers de construcció, que són els que presenten una menor quantitat d'elements d'aliatge i representen la major producció industrial d'aliatges de base ferro. Generalment no superen l'1 % en pes de carboni i un 2 % en elements d'aliatge a part del carboni. Com aliants principals, presenten manganès i silici que s'hi sumen com desoxidants i per evitar els efectes perjudicials de les impureses com el fòsfor i el sofre, de manera que afegeixen millores en les propietats mecàniques (increment en el límit elàstic). El silici evita a més, l'aparició de porus i l'efecte de xuclat.²² Com impureses, aquests acers presenten sofre, fòsfor, oxigen i hidrogen. A més, es poden agrupar en acers dolços, semidolços, semidurs i durs, segons el contingut en carboni, que és crucial en l'acer ja que determina el seu comportament mecànic i químic. En augmentar el contingut en carboni, s'incrementa la duresa i la temprabilitat, però disminueix la tenacitat, la soldabilitat i la resistència a la corrosió. Les aplicacions dels acers al carboni s'utilitzen principalment en projectes d'enginyeria civil.

b) Acers de baixa i mitja aliatge

Els acers de baix aliatge són els següents en complexitat, respecte a la seua composició química, ja que no posseeixen més d'un 4-8 % en elements d'aliatge. Són acers econòmicament atractius pel seu baix cost per aplicacions on no es poden emprar acers al carboni, ja que aquests posseeixen poca capacitat per ser endurits i són susceptibles de patir deterioraments per corrosió. Mitjançant l'aliatge es pot millorar: la capacitat d'enduriment, la duresa, la tenacitat, la resistència a la corrosió i al desgast. Els aliants més comuns dels acers són els següents:

- *Manganès*. Millora la duresa i en general s'empra com a enduridor. Millora l'acabat i les propietats tribològiques de l'acer. Té alts continguts en manganès, dificulta la soldabilitat i empitjora la ductilitat dels acers. N'augmenta la temprabilitat.
- *Fòsfor*. Tendeix a segregar, però en menor grau que el carboni i el sofre. Augmenta la resistència al desgast i la duresa; per contra disminueix la ductilitat i la resistència a l'impacte. En acers de baix carboni, s'hi afegeix per millorar la seua màquina.
- *Sofre*. Disminueix la ductilitat, la resistència a l'impacte i la soldabilitat. En general es limita bastant la quantitat de sofre en els acers. Per la seua alta tendència a la segregació s'empra en ocasions per millorar la màquina.
- *Silici*. S'empra com a desoxigenant. Augmenta la resistència de l'acer encara que menys que el manganès. Empobreix l'acabat superficial de l'acer. És un element que varia bastant d'un acer a un altre.

22. És un defecte de fosa, tot i que també passa durant la soldadura, que consisteix en una contracció de l'acer sòlid respecte a la seua fase líquida, de forma que s'originen problemes de tensions en la peça. Defecte produït al final de la colada en un motlle, si no hi ha prou metall.

- *Coure*. Empitjora certs tipus de soldadura i el treballat en calent. Millora el comportament enfront de la corrosió, però empitjora l'acabat superficial de l'acer.
- *Plom*. Per la seua tendència a segregarse'l pot afegir als acer per millorar la seua màquina. Aquesta ja en desús.
- *Bor*. S'addiciona per millorar la temprabilitat i la duresa. S'empra sobretot en els acers amb baix contingut en carboni, on els seus efectes són més notables.
- *Crom*. La seua aplicació per antonomàsia és l'aliatge en acers inoxidable per crear la capa passiva d'òxid de crom. Per sota del 8 % en pes no confereix caràcter inoxidable, però millora el comportament enfront de la corrosió dels acers. Posseeix una alta tendència a la formació de carburs i, per tant, a empitjorar la soldabilitat. Millora la resistència a l'abració i actua com a enduridor.
- *Niquel*. És un altre dels aliants principals dels acers juntament amb el crom. Estabilitza la fase austenita i millora el comportament enfront de la corrosió dels acers. Augmenta en gran mesura les propietats mecàniques en els seus aliatges i facilita l'aplicació de tractaments tèrmics ja que disminueix les velocitats de refredament.
- *Molibdè*. S'empra fonamentalment per millorar el comportament enfront de la corrosió (és eficaç enfront de la corrosió localitzada) i la fluència en calent. També augmenta la duresa i és estabilitzador de la fase austenita de l'acer.
- *Niobi*. És un gran enduridor, encara que pot donar lloc a fragilitat en l'acer resultant, raó per la qual és important fer-hi un afinament de gra durant el seu processat. Millora la soldabilitat dels acers perquè dificulta la precipitació de carburs de crom.
- *Tungstè*. Augmenta la duresa, tenacitat i resistència al desgast a temperatures elevades.
- *Alumini*. És emprat fonamentalment com a desoxigenant. És molt efectiu en el control de la grandària de gra dels acers.
- *Titani, zirconi i vanadi*. Milloren el comportament enfront de la corrosió. Milloren la duresa i tenacitat. Limiten el creixement de gra. També tenen cert caràcter desoxigenant.

Una vegada vistos els elements més comuns que presenten els acers i la seua influència en les propietats d'aquests, ens centrarem en aquells que estan dotats d'altres prestacions mecàniques o per a eines. Segons l'²³AISI els acers d'alta resistència es classifiquen en grups designats per una lletra majúscula que representa una característica o ús d'aquests (vegeu la taula 3).

23. American Iron and Steel Institute, AISI.

Taula 3. Quadre resum dels acers d'alta resistència

Grup	Tipus
Temprats a l'aigua	W
Resistents a l'impacte	S
Treballat en fred	O. Temprables a l'oli
	A. Temprables a l'aire
	D. Alt carboni i crom
Treballat en calent	H. Base Cr, Base W o Base Mo
Alta velocitat	T. Base W
	M. Base Mo
Emmotllament	P
Propòsits específics	L. De baix carboni
	F. Carbur de Tungstè

Els acers del tipus W són essencialment acers al carboni (fins a 1,4 % en pes), encara que poden contenir Cr i V (menys de l'1 % en pes). Es fan servir en eines de fusteria i tornejat. Són durs i amb bona resistència al desgast. Els acers del grup S són acers d'alta tenacitat. Posseeix fins a un 0,65 % en pes en carboni i poden estar aliats amb Cr, Mo o W (fins a un 4 % en pes). És fan servir en aplicacions on s'hagen de suportar impactes repetits, com en cisalles de tall.

El grup O i A difereixen en els seus aliants, ja que tenen el Cr com aliant principal que pot incorporar fins a un 5 % en pes. El contingut de C és variable del 0,5 % fins a l'1,5 %, i els més aliats són els acers temprables a l'aire. Presenten una gran resistència al desgast i la duresa i s'empren en eines com: matrius de colat de pressió o espigues, xanques, etc.

Els acers del grup P s'empren en motlles per a plàstics, etc. Presenten menys contingut en carboni (per sota del 0,35 %, generalment) que altres grups pel que són més dúctils. Poden incorporar Cr, Mo o Ni com aliants en continguts no superiors al 5 %. És de summa importància l'acabat superficial raó per la qual redueixen el contingut en silici de manera dràstica i presenten una moderada resistència a la corrosió.

Els acers de propòsit especial de les sèrie L incorporen Mn, Cr, Mo i Ni; encara que no més d'un 4 % en el pes total. Unit al seu baix contingut en carboni dona com a conseqüència acers extremadament tenaços, presenten una excel·lent soldabilitat i maquinabilitat. S'empren en embragatges, encunys, serres de disc, etc. La sèrie F incorpora tungstè per millora la resistència al desgast, són temprables a

l'aigua com la sèrie W. Aquestes dues famílies d'acers es manufacturen de manera molt acurada per mantenir una composició molt homogènia i controlada. Per a això s'empren forns elèctrics i els processos d'afinament²⁴ són molt exigents; el mateix succeeix amb els tractaments tèrmics a què són sotmesos. En conseqüència, encara que no siguin acers d'alt aliatge són econòmicament costosos i presenten una moderada resistència a la corrosió.

Els següents grups d'acers per a eines, ja no són acers de baix aliatge ja que presenten més d'un 8 % d'elements d'aliatge. El grup D són acers de mitjà o alt aliatge ja que conté un 12 % de crom, a més d'altres aliants com V o Mo (fins a un 4 %). A més també posseeix un molt alt contingut en C, de l'1,5 % al 2,35 % en pes i són de molt alta duresa i resistència al desgast. S'empren en punxons, estampadors i calibradors i presenten una moderada resistència a la corrosió.

La família d'acers del grup H tenen com aliants principals Cr, Mo i W. S'usen per a la forja i l'extrusió. El contingut mitjà en carboni (0,35-0,60 %) i el seu contingut en aliants (12-22 %) fan que els acers tipus H puguin endurir-se a l'aire i ser resistents a l'impacte i la fluència en calent. Poden incorporar a més fins a un 2 % en vanadi. Són acers cars, d'alt aliatge que s'empren a altes temperatures. Presenten bona resistència a la corrosió.

Finalment, els acers d'alta velocitat són acers molt aliats (25 % en pes o superiors d'elements d'aliatge). S'empren en torns, freses i aplicacions on l'alta fricció genera un important desgast. Són els acers de les classes T i M, depenent del seu aliant principal. A causa del seu aliatge formen gran quantitat de carburs raó per la qual poden treballar sense perdre el fil i tallar a temperatures superiors als 500 °C,²⁵ a més de presentar una excel·lent resistència a la corrosió.

Un altre grup d'acers d'alta resistència mecànica són els anomenats acers microaliats o acers HSLA,²⁶ són acers de propòsit especial, els quals es manufacturen sobre la base d'una composició determinada. Els acers HSLA es dissenyen en atenció a uns requeriments mecànics determinats. El més notable és la seua disminució en densitat respecte a altres acers convencionals, així com una transició dúctil fràgil de molt baixa temperatura. A més presenten un comportament davant la corrosió entre moderat i bo, així com una bona soldabilitat. Des del punt de vista composicional posseeix un baix contingut en carboni (0,003-0,2 % en pes) així com la presència en funció dels requeriments de: Mn, Cr, Mo, Si, Ni, Cu (< 1 % en pes) i Tu, Nb, V (< 0,25 % en pes). Estructuralment són ferrítics o ferrítico-perlítics a diferència d'una gran part dels acers per a eines que són martensítics. Així mateix presenten una dispersió molt fina i homogènies de carburs que, com a conseqüència, ofereixen altes resistències a la tracció i tenacitat.

24. Com la desoxigenació per argó (AOD), processos de buit (ALD), així com refinament electrostàtic (ESR).

25. Són resistents als processos de descarburació o pèrdua de carboni en la superfície de l'acer per culpa de la temperatura i amb això la pèrdua del tall de tall de l'eina.

26. High-strength low-alloy, per les seues sigles en anglès.

1.1.9. Acers d'alt aliatge

Els acers d'alt aliatge es divideixen en dos grans grups: acers inoxidable i acers especials. Es considera un acer inoxidable a partir d'un 10 % en pes de crom,²⁷ encara que el més habitual és que presente un percentatge superior al 12 %. El crom s'oxida selectivament formant el seu propi òxid (òxid de crom) i generant una pel·lícula passiva²⁸ que protegeix el material enfront de l'avanç de la corrosió. Aquesta pel·lícula es repara, és a dir es torna a generar quan es fa malbé, pel que és una barrera de difusió molt eficaç. Així mateix, segons la microestructura de l'acer el podem classificar com acer inoxidable ferrític, austenític o martensític. En la taula 4 es comparen les principals característiques entre els tres grans grups d'acers inoxidables.

Taula 4. Comparativa de les propietats de diferents acers inoxidables segons la seua microestructura

Tipus	Resistència a la corrosió	Duresa	Tractaments tèrmics	Soldabilitat	Magnetisme
Martensítics	Moderada	Alta	Si	Roïna	Si
Ferrítics	Bona	Mitja	Si	Moderada	Si
Austenítics	Excel·lent	Alta	No	Excel·lent	No

En general, es pot afirmar que els acers amb la millor relació de propietats mecàniques, resistència a la corrosió i soldabilitat són els acers austenítics. Però presenten l'inconvenient de ser els acers més aliats i, per això, els més cars, sobretot per l'alt contingut en níquel que és un dels elements que més encareix el cost de l'aliatge. Per aquest motiu, en general i per a la major part de les aplicacions, es poden emprar acers ferrítics que són més econòmics.

En la figura 36, es mostren les relacions existents entre els diferents grups d'acers inoxidables més emprats industrialment, prenent com a base l'acer AISI 304 o 18/8 com és conegut popularment.

27. A partir del 8 % en pes de crom, ja presenta cert caràcter inoxidable.

28. Aquesta pel·lícula passiva reuneix les tres característiques següents: impedeix la difusió d'espècies químiques en el seu si, és molt compacta i és molt adherent amb el material base.

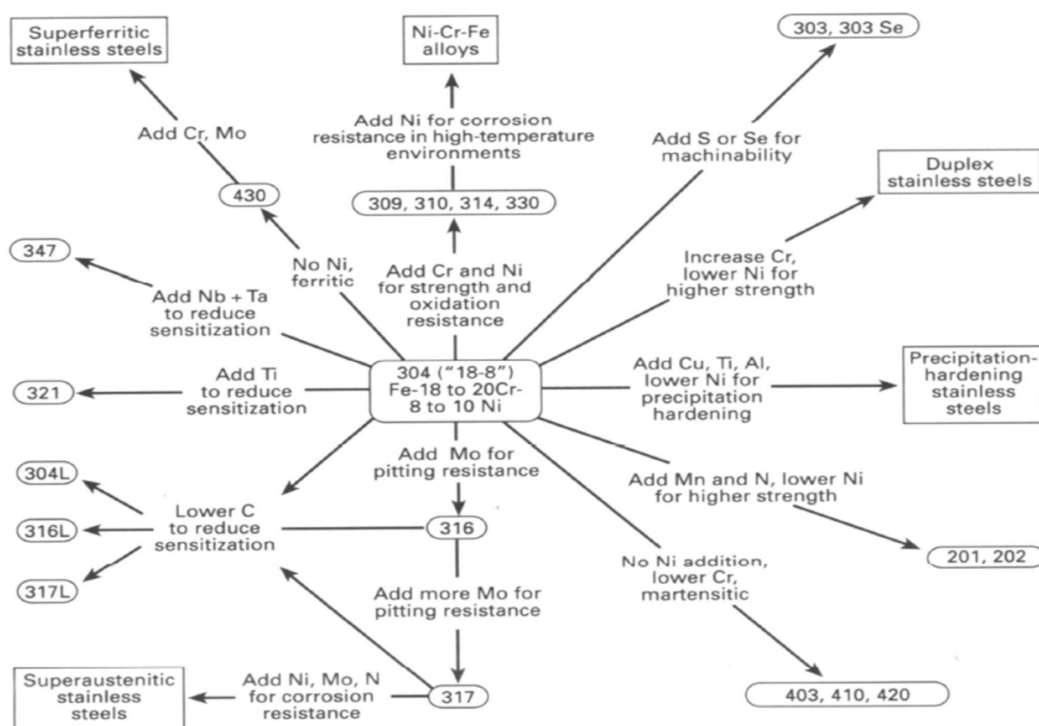


Figura 36. Quadre resum de les relacions existents entre els diferents acers inoxidables, vol. I, ASM International

a) Acers Inoxidables ferrítics

Els acers inoxidables ferrítics posseeixen entre un 10 % i un 30 % en pes de crom i un contingut en carboni inferior al 0,1 %. Malgrat el baix contingut en carboni respecte a altres acers inoxidables la seua soldadura genera certs problemes associats a la sensibilització²⁹ i al creixement de gra que fragilitza les unions. Però presenten certes característiques fonamentals com són la seua bona resistència a la corrosió per picada, a la fatiga i a la fluència en calent (*creep*). A més a més, són econòmicament més competitius respecte a altres materials. Tampoc pateixen transformacions de fase en ser sotmesos a tractaments tèrmics, de manera que no s'endureixen per tempe, però si que ho poden ser per treballat en fred (acritud). Com a principals inconvenients presenten un excessiu creixement de gra, transició dúctil-fràgil com a conseqüència de la seua estructura cúbica centrada en el cos de la ferrita i una gran susceptibilitat a la fragilització per hidrogen. En general, són acers de plasticitat mitjana entre els austenítics i els martensítics.

Es distingeixen cinc graus, segons el seu aliatge:

- Grup 1: Des de 10 % fins al 14 % en pes de Cr, se'ls denomina també *acers resistents a l'aigua*. Presenta estructura ferrítica completa en tots els marges

29. S'anomena sensibilització la zona pròxima al cordó de soldadura en la qual es produeixen precipitats de carburs de crom ($Cr_{23}C_6$) de manera que es disminueix la participació d'aquest en la formació de la capa passiva i, en conseqüència, se n'afavoreix la corrosió.

de temperatures i una presència molt baixa d'elements intersticials, com el nitrogen. S'empra en aplicacions que no requereixen altes prestacions enfront de la corrosió com poden ser els contenidors, tancs d'emmagatzematge de substàncies no corrosives, etc.

- Grup 2: Entre un 14 % i un 18 % en pes de Cr, són els més emprats per la indústria. El contingut en carboni varia del 0,03 % al 0,08 % en pes. En aquests acers cap una petita martenització de l'estructura que dona lloc a estructures mixtes ferríticomartensítica, en ser emprats des de 1100 °C. Aquests acers presenten més duresa que els de grau 1 i comportaments enfront de la corrosió similars a acers austenítics (en ambients no molt severos). Resisteix bé l'atac de l'àcid nítric i la majoria d'àcids orgànics. S'empra en tancs per a productes químics, càmeres de combustió, embellidors, etc.
- Grup 3: Entre el 14 % i el 18 % en pes de Cr i altres elements estabilitzadors (Ti, Nb, Zr, etc.). Aquests elements permeten la formació dels seus corresponents carburs i nitrurs, i deixen una matriu completament ferrítica amb un contingut en carboni i nitrogen menor del que s'ha formulat. Així mateix, l'addició d'aquests elements milloren les propietats de l'acer com són: la resistència a la corrosió localitzada o per picada (Ti), la resistència a la fluència en calent (Nb), etc. Un aspecte important a destacar dels acers ferrítics estabilitzats és la seua bona soldabilitat respecte als seus anàlegs, ja que no es produeixen precipitats de carburs de crom durant la soldadura. S'utilitzen en algunes aplicacions en què es requereixen acers austenítics (AISI 304 o similars) amb el consegüent estalvi econòmic.
- Grup 4: Presenten un contingut en crom del 16 % al 18 % en pes i l'addició de molibdè, el que fa que resulten acers amb un excel·lent comportament enfront de la corrosió, similar als acers austenítics, però amb una microestructura completament ferrítica. En la figura 37 es mostra una micrografia de l'acer AISI 444, en la qual s'observen els precipitats de compostos intermetàl·lics (les partícules fosques de la figura), que milloren la resistència mecànica. A més, s'observen els grans d'una matriu ferrítica típica. El seu principal inconvenient és la susceptibilitat a l'hora de precipitar carburs a altes temperatures, de manera que en serveis perllongats puguen patir fragilització per la precipitació d'aquestes espècies. S'empren en ambients exigents com són les resistències elèctriques d'escalfadors, en ambients marins, etc.
- Grup 5: Acers ferrítics amb més del 18 % en pes de crom, també se'ls denomina *acers superferrítics*. És habitual que presenten continguts en Cr del 25 % al 30 % i un baix contingut en carboni i, a més a més, addicions de Mo, Ni, Cu, etc. Exhibeixen comportaments enfront de la corrosió comparables o superiors respecte als acers austenítics al molibdè (AISI 316 o similars). Tenen l'inconvenient de posseir una pèssima soldabilitat a causa de l'alt contingut en Cr, per tant se sensibilitzen amb una gran facilitat (disminuint dràsticament el contingut en Cr de l'acer) a les zones afectades tèrmicament durant la soldadura.³⁰ Per millorar aquesta minva, es poden estabilitzar amb Nb o Tu i, d'aquesta manera, dificulten la precipitació de carburs de crom. S'empren en centrals nuclears, geotèrmiques i dessalinitzadors, on les condicions de servei són extremes. Són acers que presenten un elevat cost econòmic i altes prestacions.

30. També es denomina HAZ o Heat Affected Zone.

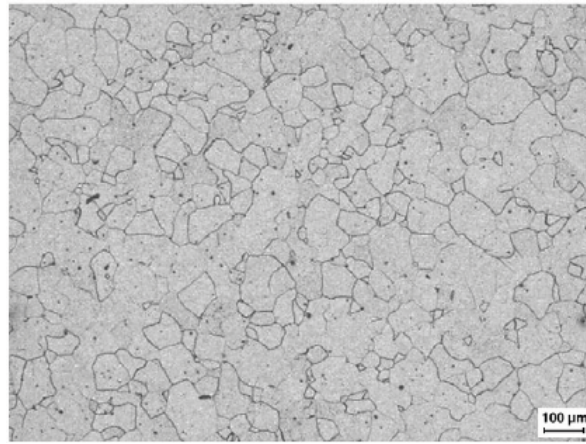


Figura 37. Microestructura d'un acer ferrític AISI 444. Aquest presenta addició de niobi i molibdè per millorar el seu comportament enfront de la corrosió. Les motes negres representen precipitats de carbonitrurs. Adaptat d'*ASM Handbook of Materials*, vol. IX

b) Acers inoxidable martensítics

Els acers inoxidable martensítics³¹ posseeixen un contingut en crom del 10 % al 18 % en pes, així mateix, el contingut en carboni pot oscil·lar des d'un 0,08 % fins a un màxim d'un 1,2 % en pes. La martensització de l'acer s'aconsegueix mitjançant un primer tractament tèrmic de temprat, i l'estructura final de l'acer pot ser completament martensítica o no. Posteriorment, un segon tractament de reveniment³² s'hi aplica per donar les propietats desitjades al material. En aquest tractament tèrmic (reveniment) es pot produir una disminució no desitjada de les propietats mecàniques, això ocorre a causa del fenomen conegut com a «fragilització del reveniment» que dependrà fonamentalment del contingut en carboni de l'acer. El rang de temperatures en què pot donar lloc a la fragilització oscil·la entre els 400 °C i els 550 °C, raó per la qual s'ha d'evitar aquest rang.

En l'escalfament, la formació d'austenita passa molt ràpidament, però la seua transformació a ferrita en el refredament és bastant lenta. Per això aquests acers tenen tendència a patir una transformació martensítica quan se'ls refreda des de temperatures en què l'austenita és estable, fins i tot quan es refreda l'aire (per això es diu que són acers temprables a l'aire).

En la figura 38 es mostra el diagrama Fe-Cr, on es pot apreciar que la fase austenítica (Fe γ) no està present en cap rang de temperatures quan s'addiciona més d'un 12 % en pes de crom,³³ de manera que l'aliatge està constituït només per ferrita de manera que no pot ser temprada. No obstant això, l'addició de carboni als aliatges ferro-crom incrementa el rang en què l'austenita hi és present a altes temperatures.

31. Aquesta estructura es denomina així en honor al pare de la metal·lografia moderna Adolf Martens.

32. Per eliminar tensions en l'acer i reduir la seua fragilitat o, dit d'una altra manera, per augmentar la tenacitat del material.

33. Per això es diu que el crom és un element fortament al·fagen, perquè estabilitza la fase α del ferro (ferrita).

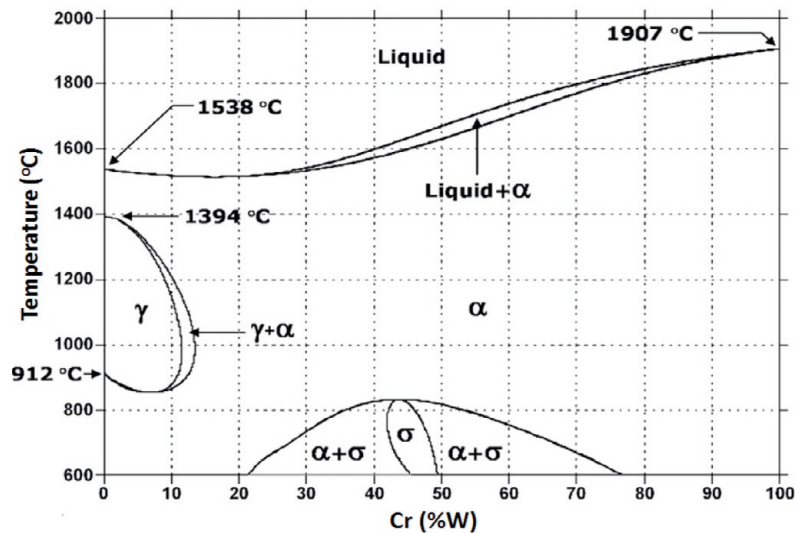


Figura 38. Diagrama de fases de Ferro-Crom. Adaptat d'ASM Handbook of Materials, vol. III, ASM International

Aquests acers presenten una gran duresa (pròpia dels acers amb estructura martensítica) amb un moderat comportament davant la corrosió, depenent del mitjà. Així mateix, per la seua estructura i composició presenten un comportament magnètic i una pobra soldabilitat i a l'addicionar níquel o molibdè es millora la resistència a la corrosió i la tenacitat. El níquel³⁴ facilita la formació d'austenita, que és necessària per poder temprar posteriorment l'acer i així mateix preveu la formació de ferrita lliure. L'addició de petites quantitats de sofre o seleni en facilita la maquinabilitat. En la figura 39a es mostra la microestructura d'un acer martensític AISI 440 en què es poden apreciar les partícules esfèriques de Fe_3C en una matriu ferrítica, típica d'un procés de reveniment. En la figura 39b s'observa la típica microestructura acicular de la martensita corresponent encara a l'acer AISI 410.

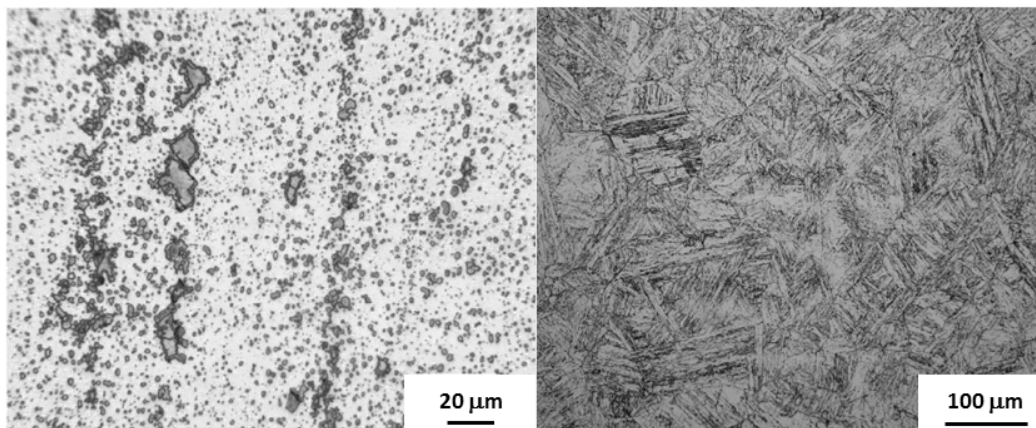


Figura 39. Microestructures de dos acers martensítics típics, a) AISI 440 i b) AISI 410. Adaptat d'ASM Handbook of Materials, vol. IX ASM International

34. El níquel és l'element gammagen per excel·lència, és a dir, és un element estabilitzador de la fase γ del ferro (austenita).

Exemples típics d'aquests acers són alguns AISI de la sèrie 400, com ara l'AISI 420 o l'AISI 440.³⁵ En funció de la seua estructura i característiques s'hi distingeixen tres tipus:

- Acers martensítics purs: Presenten elevats continguts en carboni, superiors al 0,2 % en pes.
- Acers mixtes ferríticomartensítics: Són acers ferrítics amb molt alt contingut en carboni, pel que són temprables i, per tant, d'estructura mixta. La principal característica és la seua bona resistència a la fluència en calent per la qual cosa s'empren fonamentalment en turbines de vapor, gas, etc.
- Acers de martensítics tenaços: En incorporar níquel, permet la formació de martensita amb baixos continguts en carboni (inferior al 0,06 % en pes), de manera que presenten més tenacitat que els seus homòlegs.

En la figura 40, es mostra un quadre comparatiu dels acers inoxidable martensítics i ferrítics més comuns (sèrie AISI 400) dels seus usos, aplicacions, composicions i tractaments tèrmics. A més es posen de manifest les semblances i relacions entre els acers ferrítics i els martensítics.

c) Acers inoxidable austenítics

Aquests acers estan formats per una matriu austenítica com el seu propi nom indica de Fe γ . Aquesta és una fase estable a altes temperatures en l'acer, normalment per sobre de 723 °C. Generalment l'estructura d'equilibri en un acer és la ferrita (Fe α) o perlita, però mitjançant l'addició d'elements estabilitzants de la fase gamma és possible obtenir aquesta fase a temperatura ambient. Anton Scheaffler va crear un diagrama que prediu l'estructura d'un acer en funció dels aliants presents. El diagrama consta de dos eixos en els quals es representen els equivalents de crom³⁶ i en l'altre els equivalents de níquel³⁷ (elements gammàgens), en els eixos x i y , respectivament:

$$Eq_{Cr} = \% Cr + \% Mo + 1,5 \cdot \% Si + 0,5 \cdot \% Nb$$

$$Eq_{Ni} = \% Ni + 30 \cdot \% C + 0,5 \cdot \% Mn$$

Un element és alfa gen quan estabilitza l'estructura ferrítica (o fase alfa, d'aquí el seu nom) de l'acer, i gamma gen quan, per contra, estabilitza la seua fase austenítica (o fase gamma).

En la figura 41, es mostra el diagrama de Scheaffler on es poden diferenciar els camps de domini de les estructures austenita, ferrita, martensita i les seues mescles en els acers inoxidable. Aquest diagrama és de summa importància en la soldadura dels acers inoxidable i proporciona informació valuosa en el camp de la metal·lúrgia que sobrepasa els objectius d'aquest volum.

35. Aquest és precisament l'acer inoxidable més dur.

36. Dona compte dels elements alfa gens.

37. Dona compte dels elements gamma gens.

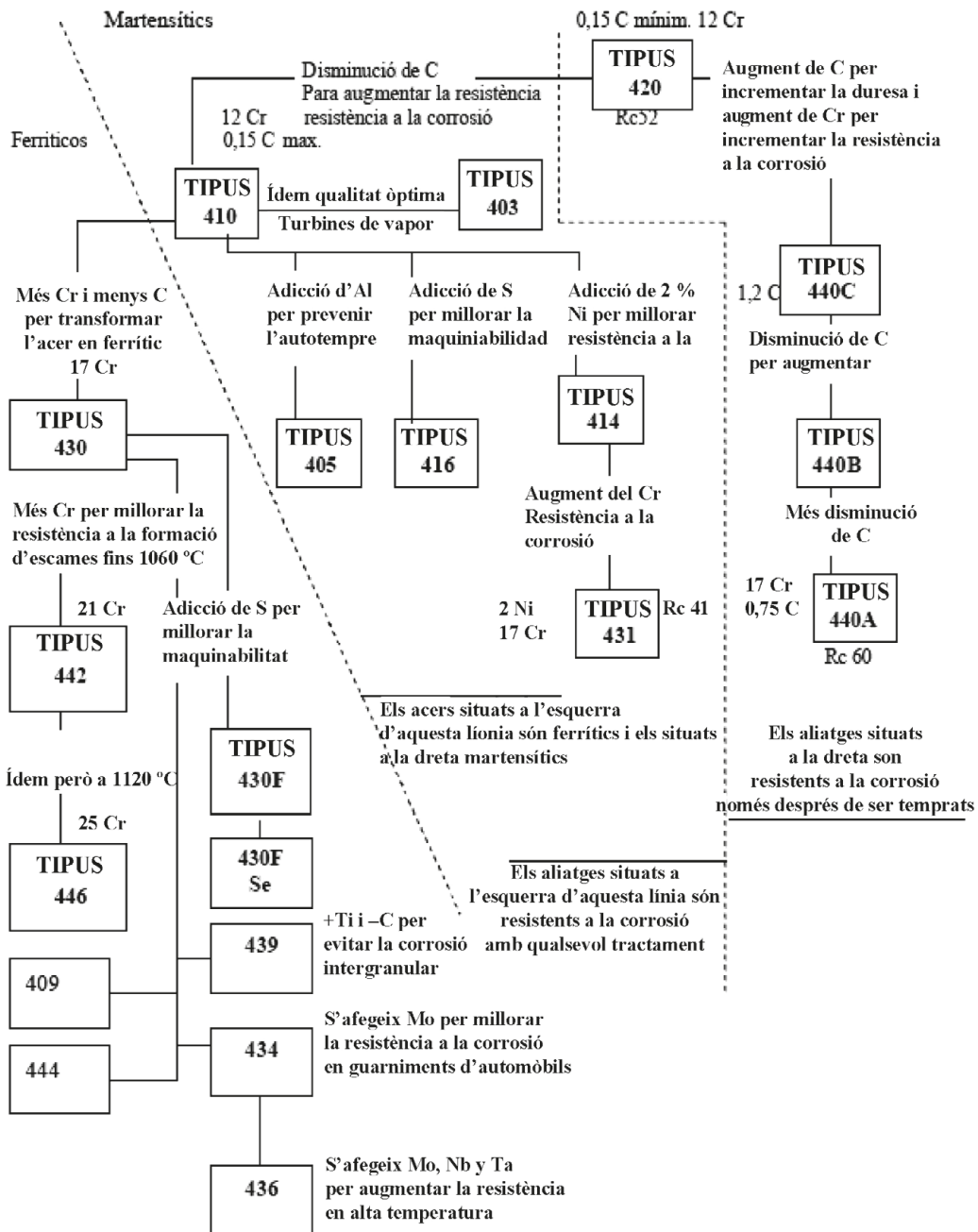


Figura 40. Quadre dels acers ferrítics i martensítics més emprats. Adaptat del web <http://www.termosoldex.pe> (2017)

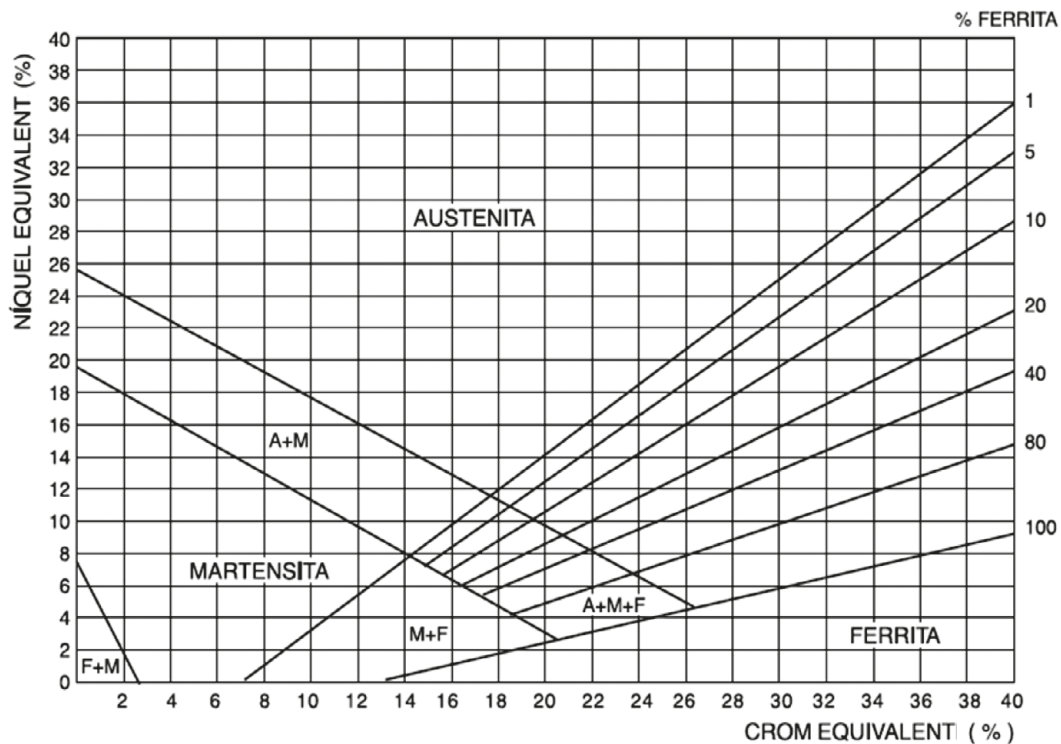


Figura 41. Diagrama de Scheaffler. Adaptat del web <http://blog.utp.edu.co/metalografia/7-aceros-inoxidables/> (2017)

Des del punt de vista composicional són aliatges ternaris i els components majoritaris són ferro, crom (16-26 % en pes) i níquel (8-20 % en pes). Són sumament conformables causa de l'estructura cristal·lina de l'austenita (FCC) que poseix dotze sistemes de lliscament per a la progressió de les dislocacions.³⁸

En la figura 42 s'observen els plans de macla dels grans d'austenita³⁹ (línies paral·leles) característics dels acers austenítics que augmenten la resistència mecànica d'aquests acers. Així mateix poden endurir-se mitjançant la deformació en fred, no mitjançant temple. Aquests acers destaquen mecànicament per la seua gran ductilitat, conformabilitat, tenacitat i excel·lent resistència a l'impacte. Una altra característica peculiar de l'estructura de l'austenita és que no presenta magnetisme a causa de l'ordenament dels àtoms de ferro i de carboni. Quan es deforma en fred, sí que pot adquirir un cert magnetisme, això es deu a la deformació en l'estructura i la consegüent pèrdua de l'ordenament dels spins.

38. La progressió de les dislocacions és la principal raó per la qual s'explica la deformació plàstica en materials cristal·lins, com són els metalls.

39. L'austenita rep el nom en honor del metal·lúrgic anglès sir William Chandler Roberts-Austen.

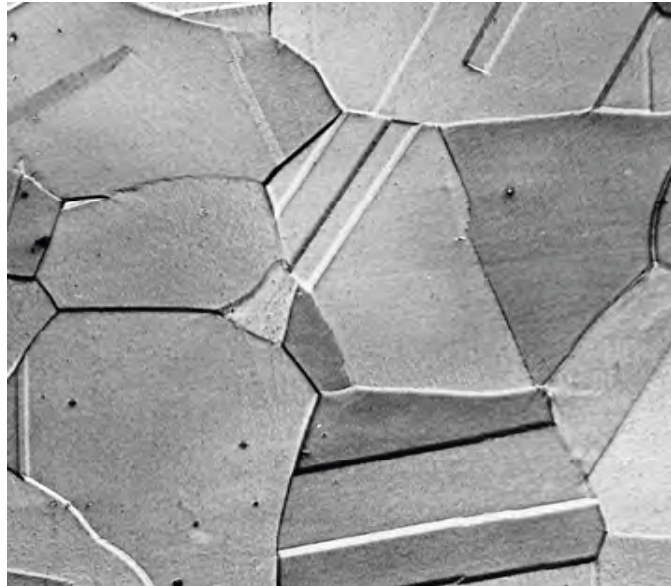


Figura 42. Microestructura d'un acer inoxidable austenític AISI 304-325 augmentada.
Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

Des del punt de vista químic són els acers que millor es comporten contra la corrosió (excepte acers especials), i s'empren generalment en ambients severos, com poden ser: la fabricació d'envasos, contenidors i canonades per a la indústria química i petroquímica, a la indústria alimentària, la construcció, a les centrals nuclears, etc. El principal inconvenient que presenten és el seu alt cost respecte a altres acers, principalment a causa de l'alt contingut en níquel i crom presents en l'aliatge. Les principals famílies d'acers austenítics són les sèries AISI 200 i 300. En la sèrie 200⁴⁰ s'addiciona entre un 5 % i un 20 % en pes de manganès, a més de la incorporació de nitrogen per incrementar notablement la resistència mecànica d'aquesta família d'acers i presenten un contingut baix de Ni. La família de la sèrie 300 són els prototips dels acers inoxidable austenítics i els més emprats són:

- AISI 304: Presenta una excel·lent mal·leabilitat i ductilitat, resistència a la corrosió fins a 920 °C (operant en discontinu) i bona soldabilitat.
- AISI 316: Similar a l'anterior, però amb la incorporació entre un 2 % i un 3 % en pes de molibdè millora substancialment el comportament de l'acer contra la corrosió localitzada (ambients salins,...).
- AISI 321: L'addició de titani millora la corrosió a altes temperatures, s'empra en motors, forns, etc.

Així mateix, cal destacar els anomenats acers superaustenítics que presenten en aliatge nitrogen i molt baixos continguts en carboni. En la taula 5, es mostra la composició d'un acer d'aquestes característiques.

40. Com a curiositat històrica, la sèrie 200 va ser desenvolupada en la Segona Guerra Mundial per metal·lúrgics anglesos per plantar cara al bloqueig naval que patien per part dels alemanys que ocasionava el desproveïment de Ni que patien.

Taula 5. Composició en pes de l'acer superaustenític UNS S32654, també conegut comercialment com Avesta 654 SMO

	C	N	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	Si	S	P
UNS S32654	< 0,02	0,5	25	22	8	4	0,6	0,5	< 0,005	< 0,03

Els elevats continguts en Ni, Cr i Mo proporcionen una excel·lent resistència a la corrosió en ambients extrems⁴¹ i a altes temperatures, com poden ser: dessalinitzadors, incineradores de residus o ambients clorats i amb presència de diòxid de clor. Així mateix, presenten una elevada maquinabilitat i soldabilitat, pròpia dels acers austenítics. La resistència a la tracció d'aquests acers és superior als seus homòlegs, a causa de la incorporació de nitrogen, que és un element més eficaç en la fixació de les dislocacions que el carboni. Són acers que es poden endurir per treballat en fred, no mitjançant temple.

d) Acers inoxidable especials

Un primer grup dins d'aquest apartat són els denominats acers enduribles mitjançant precipitació o acers PH.⁴² Es van desenvolupar durant els anys 1940-1950 a causa dels requeriments tècnics de la indústria aeronàutica. En l'àmbit composicional presenten proporcions Cr/Ni variables en funció de l'acer en qüestió, a més d'addicions d'elements que afavoreixen la precipitació de manera controlada d'elements susceptibles de distorsionar la xarxa com són: Al, Nb, Ti, Nb o Cu. Poden ser d'estructura austenítica com poden ser l'AISI 660, de naturalesa martensítica com l'AISI 630 o d'estructura mixta austenítica/martensítica com l'AISI 631. Tenen en comú que tots ells necessiten ser sotmesos a un tractament tèrmic per aconseguir la precipitació dels compostos intermetàl·lics responsables de l'enduriment. Així mateix solen ser treballats en fred per afavorir la precipitació de les fases enduridores, aquests acers presenten una bona resistència a la corrosió (equivalents als acers austenítics de la sèrie 300) i gran duresa (assolint valors de resistència a la tracció de 1700 MPa o superiors). El tractament tèrmic d'austenització en aquests acers, generalment ronda els 1000-1100 °C i el tractament de precipitació en si, els 450-565 °C. La durada en tots dos és d'hores, depenent de l'acer en qüestió.

En la figura 43 es mostren les microestructures de dos acers PH on es posen de manifest les microestructures ja descrites. Són acers similars als acers maràging descrits a continuació.

41. De fet, aquests acers entren a competir directament amb les superaliatges de base níquel.

42. De l'anglès *Precipitation Hardening*.

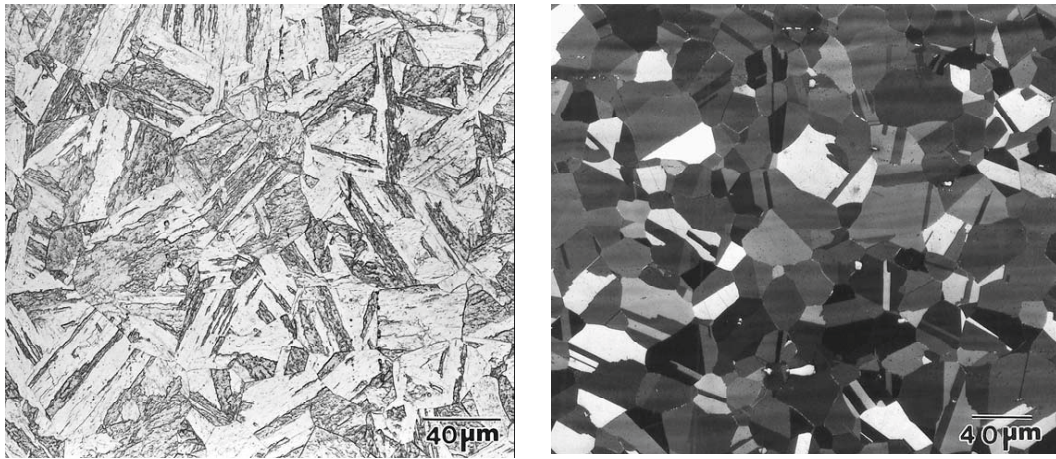


Figura 43. Microestructura de dos acers enduribles per precipitació, a) AISI 631 d'estructura mixta i b) AISI 660 de matriu austenítica. Adaptat d' *ASM Handbook of Materials*, vol. IX, ASM International

Una segona agrupació d'acers especials d'alt aliatge són denominats *acers maràging*,⁴³ els quals han aparegut fa poc ja que van començar el seu desenvolupament en els anys seixanta del segle passat. Són acers amb un molt alt contingut en níquel (entorn del 25 % en pes), en els quals es va descobrir que durant el procés de refredament de forma controlada (no durant un temprat) es formava martensita, de manera similar a un procés d'envelliment dels aliatges de base coure. Són els acers mecànicament més resistents coneguts i, a més a més, presenten un comportament moderat respecte de la corrosió,⁴⁴ raó per la qual s'utilitzen en aplicacions en què el pes és un factor crític del disseny, com pot ser en la indústria aeroespacial o quan es necessiten especials requeriments mecànics com encunys per a premses, etc.

El seu baix contingut en carboni (per sota del 0,03 % en pes) té com a conseqüència que la martensita formada és més dúctil i tenaç que l'obtinguda pels procediments de tempre tradicionals. Des del començament s'ha rebaixat el contingut en níquel d'aquests acers i s'hi han incorporat diversos aliants, per incrementar les seues especificacions. En la taula 6 es mostra la composició de tres acers típics d'aquest grup.

43. De l'acrònim anglès de *martensitic-aging*, que significa enduriment per envelliment (i precipitació de la fase martensita).

44. En no incorporar crom en la seua composició no són acers inoxidable pròpiament dits, tot i que la incorporació de níquel en l'aliatge fa que adquirisquen una resistència contra la corrosió correcta per a una gran part de les aplicacions.

Taula 6. Composicions en pes de diversos acers maràing de la família 18Ni.

	Ni	Co	Mo	Ti	Al	C	S	P
Grau 200	18	8	3	0,25	0,15	< 0,03	< 0,01	< 0,01
Grau 250	18	8	5	0,5	0,15	< 0,03	< 0,01	< 0,01
Grau 300	19	9	5	0,8	0,15	< 0,03	< 0,01	< 0,01
Grau 350	19	12	5	1,5	0,15	< 0,03	< 0,01	< 0,01

El cobalt i el molibdè són elements que milloren la resistència a la corrosió, el titani també compleix aquesta funció, però la seua tendència a la segregació obliga a limitar-ne el contingut per no comprometre les propietats mecàniques d'aquests acers. L'alumini juntament amb el niobi actuen com a elements formadors de compostos intermetàl·lics,⁴⁵ i això fa que augmente la resistència a la tracció de l'aliatge. Aquests han de ser controlats acuradament per evitar una la fragilització de l'acer.

En la figura 44a, es mostra la microestructura austenítica de l'acer grau 250, així mateix es pot observar com després del procés d'envelliment té lloc la precipitació de la fase martensítica, figura 44b.

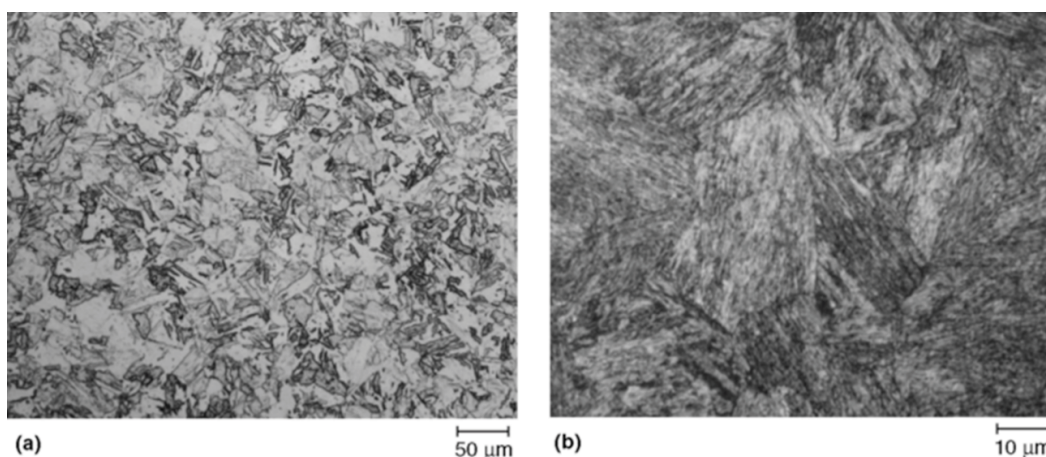


Figura 44. Microestructura d'un acer maràing grau 250, a) abans del curat i b) després del curat. Adaptat d'*ASM Handbook of Materials*, vol. IX, ASM International.

El procés d'enduriment per precipitació típica d'aquests materials es fa en dos passos. El primer d'aquests, anomenat tractament de solubilització o homogeneïtzació, s'aplica en sotmetre l'acer a una temperatura 800-850 °C durant una o

45. Com ara TiAl, Ni₃Mo, Ni₃Ti, NBC, en funció de la composició i de tractaments tèrmics sotmesos.

dues hores. A continuació es refreda l'aire, per a mantenir de forma metaestable l'estructura austenita de l'acer així tractat. El següent pas és un segon tractament tèrmic, denominat curat o envelliment, per aconseguir que precipiti l'estructura martensítica característica d'aquests aliatges. Per a això, se sotmet l'acer a una temperatura de 450-500 °C durant un període comprès entre dues o sis hores. En aquest tipus de martensita, els elements d'aliatge que estan presents en la matriu, ocupen posicions a la xarxa tetragonal similars a les del ferro, fet pel qual l'estructura queda lleument distorsionada,⁴⁶ i com a conseqüència dona una estructura martensítica dúctil i tenaç. Per aquest motiu, la precipitació d'intermetàlics constitueix el principal mecanisme d'enduriment d'aquests acers, de manera que la transformació martensítica després de la fase de solubilització i la precipitació de fases enduridores donen lloc a les seues elevades prestacions mecàniques i la resistència a la tracció dels quals pot assolir fins 2500 MPa.

Un altre grup dins d'aquest apartat són els acers dúplex o d'estructura mixta ferriticoaustenítica. Presenten altes resistències a la corrosió⁴⁷ i excel·lents requeriments mecànics: resistència a la tracció, tenacitat i ductilitat i mal·leabilitat. En definitiva, presenten la conjunció de les característiques dels acers ferrítics i austenítics, raó per la qual esdevenen acers d'altres prestacions. En la figura 45 es mostra la microestructura d'un acer dúplex típic. Les partícules negres són precipitats intermetàlics (fase σ) de ferro, crom i molibdè que es formen entre els límits de gra de l'aliatge. Mentre que la fase clara és ferro γ i la fosca és la fase ferrítica, cal destacar l'estructura laminar dels grans en aquest tipus d'acers.

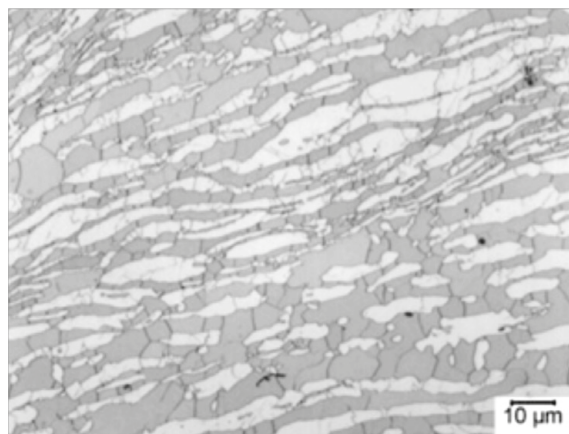


Figura 45. Microestructura d'un acer dúplex UNS S32205. Adaptat de *Metallurgical and Materials Transactions*, autor Eduardo Bertoni da Fonseca, 2016

Normalment la proporció de fases austenita i ferrita és del 70:30, i varia en funció de les característiques que es requereixen, per exemple si augmentem la proporció d'austenita obtenim un acer més tenaç. Així mateix la proporció dels aliants

46. En la transformació martensítica clàssica, en ser una transformació adifusional, la xarxa *captura* els àtoms de carboni i produeix una més elevada distorsió a la xarxa i, per tant, forma una fase de gran duresa.

47. Especialment contra la corrosió intergranular i per picada en ambients salins.

presentes modifiquen substancialment les propietats del material. També existeixen els acers anomenats *superdúplex*, els quals porten incorporada més quantitat de níquel (fins a un 10 % en pes, enfront del 2-6 % utilitzat en general) i crom (fins a un 33 % en pes, enfront del 20-24 % emprat habitualment), un fet que millora el seu comportament contra la corrosió i n'encareix l'aliatge per aquesta raó.

La història d'aquests acers data dels anys 1930 i és el resultat de la recerca en la millora de la resistència a la corrosió dels acers austenítics en la indústria amb ambients sulfurosos. Si bé aquests acers presentaven dos inconvenients importants: un és la precipitació de composts intermetàl·lics que fragilitzen l'acer resultant i l'altre el problema de la sensibilització durant la soldadura. Aquests inconvenients, ara per ara s'han superat gràcies als processos moderns de descarburació⁴⁸ i l'addició amb nitrogen⁴⁹ a l'acer, tot això en un mateix pas. L'ús de nitrogen en detriment del carboni en els acers dúplex marca una fita en la seua difusió industrial, ja que permet reduir el níquel com a element estabilitzador de la fase austenítica i, per tant, un estalvi econòmic considerable. D'altra banda millora la soldabilitat de l'acer i proporciona un augment significatiu en la resistència a la tracció d'aquests acers. A la dècada dels anys 1970 els acers dúplex es van començar a utilitzar àmpliament per part de la indústria petroquímica a causa de les seues excel·lents propietats.

Com a prototip d'aquesta família d'acers cal destacar l'acer dúplex UNS S32205, la composició del qual es mostra en la taula 7. Cal destacar el baix contingut en níquel i carboni⁵⁰ enfront dels acers austenítics, mentre que els acers dúplex són mecànicament més resistents i presenten un comportament contra la corrosió similar o superior als austenítics. Finalment, cal destacar que els acers austenítico-ferrítics no són enduribles mitjançant tractaments tèrmics.

Taula 7. Composició en pes de l'acer UNS S32205

	C	N	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	S	P
UNS S32205	< 0,03	0,2	22	6	3	2	1	< 0,02	< 0,03

48. Descarburació per oxigen i argó (AOD), a més de reduir el contingut en carboni de l'acer sense oxidar a altres aliants valuosos com el crom, permet reduir el contingut en plom i sofre, que són dos impureses que minven les propietats mecàniques d'aquests. La descarburació és un pas en el procés d'afinament per a l'obtenció de l'acer.

49. L'addició de nitrogen retarda l'aparició de fases fràgils durant els tractaments a altes temperatures.

50. Comparable als acers de grau L. És a dir, formulats específicament baixos en carboni per millorar la soldabilitat i el seu comportament contra la corrosió, en detriment de les seues propietats mecàniques. Així mateix hi ha el grau H o amb major contingut en carboni com a contrapartida al grau L. Per exemple: AISI 304, AISI 304L i AISI 304H. Amb continguts en pes de C de: 0,07, 0,03 i 0,1 % respectivament.

Per concloure aquest apartat, es pot ratificar que hi ha infinitat d'acers disponibles al mercat i també d'experimentals,⁵¹ de forma que no s'han pogut reflectir tots ells en aquest capítol. A manera de reflexió, és tan basta la versatilitat dels acers a causa de la seua composició, historial tèrmic, recobriments, etc. que això fa que es puguin obtenir materials a la carta. Aquesta és la raó per la qual s'ha impulsat l'ús de l'acer durant tota la història de la humanitat com l'aliatge més emprat i que ha marcat l'esdevenir de la civilització.

1.2. ALIATGES NO FÈRRICS

1.2.1. Introducció

Són aliatges que no contenen ferro, o hi és en petites quantitats. Tot i ser els aliatges ferrosos, fonamentalment l'acer, els materials metàl·lics més emprats, aquests presenten una sèrie d'inconvenients, com són:

- Densitat moderada-alta.
- Conductivitat elèctrica moderada-baixa.
- Problemes contra la corrosió.

Si bé és cert que es poden dissenyar acers amb molt bones propietats contra la corrosió, la presència dels aliants necessaris⁵² n'encareixen molt el preu. Per això, cal emprar altres materials, amb millors propietats o relació propietats/cost. Així, els aliatges no ferrosos, són clau en aquest aspecte, ja que posseeixen millors característiques generals que els acers i les foses com són:

- Tenen més resistència a la corrosió.
- Millor resistència a la fluència en calent.
- Millor comportament a baixes temperatures (en general no presenten transició dúctil-fràgil).
- Baixa densitat.⁵³
- Gran resistència al desgast.
- Bona conductivitat tèrmica i elèctrica.

Hi ha grans diferències entre els aliatges no ferrosos i, per tant, es poden classificar segons diversos factors. Segons la seua densitat, distingim:

- Pesats, quan la seua densitat és major a 5 kg/m^3 , per exemple: Sn, Cu, Pb, W, Co, etc.

51. Per exemple, els acers AFA (Alumina-Forming Austenitic Steels), d'aparició molt recent es basen en la formació d'una capa passiva d'alúmina. Per aquest motiu, són susceptibles de poder ser utilitzats a temperatures superiors als 900°C , on la cròmia no és capaç de protegir l'acer.

52. Aquests aliants són níquel, crom, molibdè, cobalt, etc., elements d'elevat cost econòmic.

53. No tots, però sí els aliatges d'alumini i magnesi entre d'altres.

- Lleugers, la seua densitat està compresa entre els 5 i els 2 kg/m³, per exemple l'Al i Ti.
- Ultralleugers, si la densitat és menor de 2 kg/m³, per exemple el Mg i Be.

Així mateix, quan l'aliatge és fràgil es conformen per emmotllament; per contra, quan aquests suporten fàcilment la deformació,⁵⁴ es conformen per forja. Una altra forma de diferenciar aquest tipus d'aliatges és, segons la possibilitat d'enduriment, per tractaments tèrmics.⁵⁵

A continuació, s'exposen els principals aliatsges no fèrrics, atenent el seu component majoritari o element base.

1.2.2. Aliatges a base de coure

El coure és un metall que sense aliatge és tou i dúctil, fàcil de mecanitzar. És molt resistent a la corrosió⁵⁶ i posseeix bona capacitat per ser treballat en fred. El coure té una excel·lent conductivitat elèctrica,⁵⁷ tan sols per darrere de la plata, la conductivitat de la qual és la més gran entre els metalls. A més a més, presenta una excel·lent conductivitat tèrmica, al voltant dels 385 W·m⁻¹·K⁻¹.

En l'Antiguitat, el coure es trobava a la natura com a element natiu. Actualment, les reserves de coure natiu es consideren esgotades i, per això, s'extreu de les seues menes minerals. Les principals són: cuprita (Cu₂O), tenorita (CuO), calcopirita (CuFeS₂) i calcosina (Cu₂S). Hi ha dos tipus de processos d'extracció de coure utilitzats en l'actualitat: pirometal·lúrgia (per sulfurs) i hidrometal·lúrgia (per òxids).

La pirometal·lúrgia consisteix a triturar i moldre els minerals fins a convertir-los en pols. Posteriorment, els sulfurs s'enriqueixen per flotació, per procedir posteriorment, a la seua torrada a 600 °C aproximadament per a la seua transformació en els corresponents òxids i l'eliminació de les restes d'ensofrats (~50 % en volum). A continuació, es redueixen a la seua forma metàl·lica en un convertidor siderúrgic. Finalment, es porta a terme un afinament electrolític, per obtenir el coure a la puresa desitjada.

El mètode hidrometal·lúrgic comença igualment amb la reducció de la mida dels minerals de partida, fins a 1 cm de diàmetre aproximadament. Després, passa a l'etapa de lixiviació mitjançant una dissolució d'àcid sulfúric o sals d'amoni. La dissolució dels minerals a sulfat es deixa reposar en estanys o basses de maduració (14-60 dies) el que fa que s'obtinga una dissolució concentrada de coure, que ha de ser purificada. Finalment, el metall s'extrau per electrodeposició, segons s'observa en la figura 46.

54. És a dir, són dúctils.

55. Precipitació, transformació martensítica, etc.

56. És considerat com un metall quasi o seminoble.

57. (Ag) = 6,30x10⁷ S/m, (Cu) = 5,96x10⁷ S/m.

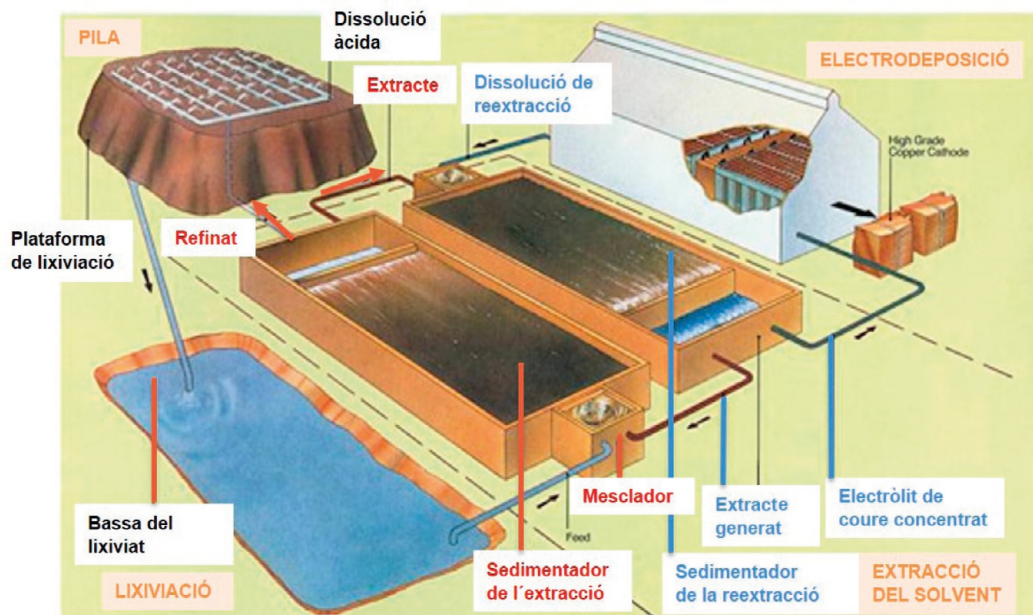


Figura 46. Representació esquemàtica de l'extracció hidrometal·lúrgica del coure de la mina Radomiro Tomic, CODELCO

La resistència mecànica i a la corrosió del coure millora per l'aliatge o la dissolució sòlida. En general, els aliatges de coure no endureixen per tractament tèrmic i, per aquest motiu, s'endureixen o bé per acritud o per dissolució sòlida. Els de coure són coneguts des de l'Antiguitat⁵⁸ i tenen infinitat d'aplicacions. Els usos industrials més comuns en l'actualitat són els següents: torneria, perns, components, peces per a maquinària en general, vàlvules de bombes per a alta i baixa pressió, rotors, conduccions de vapor, coixins de fricció, barres de lliscament, fabricació de peces per a armar productes industrialitzats en general, fabricació de cadenats i panys, etc.

Els aliatges de coure més comuns s'introdueixen a continuació.

1.2.2.1. Llautó (aliatges Cu-Zn)

El llautó és un aliatge de coure i zinc que s'obté per fusió, a la temperatura d'aproximadament 980 °C. Les proporcions de coure i zinc poden ser variades per crear un rang de llautons amb diferents propietats. Fonamentalment es distingeixen dos tipus de llautons, α i β en funció de la fase majoritària.

La fase α és estable fins a concentracions del 35 % de Zn. Aquests són dúctils, tous i fàcils de treballar en fred. La fase β és més dura i resistent que la fase α , per la qual cosa se solen conformar mitjançant forja. En la figura 47 es mostra el diagrama de fases del llautó.

58. De fet, marquen un període de la humanitat al començament de la història, anomenada edat de bronze.

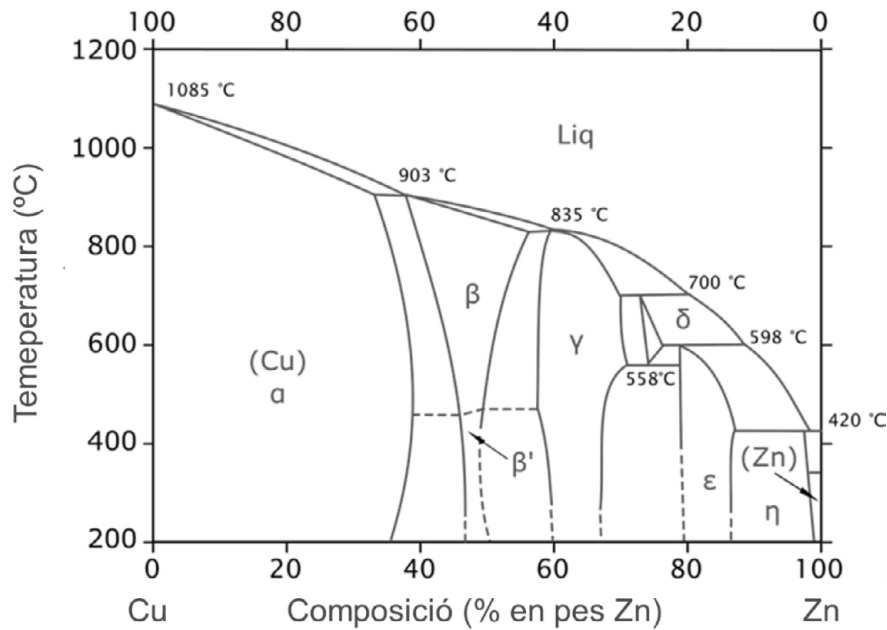


Figura 47. Diagrama de fases Cu-Zn. Adaptat d'ASM Handbook, vol. III, ASM International

Així mateix, es formen dissolucions sòlides intermèdies (fases intermèdies), a més dels dos extrems composicionals. En aquest diagrama hi ha sis dissolucions sòlides diferents: dues terminals (α i η) i quatre intermèdies (β , γ , δ i ϵ). La fase β es denomina *dissolució sòlida ordenada*, ja que els àtoms de coure i de zinc es col·loquen en posicions específiques de la cel·la unitat. Els límits de fases amb línies traçades indiquen que la seua posició no està exactament determinada. Aquesta imprecisió es deu al fet que les velocitats de difusió són molt lentes i els temps necessaris per a assolir les condicions d'equilibri, a baixa temperatura, són extremadament llargs.

La fase α és estable a concentracions d'un ~ 35 % Zn. Aquesta fase té estructura cristal·lina FCC i els llautons són relativament tous, dúctils i fàcils de conformar en fred. També es poden treballar mitjançant forja al voltant de 700 °C. En estat de recuita són extremadament dúctils i mal·leables.

Els llautons amb més concentració de zinc contenen les fases α i β' a temperatura ambient. El major percentatge de zinc augmenta la resistència i la duresa del material i la seua fragilitat. La fase β' posseeix una estructura cristal·lina BCC ordenada i és més dura i resistent que la fase α . Els aliatges α i β' se solen conformar mitjançant forja, ja que són difícils de treballar en fred.

El llautó comercial de cartutxeria té una composició del 70 % Cu i 30 % Zn i és el material prototípic de la sèrie. El percentatge de Zn es manté sempre entre el 30 % i el 40 %. La seua composició influeix en les característiques mecàniques, punt de fusió, capacitat d'emmotllament i forja, etc. Els llautons amb més de 50 % de Zn són fràgils, per l'aparició de fase γ , pel que no són d'utilitat industrial.

Els llautons, generalment solen estar aliats amb Pb, Sn, Mn, Al, Fe, Si, As i Ni en proporcions d'entre el 2 % i el 4 %, per millorar el mecanitzat⁵⁹ o les propietats específiques. En fred, els lingots obtinguts poden ser laminats per conformar barres, planxes, canonades o perfils (en H, T, W, etc.) o procedir al seu trefilatge per a la fabricació de filferros. La seua densitat també en depèn de la composició. En general, la densitat del llautó ronda entre el 8,4 i el 8,7 g/cm³.

Alguns dels elements d'aliatge com l'arsènic, sobre l'1 %, impedeixen el deszincatge⁶⁰ del llautó i, per tant, contribueixen a evitar la corrosió i són objecte de regulació mediambiental. El mateix ocorre amb el plom usat per millorar la mecanització. En general, els efectes dels aliants més comuns en les propietats del llautó són els següents:

- El manganès, l'antimoni, l'arsènic i l'estany augmenten la resistència al deszincatge.
- El sofre col·labora i el plom millora la mecanització, ja que fractura les llimadures durant el conformat.
- El ferro augmenta la resistència a la tracció.
- L'alumini augmenta la resistència a la corrosió i a l'abrasió.
- El níquel millora tant les propietats mecàniques com la resistència a la corrosió.

En la taula 8 es mostren els principals tipus de llautó utilitzats per la indústria. Per exemple, el llautó emprat en la indústria naviliera i la cartutxeria, el metall Muntz i el metall daurat són alguns dels llautons més comuns de color groc.

Taula 8. Llautons comercials forjats i els seus usos principals

Aliatge	% Zn	Aplicacions
Llautó daurat	5	Imitació d'or, joieries
Bronze comercial	10	Bijuteria, embotits, forjats, ferreteria
Llautó roig (C23000)	15	Embotits, entalls estampats, radiadors d'automòbils, canonades
Llautó baix (C24000)	20	Articles estirats i estampats, tubs flexibles
Llautó de cartutxeria «70-30» (C26000)	30	Millor zona per a l'embotició

59. En ser tan summament dúctils, presenten el problema de formar llargues llimadures durant la mecanització, esmussant les eines i produint un elevat cost de fabricació, l'addició de Pb o Si inhibeix això, allargant la vida de les eines utilitzades en la conformació del llautó.

60. És el procés de corrosió pel qual el llautó perd el zinc superficial i deixa porositat en l'estructura per tant, de manera que compromet la integritat estructural de la peça.

Aliatge	% Zn	Aplicacions
Llautó alt groc (C27000)	35	Agulles, reblons, instruments musicals, beines de cartutxos
Metall Muntz (C28000)	40	Arquitectura, indústria naval

Així, les propietats més destacades del llautó són:

- Material fàcilment emmotllable amb una temperatura de fusió⁶¹ inferior a la del ferro, els acers, el bronze i el coure pur.
- Excel·lent ductilitat.
- Bona deformació en fred, per a composicions a partir de 60 % de Cu.
- Bona conductivitat elèctrica.
- Bona conductivitat tèrmica.
- Bona resistència a la corrosió.
- Excel·lent soldadura.
- Excel·lent mecanitzat amb addicions de plom del 2 % al 4 %.
- És fàcilment reciclable.
- No pateix alteracions a temperatures compreses entre $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- No es degrada per la seua exposició a la llum solar intensa.
- L'aspecte brillant i daurat del llautó, li confereix una especial bellesa i no necessita en la majoria dels casos cap recobriment superficial ulterior.
- Bona resistència al desgast i propietats tribològiques.

Finalment, per a la designació del coure i els seus aliatges, la nomenclatura més utilitzada és el sistema UNS (taula 9). El coure i els aliatges de coure es designen amb cinc dígits numèrics precedits de la lletra C. El sistema UNS classifica el coure en dos grans grups. D'una banda, els aliatges per a forja, compresos entre les sèries C1 i C7 i, d'altra banda, els aliatges per a emmotllament, que comprenen les sèries C8 i C9. Ambdós casos es recullen agrupats en famílies: coures, aliatges d'alt contingut en coure, llautons, bronzes, cuproníquels i níquel-plata. Els aliatges no recollits en aquests supòsits es classifiquen mitjançant la denominació d'*aliatges especials*.

Taula 9. Designacions de Cu i els seus aliatges segons el sistema UNS

Codi	Composició
C1xxxx ⁶²	(coure > 99.3) i coure alt (99.3 > Cu > 96)
C2xxxx	aliat amb Zn (llautons)

61. El punt de fusió del llautó típic ronda els $980\text{ }^{\circ}\text{C}$.

62. La denominació xxxx indica la composició de l'aliatge.

Codi	Composició
C3xxxx	aliat amb Zn i Pb (llautons de plom)
C4xxxx	aliat amb Zn i Sn llautons d'estany)
C5xxxx	aliat amb Sn (bronzes fosforats)
C6xxxx	aliat amb Al (bronze al alumini) aliat amb Si (bronze al silici)
C7xxxx	aliat amb Ni i Ni-Zn (plata de níquel)

1.2.2.2. Bronze (Aliatges Cu-Sn)

El bronze és l'aliatge metàl·lic de coure i estany que, a més, pot presentar altres metalls com són l'alumini, el silici i el níquel. Els bronzes solen tenir una proporció d'estany del 3 % al 20 % en pes, balancejant-se amb Cu. Els bronzes amb contingut d'estany superior a 32 % són molt fràgils i no tenen un ús habitual en la indústria, encara que es poden trobar bronzes amb el 40 % d'estany per a usos decoratius. Els aliatges de bronze són mecànicament més resistents que els llautons; presenten, a més a més, gran resistència a la corrosió. De la mateixa manera, són immunes a la corrosió per picada⁶³ i a la fissuració sota tensió. En la taula 10 es detallen els aliatges de bronze més comuns, la seua composició, propietats i aplicacions.

El bronze va ser el primer aliatge d'importància que va obtenir l'home: durant mil·lennis va ser l'aliatge bàsic per a la fabricació d'armes i utensilis. Orfebres i artistes de totes les èpoques n'han fet ús en joieria, medalles i escultura, etc. Així mateix, les monedes encunyades amb aliatges de bronze van tenir un protagonisme rellevant en el comerç i l'economia mundial. El bronze s'obtenia per fusió i per la barreja del mineral de coure (calcopirita o malaquita) i el d'estany (cassiterita) en un forn de tova alimentat amb carbó vegetal. El carboni del carbó vegetal reduïa els minerals a coure i estany que es fonien i s'aliaven amb entre el 5 % i el 10 % en pes d'estany.

Ara per ara els bronzes han tornat a adquirir importància per la seua alta resistència mecànica i la seua bona conductivitat elèctrica i tèrmica. S'empren fonamentalment en ressorts i rodaments, produïts a partir de material laminat o en canonada. Els camps d'aplicació més significatius se situen en l'electrònica de la indústria de l'automoció o la indústria naval, del paper o la química. Cal destacar entre les aplicacions actuals el seu ús en parts mecàniques resistents al frec i a la corrosió, en instruments musicals de bona qualitat com campanes, gongs, platejats, saxòfons, i en la fabricació de cordes d'arpes, guitarres i pianos.

L'estructura dels aliatges Cu-Sn no s'han conegut totalment, fins fa relativament poc, per la seua complexitat estructural. Posseeixen intervals de solidificació amplis amb tendència a la formació de fases segregades. L'equilibri és difícil i lent

63. Aquest tipus de corrosió generalment es produeix en ambients salins o marins.

d'aconseguir, per la qual cosa en els tractaments tèrmics comuns poques vegades s'aconsegueix.

En el diagrama d'equilibri (fig. 48) s'observa que el coure i l'estany són totalment miscibles per sobre de la línia de liquidus AD. Els aliatges per sota d'un 13,5 % en pes de Sn en refredar-se i caure per sota de la línia AD segregen en cristalls de la fase α i la fase líquida. Per sota de la línia de solidus AB, la α és l'única fase cristal·lina sòlida. La pèrdua de solubilitat de l'estany en coure per sota dels aproximadament 500 °C no té un significat pràctic, ja que no s'assoleix l'estat d'equilibri fins després d'un llarguíssim tractament de recuita i una deformació en fred molt severa.

En condicions de treball habituals, els aliatges amb un 10 % d'estany en pes a temperatura ambient tenen una estructura únicament fase α .

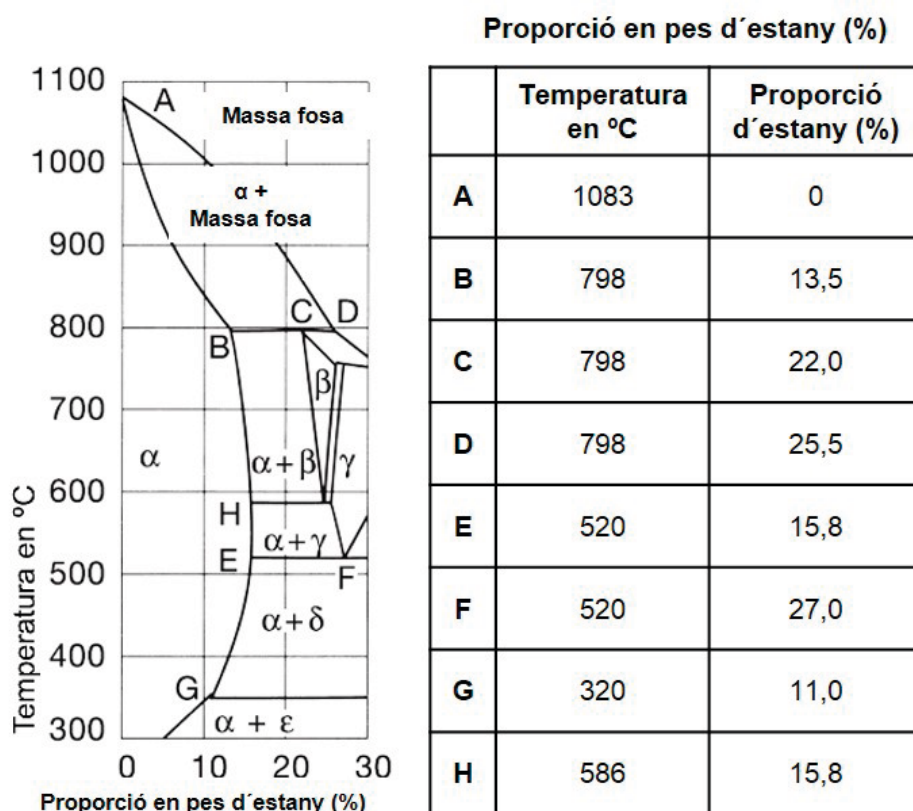


Figura 48. Diagrama de fases Cu-Zn, G.V. Rainor, 1949

Els aliatges amb un contingut d'estany entre el 13,5 % i el 22 % en pes segregen en refredar-se parcialment vidres fase α de la mateixa forma. No obstant això, als 798 °C (línia BCD) té lloc una reacció peritèctica entre la massa líquida i els vidres fase α , formant-se una nova classe de vidres, els de fase β . Els vidres fase β només són estables per sobre de 586 °C, per sota d'aquesta temperatura es transformen en cristalls fase α i γ , que per sota de 520 °C passen a ser fase α i δ . La conversió dels vidres fase δ a vidres fase α i ϵ , que hauria de passar als 350 °C

segons el diagrama d'equilibri, és extremadament lenta. Per tant, es poden considerar els vidres fase δ , en termes generals, com estables.

El procés de transformació descrit és significatiu per a tots els productes de fusió, encara que s'ha de tenir en consideració per als produïts mitjançant forja, a causa de l'enriquiment localitzat en estany que pot tenir lloc en cristalls fase δ i les seues conseqüències. Per tant, els bronzes es divideixen en dos grups: aliatges forjats amb estructura α i aliatges modelades amb estructura α i δ .

Els aliatges Cu-Sn no es poden endurir mitjançant tractament tèrmic, només és possible mitjançant la deformació en fred. Els bronzes α tenen propietats mecàniques que depenen del contingut d'estany. Amb l'augment d'estany s'aconsegueix major duresa i resistència mecànica. No obstant això, la resistència mecànica arriba al seu màxim al 15 % en pes d'estany. D'aquesta manera, els bronzes abans indicats poden conformar-se en xapes, bandes, filferros i redons mitjançant el treballat en fred. S'empren en bombes i vàlvules, on es requereix una bona resistència a la fatiga juntament amb una bona resistència contra la corrosió.

Els bronzes amb estructura complexa ($\alpha + \delta$) i amb més del 15 % d'estany pateixen un increment de duresa, però són tan fràgils que poden presentar microesquerdes després del tractament tèrmic i això pot comprometre els requeriments mecànics de la peça. Per això, aquests bronzes es conformen per emmotllament i no sobrepassen el 20 % en pes d'estany. La seua excel·lent resistència mecànica i a la corrosió fa que s'apliquen en sistemes de vapor i en la indústria química.

És habitual l'addició d'elements com el zinc i el plom. Aquest últim, en estat sòlid és pràcticament insoluble i se separa en forma de fins glòbuls, afavorint la fragmentació de les llimadures en la mecanització, de forma similar als llautons. Així mateix, presenta un efecte de lubricant pel seu baix punt de fusió que disminueix el desgast de les eines emprades. L'addició de zinc produeix un desplaçament dels límits de la fase α , per proporcions amb menys quantitat d'estany.

Els bronzes es poden classificar també segons el seu mecanitzat com bronzes per laminació i bronzes de fosa.

1.2.2.2.1. Bronzes per laminació

Es divideixen en dos grups principalment: bronzes binaris per a laminació o al fòsfor i els bronzes al zinc.

Els bronzes binaris per a laminació al fòsfor o fosforosos, s'anomenen així a causa del contingut residual de fòsfor que s'afegeix per a desoxidar-ne l'aliatge. Els aliatges més comuns són: CuSn_4P , CuSn_6P , CuSn_9P , contenen entre el 2 % i el 9 % de Sn en la seua composició i s'utilitzen per a la laminació en fred. El tipus Cu_3P , contenen entre el 0,1 % i el 0,2 % de P, el que indueix un augment de la duresa i la resistència al desgast.

Els bronzes complexos al zinc es denominen comunament *bronzes vermells*. L'addició de entre el 4 % i el 10 % de Zn millora la mal·leabilitat, però en contrapartida en disminueix la resistència al desgast. Amb un 4 % de Pb es milloren les propietats de mecanitzat.

1.2.2.2. Bronzes per foneria

En aquest grup s'integren els bronzes binaris, els bronzes al zinc i els bronzes al plom i al zinc. El marge d'estany per als bronzes per emmotllament habitualment se situa entre el 4 % i el 15 %.

Els aliatges binaris CuSn_{12} i CuSn_8 són excel·lents per ser emmotllats, ja que en augmentar la fase α , disminueix la tensió màxima i augmenta la resistència a la ruptura. L'addició d'entre el 6 % i el 30 % de plom, $\text{CuSn}_5\text{Pb}_{20}$ i $\text{CuSn}_{10}\text{Pb}_{10}$, millora la resistència del bronze a la fricció, sent emprat principalment per a boixes o coixinets. Així mateix presenten un excel·lent mecanitzat. L'addició de zinc als llautons al plom en millora l'emmotllament. Aquests bronzes s'usen en aixetes d'aigua a pressió. Un altre aspecte important de l'addició de zinc és que elimina l'oxigen present en l'aliatge.

1.2.3. Aliatges a base d'alumini

L'alumini és el metall més abundant de l'escorça terrestre amb una proporció aproximada del 8 %, superior a la del ferro, per tant, hi és un dels elements més abundants (fig. 49). L'alumini no es troba pur en la naturalesa, sinó que forma part de minerals, dels quals els més importants són les bauxites, que estan formades per entre un 35 % i un 60 % d'alúmina (Al_2O_3), entre un 10 % i un 30 % d'òxid de ferro (Fe_2O_3), entre un 2 % i un 5 % d'òxid de titani (TiO_2), entre un 12 % i un 30 % d'aigua d'hidratació (H_2O) i entre un 4 % i un 18 % de sílice (SiO_2).

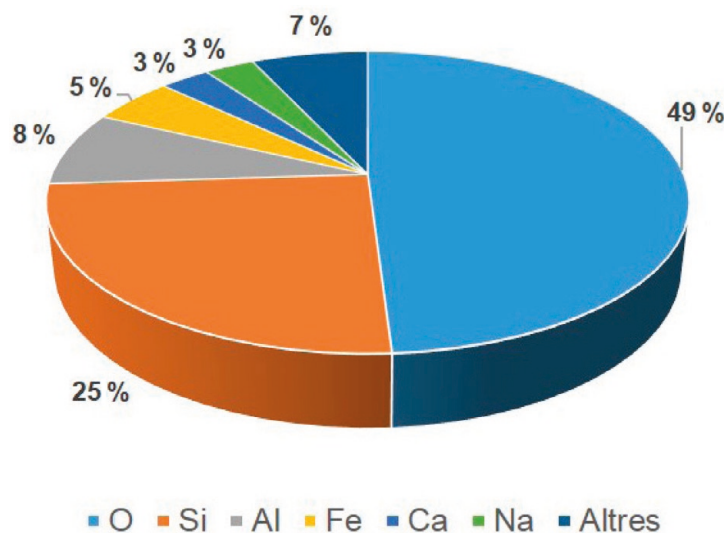


Figura 49. Abundància relativa dels elements químics a l'escorça terrestre. Adaptat d'Els sòls i la seua fertilitat, L. M. Thompson i F. R. Troeh, Ed. Reverté, Barcelona

Taula 10. Composició, propietats mecàniques i aplicacions típiques d'alguns aliatges de coure

Nom de l'aliatge	Nom UNS	Composició (% en pes)				Condicció	Propietats mecàniques			Aplicacions
		Cu	Zn	Sn	Altres		Resistència a la tracció [PSI x10 ³ (MPa)]	Límit elàstic [PSI x10 ³ (MPa)]	Ductilitat (% EL en 2 pol.)	
ALIATGES FORJATS										
Coure refinat electrolític	C11000	99,9			0,04 O	Recuita	32(220)	10(69)	55	Material per a sostres, reblons, radiadors
Coure de beril·li	C17200	97,9			1,9 Be	Recuita	68(470)	258(172)	48	Molls, diafragmes
Llautó de cartutxeria	C26000	70	30		0,2 Co	Enduriment Recuita	165(1140) 44(303)	145(1000)	66	Components de munició
Bronze fòsfor, 5 % A	C51000	95		5	P	Recuita	47(324)	19(131)	64	Manxes, varetes per soldar
Coure al níquel	C71500	70			30Ni	Recuita	54(372)	20(138)	45	Canonades per a aigua salada
ALIATGES EMMOTLLATS										
Llautó amb plom	C85400	67	29	1	3Pb	Emmotllada	34(234)	12(83)	35	Elements eclèctics, subjecció i contacte de piles
Bronze estanyat	C90500	88	2	10	4Fe	Emmotllada	45(310)	22(152)	25	Coixinets, folres metal·lics
Bronze d'alumini	C95400	85			11Al	Emmotllada	85(586)	35(241)	18	Engranatges, seient de vàlvules

D'aquesta manera, l'alumini és el tercer metall de més producció mundial (aproximadament 52 milions de tones, el 2014) després de l'acer i el coure, respectivament. En estat pur, l'alumini no s'empra com a material estructural, a causa sobretot de les seues propietats mecàniques i físiques:

- Baix mòdul elàstic ($E \approx 70$ GPa), que és equivalent aproximadament a un terç d'un acer al carboni mitjà.
- Baixa resistència a la fatiga i al desgast.
- Baix punt de fusió (660 °C) i resistència a la fluència en calent.

Presenta interessants propietats com són la seua baixa densitat ($2,7$ g/cm³) i, per tant, altes propietats específiques com l'elevada conductivitat elèctrica i tèrmica, l'alta reflectivitat, la bona conformabilitat en ser molt dúctil i mal·leable, no produeix espurnes mitjançant fricció, etc. Una altra qualitat que té és la seua gran facilitat d'oxidació, però l'elevada resistència a la corrosió, a causa de la capa passiva protectora d'alúmina que es forma en la seua superfície, la qual aïlla el metall del medi agressiu.

Com anteriorment s'ha exposat, és un material relativament tou, però és fàcilment endurable (dissolució sòlida, precipitació, etc.) i d'aquesta manera supleix en gran mesura aquesta mancança. El mètode d'enduriment més emprat es basa en l'aliatge amb altres metalls, criteri que també s'empra en la seua classificació, com es veurà més endavant.

Així, les característiques principals dels aliatges d'alumini són el seu baix pes específic i l'alta resistència a la corrosió. Això fa que els aliatges d'alumini siguin indispensables per a determinades aplicacions, com, per exemple, per a la indústria aeronàutica, on interessen materials molt lleugers amb una resistència mecànica màxima.

El procediment habitual d'obtenció de l'alumini és el mètode Bayer (fig. 50) a partir de l'obtenció d'alúmina i posterior reducció electroquímica a la seua forma metàl·lica.

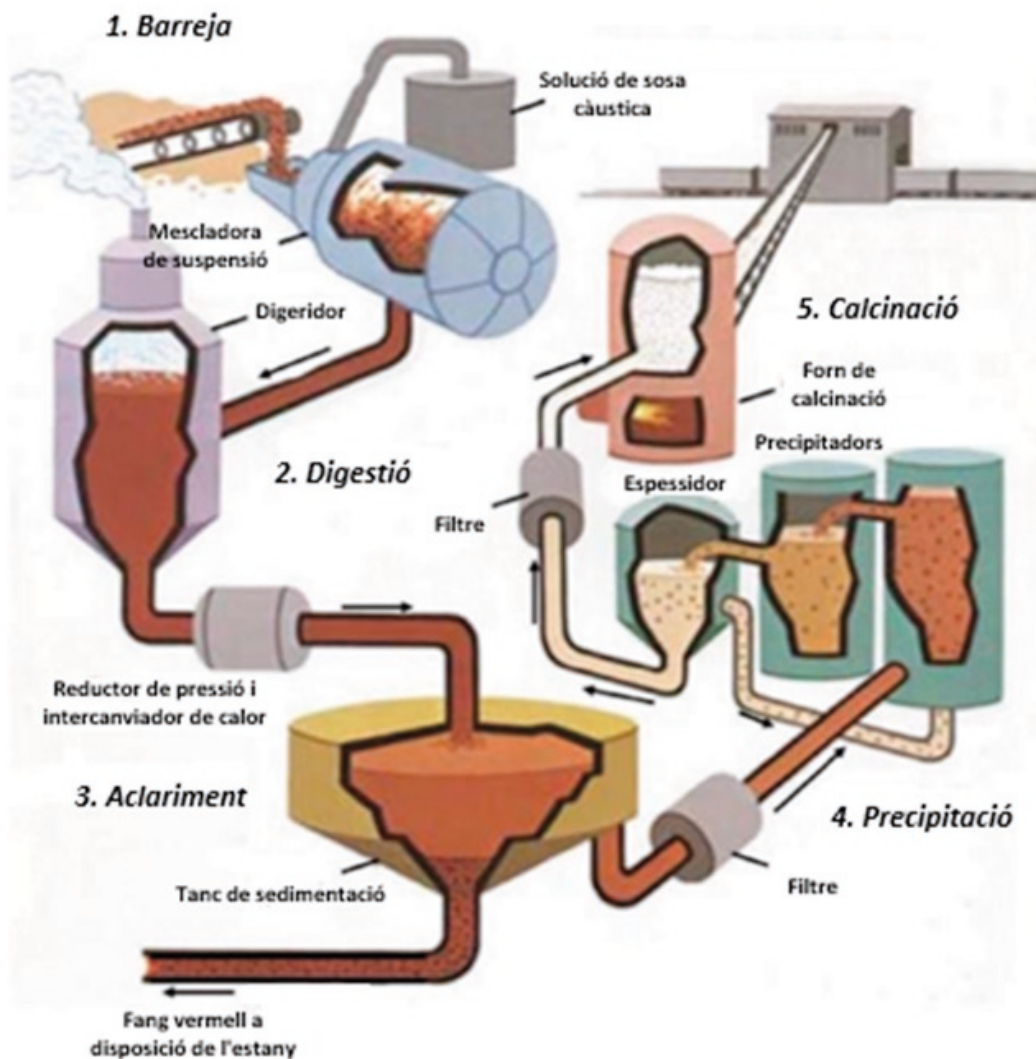
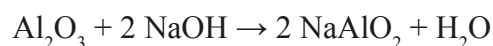


Figura 50. Diagrama del procés Bayer. Adaptat d'Industrial Processes, Sheshadri Seetharaman (editor), Elsevier, 2014

El procés Bayer va ser patentat per l'austriac Karl Bayer el 1889, basat en la dissolució de la bauxita amb hidròxid sòdic. Amb anterioritat s'usava el mètode de Le Chatelier, però lentament aquest mètode va anar imposant-se, fins que aproximadament cap a 1960 ja va ser l'únic procés d'obtenció emprat.

El procés Bayer consisteix en la trituració de la bauxita per a, posteriorment, rentar-la amb una dissolució calenta de sosa (digestió), ja que aquesta dissol els minerals d'alumini, però no els altres components de la bauxita, que romanen sòlids i són eliminats amb posterioritat per decantació i filtració.

Les reaccions químiques que ocorren en aquesta etapa de digestió són les següents:



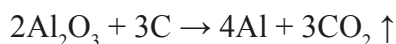
A continuació, s'eliminen les restes no dissoltes, anomenades *llots vermells*, i es recupera la sosa no reaccionada.

En la fase de precipitació, l'hidròxid es purifica per obtenir hidròxid d'alumini pur. Per a això, es refreda la dissolució obtinguda i es fa un procés de sembra amb partícules d'òxid d'alumini, per afavorir l'aparició del precipitat.



El producte obtingut es denomina baierita i consisteix en alumina trihidratada que servirà de matèria primera per a les cel·les electrolítiques que s'utilitzen en l'obtenció de l'alumini metàl·lic, procés de Hall Héroult. També es pot procedir a la seua calcinació per a l'obtenció d'alumina higroscòpica o sense hidratar.

La transformació electroquímica de l'alumina en requereix la dissolució a alta temperatura dins d'una cel·la revestida de carbó en un bany electrolític amb criolita (Na_3AlF_6) fosa. La cel·la actua com a càtode, mentre que els elèctrodes tipus Soldberg fan la funció d'ànodes.



Com l'alumini líquid és més dens que la criolita es diposita al fons de la cel·la, de manera que queda protegit de l'oxidació a altes temperatures. Aquest procés és l'únic utilitzat actualment per la indústria per produir alumini al món.

Una de les classificacions dels aliatges d'alumini més usades és basa en les sèries, i hi distingeix si és de forja o de fosa.

1.2.3.1. Aliatges d'alumini per forja

El principal avantatge d'aquests aliatges és la seua duresa en relació amb el pes⁶⁴ (rivalitzant amb els acers o superant-los), això e deu a un procés d'enduriment gairebé icònic d'aquesta família d'aliatges. Aquesta via és la precipitació de fases enduridores. Per això, abans de res convé descriure-ho. Els tractaments de precipitació de fases enduridores, es basen en la fixació de les dislocacions per mitjà de partícules fines amerades en la matriu que impedeixen la deformació plàstica de l'aliatge. L'enduriment per precipitació requereix dues premisses:

- La presència d'una dissolució sòlida terminal amb solubilitat (línia de solvus) altament decreixent amb la temperatura.
- El precipitat ha de ser fi, homogeni i coherent amb la matriu.

Cal destacar que tot i que el tractament tèrmic de temple i posterior reveniment de l'acer és similar al tractament tèrmic de precipitació, tots dos processos són de naturalesa completament diferent. Els mecanismes pel qual es produeix l'enduriment no són els mateixos, de manera que no s'hi han de confondre.

64. Se sol denominar *duresa* o *resistència específica* que fa al quocient entre la resistència a la tracció i la seua densitat.

L'enduriment per precipitació consta de dues etapes. La primera d'elles es denomina *solubilització* i es du a terme per homogeneïtzar l'aliatge. Amb aquesta finalitat s'escalfa fins a una temperatura T_0 , de manera que entra al camp monofàsic (fase α en la fig. 51a) i s'hi manté durant el temps necessari per a tota la fase que volem precipitar aquest dissolta, fase en l'exemple de la figura 51a. Posteriorment es tempra o es realitza un *quenching* fins T_1 per obtenir una fase sobresaturada de la fase que volem precipitar (fase α , vegeu la fig. 51). La temperatura és un factor crític, ja que com més elevada siga aquesta, la difusió⁶⁵ estarà més afavorida i, per tant, serà més eficaç i menor temps haurà de ser sotmesa l'aliatge al tractament d'homogeneïtzació. En realitzar el temprat s'obtindrà una fase a metaestable, ja que es trobarà sobresaturada⁶⁶ del component B. Durant el tractament de solubilització cal evitar temperatures elevades (propers a la línia de solidus) ja que podria haver-hi problemes amb un creixement del gra excessiu o fins i tot conats de fusió, per contratemperatures baixes (propers a la línia de solvus) que implicarien temps d'homogeneïtzació molt llargs.

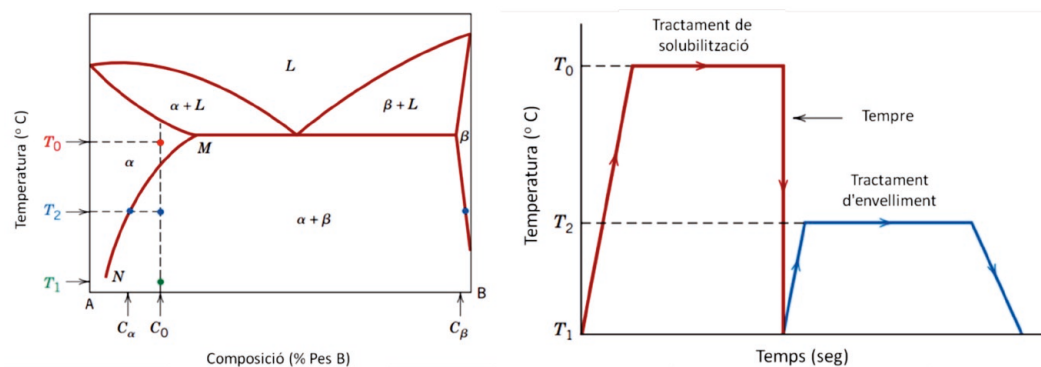


Figura 51. a) Diagrama de fases d'un aliatge endurable per precipitació i b) Esquema dels tractaments tèrmics necessaris per dur-los a terme

El següent tractament és l'envelliment o curat i consisteix a sotmetre a la fase α metastable a un escalfament (T_2). En augmentar la temperatura a la regió bifàsica $\alpha + \beta$, afavorim la nucleació i creixement del precipitat β . En alguns aliatges aquest envelliment passa espontàniament a temperatura ambient⁶⁷ i, en altres casos (la majoria), cal fer-hi un escalfament.

Les propietats mecàniques de l'aliatge resulten de la grandària i de la dispersió de les partícules de la fase β precipitada, segons la figura 51b. Una manera de mesurar l'enduriment del material a través d'aquest mecanisme, és representar el límit elàstic o de Young (σ) enfront del logaritme del temps de curat (vegeu la fig. 52d). Un exemple típic d'aliatges enduribles per precipitació és el Duralumini⁶⁸

65. Donat que es tracta d'un procés mecànicament activat.

66. Aquest és el component majoritari de la fase β , que és la que volem precipitar, segons l'exemple exposat.

67. Motiu pel qual han de ser refrigerades per al seu emmagatzematge després del temprat. Aquest procés es denomina *envelliment natural*.

68. Va ser descobert per Alfred Wilm a Düren (Alemanya) el 1903, origen del seu nom. Es va comercialitzar per primera vegada a la Unió Soviètica en els anys 1920.

que són aliatges d'alumini i coure, tot i que incorporen petites quantitats de magnesi i silici (vegeu la taula 11).

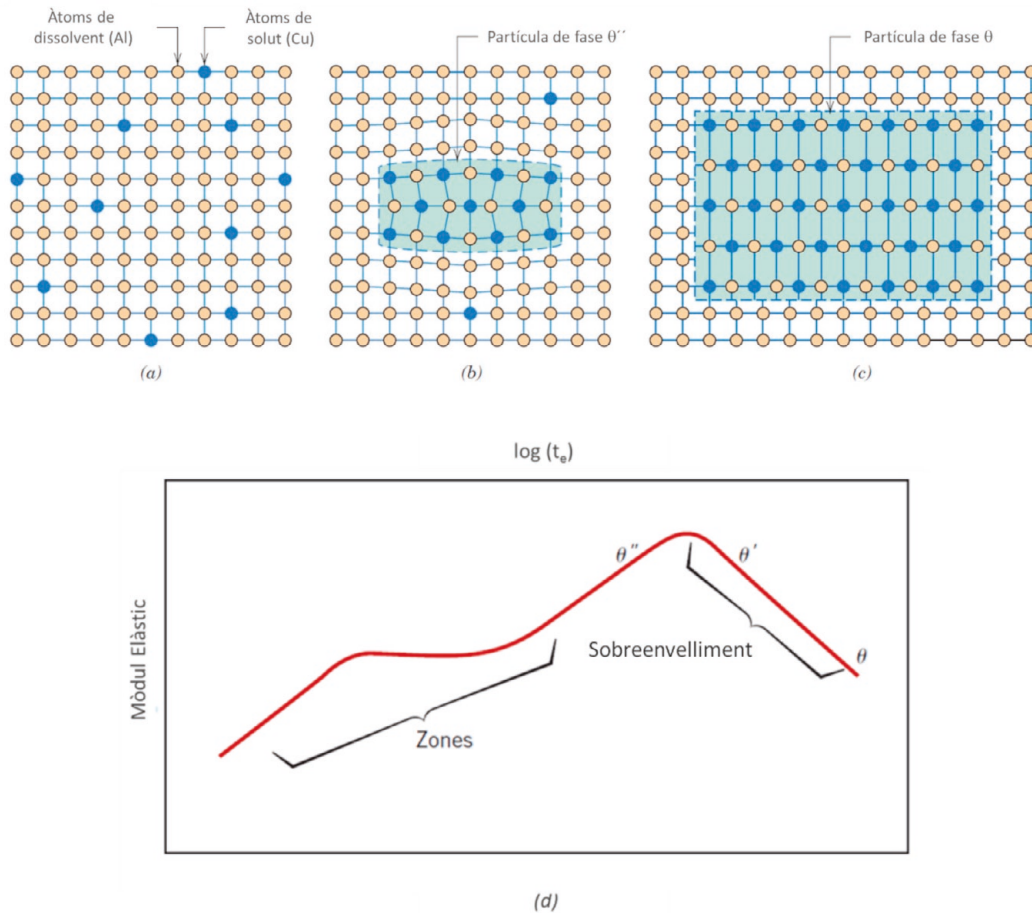


Figura 52. (a) Dissolució sòlida α sobresaturada, (b) precipitat de fase θ'' enduridora, (c) fase θ d'equilibri i (d) diagrama del mòdul de Young enfront del logaritme del temps d'envelliment. Adaptat de *Ciència de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

Taula 11. Composició en pes de l'Alumini ASTM 2017, també conegut com Duralumini

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn
ASTM 2017	< 0,8	0,5	4,5	0,5	< 0,8	0,5

La fase responsable de l'enduriment d'aquest material és el compost intermetàlic de composició CuAl_2 o fase θ . La matriu sobre la qual precipita aquesta és una dissolució sòlida rica en alumini, anomenada fase α (fig. 52a). En el duralumini el desenvolupament de la fase θ té una seqüència específica en la qual va variant la

duresa amb el temps. En la figura 52d, es mostra la variació del límit elàstic durant el procés de curat.

Cal destacar que es necessita temps perquè es produïska la difusió dels àtoms de coure per la matriu, per això es representa el logaritme en l'eix temporal. En la figura 52d es poden observar cinc etapes en el procés de curat dels aliatges alumini-coure. En la primera d'elles comença la precipitació de les denominades *zones*, aquestes són precipitats de morfologia discoidal i d'aproximadament 100 Armstrong de diàmetre. L'efecte sobre les propietats mecàniques és l'augment de la duresa a causa de la creació de camps de deformacions que dificulten el moviment de les dislocacions i, per tant, impedeixen la deformació plàstica del material. En continuar transcorrent el temps de curat hi ha un període en el qual no es produeix un increment significatiu en les propietats mecàniques perquè les zones (GP 1) adopten una estructura tetragonal (GP 2). A partir d'aquest altiplà en el diagrama (fig. 52d), en seguir transcorrent el temps, es produeix un augment considerable de la duresa perquè té lloc una altra transformació de fase: de GP 2 a la fase θ'' (vegeu la fig. 52b), sent aquesta última la que produeix el màxim enduriment en el material. Transcorregut el màxim pel que a l'enduriment es refereix (3a etapa), té lloc el fenomen conegut com *sobreenvelliment*. En la quarta etapa de la fase θ'' va creixent i perdent coherència amb la matriu, formant la fase θ' , a partir d'aquest punt la duresa va disminuint conforme transcorre el temps ja que la fase formada va perdent coherència amb la matriu pel que no impedeix de manera eficaç el moviment de les dislocacions. En la cinquena i última etapa es forma la fase theta que és la fase d'equilibri en el diagrama de fases (fig. 52c). A manera de resum es pot dir que l'enduriment per precipitació es basa en una gran quantitat de transformacions de fase, on la fase θ'' és la que presenta un màxim de duresa en el curat i les fases θ i θ' representen el sobreenvelliment de l'aliatge.

En la figura 53 es mostra la comparació de diversos tractaments d'envelliment en funció de la temperatura. S'hi observa que a més temperatura el temps de curat disminueix. És important destacar que la màxima duresa s'obté quan les temperatures assolides durant l'envelliment són més baixes; això es deu al fet que les altes temperatures afavoreixen massa la difusió dels àtoms al si de la matèria. A més difusió, més grandària de partícula dels precipitats i, per tant, menor capacitat de fixar dislocacions de manera efectiva.

En general els aliatges enduribles per precipitació, també es poden endurir mitjançant treballat en fred, raó per la qual després del procés de solubilització i temple se sotmet la peça en qüestió a deformació en fred. En darrer lloc es realitzaria el curat, si es fes al contrari podria donar lloc a la formació d'esquerdes i, per tant, a la fallada en servei. Una altra qüestió important és l'ocupació d'aliatges endurides per precipitació en aplicacions d'altres temperatures, ja que no poden exposar-se a temperatures que puguin donar lloc al sobreenvelliment del material.

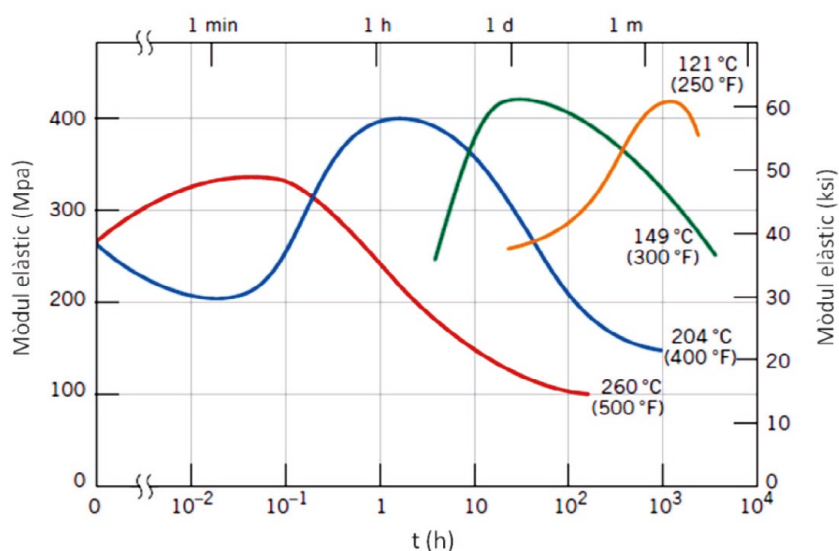


Figura 53. Influència de la temperatura en la duresa durant el procés de curat. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

Tornant als aliatges d'alumini per a forja o laminats, la norma ANSI les classifica mitjançant quatre dígit: el primer dígit indica el principal aliant, mentre que el segon dígit dona compte de les transformacions que ha patit l'aliatge i el tercer i el quart dígit responen al tipus d'aliatge en concret.

- 1xxx, no hi ha aliant principal.
- 2xxx, l'aliant principal és el Cu.
- 3xxx, l'aliant principal és el Mn.
- 4xxx, l'aliant principal és el Si.
- 5xxx, l'aliant principal és el Mg.
- 6xxx, l'aliant principal és el Mg + Si.
- 7xxx, l'aliant principal és el Zn.
- 8xxx, els principals aliants són altres elements.
- 9xxx, sèrie no usual.

Hi poden aparèixer addicionalment sufixos que ens informen dels tractaments tèrmics del material, etc. Per exemple, els aliatges subministrats sense alterar o recuïtes es designen amb els sufixos F i O, respectivament. La lletra W designa un tractament de solubilització. La lletra H indica un tractament d'enduriment per deformació i amb la lletra T la condició de tractada tèrmicament. Els dígit següents a la lletra H representen el grau d'enduriment per deformació i els dígit següents de T al tipus de tractament d'envelliment.

El grau 1xxx conté alumini en un 99 % i és utilitzat en moltes aplicacions, especialment en les indústries elèctrica i química. Aquest alt grau de puresa en l'alumini li confereix com a principal característica una excel·lent resistència a la corrosió, alta conductivitat tèrmica i elèctrica i, encara que té baixes propietats mecàniques, posseeixen bona mal·leabilitat. El ferro i el silici són les impureses

més freqüents de l'alumini. S'empren en aplicacions decoratives, per a la fabricació de condensadors electroquímics, etc. És possible augmentar moderadament les propietats mecàniques mitjançant el procés d'enduriment per deformació. Les principals impureses són Fe i Si. Com a exemples d'aquesta sèrie o grau tenim els següents aliatges: 1050, 1060, 1100, 1145, 1200, 1230, 1350, etc.

En la sèrie 2xxx, el coure és el principal element que és present en aquest tipus d'aliatge. Habitualment se'ls addiciona magnesi, com una addició secundària. En general, aquest tipus d'aliatges requereix un tractament tèrmic de dissolució per obtenir les propietats òptimes. De fet, en alguns casos presenten propietats mecàniques superiors a les de l'acer, en relació amb el pes. En la figura 54, es mostra el diagrama Al-Cu, on es poden apreciar els rangs de solubilitat del Cu en l'Al.

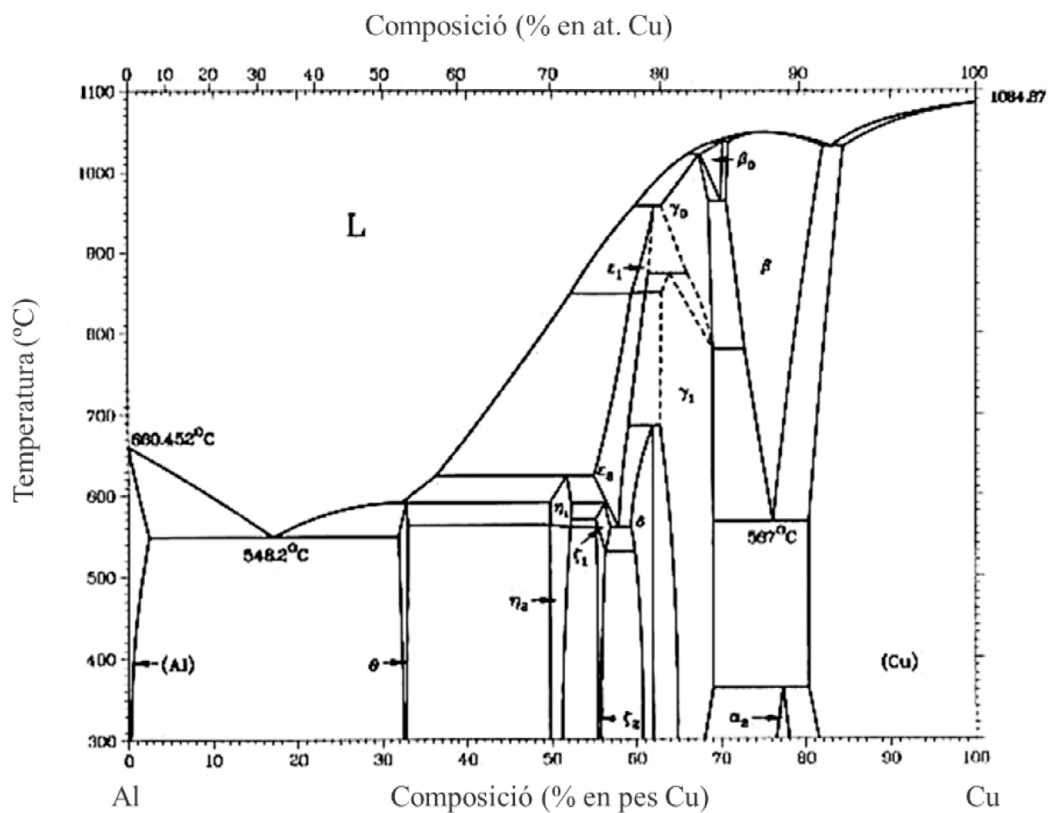


Figura 54. Diagrama de fases Al-Cu. Adaptat d'ASTM Handbook, vol. III, ASM International

D'altra banda, quan aquests aliatges se sotmeten a tractaments de precipitació, augmenta la resistència a la fluència amb la consegüent pèrdua d'elongació, i això indueix certa fragilitat. Són àmpliament utilitzades com a material estructural en aeronaus. Per contra, no presenten bona resistència a la corrosió. Per això, es recobreixen amb alumini de la sèrie 1xxx o 6xxx. Aquest tipus de material es coneix com ACLAD. A més, els aliatges de l'alumini i coure s'adapten a peces i estructures

que necessiten altes relacions de resistència pes i temperatures d'operació moderades; per això, s'utilitzen en la indústria aeroespacial, per a la fabricació de sistemes de suspensió i llantes d'avions, fuselatge, etc.

La sèrie 3xxx presenta un 20 % més de resistència mecànica que la sèrie 1xxx. El límit de solubilitat de Mn a Al és només un 1,5 % en pes, per això es limita la varietat composicional d'aquesta sèrie. Solen ser emprades com a materials de construcció, com són panells de revestiment o altres zones on és important no augmentar el pes estructural; també s'utilitzen en la indústria alimentària. En general aquests aliatges d'alumini no admeten tractaments tèrmics d'enduriment.

Pel que fa al grau 4xxx, usualment s'empra fins a un 12 % màxim de silici. Una de les característiques del silici és que redueix la fragilitat de l'aliatge produïda durant la fusió, sent aquesta particularitat de vital importància en aplicacions on es requereix la soldadura del material, ja que disminueix la temperatura de fusió de l'alumini. Els aliatges d'alumini i silici no són es poden tractar tèrmicament, però quan s'utilitza en soldadura, poden canviar les seues propietats mecàniques. Una altra singularitat d'aquesta sèrie és el color: presenten diferents tonalitats, des de gris fosc a negrós, quan s'apliquen acabats d'òxids anòdics, raó per la qual són demandats per a aplicacions arquitectòniques. L'aliatge 4032, que pertany a aquesta sèrie, té un baix coeficient d'expansió tèrmica i una alta resistència al desgast, dues característiques que el fan apte per a la fabricació de pistons de motor.

Els aliatges de la sèrie 5xxx són molt emprats en la indústria, a causa de les seues excel·lents propietats. El principal element d'aliatge per a aquesta sèrie és el magnesi, del qual no solen contenir més del 4-6 %, ja que, en excés, el Mg disminueix la resistència a la fatiga i la fluència en calent. Presenta el problema afegit d'augmentar la vulnerabilitat davant la corrosió, en augmentar el contingut de magnesi. Tot i així, és un dels elements més eficaços en l'enduriment de l'alumini. Els aliatges d'aquesta sèrie posseeixen bones característiques de soldadura i moderada resistència a la corrosió en ambients marins.

Els aliatges de la sèrie 6xxx contenen silici i magnesi en les proporcions requerides per a la formació de siliciürs de magnesi (Mg_2Si). Una característica important és la possibilitat de tractar tèrmicament aquests aliatges, gràcies al compost intermetàl·lic format. En la figura 55 es mostra el diagrama ternari d'aquests aliatges:

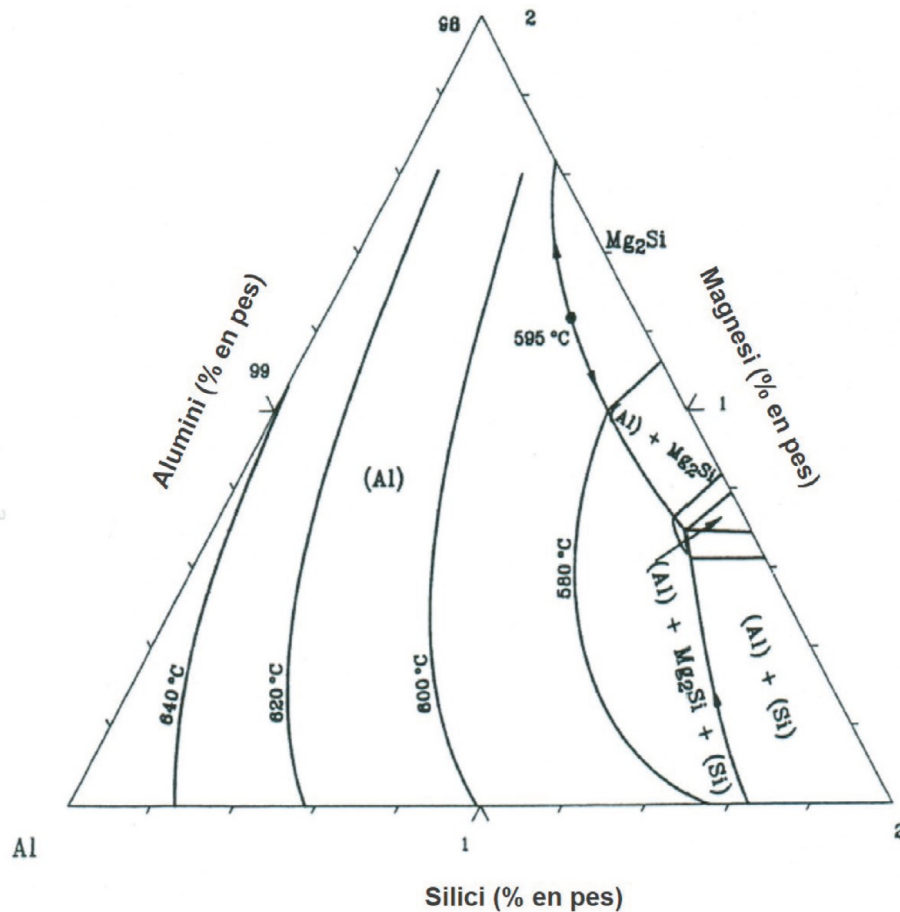


Figura 55. Diagrama de fases ternari Al-Mg-Si. Adaptat d'ASTM Handbook, vol. III, ASM International

Presenten una bona resistència a la corrosió, raó per la qual són molt emprats en processos d'extrusió i forja. També poden ser endurits en fred i posseeixen una excel·lent textura en processos d'anoditzat. Encara que aquests tipus d'aliatges no són tan resistents com les sèries 2xxx i 7xxx, tenen bones propietats mecàniques i gran resistència a la corrosió. Són àmpliament utilitzades en la construcció: estructures, marcs, finestres, llums o carcasses per a l'enllumenat públic, on la mateixa propietat de conductivitat tèrmica ajuda a dissipar la calor generada per les llums i el converteixen en un material idoni.

A la sèrie 7xxx pertanyen els aliatges d'alumini i zinc, fins a un contingut màxim entre un 8 % i un 10 %, depenent de les seues aplicacions concretes. Són coneguts com duralumini o dural. En la figura 56 es mostra el diagrama de fases dels aliatges Al-Zn i, com s'hi pot observar, les temperatures de fusió són baixes i limiten les seues aplicacions.

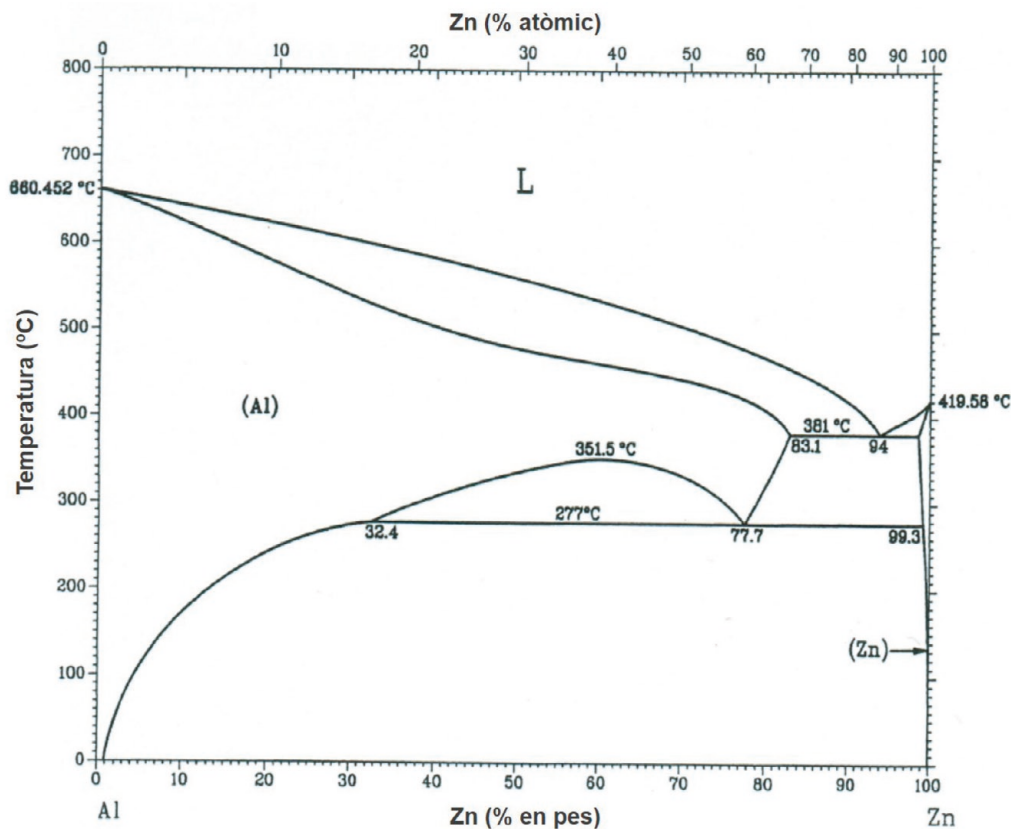


Figura 56. Diagrama de fases Al-Zn. Adaptat d'ASTM Handbook, vol. III, ASM International

S'hi pot afegir magnesi per facilitar el tractament tèrmic i aconseguir així un alt nivell de resistència. L'addició de zirconi i titani augmenta el procés de temple. Són els aliatges més resistents d'alumini i s'utilitzen àmpliament en estructures d'avions, equips mòbils i peces subjectes a altes tensions en la indústria aeroespacial. Per contra, els aliatges 7xxx presenten com a gran inconvenient una reduïda resistència a la corrosió. Sovint s'utilitzen lleugerament sobreenvellides per proporcionar millors combinacions de resistència mecànica, resistència a la corrosió i resistència a la fractura.

La sèrie 8xxx és molt variada. Cal esmentar-hi l'addició de ferro per tal de generar un afinament de gra, augmentant la resistència a la fluència en calent. Presenten una bona aptitud per a processos de conformació i, especialment, són usades en la fabricació d'intercanviadors de calor, tubs i canonades amb un gran nombre de replecs. Són comuns els aliatges 8006 i 8011. També es pot aconseguir una disminució notable de la densitat i una gran rigidesa amb l'addició de liti, per exemple, l'aliatge 8090. És possible el seu enduriment per precipitació i reemplaçant als aliatges de les sèries 2xxx i 7xxx en aplicacions aeroespacials i components d'helicòpters.

1.2.3.2. Aliatges d'alumini per fosa

Els aliatges d'alumini presenten bones propietats de colat i fluïdesa, així com una excel·lent tenacitat i resistència a la corrosió. A més, admeten grans velocitats de refredament en els motlles, i produeixen fases saturades que admeten tractaments d'envelliment. La nomenclatura usualment emprada per a la seua denominació, ve determinada per la norma ASTM:

- 1xx·x, no hi ha aliant principal.
- 2xx·x, l'aliat principal és el Cu.
- 3xx·x, l'aliat principal és el Si + Cu + Mg.
- 4xx·x, l'aliat principal és el Si.
- 5xx·x, l'aliat principal és el Mg.
- 6xxx, sèrie no usual.
- 7xx·x, l'aliat principal és el Zn.
- 8xx·x, aliant principal és el Sn.
- 9xx·x, els principals aliants són altres elements.

El grau 1xx·x, presenta com la sèrie 1xxx per a forja, un contingut del 99 % d'alumini. Les seues propietats més destacades són la ductilitat, la resistència a la corrosió i la gran conductivitat elèctrica. S'empra sobretot en emmotllament per sorra i conques, molt poques vegades mitjançant injecció. Les seues aplicacions més freqüents són la indústria química i elèctrica, en peces no sotmeses a grans exigències mecàniques. Per exemple, en els motors de motors asíncrons de baixa velocitat.

La sèrie 2xx·x presenta com element principal de l'aliatge el coure i ofereix excel·lents propietats mecàniques, sobretot a temperatures moderades-altes.

En la família 3xx·x, s'addiciona silici i petites quantitats de coure i/o magnesi. Mostren una gran variabilitat de propietats en funció de la composició. Són fàcilment maquinables, a més de posseir un punt de fusió relativament baix. La presència de compostos intermetà·lics de magnesi i silici, els fa susceptibles a la corrosió. El silici augmenta la facilitat de colat, mentre que el coure millora les propietats tribològiques i la seua mecanització. Les composicions més utilitzades en la indústria són aquelles que formen els intermetà·lics $AlSi_5Cu_3$ i $AlSi_8Cu_3$.

En els aliatges de la sèrie 4xx·x, l'addició de silici forma un eutèctic a la composició de 12 % en pes, com es mostra en el diagrama de fases Al-Si que es mostra en la figura 57. També millora la resistència a la fractura i, per tant, davant la fallada crítica; a més possibilita la conformació de peces amb geometries irregulars. Una altra característica d'aquests aliatges és la seua bona soldabilitat.

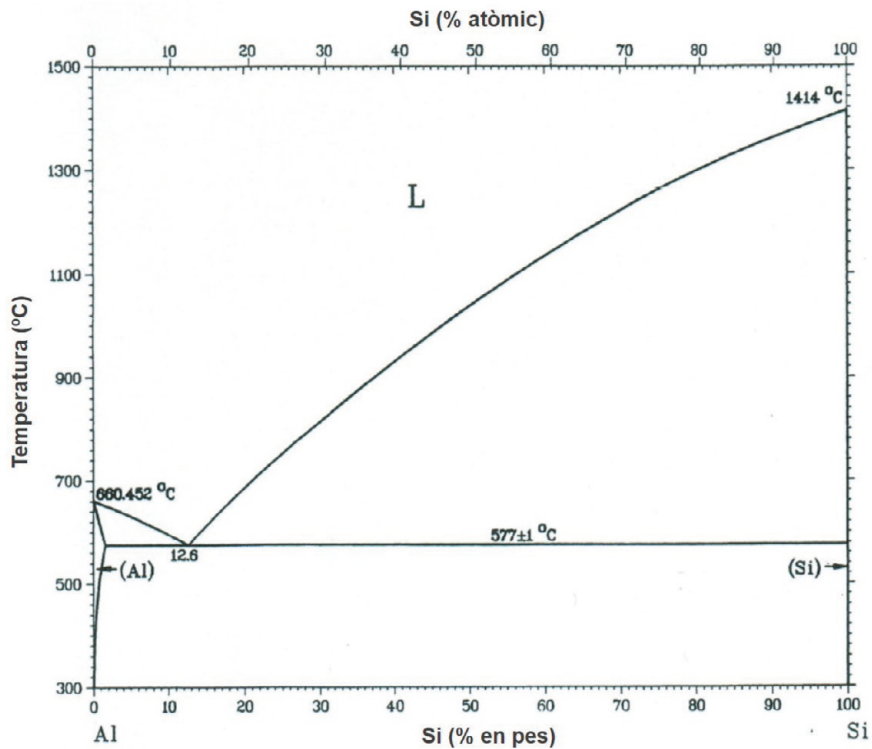


Figura 57. Diagrama de fases Al-Si. Adaptat d'ASTM Handbook, vol. III, ASM International

Les foses d'alumini amb magnesi en el grau 5xx·x, presenten una gran resistència a la corrosió, inclús en ambients salins. Presenten un bon mecanitzat i propietats superficials que permeten més facilitat per a l'anoditzat. Els seus principals camps d'aplicació es troben a la indústria naval, química i alimentària. Per contra, presenten dificultats per a la seua conformació per emmotllament. En la figura 58, es mostra el corresponent diagrama de fases, on es pot apreciar que el límit de solubilitat del Mg se situa al voltant del 18 % en pes.

Els aliatges de la sèrie 7xx·x tenen com a característica la seua possibilitat d'envel·liment a temperatura ambient, un procés que facilita la seua utilització en peces de grans dimensions. Aquests aliatges presenten bones propietats mecàniques en general.

Per últim, els aliatges de la sèrie 8xx·x són emprats fonamentalment per a soldadura i quan se'ls addiciona Sn disminueix considerablement el punt de fusió de l'Al, com es mostra en la figura 59.

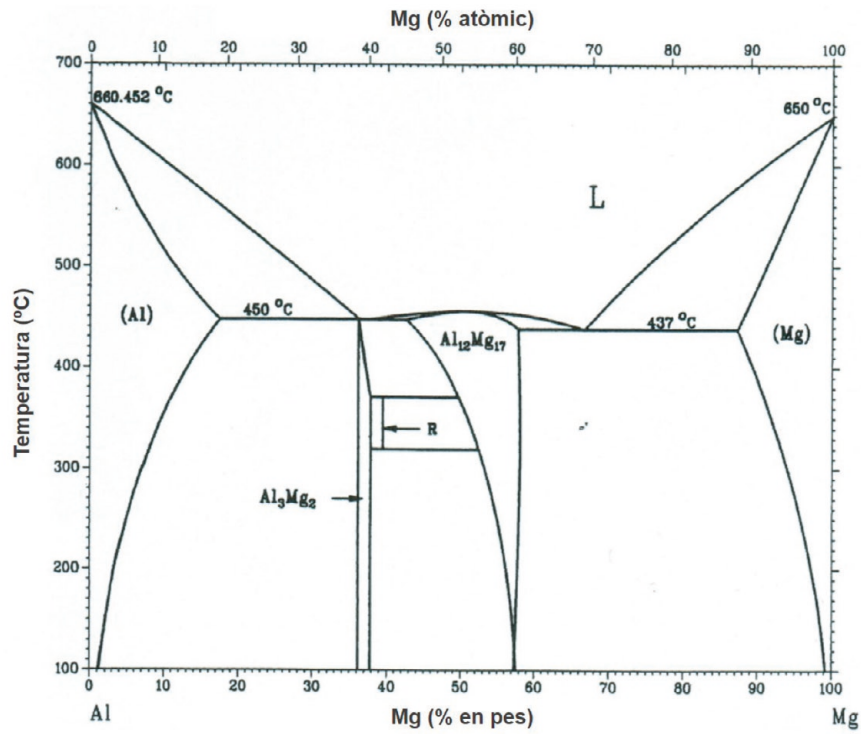


Figura 58. Diagrama de fases Al-Mg. Adaptat d'ASTM Handbook, vol. III, ASM International

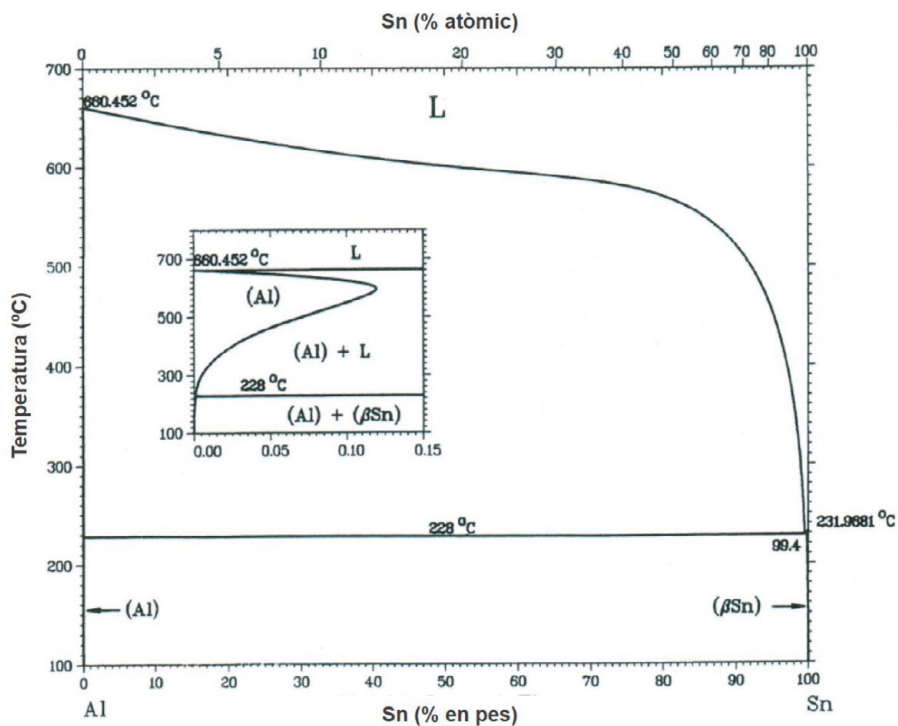
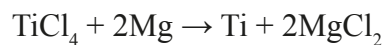
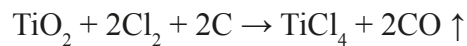


Figura 59. Diagrama de fases Al-Sn. Adaptat d'ASTM Handbook, vol. III, ASM International

1.2.4. Aliatges a base de titani

El titani és el novè element més abundant en l'escorça terrestre; tot i això, el titani no es troba ni en forma nativa ni en grans jaciments, per la qual cosa és un element amb un elevat cost econòmic d'explotació. Les seues principals menes minerals són la ilmenita, l'esfèn i el rútil, així com diversos titanats tipus perovskites, sent molt estables i, per tant, difícils de reduir. El mètode industrial més emprat en l'actualitat per a l'obtenció de titani metàl·lic és el procés Kroll. Aquest procés consisteix en la cloració dels òxids de titani i la formació del seu tetraclorur, per a, posteriorment, procedir-ne a la reducció en atmosfera d'argó amb magnesi que, segons les reaccions, són les següents:



Les aplicacions del titani estan determinades per les seues característiques físiques i químiques. En primer lloc, cal destacar la seua baixa densitat i l'alta resistència a la tracció i, per això, és un dels elements d'enginyeria més lleugers. Això és degut a les seues dues formes cristal·lines, α i β : la primera és de tipus hexagonal compacta (HCP) i la segona, està centrada en el cos (BCC). Així mateix, presenta molt baixa conductivitat, tant elèctrica com tèrmica, per ser un metall de transició. La fase cúbica és estable a altes temperatures. Els seus aliatges es poden classificar en funció de la fase que estableixen, o bé són neutres en no afavorir-ne cap d'elles. La transformació $\alpha \rightarrow \beta$ es dona al voltant dels 882 °C i varia en funció dels elements d'aliatge utilitzats. En general, els elements d'aliatge al·fàgens augmenten la temperatura de transició al·lotròpica i els betàgens, la disminueixen. De la mateixa manera, aquests últims es divideixen en funció de les transformacions que produeixen: isomòrfics quan presenten solubilitat total amb la fase β i eutectoides quan formen compostos intermetàl·lics. En la taula 12 es mostren els elements d'aliatge més comuns del titani.

Taula 12. Designació dels diferents tractaments en els aliatges a base de Mg

Classificació		Elements
Alfagen		Al, O
Betagen	Isomòrfic	V, Mo, Nb
	Eutectoide	Cr, Mn, Ni, Fe
Neutre		Zr, Sn

Pel que fa a les propietats químiques del titani, cal destacar la seua elevada reactivitat química. Per això, sempre es troba combinat amb altres elements en la natura, generalment en forma d'òxids. Això no vol dir, que el titani i els seus aliatges pateixen problemes de corrosió, més aviat el contrari, presenten excel·lents comportaments contra la corrosió en ambients severos, com són: atmosferes salines, àcids oxidants concentrats, etc. Això es deu al fet que el titani al corroir forma una pel·lícula passiva (TiO_2) que protegeix el material de l'ambient, a l'hora que impedeix la progressió de la corrosió en el material i, per tant, la seua degradació. Una altra característica del titani és l'elevada biocompatibilitat que té i això fa que siga utilitzat profusament com a material per implantologia i prostètica. El principal desavantatge que presenta el titani és la seua dificultat de soldadura, ja que s'oxida i fragilitza la unió, per la qual cosa cal usar tècniques especials com són TIG o làser, que en protegeixen la zona d'unió.

Els aliatges de titani generalment es divideixen en α , $\alpha + \beta$ y β , segons les fases presents.

1.2.4.1. Aliatges de titani tipus α

Els aliatges de titani α presenten estructura hexagonal compacta. L'element d'aliatge més emprat és l'alumini. Aquest tipus d'aliatges no són enduribles mitjançant tractaments tèrmics, per la qual cosa es recorre al treballat en fred, per modular les seues propietats mecàniques i presenten una bona resistència a la fluència en calent. En la figura 60 es mostra el diagrama de fases Ti-Al, on es pot observar l'augment de la regió de la fase α , a causa de l'augment de la temperatura de transició alfa-beta.

Aquests aliatges són de gran aplicació en la indústria aeroespacial i automobilitat de competició o de alta gamma per les seues excel·lents propietats.

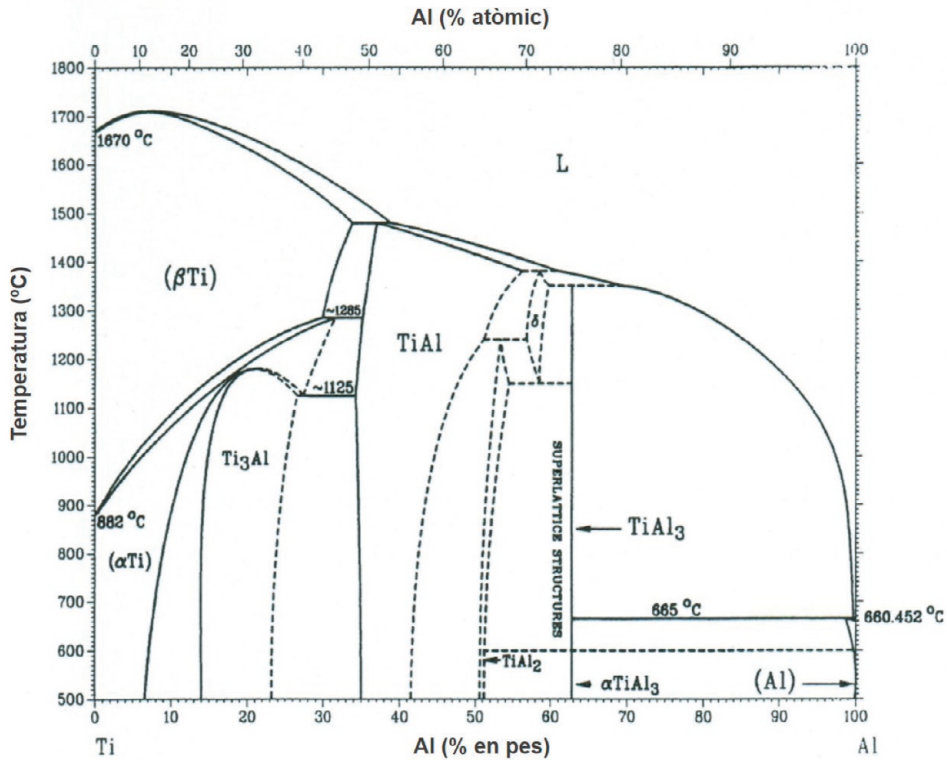


Figura 60. Diagrama de fases Ti-Al. Adaptat d'ASTM Handbook, vol. III, ASM International

1.2.4.2. Aliatges tipus $\alpha + \beta$

Aquesta família d'aliatges mostra una estructura mixta α - β , a causa de l'addició d'elements que afavoreixen ambdues fases, que juntament amb el tractament tèrmic de temple, retenen l'estructura beta i amb la posterior recuita, s'eliminen tensions i esdevé nuclear la fase α . Aquest tipus d'aliatges són molt variats quant a les seues propietats mecàniques, ja que mitjançant els tractaments tèrmics de precipitació i envelliment, van augmentar la seua resistència a la tracció fins a un 50 %, en funció dels requeriments. L'aliatge més emprat és el TiAl₆V₄ (90:6:4 % en pes respectivament). Aquest aliatge és utilitzat per la indústria biomèdica com material per a implants, gràcies a la seua elevada duresa, resistència a la corrosió i biocompatibilitat. A més a més, també s'utilitza en eines i estris de tall o en la indústria militar i de seguretat.

1.2.4.3. Aliatges tipus β

S'obtenen mitjançant el temple i l'addició d'elements betàgens, com el molibdè. En la figura 61 es mostra el diagrama de fases Ti-Mo, on es pot comprovar la disminució de la temperatura de transició alfa-beta i, per tant, l'estabilització d'aquesta última.

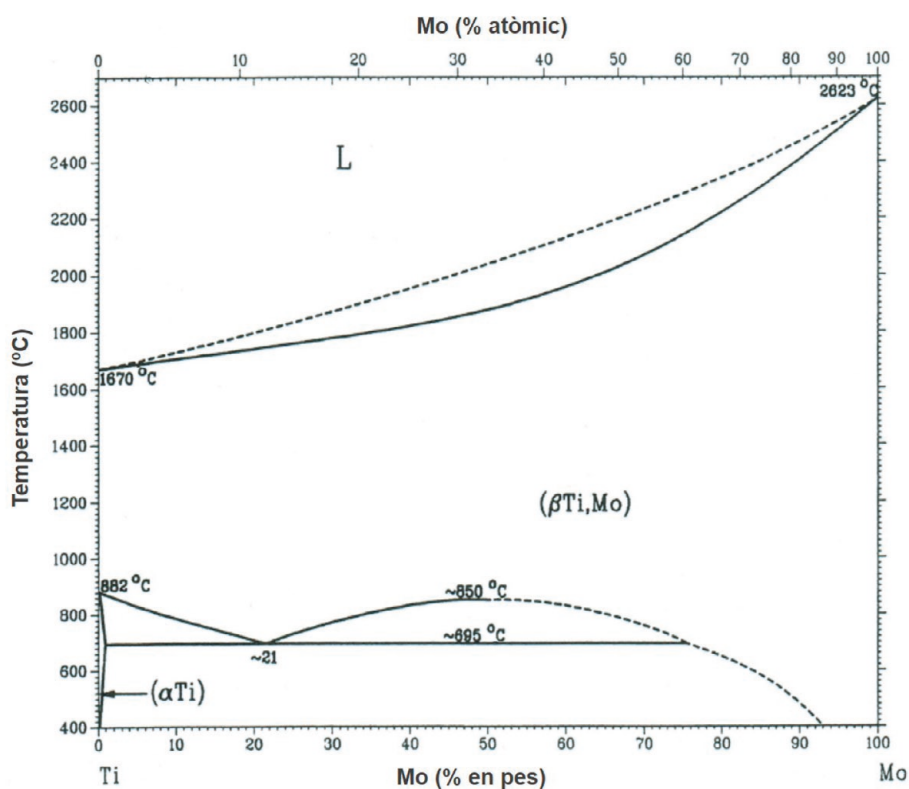


Figura 61. Diagrama de fases Ti-Mo. Adaptat d'ASTM Handbook, vol. III, ASM International

Són el grup més dúctil dels aliatges de titani i també presenten el mòdul de Young menor. Les principals aplicacions coincideixen amb les de les altres famílies de titani: la indústria biomèdica o la indústria esportiva (quadres de bicicletes d'altres prestacions, pals de golf, etc.).

1.2.5. Aliatges a base de magnesi

Amb una abundància del 2 %, el magnesi és el setè element més abundant de l'escorça terrestre, encara que, on realment destaca és en la forma salina de l'aigua de mar, on és el tercer element en abundància, després del sodi i clor. Els principals minerals seus són la periclasi (MgO), la dolomita [$Ca_xMg_{1-x}(CO_3)_2$] la magnesita ($MgCO_3$), la carnal·lita ($KMgCl_3 \cdot 6H_2O$) i l'olivina (Mg_2SiO_4).

El magnesi metàl·lic pot obtenir-se per reducció, tant tèrmica com electrolítica. En la reducció tèrmica, la matèria primera utilitzada principalment és la dolomita, que es descompon per donar òxid de magnesi, el qual es redueix en forns elèctrics a 1200 °C amb reductors enèrgics, com el ferrosilici, el carbó, el carbur de calci, etc. A aquesta temperatura, el magnesi es vaporitza a mesura que es produeix i es va retirant. Un altre mètode utilitzat és la via electroquímica, emprant-s'hi com a matèries primeres l'òxid o clorur de magnesi. Ara per ara s'utilitza el mètode Dow, a partir d'aigua marina, i el resultat és un procediment d'electròlisi (fig. 62).

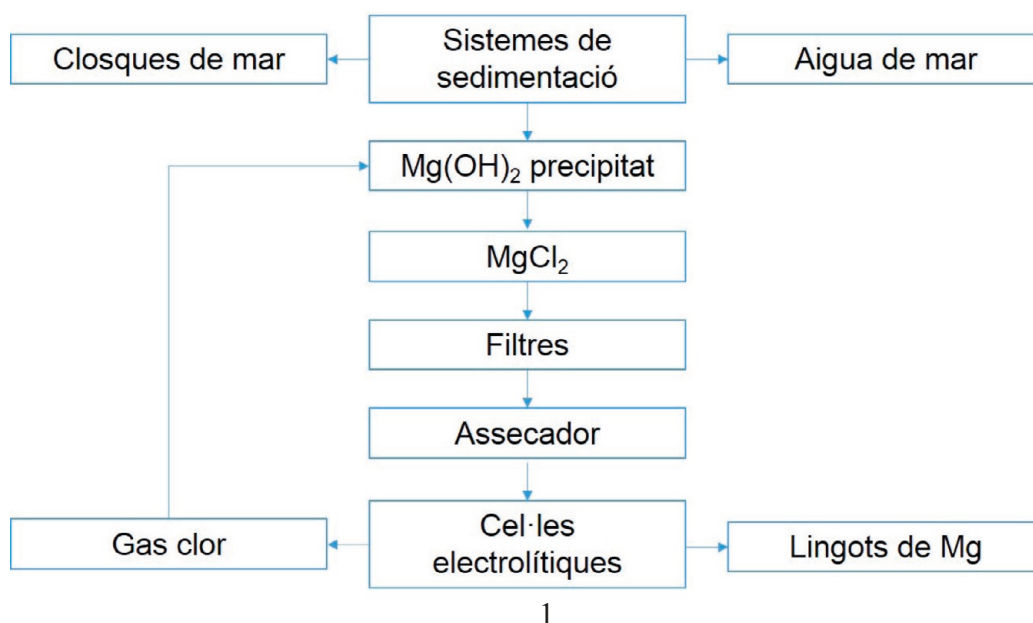


Figura 62. Mètode Dow per a la producció de magnesi. Adaptat d'Enginyeria electroquímica, C. L. Mantell, Ed. Reverté, Barcelona

En forma de pols, és extremadament reactiu fins al punt que pot produir deflagracions perilloses. En forma de lingot, la cinètica d'oxidació és molt lenta, el que el fa estable en la majoria d'ambients. El magnesi és un reductor extraordinàriament enèrgic i s'usa per a l'obtenció d'una gran varietat de metalls a partir de les sals que conté.

És el material estructural més lleuger, amb una densitat de $1,73 \text{ g/cm}^3$. La seua estructura cristal·lina és HCP que, conjuntament amb al seu relativament baix mòdul de Young ($E \approx 45 \text{ GPa}$), fa que siga apte en aplicacions específiques. Així mateix, presenta la peculiaritat d'endurir-se amb extraordinària facilitat mitjançant la deformació en fred, el que fa que el seu conformat siga complicat a baixes temperatures, per la qual cosa s'hi ha de treballar al voltant dels $200 \text{ }^\circ\text{C}$, és a dir per forja. El punt de fusió és similar al de l'alumini, $651 \text{ }^\circ\text{C}$, i això en limita les aplicacions industrials.

El magnesi és fàcil de treballar en calent, de manera que habitualment requereix menys etapes de forja que altres metalls. Corbat, calat i acabat són les úniques operacions que s'hi necessiten. El conformat en fred està limitat a deformació moderada o corbat per corró de gran radi. Una aplicació típica del forjat de magnesi són els anells d'acoblament en els vaixells de míssils.

Així mateix, els aliatges de magnesi són dimensionalment estables fins aproximadament els $95 \text{ }^\circ\text{C}$. Algunes foses d'aliatge Mg-Al-Zn poden envellir si s'empren a temperatures superiors a $90\text{-}120 \text{ }^\circ\text{C}$.

Els aliatges de magnesi presenten com a principal inconvenient la seua poca resistència a la corrosió per a moltes aplicacions, particularment les utilitzades per a emmotllament per colada en injecció i en motlle de sorra, i els casos més severos són la corrosió en picada i intergranular en ambients salins.

Els aliatges de magnesi es classifiquen segons siguin conformables per emmotllament o forja. La seua denominació ve determinada per la norma ASTM. Les primeres dues lletres de la designació identifiquen els dos elements d'aliatge presents amb més quantitat. Les lletres són ordenades de forma decreixent segons percentatges, o alfabèticament si els elements es troben en la mateixa proporció. Les lletres són seguides dels respectius percentatges arrodonits a nombres sencers, seguits per una lletra final de sèrie. Aquesta lletra de sèrie indica alguna variació en composició d'algun constituent d'aliatge menor, o impureses. Les lletres que designen els constituents més comuns s'indiquen en el següent llistat:

- A → alumini
- I → terres rares
- H → tori
- K → zirconi
- L → liti
- M → Manganès.
- Q → plata
- S → silici
- Z → zinc

És habitual l'ús de sufixos que designen els tractaments soferts per l'aliatge, seguint les mateixes pautes que en els aliatges d'alumini ja exposades. En la taula 13 es mostra com es designen els aliatges a base de magnesi:

Taula 13. Designació dels tractaments aplicats als aliatges a base de magnesi.
Adaptat d'ASTM Handbook, vol. II, ASM International

Designació	Tractament
F	Com es va fabricar (colada o forja)
O	Recuita, recristal·litzat (només forjats)
H	Endurit per deformació (només forjats)
H2	Endurit per deformació parcialment recuita
H3	Endurit per deformació i estabilitzat
W	Tractament tèrmic de solució
T	Tractament tèrmic per estabilitzar F, O o H
T3	Tractament tèrmic de solució i treball en fred
T4	Tractament tèrmic de solució

Designació	Tractament
T5	Només artificialment envellit
T6	Tractament tèrmic de solució i envelliment artificial
T8	Tractament tèrmic de solució, treballat en fred i envellit artificialment
T9	Tractament tèrmic de solució, envellit artificialment i treballat en fred
T10	Envellit artificialment i treballat en fred

Per exemple, l'aliatge AZ31B és àmpliament utilitzat en la indústria automobilitàstica i aeroespacial, conté un 3 % d'Al i l'1 % de Zn.

1.2.6. Altres aliatges

En aquest punt es tracten aliatges per a aplicacions específiques, com són els aliatges refractaris, magnètics, material d'aportació en soldadures o per a ambients corrosius.

1.2.6.1. Aliatges de níquel i cobalt

En aquest grup s'engloben els denominats superaliatges o aliatges d'alt rendiment, que combinen excel·lents propietats mecàniques i gran resistència a la corrosió, dues propietats que habitualment es controposen, això sí, a un elevat cost econòmic.

El seu desenvolupament va començar en la dècada de 1930, com a conseqüència de l'embranchada de la indústria aeroespacial, atès que les condicions d'operació que pateixen els components de turbines i àleps dels avions són molt dures, amb tendència a tenir un bon grapat de fallades crítiques amb materials convencionals. D'una banda, han de posseir una gran resistència a la fluència en calent, bon aguant a la fatiga i no segregar o transformar-se en altres fases per l'efecte de la temperatura. Pel que fa a les condicions químiques d'operació, cal destacar l'agressivitat dels medis on s'apliquen: sals foses, atmosferes sulfurades o clorades, etc.

Les propietats mecàniques d'aquests aliatges estan determinades per l'estructura cristal·lina d'aquest tipus d'aliatges que solen ser FCC i que originen una gran estabilitat dimensional contra els canvis dràstics de temperatures. Els mecanismes d'enduriment que s'hi apliquen habitualment són la dispersió de carburs, l'enduriment per dissolució sòlida i la precipitació.

La resistència a la corrosió ve donada per la formació d'òxids protectors en la superfície de l'aliatge que impedeix que la degradació del material avanci i en comprometa la funcionalitat. Això s'aconsegueix amb l'addició d'alumini i o crom, ja que els seus respectius òxids, l'alúmina i la cromita generen capes passives de gran estabilitat, així com la noblesa dels mateixos elements base de l'aliatge.

Els exemples més típics d'aquests aliatges són l'Inconel, el Cromadur, el monel, el Nimonic, el Hastelloy, l'Incoloy, etc. Vegem-ne alguns exemples.

El Nimonic és una família d'aliatges base níquel, amb una composició en pes de 55 % Ni, 18-21 % Cr, 15-22 % Co i, generalment, un 3 % de Ti i 2 % d'Al. És molt utilitzat en la indústria automobilística i aeroespacial, en motors, on els requeriments mecànics juntament amb l'ambient altament corrosiu fan inviable un altre tipus de materials corrents. És endurable per precipitació de la fase γ i variar el tractament segons els requeriments. Potser la propietat més notable siga la seua resistència a la fluència en calent.

Un altre aliatge base níquel és l'Inconel, utilitzat profusament en la indústria petroquímica per la seua excel·lent resistència a la corrosió i als ambients rics en sofre. La composició típica és 65-75 % Ni, 16-21 Cr i al voltant del 8 % en Fe. Així mateix, és molt resistent a la fragilització per hidrogen i a la carbonització o fallada crítica per metall dusting.

La família dels aliatges coneguts com el Hastelloy, presenten composicions heterogènies entre elles. La sèrie D presenta addicions de silici i coure, i s'empra per a evaporadors, reactors i canonades. Presenta una tenacitat i duresa excel·lents a causa dels precipitats esfèrics de carbur de silici. La sèrie A i B tenen ús com a contenidors d'àcids no oxidants com l'HCl.

D'altra banda, els aliatges de cobalt més utilitzats són el grup d'aliatges Haynes 25, 188, etc., i la família de Stellite. Els aliatges tipus Haynes presenten com a elements majoritaris Co-Cr-Ni-W, desenvolupats específicament per suportar ambients molt corrosius a altes temperatures, al voltant de 980 °C, especialment en ambients de sulfurització. Els elements d'aliatge del grup Stellite són Co-Cr-W i presenten petites addicions de bor i carboni, com enduridors. S'usen per a eines de tall i desbast, per la seua gran duresa i resistència a l'abració. A més, tenen una gran resistència davant la corrosió. Una altra característica d'aquest tipus d'aliatges és que poden presentar fases magnètiques.

Els aliatges de cobalt també serveixen com a components d'imants o materials amb altes permeabilitats magnètiques. L'alnico, com el seu propi nom indica, és un aliatge d'Al-Ni-Co, amb petites addicions de coure i titani. Es fabriquen imants permanents molt potents, dels imants més comunament disponibles, només els imants de terres rares com l'imant de neodimi o samari presenten camps més intensos. Les aplicacions comunes són en la fabricació de motors elèctrics, micròfons, sensors, altaveus, etc.

1.2.6.2. Aliatges de reni i tungstè

Són aliatges refractaris, per al seu ús a temperatures extremes, a causa de l'alt punt de fusió de tots dos elements. Presenten una bona resistència a la corrosió. El reni potencia les propietats del tungstè i elimina la transició fràgil-dúctil a baixes temperatures, augmenta la temperatura de recristal·lització d'aquest i millora la ductilitat i la tenacitat. És habitual que les condicions d'operació d'aquests materials siguin superiors a 1400 °C. També se sol addicionar molibdè o rodi, per a aplicacions específiques i per establir el tungstè, perquè pot sublimar a molt altes temperatures. És comú l'ús de dopants com són terres rares o elements alcalins: Na_2O , K_2O , SiO_2 , Th_2O , Al_2O_3 , la funció és evitar la rigidesa a altes temperatures.

Els aliatges a base de reni són emprats habitualment per la indústria militar, per la seua extraordinària duresa i resistència a la calor. Aquests aliatges són també habitualment emprats per a instruments de mesura, ja siguin en termoparells o sondes, resistències de forns o filaments d'altres prestacions. Com a exemples d'aquest tipus de materials tenim les sèries VR, Elmet, etc. El principal inconvenient n'és l'elevat cost, ja que, sobretot, el reni és un element escàs.

1.2.6.3. Aliatges de plom i estany

Els primers metalls obtinguts per fosa en la prehistòria van ser l'estany i el plom. Com el descobriment de la fosa de tots dos metalls es va produir uns mil·lennis abans de la invenció de l'escriptura, no hi ha registres sobre com es va produir; però com la fosa tant del plom com l'estany es pot aconseguir simplement posant alguna roca de les seues menes sobre una pira de fusta, possiblement el seu descobriment va ser accidental.

El plom és un metall molt dúctil, tou i de baix punt de fusió (327 °C) el que fa que l'aliatge es faça amb dificultat, excepte amb l'estany i l'antimoni. Presenta baixa conductivitat elèctrica i tèrmica, encara que la propietat més característica és la seua elevada densitat (11,4 g/cm³). Posseeix una estructura cristal·lina cúbica centrada en les cares (FCC) i, en general, és resistent a la corrosió. La seua principal mena mineral és la galena en forma de sulfur i s'obté per torrada d'aquesta, reducció amb coc a convertidor siderúrgic i afinament electroquímic. Ara per ara està en desús per la seua elevada toxicitat i es considera que va ser la causa de l'origen de la sordesa de Beethoven, així com la de Goya, i també altres grans artistes com Caravaggio van patir intoxicacions per aquest metall. La malaltia es denomina saturnisme o plumbosi. Ara bé, hi ha aplicacions en les quals el plom és indispensable, en concret per a la protecció i aïllament d'entorns radioactius, en la indústria militar o cinètica per cartutxeria, així com per a la fabricació de bateries. També s'usa com additiu en certs aliatges metàl·lics.

L'estany és menys abundant que el plom i només una mica més dur que aquest, per la qual cosa les conseqüències que va produir per si mateix van ser fins i tot menors, fins a la invenció del bronze, que el convertí en un element molt cotitzat. L'estany és tou, flexible, mal·leable en fred. L'estany per sota de -18 °C pateix una variació al·lotròpica que en produeix la disgregació a causa del canvi de

volum de la fase cúbica a tetragonal, coneguda com *pesta de l'estany*, raó per la qual molts òrgans de les esglésies medievals no han arribat fins als nostres dies, en estar fabricats amb aquest material. Les seues principals aplicacions estan en la indústria musical, com a element d'addició o constituent d'altres aliatges i recobriments per a metalls en ambients no molt severos. També és emprat en les llaunes de conserva per la indústria alimentària, per evitar l'oxidació de l'acer de l'interior de la llauna; a més a més presenta lleus efectes bactericides. El peltre (Sn-Sb-Cu) és molt utilitzat des de temps dels romans en joieria i decoració. Des del punt de vista de les propietats mecàniques és un metall tou i amb un punt de fusió de tan sols 183 °C. En la indústria dental és molt comuna l'amalgama de Sn-Ag-Hg, per a la realització d'obturacions de càries.

Els aliatges de Sn-Pb s'utilitzen fonamentalment en soldadura tova. Com a material d'aportació presenta diversos beneficis:

- Baix punt de fusió.
- Possibilitat de reparació de juntes i/o equips amb facilitat.
- Gran conductivitat elèctrica, etc.

En el diagrama de fases a l'equilibri del sistema Pb-Sn (fig. 63) es mostra un diagrama eutèctic amb solubilitat parcial en estat sòlid entre els dos components.

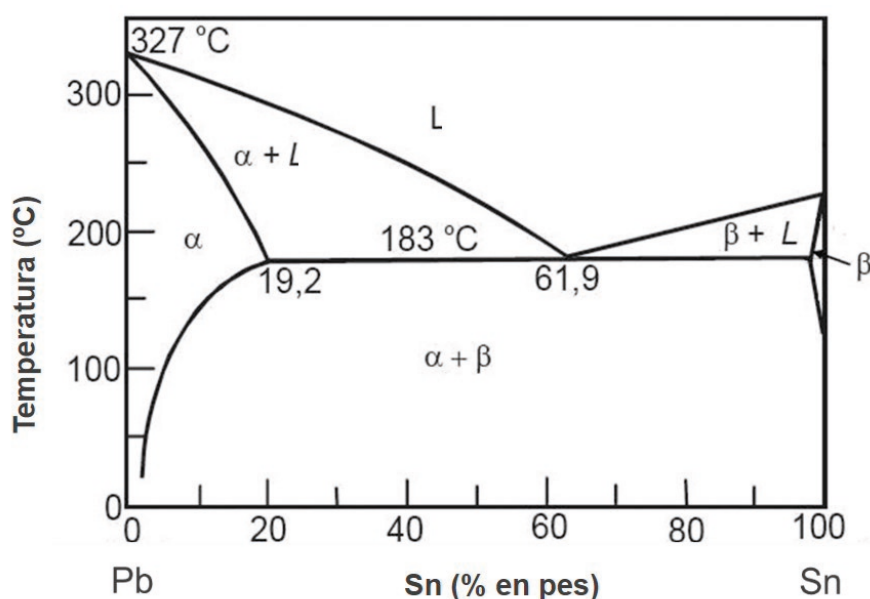


Figura 63. Diagrama de fases Pb-Sn. Adaptat d'ASTM Handbook, vol. III, ASM International

El sistema Pb-Sn presenta una transformació eutèctica, $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ a una composició de 61,9 % Sn, on tot el líquid es transforma instantàniament en sòlid amb estructura eutèctica. A causa de la solidificació, que és ràpida, no es dona per nucleació i presenta una estructura laminar. Els aliatges amb composicions entre

el 19,2 % i el 61,9 % Sn s'anomenen *aliatges hipoeutèctics*. De la mateixa manera, aquelles composicions que tenen entre el 61,9 % i el 97,5 % de Sn es diuen hipereutèctiques.

Els aliatges adequats per a soldadura entren dins d'aquest sistema. Els seus baixos intervals de fusió permeten la unió de la majoria dels metalls a través d'un procediment d'escalfament adequat, amb baix risc de dany a les parts sensibles de la calor. Els aliatges per a soldadura amb menys d'un 5 % en pes d'estany es fan servir per segellar recipients, en revestiment, en la unió de metalls en aplicacions amb temperatures de servei que excedeixen els 120 °C.

Els aliatges per a soldadura amb un contingut en estany entre el 10% i el 20 % en pes s'usen per segellar i omplir juntes, esquerdes, etc. Els aliatges per a soldadura d'aplicació general tenen generalment entre un 40 % i 50 % en pes d'estany. Aquests aliatges presenten una consistència pastosa característica durant la seua aplicació, associada amb la regió bifàsica (liquida i sòlida) just per sobre de la temperatura eutèctica. La composició eutèctica s'utilitza per a components electrònics sensibles a la calor que requereixen una aportació de calor mínim.

Aquests aliatges s'utilitzen generalment per estanyat i falsa soldadura que és la unió de dos metalls assolida per la interposició d'un altre metall o aliatge de més baix punt de fusió. El material d'aportació, de soldadura o metall infiltrant ha de reunir les següents característiques:

- Ha de mullar els dos metalls que pretenen ser units.
- Ha de tenir una bona capacitat de colat per omplir l'espai d'unió entre els dos metalls.
- Ha de tenir capacitat de formar aliatges amb els metalls que pretén unir.

L'estany forma dissolucions sòlides amb la major part dels metalls, de forma que en la superfície de contacte entre un aliatge de soldadura Pb-Sn i el metall base es produeix una difusió parcial que permet una unió. Cal destacar que les millors propietats venen donades per les composicions properes a l'eutèctic, encara que són també les més cares, ja que l'estany no és un element barat. Els aliatges rics en plom que hi són emprats reben el nom de soldadura al plom o soldadura per solidificació pastosa. S'utilitza, sobretot, per unir tubs de plom, coure, etc. L'interval de solidificació és màxim per al 81 % en pes de plom. A hores d'ara la soldadura al plom s'ha substituït per aliatges d'Ag-Sb-Cu o per aliatges de bismut, ja que són més sostenibles per al medi ambient.

Tema 2

Sòlids inorgànics iònics, ceràmics i amorfs

2.1. INTRODUCCIÓ

El terme *ceràmica* prové de la paraula grega *Keramikos* que significa ‘cosa cremada’, indicant d’aquesta manera que la majoria de propietats desitjables dels materials s’aconsegueixen després d’un tractament tèrmic a alta temperatura que s’anomena *cocció*. El terme *ceràmica* es molt ampli i també engloba materials que no requereixen d’aquest procés tèrmic.

Dins de l’àmplia varietat de materials ceràmics no sols es diferencien pel mètode de fabricació, també per la seua diversitat composicional i naturalesa de l’enllaç. Entre els materials ceràmics, poden haver-hi materials amb enllaç covalent (diamant), enllaç marcadament iònic (clorur de sodi) o inclús ionicocovalent (com és el cas de molts silicats).

Els materials ceràmics es defineixen com materials inorgànics i no metàl·lics. Al grup de les ceràmiques pertanyen els compostos químics constituïts per metalls i no metalls (òxids, nitrurs, carburs) que inclouen els minerals d’argila, ciment i vidre. En general, es tracta de materials que són aïllants elèctrics i tèrmics i que a elevades temperatures i en ambients agressius són més resistents que els metalls i els polímers. Des del punt de vista mecànic, les ceràmiques són dures i fràgils. Els materials més importants d’aquesta classe es denominen *ceràmiques tradicionals*. La matèria primera de partida és l’argila i els productes són la porcellana fina, porcellana elèctrica, maons, rajoles, vidres i ceràmiques refractàries. Més tard s’han fet progressos importants en el coneixement fonamental d’aquests materials i dels fenòmens que hi ocorren i que són responsables de les seues propietats especials. Gràcies a aquests coneixements ha sorgit una nova generació de materials i el terme *ceràmica* ha estat utilitzat en un sentit molt més ampli que ha influït en la nostra vida i en el desenvolupament: indústria electrònica, informàtica, comunicació, aeroespacial, fotovoltaica, etc.

2.2. ESTRUCTURES CERÀMIQUES

Els materials ceràmics poden ser amorfs o cristal·lins, al igual que els metalls, encara que la tendència a donar configuracions no cristal·lines és més elevada (com es el cas del vidre de finestra) i, en cas contrari, presenten estructures cristal·lines més complexes que els metalls. Com ja s'ha dit, els materials ceràmics resulten de la combinació d'elements metàl·lics i no metàl·lics o exclusivament no metàl·lics. La valència i la major o menor proximitat en la taula periòdica dels elements implicats condicionarà fortament la naturalesa de l'enllaç i aquesta, a la vegada, la manera que es disposaran els àtoms constituents. En cas de tractar-se d'un enllaç covalent, la valència d'un àtom condicionarà el nombre d'enllaços que es pot establir amb els àtoms veïns, és a dir, condiona el nombre de coordinació d'aquest àtom. Concretament, en el diamant, el carboni amb valència 4, ha de tenir necessàriament fins a quatre àtoms veïns amb els quals quedarà unit covalentment. La direccionalitat d'aquests enllaços determina el patró i la geometria de l'ordenament cristal·lí.

En els materials ceràmics amb enllaç iònic (ceràmics iònics) també la valència resulta significativa, en determinar la proporció dels distints ions participants, imposant una restricció a la manera com s'organitzen aquests. Indiferentment de la disposició geomètrica, la unió de cations i anions ha de suposar l'electroneutralitat del compost, com és el cas del clorur de sodi (NaCl) on el nombre cations de Na^+ és igual al de Cl^- .

El compliment de l'electroneutralitat, encara que aquest és un factor molt important, no és suficient per decidir quin patró d'ordenament cristal·lí seguiran els àtoms constituents. Entre totes les configuracions que mantenen l'electroneutralitat, s'estableix la més estable per a la formació del cristall, és a dir, la que maximitza l'atracció electrostàtica i redueix al màxim la repulsió, de forma que els ions d'un signe es troben envoltats d'ions amb càrrega oposada. Per tant, és fàcil d'entendre que les configuracions més estables seran les que presenten un nombre més elevat d'ions veïns amb càrrega oposada, és a dir, un major nombre de coordinació i amb un empaquetament atòmic més eficient. Les estructures estables dels materials es formen quan els anions que envolten als cations es troben en contacte amb aquest, així com es pot observar en la figura 64.

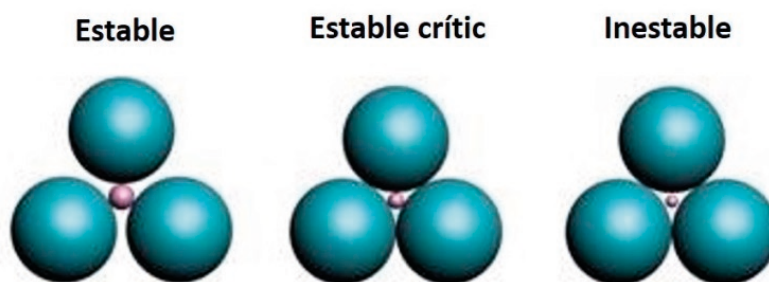
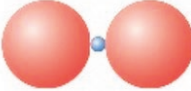
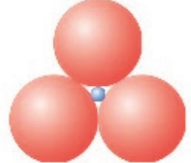
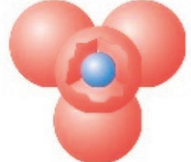
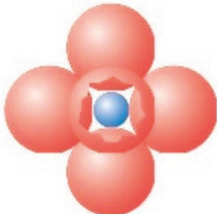
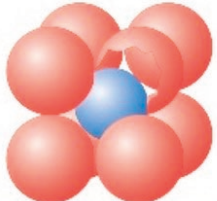


Figura 64. Configuracions estables i inestables de la coordinació entre anions i cations. En la figura es mostren tres situacions diferents ordenades d'esquerra a dreta, segons la seua estabilitat decreixent

L'eficàcia de l'empaquetament iònic dependrà de la diferència de grandària dels ions implicats, el que s'expressa sovint a través de la denominada *relació de radis*. Si A i B són els dos ions constituents d'una estructura iònica i B es l'ió amb el radi major, aleshores la relació de radis es defineix com el quocient r_A/r_B sent r_A i r_B els respectius radis iònics d'ambdues espècies. El més important d'aquesta magnitud és que el seu valor determina automàticament el nombre de coordinació de l'ió A. La dependència entre la relació de radis i el número de coordinació de les estructures ceràmiques iòniques es pot observar en la taula 14. S'hi pot apreciar que a menor relació de radis menor és el nombre de coordinació. A més a més, es mostra la figura geomètrica o poliedre de coordinació que conformen els veïns més pròxims al catió.

Taula 14. Nombres i geometries de coordinació per a diferents quocients entre els radis del catió i l'anó (r_c/r_a)

Nombre de coordinació	Quocient entre els radis del catió i del anó	Geometria de coordinació
2	<0,155	
3	0,155-0,225	
4	0,225-0,414	
6	0,414-0,732	
8	0,732-1,0	

En general, els cations són de menor grandària que els anions, raó per la qual quan ens referim al nombre de coordinació del catió, ens referirem al nombre d'anions que l'envolten i en quina forma es disposen. A un determinat nombre de coordinació no correspon un únic valor concret de la relació de radis, sinó que a tot un interval.

A continuació, i a causa de l'extraordinari nombre d'estructures ceràmiques que hi ha, es descriuran les més representatives.

2.2.1. Estructures simples AX

2.2.1.1. Estructures simples AX, xarxa tipus clorur de sodi

És, probablement, l'estructura cristal·lina més comuna del tipus AX. A causa del seu fort caràcter iònic, per a conèixer la seua estructura s'ha de tenir en compte quina és la relació de radis entre els seus corresponents ions. Així que, sabent que els radis del Cl^- i Na^+ són de 0,181 i 0,095 nm respectivament, la relació de radis resulta de 0,52. Per tant, i d'acord amb la taula 14, el nombre de coordinació per als anions i els cations és 6. La cel·la unitat es pot generar amb els anions ocupant els vèrtexs i els centres de cadascuna de les cares del cub, de manera que origina una estructura cúbica centrada en les cares (8 en els vèrtexs + 6 en els centres de cada cara = 14 anions) i els cations situats un en el centre del cub i un en el centre dels dotze costats del cub. La mateixa cel·la unitat es pot generar amb els cations, així, aquesta xarxa es pot imaginar com formada per dues xarxes cúbiques centrades en les cares interpenetrades: una per cations i una altra per anions. En la figura 65 es pot observar la cel·la unitat de l'estructura cristal·lina de NaCl. Altres exemples d'aquest tipus de xarxa son: MgO, MnS, LiF, LiF, FeO, etc.

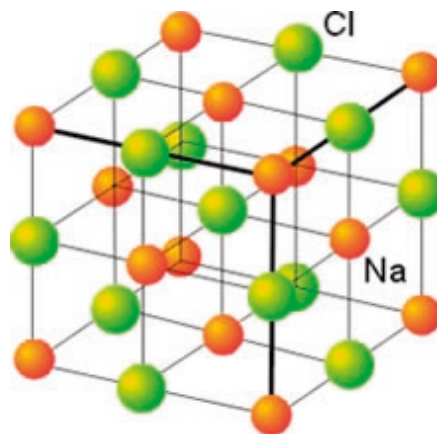


Figura 65. Cel·la unitat de l'estructura cristal·lina del clorur de sodi

2.2.1.2. Estructures simples AX, xarxa tipus clorur de cesi

L'estructura del CsCl és un exemple d'estructura iònica amb nombre de coordinació 8, ja que la relació de radis resulta ser de $r_{\text{Cl}^-}/r_{\text{Cs}^+} = 0,169/0,181 = 0,92$. La cel·la unitat està composta pels anions col·locats en cadascun dels vèrtexs del cub, mentre que en el centre del cub hi ha un catió. L'intercanvi de les posicions dels ions positius i negatius genera la mateixa estructura. L'estructura cristal·lina del CsCl es mostra en la figura 66.

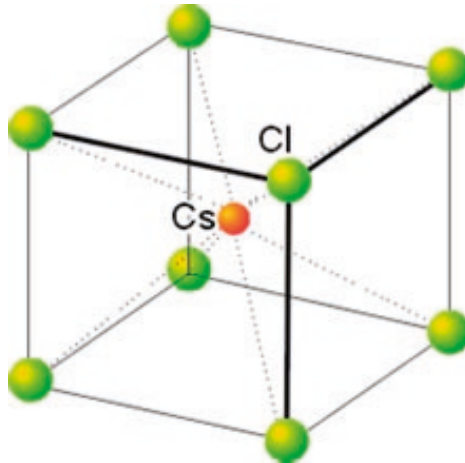


Figura 66. Cel·la unitat de l'estructura del clorur de cesi

2.2.1.3. Estructures simples AX, xarxa tipus sulfur de zinc (blenda)

Una tercera estructura AX presenta un nombre de coordinació de 4, és a dir, tots els ions estan en coordinació tetraèdrica. Es denomina *estructura de la blenda* o de l'*esfarelita*, donada al mineral de sulfur de zinc (ZnS).

En la cel·la unitat (fig. 67) tots els vèrtexs i els centres de les cares estan ocupats per àtoms de S, mentre que els àtoms de Zn omplen l'interior en posicions tetraèdriques. Presenten en gran mesura un enllaç covalent, entre els quals destaca el ZnS, el ZnTe i el SiC.

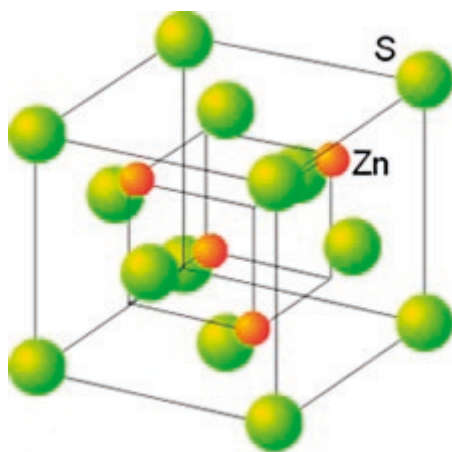


Figura 67. Cel·la unità de l'estructura de ZnS

2.2.2. Estructures complexes

2.2.2.1. Estructures complexes tipus A_mX_p , estructura tipus fluorita (CaF_2)

Les estructures A_mX_p es basen en compostos on les càrregues dels cations i anions no són iguals, és a dir, on m i p són diferents. Un exemple característic d'aquest tipus d'estructures podria ser la fluorita CaF_2 (AX_2) (fig. 68). El quocient dels radis iònics r_C/r_A se situa al voltant del 0,8. Per tant, es correspon amb un nombre de coordinació de 8. Els ions de calci estan col·locats en el centre del cub amb ions fluorur en els vèrtexs. L'estructura cristal·lina és similar a la del clorur de cesi encara que únicament la meitat dels cubus es troben ocupats pel catió Ca^{2+} . Una cel·la unità està formada per vuit cubus. Més exemples amb aquesta estructura són UO_2 , PuO_2 i ThO_2 .

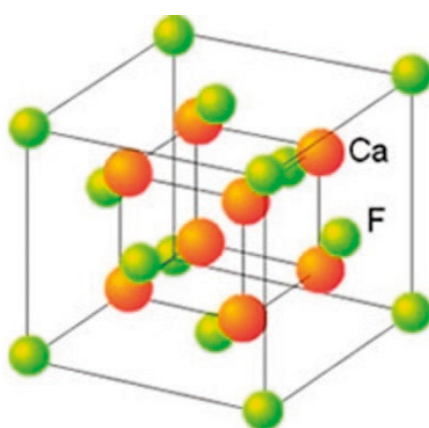


Figura 68. Cel·la unità de l'estructura de CaF_2

2.2.2.2. Estructures complexes, $A_m B_n X_p$ tipus perovskita ABO_3

És possible que els compostos ceràmics tinguin més d'un tipus de catió. Per exemple, el titanat de bari ($BaTiO_3$), el qual té els cations Ba^{2+} i Ti^{4+} . Aquest material presenta un tipus important d'estructura denominada *perovskita* (fig. 69), amb interessants propietats elèctriques. La cel·la unitat presenta els ions Ba^{2+} situats en els vuit vèrtexs del cub i un ió Ti^{4+} situat en el centre, amb els O^{2-} localitzats en el centre de cadascuna de les sis cares.

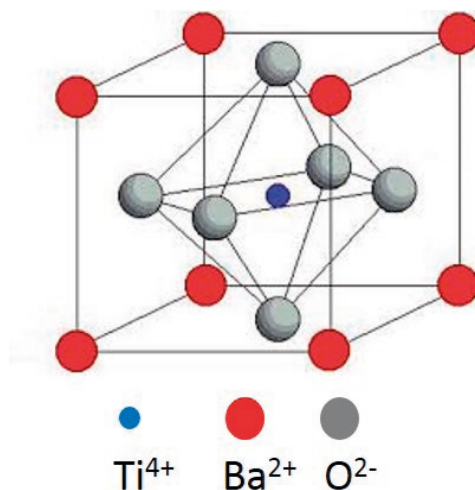


Figura 69. Cel·la cristal·lina de l'estructura $BaTiO_3$

2.2.2.3. Estructures cristal·lines a partir d'anions empaquetats de forma compacta: estructura espinel·la (AB_2O_4)

L'apilament de plànols compactes d'àtoms genera estructures cristal·lines compactes (hexagonal compacta i cúbica compacta). Els plànols compactes estan formats per anions grans. Aquests apareixen apilats uns sobre els altres, on es poden crear petits buits intersticials en els quals es poden col·locar els cations. Aquestes posicions intersticials poden ser de dues classes. La primera consisteix en quatre àtoms (tres en un plànol i només un en el plànol adjacent) que envolten un buit (buit tetraèdric). L'altre tipus de buit està envoltat per sis esferes, tres en cadascun dels dos plànols (buit octaèdric). El nombre de coordinació dels cations que ompliran les posicions tetraèdriques i octaèdriques serà 4 i 6 respectivament. A més, per a cadascuna de les esferes d'anions, hi ha una posició octaèdrica i dues posicions tetraèdriques.

Així, les estructures cristal·lines de materials ceràmics d'aquest tipus depenen de dos factors: de l'apilament de les capes compactes dels anions (hexagonal o cúbica) i de la manera de com els llocs intersticials són omplerts amb cations.

L'estructura de l'espinel·la (tipus $A_m B_n X_p$) és la que adopta el $MgAl_2O_4$ (fig. 70): els ions O^{2-} formen una xarxa cúbica compacta, mentre que els ions Mg^{2+} omplien buits tetraèdrics i els Al^{3+} es col·loquen en els buits octaèdrics. Les ceràmiques magnètiques (ferrites), tenen una estructura cristal·lina que és una lleugera variant de l'estructura de l'espinel·la. Les propietats magnètiques estan fortament afectades per l'ocupació de les posicions tetraèdriques i octaèdriques.

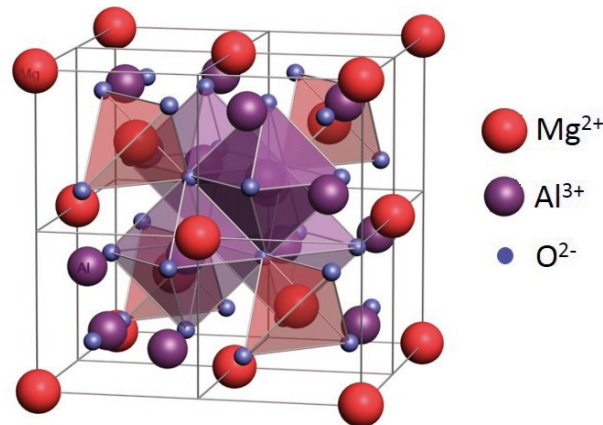


Figura 70. Cel·la unitària de l'estructura de l'espinel·la

2.2.3. Estructures ceràmiques molt complexes: Els silicats

El silici, degut a la seua estructura electrònica exterior, pot formar una àmplia varietat de compostos, i mostra una gran estabilitat unit amb l'oxigen, més inclús que amb altres àtoms de silici. Aquest element es troba present en un gran nombre de minerals i, en pràcticament tots, s'envolta tetraèdicament per quatre àtoms d'oxigen, formant el denominat grups dels silicats. Un d'aquests minerals és la sílice (SiO_2), el principal component de la sorra. Cada àtom de silici es troba unit a quatre àtoms d'oxigen, els quals estan situats en els vèrtexs del tetraedre; l'àtom de silici es troba situat en el centre. Aquesta és la unitat bàsica dels silicats (SiO_4^{4-}) (fig. 71) i es considera carregada negativament. Habitualment, els silicats no són considerats iònics, ja que presenten un significatiu caràcter covalent en els enllaços Si-O, els quals són direccionals i relativament forts. Independentment del caràcter de l'enllaç Si-O, hi ha una càrrega 4^- associada a cada tetraedre SiO_4^{4-} , donat que cadascun dels quatre àtoms d'oxigen requereix un electró extra per obtenir una estructura electrònica estable. Les diferents estructures cristal·lines dels silicats s'originen a partir de les distintes formes en què les unitats SiO_4^{4-} es poden combinar. A continuació, es presenten les diferents estructures cristal·lines amb què es poden classificar els silicats.

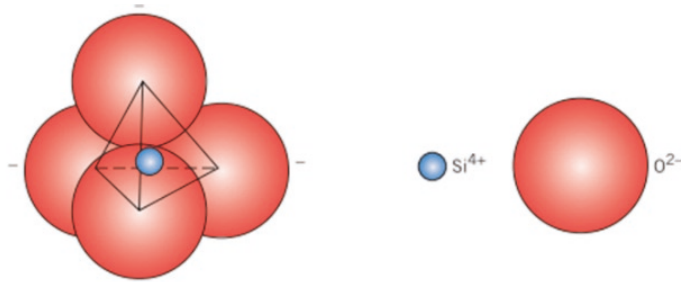


Figura 71. Tetraedre silici-oxigen SiO_4^{4-} .

2.2.3.1. Neosilicats

Alguns minerals contenen grups silicats individuals (no comparteixen ningun eix), juntament amb els ions metàl·lics necessaris per a compensar les càrregues elèctriques. Per exemple, si l'ió metàl·lic és el magnesi (Mg^{2+}), el mineral continuarà el doble d'ions de magnesi que d'anions silicat, amb la qual cosa l'estructura serà elèctricament neutra. Aquest material s'anomena forsterita (fig. 72). En canvi, si el catió és el zirconi, com aquest conté quatre càrregues positives, serà el mateix nombre de Zr^{4+} que de silicats. Els materials on els grups silicats independents es mantenen units mitjançant ponts iònics s'anomenen *neosilicats*.

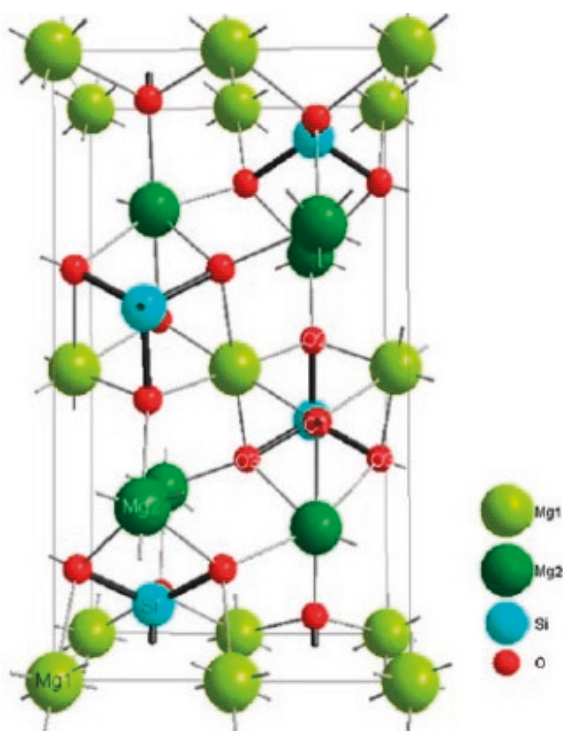


Figura 72. Cel·la unitat del neosilicat forsterita

2.2.3.2. Sorosilicats

Els silicats no sols poden unir-se entre ells amb ponts iònics, sinó que també poden fer-ho compartint un àtom d'oxigen d'un dels seus vèrtexs. Els tetraedres posseeixen aleshores un vèrtex en comú amb el qual constitueixen l'anió $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$. Igual que passava amb l'ió $(\text{SiO}_4)^{4-}$, l'ió $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ es combina amb ions metàl·lics que compensen la seua càrrega negativa. El grup de silicats que es formen d'aquesta manera reben el nom de *sorosilicats*. En la figura 73 es pot veure la seua unitat estructural.

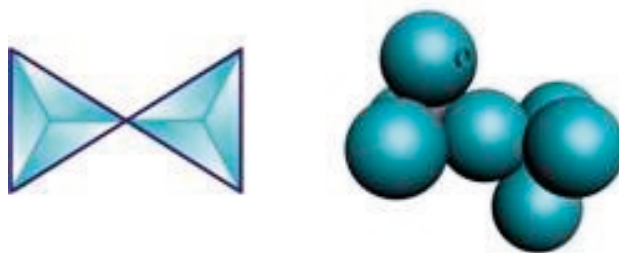


Figura 73. Unitat estructural del sorosilicat

Exemples de sorosilicats són l'akermanita, $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$, la barisilita, $\text{MnPb}_8(\text{Si}_2\text{O}_7)_3$ i la thortveitita $(\text{Sc,Y})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$, l'estructura de la qual es pot observar en la figura 74.

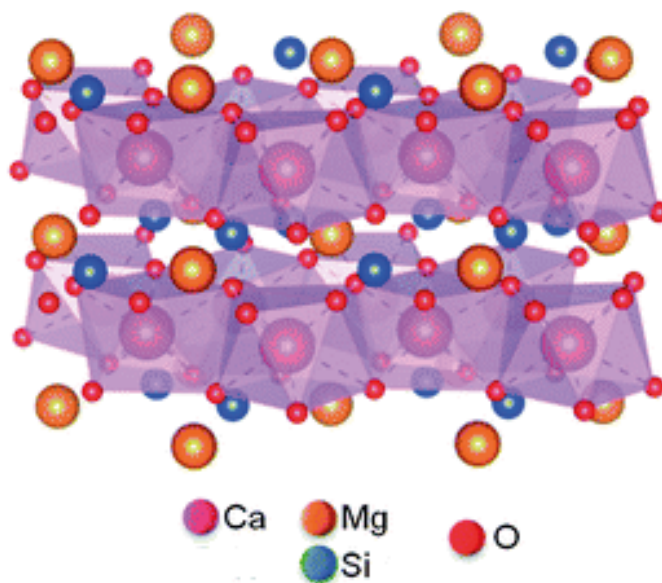


Figura 74. Unitat estructural de l'akermanita

2.2.3.2. Inosilicats: ciclosilicats, piroxens i amfibols

2.2.3.2.1. Ciclosilicats

Quan són dos els àtoms d'oxigen de cada tetraedre compartits pels veïns, poden generar-se estructures en forma d'anell. La unitat estructural és ara $(\text{Si}_n\text{O}_{3n})^{2n-}$, sent n el nombre de tetraedres implicats (3, 4, 6, 8 o 12). Aquests silicats es denominen *ciclosilicats*. En la figura 75 es poden observar ciclosilicats de 3, 4 i 6 tetraedres.

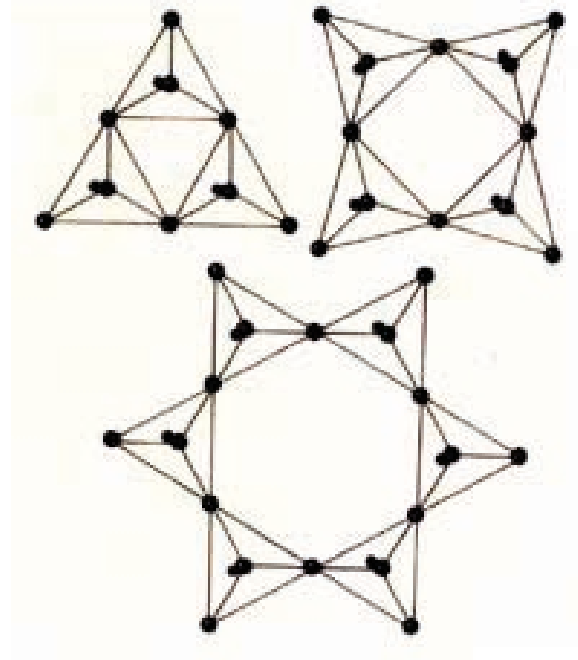


Figura 75. Unitat estructural de distints silicats en forma d'anell

Aquests silicats, igual que els anteriors, compensen la seua càrrega amb ions metàl·lics, que serveixen de nexa entre els distints anells. Alguns exemples destacats d'aquests minerals són la benitoïta, $\text{BaTi}(\text{Si}_3\text{O}_9)$ amb anells de tres tetraedres, el tetrasilicat d'estronci, $\text{Sr}_4(\text{SiO}_{12})$, amb quatre tetraedres o el de beril·li, $\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$, amb sis tetraedres (fig. 76).

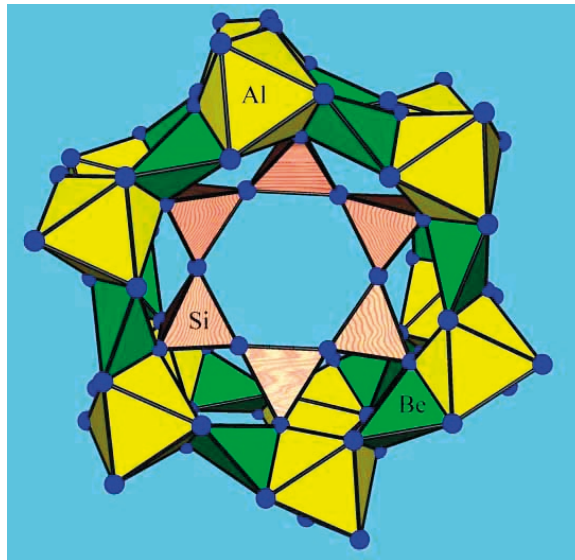


Figura 76. Estructura cristal·lina de l'hexasilicat d'alumini i beril·li

2.2.3.2.2. Piroxens

A més dels ciclosilcats, es poden formar cadenes molt llargues de tetraedres quan es comparteixen dos àtoms d'oxigen per cada tetraedre. La millor manera de representar la seua unitat estructural és amb $(\text{Si}_{2n}\text{O}_{6n})^{4n-}$ i es pot observar en la figura 77. Aquest grup rep el nom de *piroxens*.

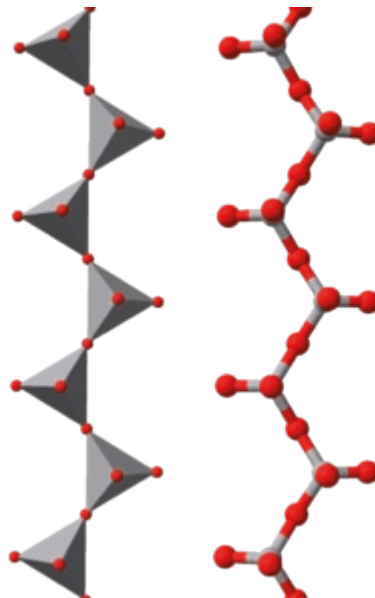


Figura 77. Representació d'un silicat de cadena simple (piroxens). El material es troba format per moltes unitats enllaçades per mitja de ponts iònics

Els exemples més coneguts d'aquests tipus de silicats és la wol·lastonita (fig. 78), $\text{Ca}(\text{SiO}_3)$, el diòpsid, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ i l'espodumè, $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$.

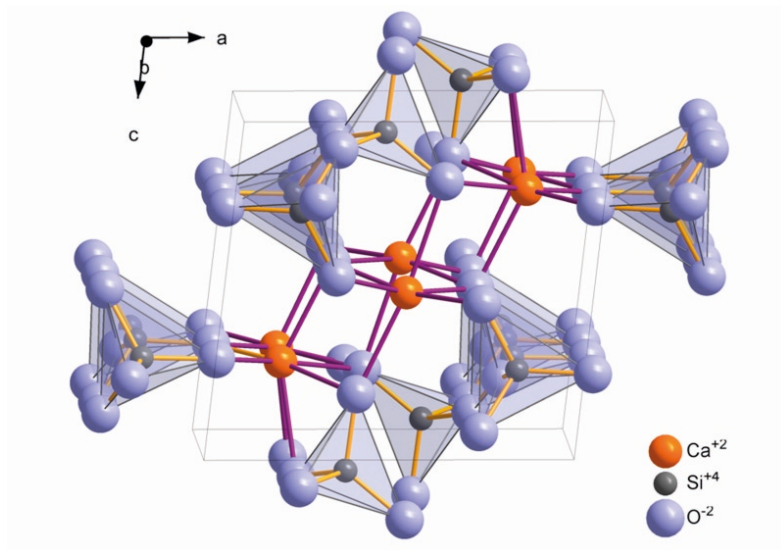


Figura 78. Estructura cristal·lina de la wol·lastonita

2.2.3.2.3. Amfibols

Els també denominats silicats dobles poder formar-se quan els tetraedres alterns de dos cadenes simples comparteixen àtoms d'oxigen i resulta un anió de fórmula $(\text{Si}_{4n}\text{O}_{11n})^{6n-}$. En la figura 79 es pot observar la seua unitat estructural. Aquests anions silicats de cadena doble es presenten en el minerals denominats *amfibols*.

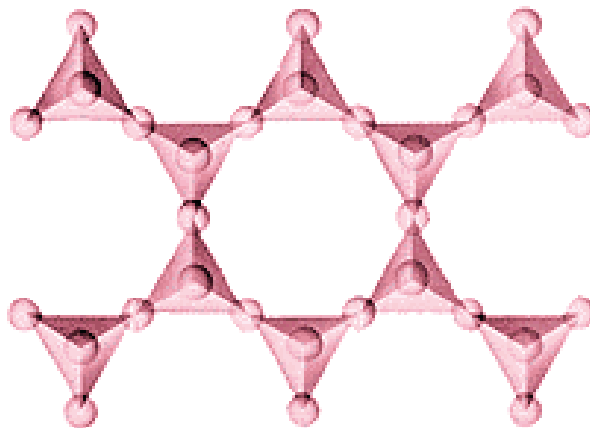


Figura 79. Unitat estructural dels amfibols. El material es troba format per moltes d'aquestes unitats enllaçades per ponts iònics

L'estructura completa d'aquests minerals pot arribar a ser bastant complexa, ja que, a més de les cadenes dobles, es poden trobar presents ions metàl·lics i grups hidròxids (OH⁻), els quals serveixen d'enllaç entre les cadenes dobles. Un exemple concret podria ser la tremolita, Ca₂Mg₅(OH)₂(Si₄O₁₁)₂ (fig. 80).

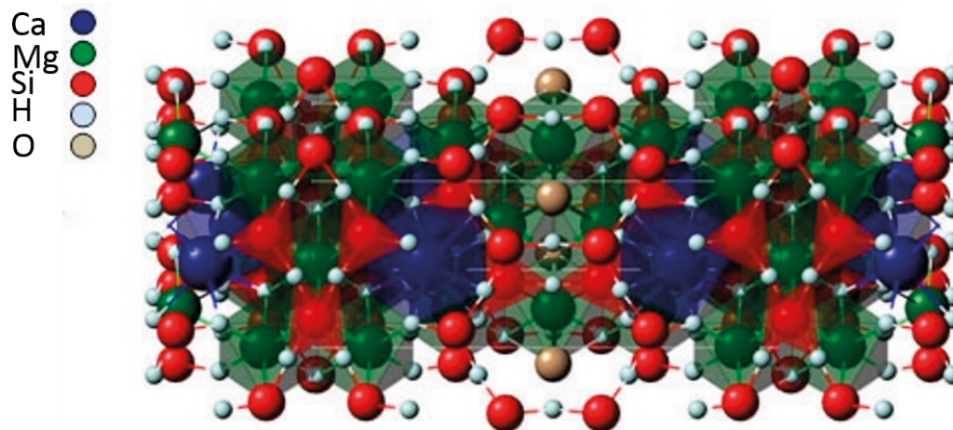


Figura 80. Unitat estructural de la tremolita

2.2.3.3. Fil·losilicats

Les cadenes dobles poden expandir-se cap als costats formant una làmina il·limitada de tetraedres. La fórmula empírica d'aquesta unió és (Si_{2n}O_{5n})²ⁿ⁻. Aquest tipus de silicats reben el nom de *fil·losilicats*. La seua unitat estructural es pot observar en la figura 81.

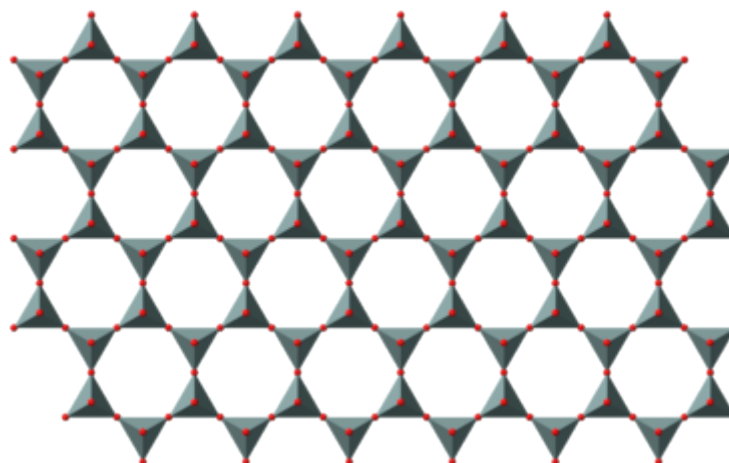


Figura 81. Unitat estructural dels fil·losilicats. El material està format per nombroses unitats laminars enllaçades entre si per ponts iònics

Tant la mica com la biotita, $K(Mg,Fe)_3(OH)_2Al(Si_3O_{10})$ presenten estructures basades en el fil·losilicat. Les diferents làmines de silicats es disposen formant parelles que es troben unides entre si mitjançant grups hidròxids i ions metàl·lics. Esta disposició fa que siga més fàcil exfoliar el material en fines làmines, que trencar-les en la direcció transversal. Més exemples de fil·losilicats són el talc $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$, la pirofil·lita $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$ i la caolinita $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (fig. 82).

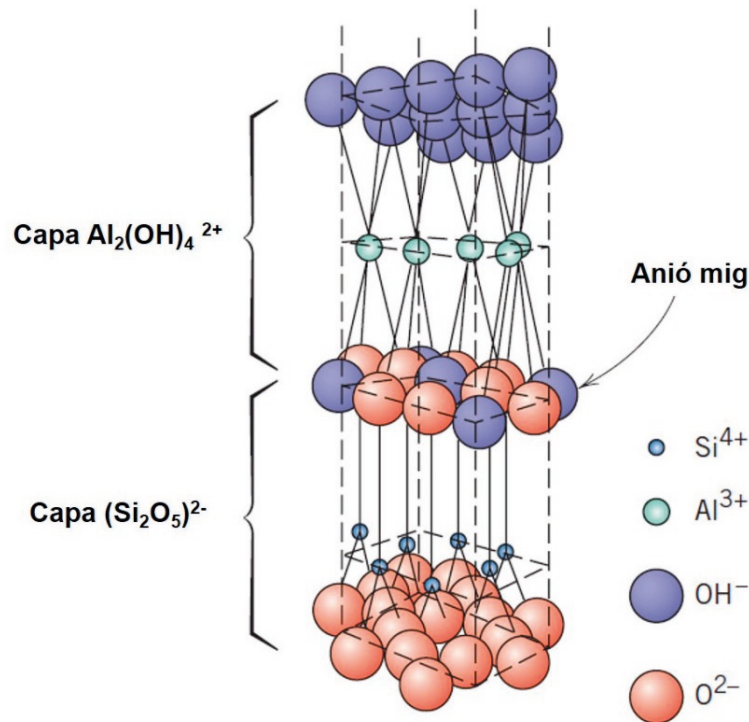


Figura 82. Estructura cristal·lina de la caolinita

2.2.3.4. Tectosilicats

Els tetraedres de silicat també es poden agrupar compartint els quatre àtoms d'oxigen formant els denominats *tectosilicats*. En aquest cas, només hi ha dos àtoms d'oxigen per cada àtom de silici, raó per la qual l'estructura no conté càrrega i no requereix la presència de cations metàl·lics per a completar-se. La substància resultant és el diòxid de silici, denominat comunament sílice, SiO_2 . Aquesta, la sílice, presenta moltes varietats polimòrfiques, com la cristobalita, la tridimita o el quars. En la figura 83 es poden observar les seues estructures reticulars.

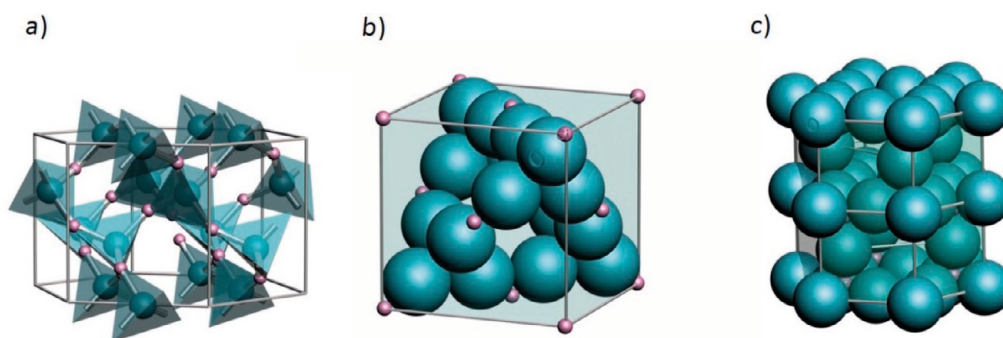


Figura 83. Cel·les unitats de silicats reticulars. a) Quars, b) cristobalita i c) tridimita

2.3. DEFECTES EN LES CERÀMIQUES

El concepte del cristall ideal, matemàticament perfecte, que s'ha descrit anteriorment no existeix en la naturalesa. Tots els cristalls reals contenen defectes, imperfeccions i desviació de l'ordre cristal·lí. Qualsevol mostra cristal·lina de mida finita deixa de ser perfecta, ja que l'estricta periodicitat de l'ordenament cristal·lí exigirà que els cristalls siguin infinits. És fàcil d'entendre doncs, que les superfícies són defectuoses, ja que els àtoms superficials no tenen el mateix nombre de veïns que el àtoms de l'interior. Els defectes se solen classificar depenent de la infracció que introdueixen en la cristal·linitat del material. Els defectes més importants són:

- *Defectes puntuals*. Són aquells en els quals l'alteració en la cristal·linitat introduïda es troba localitzada en punts aïllats del cristall.
- *Defectes lineals*. Són aquells en els quals la irregularitat discorre centrada al llarg d'una línia, de longitud molt superior a la distància interatòmica. Al voltant d'aquesta línia, l'alteració no cobreix més enllà d'uns paràmetres reticulars.
- *Defectes superficials*. Són aquells on la irregularitat s'estén per tota la superfície de mida molt superior al paràmetre reticular. No obstant això, la zona afectada, per damunt i per davall de la superfície, no cobreix més enllà d'uns pocs paràmetres reticulars.
- *Defectes volumètrics*. Les alteracions s'estenen al llarg de molts paràmetres reticulars en les tres direccions espacials.

Els defectes no són una simple curiositat, moltes de les propietats dels materials cristal·lins es troben influïdes o totalment controlades per aquests. Tant es així, que en relació amb determinades propietats, poc importa la naturalesa concreta dels àtoms que conformen el cristall. El que és realment important és el nombre i el tipus de defectes presents. D'aquesta manera, en certes ocasions, el cristall actua com un simple suport. Són moltes les propietats que depenen dels defectes, com les propietats mecàniques, tèrmiques, elèctriques, magnètiques, òptiques i químiques.

2.4. DIAGRAMES DE FASES DE LES ESTRUCTURES CERÀMIQUES MÉS COMUNES

Per a la comprensió d'aquest apartat, cal el coneixement previ del funcionament dels diagrames de fases o d'equilibri explicat en el tema anterior. Com a breu recordatori s'exposen els conceptes clau:

- *Fase*. Porció homogènia d'un sistema que té característiques físiques i químiques uniformes.
- *Diagrama de fases*. Representació gràfica de les relacions entre constants ambientals (temperatura i pressió), composició i regions d'estabilitat de fases, en condicions d'equilibri.
- *Equilibri de fases*. Estat d'un sistema en què les característiques romanen constants durant períodes indefinits. En equilibri, l'energia lliure és màxima.
- *Dissolució sòlida*. Fase cristal·lina homogènia que conté dues o més espècies químiques. Hi pot haver dissolucions sòlides substitucionals o intersticials.
- *Dissolucions sòlides substitucionals*. Els àtoms de solut reemplacen als àtoms de dissolvent.
- *Dissolucions sòlides intersticials*. Els àtoms de solut relativament petit ocupen posicions intersticials entre els àtoms de dissolvent.

Els diagrames de fases de la majoria de sistemes ceràmics s'han determinat experimentalment. En els diagrames binaris és freqüent que els dos components compartiquen un element en comú, molt sovint l'oxigen. Aquests diagrames poden tenir configuracions similars als sistemes formats per metalls, interpretant-se de la mateixa forma.

A continuació, s'explicaran els diagrames de fases de les estructures ceràmiques més comuns.

2.4.1. Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Un dels sistemes ceràmics relativament més simple, es troba format per l'òxid d'alumini i l'òxid de crom. En aquest sistema es forma una dissolució sòlida $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ substitucional, on l'ió Al^{3+} substitueix el Cr^{3+} i viceversa, per ser ions molt similars (mateixa càrrega i mides semblants), a més de presentar la mateixa estructura cristal·lina. En el diagrama de fases (fig. 84) es presenta una regió de fase líquida i una altra de fase sòlida, separades per una regió bifàsica sòlid-líquid.

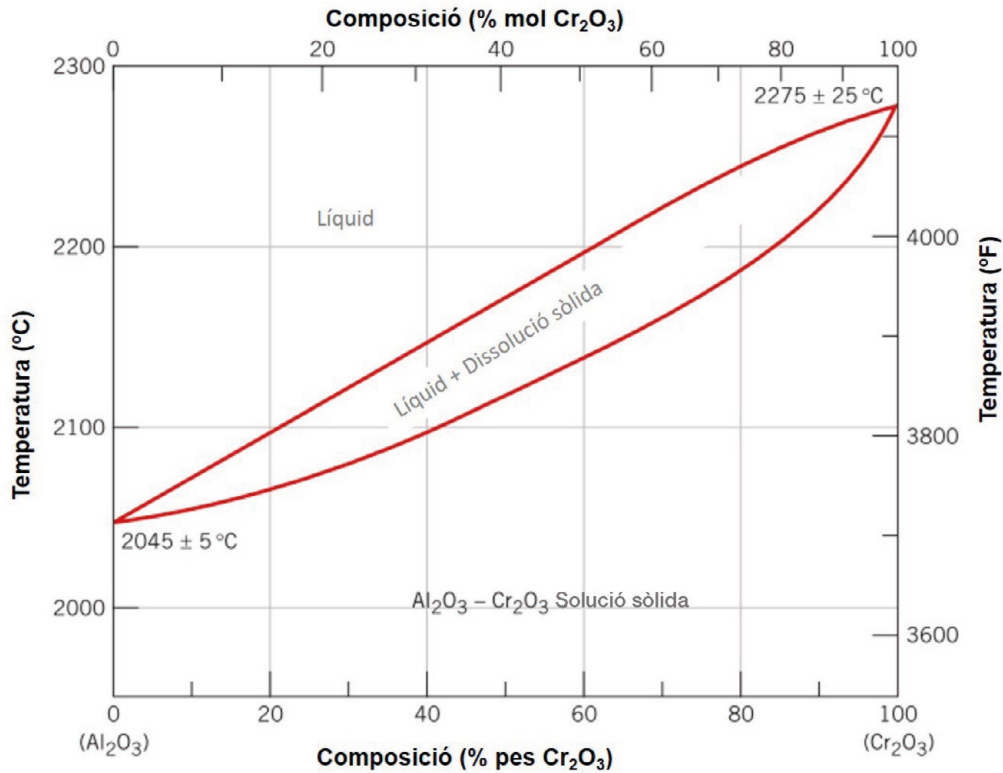


Figura 84. Diagrama de fase òxid d'alumini - òxid de crom. Adaptat d'ASTM Handbook, vol. III, ASM International

2.4.2. Sistema MgO-Cr₂O₃

En el diagrama de fases MgO-Al₂O₃ (fig. 85) es pot destacar el següent. En aquest sistema hi ha una fase intermèdia (un compost), denominat *espinel·la* de composició 50 % molar de MgO (27 % en pes) i 50 % molar d'alúmina (73 % en pes) amb fórmula MgAl₂O₄. Hi ha un interval de composicions en el qual l'espinel·la és estable. Fora del rang de composicions anterior, l'espinel·la no és estequiomètrica. També hi ha una solubilitat limitada de l'alúmina en l'òxid de magnesi per sota de 1600 °C, a causa de la diferència de càrregues i mides dels ions Mg²⁺ (0,072 nm) i Al³⁺ (0,053 nm). En el diagrama s'aprecien dos eutèctics i la fusió de l'espinel·la estequiomètrica és a 2100 °C.

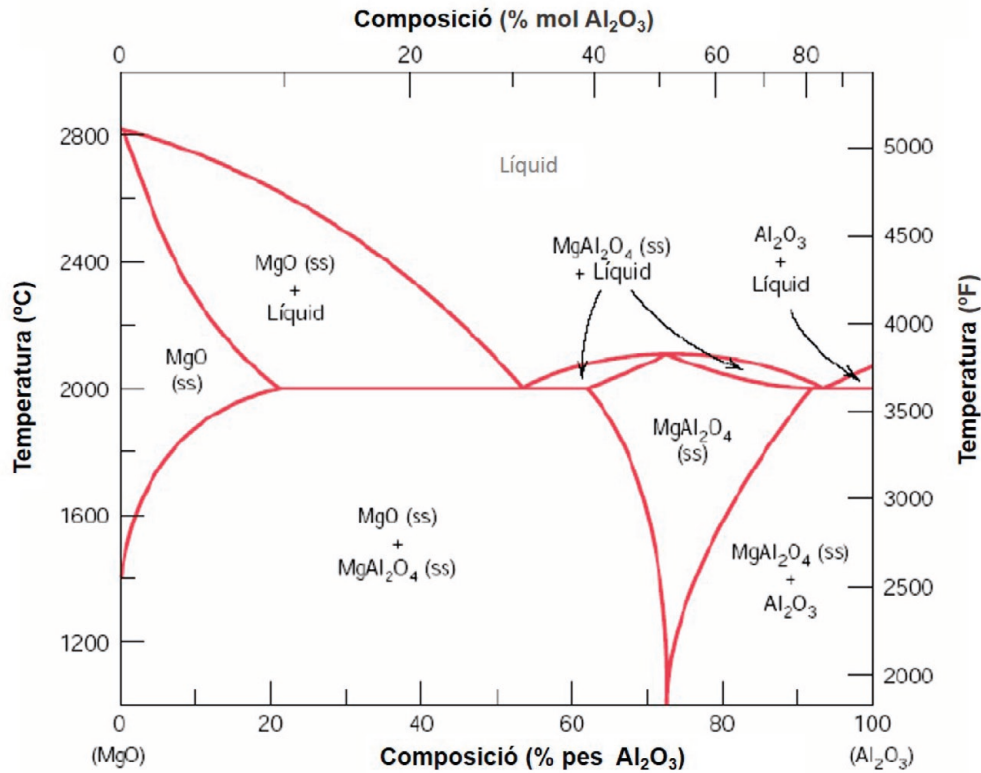


Figura 85. Diagrama de fase òxid d'alumini - òxid de magnesi. Adaptat d'ASTM Handbook, vol. III, ASM International

2.4.3. Sistema ZrO_2 -CaO

Un altre sistema important és l'òxid de zirconi i l'òxid de calci (fig. 86). En aquest sistema es forma un compost, $ZrCaO_3$, a un 31 % en pes de CaO (50 % molar de CaO). Apareixen tant reaccions eutèctiques (2280 °C i 24,5 % en pes de CaO) com eutectoides (1000 °C i 2,5 % en pes de CaO; 850 °C i 7,5 % en pes de CaO). És important destacar que hi ha fases amb diferents estructures cristal·lines: tetragonal, cúbica i monoclínic. Així el ZrO_2 pur, es transforma de fase tetragonal a monoclínic a 1000 °C. Aquest canvi s'acompanya de canvis de volum, el que ocasiona la formació d'esquerdes o fissures. Això es pot evitar estabilitzant la zircònia mitjançant l'addició d'un 14 % en pes de CaO perquè es forme la fase cúbica. En escalfar-se o en refredar-se, aquesta fase cúbica no pateix transformació, de manera que augmenta la resistència a la formació d'esquerdes.

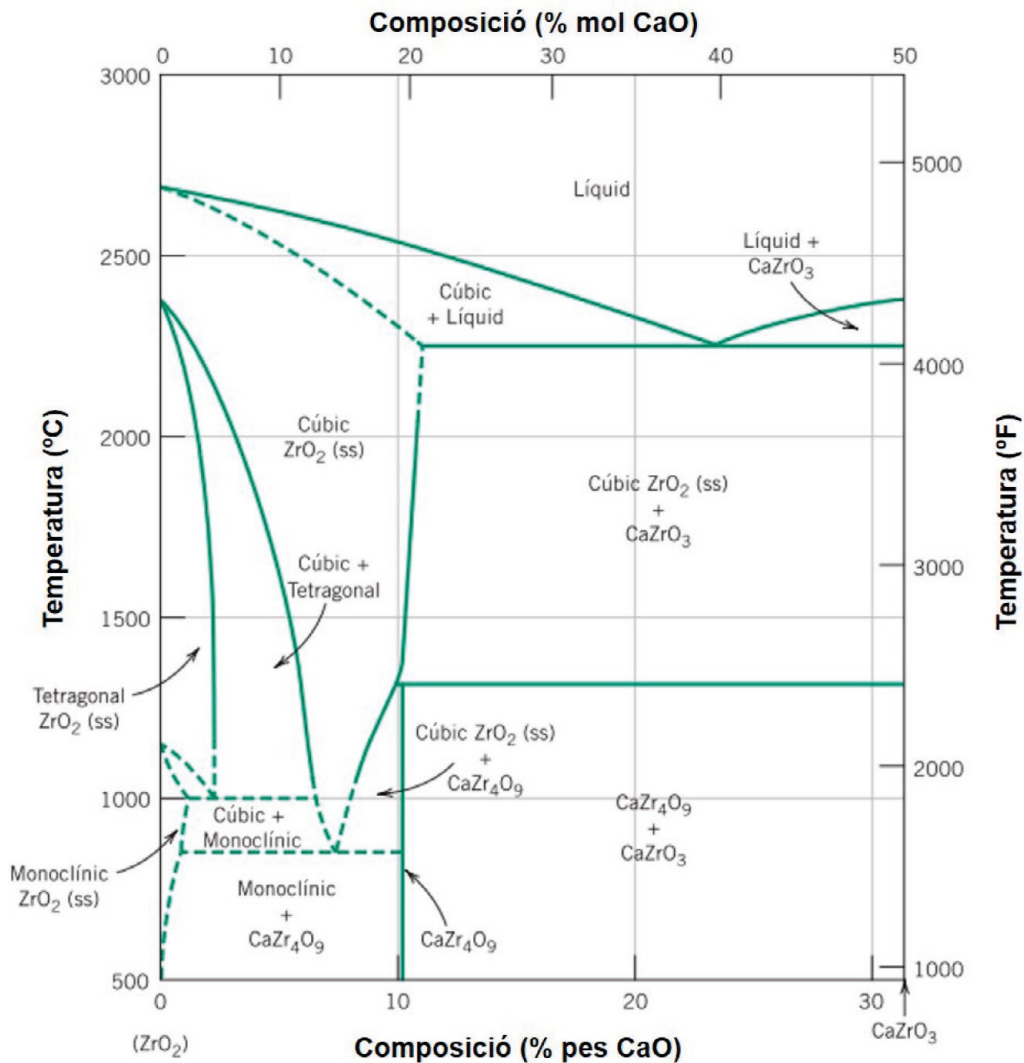


Figura 86. Part del diagrama de ZrO₂-CaO. Adaptat d'ASTM Handbook, vol. III, ASM International

2.4.4. Sistema SiO₂-Al₂O₃

Des d'un punt de vista tecnològic, el sistema sílice-alúmina és molt important, ja que aquests materials són els principals constituents dels materials refractaris. El diagrama de fases del sistema SiO₂-Al₂O₃ es mostra en la figura 87.

La sílice i l'alúmina no són solubles: el que s'observa en el diagrama de fases és l'absència de dissolucions sòlides en ambdós extrems del diagrama de fases. La mul·lita, 3Al₂O₃·2SiO₂, es forma en una composició al voltant del 72 % en pes d'alúmina i fon de forma incongruent a 1828 °C (motiu del seu caràcter refractari). Hi ha un sol punt eutèctic a 1587 °C i una composició del 7,7 % en pes d'alúmina.

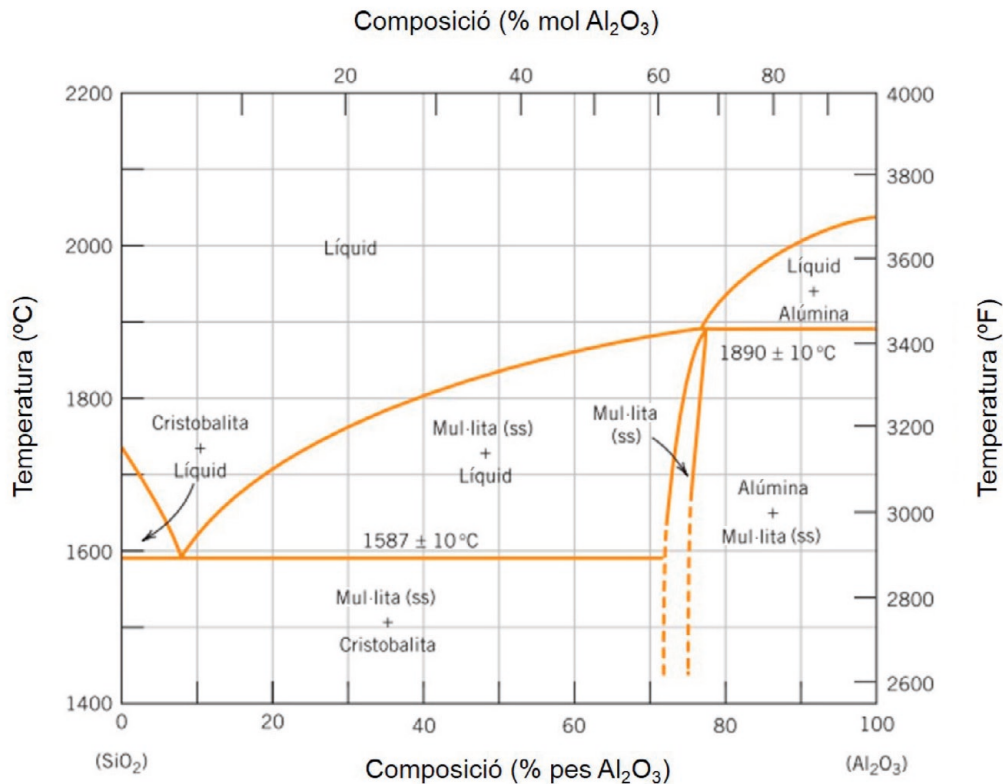


Figura 87. Diagrama de fases sílice-alúmina. Adaptat d'ASTM Handbook, vol. III, ASM International

2.4.5. El sistema polimorf de sílice

Químicament, el silicat més senzill és el diòxid de silici o sílice, SiO₂. La seua estructura és una xarxa tridimensional amb tots els àtoms d'oxigen ocupant els vèrtexs d'un tetraedre. El material és elèctricament neutre i tots els àtoms tenen estructures electròniques estables. La relació Si:O és de 1:2, per fórmula química.

Hi ha tres formes polimòrfiques de la sílice: quars, cristobalita i tridimita. Són estructures més obertes i, per tant, tenen densitats relativament baixes. El quars té de densitat de 2,65 g/cm³ i la força de l'enllaç Si-O manifesta una temperatura de fusió relativament alta de 1710 °C. En la figura 88 es presenta el diagrama de fases de la sílice.

En la taula 15 es poden observar les principals característiques de les diferents formes polimòrfiques.

Taula 15. Característiques de les diferents formes polimòrfiques de la sílice

SiO ₂	Sistema cristal·lí	Densitat g/cm ³	Índex de refracció (n)	Condicions de formació
α-Quars	Trigonal	2,65	1,55	T < 573 °C
β-Quars	Hexagonal	2,53	1,54	T > 573 °C
α-Tridimita	Monoclínic	2,27	1,47	
β-Tridimita	Hexagonal	2,26	1,47	T > 870 °C
α-Cristobalita	Tetragonal	2,32	1,48	
β-Cristobalita	Cúbic	2,2	1,48	T > 1470 °C
Coesita	Monoclínic	3,01	1,59	P > 20Kbar
Stishovita	Tetragonal	4,35	1,81	P > 80Kbar
Òpal	Amorf	2,1-2,2		

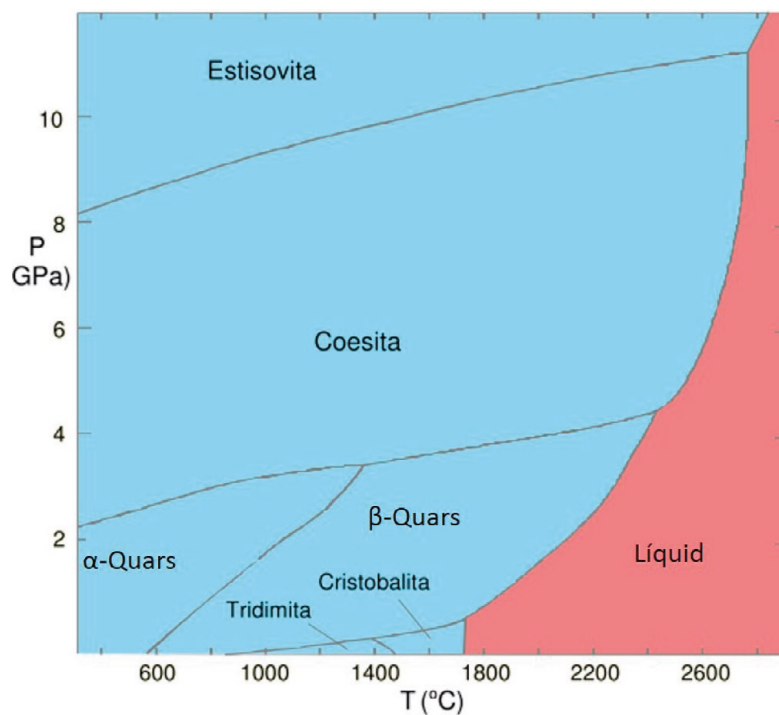


Figura 88. Diagrama de fases de la sílice. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

2.5. SÍLICE AMORFA I MATERIALS DERIVATS

La sílice també pot existir com un sòlid no cristal·lí o vidre, amb un alt grau de distribució atòmica a l'atzar, característic de l'estat líquid; aquest material es denomina *sílice fosa* o *sílice vítria*. De la mateixa manera que ocorre amb la sílice cristal·lina, el tetraedre SiO_4^{4-} és la unitat bàsica, però en aquest cas, més enllà d'aquesta estructura hi ha un desordre considerable. Així s'observa en la figura 89, on es comparen esquemàticament ambdues estructures.

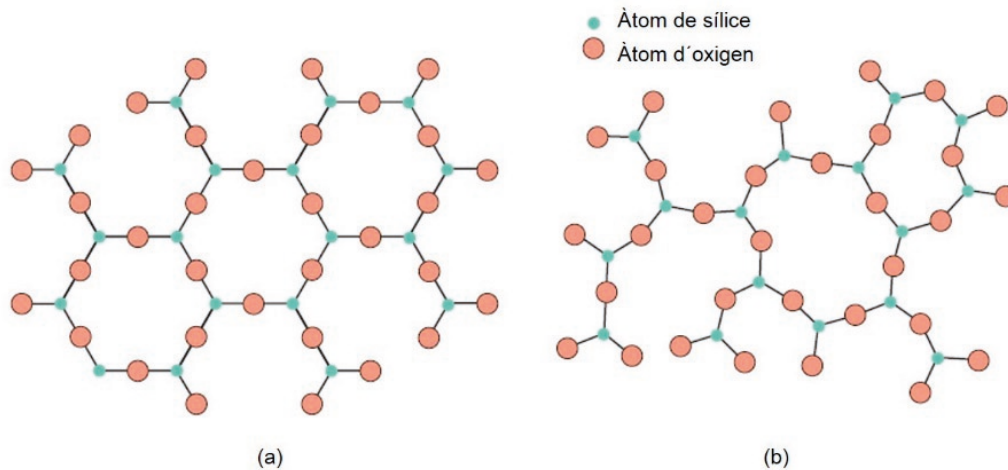


Figura 89. Esquema bidimensional de l'estructura de a) diòxid de sílice cristal·lina i b) diòxid de sílice no cristal·lina. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

Les formes amorfes de la sílice que podem trobar en la natura són la varietat de Kielsegur i l'anomenada terra de diatomees. També es pot obtenir sílice col·loidal comercial, és a dir, sílice amorfa o criptocristal·lina fabricada mitjançant processos de precipitació a partir de silicats sòdics o processos de fusió. La sílice fosa o vítria és el constituent principal de molts materials vitris i també dels anomenats esmalts ceràmics. Hi ha altres òxids inorgànics que poden formar també estructures vítries, com el B_2O_3 i GeO_2 .

Els vidres més comuns que s'utilitzen en recipients, finestres, lents, fibres i altres aplicacions, són vidres de sílice, als quals s'afegeixen altres òxids alcalins i òxids alcalinoterris, com el Na_2O , K_2O , CaO , BaO , etc. Aquests cations s'introdueixen a l'estructura vítria i la modifiquen, de manera que impedeixen la seua cristal·lització. La figura 90 mostra una representació esquemàtica de l'estructura d'un silicat vitri de sosa.

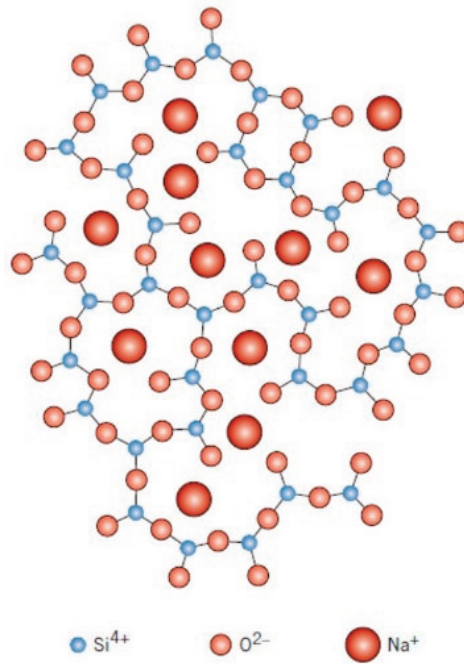


Figura 90. Representació esquemàtica de les posicions dels ions en un vidre de silicat amb sosa. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

En la taula 16 s'indica la composició i les característiques més importants d'alguns sistemes vitris:

Taula 16. Composicions i característiques d'alguns vidres comercials comuns

Tipus de vidre	Composició percentual en pes						Característiques i aplicacions
	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Altres	
Sílice fosa	99.5						Alta temperatura de fusió, molt baix coeficient de dilatació (resistent a xoc tèrmic)
Sílice (96 %) (Vycor)	96				4		Resistent a xoc tèrmic i a l'atac químic: material de laboratori

Tipus de vidre	Composició percentual en pes						Característiques i aplicacions
	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Altres	
Borosilicat (Pyrex)	81	3.5		2.5	13		Resistent a xoc tèrmic i a l'atac químic: material per a forns
Recipients (sosa-calç)	74	16	5	1		4MgO	Baixa temperatura de fusió, conformació fàcil, durabilitat
Fibra de vidre	55		16	15	10	4MgO	S'estira fàcilment en forma de fibres; materials compostos de resina-vidre
Vidre òptic <i>flint</i>	54	1				37PbO, 8K ₂ O	Alta densitat i alt índex de refracció: lents òptiques
Vitroceràmica	70			18		4.5TiO ₂ , 2.5Li ₂ O	Facilitat de fabricació; resistent al xoc tèrmic; baix coeficient de dilatació: material per a plaques de focs per a cuina

2.6. CLASSIFICACIÓ DELS MATERIALS CERÀMICS I TÈCNiques DE FABRICACIÓ

2.6.1. Vidres

Els vidres formen part d'un grup de les ceràmiques i les seues aplicacions més comunes són en finestres, lents, fibres, etc.

Hi ha una diferenciació clara entre vidres i vidriats, que ara cal exposar atès l'entorn socioeconòmic en què ens trobem. Encara que la seua composició és prou similar, perquè els dos són silicats no cristal·lins que contenen altres òxids, els anomenats formadors de xarxa (SiO₂, Al₂O₃) i els modificadors de la xarxa vítria (CaO, BaO, etc.), l'aspecte diferenciador està basat fonamentalment en l'autosustentació i en el processat. D'una banda, mentre que un vidre per si mateix és autosustentable, no requereix cap suport, el vidriat (per exemple, un esmalt) sempre s'aplica sobre un suport (xapa metàl·lica, ceràmica, etc.). D'altra banda, mentre

que el vidre s'obté mitjançant d'un únic procés de fusió, els esmalts es fabriquen a partir d'un procés de fritat previ a una molta de totes les matèries primeres, incloent-hi les matèries frites, i a la seua aplicació sobre el suport corresponent, mitjançant diverses tècniques.

Les propietats més importants dels vidres són la seua transparència òptica i la seua facilitat de fabricació.

La diferència entre els materials vitris i els cristal·lins radica en el procés tèrmic de solidificació des d'una massa fosa. Quan un vidre es refreda es fa cada vegada més viscos, de forma contínua, a mesura que la temperatura va disminuint, però no n'hi ha una temperatura definida a la qual el líquid es transforma en sòlid, com esdevé en els materials cristal·lins. Aquest fenomen s'observa a partir de la dependència del volum específic (volum per unitat de pes o densitat recíproca) enfront de la temperatura que es mostra en la figura 91. En el cas dels materials cristal·lins hi ha una disminució discontinua en el volum a la temperatura de fusió (T_m), característica de cada material cristal·lí, on es produeix la cristal·lització. Per contra, per als materials vitris, el volum disminueix contínuament amb la reducció de temperatura. La temperatura a la qual es produeix un lleuger canvi de la pendent s'anomena temperatura de transició vítria (T_g). Per sota d'aquesta temperatura, es considera que el material és un vidre; per dalt, el material primerament és un vidre subrefredat i, finalment, un líquid.

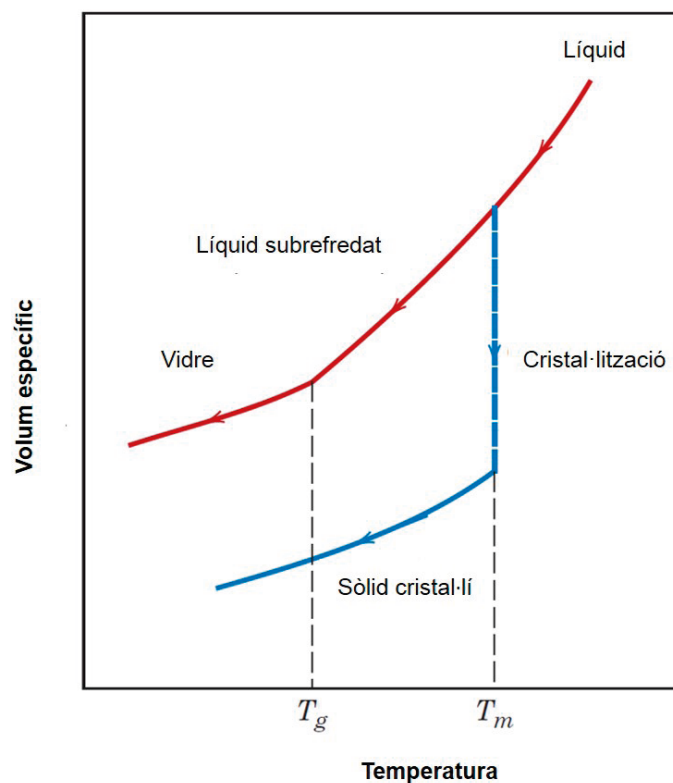


Figura 91. Variació del volum específic enfront de la temperatura per a materials cristal·lins i no cristal·lins o vitris. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

Les característiques de la viscositat-temperatura del vidre també són molt importants durant el procés de conformar el vidre. Així, quan es representa el logaritme de la viscositat enfront de la temperatura per a la sílice fosa i vidres d'alt contingut en sílice, de borosilicat i vidres de calç i sosa, es poden observar alguns dels punts d'interès tecnològic, que es mostren en la figura 92:

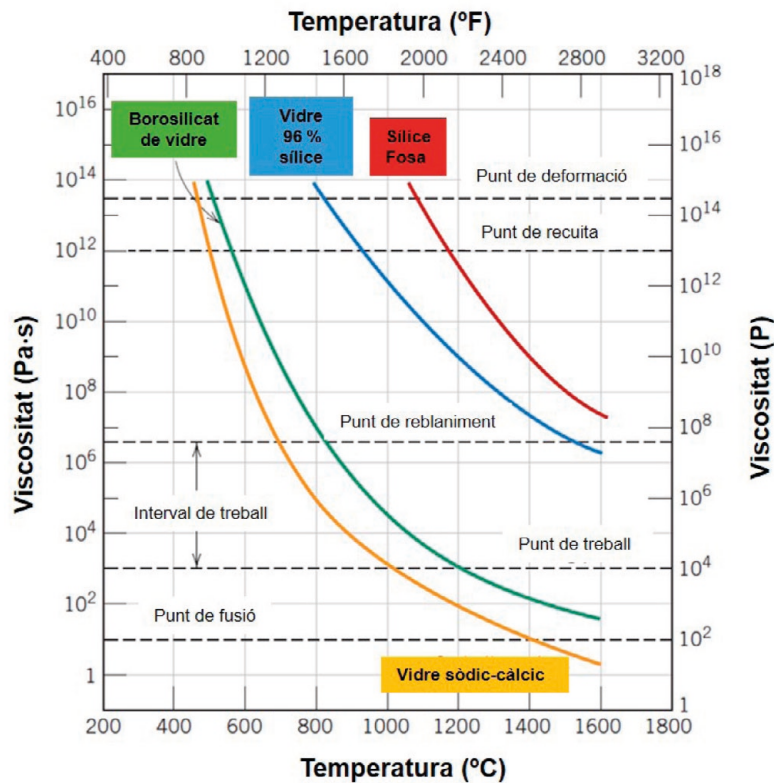


Figura 92. Logaritme de la viscositat enfront de la temperatura per a la sílice fosa i altres tres vidres de sílice. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

- **Punt de fusió.** Correspon a la temperatura a la qual la viscositat és de 10 Pa·s (1 Pa·s = 100 poises), on el vidre és suficientment fluid per ser considerat un líquid.
- **Punt de treball.** Representa la temperatura a la qual la viscositat és de 10³ Pa·s (10⁴ poises), quan el vidre és fàcilment deformat.
- **Punt de reblaniment.** És la temperatura que correspon a una viscositat de 4·10⁶ Pa·s (4·10⁷ poises) i es considera la temperatura màxima a la qual una peça de vidre pot ser manipulada sense produir alteracions dimensionals significatives.
- **Punt de recuita.** Temperatura on la viscositat és de 10¹² Pa·s (10¹³ poises). En aquesta temperatura, la difusió atòmica és suficientment ràpida perquè qual-sevol tensió residual pugui ser eliminada en aproximadament quinze minuts.

- *Punt de deformació.* Correspon a la temperatura a la qual la viscositat assoleix valors de $3 \cdot 10^{13}$ Pa·s ($3 \cdot 10^{14}$ poises). Per a temperatures sota el punt de deformació, la fractura es produeix abans que la deformació plàstica. La temperatura de transició vítria està per damunt del punt de deformació.

La majoria de les operacions de conformat es fan dins de l'interval de treball, entre les temperatures de treball i reblaniment.

Les temperatures a què ocorre cada un d'aquests punts depenen de la composició del vidre. Per exemple, els punts de reblaniment per als vidres comuns de sosa i calç, i els vidres amb un 96 % de contingut de sílice són 700 °C i 1550 °C respectivament. És a dir, les operacions de conformat poden fer-se a temperatures significativament inferiors per als vidres de sosa i calç. La formabilitat d'un vidre es dissenya en gran mesura a partir de la seua composició.

El vidre es produeix a partir de la fusió de les matèries primeres (òxids, carbonats, nitrats, metalls...). La majoria dels vidres comercials són de composició sílice-sosa-calç. La sílice s'aporta en forma de sorra, mentre que el Na_2O i el CaO , s'incorpora en forma de carbonats (Na_2CO_3) i (CaCO_3 , pedra calcària).

2.6.1.1. Mètodes per a la fabricació del vidre

Hi ha quatre mètodes per a la fabricació del vidre:

- *Premsat.* S'utilitza en la fabricació de peces amb parets relativament grosses (plaques, plats,...). La peça de vidre es forma per aplicació de pressió en un motlle de ferro colat recobert de grafit que presenta la forma desitjada. El motlle s'escalfa normalment per assegurar una superfície llisa en el vidre.
- *Bufament.* Pot fer-se manualment per al cas d'objectes d'art (fàbriques de vidre artístic a Sóller, Palma de Mallorca, Murano a Venècia, Itàlia) i automatitzat, per a la producció de pitxers de vidre, ampolles, bombetes de llum, etc. El procediment de fabricació consisteix en una massa de vidre a la qual es fa una preforma per premsat mecànic en un motlle. Aquesta peça es col·loca en un motlle final de bufament i és forçada a adquirir la forma del motlle final mitjançant la pressió d'aire injectat. En la figura 93 s'observa el processat d'una ampolla basat en el mètode de premsat i el mètode de bufament.

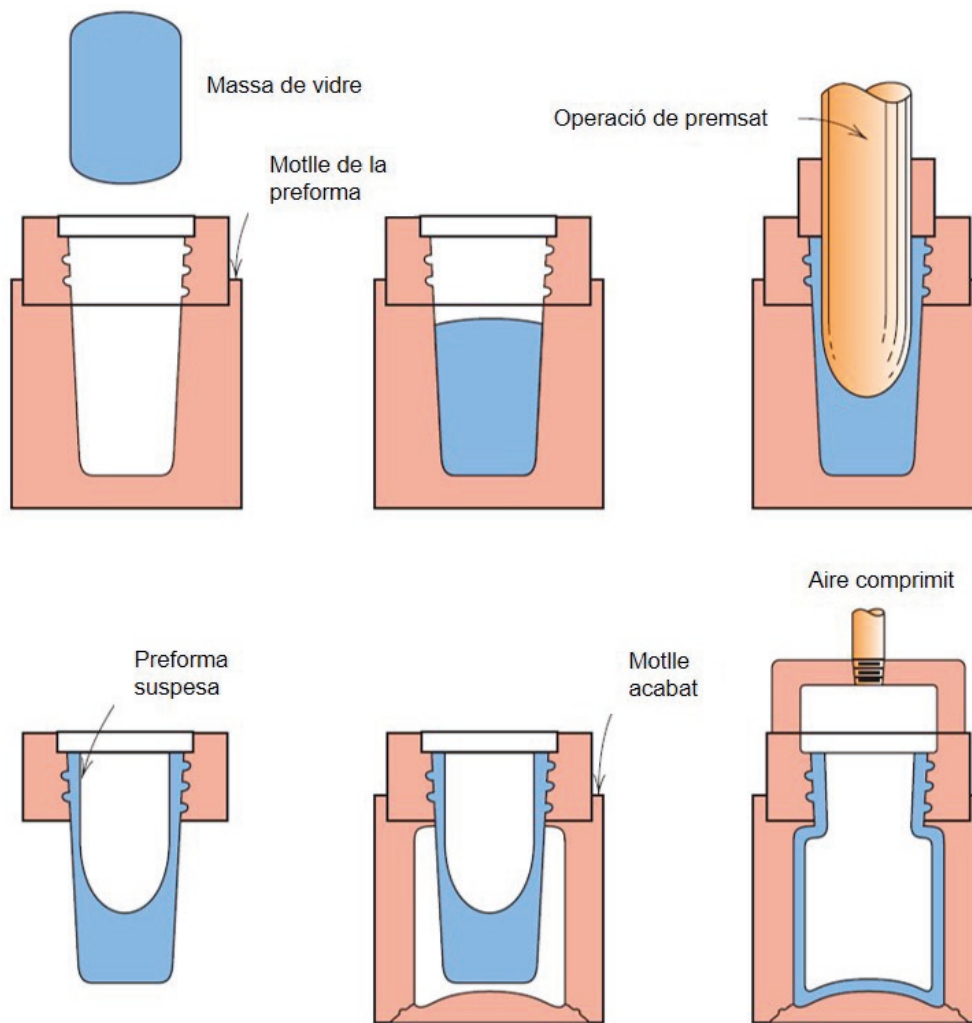


Figura 93. Processat d'una ampolla per premsat i bufament. Adaptat de *Ciència de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

- *Estiratge*. S'utilitza per conformar peces llargues, com làmines, barres, tubs i fibres, amb una secció constant. També es poden conformar per laminació en calent. La planaritat i l'acabat superficial es poden millorar pel mètode de flotació de la placa en un bany d'estany fos a altes temperatures: la peça es refreda lentament i després es tracta tèrmicament amb el mètode de recuita. En la figura 94 es representa de manera esquemàtica el procés de formació de làmines de vidre en continu, per la tècnica de l'estiratge, mitjançant corrons o rodets:

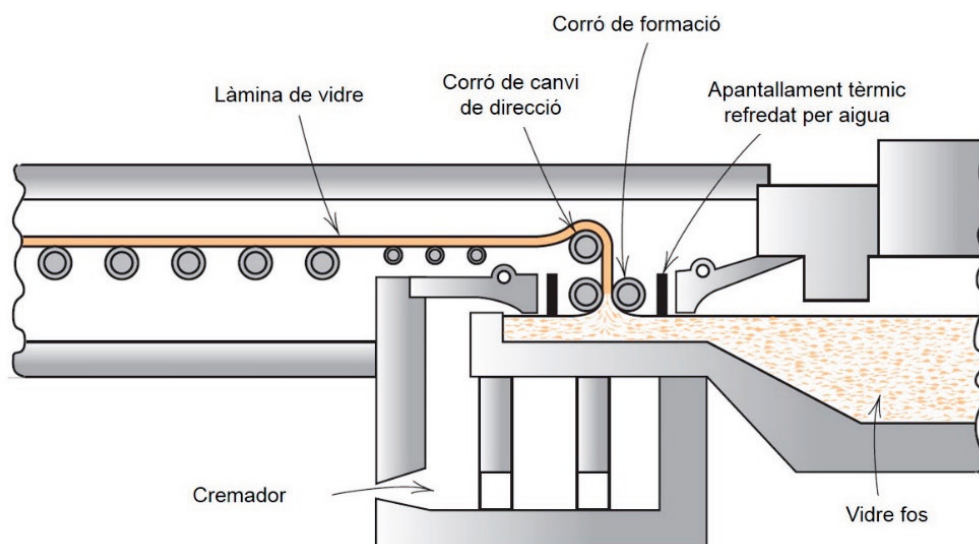


Figura 94. Formació de làmines de vidre: estiratge en continu. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

- *Formació de fibres contínues.* Es formen mitjançant una operació d'estiratge més sofisticada. El vidre fos contingut en una cambra escalfada amb resistències de platí, es fa passar per xicotets orificis de la cambra, de manera que s'originen les fibres. La viscositat és un paràmetre crític que es controla amb les temperatures de la cambra i els orificis.

2.6.1.2. Tractaments tèrmics dels vidres

- *Recuita.* Quan el material es refreda des d'elevades temperatures, poden originar-se tensions internes, de naturalesa tèrmica, com a conseqüència de la velocitat de refredament i la contracció tèrmica, entre les regions superficials i les de l'interior. Aquestes tensions tèrmiques són importants en ceràmiques fràgils (vidres), ja que debiliten el material i, en casos extrems, poden produir-ne la fractura per xoc tèrmic. Per evitar-les, es pot refredar la peça a una velocitat suficientment lenta. En cas que les tensions existisquen, es poden eliminar mitjançant el rescalfament del material fins al punt de recuita, a partir del qual es refreda lentament fins arribar a la temperatura ambient.
- *Tempre.* La resistència mecànica d'un vidre es pot augmentar si s'introdueixen intencionadament tensions residuals superficials de compressió. Açò s'aconsegueix mitjançant un tractament tèrmic anomenat *tempre del vidre*: el vidre se sotmet a un escalfament fins a arribar a una temperatura superior a la temperatura de transició vítria, però inferior a la temperatura de reblaniment. Des d'aquesta temperatura, el vidre es refreda fins a restar a la temperatura ambient a través d'un raig d'aigua o bany d'oli, el que origina l'aparició de

tensions residuals, degut als gradients de les velocitats de refredament entre les regions superficials i les de l'interior.

Inicialment, la superfície es refreda molt ràpidament i, una vegada assoleix una temperatura inferior al punt de deformació, adquireix rigidesa. En aqueix moment, a l'interior, en refredar-se més lentament, es troba a una temperatura superior, per dalt del punt de deformació i, per tant, encara és plàstica. Si continua el refredament, l'interior intenta contraure's en un grau major que el que li permet la superfície rígida exterior. Així, l'interior tendeix a estirar cap a dins la part exterior, o bé, imposa tensions radials cap a l'interior.

En conseqüència, després de refredar-se a temperatura ambient, una peça de vidre suporta esforços de compressió en la superfície, amb esforços de tracció en l'interior.

L'esmicolament dels materials ceràmics quasi sempre s'origina a partir d'una escletxa que s'inicia en la superfície mitjançant una càrrega de tracció. Per causar l'esmicolament d'un vidre temprat, la magnitud de la tensió aplicada ha de ser suficientment gran per superar els esforços residuals de compressió i, a més a més, tensar suficientment la superfície per originar l'escletxa, la qual haurà de propagar-se. En el cas d'un vidre no temprat, l'escletxa s'originarà a partir d'una tensió inferior i, per tant, la resistència mecànica del vidre no temprat serà menor.

El vidre temprat s'utilitza en aquelles aplicacions en què es requereix una resistència elevada com és el cas de les portes, parabrises d'automòbils, lents, etc.

2.6.2. Vitroceràmiques

Els vidres poden transformar-se des d'un estat no cristal·lí a un estat cristal·lí, mitjançant un tractament tèrmic d'alta temperatura anomenat *desvitrificació*. Aquest tractament suposa sovint que el vidre deixa de ser transparent, degut a la presència de cristalls i dona origen a moltes tensions (pel canvi de volum que pot ocórrer en les transformacions), el que pot debilitar el material.

La desvitrificació ocorre gràcies al fet que la temperatura del vidre és suficient perquè aquest evolucione cap a la formació d'espècies cristal·lines estables. En la figura 95, es representa l'energia lliure de Gibbs (G) enfront de l'estabilitat dels materials. El vidre es troba situat en un estat metaestable (G_a) que és un mínim relatiu, el qual pot evolucionar cap a un estat estable (G_c) o mínim absolut, si l'energia tèrmica assolida pel vidre és suficient per superar l'estat inestable, corresponent a la major energia lliure de Gibbs (G_b), que és un màxim. L'estabilitat dels materials està directament relacionada amb una energia lliure de Gibbs mínima.

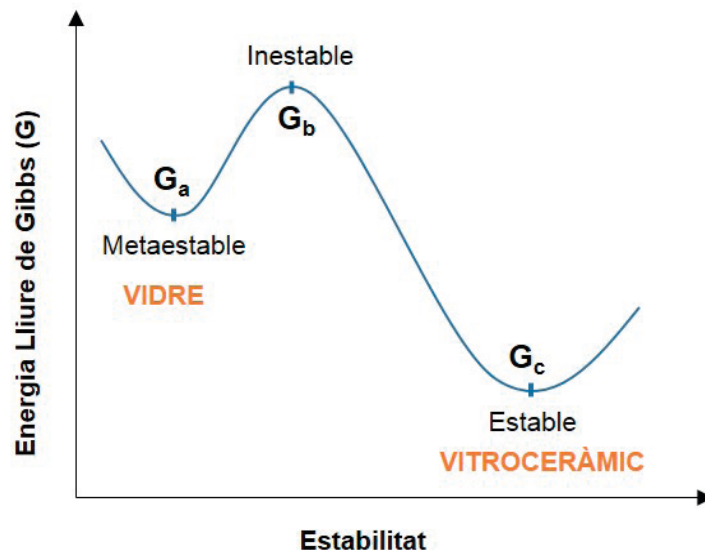


Figura 95. Estabilitat dels materials en funció de l'energia lliure de Gibbs (G). Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

Així, quan l'energia a la qual se sotmet el vidre és suficient, comença la formació de nuclis cristal·lins estables de la nova fase en equilibri en la resta de la massa fosa, procés anomenat *nucleació*, que va seguit del procés de creixement cristal·lí, caracteritzat perquè el material es diposita sobre els nuclis primaris formats durant la nucleació, com s'observa en la figura 96.

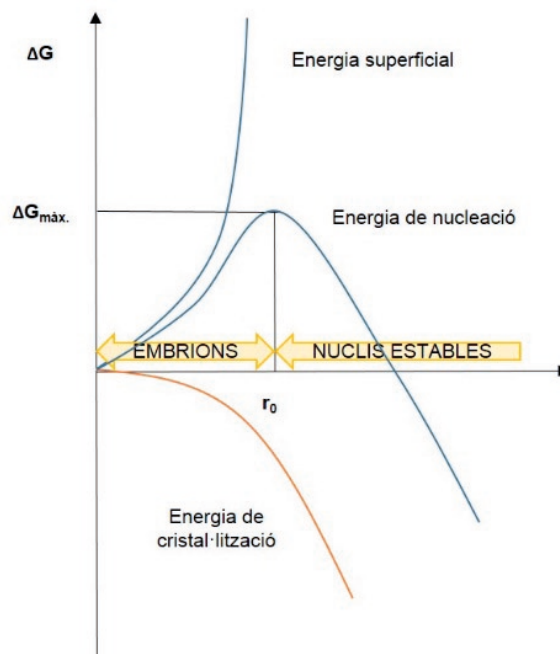


Figura 96. Comparativa de les diferents energies que intervenen en el procés de desvitrificació, en termes d'energia lliure de Gibbs. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

Els materials vitroceràmics es defineixen com a sòlids inorgànics policristal·lins produïts a partir del procés de vitrificació/cristal·lització controlada de certs vidres precursors, generalment induïts per agents nucleants. Aquests agents són els encarregats d'afavorir la nucleació i poden ser metalls (Au, Ag, Pt, Pd) o no metalls com el TiO_2 , P_2O_5 i el ZrO_2 . Estan formats per una estructura caracteritzada per la presència d'una o més fases cristal·lines i una fase vítria residual, i s'hi pot obtenir una cristal·linitat entre el 0,5 i el 99,5 %. Les fases cristal·lines estan determinades per petits cristalls orientats a l'atzar a l'interior de la fase vítria residual, sense buits ni microfractures ni un altre tipus de porositat, de manera que el nombre de cristalls, la seua velocitat de creixement i la seua grandària final es controlen pel tractament tèrmic al qual s'ha sotmès el vidre precursor.

Si bé es considera que el procés de desvitrificació el va descobrir el naturalista, físic i tecnòleg francès Réaumur (1683-1757), aquest fenomen no es va consolidar fins a mitjan segle XX, gràcies a l'aportació del famós inventor, químic de formació, Dr. Stookey (1915-2014), qui va descobrir de manera accidental el material vitroceràmic, a partir d'un sobreescalfament del forn en el qual pretenia precipitar plata fotosensible en vidres pertanyents al sistema binari de $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$.

En la figura 97 es compara l'estructura d'un material vitroceràmic amb la d'un vidre i la d'una ceràmica a través de les micrografies realitzades mitjançant un microscopi electrònic de rastreig (SEM). Així, s'observa que el vidre presenta una única fase de naturalesa amorfa, mentre que el material vitroceràmic i la ceràmica mostren diferents fases cristal·lines. D'aquesta manera, el material vitroceràmic exhibeix petits cristalls de morfologia similar, disposats a l'atzar en el si d'una fase residual sense porositat, alhora que la ceràmica mostra gran varietat de vidres de diferent naturalesa, juntament amb una quantitat apreciable de porositat tancada present en la secció d'una peça de gres porcellànic.

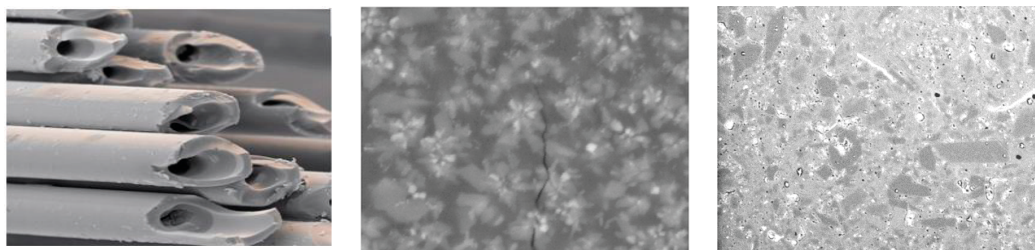


Figura 97. Micrografies obtingudes mitjançant microscopi electrònic d'escombrat de diferents materials: a) tubs de vidre, b) material vitroceràmic i c) gres porcellànic.

Una tècnica útil molt utilitzada per caracteritzar aquests materials és l'anàlisi tèrmica diferencial (ATD/TG), que permet obtenir la temperatura de cristal·lització i la temperatura de transició vítria d'una forma aproximada. Així, coneixent aquestes dades, es pot confeccionar el diagrama TTT (temps-temperatura-transformació), el qual representa la variació de la cristal·linitat obtinguda per a cada cocción realitzada en un temps i una temperatura determinada. Amb el control de la temperatura de cristal·lització, on apareixen els nuclis dels cristalls, es pot provocar el seu crei-

xement si escalfem el vidre durant un temps determinat, bé de nombrosos cristalls menuts, bé d'un nombre més gran de cristalls de més grandària.

Els materials vitroceràmics es caracteritzen per presentar un baix coeficient de dilatació tèrmica, és a dir, elevada resistència al xoc tèrmic, a més de resistències mecàniques i conductivitats tèrmiques relativament altes. Així, per exemple, les aplicacions dentals combinen les propietats d'elevada duresa i resistència mecànica amb la translúcidesa, la biocompatibilitat i la durabilitat química.

Possiblement un dels atributs més atractius d'aquests materials és la facilitat amb què es poden fabricar, ja que les tècniques tradicionals de conformació dels vidres poden ser utilitzades convenientment en la producció en massa de peces pràcticament lliures de porositat.

Les vitroceràmiques s'elaboren comercialment amb noms comercials com Pyroceram, Cer-Vit i Hercuvit. Les aplicacions més comunes d'aquests materials són en articles de cuina per a forns, gràcies a la seua excel·lent resistència al xoc tèrmic i a l'elevada conductivitat tèrmica. També s'utilitzen com aïllants i com substrats per a plaques de circuits integrats.

2.6.2.1. Mètodes de fabricació

2.6.2.1.1. Mètode convencional (2 etapes)

El mètode convencional, anomenat així per ser el que més s'utilitza en la fabricació de vitroceràmica, parteix de la fusió de les matèries primeres a altes temperatures, superiors a 1500 °C, de manera que la massa fosa, lleugerament refredada, es conforma en calent (entre 1000 °C - 1300 °C), mitjançant l'ús de motlles o laminadores a força de rodets, com s'observa en la figura 98. A continuació, el vidre conformat es refreda ràpidament fins a uns 700 °C, per ser sotmès a un procés de refredament lent o recuita que evita la presència de tensions residuals en aquest, de manera que així s'obté a temperatura ambient un vidre prou resistent.

A continuació, el vidre se sotmet al procés de desvitrificació, que en aquest cas, consta de dues etapes diferenciades: la nucleació i el creixement cristal·lí, com es mostra en la figura 99. Així, el vidre es tracta tèrmicament a la seua temperatura de nucleació característica durant un temps determinat, per a tot seguit, incrementar la temperatura fins a arribar a la temperatura adequada que provoca el creixement dels cristalls anteriorment nucleats durant un temps específic, segons el material que s'hi han de tractar i el producte final que cal obtenir.

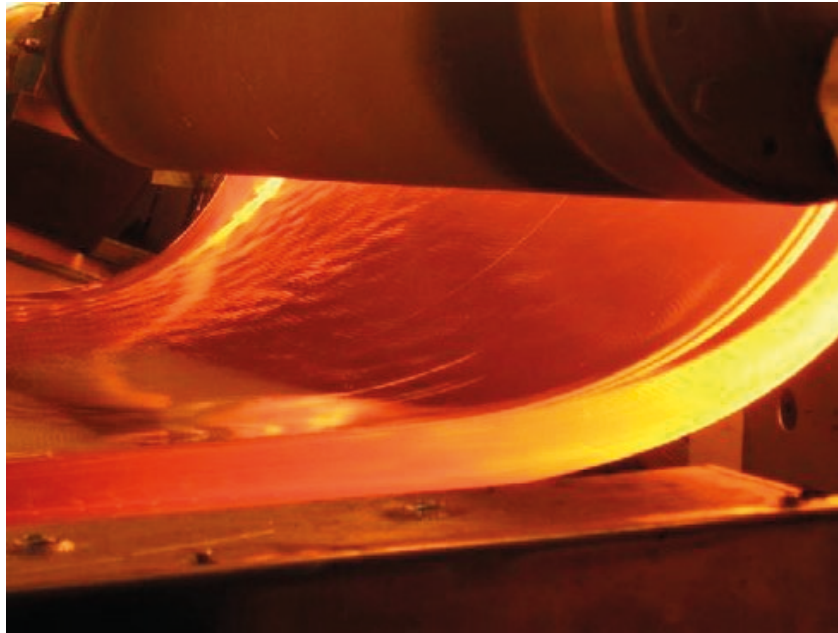


Figura 98. Imatge de la conformació de vidre fos mitjançant una laminadora a força de rodets. Adaptat del web <http://www.schott.com/>, [consulta: 6/6/2016]

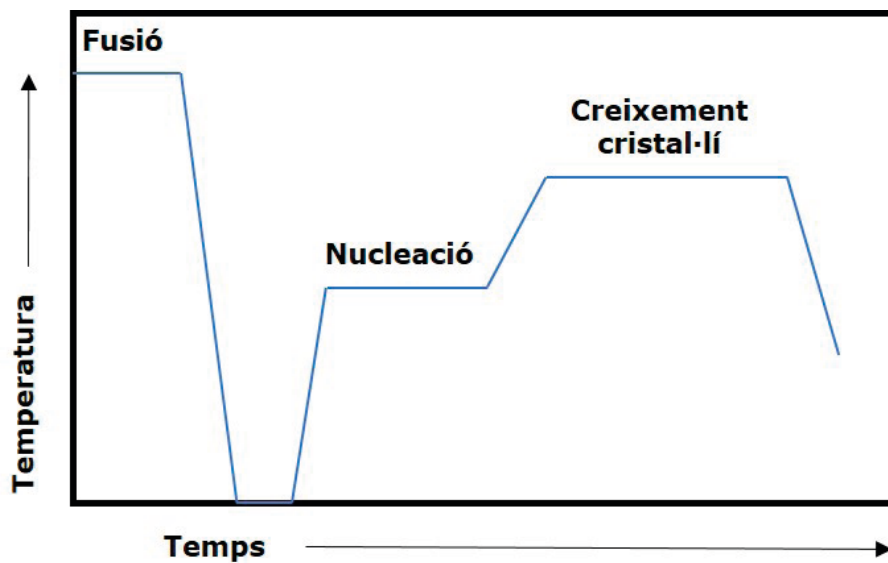


Figura 99. Cicle tèrmic del mètode convencional en 2 etapes, referit a la producció de material vitroceràmic

En aquest cas, la cristal·lització té lloc de forma volumètrica, ja que els vidres creixen a l'interior de la massa i creen una distribució a l'atzar de vidres petits que confereixen una gran homogeneïtat al material, de manera que el producte final presenta un alt valor afegit, de manera que aquest mètode és el més utilitzat a nivell

industrial. En la figura 100, es pot observar de forma esquemàtica la desvitrificació d'un vidre precursor mitjançant el procés de nucleació i creixement cristal·lí.

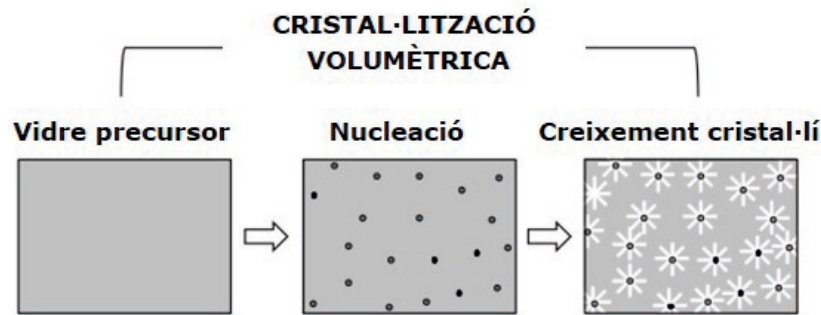


Figura 100. Esquema de la cristallització volumètrica. Adaptat de R. Casasola, J.M. Rincón, M. Romero. «Glass-ceramics glazes for ceramic tiles - a review» Journal of Material Science, 47 (2012) 553-582; doi: 10.1007/s10853-011-5981-y

Cal recalcar que en aquest cas, des del punt de vista cinètic, es requereixen dues etapes de tractament tèrmic, ja que les màximes velocitats de nucleació i de creixement cristal·lí ocorren a diferents temperatures, de manera que no es produeix solapament entre aquestes, com s'observa en la figura 101. La velocitat de nucleació depèn no només de la probabilitat de formació de nuclis estables, sinó també de la difusió dels diferents components necessaris per al desenvolupament del nucli. De la mateixa manera, la velocitat de creixement cristal·lí també es veu afectada per la capacitat de transport dels components químics fins al vidre en desenvolupament, la qual està directament relacionada amb la viscositat del fos.

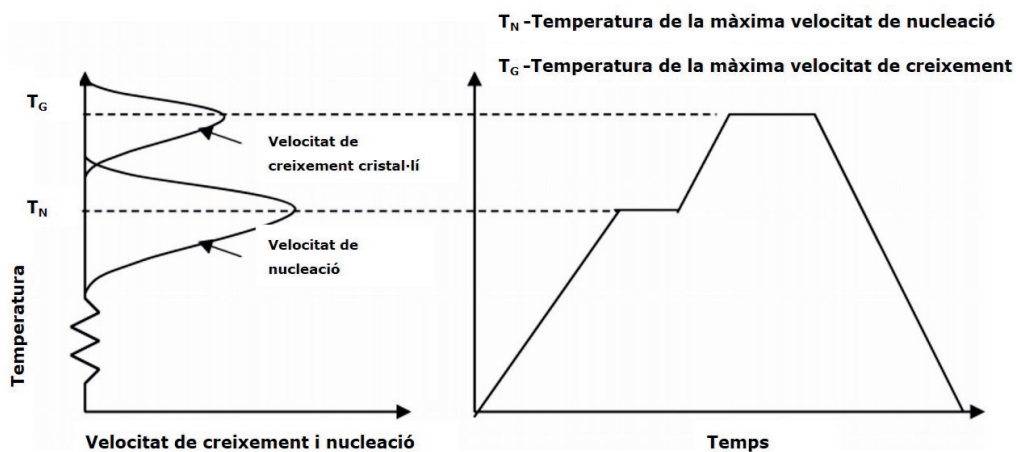


Figura 101. Variació de les velocitats de nucleació i de creixement cristal·lí en vidres en funció del grau de subrefredament, corresponent al mètode convencional de dos etapes. Adaptat de R. D. Rawlings, «Glass-ceramics: their production from wastes», Indones. J. Mater. Sci., 4 (2003) 1-10

Els mecanismes que produeixen la nucleació d'un vidre poden ser de tipus homogeni, si la nucleació es produeix des dels mateixos constituents de la fosa, o de tipus heterogeni, si la nucleació es desenvolupa a partir de partícules amb diferent composició química o sobre les interfícies determinades per les superfícies que limiten la massa de vidre fosa.

Un exemple d'indústria que utilitza aquest mètode és la que es dedica a la fabricació de plaques de coccio.

2.6.2.1.2. Mètode convencional modificat (1 etapa)

Aquest mètode suposa una modificació del mètode convencional anterior i està dissenyat per als casos de vidres precursors en què les dues etapes de nucleació i creixement cristal·lí es produeixen en intervals de temperatura similars, com s'observa en la figura 102, on s'aprecia que ambdues corbes presenten una zona àmplia de solapament, de manera que amb una única etapa de tractament tèrmic és suficient per provocar la cristal·lització o desvitrificació del vidre precursor.

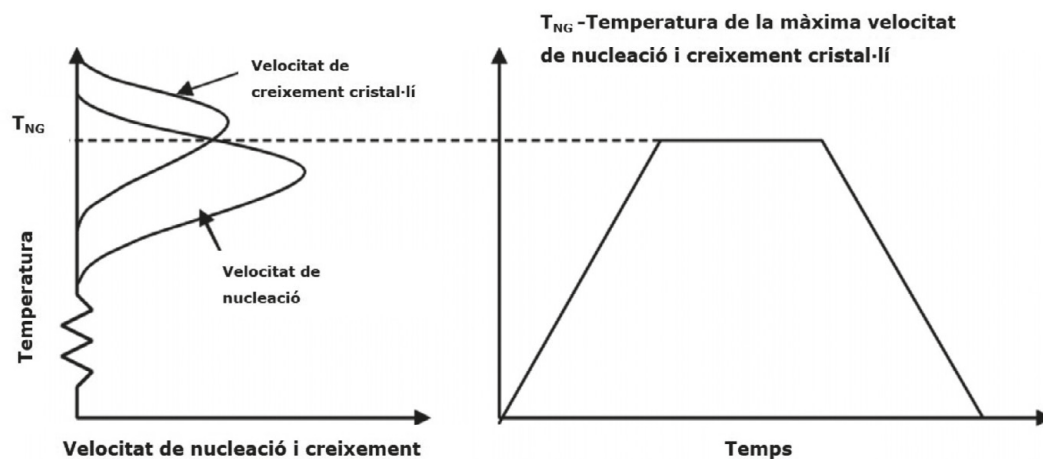


Figura 102. Variació de les velocitats de nucleació i de creixement cristal·lí en vidres en funció del grau de subrefredament, corresponent al mètode convencional d'una etapa. Adaptat de R. D. Rawlings, «Glass-ceramics: their production from wastes, Indones», J. Mater. Sci., 4 (2003) 1-10

D'aquesta manera, en presentar una única etapa de tractament tèrmic, el mètode convencional modificat esdevé una ruta més viable energèticament que el mètode de dues etapes, encara que la seua utilització depèn en gran mesura de la composició del vidre precursor de partida i també del producte final que es vulga sintetitzar.

2.6.2.1.3. Mètode petrúrgic

Aquest mètode consisteix en l'obtenció de materials vitroceràmics o vitrocrystal·lins mitjançant cicles tèrmics semblants als processos naturals de gènesi mineral, és a dir, a partir de la nucleació i creixement cristal·lí d'un fos des de la seua temperatura de fusió fins al seu refredament a temperatura ambient, com s'observa en la figura 103. Així, la conformació del vidre també es dona en calent, com en els casos dels mètodes convencionals.

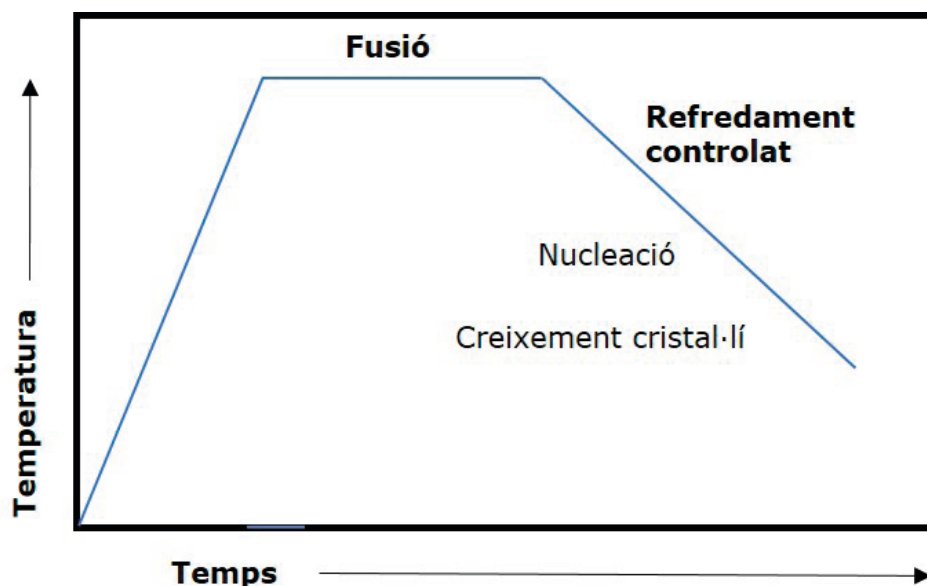


Figura 103. Cicle tèrmic del mètode petrúrgic, referit a la producció de material vitroceràmic. Adaptat de P. Callejas, J. M. Rincón, I. de Vicente-Mingarro, «Materiales vitrocerámicos: El proceso vitrocerámico», Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 32 (1993) 157-16

Aquest procés requereix un control rigorós de la composició química inicial, que ha d'afavorir l'obtenció de fosos en els quals pugui cristal·litzar fases susceptibles de substitucions isomorfes, ja que la desvitrificació de la fosa dependrà de la capacitat dels constituents per organitzar-se entre si i formar estructures cristal·lines estables.

Com es pot suposar, aquest mètode pot resultar ser més econòmic que els dos mètodes convencionals, ja que no requereix tractament tèrmic posterior. No obstant això, en aquest cas, el control de la nucleació i de la grandària dels cristalls és complicat, i per això no s'aconsegueixen productes finals de tant valor afegit com en els mètodes convencionals. Ara bé, el seu avantatge mediambiental ens convida a aprofundir més en la seua investigació i desenvolupament.

2.6.2.1.4. Mètode de la sinter-cristal·lització de vidre en pols

Aquest mètode també parteix de la fosa de les matèries primeres, però se sotmet a un refredament ràpid mitjançant aire o aigua freda sense ser conformat, obtenint grànuls irregulars de vidre a temperatura ambient, com s'observa en la figura 104. A continuació, aquests grànuls es molen per obtenir una pols vítria per ser conformat en fred per diferents tècniques: per premsat mitjançant una premsa uniaxial, per colat o per extrusió. En aquest punt, el procés segueix la via ceràmica tradicional.

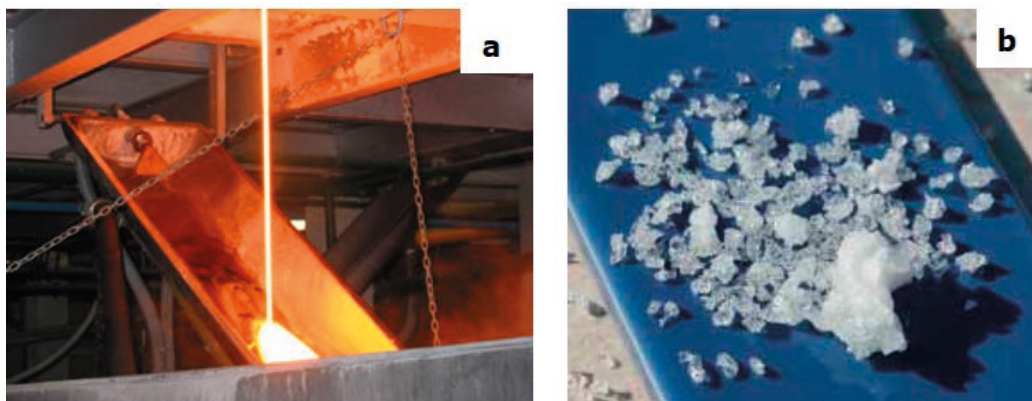


Figura 104. *a)* Procés de refredament ràpid d'un fos. *b)* Mostra del granulat de vidre obtingut per refredament ràpid

Després del conformat en fred, les peces s'assequen i a continuació són sotmeses a un cicle tèrmic de cocció, en el qual es produeix simultàniament la sinterització de la pols, reduint-se la porositat interna i la nucleació i el creixement dels cristalls. És important tenir-hi en compte tant la velocitat de la sinterització en fase líquida mitjançant flux viscos, com la velocitat de cristal·lització i la interacció entre ambdós processos. Quan tots dos processos tenen lloc de manera que la densificació i la cristal·lització són simultànies en el mateix rang de temperatures, és possible fabricar vitroceràmiques d'alta densitat. D'aquesta manera, l'optimització de la composició i de la temperatura de sinterització permet el disseny de diferents microestructures i, en conseqüència, productes amb propietats diferents. No obstant això, aquest procés està limitat per la grandària i forma dels components.

2.6.3. Vidriats ceràmics

Anteriorment, ja s'ha indicat la diferència entre un vidre i un vidriat. Els vidriats ceràmics, esmalts o vernissos són pel·lícules vítries contínues que recobreixen a altres materials (productes ceràmics, metalls) i que es formen per fusió de mescles de composició adequada, bé en un procés previ (procés de fritat, fig. 104), bé

en la mateixa superfície del material que recobreixen. Amb això s'aconsegueixen diferents efectes lligats principalment a la decoració: brillantors i mats, transparents i opacs, acolorits o no acolorits.

En la següent micrografia de la Figura 105 apareix la imatge d'un esmalt (la capa superficial, més blanca), cobrint un suport ceràmic (capa inferior, més gris). S'identifica també una interfase, entre aquestes, que s'anomena *engalba* i serveix per acoblar el vidriat amb el suport ceràmic, quant als seus coeficients de dilatació tèrmica.

Els rangs de cocció dels esmalts són molt específics per a cada formulació requerida. En general, es pot parlar de vidriats de baixa temperatura, quan el rang de cocció queda establert a temperatures inferiors a 1000 °C. Són productes que moltes vegades van dirigits a una anomenada bicocció (l'esmalt i el suport es couen en dues etapes diferents), adequant el rang de fusió de l'esmalt a aquestes temperatures màximes. També són la tipologia d'esmalts que s'apliquen sobre els suports mecànics.

També hi ha els esmalts de mitjana temperatura, amb rangs de cocció entre 1000 °C-1200 °C, que s'apliquen, principalment, sobre productes ceràmics i rajoles ceràmiques de revestiment i gres. Molts d'aquests estan adreçats a processos denominats de *monococció* (el suport ceràmic i l'esmalt es couen alhora).

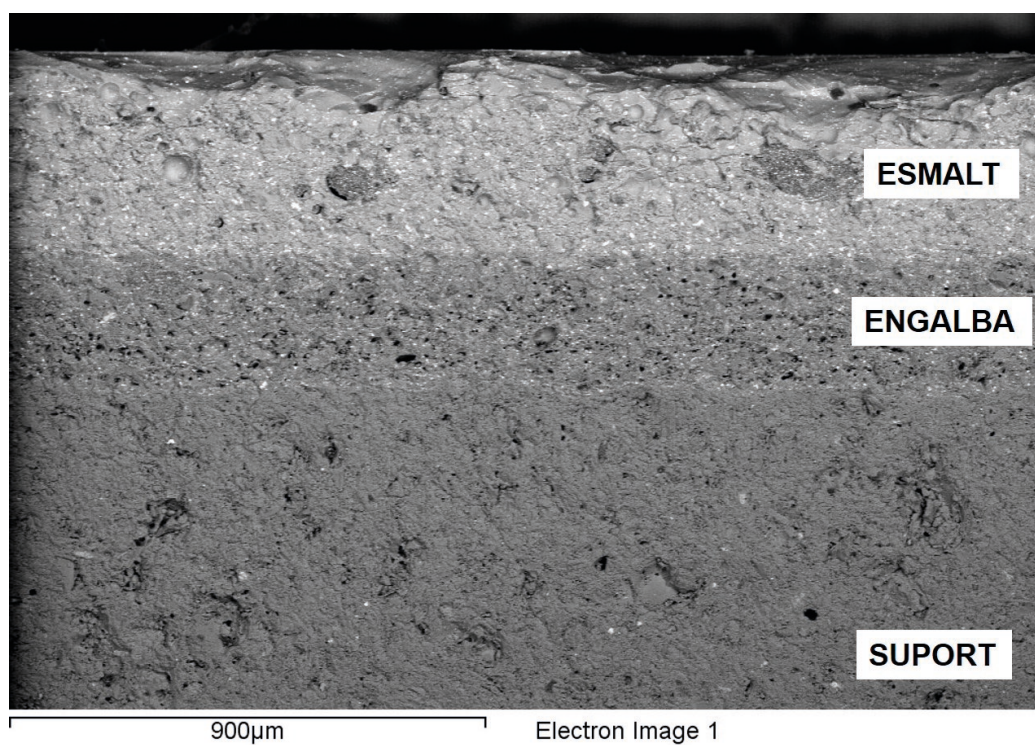


Figura 105. Micrografia per microscòpia electrònica de rastreig de la secció d'una peça ceràmica, on s'observa l'esmalt, l'engalba i el suport

Finalment, es troben els esmalts d'alta temperatura (superiors a 1200 °C). Normalment es desenvolupen amb aquests, pel·lícules vítries per ceràmiques de porcellana (1300 °C i 1400 °C).

Els materials fonamentals que constitueixen els esmalts, s'agrupen en els següents:

- *Components bàsics*. Es representen per RO i R₂O. Comprenen els òxids alcalins, alcalinoterris, òxids de Zn i Pb i molts dels òxids colorants o cromòfors. El seu paper en la formulació és el d'actuar com a agents fundents.
- *Components intermedis*. Comprenen els òxids amfòters, formulats per R₂O₃, sent el Al₂O₃ el més representatiu. També el Fe₂O₃, Cr₂O₃, etc.
- *Components àcids*. Representats per RO₂, en el grup és típic el SiO₂, ZrO₂, l'òxid fosfòric, etc.

El B₂O₃ se sol situar dins el grup àcid pel seu comportament com a element formador de vidre, encara que té també un comportament d'òxid intermedi.

Des d'un punt de vista pràctic, les matèries primeres que constituïran l'esmalt, se solen classificar en: fundents, refractàries, colorants i opacificants.

- *Agents fundents*. Rebaixen la temperatura de fusió del vidriat: bòrax, carbonat sòdic o potàssic, mini, etc.
- *Agents refractaris*. Són els que eleven la temperatura de fusió: argila, caolí, quars.
- *Materials colorants*. Són els òxids metàl·lics, com ara els òxids de coure, de ferro, de crom, etc., o bé els anomenats pigments ceràmics: espinel·la de cobalt CoAl₂O₄, pigments de zircó: Fe₂O₃·ZrSiO₄, etc.
- *Agents opacificants*. Com a agents opacificants s'usen l'òxid de Sn, de Ti, Ca, Sb, Zr, etc. Aquest fenomen de l'opacificació apareix per la presència de petites partícules d'aquests òxids dispersa en la matriu vítria i que incideixen sobre la reflexió de la llum.

Per calcular la composició d'un esmalt s'utilitza la representació a través de les relacions moleculars o fórmula de Seger, que consisteix en escriure els òxids constituents en tres o més columnes: els òxids monovalents i divalents, els trivalents, els tetravalents, etc., que s'indica en la taula 17:

Taula 17. Composició típica d'un esmalt representada a través de relacions moleculars o fórmula de Seger

R ₂ O i RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅
Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅
K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅
MgO	B ₂ O ₃	SnO ₂	Sb ₂ O ₅
CaO	Sb ₂ O ₃	ZrO ₂	
ZnO			
PbO			

Com es pot observar, els elements anomenats modificadors de xarxa se situen en la primera columna i els formadors de xarxa en les altres. En la fórmula d'un esmalt la suma d'òxids bàsics es fa igual a la unitat.

Les fórmules químiques d'un compost estequiomètric simple es poden expressar segons els seus elements constituents o segons els òxids de què es compon, conforme s'observa en la taula 18:

Taula 18. Formes d'expressar la fórmula química d'un compost estequiomètric simple

	Elements constituents	Fórmula d'òxids
Fosfat tricàlcic	$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$	$3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$
Willemita	Zn_2SiO_4	$2\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$
Mica moscovita	$\text{H}_4\text{K}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$	$\text{K}_2\text{O}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

No obstant això, els materials ceràmics, poques vegades contenen els òxids en la proporció de relacions estequiomètriques senzilles. Per exemple, un bisilicat de plom comercial té una composició de 65 % de PbO, 34 % de SiO_2 i 1 % de Al_2O_3 , en pes. Per a la seua transformació en la fórmula de Seger, en òxids, s'han de seguir les passes indicades en la taula 19, on s'indica amb un exemple de composició:

Taula 19. Transformació de la composició d'un esmalt en la fórmula de Seger a partir dels òxids

Òxid	% (en pes)	P. M. (g/mol)	mols (g/pm)	Fórmula empírica (mols d'òxid/suma de mols de RO i R_2O)
PbO	65	223	0,2910	1,000
Al_2O_3	1	102	0,0098	0,0336
SiO_2	34	60	0,567	1,950
Fórmula de Seger: $\text{PbO}\cdot 0,0336\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1,95\text{SiO}_2$				

Exemple: calcular la fórmula de Seger d'una matèria primera (la nefelina sienita) a partir de la seua anàlisi química indicada en la taula 20.

Taula 20. Anàlisi química de la nefelina sienita expressada en % en pes

Matèria	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Total	LOI
NEFELINA	9,8	0,1	23,6	60,4	4,6	0,7	0,08	99,98	0,7

2.6.4. L'argila i els materials argilosos

Un dels materials més àmpliament utilitzats en la indústria són les argiles. Els materials argilosos es caracteritzen perquè el constituent bàsic, l'argila, és molt abundant, assequible i econòmic. La seua utilització és directa, tal com s'extreu de la natura, sense dur a terme pràcticament cap transformació: únicament la molta i la seua homogeneïtzació.

També es caracteritzen per la seua facilitat d'elaboració: la barreja d'argila i aigua forma una massa plàstica que pot conformar-se. La peça s'asseca per eliminar part de la humitat i, finalment, es cou a altes temperatures, per a la seua sinterització i augment de la resistència mecànica.

Les mescles de les argiles amb l'aigua exhibeixen un avantatge tecnològic molt interessant, ja que aquestes suspensions (anomenades *barbotines*), tenen el comportament d'un fluid no newtonià i presenten tixotropia. La tixotropia descriu la reologia d'aquells materials, la viscositat dels quals disminueix quan s'agiten i torna a augmentar quan es deixen en repòs, a causa de l'ordenament al qual intenten arribar les partícules argiloses, similar a un castell de cartes en una baralla. Però aquest augment de viscositat no és igual al que s'aconsegueix en l'origen, abans de l'agitació. Aquesta diferència de viscositats s'anomena *tixotropia*.

Els productes de l'argila es poden classificar en dos grans grups: productes estructurals de l'argila i les porcellanes.

En els productes estructurals de l'argila es poden incloure els maons, teules, rajoles, canonades ceràmiques, etc. Normalment són productes que es denominen de cocció vermella, per l'alta presència d'òxid de ferro en les composicions de les argiles utilitzades per a la seua fabricació.

Les porcellanes inclouen un grup de materials que són conformats amb argiles que tenen baixos o nuls continguts de ferro. Són productes denominats de cocció blanca. S'hi inclouen les porcellanes pròpiament dites, pises, vaixel·la i ceràmica sanitària.

A més de l'argila, molts d'aquests productes també contenen ingredients no plàstics, els quals influeixen en els canvis que tenen lloc durant els processos d'assecatament i cocció.

2.6.4.1. Característiques de les argiles

Els minerals d'argila desenvolupen dos papers fonamentals en les peces ceràmiques. En primer lloc, quan s'afegeix aigua es fan molt plàstiques, propietat que es denomina *hidroplasticitat* i que hi permet ser emmotllable amb l'aigua i

adquireix una resistència mecànica en cru i en sec, abans de la cocció. Aquesta propietat és molt important en les operacions de conformat, com s'exposa més endavant. A més a més, l'argila fon en un ampli interval de temperatura, gràcies a la seua constitució química: així, una ceràmica densa i forta es pot obtenir durant la cocció sense fusió completa, de manera que es conserva la forma desitjada. A aquest procés se'l denomina *sinterització en fase líquida*. En funció del major o menor grau de sinterització, la porositat serà menor o major, respectivament, ja que a mesura que la sinterització augmenta, els porus es van tancant.

Les argiles estan constituïdes per aluminosilicats formats per alumina (Al_2O_3) i sílice (SiO_2), que contenen aigua enllaçada químicament, i també impureses, les quals determinen moltes vegades la qualitat de les argiles. Tenen una àmplia gamma de característiques físiques, composicions químiques i estructures; les impureses comunes inclouen compostos (normalment, òxids) de bari, calci, sodi, potassi i ferro i, també un poc de matèria orgànica.

L'estructures cristal·lines dels minerals d'argila són relativament complexes, encara que la seua característica comuna radica en el fet que és una estructura en capes. Els minerals d'argila que presenten més interès tenen la denominada estructura de la caolinita. La caolinita [$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$] presenta l'estructura cristal·lina mostrada en la figura 82. En afegir-hi aigua, les molècules d'aigua s'encaixen entre les capes i formen una pel·lícula estreta al voltant de les partícules d'argila. Les partícules són així lliures de moure's unes respecte de les altres, fenomen que explica la plasticitat resultant de la mescla aigua-argila.

En la micrografia següent (fig. 106) s'observa, a través de la tècnica de microscòpia electrònica de rastreig, la morfologia que presenta la caolinita, en forma de làmines hexagonals:

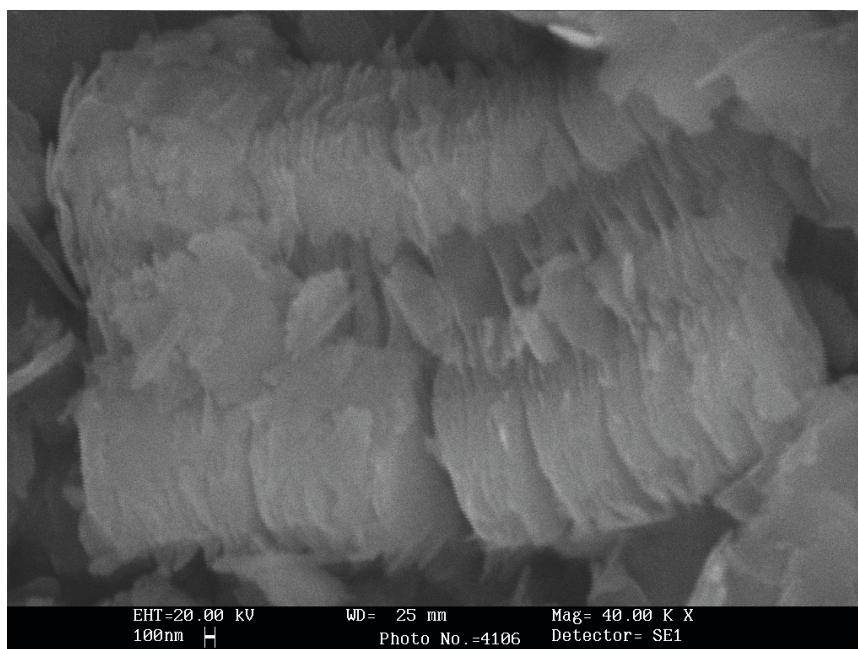


Figura 106. Micrografia d'una partícula de caolinita observada a través del microscopi electrònic de rastreig. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

2.6.4.2. Composició dels productes argilosos

A l'hora de configurar una composició ceràmica, la majoria dels productes d'argila contenen una barreja de materials argilosos o plàstics i materials no plàstics o desgreixants, com ara el quars, l'alúmina, la xamota, els feldepatats, etc. El quars s'utilitza fonamentalment com material de rebliment, ja que és econòmic, relativament dur i químicament inert. A més, experimenta pocs canvis durant els tractaments a temperatures elevades pel seu elevat punt de fusió; quan es fon, el quars té la capacitat de formar vidre.

L'addició d'agents fundents com els feldepatats permet disminuir la temperatura de sinterització en fase líquida de la composició. Els feldepatats són alguns dels fundents més comuns, ja que són un grup d'aluminosilicats que contenen ions K^+ , Na^+ i Ca^{2+} . Tal com es podria esperar, els canvis que tenen lloc durant els processos d'assecatment i cocció, i també les característiques de la peça final, estan determinats per les proporcions dels tres constituents principals: argila, quars i fundent. Així, per a una composició de porcellana típica, la composició resultant seria un 50 % d'argila, 25 % de quars i 25 % de feldepatat.

2.6.4.3. Tècniques de fabricació dels materials argilosos

En les argiles, tal com s'extreuen de l'explotació minera, cal dur a terme un procés de trituració vasta per reduir la grandària dels terrossos i facilitar l'homogeneïtzació de les argiles. Després, es barregen els diferents components prèviament triturats per assolir una homogeneïtat adequada per a l'etapa de molta, que pot ser en sec, sense aigua o en humit, és a dir, per via humida (fig. 107).

Mitjançant l'etapa de molta té lloc l'homogeneïtzació de tots els materials. En general, la molta de via seca té lloc per a la confecció de productes argilosos més vastos i també en alguns casos, per a la confecció de rajoles.

La molta de via humida es porta a terme per millorar el grau d'homogeneïtat de les mescles i, en el cas de les rajoles ceràmiques, va seguida d'un procés d'assecat ràpid i conformat en forma de grànuls, anomenat en el sector ceràmic, com *procés d'atomitzat*. Aquesta operació es duu a terme en un atomitzador, com el que s'observa en la figura 108.



Figura 107. Esquema del processament de les argiles fins a l'etapa de conformat. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona



Figura 108. Atomitzador industrial

En la figura 109 es mostren els grànuls de la pols atomitzada, que presenten un buit en el seu interior, ocasionat per l'asseccament del 5-7 % en pes d'aigua que conté l'atomitzat per facilitar el premsatge.

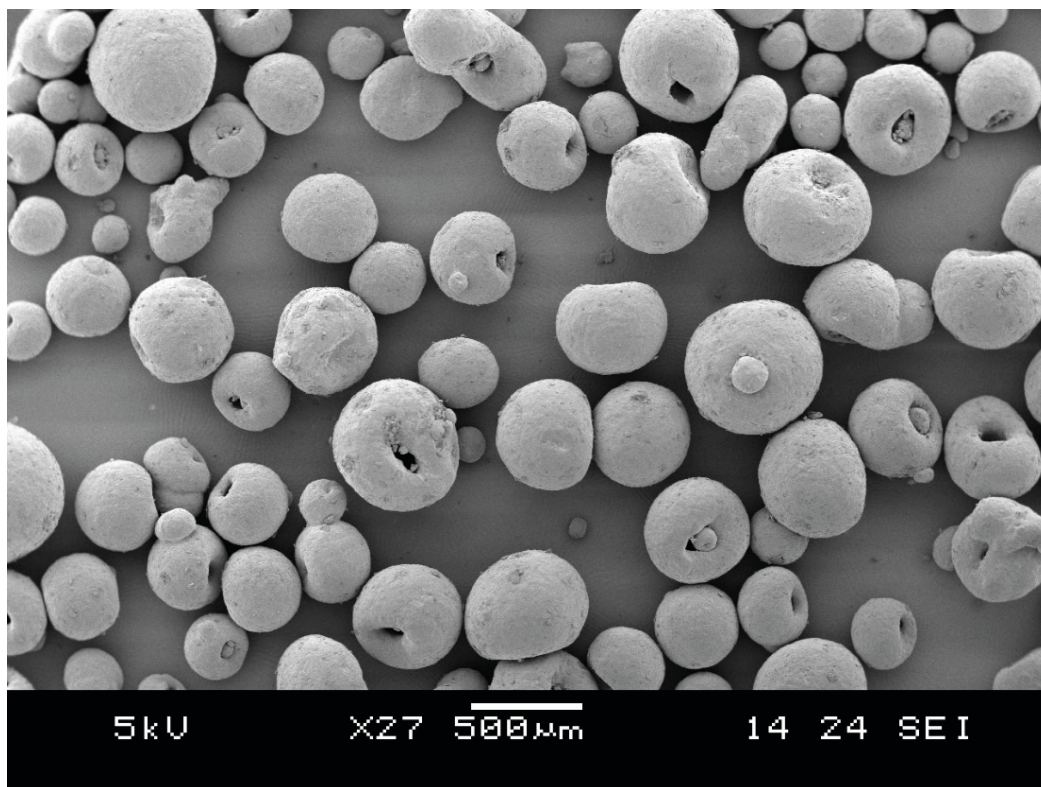


Figura 109. Mostra de grànuls de pols atomitzada

Aquest procés d'atomització facilita el premsatge posterior en repartir millor el material en els motlles de la premsa, de manera que s'uniformitza la densitat aparent en tota la peça i, així, es redueixen les baixes de peces durant el processat fins a arribar al forn. La peça conformada en cru o en verd i també seca, ha de tenir suficient resistència mecànica per a la seua manipulació, transport i cocció.

El conformat mitjançant premsatge es pot realitzar tant per als materials processats de via humida com els processats de via seca. S'omple un motlle de premsa amb la quantitat necessària de la barreja argilosa que és sotmesa a una força de pressió suficient perquè el material arribe a la resistència requerida en cru. Habitualment s'acompanya d'una quantitat d'humitat, ja que l'aigua actua també com a lligant i s'hi introdueix el material, que adquireix una distribució granulomètrica adequada per a la seua compactació. El motlle té les dimensions i la geometria preconcebudes. Aquest procés és el que comunament porta a terme la indústria de les rajoles a Espanya.

La tècnica més comuna de conformació hidroplàstica és l'extrusió, en la qual, una massa ceràmica portada al seu estat plàstic amb aigua, és forçada a través de l'orifici d'una matriu que té la geometria de la secció desitjada. Aquest procés és similar al que es porta a terme en l'extrusió dels metalls. Mitjançant aquesta tècnica, es conformen les rajoles i les teules, canonades ceràmiques, blocs i rajoles.

Un altre procés de conformat ceràmic és el mètode d'emmotllament en barbotina. Quan la barbotina s'aboca en un motlle porós (normalment guix), l'aigua de la suspensió és absorbida pel motlle deixant una capa sòlida enganxada a les

parets del motlle, el gruix de la qual dependrà del temps de repòs. Una vegada assolit el gruix desitjat, es gira el motlle i s'arrossega la resta de barbotina. Aquest procés també es diu procés *slip casting*. A mesura que la peça s'asseca, es contrau i es desenganxa de les parets del motlle. Llavors, el motlle es desmunta i s'obté la peça modelada desitjada. En aquest cas hi ha unes característiques tècniques i reològiques que han de ser controlades: relació sòlid/aigua, fluïdesa de la suspensió, l'absència de bombolles, etc. S'utilitza aquest procés per a la fabricació de l'anomenada ceràmica sanitària (sanitaris Roca), ceràmica artística (porcellana de Lladró), tubs ceràmics, etc. La figura 110 mostra els passos de l'emmotllament en barbotina.

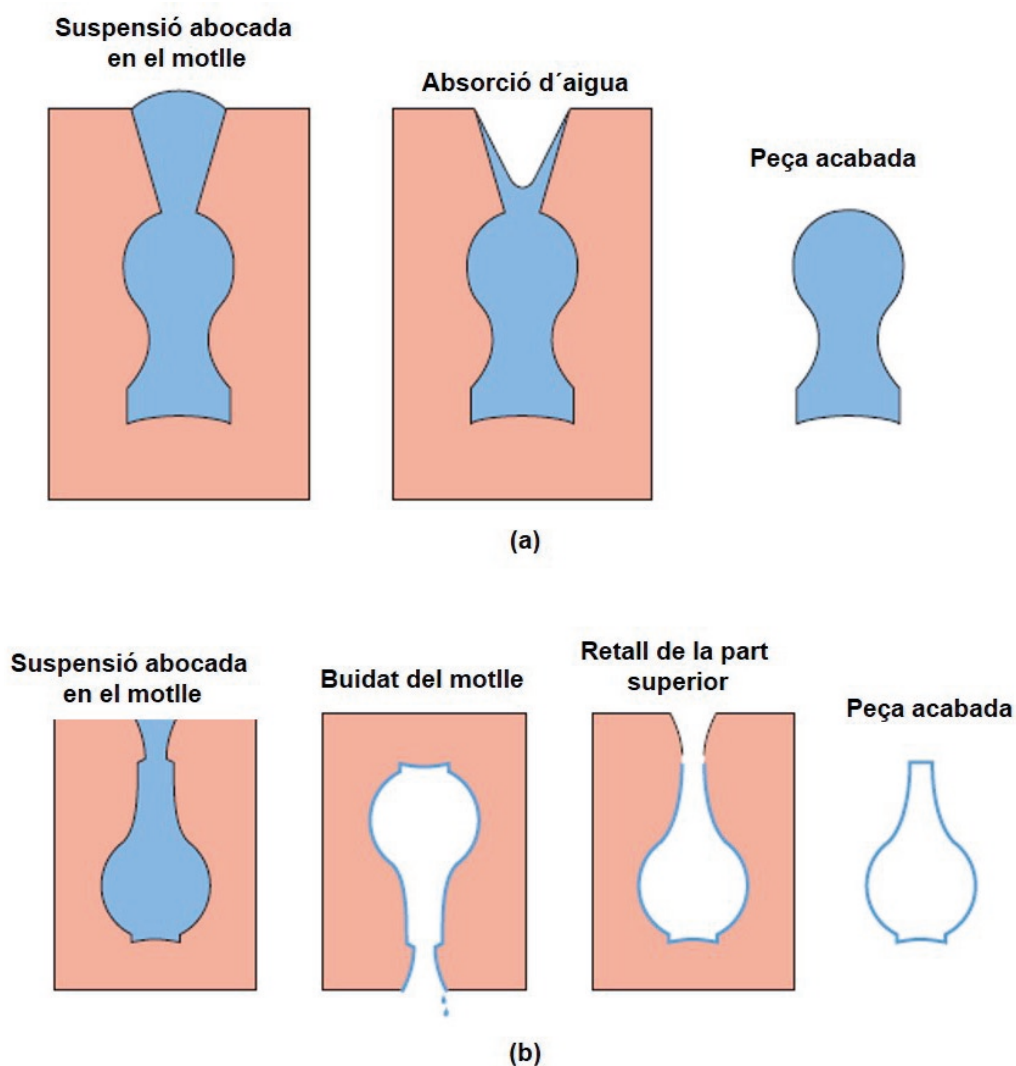


Figura 110. Els passos en l'emmotllament en barbotina, massís (a) i buidat (b) utilitzant un motlle de guix. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

Procés d'assecatge i cocció

En el procés d'assecatge, les argiles experimenten una contracció pel fet que les partícules argiloses es poden acostar més entre elles en eliminar la pel·lícula d'aigua que les envolta. La velocitat d'assecatge és un procés que ha de ser controlat, ja que a l'interior del cos, les molècules d'aigua es difonen cap a la superfície, que és on té lloc l'evaporació. Si la velocitat d'evaporació és superior a la velocitat de difusió, la superfície s'assecarà (i es contraurà) més ràpidament que l'interior, i llavors aparixerà la formació d'esquerdes. Així, la velocitat d'evaporació superficial ha de ser com a màxim igual a la de difusió de l'aigua. Això es pot controlar mitjançant la temperatura, la humitat o la velocitat de flux de l'aire. Altres factors dels quals també depèn la contracció són el gruix del material: hi apareixeran més defectes en la mesura que el material siga més gruixut. També hi influeix el contingut d'aigua (com més contingut d'aigua, més contracció) i la mesura de les partícules: com més petites són les partícules, més es contrau el material. En la figura 111 es mostren les diverses etapes que ocorren durant l'eliminació de l'aigua entre les partícules d'argila:

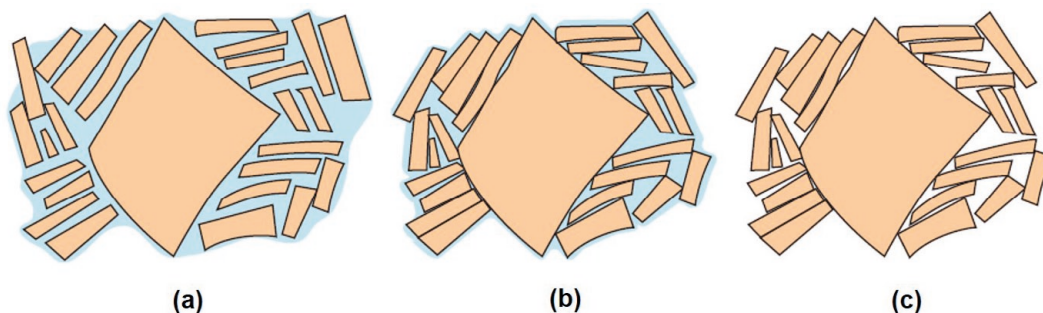


Figura 111. Diverses etapes en l'eliminació de l'aigua entre les partícules d'argila durant el procés d'assecatge. (a) Peça humida. (b) Cos parcialment sec. (c) Cos totalment sec.

Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

Procés de cocció

Després de l'etapa d'assecatge, les peces es couen a temperatures entre 900 °C i 1400 °C; la temperatura de cocció depèn de la composició i de les propietats desitjades de la peça final. Durant aquesta operació de cocció, la densitat augmenta encara més, amb la conseqüent disminució de la porositat i millora de la resistència mecànica.

Quan els materials d'argila són escalfats a temperatures elevades hi ha diverses reaccions complexes. Una d'aquestes és la sinterització, és a dir, la formació gradual d'un vidre líquid que flueix cap als porus i ompli part del seu volum. El grau de sinterització depèn de la temperatura de cocció i del temps, així com de la composició del cos. La temperatura a la qual es forma la fase líquida disminueix gràcies a l'addició d'agents fundents com el feldespat. Aquest procés va acompanyat

d'una contracció de la peça originada per la densificació d'aquesta. En la figura 112, s'observa la micrografia d'una porcellana cuita en la qual es poden detectar grànuls de quars i de feldespat, agulles de mul·lita i fase vítria.

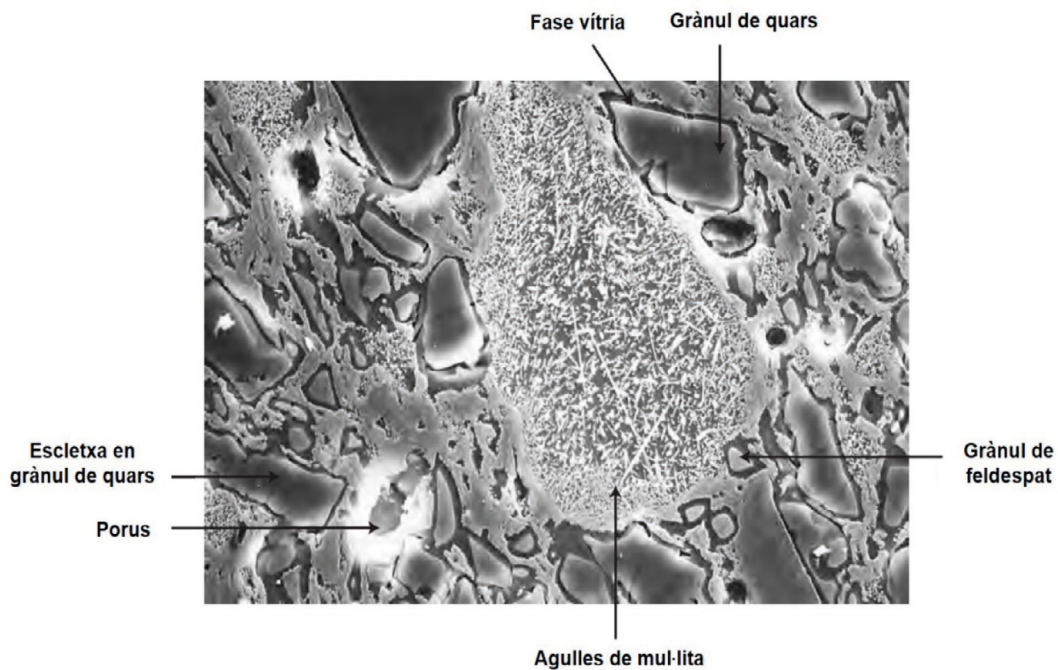


Figura 112. Micrografia d'una proveta de ceràmica sinteritzada on s'observen grànuls de quars i feldespat i les agulles de la mul·lita, dispersos en la fase vítria. Adaptat de *Ciència de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

En el sector ceràmic, el grau de sinterització s'estudia a partir de la contracció lineal i de la quantitat d'aigua absorbida de les peces a distintes temperatures i s'obté el diagrama de sinterització que apareix en la figura 113.

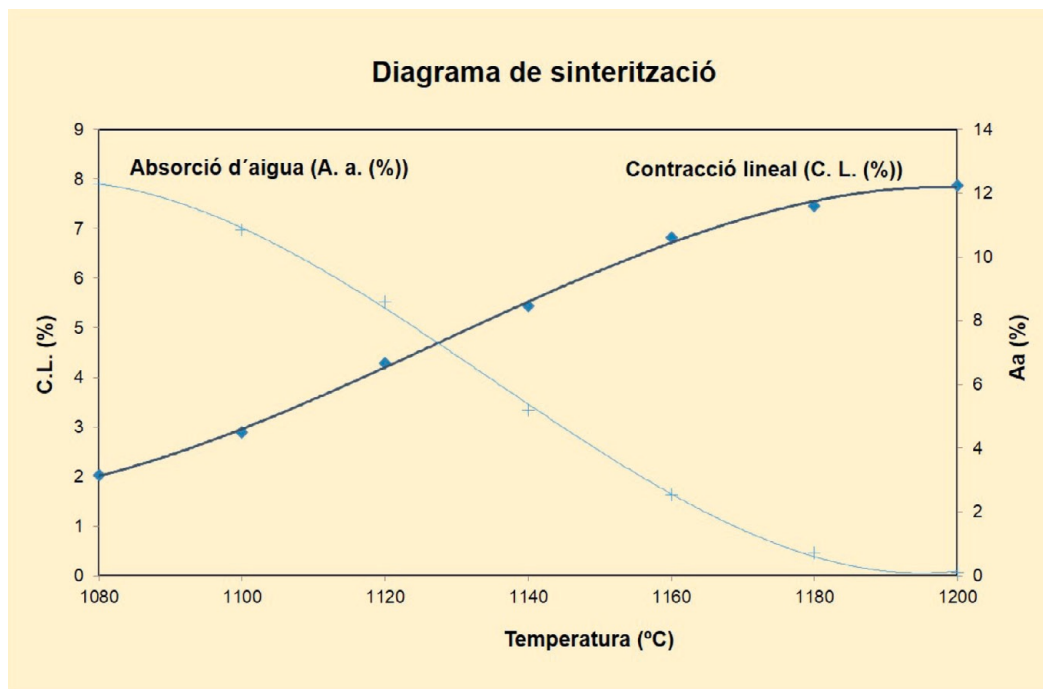


Figura 113. Diagrama de sinterització d'una composició de porcellana relativa al suport

2.6.5. Materials refractaris

Les ceràmiques refractàries s'utilitzen en grans quantitats. La seua evolució tecnològica ha anat en paral·lel al desenvolupament de la indústria siderúrgica, per l'alt consum d'aquests materials en aquest sector.

Les propietats més rellevants en aquests materials són la seua alta estabilitat tèrmica (suporten altes temperatures sense fondre's o descompondre's) i la seua alta capacitat per romandre inerts, sense reaccionar, quan són exposats en medis agressius. També permeten mantenir un aïllament tèrmic, que de vegades suposa un avantatge tecnològic important. D'aquestes propietats deriven les seues aplicacions, com la de materials per a revestiments de forns de plantes siderúrgiques, revestiment de plantes de forns per a la fusió de vidres, revestiments de forns de fabricació de frites, rodets ceràmics, gresols, etc.

Normalment la fabricació d'aquests materials es fa en zones pròximes a les de l'extracció de les matèries primeres o del seu consum, sent un dels components principals per a la seua fabricació els caolins. Al nostre país, hi ha plantes de fabricació de productes refractaris a les zones del nord d'Espanya (Galícia, Astúries i el País Basc) i també hi ha alguna indústria a la zona de València.

A causa de la decadència que es va produir en els vint últims anys de la indústria siderúrgica a Espanya, la seua activitat ha anat disminuint, si bé la indústria ceràmica ha estat també una gran consumidora dels seus productes.

Les característiques d'aquests materials depenen molt de la seua composició. Per a això s'estudien composicions a partir dels diagrames de fases i, per això, són d'interès, els sistemes $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$, on es desenvolupen estructures altament

refractàries com la de mul·lita i cordierita, de baix coeficient d'expansió tèrmica. També s'estudien altres sistemes com el sistema $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ (s'obtenen entre d'altres, les estructures d'anortita) i sistemes $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$, on cristal·litza entre d'altres el zircó. En la taula 21 es presenta com exemple la composició de cinc materials ceràmics refractaris.

Taula 21. Composició de cinc materials ceràmics refractaris

Tipus de refractari	Composició percentual en pes							Porositat aparent (%)
	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Cr_2O_3	Fe_2O_3	CaO	TiO_2	
Argila refractària	25-45	70-50	0-1		0-1	0-1	1-2	10-25
Argila refractària d'alt contingut en alumina	90-50	10-45	0-1		0-1	0-1	1-4	18-25
Sílice	0,2	96,3	0,6			2,2		25
Periclasa	1,0	3,0	90,0	0,3	3,0	2,5		22
Mineral de periclasa i òxid de crom	9,0	5,0	73,0	8,2	2,0	2,2		21

Els materials es conformen a partir de la barreja de partícules de grandàries diferents. En sinteritzar-los, s'origina una fase d'unió (principalment deguda a les partícules més petites) de naturalesa vítria o cristal·lina. La temperatura d'ús és normalment inferior a la temperatura de sinterització.

L'altra variable a tenir en compte és la porositat. Aquesta variable microestructural s'ha de controlar per produir un maó refractari. En reduir-se la porositat, s'augmenta la resistència mecànica i a l'atac corrosiu (resistència a l'atac químic). Tanmateix, les característiques d'aïllament i de resistència al xoc tèrmic disminueixen. Per tant, la porositat òptima s'ha de regular en funció de l'ús a què va destinat.

Sobre la base de la seua composició, els materials refractaris es poden classificar en els següents tipus:

2.6.5.1. Refractaris d'argila

Es conformen amb barreges d'argiles refractàries d'alta puresa, sílice i alumina. Segons el diagrama de fases $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ que es mostra en la figura 87, en tot l'interval de composicions, la temperatura màxima que es pot assolir sense que es forme fase líquida és de 1587 °C. Per sota d'aquesta temperatura apareixen com

a fases estables, la sílice (cristobalita) juntament amb la formació d'un compost d'estequiometria: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, denominat mul·lita, l'estabilitat de la qual és de $1820\text{ }^\circ\text{C}$. Si s'augmenten els percentatges d'alúmina, s'incrementarà la temperatura de servei del refractari, encara que es generi una petita quantitat de fase líquida.

Els maons refractaris d'argila s'utilitzen per a la construcció de forns, per a confinar atmosferes molt calents i per aïllar tèrmicament elements estructurals. Normalment no se'ls exigeix a aquests maons que siguin de gran resistència mecànica, ja que no es requereix que suportin càrregues. Els factors més importants són l'aïllament tèrmic, l'estabilitat i la dimensionalitat del producte.

2.6.5.2. *Refractaris de sílice*

Són els anomenats refractaris àcids. Se solen utilitzar en la indústria de l'acer i del vidre, per tenir capacitat estructural a elevades temperatures (temperatures de $1650\text{ }^\circ\text{C}$). En aquest cas cal controlar la no presència de fase líquida; per tant, i segons el diagrama de fases anterior (fig. 87), s'haurà de controlar que no hi haja alúmina, ja que per sobre de $1587\text{ }^\circ\text{C}$, l'existència de fase líquida dependrà de la presència d'alúmina, ja que la composició eutèctica (7,7 % d'alúmina) està molt propera a la regió de la sílice en el diagrama de fases. Això implica, que petites quantitats de Al_2O_3 , disminueixen la temperatura de liquidus de forma significativa. Per aquest motiu, la quantitat d'alúmina es manté en quantitats que oscil·len entre el 0,2 i l'1 %.

Aquests materials són resistents a les denominades escòries àcides (riques en sílice) i s'utilitzen com a recipients per a contenir-les. Per contra, són fàcilment atacats per les denominades escòries bàsiques (riques en CaO i MgO).

2.6.5.3. *Refractaris bàsics*

Aquests refractaris són rics en periclasi, és a dir, magnèsia calcinada, un mineral a base de MgO . Els refractaris que es conformen en periclasi també poden contenir calci, crom i ferro. La presència de sílice hi és perjudicial per a les seues prestacions a elevades temperatures. Els refractaris bàsics s'utilitzen per contenir escòries riques en CaO i MgO , en la producció d'acer en la indústria d'alts forns.

2.6.5.4 *Refractaris especials*

Alguns dels refractaris especials són òxids d'alta puresa i normalment amb baixa porositat, com són els refractaris d'alúmina, sílice, magnèsia, òxid de beril·li (BeO), zircònia (ZrO_2) i mul·lita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

Uns altres refractaris especials són compostos de carburs, a més de carboni i grafit. Així, el carbur de silici (SiC) s'ha utilitzat per les resistències elèctriques

d'elements calefactors, gresols i components interns de forns. El carboni i el grafit són materials molt refractaris, però tenen l'inconvenient que s'oxiden fàcilment a temperatures superiors de 800 °C.

2.6.6. Materials abrasius

Les anomenades ceràmiques abrasives s'utilitzen per desgastar, desbastar o tallar altres materials, els quals han de ser més tous. Per tant, el seu requisit primordial serà l'elevada resistència mecànica de duresa o resistència al desgast. A més, han de ser tenaços, perquè no es fracturen fàcilment. A més a més, atès que la fricció de les partícules d'abasiu en el procés de fricció pot produir temperatures elevades, és desitjable que presenten cert caràcter refractari.

Com a materials abrasius s'utilitzen els diamants sintètics, materials de carbur de silici, carbur de tungstè, l'òxid d'alumini o corindó i la sorra de sílice. En la figura 114 s'observa la micrografia feta amb un microscopi electrònic de rastreig de l'alúmina.

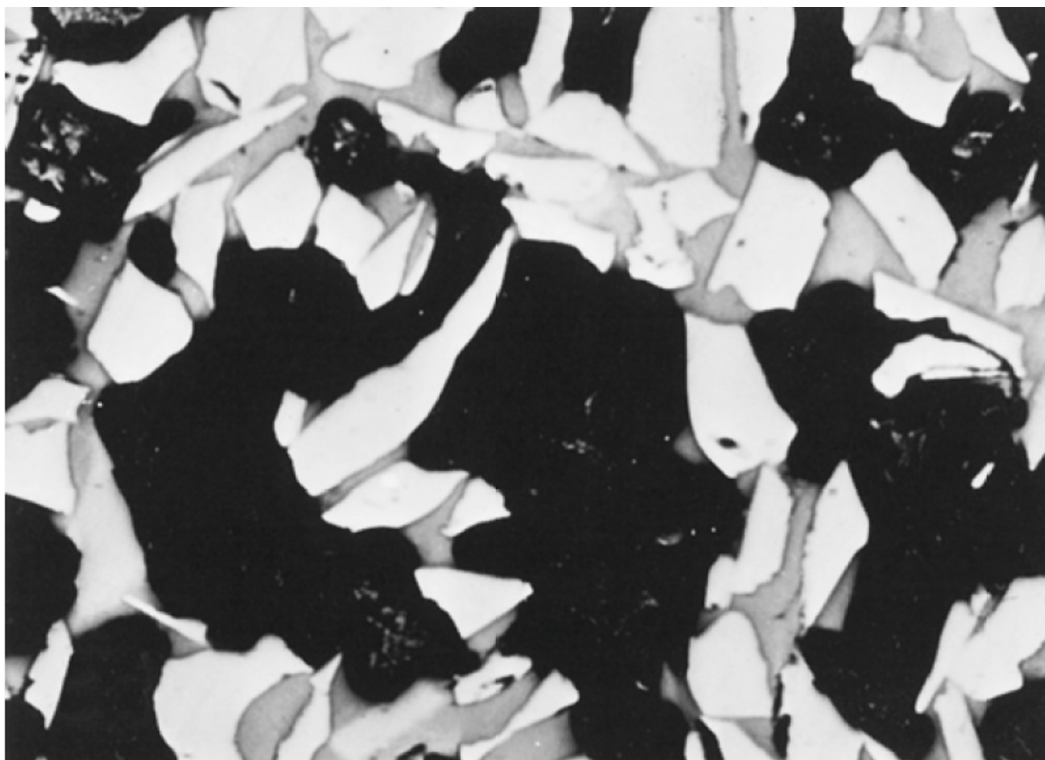


Figura 114. Micrografia d'un abasiu d'òxid d'alumini (X100). Les regions clares són els grànuls d'abasiu, les grises corresponen a la fase lligant i les fosques a la porositat. Adaptat de *Ciència de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

Els abrasius s'utilitzen de diverses maneres: adherits a moles de desbast (partícules de l'abrasiu unides a la mola mitjançant una ceràmica vítria o una resina orgànica), com abrasius dipositats en forma de revestiment i també, com grànuls solts. A més, la superfície formada pels grànuls ha de contenir certa porositat, de tal manera que pugui actuar-hi un corrent d'aire per refrigerar el material. Un exemple típic de recobriment amb abrasius és el paper de vidre. Els discos de desbast, lapidatge i polida empen grans d'abrasius que es subministren a través de suspensions d'oli o d'aigua.

2.6.7. Sistemes de premsatge en pols

Entre les diferents tècniques de conformat dels productes ceràmics estan els mètodes de premsatge de pols. Aquesta tècnica, que en ceràmica és anàloga a la pulverimetal·lúrgia, s'utilitza per fabricar composicions que poden contenir o no argiles, entre elles les ceràmiques electròniques i magnètiques i els maons refractaris.

Així, d'una manera bàsica, una massa de pols amb una petita quantitat d'aigua o un altre lligant és conformada en la forma desitjada mitjançant pressió. En aquest procés no es produeix deformació plàstica de les partícules durant la compactació (com pot ocórrer en les pols metàl·liques). La funció del lligant és la de lubricar les partícules de pols quan es mouen unes respecte a les altres en el procés de compactació.

Bàsicament, hi ha tres procediments fonamentals de premsatge.

2.6.7.1. *Premsatge uniaxial*

En el premsatge uniaxial, la pols és compactada en una matriu metàl·lica mitjançant pressió aplicada a un únic sentit. La peça conformada pren la forma de la matriu i de les superfícies a través de les quals s'exerceix la pressió, com s'observa en la figura 115. Aquest mètode s'aplica per conformar formes senzilles, encara que les velocitats de producció són altes i el procés no és molt costós.

2.6.7.2. *Premsatge isostàtic (hidrostàtic)*

En el premsatge isostàtic, la pols està continguda en un embolcall de goma i s'aplica la pressió mitjançant un fluid, de forma isostàtica, és a dir, que té la mateixa magnitud en totes les direccions. Es poden fabricar formes més complicades que amb el premsatge uniaxial, però, el premsatge isostàtic és una tècnica més lenta i cara.

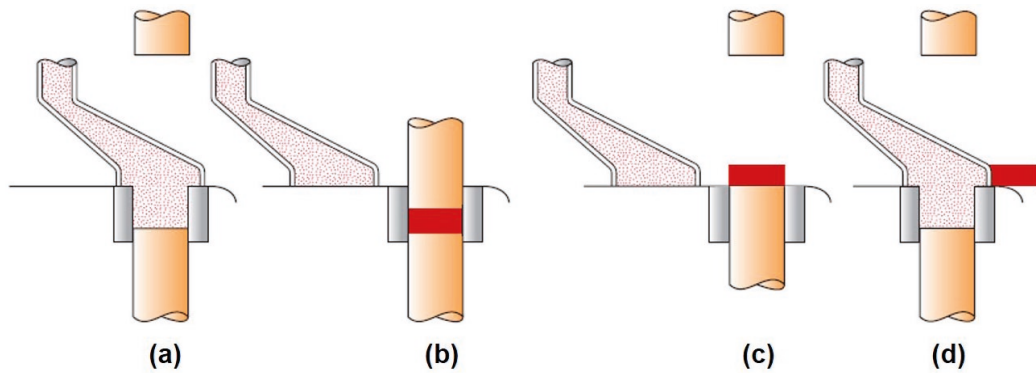


Figura 115. Representació esquemàtica de les etapes del premsatge uniaxial de la pols.

(a) La cavitat del motlle s'omple amb la pols. (b) La pols es compacta mitjançant una pressió aplicada a la part superior del motlle. (c) La peça compactada s'expulsa per l'acció d'un pistó inferior. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

En aquests dos sistemes de premsatge cal un procés de cocció posterior al premsatge. Durant aquest procés de cocció, la peça s'encongeix i experimenta una reducció de porositat i augmenta la seua integritat mecànica. Aquests canvis ocorren per coalescència de les partícules de pols en una massa més densa, procés anomenat de sinterització en estat sòlid. El procés s'indica gràficament en la figura 116. Després del premsatge, les partícules de pols estan en contacte (a). Durant l'etapa inicial de sinterització, es formen colls al llarg de les regions de contacte entre les partícules adjacents; a més a més es forma un límit de gra dins de cada coll i cada interstici de partícules es converteix en un porus (b). A mesura que avança la sinterització, els porus es fan més petits i més esfèrics (c).

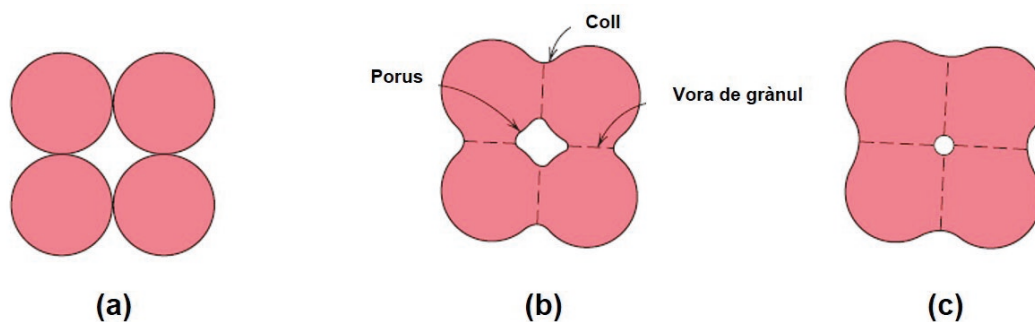


Figura 116. Figura esquemàtica dels canvis microestructurals que ocorren durant la cocció d'una pols compactada a) partícules després del premsatge; b) coalescència de les partícules i formació de porus a mesura que comença la sinterització, i c) a mesura que avança la sinterització, els porus canvien de grandària i forma. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

Mitjançant la tècnica de microscòpia electrònica de rastreig, es poden visualitzar aquests canvis per a una mostra d'alúmina sinteritzada. Així ocorre que la força motriu per a la sinterització és la reducció de l'àrea total de les superfícies de les partícules; les energies superficials són més grans que les energies dels límits de gra. La sinterització en fase líquida es realitza per sota de la temperatura de fusió, de manera que una fase líquida no està normalment present. El transport de massa necessari es fa per difusió atòmica des de les regions de les partícules a les regions dels colls.

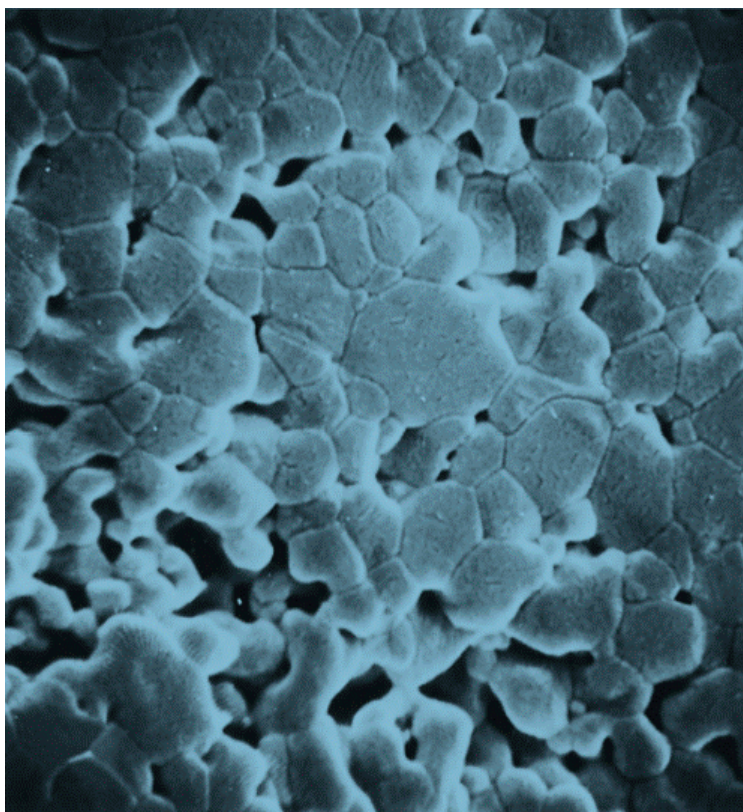


Figura 117. Micrografia corresponent a una mostra d'alúmina sinteritzada a 1700 °C durant sis minuts a 5000 augments. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

2.6.7.3. *Premsatge en calent*

En el premsatge en calent, el premsatge de la pols i el tractament tèrmic es fan simultàniament: l'agregat de pols és compactada a una temperatura elevada.

Aquest procediment s'utilitza per als materials que no formen una fase líquida, excepte a unes temperatures molt altes i impracticables. També s'utilitza quan es vol aconseguir densitats molt altes sense que hi haja un apreciable creixement de gra.

Aquest mètode és molt car i té certes limitacions degut a la seua manipulació (tant el motlle com la matriu han de ser escalfats i refredats en cada cicle), a més de l'elevat cost de fabricació del motlle, que presenta un temps de vida curt.

2.6.8. Ciments

Es classifiquen com aglomerants inorgànics diversos tipus de materials: ciment, guix i mineral calcari, els quals es produeixen en conjunt en grans quantitats, ja que són d'ús massiu en la construcció.

La característica comuna de tots ells és que quan es barregen amb aigua formen una pasta que s'endureix mitjançant el procés d'enduriment. A través d'aquests es poden conformar amb facilitat estructures sòlides de molt diferents formes. Alguns d'aquests materials també poden actuar com a elements lligants, afegint partícules a través d'enllaços químics que donaran lloc a una estructura cohesionada, amb la particularitat que l'enllaç es forma a temperatura ambient.

El denominat ciment Portland és el que s'utilitza en més quantitat, atès que el creixement industrial ha anat molt en paral·lel a la construcció. El seu procés de fabricació s'esquemmatitza en la figura 118.

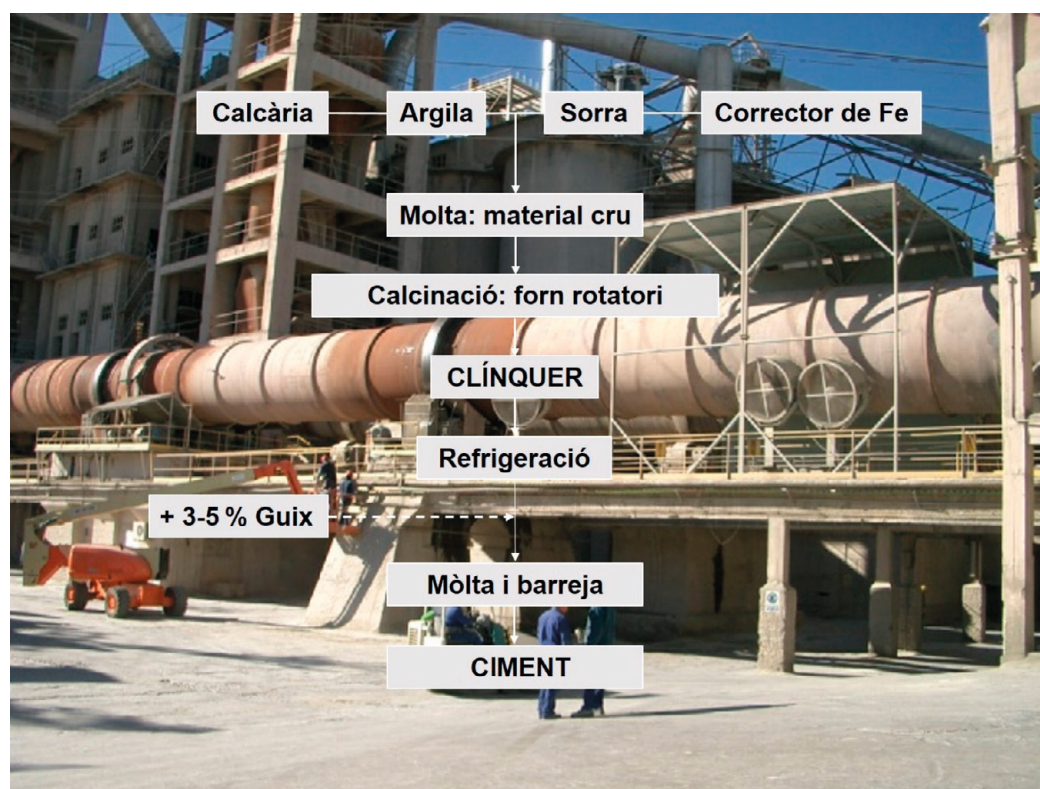


Figura 118. Esquema del procés de fabricació del ciment sobre una imatge de fons que correspon a una instal·lació industrial amb un forn rotatori on es produeix ciment

El ciment es fabrica a partir de la molta de quantitats de minerals d'argila, sorra, calcària i ferro per corregir la coloració, en proporcions correctes, i després es calfa la barreja en un forn rotatori a 1400 °C. En aquest procés de calcinació és on tenen lloc canvis físics i químics en les matèries primeres que donen lloc al clínquer, la composició del qual s'indica en la taula 22. Després, el clínquer es refriegera per evitar la descomposició de C_3S ($SiO_2 \cdot 3CaO$) i es tritura, fins a aconseguir una pols molt fina, a la qual s'afegeix una petita quantitat de guix ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) per retardar-ne el procés d'enduriment: en reaccionar C_3A ($Al_2O_3 \cdot 3CaO$) amb el guix es forma el trisulfoaluminat càlcic (ettringita) sobre les partícules del C_3A , de manera que redueixen la seua hidratació.

Taula 22. Principals constituents del clínquer

Espècie	Fórmula	Sigla	% en pes
Silicat tricàlcic	$SiO_2 \cdot 3CaO$	C_3S	40-60
Silicat bicàlcic	$SiO_2 \cdot 2CaO$	C_2S	20-30
Aluminoferrit tetracàlcic	$Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 4CaO$	C_4AF	5-12
Aluminat tricàlcic	$Al_2O_3 \cdot 3CaO$	C_3A	7-14
Ferrit tricàlcic	$Fe_2O_3 \cdot 2CaO$	C_2F	-

En el ciment Portland, els processos d'adormiment i enduriment es produeixen a causa de reaccions complexes que ocorren entre els constituents i l'aigua afeïda. El procés d'adormiment consisteix en l'augment de la rigidesa de la pasta inicialment plàstica, com a conseqüència de la hidratació de C_3A , etapa en la qual el ciment encara presenta una resistència molt baixa. Després d'unes hores comença la hidratació dels silicats càlcics (C_3S i C_2S) de forma lenta, el que s'anomena procés d'enduriment que es completa després de diversos mesos o, fins i tot, anys. En la figura 119 es mostra la formació de l'ettringita i les reaccions d'hidratació dels distints constituents del clínquer que es troben en forma de gels o substàncies cristal·lines que formen l'enllaç de ciment. Cal destacar que el procés d'enduriment no passa per un procés d'assecatge, sinó més bé per una major hidratació, on l'aigua intervé formant enllaços químics.

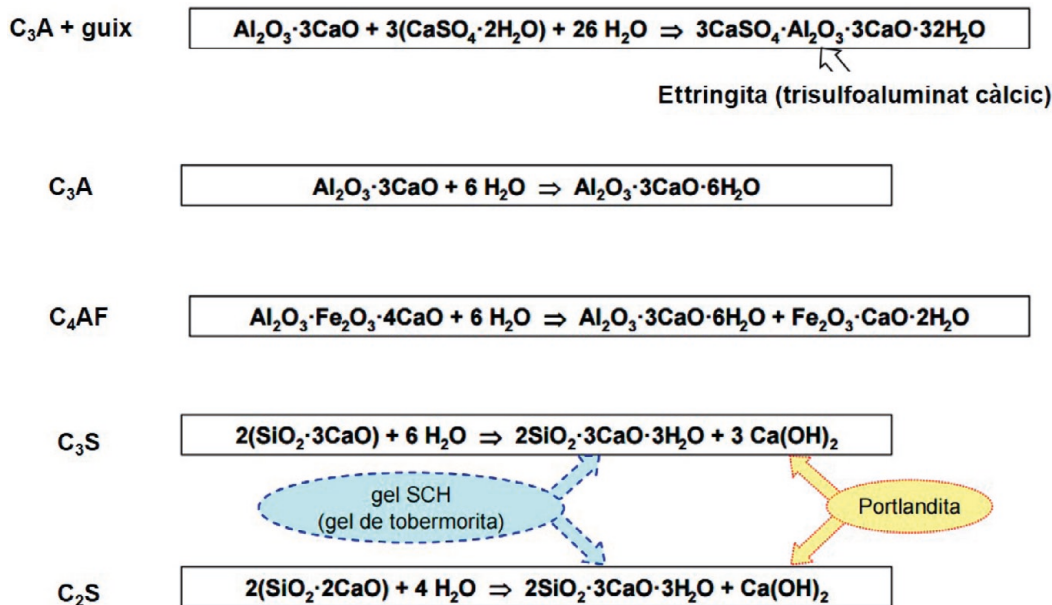


Figura 119. Reaccions d'hidratació de les distintes espècies que formen el clínquer

Així doncs, el ciment Portland és un ciment hidràulic perquè la seua duresa es desenvolupa per reaccions químiques amb l'aigua. Les propietats del ciment Portland, incloent-hi el temps d'enduriment i la resistència final, depenen en gran mesura de la seua composició. S'utilitza fonamentalment en argamassa i formigó per enllaçar, en una massa cohesionada, agregats de partícules inerts (sorra i/o grava) i obtenir-hi una tipologia de materials que es poden considerar com a compostos.

Uns altres ciments com les calcàries no són hidràulics, és a dir, per al seu enduriment intervenen uns altres agents diferents a l'aigua, com el CO_2 .

2.6.9. Ceràmiques avançades o nous materials

Si bé les anomenades ceràmiques tradicionals són les que abasten un major camp de producció, són els anomenats nous materials ceràmics els que tenen el seu camp d'actuació en les tecnologies més avançades, en particular en les propietats elèctriques (electroceràmiques), magnètiques, òptiques i en el camp de les ciències de la salut (bioceràmiques).

A més a més, les ceràmiques avançades es poden utilitzar en motors de combustió interna i en turbines, com plaques de blindatges, en l'empaquetat electrònic, com a eines de tall, així com també en la conversió, emmagatzematge i generació d'energia: bateries sòlides, SOCF (*Solid Oxide Cell Fuel*), cèl·lules solars,...

En resum, aquests materials tenen composicions molt específiques, amb no molts components, on es controlen la puresa i els seus estequiometries. També moltes vegades comporten processos de síntesis controlats.

Podrem veure més exemples en el capítol dedicat a les propietats dels materials. Com avançament es pot indicar la seua aplicació en els motors de combustió interna, utilitzant components ceràmics per a revestiments de motors, com l'òxid de zirconi (ZrO_2). El principal inconvenient que presenten les ceràmiques en aquesta aplicació, és la seua tendència a la fractura fràgil, per la seua baixa tenacitat de fractura. Actualment, es desenvolupen tècniques per incrementar les característiques de tenacitat d'aquests materials. Una tècnica molt interessant per augmentar la tenacitat de les ceràmiques consisteix en la transformació de fase per frenar la propagació d'esclatxes i es denomina *augment de tenacitat per transformació*. Així, partícules menudes de ZrO_2 es dispersen dins del material estructural, que poden ser també zircònia. Se solen utilitzar CaO , MgO , Y_2O_3 i CeO com estabilitzadors. L'estabilització parcial permet la retenció de la fase tetragonal metaestable a temperatura ambient, en lloc de la fase monoclínic. Aquesta transformació va acompanyada d'un augment de volum i el resultat causa l'establiment de tensions de compressió sobre la superfície de l'esclatxa que la mantenen tancada i, per tant, detenen el seu creixement, com s'observa en la figura 120.

També es poden desenvolupar blindatges ceràmics per a la protecció de personal, vehicles, etc., on s'utilitzen una o més plaques ceràmiques que es combinen amb altres materials més dúctils i més tous (plaques d'alumini, laminat de fibres sintètiques, etc., fent aquests últims d'absorbidors de la tensió. S'utilitzen materials per a blindatges com ara alúmina (Al_2O_3), carbur de bor (B_4C), de silici (SiC) o diborur de titani (TiB_2).

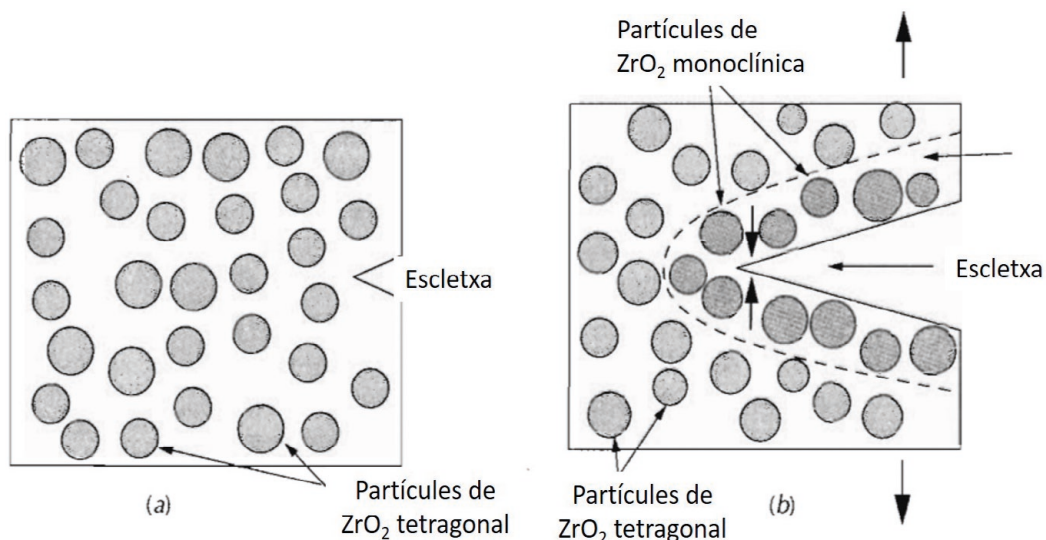


Figura 120. Esquema de l'augment de tenacitat per transformació. (a) Una esclatxa abans de la transformació de les partícules de ZrO_2 . (b) Detenció de l'esclatxa per la transformació de fase, induïda per la tensió. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

Hi ha altres materials ceràmics avançats que s'utilitzen per a la indústria electrònica, per empaquetaments de circuits integrats, on han de presentar una inèrcia elèctrica (ser materials dielèctrics) i poder dissipar la calor generada pel pas del corrent. Per a això, s'han utilitzat l'alúmina, el nitrur de bor (BN), carbur de silici i el nitrur d'alumini (AlN).

2.7. PROPIETATS MECÀNIQUES DE LES CERÀMIQUES

A temperatura ambient, tant les ceràmiques cristal·lines com les no cristal·lines quasi sempre es trenquen abans que hi haja alguna deformació plàstica en resposta a qualsevol càrrega de tracció. El procés de fractura fràgil consisteix en la formació i propagació de fissures a través de la secció d'un material en una direcció perpendicular a la càrrega aplicada. La naturalesa de l'enllaç químic, en els materials ceràmics, és un factor determinant per a la propagació de fractures. En materials ceràmics, amb enllaços covalents, en aplicar una força de tracció es produeix una separació de la unió dels parells d'electrons sense que hi haja una unió de nou. Si es tracta d'un material cristal·lí amb enllaç iònic, la ruptura es produeix per la repulsió iònica quan hi ha un lliscament sobre la fila de plans. Per aquest motiu, la resistència a la fractura mesurada en els materials ceràmics és substancialment menor que en la teoria, encara que es tracte de microfissures. Aquest fenomen es pot explicar per la presència de defectes en el material o microfissures, les quals actuen com a concentradores de la tensió, és a dir, llocs en els quals la magnitud de la tensió aplicada és amplificada. La porositat de les ceràmiques és un factor també a tenir-hi en compte, ja que és desfavorable per a la resistència a la fractura per dos motius: redueix l'àrea de la secció a través de la qual s'aplica la càrrega i actua també com a concentrador de tensió. L'amplificació, produïda per les microfissures, no ocorre amb càrregues de compressió i, en conseqüència, les ceràmiques són més resistents enfront de la compressió.

Una propietat mecànica desitjable de les ceràmiques és la seua alta duresa, la qual, sovint és utilitzada quan es requereix una acció abrasiva o un desbast. De fet, els materials més durs que es coneixen són les ceràmiques.

2.8. EL CARBONI

El carboni és un element químic que presenta diversos estats polimorfs. Els seus materials no s'identifiquen en cap de les classes de materials en què s'han dividit: ceràmics, metalls i polímers. S'han introduït en aquest capítol de materials ceràmics perquè algunes de les formes polimorfes (com el grafit) es contemplen com ceràmiques. Així mateix, el diamant (una altra forma polimorfa del carboni), és similar a l'estructura de la blenda de zinc (ZnS).

La particularitat del carboni és la de presentar enllaços, comunament covalents i d'aquest deriva una gran família química com són els compostos orgànics i també els materials polímers. Fins fa pocs anys només es coneixien dues varietats

al·lotròpiques: el carboni grafit i el diamant. És a partir de la dècada de 1980 quan es comencen a descobrir noves varietats al·lotròpiques del carboni, com el fullerenes, el grafè, etc.

2.8.1. El diamant

El diamant és un polimorf metaestable del carboni a temperatura ambient i pressió atmosfèrica. La seua estructura cristal·lina deriva de la blenda de zinc (ZnS) en la qual tots els àtoms de carboni ocupen tant les posicions de zinc com les de sofre. Així cada àtom de carboni es troba unit a quatre més, amb enllaços totalment covalents (fig. 121). Aquest tipus d'estructura la presenten també altres elements de la família del carboni, com el Ge, Si i el Sn en la seua varietat gris a temperatures inferiors a 13 °C.

Les propietats del diamant el fan ser un material extremadament interessant. Així, és un material molt dur (el més dur que es coneix) i presenta una baixa conductivitat elèctrica. Aquestes propietats deriven de la seua estructura cristal·lina i del fort enllaç covalent. També presenta una alta conductivitat tèrmica (poc usual en un material no metàl·lic). Aquest material és transparent a la regió visible i infraroja de l'espectre electromagnètic; també presenta un alt índex de refracció. El material que es troba de forma natural i monocristal·lina s'utilitza com a pedra preciosa. Industrialment s'utilitzen com a materials sintètics (produïts a altes pressions i temperatures), per desbastar i tallar altres materials més tous. Més recentment s'han utilitzat en forma de capa fina, produïts mitjançant reaccions químiques en fase vapor i deposició de pel·lícules, amb gruixos màxims de mil·límetres. Aquests diamants sintètics són policristal·lins amb una barreja de mesures de grànuls entre els quals pot aparèixer també el grafit i el carboni amorf. Les bones propietats mecàniques que presenta fa que s'utilitzen aquestes pel·lícules per revestir les superfícies de broques, encunys, coixinets, ganivets, etc. També s'han recobert lents, permetent mantenir-ne la transparència. Potencialment es poden aplicar a superfícies de components de màquines, com ara engranatges, capçals de gravació, discos, substrats per a materials semiconductors, etc.

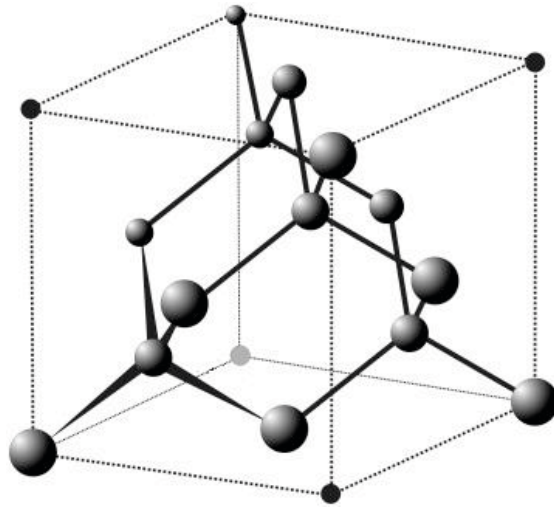


Figura 121. Cel·la unità del diamant. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

2.8.2. El grafit

El grafit és una altra varietat al·lotròpica que presenta el carboni. La seua estructura cristal·lina és diferent a la que presenta el diamant i també d'aquesta deriven les seues propietats, sent més estable a temperatura i pressió ambient que el propi diamant. Així, aquesta estructura està composta per capes d'àtoms de carboni disposats hexagonalment (fig. 122). A l'interior de les capes, cada àtom de carboni està unit a tres àtoms de carboni coplanars mitjançant enllaços covalents. El quart electró d'enllaç participa en enllaços de tipus Van der Waals entre les capes. Com a conseqüència d'aquests enllaços interplanars febles, la separació entre plans és fàcil, la qual cosa origina les excel·lents propietats lubricants del grafit. També la conductivitat elèctrica és relativament alta a les direccions cristal·lines paral·leles a les làmines hexagonals. Unes atres propietats destacables del grafit són: la seua alta resistència i bona estabilitat química a temperatures elevades i en atmosferes no oxidants, alta conductivitat tèrmica, baix coeficient de dilatació tèrmica, alta resistència al xoc tèrmic, alta adsorció de gasos i fàcil mecanització. El grafit s'utilitza en elements calefactores de forns elèctrics, com elèctrode per a soldadura, per arc elèctric, en gresols metal·lúrgics, en motlles per aliatges metal·lics i ceràmiques, com refractari i aïllador a alta temperatura, reactors químics, contactes elèctrics, resistències, elèctrodes per bateries, dispositius de purificació d'aire, etc.

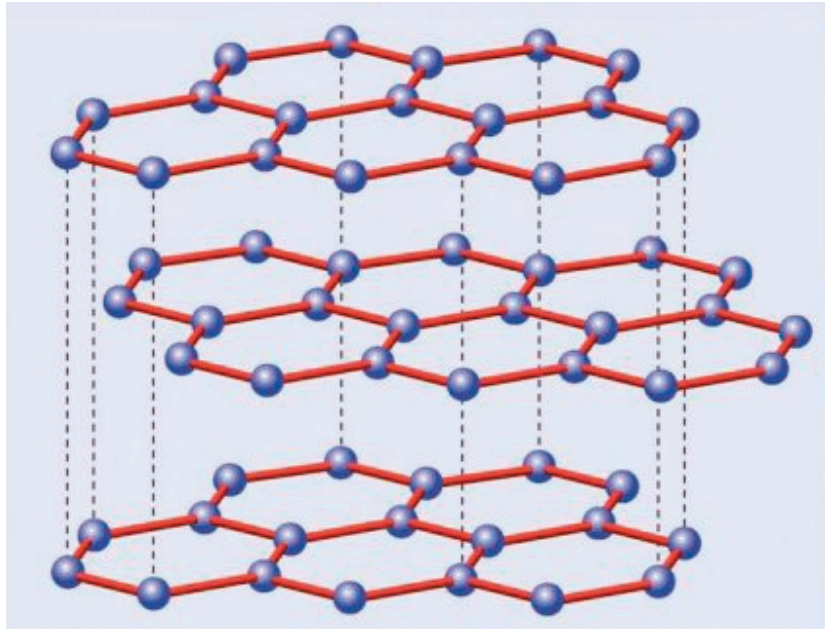


Figura 122. Estructura cristal·lina del grafit. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

2.8.3. El grafè

El grafè consisteix en làmines individuals de grafit (fig. 122) les quals presenten extraordinàries propietats. És molt lleuger, una làmina d'un metre quadrat pesa tan sols 0,77 mil·ligrams. Es considera dues-centes vegades més fort que l'acer, la seua densitat és aproximadament la mateixa que la de la fibra de carboni, i és aproximadament cinc vegades més lleuger que l'acer. El premi Nobel de Física de 2010 es va atorgar a Andréy Gueim i Konstantín Novosiólov pels seus revolucionaris descobriments sobre aquest material. En realitat, l'estructura del grafit pot considerar-se una pila de gran quantitat de làmines de grafè superposades. Els enllaços entre les diferents capes de grafè apilades es deuen a forces de Van der Waals i interaccions dels orbitals π dels àtoms de carboni. És el component estructural bàsic de tots els altres elements gràfítics, inclosos el propi grafit, els nanotubs de carboni i els ful·lerens.

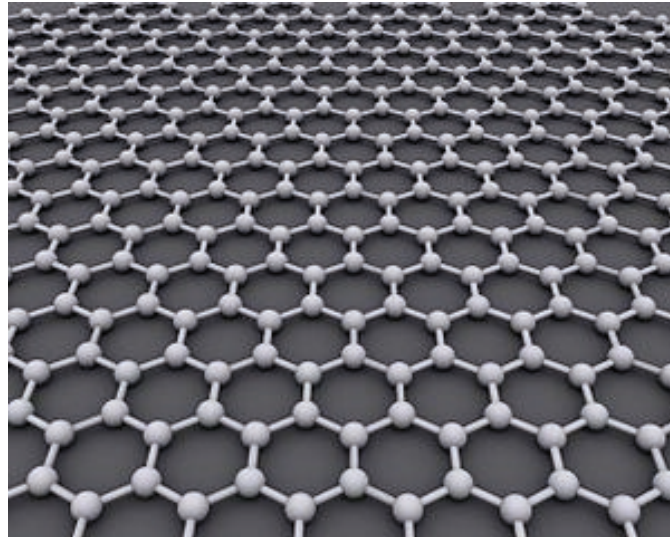


Figura 123. Estructura cristal·lina del grafè. Adaptat de *Ciència de los materials*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

Aquest material presenta nombroses propietats, de les quals es poden destacar les següents:

- És extremadament dur.
- És molt flexible i elàstic.
- És transparent.
- Presenta una alta conductivitat tèrmica i elèctrica
- Actua com a catalitzador.
- Serveix de suport de radiació ionitzant.
- És molt lleuger, com la fibra de carboni, però més flexible.
- Presenta un menor efecte Joule: s'escalfa menys en conduir els electrons.
- Es pot dopar introduint impureses per canviar el seu comportament primigeni de manera que, per exemple, no repel·lisca l'aigua o que, fins i tot, augmente la seua conductivitat.
- Té la capacitat autoreparadora; quan una làmina de grafè pateix dany i es trenca, la seua estructura genera un buit que atrau àtoms de carboni veïns.
- En la seua forma oxidada absorbeix residus radioactius.

Les propietats del grafè són ideals per utilitzar-lo com a component de circuits integrats. Està dotat d'alta mobilitat de portadors, així com de baix nivell de soroll. Per tant, és ideal la seua utilització en cables d'alta velocitat, superbateries, etc.

2.8.4. Ful·lerens

La forma polimòrfica del ful·lerè va ser descoberta el 1985. Aquest compost existeix en forma molecular i consta d'una xarxa esfèrica de seixanta àtoms de carboni. Es representa per C_{60} (fig. 124).

Cada molècula està composta per grups d'àtoms de carboni que estan enllaçats uns al costat dels altres per formar configuracions geomètriques amb sis àtoms de carboni (hexàgons) i cinc àtoms de carboni (pentàgons). Una representació com la que s'indica a continuació, posseeix vint hexàgons i dotze pentàgons que comparteixen un mateix costat, i recorden la forma d'una pilota de futbol. Aquesta molècula és coneguda amb el nom de *Buckminster fullerè*, en honor a R. Buckminster Fuller, inventor de la cúpula geodèsica, ja que cada molècula de C_{60} és una rèplica d'aquesta cúpula.

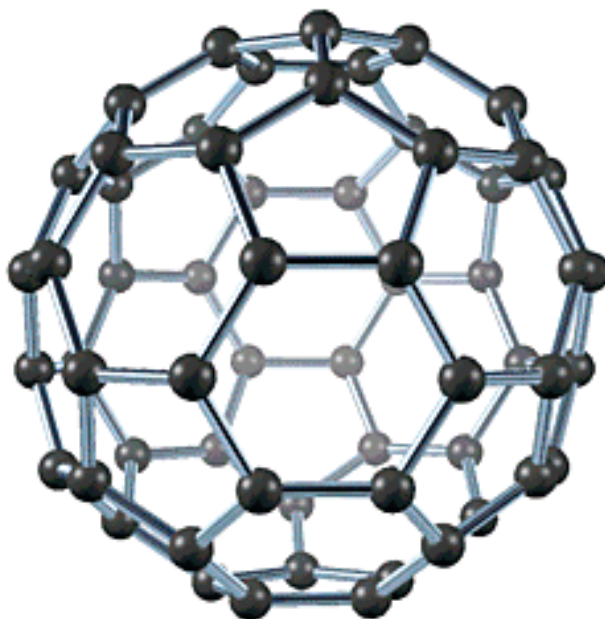


Figura 124. Unitat estructural d'una molècula de C_{60} . Adaptat de *Ciència de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

El diamant i el grafit s'anomenen *sòlids reticulars* perquè tots els àtoms de carboni formen enllaços primaris amb àtoms adjacents a través de tot el sòlid. Tot i això, en el cas de la molècula de fullerè, els àtoms de carboni s'uneixen uns amb els altres per formar molècules esfèriques.

En l'estat sòlid, les unitats C_{60} formen una estructura cristal·lina i s'empaqueten formant una xarxa cúbica compacta (FCC). Les dimensions de la cel·la unitat és d'1,41 nm de costat. Cada molècula de fullerè es comporta com un àtom individual a temperatura ambient i giren a l'atzar a una velocitat de 108 voltes per segon. Associada a cada molècula en l'estructura FCC hi ha dos posicions tetraèdriques i una octaèdrica. El material sòlid pur té una densitat baixa ($1,65 \text{ g/cm}^3$), és relativament tou i és un aïllant elèctric (conductivitat elèctrica $< 10^{-7} \text{ (ohms/m)}^{-1}$).

Ara com ara, els fullerenes amb més interès tecnològic són aquells que contenen impureses de metalls alcalins, particularment de potassi. Així, quan s'afegeix potassi en un percentatge de 3 ions K^+ per molècula de C_{60} , el material resultant, K_3C_{60} , presenta una alta conductivitat elèctrica i posseeix les característiques d'un metall. Els ions K^+ , ocupen les posicions intersticials tetraèdriques i octaèdriques

en l'estructura cristal·lina FCC. Per tant, es pot considerar al compost K_3C_{60} (fig. 125), com un metall molecular que s'ha descobert per primera vegada. A més, es comporta com un superconductor a 18 K.

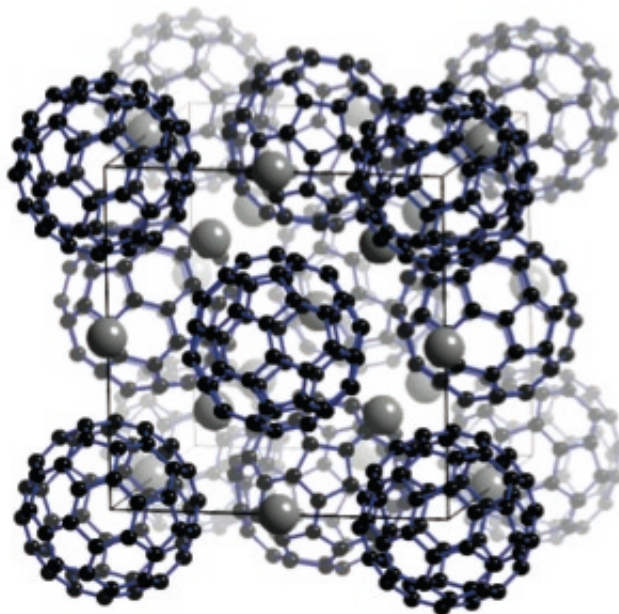


Figura 125. Unitat estructural d'una molècula K_3C_{60} . Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

També s'han descobert altres compostos similars els quals presenten temperatures crítiques més altes i projecten aquests materials com superconductors d'importància en el camp tecnològic.

2.8.5. Nanotubs

La seua estructura es pot considerar procedent d'una làmina de grafit plegada sobre ella mateixa. Depenent del grau d'enrotllament i de la manera com es conforma la làmina original, el resultat poden ser nanotubs de diferent diàmetre i geometria interna (fig. 126). Aquests estan conformats com si els extrems d'un foli s'uniren pels extrems formant el tub. Es denominen *nanotubs monocapa* o *de paret simple*. També hi ha nanotubs en què l'estructura s'assembla a la d'una sèrie de tubs concèntrics, inclosos uns dins dels altres, a manera de nines matrioixques, lògicament, de diàmetres creixents des del centre a la perifèria. Aquests són els nanotubs multicapa. N'hi ha derivats en els quals el tub està tancat mitjançant una esfera de ful·lerè, i uns altres que no estan tancats. Tots aquests estan sent estudiats activament per les seues propietats tèrmiques, mecàniques i elèctriques.

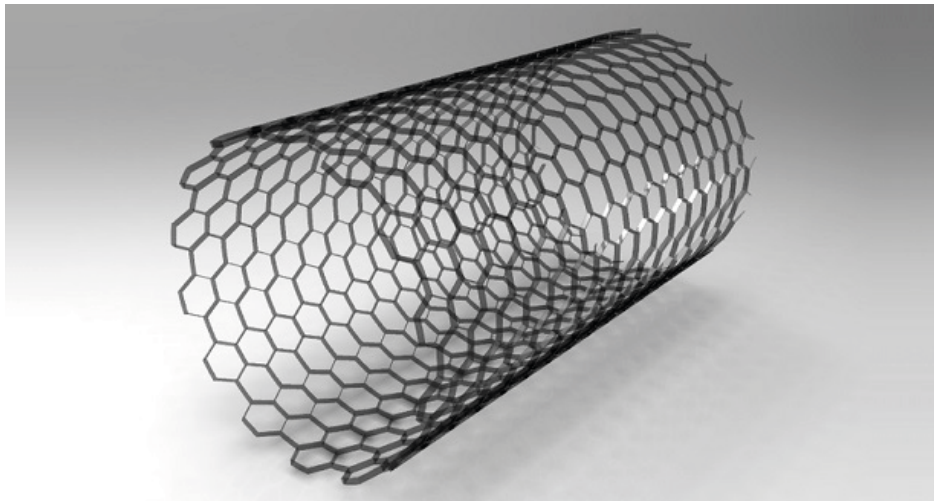


Figura 126. Estructura d'un nanotub de carboni. Adaptat de *Ciencia de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

Quant a les propietats dels nanotubs, la direcció, quiralitat, diàmetre i el nombre de capes són paràmetres molt importants a tenir en compte a l'hora de buscar una aplicació o una altra. La modificació d'aquest paràmetres pot donar lloc a materials conductors o semiconductors. Es poden obtenir nanotubs amb propietats mecàniques molt altes i poden també formar la fibra més resistent que es pot fabricar avui dia i presentar una conductivitat tèrmica molt alta.

2.8.6. Altres al·lòtrops del carboni

A banda dels ja mencionats al·lòtrops del carboni se sap de l'existència d'altres de menor rellevància científica i tecnològica, que es presenten a continuació:

- *Carboni vitri*. És una classe de carboni no grafitic, que és usat àmpliament com a material per a elèctrodes en electroquímica, així com en gresols d'alta temperatura, i com a component d'alguns dispositius prostètics. Va ser produït per treballadors als laboratoris de The General Electric Company, UK, al començament de la dècada de 1960, usant cel·lulosa com a material inicial.
- *Nanoespuma de carboni*. Aquest al·lòtrop va ser descobert el 1997 per Andrei V. Rode i els seus col·laboradors a l'Australian National University a Canberra. Consisteix en un acoblament de cúmuls d'àtoms de carboni de baixa densitat, mantinguts en una xarxa tridimensional difusa. Cada cúmulo és d'aproximadament de 6 nm d'ample, i conté aproximadament 4000 àtoms de carboni, units en fulles similars a les del grafit, que tenen una curvatura negativa per la inclusió de heptàgons en l'esquema regular hexagonal. Això és el contrari del que passa en el cas dels full·lerens, en els quals les fulles de carboni reben una curvatura positiva per la inclusió de pentàgons.

- *Lonsdaleïta*. És un al·lòtrop hexagonal de l'al·lòtrop de carboni diamant. Es creu que es forma a partir del grafit present en els meteorits en impactar sobre la Terra. L'elevada temperatura i tensió degudes a l'impacte transformen el grafit en diamant, però retenint l'estructura cristal·lina hexagonal del grafit. El diamant hexagonal ha estat sintetitzat en el laboratori, gràcies a la compressió i l'escalfament del grafit, mitjançant l'ús d'una premsa estàtica o utilitzant explosius.

Tema 3

Polímers

3.1. INTRODUCCIÓ ALS POLÍMERS

La ciència macromolecular és molt recent. Tot i això, l'home ha utilitzat macromolècules naturals des de fa milers d'anys, com l'asfalt, la goma aràbiga, la llana, el cotó, el làtex, la cel·lulosa (paper). Molt més tard va venir la utilització del cautxú natural. Així, les primeres civilitzacions com l'asteca utilitzaven cautxú per fabricar materials elàstics o impermeabilitzar teixits.

Una segona etapa en la història dels polímers, la constitueix el descobriment dels processos de polimerització industrialitzats, sobretot a partir dels anys quaranta, i que ha permès la fabricació de plàstics, resines, fibres sintètiques, cautxús artificials, etc., que constitueixen avui dia una fracció molt important de la indústria química. Els primers polímers que es van sintetitzar s'obtenien mitjançant transformacions de polímers naturals.

El 1839, Charles Goodyear fa el vulcanitzat del cautxú. Va transformar el cautxú de la hevea, un material termoplàstic i susceptible de ser reblanit amb la calor, en un producte menys sensible a la calor, utilitzant sofre per formar un nombre relativament petit d'unions de connexió o enllaços creuats entre les molècules de cadena llarga del poliisoprè.

El cel·luloide es va inventar com a resultat d'un concurs realitzat l'any 1860 als Estats Units, per a produir un substitut de l'ivori (les reserves s'esgotaven) per a la fabricació de boles de billar. Una de les persones que van optar al premi va ser Wesley Hyatt qui va inventar el cel·luloide dissolvent cel·lulosa, hidrat de carboni obtingut de les plantes, en una solució de càmfora i etanol. Amb ell van començar a fabricar-se diferents objectes com els mànecs de ganivet, armadures de lents i pel·lícula fotogràfica (sense el cel·luloide no hagués pogut iniciar-se la indústria cinematogràfica a finals del segle XIX). Durant les dècades següents van aparèixer de manera gradual més tipus de polímers totalment sintètics.

El 1920 es va produir un esdeveniment que marcaria la pauta en el desenvolupament dels materials polimèrics. El químic alemany Hermann Staudinger (Premi Nobel, 1953) va introduir per primera vegada la idea que els polímers són llargues cadenes d'unitats petites unides per enllaços covalents. Aquesta idea va ser confirmada pels treballs de Carothers en la preparació del niló i del cautxú artificial i,

sobretot, per l'extraordinària aportació de Paul Flory (Premi Nobel, 1974) qui va posar els fonaments científics i va desenvolupar extensament les bases teòriques d'aquesta branca de la ciència.

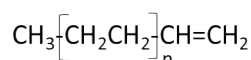
Aquests extraordinaris avanços han impulsat en gran mesura la recerca en aquest camp, un dels més actius en l'actualitat.

3.2. DEFINICIÓ I CONCEPTES BÀSICS SOBRE POLÍMERS

Els polímers són grans molècules construïdes per la repetició d'unitats idèntiques anomenades *monòmers* (Mn), unides entre si mitjançant enllaços covalents. Els monòmers són les unitats bàsiques per a la formació de materials plàstics i, segons la forma en què s'uneixen, poden donar estructures lineals o no lineals. Aquestes llargues cadenes moleculars es poden unir entre si per forces de Van der Waals o ponts d'hidrogen. El grau d'entrecreuament (unions químiques entre cadenes polimèriques) influeix molt més que la longitud de la cadena en les propietats, ja que es crea una estructura tridimensional amb multitud de nous enllaços que li donen consistència al polímer.

El seu nom prové de la forma grega *poly* que significa 'molts' i *mer* que vol dir 'part'. Els polímers se sintetitzen a partir de molècules més simples (monòmers) mitjançant el procés de polimerització. El procés de polimerització és una condensació de monòmers. Per exemple, l'etilè polimeritza per donar el polietilè i el procés s'anomena polimerització per addició. Inicialment, els polímers eren molt senzills com el derivat de l'aldehid fenòlic per donar la baquelita. Quan en la polimerització només intervé un únic monòmer s'anomena *homopolímer* i quan es polimeritza una barreja de dues o més monòmers s'anomena *copolimerització*.

Com ja s'ha esmentat abans el terme *polímer* es refereix a grans molècules on l'estructura depèn del monòmer o monòmers usats en la seua preparació. Si només uns pocs monòmers s'han unit per a formar un polímer, el resultat és un polímer de baix pes molecular, el qual es denomina *oligòmer* que prové del grec *oligos* que significa 'poc'. A l'hora de representar l'estructura dels polímers se sol fer de la següent manera:



El producte mostra moltes unitats repetitives similars. Ara bé, no cal dibuixar totes les unitats repetitives, sinó només una d'elles i indicar que aquesta es repeteix moltes vegades. Els claudàtors ens indiquen que la unitat que està dins és la que s'està repetint, i el subíndex *n* ens diu que es repeteix *n* vegades.

Els antecessors es pot considerar que són les macromolècules presents en els organismes. El grup de polímers biològics i que està relacionat amb l'essència de la vida mateixa, està constituït, entre d'altres, pels àcids nucleics, proteïnes, lípids i polisacàrids. Les unitats de construcció d'aquests polímers naturals són els nucleòtids, aminoàcids, àcids grassos i els sucres. En aquest tema ens referirem principalment als polímers artificials encara que també es farà referència als polímers naturals.

A banda d'aquests polímers que es poden considerar naturals, s'ha desenvolupat una gran quantitat de polímers sintètics. Encara que l'objectiu de les primeres síntesis va ser l'obtenció de substituïts d'algunes macromolècules naturals com el cautxú i la seda, en l'actualitat s'ha aconseguit desenvolupar una impressionant tecnologia en aquest camp, la qual data de només fa unes poques dècades, que produeix centenars de substàncies que no tenen anàlegs naturals i que es fan pràcticament imprescindibles per al desenvolupament de la vida moderna.

La gran utilitat dels polímers actuals es deu al fet que es pot sintetitzar el polímer que complisca una sèrie de propietats que es necessiten (duresa, plasticitat, densitat, etc.). Això s'aconsegueix mitjançant l'elecció del monòmer, però principalment controlant el tipus d'unió, tal com es representen en la figura 127:

- Grau de polimerització, segons les condicions de síntesi es poden obtenir longituds de les cadenes moleculars de diferent grandària i, per tant, amb propietats lleugerament diferents.
- Entramat *branching* (ramificat), consisteix a crear unions entre diferents cadenes del mateix polímer per augmentar la seua duresa i punt de fusió. Per exemple, és el cas del polietilè.
- Unions pont *cross-linking* (entrecreuat). Un exemple clàssic és la vulcanització del cautxú usant sofre. El cautxú natural és el cispoliisoprè (que és un polímer insaturat) i quan s'afegeix sofre entre 1-5 % es produeixen ponts de sofre entre diferents cadenes polimèriques, el que es coneix com vulcanitzat, fenomen que augmenta molt la duresa i resistència al desgast. El producte de vulcanització completa (40 %) és l'ebonita i és un sòlid dur i rígid.

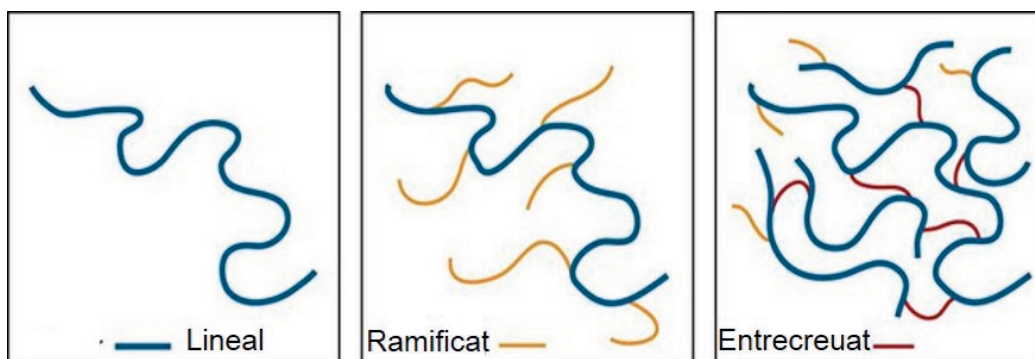


Figura 127. Diagrames esquemàtics dels polímers lineals, ramificats (branched) i entrecreuat (crosslinked). Adaptat d'*Handbook of Plastics, Elastomers and Composites*, 4.^a edició, Charles A. Harper, Ed. McGraw-Hill

3.3. TIPUS DE POLÍMERS

Els polímers poden ser classificats segons molts paràmetres. A continuació veurem les principals classificacions de polímers que hi ha.

3.3.1. Pel seu origen

- *Polímers orgànics sintètics*. És el grup més important de polímers i comprèn tots aquells que es poden sintetitzar a partir monòmers orgànics. Per exemple, poliestirè, polimetacrilat de metil, PVC, ... Són polidispersos.
- *Polímers naturals*. Hi ha en la naturalesa molts polímers com la cel·lulosa, cautxú natural i, a més, els éssers vius estan constituïts per macromolècules biològiques o biopolímers (proteïnes, polisacàrids, àcids nucleics, ...) que són estructures monodisperses molt complexes.
- *Polímers semi-sintètics*. S'obtenen a partir de reaccions químiques aplicades a polímers naturals com ara la nitrocel·lulosa, els èsters o èters de cel·lulosa o amilosa i el cautxú natural vulcanitzat.
- *Polímers inorgànics*. Es consideren inorgànics tots els que presenten en la seua cadena àtoms diferents de C, O i N. Però en el sentit més estricte són els silicats naturals i els polisiloxans sintètics.

3.3.2. Per l'estructura de la cadena

Segons l'estructura que presenten, els polímers es classifiquen per tipus de cadenes, tal com s'indica en la taula 23:

Taula 23. Classificació dels polímers segons l'estructura de la cadena

<i>Cadenes lineals</i> . Formats per una única cadena de monòmers	-A-A-A-A-
<i>Cadenes ramificades</i> . La cadena lineal de monòmers presenta ramificacions	<pre> -A-A-A-A- -A-A-A-A- -A-A-A-A- </pre>
<i>Polímers en xarxa (2D o 3D)</i> . Xarxes polimèriques en dues o tres dimensions al formar entrecreuaments provocats per l'enllaç entre àtoms de diferents cadenes	<pre> -A-A-A-A-A-A- -A-A-A-A-A-A-A-A- -A-A-A-A-A-A-A- </pre>
<i>Polímers escala</i> . Quan s'enllacen dues cadenes mitjançant diversos enllaços	<pre> -A-A-A-A-A-A-A- -A-A-A-A-A-A-A- </pre>

3.3.3. Pel seu comportament termomecànic

- *Termoplàstics*. El nom procedeix de dues paraules gregues *termos* que significa ‘calent’ i *plastikos* que significa ‘emmotllable’. Aquests polímers requereixen calor per ser conformats i després del refredament mantenen la forma (p. ex. PE, PVC, niló, etc.). S’estoven en escalfar-los fins que es fonen i en solidificar-se s’endureixen. Són processos reversibles que, per tant, es poden repetir.
- *Termostables*. Són materials que no poden ser refosos o reprocessats, ja que en ser escalfats s’endureixen i es degraden o es descomponen (p. ex. resines epoxi, fenòlics, polièsters insaturats, etc.). En iniciar l’escalfament hi ha entrecreuaments covalents entre les cadenes, i aquests enllaços dificulten els moviments de vibració i rotació. Aquests polímers són generalment més durs, més resistents, però també més fràgils que els termoplàstics, però tenen més resistència dimensional.
- *Elastòmers*. Són materials polimèrics que a temperatura ambient s’allarguen molt elàsticament sota una tensió menuda (o esforç) i, per tant, recuperen ràpidament la forma original quan cessa l’esforç (p. ex., alguns cautxús, silicons, etc.). També hi ha un grup important de polímers que són els adhesius, per la seua capacitat d’ajuntar de forma temporal o permanent tot tipus de materials (p. ex. Cianocrilat, poliuretà, etc.)

En la taula 24 es resumeixen les propietats dels tres tipus de polímers:

Taula 24. Característiques polímers termoplàstics, termostables i elastòmers

	Termoplàstics	Termostables	Elastòmers
Temperatura	Fon	No fon	No fon
Dissolvents	Solubles	Insolubles	Insolubles, s’inflen
Estructura	Lineals	Entrecreuades	Poc entrecreuades
Cristal·linitat	Amorfs o cristal·lins	Amorfs	Amorfs
Propietats mecàniques	Rígid a $T < T_g$ $E \sim 10^3$ MPa	Rígid $\epsilon \sim 4$ % $E \sim 10^4$ MPa	$\epsilon \sim 100-1000$ % E baixos \sim MPa
Processat	Sense reacció química	Amb reacció química	Amb reacció química
Exemples	PE, PP, PVC, poliamides, polièsters	Resina epoxi, resina fenol-formaldehid...	Cautxú, polibutandiè, poliisoprè

3.3.4. Per la composició dels seus monòmers

- *Homopolímer*. És un polímer format per la mateixa subunitat monomèrica.
- *Copolímer*. És un polímer format per dos monòmers diferents, que es poden unir de diferents maneres per mitjà d'enllaços químics.
- *Terpolímer*. És un copolímer que consta de tres monòmers diferents.

En la taula 25 s'esquematitzen les diferents formes d'associació dels monòmers:

Taula 25. Classificació dels polímers en funció dels monòmers

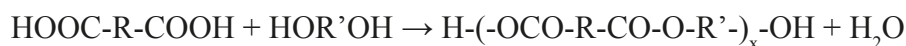
Homopolímers		-AAAAAAAAA-
Copolímers	Aleatoris	-ABAABABBBAAB-
	Alternats	-ABABABABA-
	En bloc	-AAABBBAAABBB-
	D'empelt	-A-A-A-A- -B-B-B-B-
Terpolímers		(aleatoris)

3.3.5. Pel mecanisme de polimerització (obtenció)

El 1929, W. H. Carothers va suggerir una classificació dels polímers en dos grups: polímers de condensació i d'addició.

- *Polimerització per condensació*. Els polímers de condensació són aquells en què la fórmula molecular de la unitat repetitiva de la cadena de polímer no té alguns àtoms presents en el monòmer del qual està format. Un exemple són els polièsters que són uns polímers que conté el grup funcional èster en la seua cadena principal que es repeteix a vegades. El polièster més conegut és el format per àcid tereftàlic (àcid p-bencenodicarboxílic) i l'etilenglicol (etanodiol) que es pot obtenir com fibra tèxtil anomenada tergal (dacró) o com plàstic que es coneix com PET.

Exemple:



Quan l'èster és: $-(\text{-OOC-C}_6\text{H}_5\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-})_x\text{-}$ es coneix com politereftalat d'etilenglicol o tergal.

- *Polimerització per addició.* Els polímers d'addició són aquells en què aquesta pèrdua d'una petita molècula no ocorre. Solen seguir un mecanisme en tres fases, amb ruptura homolítica de l'enllaç: iniciació, propagació o creixement i terminació. El procés de polimerització requereix l'obertura del doble enllaç del monòmer per iniciar i propagar la reacció. L'obertura pot ser radical, iònica (aniònica o catiònica) i de coordinació o Ziegler-Natta. Els diferents tipus de polimerització proporcionen polímers diferents quant a la seua polidispersitat i regularitat de les seues cadenes. Són polímers d'addició: polietilè, $-(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-})_x\text{-}$; policlorur de vinil, $-(\text{-CH}_2\text{-CHCl-})_x\text{-}$; poliacetat de vinil, $-(\text{-CH}_2\text{-CH(OOC-CH}_3\text{-)})_x\text{-}$; poliacrilonitril, $-(\text{-CH}_2\text{-CH(CN)-})_x\text{-}$, etc.

3.4. PROCESSOS DE CONFORMAT DELS POLÍMERS

Una vegada obtinguts els polímers, bé per addició, bé per condensació, és molt important l'etapa següent, el procés de conformat, en què es dona la forma necessària al polímer. La conformació dels materials polimèrics depèn del tipus de polímer, ja que, per exemple, el comportament dels plàstics termoestables és molt diferent al dels termoplàstics. Com a norma general, els termoplàstics es conformen aplicant pressió a elevada temperatura i en qualsevol cas per sobre de la transició vítria (que s'estudiarà amb deteniment més endavant) i es poden repetir els processos. La conformació dels polímers termoestables es duu a terme en dues etapes:

- *Primera.* Es prepara un polímer lineal (de vegades denominat *prepolímer*) en fase líquida de baix punt de fusió i s'introdueix en un motlle d'una manera determinada.
- *Segona.* S'endureix el polímer, aquest procés es conegut com *curat*, pot ser per escalfament, afegint-hi un catalitzador, o sota pressió. Durant el curat hi ha reaccions químiques i estructurals en què s'entrecreuen les cadenes polimèriques i augmenten molt les interaccions intermoleculares (entre cadenes) de naturalesa covalent. Després del curat, es treuen del motlle (encara calent) ja que aquests polímers són estables dimensionalment, no canvien molt de grandària amb la temperatura i, per descomptat, molt menys que els termoplàstics.

Les tècniques (més comunes) d'emotllament per donar forma als polímers termoplàstics (els més comuns) són les següents:

- *Emotllament per compressió.* S'aplica pressió al polímer en calent que en estat semipastós (parcialment fos) adquireix la forma del motlle. S'utilitza el terme *preforma* si abans d'aquest procés la barreja del polímer i dels additius es premsa en fred.

- *Emmotllament per injecció*. Anàleg a l'emmotllament per camisa aïllant en els metalls i és molt utilitzat en els termoplàstics. El polímer granulat es fon i resulta un líquid viscos, que mitjançant un èmbol s'injecta a través d'un filtre en una cavitat (motle), i s'hi manté la pressió fins que la massa s'hi ha solidificat. Finalment, s'obre el motlle, es retira la peça, es tanca el motlle i es torna a repetir el cicle. Són molt utilitzats perquè tenen una gran velocitat de processament.
- *Emmotllament per bufament*. És similar al procés d'obtenció d'ampolles de vidre. Primer s'extrudeix una preforma, en estat semifós la preforma es col·loca entre dues peces del motlle que té la forma que es requereix. Es tanca el motlle, s'injecta aire o vapor a pressió dins de la preforma perquè les parets d'aquesta adquireixen la forma del contorn del motlle.
- *Colada*. Igual que en el cas dels metalls es fon el material, es diposita en un motlle i al solidificar adquireix la forma del recipient que el contenia.

3.5. PROPIETATS FISCOQUÍMIQUES DELS POLÍMERS

Les propietats físicoquímiques més destacades que presenten els polímers són: la cristal·linitat, el comportament tèrmic, el comportament mecànic i la resistència a la degradació química en general. Aquestes propietats es veuen afectades per una sèrie de factors entre els quals destaquen, el pes molecular (longitud de les cadenes), la distribució de pesos moleculars, el grau de cristal·linitat i el grau de ramificació (aspectes estructurals). Per exemple, el grau de ramificació (polímers lineals < polímers ramificats < polímers entrecruats) modifica les següents propietats segons augmenta:

- Cristal·linitat → disminueix
- Densitat aparent → disminueix
- Resistència mecànica i rigidesa → disminueix
- Temperatures d'utilització i de fusió → disminueix
- Allargament → augmenta
- Resistència a l'impacte, inclús a baixes temperatures → augmenta

També és important parlar de la tacticitat o estereoregularitat, com a factor destacat en la variació de les propietats dels polímers. Quan els polímers tenen diferents substituents X en la cadena C-C polimèrica, la disposició d'aquests grups radicalaris origina diferents configuracions. La configuració isotàctica és aquella en la qual tots els radicals X es troben a un costat de la cadena. Si els radicals es troben ordenats, però alternats, origina la configuració sindiotàctica. Finalment, si els radicals es disposen en forma aleatòria, es denomina *configuració atàctica*. Aquestes variacions es representen en la figura 128.

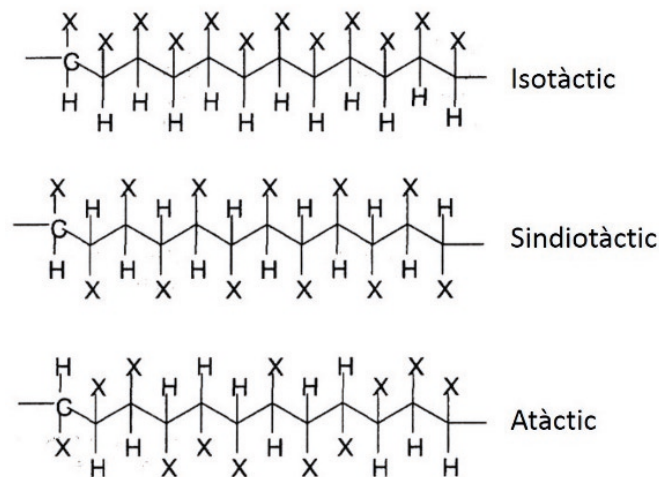


Figura 128. Representació de polímers isotàctic, sindiotàctic i atàctic.
Adaptat d'*Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, W. D. Callister,
Ed. Reverté, Barcelona

Aquestes configuracions depenen del mètode de síntesi i tenen una gran implicació en les propietats mecàniques. Per exemple, el cispoliisoprè (cautxú natural) és un elastòmer mentre que el transpoliisoprè (gutaperxa) té propietats molt diferents i no és un elastòmer.

3.5.1. Cristal·linitat i comportament tèrmic

El concepte de *cristal·linitat* d'un polímer és diferent al que s'utilitza en materials metàl·lics o ceràmics. Aquests compostos són molt cristal·lins i presenten un gran ordre a llarga distància. Aquest no sol ser el cas de la majoria dels materials polimèrics on l'ordre principal es troba en l'empaquetat entre cadenes polimèriques. Es poden classificar tres tipus de polímers:

- *Polímers cristal·lins*. Disposició espacial ordenada i regular de les cadenes. Presenten una temperatura de fusió característica.
- *Polímers semicristal·lins* (fig. 129). Presenta regions cristal·lines i amorfes dins de la seua estructura. Presenten una temperatura de fusió i una temperatura de transició vítria característica.
- *Polímers amorfs*. Disposició irregular de les cadenes. Presenten una temperatura de transició vítria característica.

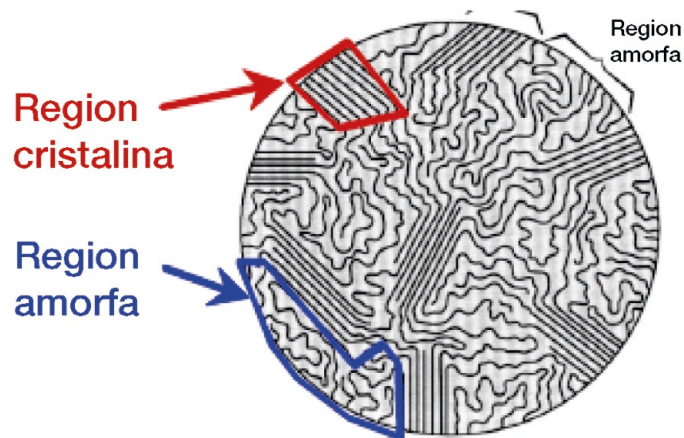


Figura 129. Representació d'un polímer semicristal·lí. Adaptat de *The structure and properties of materials*, vol. III, Mechanical behaviour, H. W. Hayden, W.G. Moffatt, and J. Wulff, Ed. Wiley, Nova York

El grau de cristal·linitat implica una sèrie de característiques en la mesura que aquest varia. Un bon exemple és el canvi de propietats d'un termoplàstic semicristal·lí a mesura que el grau de cristal·linitat augmenta:

- ↑Densitat respecte al polímer amorf
- ↑Resistència mecànica i rigidesa
- ↑Resistència a la deformació pel calor
- ↓La transparència respecte al polímer amorf
- ↓Permeabilitat dels gasos
- ↑La resistència química (no son tan solubles al dissolvent)

Alguns exemples de polímers amb diferent grau de cristal·linitat es poden veure en la taula 26:

Taula 26. Classificació de polímers segons el seu percentatge cristal·lí

Percentatges segments cristal·lins (%)	Grau de cristal·linitat	Exemples
> del 70	Elevat	PE-HD, PP-isotàctic, POM
40-70	Mig	PE-LLD, PE-LD
25-40	Baix	PET, PBT, PA

Les propietats dels polímers depenen fortament de la temperatura. Les transicions tèrmiques en un material polimèric estan íntimament lligades a l'estructura i prenen uns valors que són característics per a cada material polimèric.

La T_g és la temperatura en la qual es manifesta un fort canvi de les propietats físiques i mecàniques del polímer, disminueix la seua densitat, duresa i rigidesa. A més, el seu percentatge d'elongació disminueix de manera dràstica quan la temperatura és inferior a T_g . S'entén que és un punt intermedi de temperatura entre l'estat fos i l'estat rígid del material. Per sobre de la T_g , els enllaços secundaris de les molècules són molt més febles que el moviment tèrmic d'aquestes. Per això, el polímer esdevé gomós i adquireix certa elasticitat i capacitat de deformació plàstica sense fractura. A causa d'aquesta diferència de propietats, alguns polímers són emprats a temperatures per sobre de la seua temperatura de transició vítria i uns altres per sota d'aquesta. Els plàstics durs com el poliestirè i el poli (metilmetacrilat), són utilitzats per sota de les seues T_g , en el seu estat vítri (ambdues al voltant dels 100 °C). Els cautxús elastòmers com el poliisoprè i el poliisobutilè, són utilitzats per sobre de les seues T_g , és a dir, en el seu estat gomós, on són tous i flexibles. El valor que pren la temperatura de transició vítria condiciona, en gran mesura, les possibles aplicacions d'un polímer amorf. Així, per exemple, copolímers d'estirè-butadiè (de composició aproximada 25/75 en mols) amb una $T_g \approx -70$ °C s'utilitzen per fabricar pneumàtics, perquè a temperatura ambient tenen una elasticitat semblant a la del cautxú, però, no podrien utilitzar-se, per exemple, per fabricar una taula ja que no tenen bona estabilitat dimensional. Sí que poden utilitzar-se per a aquests fins el polimetacrilat de metil o el policlorur de vinil, els quals presenten valors de T_g al voltant de 105 °C i 80 °C respectivament. La temperatura de transició vítria també té gran influència en les propietats mecàniques del polímer. Aquesta influència serà explicada en el següent apartat.

És important diferenciar entre la T_g i la T_m (temperatura de fusió). La fusió és una transició que es manifesta en els polímers cristal·lins i que ocorre quan les cadenes polimèriques abandonen les seues estructures cristal·lines i es transformen en un líquid desordenat, mentre que la transició vítria és una transició que es manifesta en els polímers amorfs, és a dir, en els polímers les cadenes dels quals no estan disposades segons un ordenament cristal·lí. La T_g i/o T_m es pot determinar a partir de la gràfica del volum específic enfront de la temperatura (fig. 130). En els materials cristal·lins apareix un canvi del volum específic a la temperatura de fusió T_m . Els materials completament amorfs presenten una variació contínua del volum específic al refredar-se, però la pendent de la corba experimenta una lleugera disminució quan s'aconsegueix la temperatura de transició vítria. En l'estat vítri l'estructura molecular és desordenada i, per tant, ocupa un volum més gran que en l'estat cristal·lí, la qual cosa explica la distància entre les línies DE i FG, que guarda relació amb el volum lliure. Per sota de T_g el volum lliure és, pràcticament, constant i per sobre augmenta de forma significativa amb la temperatura. Els polímers semicristal·lins (corba B) tenen un comportament intermedi, i presenten tant temperatura de fusió com de transició vítria, degut a la presència de fase amorfa (T_g) i de fase cristal·lina (T_m) en la seua estructura.

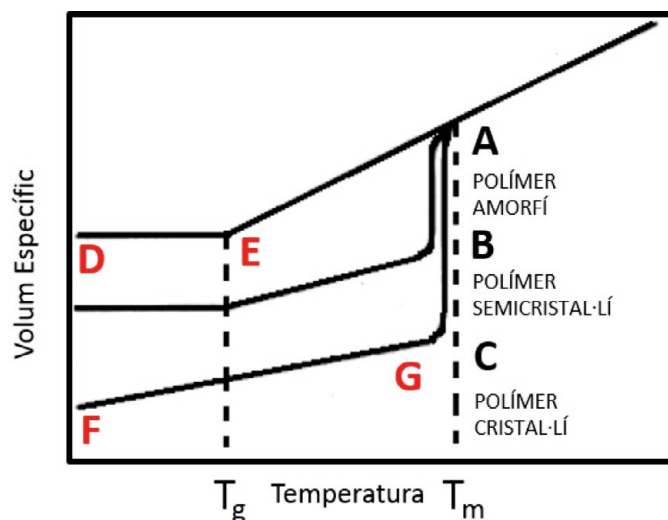


Figura 130. Gràfica volum específic front a temperatura dels polímers amorf, semicristal·lí i cristal·lí. Adaptat d'*Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

3.5.2. Propietats mecàniques

3.5.2.1. Introducció a les propietats mecàniques dels materials

Molts materials, quan presten servei, estan sotmesos a forces o càrregues. Exemples d'això són els revestiments refractaris dels forns, els aliatges d'alumini amb les quals es construeixen les ales dels avions, l'acer dels eixos dels automòbils o les bigues i pilars dels edificis. En aquestes situacions cal conèixer les característiques del material i dissenyar la peça de manera que qualsevol deformació resultant no siga excessiva i no es trenque. El comportament mecànic o les propietats mecàniques d'un material reflecteixen la relació entre la força aplicada i la resposta del material (és a dir, la seua deformació). Algunes de les propietats mecàniques més importants són la resistència, la duresa, la ductilitat i la rigidesa.

3.5.2.1.1. Comportament elàstic

El comportament elàstic fa referència a la propietat que posseeixen els materials de deformar-se de manera gairebé instantània quan se'ls sotmet a una acció externa, així com el fet de recuperar les seues dimensions una vegada que cessen les forces que els produeixen deformacions. L'elasticitat és una propietat present en tots els materials, si bé la magnitud de deformacions que abasta i els mecanismes interns que la fan possible són molt diferents en cada cas a estudiar.

En la figura 131 es mostra un material amb forma de bloc rectangular L_0 , alçada a_0 i ample b_0 .

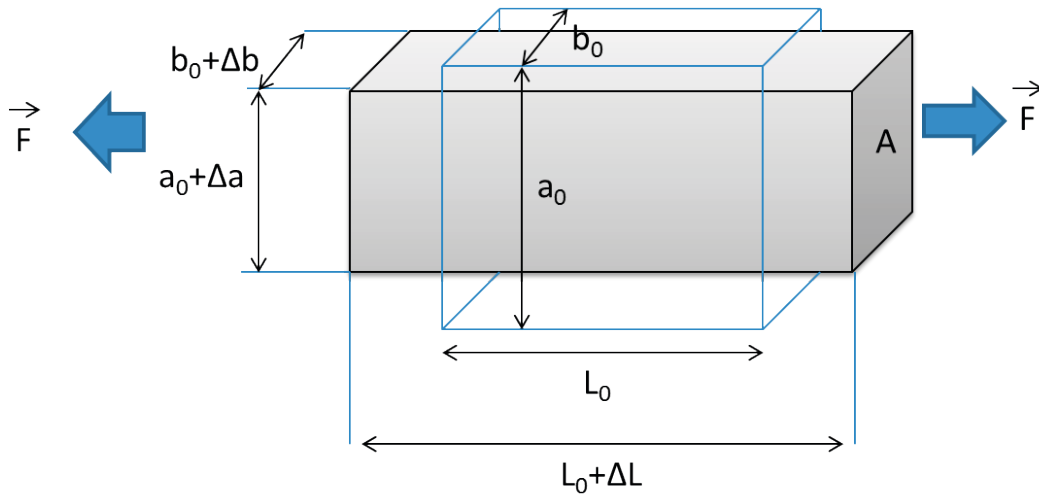


Figura 131. Deformació d'un material per un esforç extern uniaxial

Si s'estira dels extrems amb una força de tracció F , la longitud inicial L_0 augmentarà una certa quantitat ΔL .

$$F = k \cdot \Delta L$$

sent k la constant de proporcionalitat. Aquesta equació es coneix com la *lei de Hooke*. La constant k no és una característica del material, sinó que varia amb la geometria de la peça que es deforma. Si dividim l'equació anterior entre la longitud inicial de la barra (L_0) i entre la seua secció inicial ($A_0 = a_0 b_0$) tenim la següent expressió:

$$F L_0 A_0 = k \Delta L L_0 A_0 \rightarrow F A_0 = k L_0 A_0 \Delta L / L_0$$

El quocient F/A_0 amb unitats de força per unitat d'àrea es denomina *esforç enginyeril* i es representa per la s . La nova constant de proporcionalitat, $k L_0 / A_0$, ja no depèn de la geometria de la barra, sinó únicament de la naturalesa del material, i s'anomena *mòdul de Young* o *mòdul elàstic* (E). El quocient $\Delta L / L_0$ es coneix com a *deformació enginyeril* i es representa per e . Així doncs, per a un material amb comportament elàstic, l'esforç enginyeril i la deformació enginyeril són proporcionals.

$$S = E \cdot e$$

Aquesta equació és obeïda pels materials metàl·lics, ceràmics i pels polimèrics termostables.

En l'estirament del bloc, alhora que el bloc de material s'estira en una direcció, es contreu en les direccions perpendiculars. La contracció lateral resulta ser proporcionalment la mateixa per a l'ample i per a l'alt, i es representa per:

$$\Delta a_{ao} = \Delta b_{bo} = -\mu \Delta L_{Lo}$$

o el que és el mateix:

$$\mu = -\frac{e_{trans}}{e_{long}}$$

sent e_{trans} la deformació en la direcció en la qual s'aplica la força, i e_{long} la deformació en una direcció perpendicular a l'anterior. El signe negatiu s'introdueix perquè la constant μ siga positiva, ja que, en general, les dues deformacions implicades tenen signe oposat. La constant μ és una propietat que depèn només de la naturalesa del material, i s'anomena *coeficient* o *raó de Poisson*.

A més de les constants E i μ , poden definir-se'n altres, també relacionades amb la resposta elàstica d'un material. Es defineix el mòdul de rigidesa d'un material (G) com la relació entre un esforç tangencial aplicat a aquest (τ) la deformació tangencial obtinguda (γ) i es representa per:

$$\tau = G \cdot \gamma$$

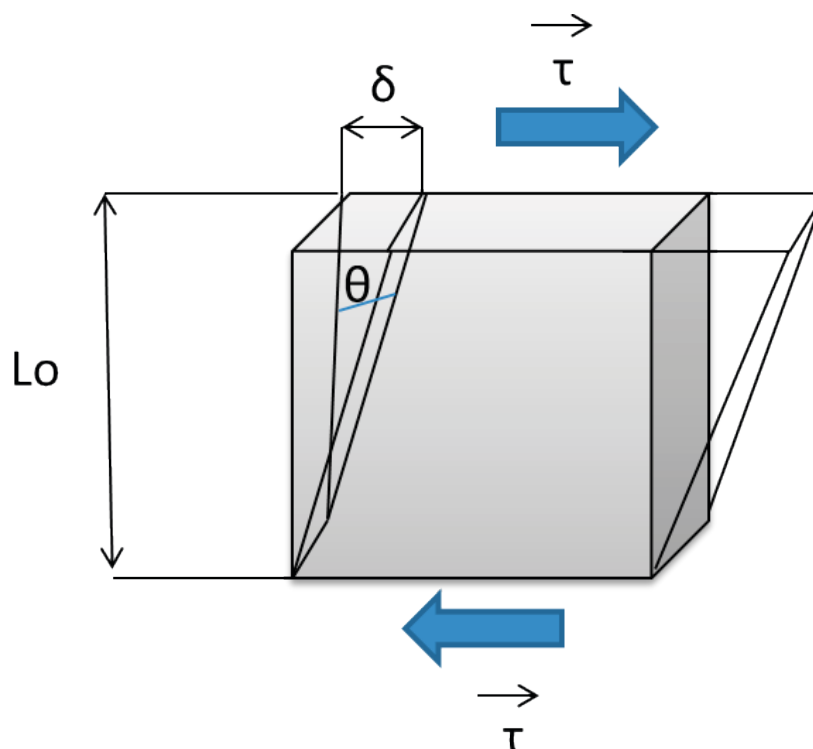


Figura 132. Deformació d'un material per l'aplicació d'un esforç tangencial

En aquest cas, la deformació tangencial ve definida per:

$$\gamma = \tan\theta = \delta L_0$$

De la mateixa manera, es defineix el mòdul de compressibilitat (K), com la relació entre un esforç de compressió isotàctic (P) i la variació elàstica de volum que experimenta el material. El signe negatiu s'introdueix perquè el mòdul resulte amb valor positiu

$$P = -K\Delta V/V_0$$

En aquest sentit i sempre que el material pot considerar-se isòtrop, no resulta difícil deduir les expressions que relacionen aquestes constants:

$$G = E/2(1 + \mu)$$

$$K = E/3(1 - 2\mu)$$

PLASTICITAT

Una part essencial del comportament mecànic dels materials es pot descriure correctament per mitjà de la corba esforç-deformació. Ara ens interessa saber com continua la corba quan el comportament deixa de ser elàstic i passa a ser plàstic (deformació permanent), fins al moment en què la mostra arriba a trencar-se.

Les corbes tensió-deformació s'obtenen habitualment per assaigs de laboratori realitzats mitjançant normes estandarditzades i utilitzant provetes també estandarditzades. Es fixen la velocitat de càrrega i la temperatura.

Els assajos es poden fer amb càrregues de compressió, tracció, flexió i cisallament, que al seu torn poden ser estàtiques o dinàmiques. Els assajos de compressió, tracció i flexió amb càrregues estàtiques són els que més se solen realitzar. Els assajos de tracció es fan amb els materials dúctils amb un cert grau de plasticitat, com ara els materials metàl·lics fèrrics i no fèrrics, plàstics, gomes, fibres, etc. Els assajos de compressió i flexió es fan amb els materials fràgils, com ara els materials refractaris, el formigó, ceràmics, etc. Aquests materials tenen una baixa resistència a la tracció en comparació amb la de compressió.

L'assaig de tracció és un assaig en el qual se sotmet a tracció una proveta normalitzada d'un material fins que s'arriba a la ruptura. La proveta sol ser cilíndrica amb eixamplaments en els seus extrems per a la seua fixació en les mordasses de la màquina. La màquina emprada per a l'assaig de tracció és una màquina universal d'assaigs que aplica un esforç sobre la proveta per allargar-la i mesura l'allargament produït i l'esforç aplicat. A partir d'aquestes mesures de força i allargament i de les dimensions de la proveta (secció i longitud inicial) s'obté una gràfica durant l'assaig que representa la tensió σ (força aplicada / secció de la proveta) enfront de la deformació longitudinal unitària de la proveta ϵ (allargament / longitud inicial). En la figura 133 es mostren exemples de dues corbes corresponents a l'assaig de tracció d'un material fràgil i un de dúctil.

El mòdul d'elasticitat d'un material ens defineix la major o menor capacitat d'un material de deformar-se sota tensions i pot ser interpretat com la rigidesa del material, és a dir, la seua resistència a la deformació elàstica, de tal manera que com més gran és el mòdul més rígid és el material, és a dir, menor és la deformació elàstica que s'origina quan s'aplica una determinada tensió.

A escala atòmica, la deformació elàstica macroscòpica es manifesta com petits canvis en el espaiat intraatòmic i, així, els enllaços entre àtoms són estirats. Per tant, la magnitud del mòdul d'elasticitat és una mesura de la resistència a la separació dels àtoms contigus. Això depèn de dos factors, que són especialment importants:

- a) Les forces d'enllaç intraatòmiques, que mantenen units els àtoms actuant com petits molls. Hi ha enllaços primaris (iònic, covalent i metàl·lic), que són tots relativament forts i donen punts de fusió entre 750 i 4750 °C i enllaços secundaris (Van der Waals i ponts d'hidrogen), que són relativament febles i donen punts de fusió entre -150 i 250 °C.
- b) L'empaquetament atòmic, que determina quants petits molls hi ha per unitat d'àrea i l'angle en què aquests són estirats. L'empaquetament està fortament influït pel tipus d'enllaç.

Els valors del mòdul d'elasticitat de les ceràmiques en general són més grans que els valors dels metalls i per als polímers són menors. Aquestes diferències són una conseqüència directa dels diferents tipus d'enllaç atòmic en aquests tres tipus de materials.

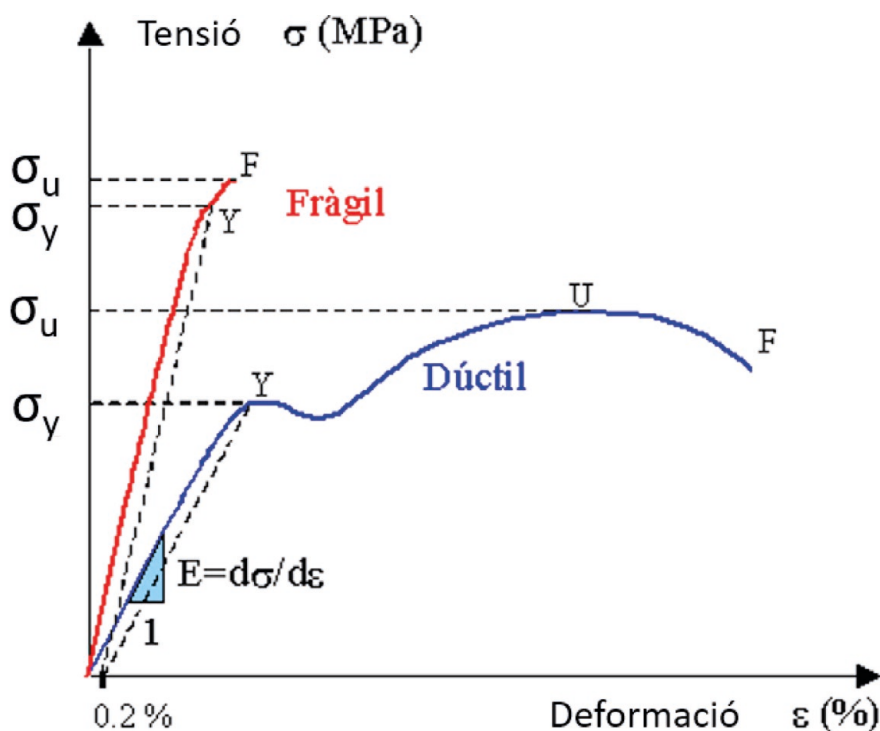


Figura 133. Corba de tracció típica de materials fràgils i dúctils,
http://www.mecapedia.uji.es/ensayo_de_traccion.htm

La corba obtinguda té els següents punts característics:

- Y: Límit de fluència (punt que marca el final de la zona de comportament elàstic, en què la deformació permanent arriba al 0,2 %).
- U: Límit de resistència última (màxima tensió que resisteix el material abans de trencar).
- F: Límit de trencament (punt en el qual trenca el material).
- Les tensions corresponents als punts de fluència i trencament, respectivament, s'anomenen *límit de fluència* (S_y) i *límit de trencament* (el seu).
- En els materials fràgils els punts U i F coincideixen en la pràctica en un mateix punt.

3.5.2.2 Propietats mecàniques dels polímers

A baix pes molecular els grups terminals contribueixen significativament a l'estructura final i açò es manifesta en propietats com la densitat, l'índex de refracció i l'absorció espectroscòpica, que varien amb el pes molecular. Quan s'arriba a un pes de 15000 g/mol, la concentració de grups terminals comença a ser menyspreable i les propietats comencen a ser constants independentment del pes molecular. Per contra, les propietats mecàniques segueixen depenent de la massa molecular a pesos molt més elevats, perquè depenen de les forces intermoleculares.

Per al gruix dels polímers comercials, les propietats mecàniques són d'interès fonamental. Les més importants són la tracció, la compressió, la resistència a la flexió (i el seu corresponent mòdul) i la resistència a l'impacte. Aquestes propietats són una mesura de quina quantitat d'estrès pot suportar una mostra abans de *fallar*. La força de tracció és la resistència a l'estirament. La força de compressió es l'oposada a la de tracció, és el grau en què una mostra pot ser comprimida abans de trencar-se. La força de resistència a la flexió és una mesura de la resistència al trencament, quan una mostra es dobla. La força de resistència a l'impacte és una mesura de tenacitat (com pot suportar una mostra l'aparició sobtada d'estrès com un cop de martell).

La força de torsió se determina per estirament d'una tira de polímer de dimensions uniformes. La tensió de tracció, σ , es la força aplicada, F , dividida per l'àrea de secció transversal, A : $\sigma = F/A$. La deformació per tracció, ϵ , és el canvi en la longitud de la mostra, l , dividida per la longitud original: $\epsilon = \Delta l/l$. La relació de tensió-deformació és el mòdul de tracció, E , que es una mesura de la resistència a l'esforç de tracció: $E = \sigma/\epsilon$. Una distinció entre fibres, plàstics trencadissos i elastòmers s'expressa sovint en termes de corbes tensió-deformació com es pot veure en la figura 134. Ambdós, plàstics i fibres, presenten una àrea de pendent (mòdul elevat), però les fibres poden sostenir més tensió abans de trencar-se (final de la corba), similar a la de molts materials metàl·lics (la deformació inicial és elàstica, seguida pel límit elàstic i una regió de deformació plàstica). Inicialment, els elastòmers tenen un baix mòdul, però una vegada arriben a l'estat d'estirament, el mòdul augmenta bruscament.

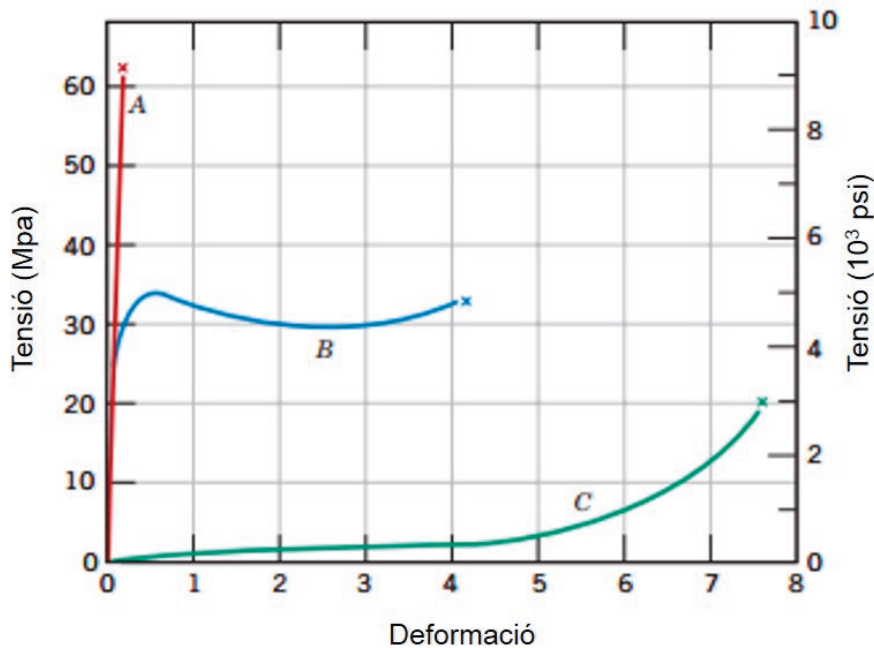


Figura 134. Representació de tensió enfront a deformació de A (plàstic trencadís), B (fibra), C (elastòmer). Adaptat d'*Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

Un termoplàstic presenta un mòdul gran fins que s'arriba al límit elàstic. Fins a aquest punt l'elongació és reversible. El comportament del polímer més enllà del punt del límit elàstic depèn en gran mesura de la morfologia inicial d'aquest. Si el polímer és amorf o amb baixa cristal·linitat, l'aplicació de tensió pot augmentar la cristal·linitat (en conseqüència augmenta el mòdul). Els polímers altament cristal·lins exhibeixen un petit canvi en la morfologia i es trenquen prompte després del límit elàstic (fibres de la fig. 134).

Les propietats mecàniques dels polímers són molt dependents de la temperatura. La figura 135 il·lustra el comportament mòdul-temperatura per a materials de poliestirè que tenen diverses configuracions moleculars. La corba per al material amorf es la corba C. Per a un poliestirè atàctic lleugerament entrecreuat (corba B), la regió gomosa forma un altiplà que s'estén a la temperatura a la qual el polímer es descompon; aquest material no experimentarà la fusió. Si s'augmenta l'entrecreuament, la magnitud del valor d'altiplà també s'incrementa. El cautxú o els materials elastomèrics mostren aquest tipus de comportament i s'utilitzen normalment a temperatures dins d'aquest rang altiplà.

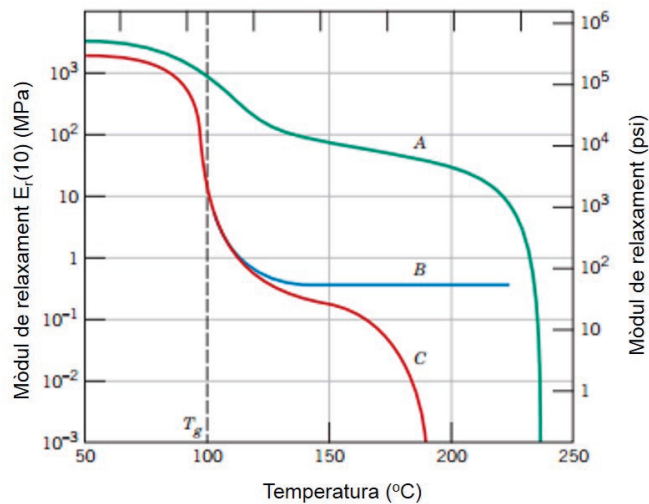


Figura 135. Logaritme del mòdul de relaxament enfront de la temperatura de poliestirè isotàctic cristal·lí (corba A), atàctic lleugerament entrecreuat (corba B), i amorf (corba C). Adaptat d'*Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

També es mostra en la figura 135 la dependència de la temperatura per a un poliestirè isotàctic quasi totalment cristal·lí (corba A). La disminució de $E_r(10)$ en la T_g és molt menys pronunciada que en els altres materials de poliestirè, ja que només una petita fracció de volum d'aquest material és amorf i experimenta la transició vítria. A més a més, el mòdul de relaxament es manté a un valor relativament alt amb l'augment de la temperatura fins que la seua temperatura de fusió és propera. La temperatura de fusió d'aquest poliestirè isotàctic és d'aproximadament 240 °C.

La influència de la temperatura de transició vítria en les propietats mecàniques queda evidenciada en la figura 136. En aquesta es poden veure les corbes tensió-deformació per a un polièster, a diferents temperatures, superiors i inferiors a T_g .

A baixes temperatures ($T < T_g$) el comportament és principalment elàstic i fràgil amb allargament dels trencaments al voltant del 5 %. A alta temperatura ($T > T_g$), el comportament és dúctil amb molta deformació irreversible (plasticitat) que pot arribar a deformacions del 100 % abans de la ruptura. La temperatura vítria de cada polímer marca la frontera entre els dos tipus de comportament. Com s'observa en la figura, aquesta transició va acompanyada (en escalfament) d'un important descens en el mòdul de Young. Aquest assaig mecànic és de curta durada.

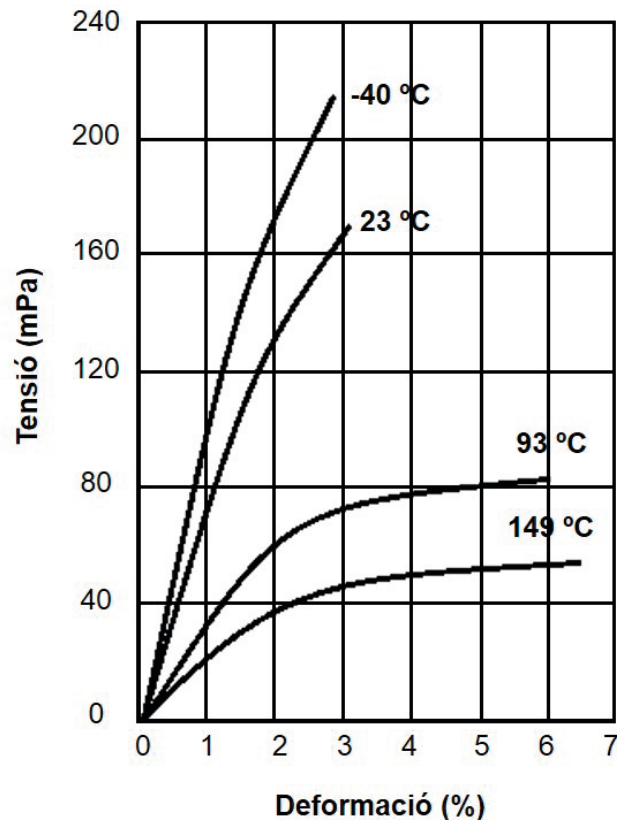


Figura 136. Gràfic de tensió enfront de deformació d'un polièster a T superior i inferior de $T_g = 70\text{ °C}$. Adaptat de *Química y tecnología de los plásticos*, W. E. Driver, Ed. Continental, Mèxic

S'observa en els polímers que la deformació plàstica s'incrementa amb el temps, el que es coneix com *termofluència*,⁶⁹ que és característic de tots els materials, però és especialment important en els polímers, fins i tot a temperatures moderades. Els termoplàstics cristal·lins com el PE o PP, tenen grans zones cristal·lines que permeten el seu ús en un ampli rang de temperatures per sobre i sota de T_g , encara que lògicament són més flexibles a $T > T_g$. En canvi, els polímers termoestables solen ser durs però fràgils, amb valors d'allargament de trencament inferiors al 10 % i solen tenir el seu ús restringit $T < T_g$.

Els elastòmers, es caracteritzen per una gran deformació elàstica (reversible) de fins al 50 %, i buscant la màxima elasticitat, sempre s'utilitzen a $T > T_g$.

Els polímers fràgils es trenquen just després de la deformació elàstica i és el cas dels polímers termoestables. El comportament dels polímers termoplàstics és similar al dels metalls amb una zona elàstica, i una altra plàstica on es produeix el fenomen de termofluència. Tot i això, en els metalls l'elongació plàstica rarament excedeix el 10 %, mentre que hi ha polímers que poden patir elongacions

69. A causa del seu enllaç secundari els polímers tenen un punt de fusió i transició vítria que se situa al voltant de la temperatura ambient el que fa que a diferència dels altres materials termofluïxen a temperatura ambient

plàstiques superiors al 1000 %. Els elastòmers són aquells que es poden estirar elàsticament fins a un 50 % de la seua longitud inicial.

3.5.3. Resistència a la degradació química en general

La resistència química a la degradació és un paràmetre molt important, ja que pot excloure l'ús d'un polímer o ocasionar una fallada. Generalment depèn de la resistència química intrínseca del polímer i del medi al qual serà exposat. Un exemple de l'elevada importància d'aquesta, serien els revestiments de fibres de vidre reforçat de polièster insaturat que certes companyies petroquímiques utilitzen en el tancs de petroli per a evitar la corrosió, tot i que la cadena principal posseeix grups èsters hidrolitzables. Per a millorar el seu caràcter hidrofòbic (resistència química a la corrosió) s'utilitzen dues tècniques:

- *Primera.* Augmentar l'impediment estèric sobre els grups èster.
- *Segona.* Disminuir el nombre de grups èster per unitat de longitud de la cadena, augmentant així la naturalesa hidrofòbica dels polièsters. Aquest exemple mostra la importància de la resistència química, de la resistència a la corrosió, en aquest cas, del polímer i com es pot augmentar aquesta mitjançant senzills principis químics.

La morfologia és també una variable important en la resistència química. Els polímers cristal·lins són invariablement més resistents que les seues contraparts amorfes, atès que la proximitat de les cadenes empaquetades redueix la permeabilitat. El entrecreuament (*crosslinking*) també augmenta la resistència al solvent.

Molts polímers presenten una alta durabilitat, la qual els permet competir amb altres materials d'elevada duració com el vidre i els metalls, però la degradació controlada de certs polímers també presenta nombroses aplicacions dins dels camps de la farmacologia, la medicina i la microelectrònica entre d'altres. En el camp de l'agricultura l'adob degradable que s'utilitza per a promoure el creixement del cultiu està compost per la combinació de polímers naturals, que es degraden ràpidament amb els microorganismes del sòl, i polímers sintètics (per exemple, blocs de copolímers d'amilosa o cel·lulosa i polièsters). Però, un dels problemes dels polímers és que es poden degradar en presència de raigs UV el que limita la seua aplicació en espais exposats a la llum natural.

3.6. ADDITIUS

Un additiu és, en la indústria de plàstics, qualsevol substància que millore les propietats físiques, químiques o mecàniques d'un polímer o que reduïska els seus costos. Es classifiquen en dos grans grups:

- a) Additius ajudants del processat (conformat).
- b) Additius modificadors de les propietats del producte (entre aquests últims es troben els colorants, plastificants, ignífugs, rebliments o càrregues...

Els additius ajudants del processat compleixen dues funcions bàsiques:

- *Primera*. Facilitar el flux del plàstic fos, evitant la seua adherència al motlle.
- *Segona*. Evitar la degradació tèrmica i oxidativa del polímer durant el procés de transformació durant el qual se sotmet a altes temperatures (són coneguts com estabilitzants).
- *Rebliment*. S'addicionen als polímers per augmentar la resistència a la tracció, a la compressió, a l'abrasió, la tenacitat i l'estabilitat tèrmica i dimensional. S'hi poden utilitzar serradures, sílice, sorra, vidre, argila, talc, mineral calcari i, fins i tot, altres polímers sintètics finament polvoritzats. El cost final del producte disminueix perquè aquests materials (més barats) ocupen una part del volum del polímer comercial.
- *Plastificants*. Milloren la flexibilitat, ductilitat i tenacitat dels polímers. La seua presència redueix la duresa i la fragilitat. Els plastificants solen tenir baixa pressió de vapor i baix pes molecular. Aquestes petites cadenes se situen entre les grans del polímer i redueixen les interaccions intermoleculares (enllaços secundaris). Per exemple, s'utilitzen per al PVC i alguns acetats, ja que són massa fràgils. El cas del PVC (fràgil sense additius) és especial, ja que és un dels polímers més utilitzats i generalment conté fins a un 40 % de DEHP, que hi actua com a element plastificant. S'usa molt en contenidors, en joguines per a xiquets i xiquetes, i en medicina.
- *Estabilitzants*. Eviten que alguns polímers es degraden a les condicions d'operació, generalment per integritat mecànica, exposició a la llum (especialment UV) i també a causa de l'oxidació. Són variats i depenen del polímer que cal estabilitzar i la propietat que es necessita protegir.
- *Colorants*. Donen un color determinat a un polímer. Es poden utilitzar tints o pigments. També es poden afegir additius per donar opacitat.
- *Ignífugs*. La majoria dels polímers en estat pur són inflamables a excepció dels que contenen fluorurs i clorurs. Aquests compostos tenen la missió d'interferir el procés de la combustió mitjançant una fase gasosa o iniciant una reacció química que refreda la zona i fa cessar el foc.

3.7. USOS GENERALS DE PLÀSTICS, ELASTÒMERS, FIBRES I ADHESIUS

A continuació, es resumeixen algunes aplicacions comunes per als polímers estudiats en aquest tema. Es divideixen en termoplàstics, plàstics termoestables i elastòmers.

3.7.1. Polímers termoplàstics

- *Polietilè (PE)*. Són químicament resistents i elèctricament aïllants, tous, presenten baixa resistència mecànica i poca resistència a la degradació mediambiental. S'utilitza en contenidors, com aïllant elèctric, en tubs, botelles, joguines, glaçoneres i làmines per a recobriments.
- *Clorur de polivinil (PVC)*. Són barats i d'ús molt general. Hi ha la varietat de rígid (sense additius) i plastificat (amb additius). El primer s'utilitza per a canonades i canalons, estructura de finestres i decoració o els antics vinils. El plastificat té més usos com entapissats de mobles i cotxes, revestiments de parets, revestiment de capotes de cotxes, revestiments de cables elèctrics i sòls, mànigues de reg, components d'electrodomèstics en general...
- *Polipropilè (PP)*. Presenta resistència a la distorsió tèrmica, bona resistència a la fatiga, és químicament inert i relativament barat. S'utilitza en productes per a la llar, parts dels cotxes, embalatges, maletes, electrodomèstics i botelles.
- *Poliestirè (PS)*. Presenta excel·lents propietats elèctriques i claredat òptica, bona estabilitat tèrmica i és relativament econòmic. S'utilitza com a recobriments d'interior d'automòbils, teulades, joguines, aïllants tèrmics, electrodomèstics, manillars i estris de cuina en general.
- *Poliacrilonitril (PA)*. Presenta una extraordinària transmissió de la llum i gran resistència a la degradació ambiental, però amb propietats mecàniques mediocres. En forma de fibra s'utilitza com a llana per a jerses i mantes. També s'usa per a lents, finestres d'avió i com comonòmer per produir els polímers de gran utilitat com resines SAN i ABS.
- *Estirè-acrilonitril (SAN)*. És un copolímer. S'utilitza en la fabricació de miralls, components d'automòbils, manillars, xeringues, vidres de seguretat, tasses i gots.
- *Acrlonitril-butadiè-estirè (ABS)*. Presenta gran resistència i tenacitat i bones propietats elèctriques, però és soluble en alguns dissolvents orgànics. S'usa en canonades (drenatge, desguàs, ventilació), eines, recobriments de portes i interiors de frigorífics, carcasses d'ordinadors, telèfons,...
- *Metacrilat de polimetil (PMMA)*. S'usa en tancaments de vidre d'avions i embarcacions, il·luminació exterior i senyals publicitàries, vidres posteriors d'automòbils, pantalles de seguretat, ulleres protectores,...
- *Politetrafluoroetilè (PTFE)*. Presenta una excel·lent inèrcia química, excel·lents propietats elèctriques i baix coeficient de fricció. S'usa per a canonades resistents a reactius químics, aïllament de cables a alta temperatura, recobriments antiadherents a temperatures moderades (fins a 200 °C). També com maniguets, juntes, vàlvules químicament resistents,...
- *Poliàmides (o nilons)*. Tenen bona resistència mecànica i a l'abració i baix coeficient de fricció. S'usa per teles, coixinets no lubricats, peces d'alt impacte, velocímetres, eixugaparabrises. Reforçat amb vidre s'utilitza en aspes de motor i tapadores de vàlvules.
- *Policarbonats (PC)*. Són dimensionalment estables, presenten una extraordinària resistència química, gran resistència a l'impacte, alta ductilitat i bona transparència. Per tot això, són molt utilitzats en pantalles de seguretat, cascs, engranatges i lleves, components de vol, propulsors de vaixells, equipament,

finestres de plàstic, terminals i carcasses d'ordinador, CD, base per a pel·lícules fotogràfiques,...

- *Polioximetilè (POM)*. També coneguts com acetals, estan reemplaçant moltes peces metàl·liques de Zn, Al i llautó a causa del seu baix cost i gran resistència, que permet construir peces d'alta precisió. S'utilitza també en cinturons de seguretat, manetes de finestres, línies de pesca, bolígrafs, lleves,...

3.7.2. Polímers termoestables

- *Polièsters*. Tenen excel·lents propietats elèctriques i són molt barats. Serveixen com a matriu per a ser reforçats amb fibres. Els dos més comuns són el PBT (tereftalat de polibutandiè) i el PET (tereftalat de polietilè). El PET s'utilitza com catifes, encordat de pneumàtics, i resines d'envàs. El PBT s'usa àmpliament ara per ara, en connectors, endolls, relés, components d'alt voltatge, consoles terminals, timbres, electrodomèstics, cadires, ventiladors.
- *Polièsters insaturats*. Reforçats amb vidre s'utilitzen per a panells d'automòbils i per a pròtesis. També s'usa per a fabricar pots petits i components de bany, canonades, tancs i conductes si es requereix una gran resistència a la corrosió.
- *Fenòlics*. Un exemple és la baquelita, que va ser dels primers plàstics descoberts en la primera dècada del segle XX. Aquest encara s'utilitza pel seu baix cost i les seues excel·lents propietats, com a aïllant (tèrmic i elèctric). Els fenòlics es poden utilitzar com material de farcit per a altres polímers i en materials compostos, a més de l'ús en tot tipus d'interruptors elèctrics, en peces lleugeres en la indústria de l'automòbil com a peces del sistema de transmissió, carcassa de motors, telèfons, distribuïdors d'automòbil (DELCO).
- *Resines epoxi*. Tenen excel·lents propietats mecàniques i de resistència a la corrosió, bona adherència, gran resistència química i relativament barats. S'utilitzen com recobriments protectors i decoratius, folres per llaunes, bateries i recobriments de pneumàtics. Per les seues bones propietats aïllants, com a encapsulament de materials semiconductors com ara els transistors. També per a matrius de materials compostos com la fibra de carboni.
- *Poliuretà*. Presenta bona estabilitat tèrmica i propietats elàstiques. S'utilitza per a soles de sabates, parts de cotxes, fibres, escumes.

3.7.3. Elastòmers

- *Cautxú natural*. El cispoliisoprè és el cautxú natural que vulcanitzat s'utilitza per pneumàtics per a cotxes, talons i soles de sabata i juntes en general.
- *Cautxú-estirè-butadiè (SBR)*. És el cautxú sintètic més important. Un copolímer que conté entre un 20 % i un 23 % de PS. És més barat que el cautxú natural i s'utilitza en llantes de pneumàtics. Són més resistents al desgast, però tenen l'inconvenient que poden absorbir dissolvents orgànics com l'oli i la gasolina. Presenta també usos similars als del cautxú natural.

- *Cautxú de nitril (NBR)*. Copolímer de butadiè (PB) i acrilonitril (PA) amb una proporció del 55 % al 82 % de PB. Els grups nitril proporcionen una major resistència als olis minerals i animals, així com a la calor i a l'abradió, però, aquests cautxús són més cars que els anteriors. Les aplicacions són especials on es requereixen aquestes propietats, com per exemple en maniguets d'alta resistència per al flux d'olis i dissolvents en els components dels cotxes, mànegues per a distribució de gasolina i oli, talons i soles de calçat.
- *Cautxú de policloroprè (NEOPRÈ)*. Són cautxús similars als d'isoprè on se substitueix el grup metil per un àtom de clor. Això augmenta la resistència del doble enllaç (resisteixen l'ozó i la degradació mediambiental) i la resistència a la flama. A més, tenen més fortalesa que els ordinaris encara que són també més cars. Els usos més comuns són recobriments de cables, recobriments interns de tancs per a productes químics, mànegues i abraçadores industrials, precintes i diafragmes d'automòbils, corretges i vestits per immersió subaquàtica.
- *Cautxú de silicona*. Un exemple és el polidimetil siloxà, encara que hi ha uns altres cautxús de silicona amb radicals diferents com els fenils. L'avantatge principal d'aquests cautxús resideix en el seu ampli rang de temperatura de treball, poca resistència mecànica i excel·lents propietats elèctriques (aïllants). Com a usos principals es pot destacar el segellat, junta de materials, aïllants elèctrics, tubs d'usos alimentaris i mèdics.
- *Aliatges de polímers*. Són una barreja de diversos polímers per millorar les propietats, com per exemple ABS/PC, ABS/PVC, PC/PE, PC/PBT o PBT/PET. Es combinen les propietats i es rebaixen els costos. Una aplicació important dels polímers és l'ús com adhesius o coles. Hi ha diversos tipus d'adhesius que es poden triar en funció de la temperatura de treball, temps de curat, resistència que es requereix... La temperatura és un dels paràmetres primordials, ja que el polímer adhesion mai ha d'utilitzar-se a $T > T_g$. Una de les coles més comunes són els cianoacrilats, que tenen un temps de curació relativament ràpid (de l'ordre de diversos minuts) per assolir la seua resistència definitiva. Per contra, els poliuretans i els epoxi, requereixen temps de curació superiors a l'hora.

Referències bibliogràfiques

- Askeland, D. R. 2001. Ciencia e ingeniería de los materiales. Madrid: Paraninfo.
ASM Handbook, ASM International, 2016.
- Callister (jr.), W. D. 2015. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales.
Barcelona: Reverté.
- Montes, J. M., F. G. Cuevas i J. Cintas. 2014. Ciencia e ingeniería de los materiales. Madrid: Paraninfo.
- Smith, W. F. 2014. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales.
Madrid: Mc Graw Hill.

Annex I

Pràctica de laboratori

SÍNTESI I DIPÒSIT DE CAPES FOTOABSORBENTS TIPUS CZTS PER A DISPOSITIUS FOTOVOLTAICS

1. INTRODUCCIÓ

1.1. Energies renovables enfront d'energies fòssils

Actualment, molts països no disposen de fonts d'energia suficients per cobrir les seues necessitats, com és el cas d'Espanya, que importa al voltant del 80 % de l'energia que consumeix, la qual està sotmesa a moltes fluctuacions de preu i, fins i tot, pot presentar problemes de subministrament.

La forta industrialització soferta des de la segona meitat del segle passat fins a l'actualitat, ha provocat un increment progressiu del consum de les energies, segons aquest ordre:

- El petroli (gasoil, gasolina i derivats).
- El carbó, que continua sent un producte energètic molt utilitzat.
- El gas natural i altres gasos (butà i propà).
- L'electricitat, que és una energia obtinguda per transformació d'altres energies, com ara la nuclear.

L'augment de la demanda energètica anual, especialment als països emergents, juntament amb l'inici de la caducitat de les principals energies utilitzades ara per ara (energies d'origen fòssil: petroli, carbó i gas natural), fa necessària la recerca i el desenvolupament d'energies alternatives. Pel que fa a l'energia nuclear per generar electricitat, aquesta presenta molts detractors, si bé s'ha implementat bastant la seguretat a les instal·lacions i s'ha reduït la vida dels seus residus radioactius.

Aquestes energies alternatives han de tenir dues característiques principals: ser renovables i no contaminants (o netes), de manera que així s'eviten els problemes d'escassetat i contaminació (emissió de gasos d'efecte hivernacle), com és el cas

de les energies de combustibles fòssils, i que es fomenta d'aquesta manera el desenvolupament sostenible. Espanya havia previst que el 2020 la participació de les energies renovables al nostre país haguera sigut del 22,7 % sobre l'energia final i un 42,3 % de la generació elèctrica. Així, el Pla d'Acció Nacional d'Energies Renovables (PANER) 2010/2020 comprenia les següents energies, algunes de les quals s'aprecien en la figura 137:



Figura 137. Exemples de fonts d'energia renovables

A Espanya, el balanç elèctric de l'any 2014 expressat en GWh s'indica en la figura 138, on s'aprecia que destaca el consum d'energia nuclear, seguida de l'eòlica i el carbó, juntament amb la hidràulica.

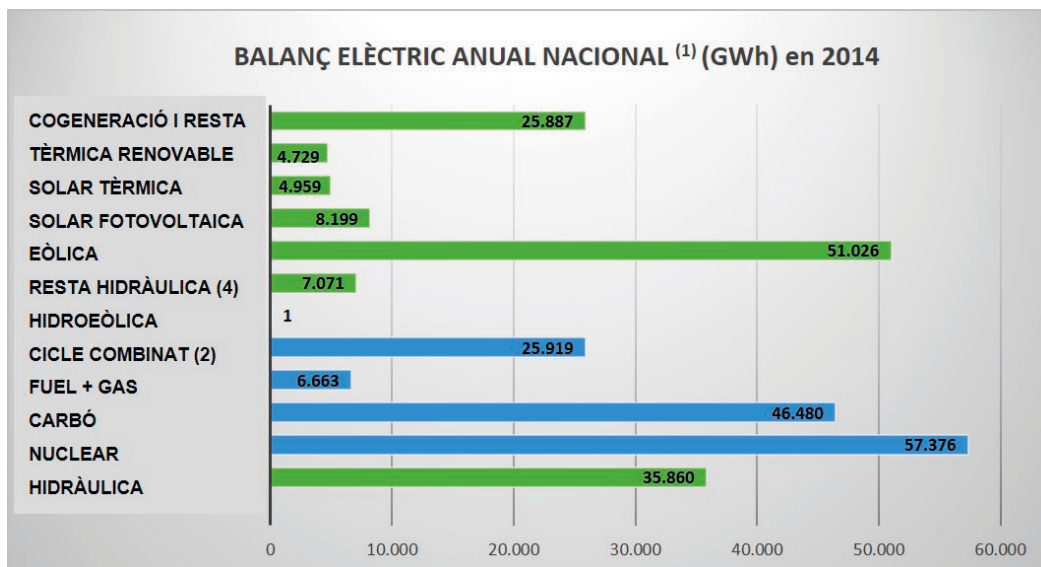


Figura 138. Balanç elèctric anual (GWh) el 2014, on (1) Assignació d'unitats de producció segons el combustible principal; (2) Inclou funcionament en cicle obert; (3) Consums en generació corresponents a la producció hidràulica, nuclear, carbó, fuel + gas i cicle combinat. (4) Inclou totes aquelles unitats menors de 50 MW que no pertanyen a cap unitat de gestió hidràulica (UGH). Font: <http://www.ree.es>

L'energia solar fotovoltaica és una de les millors opcions a triar, ja que és una energia neta. A més, aquest tipus d'energia pot abastar la demanda de la població mundial, ja que l'1 % de la llum solar que arriba al nostre planeta en un any, equival a tots els recursos no renovables que hi ha a la Terra.

1.2. Energia solar fotovoltaica

1.2.1. Efecte fotoelèctric

L'obtenció d'energia elèctrica a partir del Sol es basa en l'efecte fotoelèctric descobert i descrit per Heinrich Hertz el 1887. L'explicació teòrica no va arribar fins a 1905 quan Albert Einstein va formular l'efecte fotoelèctric, basant-se en els quàntums de Max Planck. Més tard Robert A. Millikan va fer experiments durant deu anys intentant rebatre la teoria d'Einstein, però els seus resultats en realitat van acabar per confirmar-la. Això va permetre que Einstein (1921) i ell mateix (1923) rebessin el premi Nobel pels seus estudis de l'efecte fotoelèctric (fig. 139).

1.2.2. Cèl·lula solar fotovoltaica

Una cèl·lula solar és un dispositiu electrònic que, mitjançant l'efecte fotovoltaic, permet convertir l'energia de la llum solar directament en energia elèctrica (fig. 141).



Figura 141. Dispositius solars fotovoltaics

Les cèl·lules solars fotovoltaiques estan basades normalment en materials semiconductors. Un semiconductor és un material en el qual els electrons poden saltar de la banda de valència a la banda de conducció amb una aportació externa d'energia. Per exemple, l'energia de fotons de llum. La separació energètica entre aquestes bandes es denomina *band gap*. Els materials aïllants presenten una separació energètica entre les bandes de valència i conducció molt elevada, mentre que els materials conductors presenten solapament entre aquestes bandes (fig. 142).

En les cèl·lules solars fotovoltaiques, el *band gap* dels semiconductors utilitzats ha de ser una energia a la qual corresponga una alta irradiació en l'espectre de la llum solar (fig. 143).

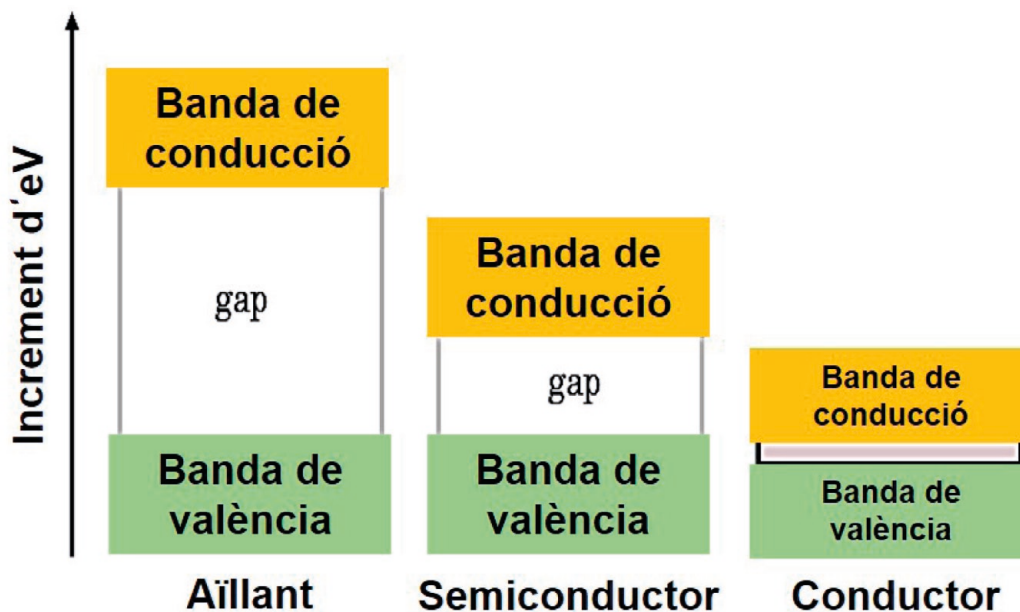


Figura 142. Esquema de separació de nivells energètics en aïllants, conductors i semiconductors

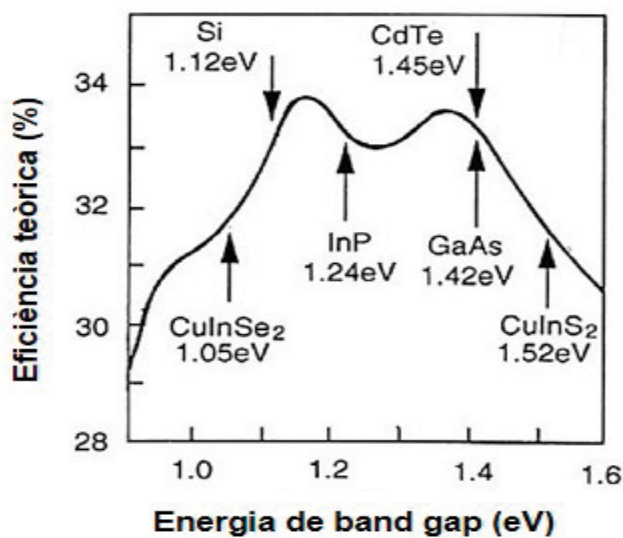


Figura 143. Gràfic d'energia band gap enfront de l'eficiència fotovoltaica teòrica

1.2.2.1. Dispositius fotovoltaics tipus kesterita (CZTSSe)

ESTRUCTURA DE LA KESTERITA ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_4$, (CZTSSe)

Es tracta d'una estructura $\text{A}^{\text{I}}\text{-B}^{\text{II}}\text{-C}^{\text{IV}}\text{-X}^{\text{VI}}_4$, on A^{I} és Cu^+ , B^{II} és Zn^{2+} , C^{IV} és Sn^{4+} i X^{VI} és Se^{2-} i/o S^{2-} . L'estructura kesterita deriva de l'estructura fotovoltaica

calcopirita, $A^I-B^{III}-X^{VI}_2$. Posseeix un *band gap* variable d'entre 1-1,5 eV i un elevat coeficient d'absorció $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ a baix grossor (escala de micròmetres). Aquest material presenta una estructura tetragonal en la qual les posicions tetraèdriques són ocupades pels anions de Se i/o S, els vèrtexs i el centre de les cares són ocupats pels cations metàl·lics de Cu, Zn i Sn, com s'observa en la figura 144.

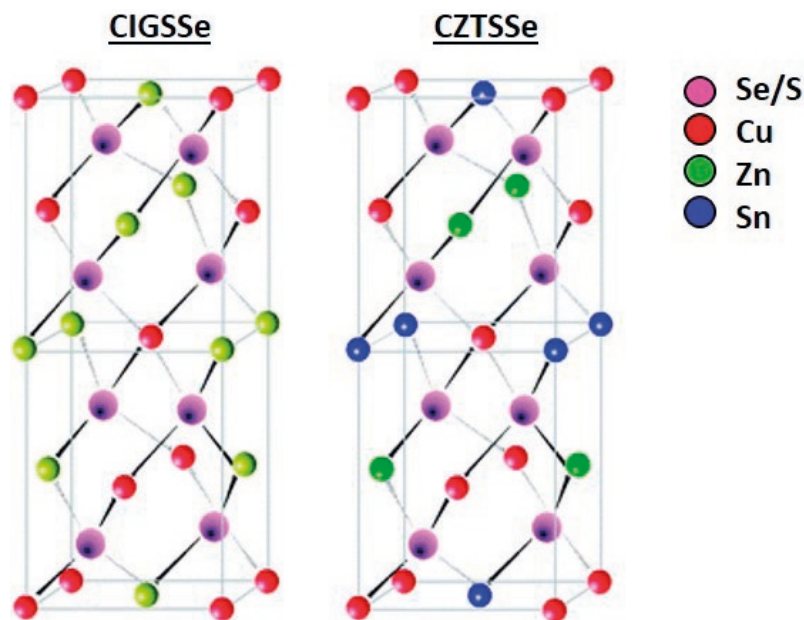


Figura 144. Estructura de la calcopirita i de la kesterita

ESTRUCTURA DELS DISPOSITIUS FOTOVOLTAICS TIPUS CZTSSe

Els dispositius solars fotovoltaics basats en calcogenurs estan formats per diverses capes dins la seua estructura. En el cas dels dispositius basats en l'estructura CZTSSe ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_4$) la composició és la següent (fig. 145):

- *Substrat inferior.* És la base del dispositiu. Normalment s'hi ha utilitzat substrat de vidre sodicocàlcic, proporcionant la superfície adequada per al dipòsit de totes les capes actives. També hi ha suports de plàstic, acer o ceràmica.
- *Contacte inferior.* És el contacte elèctric inferior i consisteix en una capa de Mo de gruix entre 0,5-1 micres, generalment dipositada per sputtering-PVD (Physical Vapor Deposition).
- *Capa fotoabsorbent.* És una capa amb estructura cristal·lina tipus kesterita i de composició $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_4$ on s'absorbeixen els fotons de llum solar. Té un gruix de 1-2 μm . Actua com un semiconductor tipus p.
- *Capa buffer.* És una capa de sulfur de cadmi (CdS). El seu gruix és de 70 nm aproximadament. Actua com un semiconductor tipus n, i aconsegueix la formació de la unió pn.

- *Contacte superior.* És el contacte elèctric superior i consisteix en una capa d'òxid conductor transparent (perquè permeti passar la radiació solar). Normalment sol ser un ZnO dopat amb Al (AZO), o bé un òxid d'indi (In_2O_3) dopat amb estany (ITO). Aquestes capes solen anar precedides d'una capa intrínseca de ZnO que permet reduir les pèrdues per recombinació.

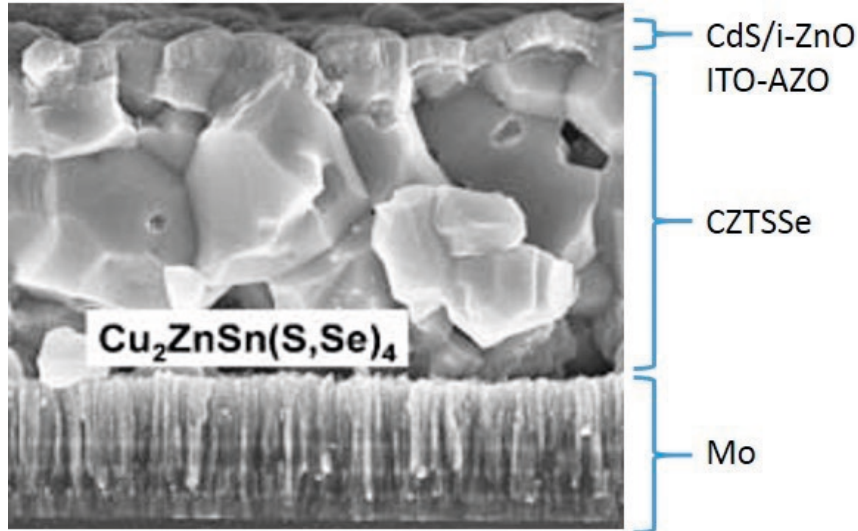


Figura 145. Imatge transversal del dispositiu basat en CZTSSe

2. QÜESTIONS PRÈVIES

1. Què és un semiconductor de tipus *p*? I de tipus *n*?
2. Què és la ZCE (zona de càrrega d'espai o zona de depleció)? Quina relació té amb els dispositius fotovoltaics estudiats?
3. Per comprovar l'eficàcia d'una cèl·lula fotovoltaica es mesuren una sèrie de paràmetres. Quins són aquests paràmetres? Indica'n almenys quatre i defineix-ne dos.
4. Indica quatre tipus de tecnologies fotovoltaiques diferents a les basades en calcopirita i kesterita.
5. Quins dos tipus de tecnologies d'obtenció de l'estructura calcopirita hi ha? Esmenta una o dues tècniques dins de cadascuna d'aquestes tecnologies.
6. Anomena tres tècniques de dipòsit de capes primes (thin films) i defineix-les.
7. L'estructura calcopirita és del tipus $A^I-B^{III}-X^{VI}_2$, per quins elements està formada? Quins són els estats d'oxidació dels cations i anions presents en l'estructura?
8. El *band gap* de l'estructura $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_4$ varia entre 1-1,5 eV. De quin depèn el valor del *band gap*? Quan presentarà un valor d'1 eV? I d'1,5 eV?





Mirant la figura 142, com diríeu que és el valor de *band gap* òptim per a un dispositiu fotovoltaic CZTS?





9. L'estructura kesterita ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) és una estructura derivada de l'estructura calcopirita ($\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$). Quins avantatges presenta l'estructura kesterita davant de la calcopirita?

3. SEGURETAT AL LABORATORI

En la taula 27 es recullen de forma resumida els pictogrames, així com les indicacions de perill dels reactius emprats en la pràctica.

Taula 27. Informació sobre la seguretat dels reactius utilitzats en la pràctica

Reactiu	Pictograma	Indicacions de perill
Nitrat de coure (II) hidratat		<ul style="list-style-type: none"> • H272 Pot agreujar un incendi; comburent • H302 Nociu en cas d'ingestió • H315 Provoca irritació cutània • H318 Provoca lesions oculars greus
Nitrat de zinc (II) hidratat		<ul style="list-style-type: none"> • H272 Pot agreujar un incendi; comburent • H302 Nociu en cas d'ingestió • H315 Provoca irritació cutània • H319 Provoca irritació ocular greu • H335 Pot irritar les vies respiratòries
Clorur d'estany (IV) hidratat		<ul style="list-style-type: none"> • H314 Provoca cremades greus en la pell i lesions oculars greus
Òxid de seleni		<ul style="list-style-type: none"> • H301 Tòxic en cas d'ingestió • H331 Tòxic en cas d'inhalació • H373 Pot perjudicar determinats òrgans per exposició perllongada o repetida • H410 Molt tòxic per als organismes aquàtics, amb efectes nocius duradors

Reactiu	Pictograma	Indicacions de perill
Amoníac		<ul style="list-style-type: none"> • H221 Gas inflamable • H280 Conté gas a pressió; perill d'explosió en cas d'escalfament • H314 Provoca cremades greus en la pell i lesions oculars greus • H331 Tòxic en cas d'inhalació • H410 Molt tòxic per als organismes aquàtics, amb efectes nocius duradors
Dietanolamina		<ul style="list-style-type: none"> • H302 Nociu en cas d'ingestió • H315 Provoca irritació cutània • H318 Provoca lesions oculars greus • H373 Pot perjudicar determinats òrgans per exposició perllongada o repetida • H412 Nociu per als organismes aquàtics, amb efectes nocius duradors
Etanol		<ul style="list-style-type: none"> • H225 Líquid i vapors molt inflamables
Iodur de sodi		<ul style="list-style-type: none"> • 315 Provoca irritació cutània • H319 Provoca irritació ocular greu • H400 Molt tòxic per als organismes aquàtics

4. OBJECTIUS

Part 1

Obtenir una capa cristal·lina fotoabsorbent de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_4$ (CZTSSe) sobre vidre mitjançant un mètode de dipòsit de baix cost.

Part 2

Caracteritzar la capa fotoabsorbent per difracció de raigs X (DRX) i per espectrofotometria UV-Vis. També es realitzaran mesures elèctriques d'una cèl·lula solar fotovoltaica finalitzada i es presentaran diverses tècniques de caracterització d'aquest tipus de dispositiu.

5. MATERIALS I REACTIUS

Reactius

- Nitrat de Cu (II) trihidratat
- Nitrat de Zn (II) hexahidratat
- Clorur de Sn (IV) pentahidratat
- Òxid de seleni
- Amoníac 25 % (c)
- Dietanolamina (DEA)
- Etanol absolut (99 %)
- Iodur de sodi (dissolt en aigua)

Materials

- pHmetre
- Gots de precipitats (250 ml i 100ml)
- Comptagotes
- Agitadors magnètics
- Placa calefactora (400 °C)
- Espàtules
- Pinces metàl·liques
- Estufa
- Provena
- Embut Buchner
- Kitasato
- Vareta de vidre
- Vidre
- Cinta adhesiva
- Marcador de vidre
- Paper de filtre
- Vials

6. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Part 1

Obtenció de capa fotoabsorbent

Es pesen 1,1 g SeO_2 i es dissolen en 50 ml de H_2O destil·lada (dissolució 1).

D'altra banda, es pesen 0,609 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0,507g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 0,498g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i es dissolen en 100 ml de H_2O destil·lada (dissolució 2).

S'afegeix la dissolució 1 sobre la dissolució 2 i s'observa la formació d'una terbolesa de color blanc. A continuació, s'afegeix amoníac concentrat (25 %) a la dissolució, gota a gota fins a un pH proper a 3 (menor que 3). Una vegada arribem

a aquest valor de pH s'ha d'afegir ràpidament el NH_3 per assolir un pH d'entre 6-7 (IMPORTANT, ha de formar-se un sòlid de color verd, no blau). El volum de NH_3 afegit no ha de passar de 2-2,5mL.

La suspensió obtinguda serà filtrada i rentada amb aigua destil·lada i etanol absolut. Després del rentat el sòlid obtingut serà assecat a 110 °C a l'estufa durant 30-35 minuts.

Una volta sec el sòlid serà pesat i molt. Després es farà una suspensió a partir de la pols obtinguda. La suspensió a realitzar es mostra en la taula 28:

Taula 28. Contingut de la suspensió a preparar

	Sòlid	Surfactant	Medi dispersant
Suspensió 1	0,1 g	0,08 g DEA	0,35 g EtOH (abs.)

A aquesta suspensió se li afegirà una gota de dissolució de NaI 0,1 g/ml. Seguidament s'agitarà i se sonicarà (ús de bany d'ultrasons uns deu min. aprox.) fins que es forme una pasta (dispersió adequada).

La pasta obtinguda es dipositarà sobre un substrat de vidre de 2,5 x 2,5 cm² mitjançant la tècnica *doctor blade*. Amb l'ajuda d'un comptagotes (4-5 gotes) i una vareta de vidre s'ha de dipositar aquesta capa com s'observa en la figura 146:

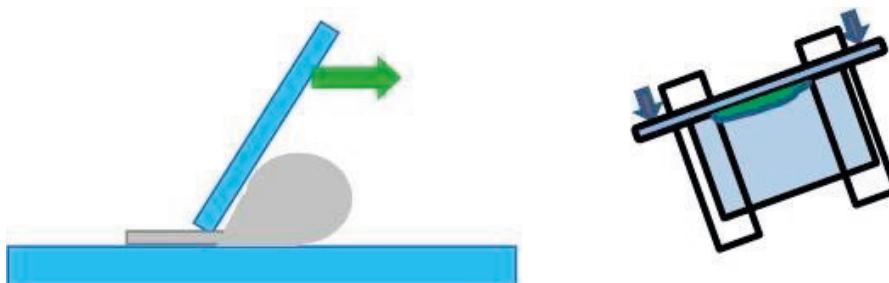


Figura 146. Representació de la tècnica *doctor blade*

La capa dipositada es deixarà assecar un minut a l'aire i, posteriorment, es portarà a una placa calefactors a 400 °C durant un minut més. A continuació, la capa es deixarà refredar sobre paper. Aquest procés es repetirà dues vegades per la suspensió 1 (una vegada fred el vidre, s'ha de dipositar una altra capa similar sobre l'anterior). Finalment, la capa obtinguda serà tractada tèrmicament en un forn tubular a 525 °C durant 45 minuts en atmosfera reductora de 5 % H_2/N_2 i amb una font de seleni o sofre elemental.

Part 2

Caracterització de capa fotoabsorbent

Les capes obtingudes al laboratori seran caracteritzades per difracció de raigs X en el Servei Central d'Instrumentació Científica (SCIC). Per a la caracterització de raigs X, s'utilitzarà un programa de difracció ràpid. Les mesures es duen a terme amb un voltatge de 40 kV i 20 mA, en l'interval de 10 a 80°/2 amb un pas de 0,05°/2 i amb un temps de recollida dels impulsos de dos segons.

Els espectres de difracció obtinguts en el SCIC es lliuraran als estudiants perquè els interpreten, segons la informació facilitada en aquest quadern.

També es mostraran diverses tècniques de caracterització per a aquestes capes, com l'espectroscòpia UV-Vis i la microscòpia electrònica de rastreig i transmissió.

A continuació, es lliuraran als alumnes les dades d'absorbància corresponents a la seua capa i, a partir d'aquesta, hauran de calcular el *band gap* de la mostra.

Finalment, es mostraran als alumnes unes cèl·lules solars finalitzades, que seran lliurades perquè facen sobre elles mesures de les seues característiques elèctriques.

7. QÜESTIONS ADDICIONALS

1. Identifiqueu en el difractograma de la vostra mostra la fase cristal·lina obtinguda. Coincideix amb l'estructura $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ o $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$? En cas de no coincidir, podries indicar si l'estructura obtinguda conté més o menys S o Se? Per què? Veient les fitxes de difracció de les espècies CZTS (Se), ZnS(Se) , $\text{Cu}_2\text{S(Se)}$ i Cu_4SnS_6 , es pot afirmar que la fase cristal·lina obtinguda és només la fase kesterita CZTS (Se)? Per què?
2. Quin és l'estat d'oxidació del Cu en la mostra final, tenint en compte que el Cu afegit inicialment és +2 i que els estats d'oxidació de Zn i Sn no varien l'estat d'oxidació inicial? En quin pas l'estat d'oxidació del Cu pot haver-hi variat?
3. Quin és l'estat d'oxidació del Se en la mostra final (inicialment és +4)? En quin pas pot haver-hi variat l'estat d'oxidació? Escriu la reacció aproximada que pateix el seleni.

8. BIBLIOGRAFIA

Llibres

Agranovich, V., i D. J. Taylor (eds.). 2010. $\text{Cu(In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{)Se}_2$ Based Thin Film Solar Cells. Vol. 35. Elsevier.

Delgado Avendaño, J. 2008. Fisicanova (Una aproximación a la realidad).

- Luque, A. i S. Hegedus (eds.). 2011. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. 2a ed. John Wiley & Sons.
- Poortmans, J., i V. Arkhipov (eds.). 2006. Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications. 1a ed. Chichester, Anglaterra: John Wiley & Sons.

Articles

- Jackson, P., D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann i M. Powalla. 2011. «New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20 %». *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 19, 894.
- Oliveira, L., T. Todorov, E. Chassaing, D. Lincot, J. Carda i P. Escibano. 2009. «CIGSS films prepared by sol-gel route». *Thin Solid Films* 517, 2272.
- Schorr, S. 2007. «Structural aspects of adamantine like multinary chalcogenides». *Thin Solid Films* 515, 5985.
- Stanbery, B. J. 2002. «Copper Indium Selenides and Related Materials for Photovoltaic Devices». *Critical Reviews in Solid State and Materials Science* 27 (2), 73.

Web

- <http://www.solarserver.com/>
<http://iopscience.iop.org/>

ANNEX I

NORMES BÀSIQUES PER A LA SEGURETAT EN EL LABORATORI QUÍMIC

A continuació, s'enumeren les normes bàsiques per a la seguretat del laboratori químic de pràctiques:

1. Utilitzeu bata de laboratori obligatòriament, que s'ha de mantenir cordada. Els altres equips de protecció (ulleres de seguretat, guants...) s'han d'utilitzar seguint les indicacions dels guions de treball i els professors o personal tècnic de laboratori.
2. No ingeriu aliments ni begudes, ni fumeu al laboratori. Mai utilitzeu material de vidre de laboratori per beure. No guardeu aliments ni begudes al laboratori.
3. No mengueu ni inhaleu ni poseu en contacte amb la pell els productes químics. Oloreu (en cas necessari) les substàncies amb cura, ajudant-se amb la mà. Eviteu mirar per la boca de matrassos o tubs d'assaig quan s'estiga produint una reacció.
4. Els productes inflamables s'han de mantenir lluny dels focus de calor.
5. Les aixetes d'aigua i gas han de romandre tancats mentre no s'utilitzen i els equips s'han d'apagar en acabar la seua tasca.
6. S'han de mantenir lliures d'objectes innecessaris les superfícies de treball i les zones de pas del laboratori. No s'han de deixar objectes personals (motxilles, bosses, roba, carpetes,...) a les taules, ni a terra en llocs que obstaculitzen la circulació.
7. Llaveu-vos les mans quan entren en contacte amb productes químics i, en tot cas, abans d'abandonar el laboratori, tant per raons d'higiene, com per evitar contaminacions.
8. La cabellera s'ha de dur recollida. No porteu polseres, penjolls o anells, ja que poden introduir-se o enganxar-se en els objectes o muntatges de treball. Les mànigues han d'anar ajustades i, si són amples, cal arremangar-les.
9. Utilitzeu la vitrina de gasos per manipular productes sempre que es puguin produir vapors o gasos tòxics o corrosius i en qualsevol cas que així s'indique.
10. No pipetegeu amb la boca. Utilitzeu els aspiradors apropiats.
11. Al laboratori el comportament ha de ser responsable, evitant-hi carreres, jocs...
12. Mai s'hi faran experiments no autoritzats.

ANNEX II

NORMES RELATIVES A L'ELIMINACIÓ DE RESIDUS EN UN LABORATORI QUÍMIC

Un laboratori de química genera molt variats residus, de diferent grau de perillositat. El primer que cal fer és intentar minimitzar la seua producció, reduint la quantitat de reactius utilitzats.

El dipòsit de residus variats en un sol recipient, sense tenir-ne en compte la compatibilitat, pot donar lloc a reaccions de les quals es desconeix l'origen i la perillositat dels productes que s'hi formen. Com no totes les deixalles s'han de tractar de la mateixa manera, el següent pas és identificar en cada cas la classe de residu. Per a això, s'atendran les indicacions dels guions de treball i del professor o personal de laboratori.

Només els residus sense perillositat poden assimilar-se a altres deixalles que es generen en les activitats quotidianes. Els sòlids d'aquest tipus s'incorporaran a les diferents fraccions d'escombraries (residus sòlids urbans, RSU) i els líquids no perillosos es poden abocar al desaigüe.

1. En el laboratori hi ha contenidors degudament etiquetats on es dipositaran els residus generats d'especials característiques de perillositat. Se seguiran les indicacions dels guions de treball i del professor o personal de laboratori.
2. Els residus sòlids que no hagen de recollir-se en contenidor específic es tiraran a les papereres o altres recipients adequats; mai a les piques, que s'obstruirien fàcilment.
3. L'abocament de residus líquids, que puguen tirar-se a les piques per no ser perillosos i que així s'indique, es realitzarà arrossegant-los i diluint-los amb molta aigua.

Pictogrames actuals

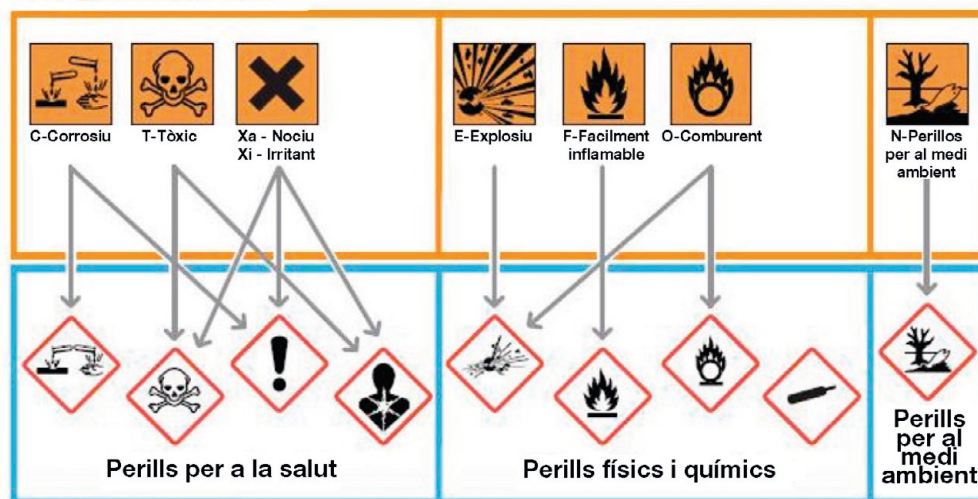


Figura 147. Pictogrames de seguretat dels reactius

ANNEX III

NORMES PER REDACTAR LA MEMÒRIA D'UNA PRÀCTICA DE LABORATORI

La memòria ha de confeccionar-se en un quadern adequat. La primera pàgina ha d'incloure el títol de l'experiència realitzada, els noms dels membres del grup, un resum de la feina, que no excedisca a deu línies, i la data de realització de l'experiència.

La MEMÒRIA ha de contenir les següents seccions:

1. Objectiu

Definició clara de la motivació de l'experiència, amb una extensió no superior a tres línies.

2. Introducció

Antecedents relacionats amb l'experiment, incloent-hi la possible teoria o hipòtesi que es vol sotmetre a verificació experimental, i una descripció simple de l'experiment que es vol realitzar, definint les variables que s'hi vol mesurar. L'extensió d'aquesta secció no hauria de ser superior a mitja pàgina.

3. Muntatge experimental

Descripció de l'arranjament experimental usat i instruments de mesura. S'ha d'establir clarament la precisió amb què es fan els mesuraments de les diferents variables involucrades. L'extensió d'aquesta secció depèn de la complexitat del muntatge usat. En tot cas, és important notar que un dibuix esquemàtic simple aporta gran informació i pot reemplaçar moltes línies de text.

4. Resultats

Presentació dels resultats obtinguts, en la forma de figures, taules i/o gràfics. Les taules i gràfics han de ser enumerats seqüencialment, amb un nombre de figura en el cas dels gràfics. S'hi han d'identificar clarament les variables contingudes en el gràfic o taula, amb les unitats corresponents. Els punts experimentals en els gràfics han de ser identificables a primera vista. L'extensió depèn de la quantitat de resultats obtinguts. És important notar que l'informe ha de contenir només resultats que contribuïsqen a la discussió i anàlisi posterior.

5. Anàlisi i discussió de resultats

Anàlisi i discussió de resultats en funció de l'objectiu proposat. És important que la discussió considere la qualitat de les dades obtingudes i els seus interessos, de manera que es pugui avaluar el grau de comptabilitat de les conclusions que segueixen. La longitud d'aquesta secció no està predeterminada, però ha d'estar escrita amb frases simples i substantives, en què no abunden els adjectius.

6. Conclusions

Aquesta és la part final on es ressalten els resultats obtinguts després de confrontar-los amb els objectius previstos. Si la qualitat de les dades obtingudes no permet satisfer els objectius inicials, s'han de proposar ací les modificacions al procediment experimental que cal seguir.

ANNEX IV

DIFRACCIÓ DE RAIGS X

1. Fonaments

- 1.1. Espectre electromagnètic i raigs X
- 1.2. Estat cristal·lí
- 1.3. Interacció dels raigs X amb la matèria. Difracció
- 1.4. Mètodes experimentals de difracció
- 1.5. Aplicacions de la difracció de raigs X

2. El difractòmetre convencional

- 2.1. Tub de raigs X
- 2.2. Detectors
- 2.3. Mostra i portamostres
- 2.4. Finestres i monocromadors
- 2.5. Cambres de T i P variable

3. Patró de difracció de mostres policristal·lines

- 3.1. Diagrama de difracció de raigs X
- 3.2. Posició dels pics de difracció
- 3.3. Intensitat dels pics de difracció
- 3.4. Perfil dels pics de difracció
- 3.5. Difracció i substàncies amorfes
- 3.6. Obtenció de dades: variables

1. Fonaments

1.1. Espectre electromagnètic i raigs X

Els raigs X es van descobrir el 1895 pel físic alemany Roentgen i van rebre aquest nom perquè es desconeixia la seua naturalesa en aquest moment. El 1912 es va establir de manera precisa la naturalesa dels raigs X. En aquest any es va descobrir la difracció de raigs X en cristalls. Aquest descobriment va provar la naturalesa dels raigs X i va proporcionar un nou mètode per investigar l'estructura de la matèria de manera simultània.

Els raigs X són una radiació electromagnètica de la mateixa naturalesa que la llum però de longitud d'ona molt més curta. La unitat de mesura de la longitud d'ona a la regió dels raigs X és l'àngstrom (Å), igual a 10^{-10} m. En particular, els raigs X usats en difracció tenen longituds d'ona en el rang 0,5-2,5

Å, mentre que la longitud d'ona de la llum visible està aproximadament en el rang 4000-7000 Å.

L'espectre continu. Els raigs X es produeixen quan una partícula carregada elèctricament amb prou energia cinètica és frenada ràpidament. Els electrons són les partícules utilitzades habitualment i la radiació s'obté en un dispositiu conegut com tub de raigs X. Els raigs X emesos consisteixen en una barreja de diferents longituds d'ona i la variació d'intensitat amb λ depèn del voltatge del tub, com es mostra en la figura 148.

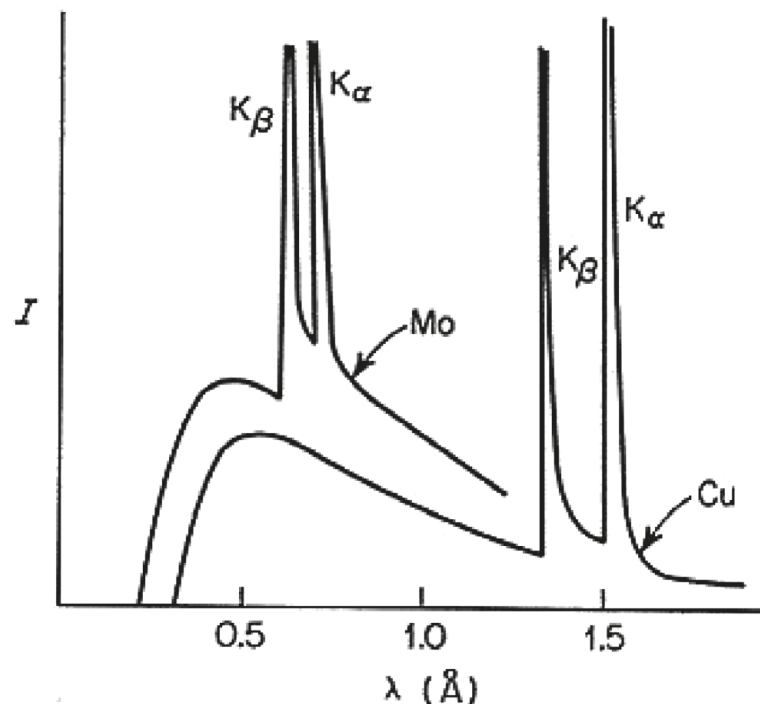


Figura 148. Espectre continu

La intensitat és zero fins a certa longitud d'ona, anomenada λ_{lim} , augmenta ràpidament fins a un màxim i aleshores decreix sense un límit abrupte a la part de llarga longitud d'ona. Aquesta radiació s'anomena *radiació contínua* o *blanca*, ja que com la llum blanca visible, també està formada per moltes longituds d'ona.

L'espectre característic. Quan el voltatge d'un tub de raigs X supera cert valor crític, apareixen pics estrets i aguts a certes longituds d'ona superposats sobre l'espectre continu. Atès que són pics estrets i que la longitud d'ona depèn del metall usat com a blanc s'anomenen *línies característiques*. Aquestes línies s'agrupen en conjunts anomenats K, L, M, etc., en ordre de λ creixent i totes juntes formen l'espectre característic del metall usat com a blanc.

En general, només les línies K són útils en difracció, les de λ més llarga són absorbides amb massa facilitat. Hi ha diverses línies en el conjunt K, però només

les tres més intenses s'observen en el treball de difracció habitual: són $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ i $K\beta_1$; per Mo les λ són aproximadament:

$$K_{\alpha_1}: 0.709 \text{ \AA}$$

$$K_{\alpha_2}: 0.71 \text{ \AA}$$

$$K_{\beta_1}: 0.632 \text{ \AA}$$

Les línies de raigs X característiques van ser sistematitzades per Moseley, ja que aquest va trobar que la longitud d'ona d'una línia particular descendia a mesura que el nombre atòmic de l'emissor augmentava. En concret, va trobar una relació lineal entre l'arrel quadrada de la freqüència i el nombre atòmic Z :

$$\sqrt{\nu} = c(Z - \sigma)$$

on C i σ són constants.

Mentre que l'espectre continu té l'origen en la desacceleració dels electrons que incideixen sobre el blanc d'un tub de raigs X, l'origen de l'espectre característic està en els àtoms mateixos del blanc. Per comprendre aquest fenomen n'hi ha prou a considerar un àtom com un nucli central envoltat per electrons formant capes on els termes K, L, M,... corresponen al nombre quàntic principal $n = 1, 2, 3$, etc. Si un dels electrons que bombardegen el blanc posseeix suficient energia cinètica pot arrencar un electró de la capa K deixant l'àtom en un estat excitat d'alta energia, un dels electrons en nivells superiors cau immediatament en la vacant generada emetent energia en el procés; l'energia emesa té una λ definida, que és de fet la radiació K.

1.2. Estat cristal·lí

Tots els materials cristal·lins adopten una distribució regular d'àtoms o ions en l'espai. La porció més simple de l'estructura que al repetir-la mitjançant translació reproduïx tot el cristall es defineix com *cel·la unitat* (fig. 149).

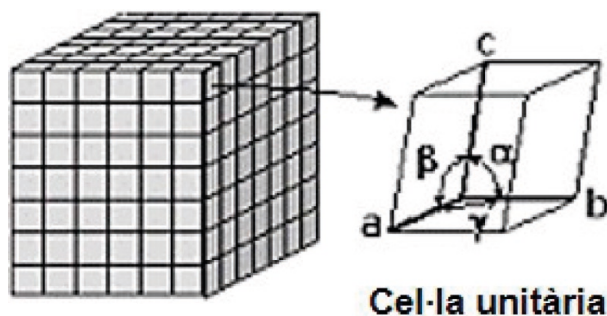


Figura 149. Estructura de la cel·la unitat

Un nivell creixent de simetria origina relacions entre els diferents paràmetres de cel·la i dona lloc als set sistemes cristal·lins, com s'observa en la figura 150.

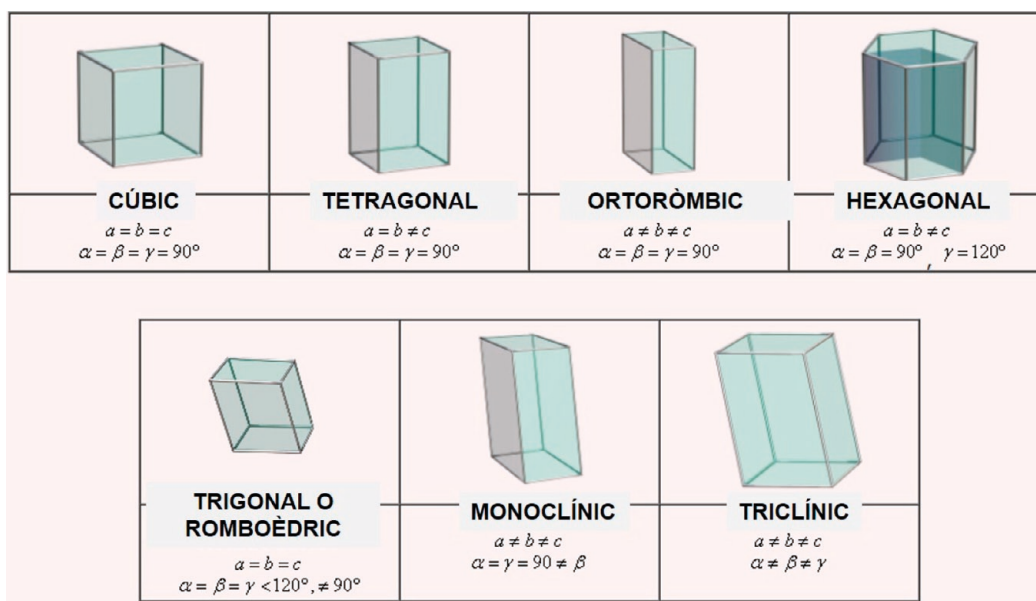


Figura 150. Sistemes cristal·lins. Adaptat del web de la Universidad de Sevilla, http://www.mim-us.es/estructuras_cristalinas/estructuras_cristalinas.html, [consulta: 23/1/2017]

La posició d'un àtom dins de la cel·la unitat es descriu normalment usant coordenades fraccionàries. La simetria translacional d'una estructura cristal·lina es caracteritza mitjançant la xarxa de Bravais. Hi ha catorze xarxes de Bravais diferents. Aquestes xarxes poden ser:

- *Tipus P*. S'anomena *primitiva* i té punts de xarxa en els vèrtexs de la cel·la.
- *Tipus I*. Xarxa centrada a l'interior. Aquesta presenta punts de xarxa en els vèrtexs de la cel·la i en el centre de la cel·la.
- *Tipus F*. Xarxa centrada en totes les cares. Presenta punts de xarxa en els centres de totes les cares, així com en els vèrtexs.
- *Tipus C*. Xarxa centrada en la base. Una xarxa tipus C es refereix al cas en què la simetria translacional col·loca punts de xarxa en els centres de les cares delimitats per les adreces *a* i *b* així com en l'origen.

A més de la simetria translacional descrita en una xarxa cristal·lina hi ha elements de simetria, que són:

- Centre d'inversió
- Pla de reflexió
- Eixos de rotació d'ordre 2, 3, 4 i 6
- Eixos de rotació-inversió d'ordre 3, 4 i 6

Els elements de simetria anteriors poden coexistir en una estructura cristal·lina i donar lloc al que es coneix com a grup puntual de simetria. Hi ha trenta-dos grups puntuals de simetria i el nom al·ludeix al fet que les operacions associades formen un grup matemàtic i els elements tenen un punt en comú que no es mou en realitzar les operacions.

1.3. Interacció dels raigs X amb la matèria. Difracció

La interacció dels raigs X amb la matèria essencialment ocorre mitjançant dos processos:

- a) Alguns fotons del feix incident són desviats sense pèrdua d'energia. Aquests constitueixen la radiació dispersada exactament amb la mateixa λ que la radiació incident (és la que origina el fenomen de la difracció).
- b) Els fotons poden patir una sèrie de xocs inelàstics en incidir sobre un blanc i la seua energia incrementa la T de la mostra o dona lloc al fenomen de fluorescència.

Sota quines condicions el feix de raigs X serà difractat? Un raig difractat pot definir-se com un llamp compost d'un gran nombre de rajos dispersats que es reforcen mútuament. La difracció és, per tant, essencialment un fenomen que implica la dispersió de la llum i la interferència constructiva de la llum dispersada. Els àtoms dispersen la radiació incident en totes direccions. En algunes direccions dels raigs dispersats estaran completament en fase i, per tant, es reforcen mútuament per formar raigs difractats. Els raigs dispersats estaran completament en fase si entre ells hi ha una diferència de camí igual a un nombre enter n de longituds d'ona:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Aquesta relació es coneix com a *llei de Bragg* (fig. 151) i estableix la condició essencial que s'ha de complir perquè ocorregui la difracció; n s'anomena *ordre de difracció* i ha de ser un nombre sencer consistent amb $\sin\theta$ menor o igual que 1.

Tot i que físicament no és un procés de reflexió, els termes *plànols de reflexió* i *raig reflectit* s'usen amb freqüència per referir-se als plans de difracció o raigs difractats respectivament.

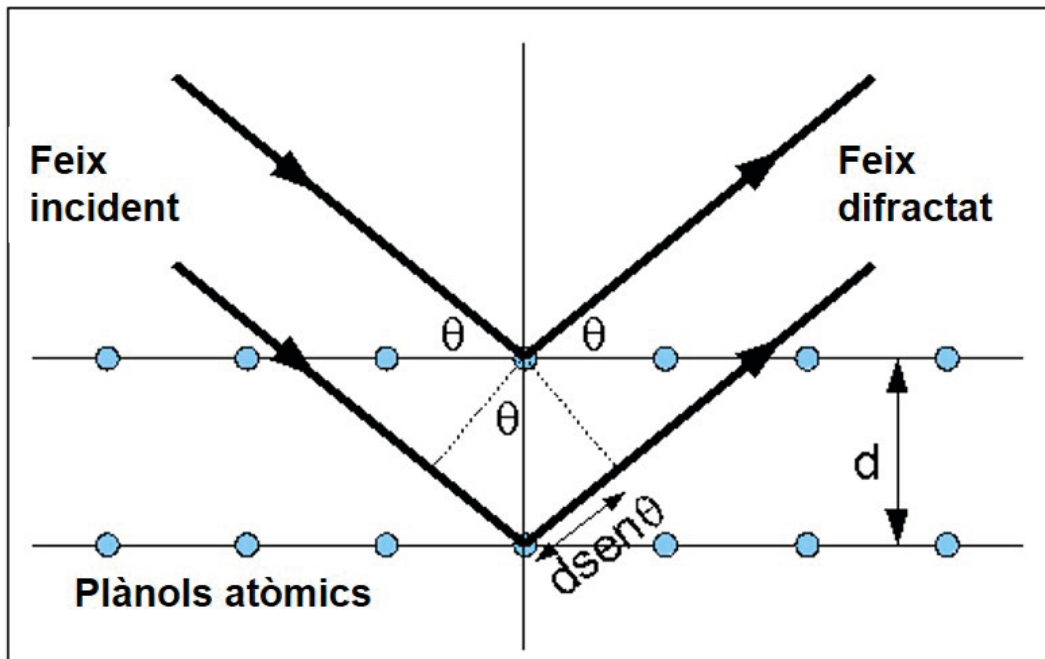


Figura 151. Esquema de la llei de Bragg

En resum, la difracció és essencialment un fenomen de dispersió i interferència de la llum en què coopera un gran nombre d'àtoms. Ja que els àtoms estan disposats periòdicament en una xarxa, els raigs dispersats per ells tenen unes relacions de fase definides entre ells; aquestes relacions de fase són tals que en la majoria de les direccions es produeix una interferència destructiva, però en unes poques adreces es produeix una interferència constructiva i es formen raigs difractats.

La dispersió de raigs X per un àtom és la resultant de la dispersió per cada electró. El factor de dispersió atòmic, f , d'un àtom és, per tant, proporcional al nombre d'electrons que posseeix aquest àtom. La diferència de fase en l'ona generada per dos electrons origina una interferència parcialment destructiva; l'efecte net d'interferència entre els rajos dispersats per tots els electrons en l'àtom origina un descens gradual en la intensitat dispersada en augmentar l'angle 2θ .

L'amplitud dispersada per una cel·la unitat s'obté sumant l'amplitud dispersada per tots els àtoms en la cel·la unitat. De nou, la suma ha de tenir en compte la diferència de fase entre totes les ones dispersades.

1.4. Mètodes experimentals de difracció

Tot experiment de difracció de raigs X requereix una font de raigs X, la mostra que s'investiga i un detector per recollir els raigs X difractats. Dins d'aquest marc de treball general les variables que caracteritzen les diferents tècniques de raigs X són:

- a) radiació, monocromàtica o de λ variable
- b) mostra: monocristall, pols o peça sòlida
- c) detector: comptador o pel·lícula fotogràfica

Les tècniques de difracció més importants s'indiquen en la taula 29:

Taula 29. Tècniques de difracció

Longitud d'ona	Mostra	Detector	Mètode	
Variable	Peça sòlida	Pel·lícula	Laue	
Fixa	Monocristall	Pel·lícula	Rotació (oscil·lació)	
			Weissenberg	
			Precessió	
	Pols	Comptador	Difractòmetre	
			Pel·lícula	Deybe-Scherrer
				Guinier
Comptador	Difractòmetre			

Una mostra policristal·lina conté una gran quantitat de petits cristalls (d'una grandària entre 10^{-7} i 10^{-4} m) que adopten aleatòriament totes les orientacions possibles. Alguns plànols hkl en alguns dels vidres estaran orientats, per casualitat, a l'angle de Bragg per a la reflexió. Tots els plànols d'un espaiat d_{hkl} donat difracten al mateix angle 2θ respecte al feix incident, de manera que tots els raigs difractats se situen en un con de semiangle 2θ respecte al feix incident. Per a cada conjunt de plànols es produirà la difracció a un angle de Bragg diferent que donarà lloc a una sèrie de cons de difracció.

El difractòmetre de pols usa un detector de raigs X, típicament un comptador Geiger o un detector de centelleig. En la geometria Bragg-Brentano la font de raigs X i el detector es col·loquen a la mateixa distància i angle de la superfície de la mostra. L'angle 2θ es varia de forma contínua (fig. 152).

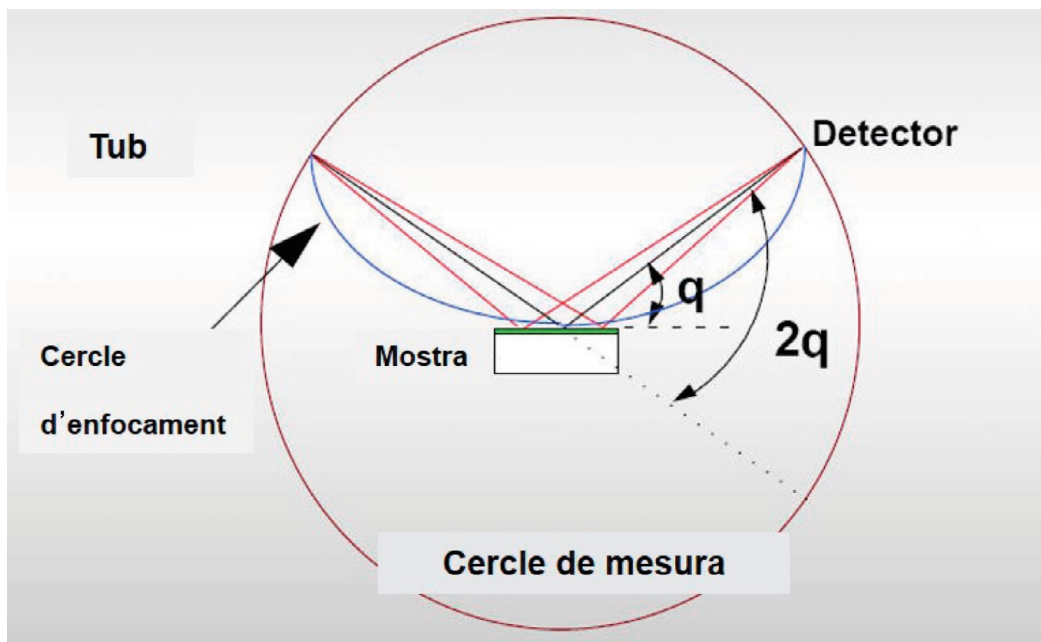


Figura 152. Geometria de Bragg-Brentano

En la figura 153 s'observa un difractograma típic. Les intensitats es prenen com altures dels pics o, per a tasques de més precisió, les àrees. Al pic més intens se li assigna un valor de 100 i la resta es reescala respecte a aquest.

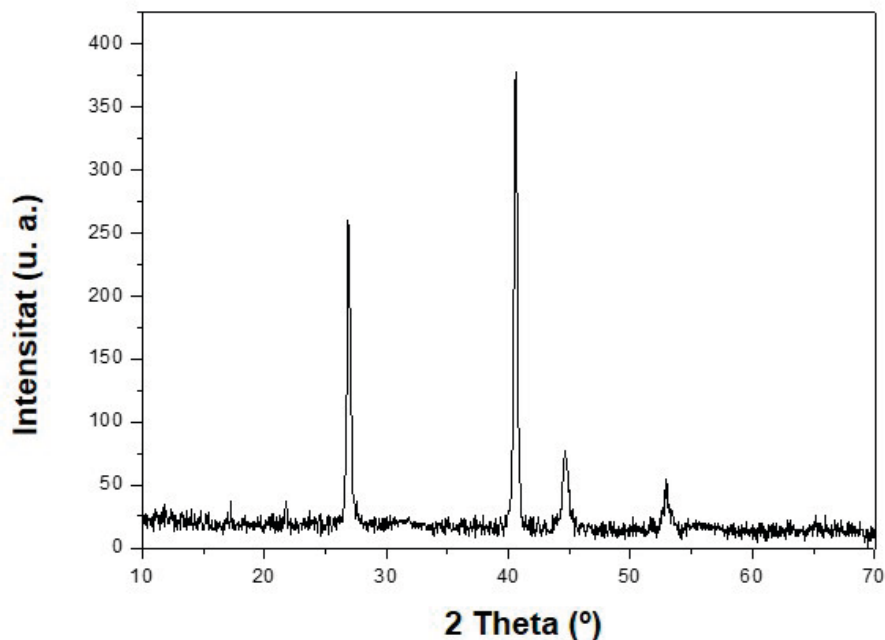


Figura 153. Diffractograma típic de raigs X

1.5. Aplicacions de la difracció de raigs X

Diverses són les aplicacions d'aquesta tècnica de caracterització:

- Identificació de fases.
- Puresa de les mostres.
- Mesura de tensions de gra.
- Anàlisi quantitativa.
- Determinació de diagrames de fase.
- Determinació d'estructures cristal·lines.

2. El difractòmetre convencional

2.1. Tub de raigs X

Els raigs X es generen en un dispositiu conegut com tub de raigs X l'esquema del qual es representa en la figura 154. Un generador convencional consisteix amb un càtode amb un filament de W que emet e- que són accelerats en el buit per un alt voltatge aplicat al llarg del tub (de l'ordre de 30 kV). El feix d'electrons incideix sobre un blanc metàl·lic, ànode o anticàtode (habitualment Cu o Mo i menys freqüentment Cr, Fe o Ag) i s'emet l'espectre de raigs X descrit anteriorment.

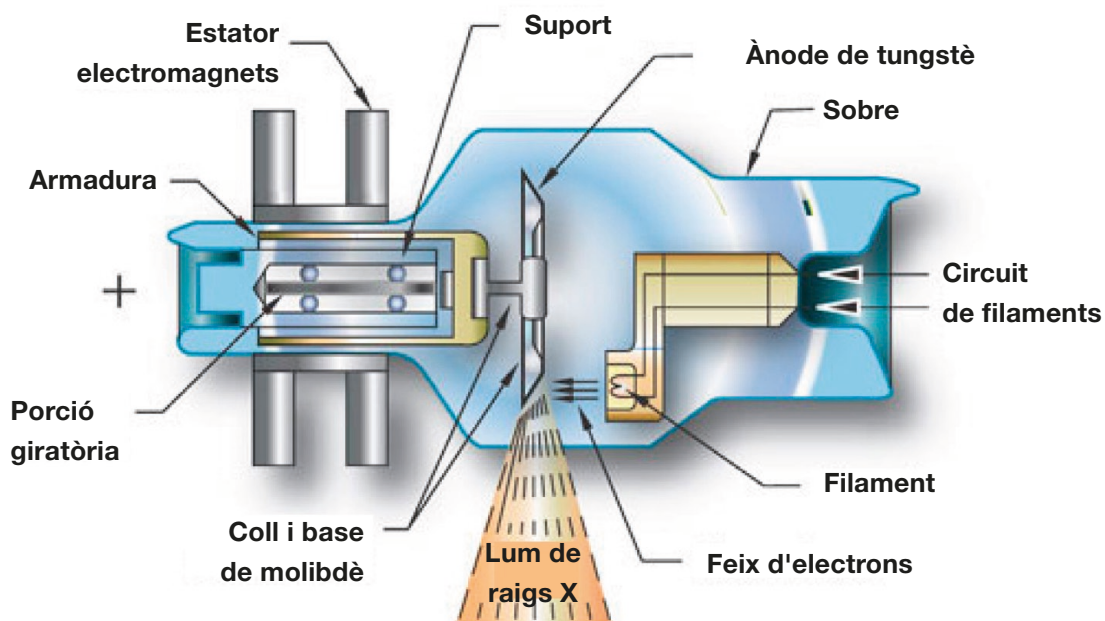


Figura 154. Esquema d'un tub de raigs X

En els generadors d'ànode rotatori, l'àrea on colpegen els electrons es renova contínuament perquè l'ànode està rotant contínuament. En aquest cas, es poden

aplicar potències més altes i, per tant, es poden obtenir intensitats de raigs X més elevades. A més dels dispositius anteriors, els raigs X, com altres tipus de radiació electromagnètica, poden generar-se mitjançant fonts de radiació sincrotró. Els avantatges més importants de la radiació sincrotró és el seu ampli rang de longituds d'ona i la seua elevada intensitat.

2.2. Detectors

Hi ha quatre tipus de detectors: proporcionals, Geiger, de centelleig i semiconductors. Tots es basen en la capacitat dels RX per ionitzar àtoms, bé d'un gas (proporcionals o Geiger) o d'un sòlid (centelleig o semiconductors).

- *Comptadors proporcionals.* Consisteixen en un cilindre metàl·lic ple amb un gas que conté un fi filferro metàl·lic (ànode) al llarg del seu eix. La major part dels raigs X que entra al cilindre és absorbida pel gas i aquesta absorció va acompanyada per la ionització del gas. Els electrons alliberats es mouen cap a l'ànode per l'acció del camp elèctric, mentre que els ions positius es dirigeixen al càtode i d'aquesta manera s'obté un petit corrent elèctric proporcional a la intensitat de raigs X.
- *Detectors de centelleig.* En aquest tipus de detector la radiació X es fa incidir sobre un material fluorescent. El flaix de llum produïda passa a un fotomultiplicador on arrenca un elevat nombre d'electrons. Finalment, aquest corrent esdevé un senyal elèctric de l'ordre de volts.
- *Detectors semiconductors.* S'han utilitzat tant Si com Ge. Els raigs X causen una excitació que origina electrons lliures en la banda de conducció i buits en la banda de valència. Mantenint un elevat voltatge entre les cares oposades del vidre es crea un petit pols en un circuit extern que és amplificat fins a l'ordre de milivolts.
- *Detector PSD.* Aquest tipus de detector permet determinar la intensitat de diverses línies de difracció de manera simultània. És especialment útil en mesures a temperatura variable en què és necessari obtenir el difractograma en el menor temps possible.

2.3. Mostra i portamostres

En un difractòmetre convencional la mostra es manté en posició horitzontal i es trencada per minimitzar els efectes d'orientació preferent, afavorint l'orientació dels cristalls a l'atzar. El portamostres convencional té una profunditat d'1 mm i és adequat per a mostres de l'ordre de grams. El porta de baix fons és un cristall de Si amb una cavitat de 50 micres per a petites quantitats de mostra. El porta de retrocàrrega permet minimitzar els efectes d'orientació preferent. També és possible l'ús de capil·lars que permeten treballar en transmissió (fig. 155).

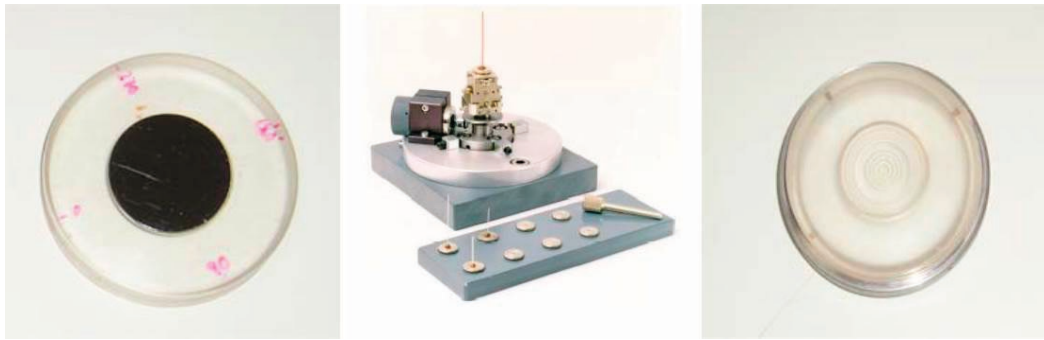


Figura 155. Exemples de portamostres per a l'assaig de difracció

El desplaçament de la mostra respecte a l'eix del difractòmetre és habitualment la principal font d'error en la posició dels pics de difracció. L'efecte habitual és un desplaçament dels pics a menor angle per a valors de 2θ baixos.

2.4. Finestres i monocromadors

A fi d'obtenir una bona resolució alhora que una bona intensitat en un difractòmetre convencional s'utilitzen els següents dispositius (fig. 156).

- *Finestra de divergència.* Es col·loca en el camí del feix incident, abans de la mostra. Limiten la divergència del feix incident i, per tant, l'àrea il·luminada a la mostra. La seua principal funció és disminuir el *background* o soroll, encara que a costa de disminuir la intensitat dels feixos difractats.
- *Finestra de dispersió.* Es col·loca immediatament després de la mostra.
- *Finestra del detector.* Es col·loca abans del detector. Com més baix és el seu grau d'obertura més gran és la resolució obtinguda, però menor la intensitat obtinguda.
- *Finestres Soller.* Consisteixen en un conjunt de fines plaques metàl·liques paral·leles al cercle del difractòmetre. Aquestes plaques eliminen una gran proporció de raigs inclinats respecte al plànol del cercle del difractòmetre.
- *Monocromador secundari.* El més utilitzat és de grafit. Consisteixen en un cristall orientat de manera que la difracció es produeix únicament per a una λ determinada. Ha de ser mecànicament resistent, la intensitat difractada ha de ser elevada per reduir la pèrdua tant com siga possible, el caràcter de mosaic ha de ser petit per reduir la divergència. La superfície es corba per enfocar el feix difractat en una àrea petita. L'efecte sobre el difractograma és disminuir el *background* (soroll de fons), elimina la senyal deguda a la K_{β} i disminueix l'amplada dels pics.

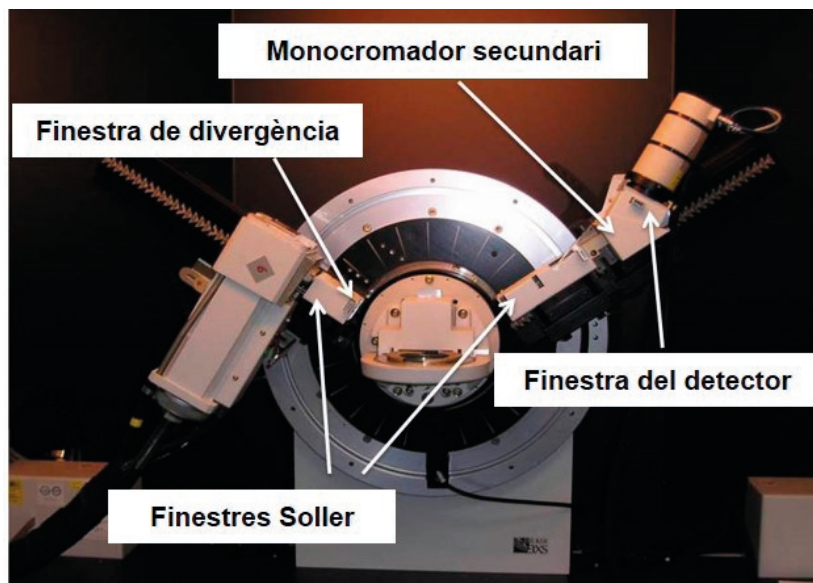


Figura 156. Finestres i monocromadors d'un difractòmetre

2.5. Cambres de temperatura i pressió variables

També és possible obtenir dades de difracció de raigs X variant les condicions de T i/o P (fig. 157). En aquests casos, és especialment important el registre dels pics de difracció de la manera més ràpida possible per al qual són especialment adequats els detectors tipus PSD. Entre les aplicacions d'aquest tipus d'equips es troben l'estudi de reaccions químiques, transicions de fase, estudi de dissolucions sòlides, expansió tèrmica i creixement de gra entre d'altres.



Figura 157. Cambra de T i P variables per l'anàlisi de difracció de raigs X

3. Patró de difracció de mostres policristal·lines

3.1. Diagrama de difracció de raigs X

Un difractograma de raigs X recull les dades d'intensitat en funció de l'angle de difracció (2θ) i així s'obté una sèrie de pics. Les dades més importants obtingudes a partir d'un difractograma són els següents:

- Posició dels pics expressada en valors de θ , 2θ , d o $q = 1/d^2$.
- Intensitat de pic. Les intensitats es poden prendre com a altures dels pics o per a tasques de més precisió les àrees. Al pic més intens se li assigna un valor de 100 i la resta es reescala respecte a aquest.
- Perfil de pic. Encara que s'utilitza menys que els anteriors la forma dels pics també proporciona informació útil sobre la mostra analitzada.

3.2. Posició dels pics de difracció

Què determina les possibles direccions, és a dir, els possibles angles 2θ , en els quals un vidre produeix un feix de raigs X difractat? S'obtindrà un feix difractat per al conjunt de plànols (100). Per exemple, quan el feix incident sobre ell satisfà la llei de Bragg. Però la difracció es pot produir també en els plànols (110), (111), etc. És necessària una relació general que prediga l'angle de difracció per a qualsevol conjunt de plànols; aquesta relació s'obté combinant la llei de Bragg i l'equació per l'espaiat aplicable al vidre particular de què es tracte. Per exemple, per al sistema cúbic:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

$$\lambda = 2d \sin\theta$$

$$\frac{\lambda}{2d} = \sin\theta$$

$$\sin^2\theta = \left(\frac{\lambda^2}{4a^2}\right)(h^2 + k^2 + l^2)$$

Aquesta equació prediu, per a una longitud d'ona particular i un vidre cúbic particular amb aresta de cel·la unitat, els angles als quals es pot produir la difracció.

Les direccions a les quals un feix de λ donada és difractat depenen del sistema cristal·lí al qual pertany el vidre i dels seus paràmetres de xarxa. És a dir, les direccions de difracció estan determinades únicament per la forma i la grandària de la cel·la unitat.

3.3. Intensitat dels pics de difracció

La intensitat dels pics de difracció és la segona característica fonamental d'un diagrama de difracció. Hi ha sis factors que influeixen en la intensitat relativa de les línies de difracció:

1. *Factor de polarització.* Encara que els electrons dispersen els raigs X en totes les direccions, la intensitat del feix dispersat depèn de l'angle de dispersió, la intensitat és màxima en la direcció del feix incident i mínima en la direcció perpendicular a la incident.
2. *Factor d'estructura.* La dispersió de raigs X per un àtom és la resultant de la dispersió per cada electró. El factor de dispersió atòmic, f , d'un àtom és, per tant, proporcional al nombre d'electrons que posseeix aquest àtom. A més a més, l'amplitud dispersada per una cel·la unitat s'obté sumant l'amplitud dispersada per tots els àtoms en la cel·la unitat, de nou la suma ha de tenir en compte la diferència de fase entre totes les ones dispersades. La intensitat del feix difractat en la direcció que prediu la llei de Bragg és proporcional al quadrat del mòdul del factor d'estructura.
3. *Factor de multiplicitat.* Considerem ara la reflexió 100 d'una xarxa cúbica. En una mostra policristal·lina, alguns dels vidres estaran orientats de manera que es produïska la difracció 100. Uns altres vidres de diferent orientació poden estar en una posició tal que les difraccions 010 o 001 ocorreguen. L'espaiat $d_{100} = d_{010} = d_{001}$ i, per tant, formen part del mateix con de difracció. El factor de multiplicitat, p , es defineix com el nombre de permutacions de posició i signe de $\pm h, \pm k, \pm l$ per plànols que tenen els mateixos valors de d i f^2 .
4. *Factor de Lorentz.* Inclou certs factors trigonomètrics que influeixen en la intensitat del feix difractat.
5. *Factor d'absorció.* Té en compte l'efecte de l'atenuació de la intensitat a mesura que la radiació travessa la mostra.
6. *Factor de temperatura.* Els àtoms no ocupen posicions fixes en la xarxa sinó que estan sotmesos a una vibració tèrmica al voltant de les seues posicions d'equilibri. L'agitació tèrmica disminueix la intensitat d'un feix difractat, ja que degrada la periodicitat de la xarxa en què es basa la llei de Bragg. Aquest descens en la intensitat és més elevada en angles alts que en baixos i s'inclou en el càlcul d'intensitats mitjançant el factor de temperatura, e^{-2M} . Qualitativament, e^{-2M} disminueix en augmentar 2θ .

3.4. Perfil dels pics de difracció

L'amplada i la forma dels pics d'un difractograma són el resultat de la combinació de factors instrumentals i de factors basats en la microestructura de la mostra. El perfil de línia instrumental s'origina pel caràcter no estrictament monocromàtic, la divergència del feix, l'amplada de les finestres, etc. La contribució de la mostra a l'eixamplament dels pics es deu fonamentalment a dos factors: la grandària de vidre i les tensions.

3.5. Difracció i substàncies amorfes

Un sol àtom dispersa un feix incident de raigs X en totes les direccions de l'espai, però un gran nombre d'àtoms ordenats de manera periòdica en tres dimensions formant un cristall dispersen (difracten) els raigs X únicament en unes poques direccions. Ho fan així perquè l'ordenació periòdica dels àtoms origina una interferència destructiva dels raigs dispersats en totes direccions excepte en aquelles que prediu la llei de Bragg.

Els sòlids amorfs tenen estructures caracteritzades per una absència de periodicitat i només es manté l'ordre de curt abast. El resultat és una corba de dispersió de raigs X mostrant un o dos màxims amb una amplada que pot arribar als 10°.

3.6. Obtenció de dades: variables

En un experiment ordinari de difracció cal controlar o establir els valors dels següents paràmetres:

La potència del tub (que al seu torn influirà en la intensitat de difracció) es determina mitjançant el corrent de tub, és a dir el flux d'electrons del filament al blanc, i mitjançant el voltatge de tub, és a dir, el voltatge aplicat per accelerar els electrons cap a l'ànode.

També cal seleccionar l'obertura de les finestres de divergència, dispersió i del detector. Aquestes finestres influeixen en la intensitat, la resolució i el *background* del difractograma.

A més de l'anterior, cal establir els paràmetres de mesura. L'interval de rastreig es determina mitjançant els angles inicial i final, la mesura de pas afecta principalment la resolució. En general, a menor grandària de pas més alta resolució; finalment el temps de pas influeix en la relació intensitat/soroll.

ANNEX V

ESPECTROSCÒPIA D'UV-Vis

1. Fonaments teòrics de l'espectroscòpia d'UV-Vis
2. Llei de Lambert-Beer
3. Instrumentació per a la mesura d'absorbàncies de la llum visible i ultraviolada: espectrofotòmetre UV-Vis
4. Determinació del 'band gap'.

1. Fonaments teòrics de l'espectroscòpia d'UV-Vis

El fonament d'aquest tipus d'espectroscòpia es deu a la capacitat dels materials per absorbir radiacions, entre elles les radiacions dins de l'espectre UV-Vis. Les longituds d'ona de les radiacions que un material pot absorbir i l'eficiència amb què s'absorbeixen depenen de l'estructura atòmica i de les condicions del medi, de manera que aquesta tècnica constitueix un valuós instrument per a la determinació i caracterització de materials.

Els materials poden absorbir energia lluminosa i emmagatzemar-la en forma d'energia interna. Això permet posar en funcionament cicles vitals com la fotosíntesi en les plantes i els bacteris. Quan la llum (considerada com a energia) és absorbida per un material s'origina un salt des d'un estat energètic basal o fonamental, E1, a un estat de major energia (estat excitat), E2. I només s'absorbirà l'energia que permeta el salt a l'estat excitat.

Cada material presenta unes bandes d'energia que el distingeix de la resta de materials. Com a conseqüència, l'absorció que presenta un material a diferents longituds d'ona, és a dir, el seu espectre d'absorció, constitueix un senyal d'identitat d'aquesta. Finalment, del material en forma excitada allibera l'energia absorbida fins a l'estat energètic fonamental (fig. 158).

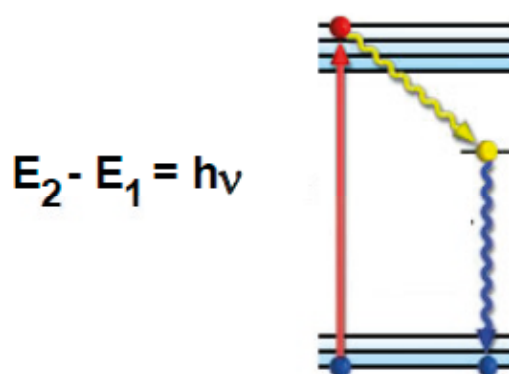


Figura 158. Diagrama de nivells d'energia en un material. L'absorció d'energia lluminosa fa que el material passe des d'un estat fonamental (E1) a un altre excitat (E2). Posteriorment el material relaxa la seua energia mitjançant diferents mecanismes (vibració, rotació, etc.)

En espectroscòpia el terme llum no només s'aplica a la forma visible de radiació electromagnètica, sinó també a les formes UV i IR, que són invisibles. En espectrofotometria d'absorbància s'utilitzen les regions de l'ultraviolat (UV proper, de 195-400 nm) i el visible (400-780 nm) (fig. 159).

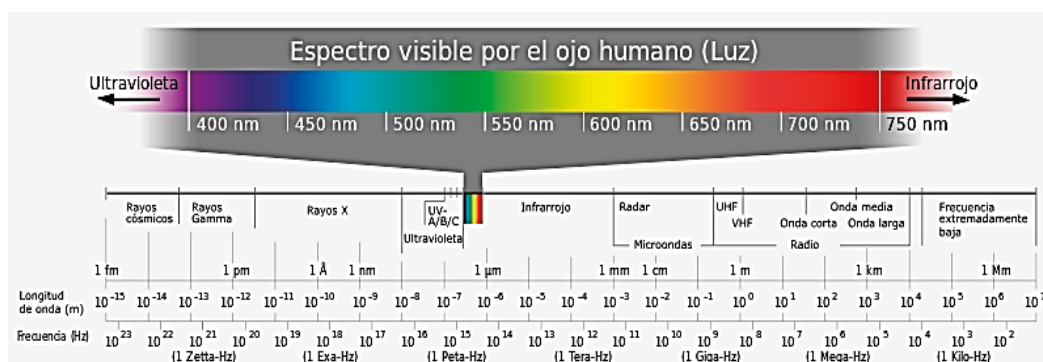


Figura 159. Espectre electromagnètic

La regió UV es defineix com el rang de longituds d'ona de 195 a 400 nm. És una regió d'energia molt alta ($> 3,1$ eV), que provoca dany a l'ull humà, així com cremades comuns. Els compostos amb dobles enllaços aïllats, triples enllaços, enllaços peptídics, sistemes aromàtics, grups carbonils i altres heteroàtoms tenen la seua màxima absorbància a la regió UV, pel que aquesta és molt important per a la determinació qualitativa i quantitativa de compostos orgànics. La font de radiació ultraviolada és habitualment un llum de deuteri.

A la regió visible apreciem el color d'una solució que correspon a les longituds d'ona que transmet, no absorbeix. El color que absorbeix és el complementari del color que transmet. Per tant, per a realitzar mesuraments d'absorció cal que la font de llum incloga les longituds d'ona a les quals absorbeix la solució. La font de radiació visible sol ser un llum de tungstè, que no proporciona prou energia per sota de 320 nm.

2. Llei de Lambert-Beer

La llei de Lambert-Beer també es coneix com a llei de Beer-Lambert-Bouguer i va ser descoberta de formes diferents i independents. En primer lloc, pel matemàtic i astrònom francès Pierre Bouguer el 1729, després pel filòsof i matemàtic alemany, Johann Heinrich Lambert el 1760 i, finalment, pel físic i matemàtic també alemany, August Beer l'any 1852.

Aquesta llei descriu de quina manera la matèria absorbeix la llum. En òptica (branca de la física que s'encarrega de l'estudi de la llum) la llei de Beer afirma que la totalitat de llum que emana d'una mostra pot disminuir a causa de tres fenòmens de la física, que serien els següents:

1. La quantitat de material absorbent en la trajectòria de la llum, la qual cosa es denomina *concentració*.
2. La distància que la llum ha de travessar a través de les mostra. Anomenem a aquest fenomen, *distància del trajecte òptic*.
3. La probabilitat que el fotó d'una longitud d'ona particular siga absorbit pel material. Això és l'*absorbància* o *coeficient d'extinció*.

La relació anterior pot ser expressada de la següent manera:

$$A = -\epsilon cd$$

on,

A = absorbància

ϵ = coeficient d'extinció molar

c = concentració molar

d = recorregut (cm)

A mesura que la llum travessa un mitjà que l'absorbeix, la quantitat de llum absorbida en qualsevol volum correspon a la intensitat de llum que incideix, després es multiplica pel coeficient de l'absorció. Sovint la intensitat d'un feix de llum incident declina significativament a mesura que passa a través del mitjà absorbent. Quan aquesta relació s'expressa com a llei de Bouguer-Lambert-Beer, hem de:

$$T = 10^{-\epsilon cd} \text{ o } T = 10^{-A}$$

La transmitància pot calcular-se com el quocient entre la intensitat final que emergeix de la mostra (I) i la intensitat inicial de la radiació incident (I₀). D'aquesta manera, l'absorció és mesura com:

$$A = -\log_{10}(I/I_0) \text{ o } A = -\log_{10}(T)$$

A continuació, en la figura 160, podem observar un diagrama de l'absorció d'un feix que travessa un recipient de mida l.

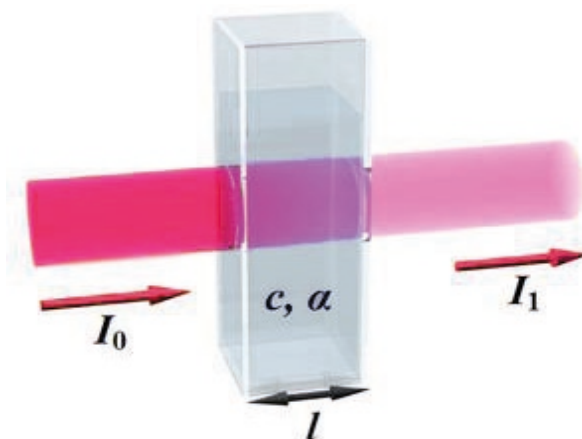


Figura 160. Esquema de l'absorció d'un feix que travessa un recipient de mida l

3. Instrumentació per a la mesura d'absorbàncies de la llum visible i ultraviolada: espectrofotòmetre UV-Vis

El mesurament d'absorbància de la llum per les molècules es realitza en uns aparells anomenats espectrofotòmetres. Encara que poden variar en disseny, especialment amb la incorporació d'ordinadors per a l'anàlisi de dades, tots els espectrofotòmetres consten de:

- Una font d'energia radiant: llum de deuteri i tungstè.
- Un monocromador per a la selecció de radiacions d'una determinada longitud d'ona: filtres, prismes, xarxes de difracció.
- Un compartiment on s'allotja un recipient transparent (cubetes o tubs) que continga la mostra. Poden ser de vidre, quars o plàstic transparent. Per mesurar en el rang UV s'han d'usar les de quars o sílice fos, perquè el vidre no transmet la radiació UV.
- Un detector de llum i un amplificador convertidor dels senyals lluminosos en senyals elèctrics.
- Un registrador o sistema de lectura de dades.

Des del punt de vista operatiu, el primer pas és seleccionar la font de llum i la longitud d'ona a la qual es va a fer la mesura. Es mesura primer l'absorbància del dissolvent (conegut com a blanc) i al qual se li assigna el valor de zero mitjançant l'ajust del comandament, de manera que la intensitat incident i la transmesa siguin iguals ($I_0 = I_t$) i, per tant, l'absorbància és zero. A continuació, es posa en la cel·la la cubeta amb la mostra i es llegeix l'absorbància d'aquesta (fig. 161):



Figura 161. Espectrofotòmetre UV-vis

4. Determinació del 'band gap'

Les propietats òptiques d'un material semiconductor es determinen generalment a través del coneixement de les seues constants òptiques (índex de refracció (n), coeficient d'absorció (α) i bretxa d'energia prohibida (*band gap*), E_g), les quals poden ser obtingudes a partir de mesures experimentals de la transmissió espectral i de càlculs teòrics usant models que tenen en compte els fenòmens d'interferència observats en els espectres de transmissió.

L'espectroscòpia d'absorció d'UV-Vis sovint és usada per a caracteritzar semiconductors de capa prima. A causa de la baixa dispersió en les capes sòlides, és fàcil extreure els valors de E_g del seu espectre d'absorció coneixent la seua espessor. Una forma molt utilitzada per determinar la bretxa d'energia o *band gap* d'una pel·lícula, és utilitzant l'anomenada relació de Tauc, que s'obté en suposar que la part central en les vores de les bandes de conducció i la de valència és parabòlica i està donada per:

$$\alpha E = A (E - E_g)^{1/2}$$

On α és el coeficient d'absorció molar definit per la llei de Lambert-Beer i es relaciona amb l'absorbància, E és l'energia del fotó incident, A és una constant de proporcionalitat i E_g és l'energia de *band gap*. Si elevem l'equació anterior al quadrat:

$$(\alpha E)^2 = B (E - E_g)$$

podem representar la I enfront de $(\alpha E)^2$ i obtenir la gràfica següent (fig. 162):

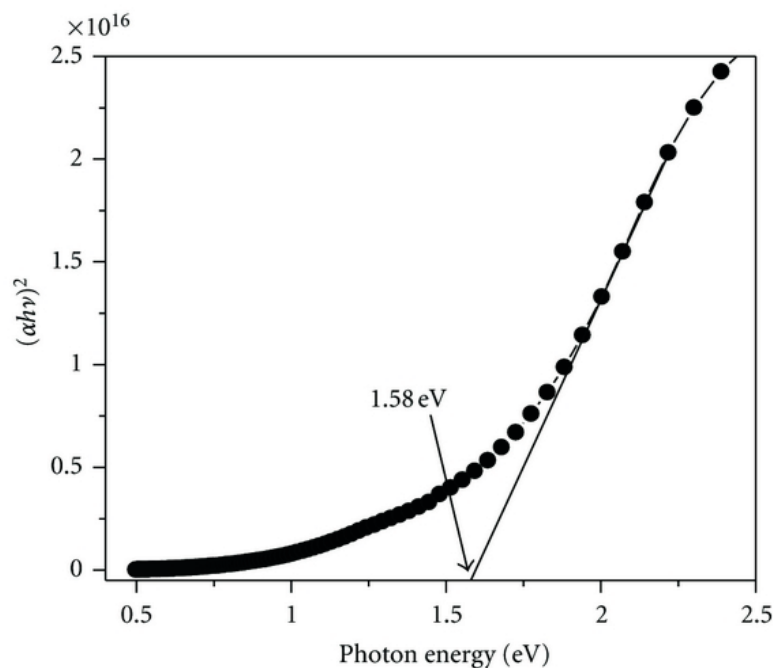


Figura 162. Representació gràfica de l'equació de Tauc

A partir d'aquesta gràfica es pot obtenir el *band gap* (E_g), calculant el punt de tall de la recta tangent a la corba amb l'eix d'abscisses.

ANNEX VI

FITXES DE DIFRACCIÓ

Reference code:	00-052-0868
PDF index name:	Copper Zinc Tin Selenide
Empirical formula:	Cu ₂ Se ₄ SnZn
Chemical formula:	Cu ₂ ZnSnSe ₄

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I-42 m
Space group number:	121
a (Å):	5.6930
b (Å):	5.6930
c (Å):	11.3330
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000

Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	367.31
Z:	2.00

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Alloy, metal or intermetà.l.ics.licic
Quality:	Indexed (I)

Comments

Sample preparation:	Prepared by horizontal gradient freezing from a melt of a stoichiometric mixture of the elements.
Melting point:	805

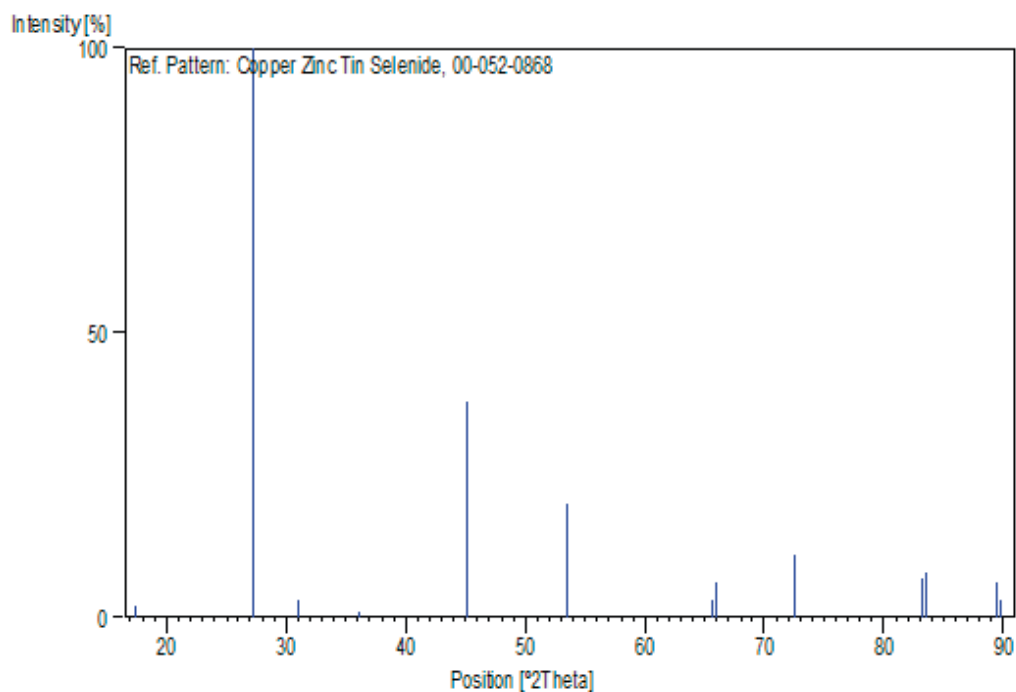
References

Primary reference: Matsushita, H., Maeda, T., Katsui, A., Takizawa, T., *J. Cryst. Growth*, 208, 416, (2000)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	5.09200	17.402	2.0
2	1	1	2	3.28300	27.140	100.0
3	2	0	0	2.87500	31.082	3.0
4	2	1	1	2.48300	36.146	1.0
5	2	0	4	2.01000	45.068	38.0
6	3	1	2	1.71400	53.413	20.0
7	4	0	0	1.42300	65.547	3.0
8	0	0	8	1.41700	65.860	6.0
9	3	1	6	1.30300	72.481	11.0
10	4	2	4	1.16100	83.132	7.0
11	2	2	8	1.15700	83.483	8.0
12	5	1	2	1.09500	89.412	6.0
13	1	1	10	1.09100	89.829	3.0

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 00-026-0575

Mineral name: Kesterite, syn
PDF index name: Copper Zinc Tin Sulfide

Empirical formula: $\text{Cu}_2\text{S}_4\text{SnZn}$
Chemical formula: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: I-42 m
Space group number: 121

a (Å): 5.4270
b (Å): 5.4270
c (Å): 10.8480
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm³): 4.57
Measured density (g/cm³): 4.54
Volume of cell (10⁶ pm³): 319.50
Z: 2.00

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Alloy, metal or intermetallics
Corrosion

Quality: Indexed (I)

Comments

Color: Greenish black
General comments: Intensities verified by calculated pattern.
Additional pattern: To replace 21-883 and 34-1246.

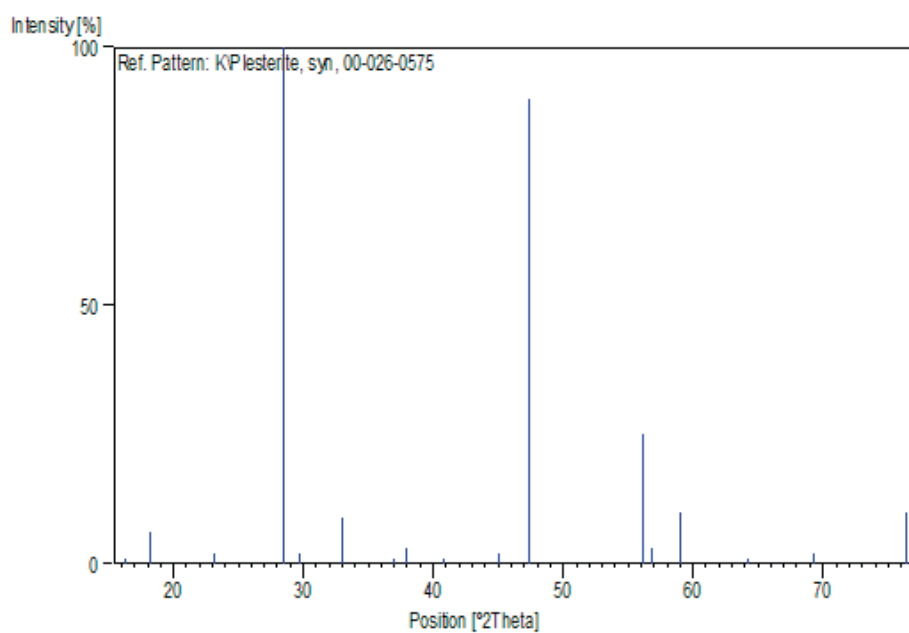
References

Primary reference: Schafer, Nitsche., *Mater. Res. Bull.*, 9, 645, (1974)
Unit cell: Ivanov, V., Pyatenko, Yu., *Zap. Vses. Mineral. O-va*, 88, 165, (1959)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	5.42100	16.338	1.0
2	1	0	1	4.86900	18.205	6.0
3	1	1	0	3.84700	23.101	2.0
4	1	1	2	3.12600	28.531	100.0
5	1	0	3	3.00800	29.676	2.0
6	2	0	0	2.71300	32.990	9.0
7	2	0	2	2.42600	37.026	1.0
8	2	1	1	2.36800	37.967	3.0
9	1	1	4	2.21200	40.759	1.0
10	1	0	5	2.01300	44.997	2.0
11	2	2	0	1.91900	47.332	90.0
12	3	1	2	1.63600	56.178	25.0
13	3	0	3	1.61800	56.860	3.0
14	2	2	4	1.56500	58.971	10.0
15	3	1	4	1.45000	64.179	1.0
16	0	0	8	1.35600	69.231	2.0
17	3	3	2	1.24500	76.445	10.0

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 01-088-2043

Mineral name: Berzelianite, syn
ICSD name: Copper Selenide

Empirical formula: Cu_2Se
Chemical formula: Cu_2Se

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fm-3m
Space group number: 225

a (Å): 5.6940
b (Å): 5.6940
c (Å): 5.6940
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm^3): 7.41
Volume of cell (10^6 pm^3): 184.61
Z: 4.00

RIR: 3.08

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Alloy, metal or intermetallics.licic
ICSD Pattern

Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 041140

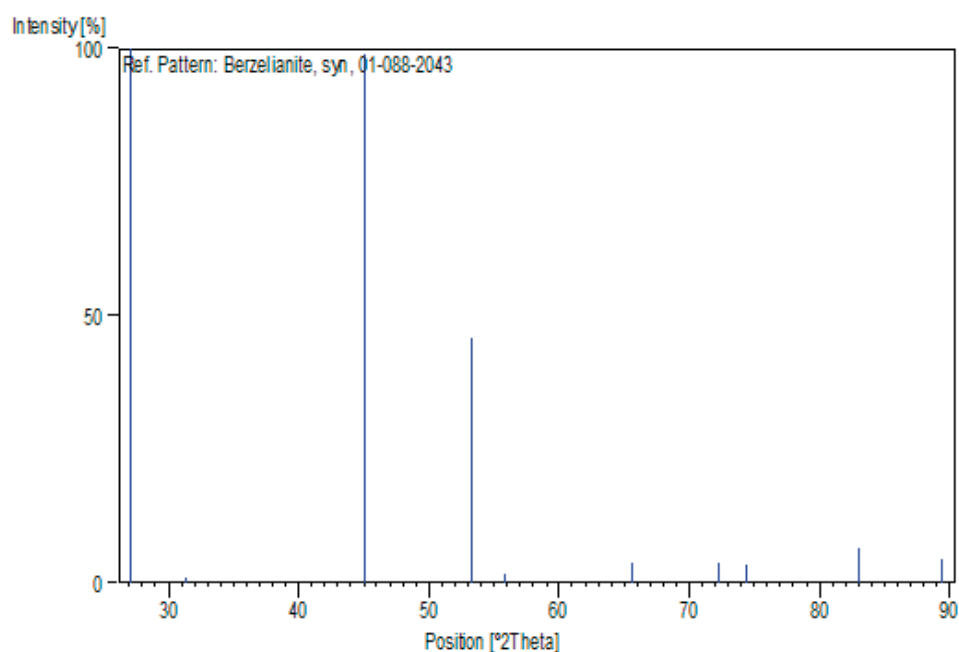
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
Structure: Yamamoto, K., Kashida, S., *J. Solid State Chem.*, 93, 202, (1991)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	3.28743	27.103	100.0
2	2	0	0	2.84700	31.396	0.2
3	2	2	0	2.01313	44.994	99.2
4	3	1	1	1.71681	53.318	46.0
5	2	2	2	1.64372	55.891	1.5
6	4	0	0	1.42350	65.521	3.8
7	3	3	1	1.30629	72.269	3.8
8	4	2	0	1.27322	74.458	3.5
9	4	2	2	1.16228	83.020	6.6
10	5	1	1	1.09581	89.328	4.3

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 00-036-0053
PDF index name: Copper Tin Sulfide
Empirical formula: $\text{Cu}_4\text{S}_6\text{Sn}$
Chemical formula: Cu_4SnS_6

Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral
Space group: $R\bar{3}m$
Space group number: 160

a (Å): 3.7430
b (Å): 3.7430
c (Å): 32.9920
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 120.0000

Calculated density (g/cm^3): 4.69
Volume of cell (10^6 pm^3): 400.29
Z: 1.90

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetallics
Corrosion
Quality: Indexed (I)

Comments

General comments: Compare 33-502.

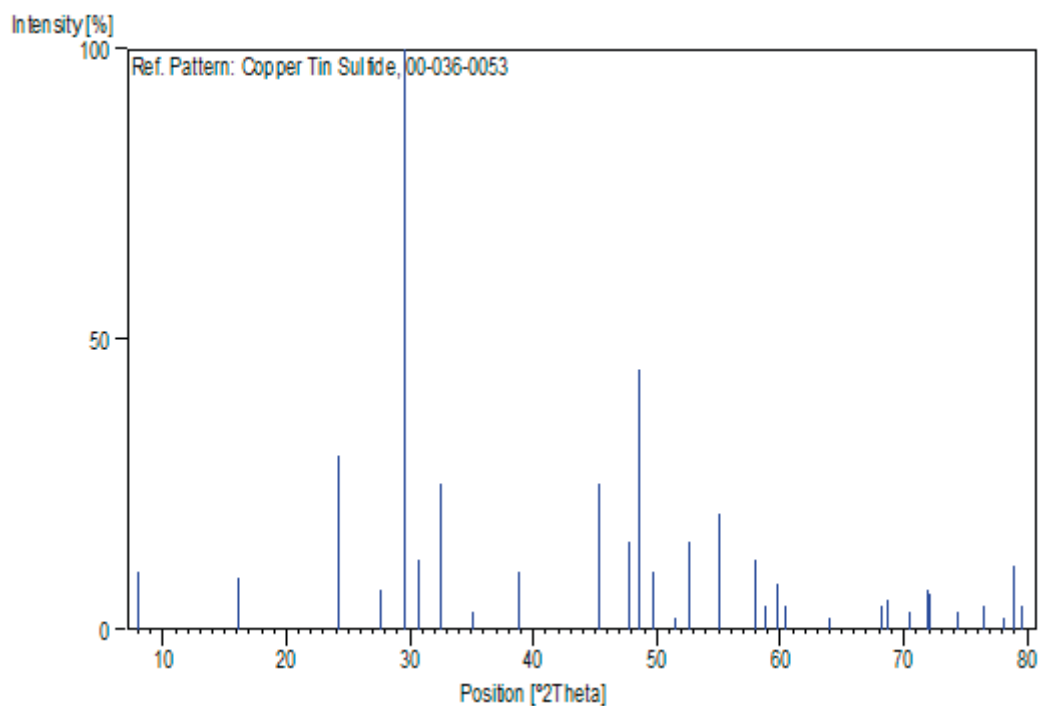
References

Primary reference: Wang, N., *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.*, 1981, 337, (1981)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	3	11.00000	8.031	10.0
2	0	0	6	5.50000	16.102	9.0
3	0	0	9	3.66800	24.245	30.0
4	1	0	1	3.22600	27.629	7.0
5	1	0	4	3.01700	29.585	100.0
6	0	1	5	2.90900	30.710	12.0
7	0	0	12	2.74900	32.546	25.0
8	0	1	8	2.54800	35.193	3.0
9	1	0	10	2.31200	38.923	10.0
10	1	0	13	1.99800	45.354	25.0
11	0	1	14	1.90600	47.675	15.0
12	1	1	0	1.87100	48.624	45.0
13	0	0	18	1.83300	49.699	10.0
14	1	1	6	1.77100	51.564	2.0
15	1	0	16	1.73900	52.585	15.0
16	1	1	9	1.66600	55.080	20.0
17	0	2	4	1.59000	57.955	12.0
18	0	0	21	1.57000	58.765	4.0
19	1	1	12	1.54700	59.726	8.0
20	1	0	19	1.53000	60.459	4.0
21	0	2	10	1.45400	63.981	2.0
22	0	0	24	1.37500	68.142	4.0
23	0	2	13	1.36600	68.653	5.0
24	2	0	14	1.33600	70.420	3.0
25	0	1	23	1.31200	71.906	7.0
26	1	1	18	1.31000	72.033	6.0
27	0	2	16	1.27400	74.405	3.0
28	2	0	17	1.24400	76.517	4.0
29	0	0	27	1.22200	78.153	2.0
30	2	1	4	1.21200	78.923	11.0
31	1	1	21	1.20300	79.631	4.0

Stick Pattern



Name and formula

Reference code:	00-005-0566
Mineral name:	Sphalerite, syn
Common name:	blende
PDF index name:	Zinc Sulfide
Empirical formula:	SZn
Chemical formula:	ZnS

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	F-43m
Space group number:	216
a (Å):	5.4060
b (Å):	5.4060
c (Å):	5.4060
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000

Calculated density (g/cm³): 4.10
Measured density (g/cm³): 3.90
Volume of cell (10⁶ pm³): 157.99
Z: 4.00

RIR: 3.90

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Alloy, metal or intermetallics
Corrosion
Common Phase
Educational pattern
Forensic
NBS pattern

Quality: Indexed (I)

Comments

Color: White, yellow white
General comments: Opaque mineral optical data on specimen from Snailsbeach, Minsterly, Shropshire, England: RR₂R_e = 16.7, Disp. = 16, VHN₁₀₀ = 218-227, Color values .303, .309, 16.6, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Measured density and color from *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.*, I 211.
Sample preparation: Prepared at 940 C by RCA Laboratory.
Analysis: Spectroscopic analysis: < 0.1 % Cu; < 0.01 % B, Fe, Mg, Si; < 0.001 % Al, Ca.
Additional pattern: See 24-1137 for cadmium substitution.
Temperature: Pattern taken at 26 C.

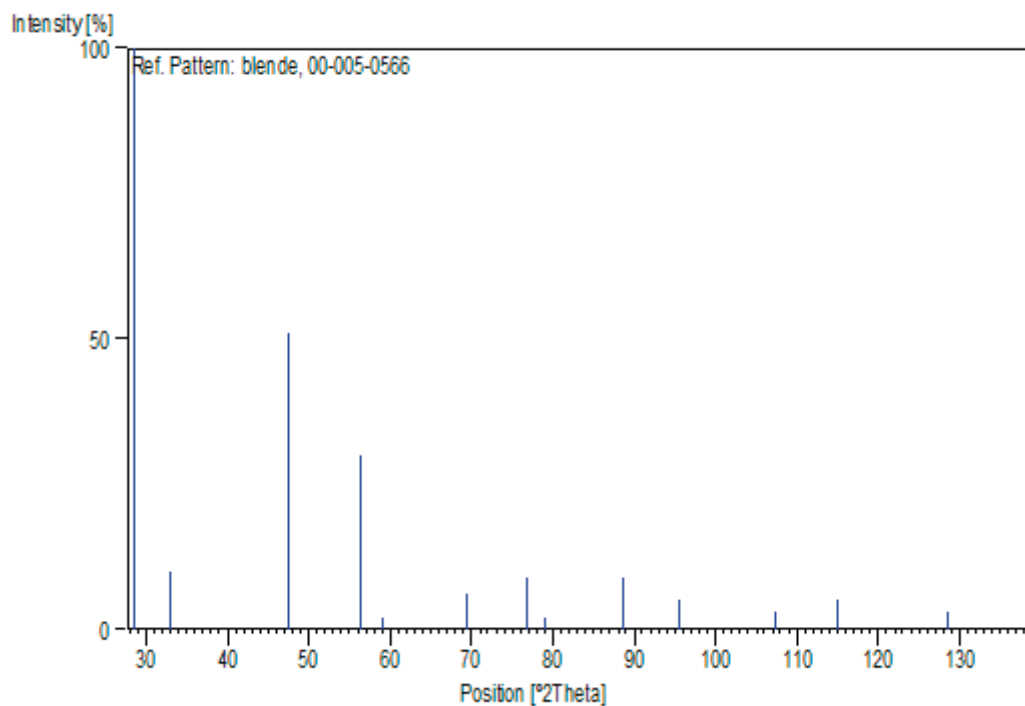
References

Primary reference: Swanson, Fuyat., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ.* 539, II, 16, (1953)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	3.12300	28.559	100.0
2	2	0	0	2.70500	33.090	10.0
3	2	2	0	1.91200	47.516	51.0
4	3	1	1	1.63300	56.291	30.0
5	2	2	2	1.56100	59.137	2.0
6	4	0	0	1.35100	69.524	6.0
7	3	3	1	1.24000	76.809	9.0
8	4	2	0	1.20900	79.157	2.0
9	4	2	2	1.10340	88.552	9.0
10	5	1	1	1.04030	95.541	5.0
11	4	4	0	0.95570	107.415	3.0
12	5	3	1	0.91380	114.909	5.0
13	6	2	0	0.85480	128.618	3.0
14	5	3	3	0.82440	138.255	2.0

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 00-001-0690

PDF index name: Zinc Selenium

Empirical formula: SeZn
Chemical formula: ZnSe

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: F-43m
Space group number: 216

a (Å): 5.6500
b (Å): 5.6500
c (Å): 5.6500
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Measured density (g/cm³): 5.42
Volume of cell (10⁶ pm³): 180.36

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Inorganic
Quality: Blank (B)

Comments

Deleted by: Deleted by NBS 5-522.
Color: Yellowish red
Optical data: B = 2.89
Melting point: > 1100

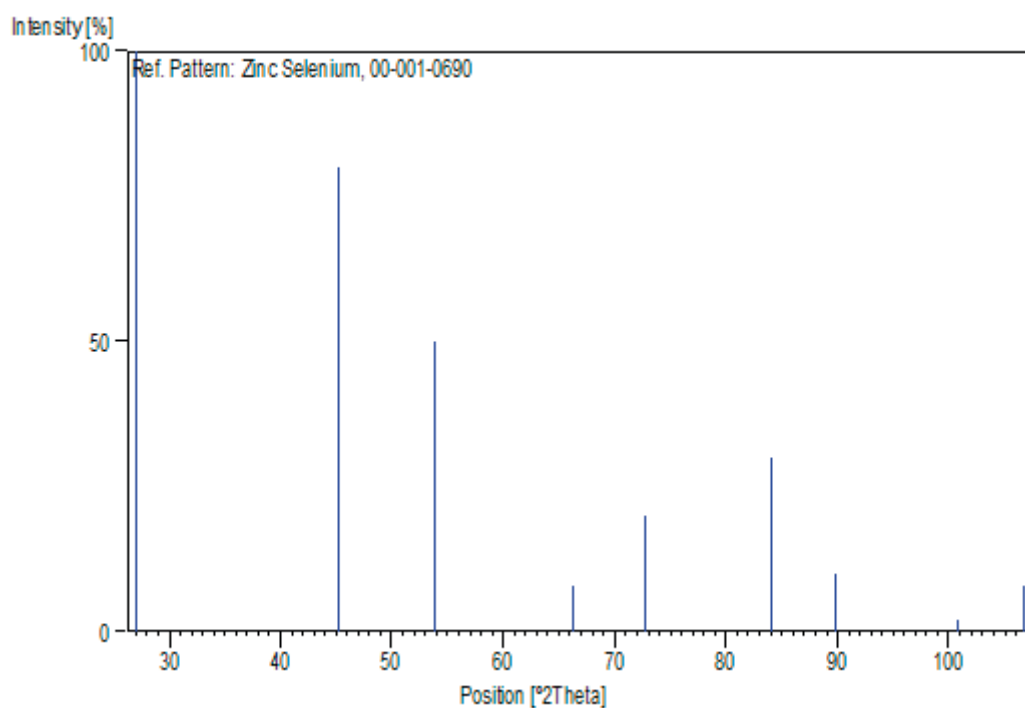
References

Primary reference: New Jersey Zinc Co., Palmerton, PA, USA.,
Private Communication
Optical data: *Data on Chem. for Cer. Use, Natl. Res. Council*
Bull. 107
Unit cell: *The Structure of Crystals, 1st Ed.*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	3.28000	27.165	100.0
2	2	2	0	2.00000	45.306	80.0
3	3	1	1	1.70000	53.888	50.0
4	4	0	0	1.41000	66.229	8.0
5	3	3	1	1.30000	72.675	20.0
6	4	2	2	1.15000	84.107	30.0
7	5	1	1	1.09000	89.934	10.0
8	4	4	0	1.00000	100.762	2.0
9	5	3	1	0.96000	106.719	8.0

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 01-083-2437

ICSD name: SELENIUM

Empirical formula: Se

Chemical formula: Se

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
Space group: P3121
Space group number: 152

a (Å): 4,0520
b (Å): 4,0520
c (Å): 5,0380
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm³): 5,49
Volume of cell (10⁶ pm³): 71,64
Z: 3,00

Status, subfiles and quality

Status: Diffraction data collected at non ambient pressure
Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetal·lics·licic
ICSD Pattern
Quality: Calculated (C)

References

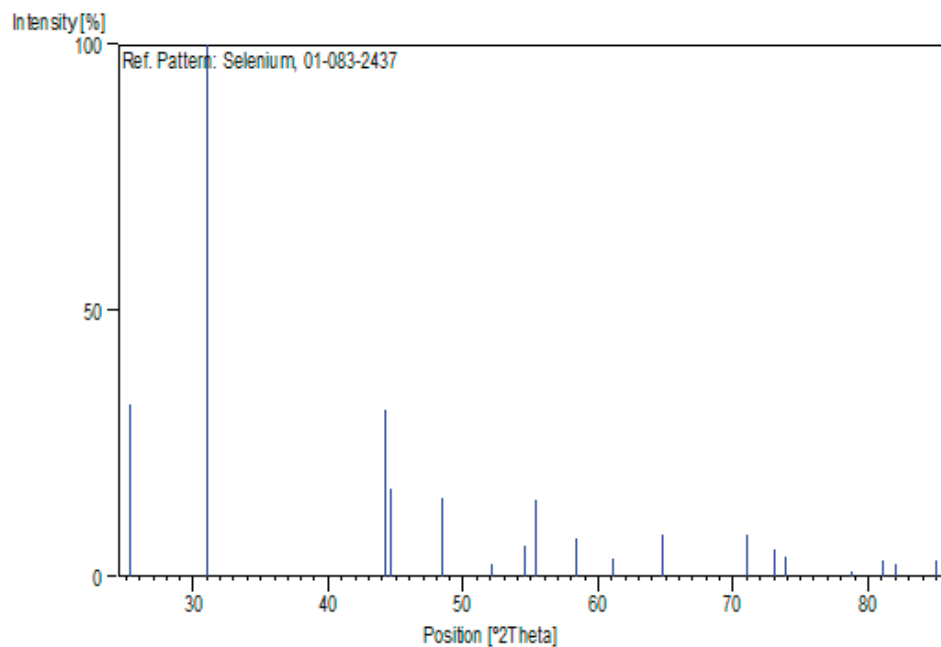
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*,
(1997)
Structure: Keller, R., Holzapfel, W.B., Schulz, H., *Phys.*
Rev. B: Condens. Matter, 16, 4404, (1977)

Peak list

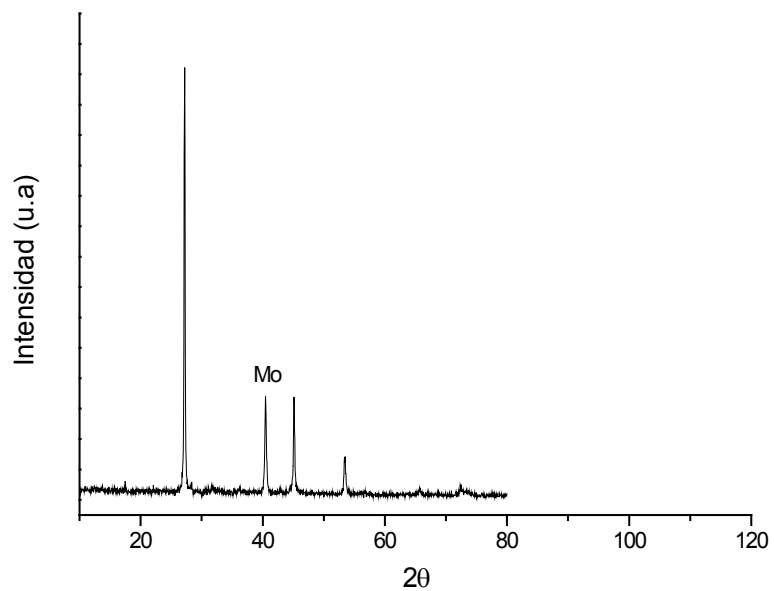
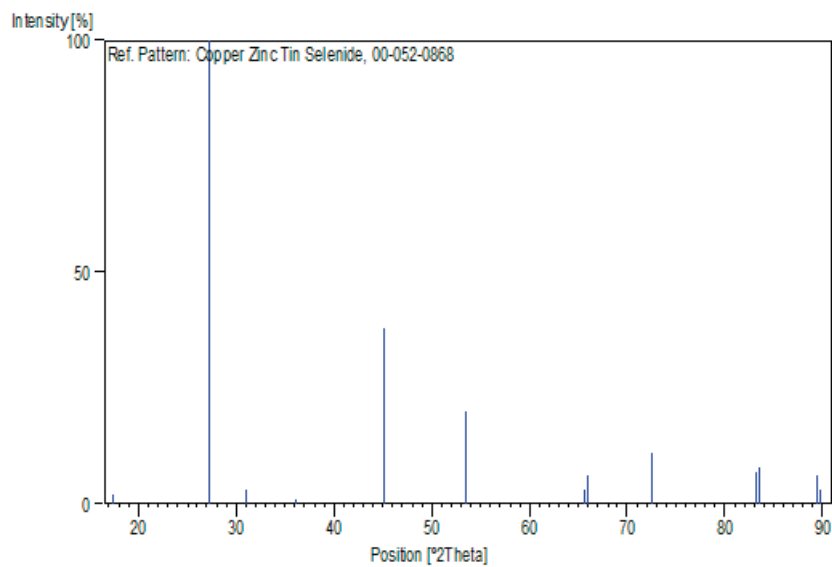
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	3,50913	25,361	32,4
2	1	0	1	2,87948	31,033	100,0
3	0	1	2	2,04635	44,225	31,5
4	1	1	0	2,02600	44,693	16,4
5	1	1	1	1,87970	48,384	14,7
6	2	0	0	1,75457	52,083	2,2
7	0	0	3	1,67933	54,606	5,8

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
8	2	0	1	1,65696	55,406	14,6
9	1	1	2	1,57873	58,408	7,3
10	1	0	3	1,51481	61,130	3,3
11	0	2	2	1,43974	64,692	8,0
12	2	1	0	1,32633	71,010	8,0
13	1	1	3	1,29292	73,137	5,0
14	1	2	1	1,28262	73,821	3,8
15	0	2	3	1,21319	78,831	0,9
16	1	0	4	1,18545	81,052	3,2
17	2	1	2	1,17359	82,046	2,5
18	0	3	1	1,13940	85,073	3,0

Pattern



Exemple

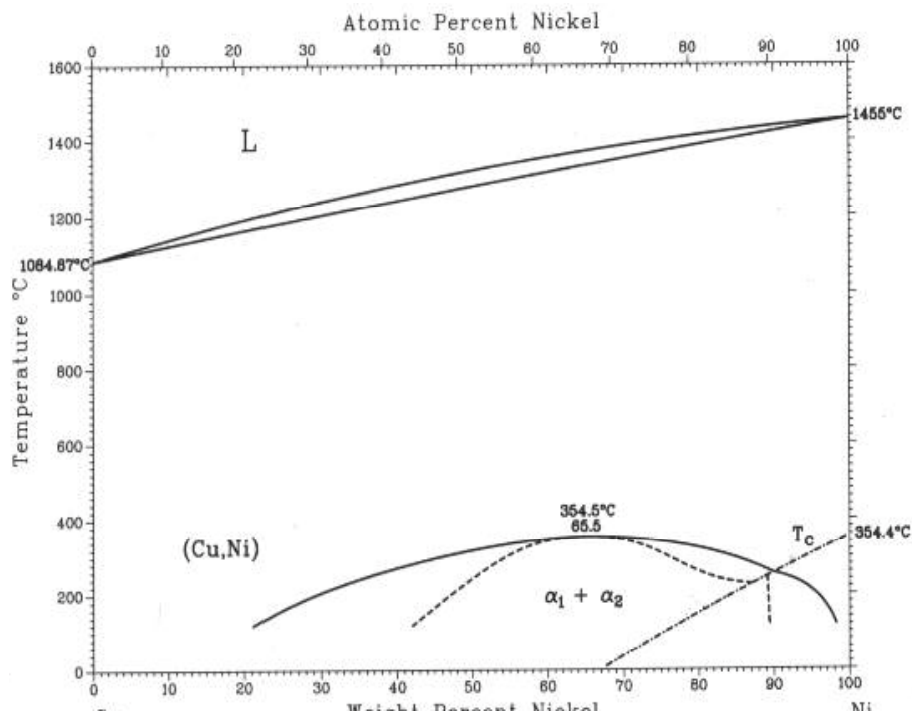


Annex II

Exercicis i problemes

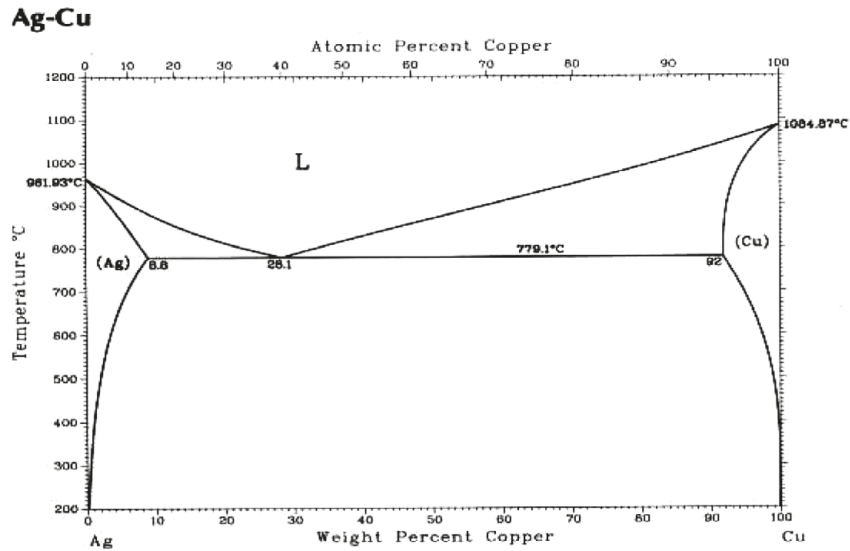
TEMA 1. METALLS I ALIATGES

1. Determineu per a un aliatge amb el 20 % de Ni:



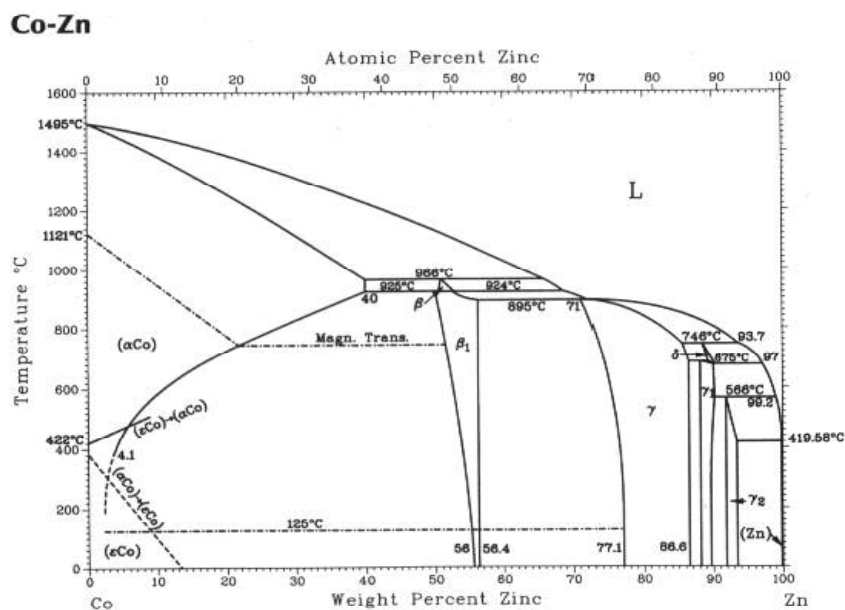
- La corba de refredament des de 1300 °C fins a temperatura ambient.
- Les transformacions que experimenta en refredar-se lentament des de l'estat líquid fins a la temperatura ambient. Regió bifàsica a 1150 °C on $C_L = 18\%$ i $C = 27\%$.
- Indiqueu el nom de les fases, el seu percentatge relatiu i la seua composició.

2. Determineu per un aliatge amb el 40 % d'Ag:

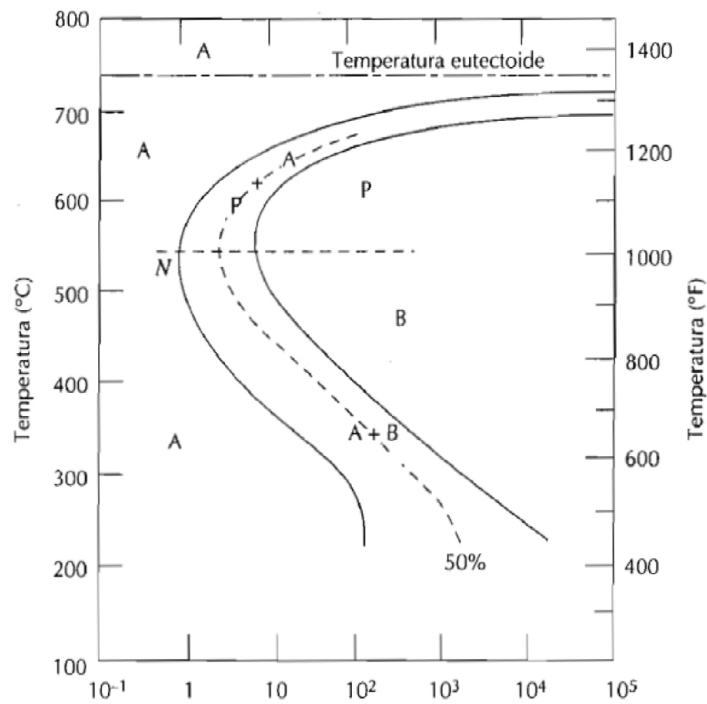


- La corba de refredament des de 1000 °C fins a 500 °C.
- Les transformacions que experimenta en refredar-se lentament des de l'estat líquid fins a la temperatura ambient.
- El percentatge de fases i la seua composició de 1100 °C, 800 °C i 750 °C.
- Dibuixeu les microestructures resultants i el nombre de les fases.

3. Considereu el diagrama de fases Cu-Zn de la figura i identifiqueu les reaccions invariants de tres fases en el diagrama de Cu-Zn. Expliqueu en què consisteix i la seua microestructura.

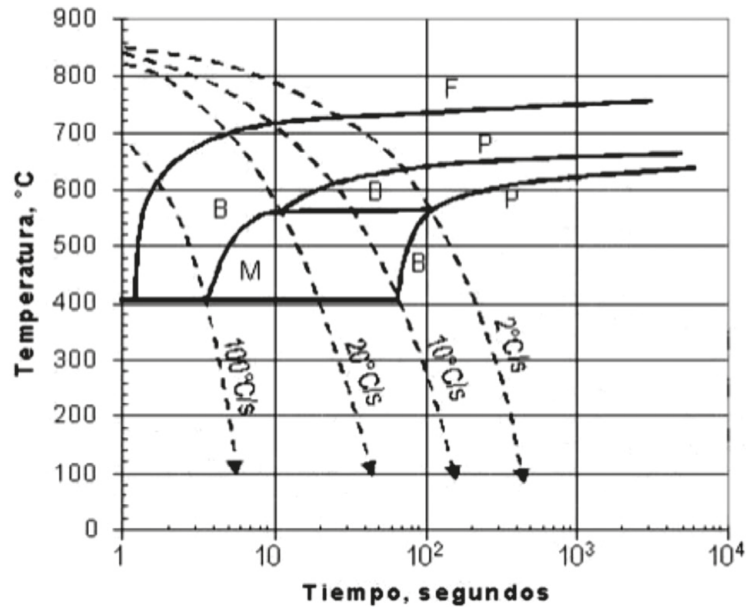


4. Considereu el diagrama de transformació isotèrmica de l'acer de composició eutectoide de la figura adjunta:

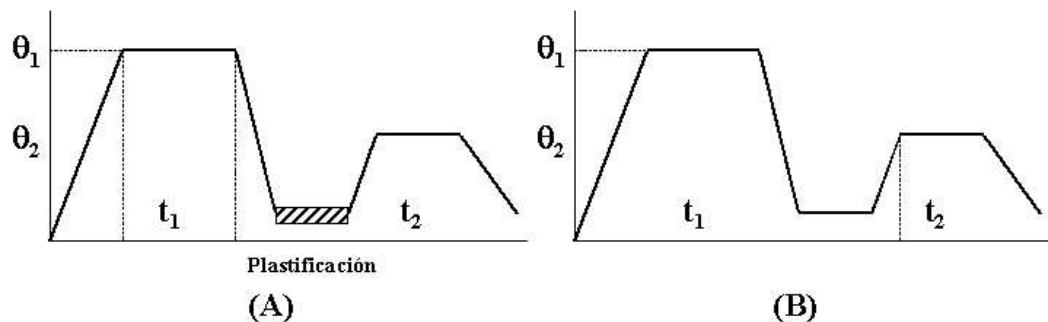


- a) Expliqueu com s'obtenen experimentalment i què representen cadascuna de les corbes.
- b) Especifiqueu la naturalesa de la microestructura resultant d'una proveta sotmesa als tractaments següents:
 - i. Refredament ràpid fins a 350 °C on es mantenen durant 10⁴ s a temperatura ambient.
 - ii. Refredament ràpid fins a 250 °C on es manté durant 100 s a temperatura ambient.
 - iii. Refredament ràpid a 650 °C on es manté durant 20 s, refredament ràpid a 400 °C on es manté durant 10³ s i es tempra a temperatura ambient.

5. La següent figura mostra el diagrama TTT d'un acer de baix aliatge amb un 0,2 % en C. Indiqueu les microestructures que s'hi obtenen en funció de les diferents velocitats de refredament:

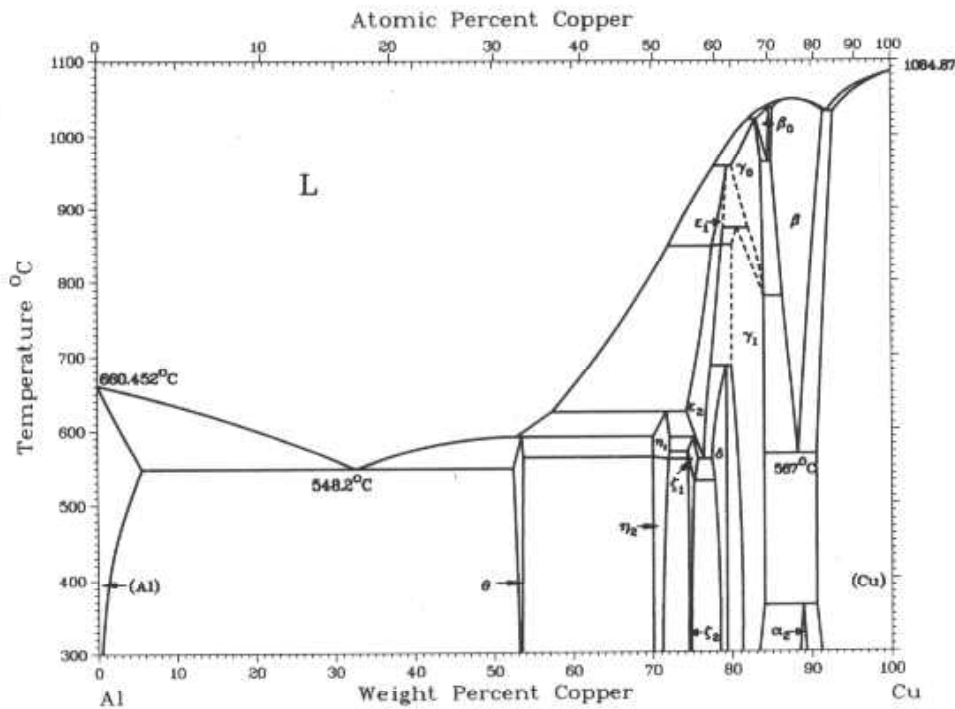


6. Un aliatge endurible mitjançant precipitació de segones fases, pot fer-ho mitjançant els processos tèrmics representats en les figures següents



- Assenyeu sobre els gràfics A i B les diferents etapes del procés.
- Quines característiques ha a presentar el diagrama de fases d'aquests aliatges?
- Quin avantatge tecnològic presenta el procés amb deformació plàstica intermèdia?
- Quina limitació presenta aquest procés amb deformació plàstica intermèdia?

7. Els aliatges Al-Cu constitueixen un exemple característic d'aliatges enduribles per precipitació. Segons la figura següent, indiqueu:



- L'interval de composicions que poden sotmetre's a envelliment.
 - Les temperatures òptimes de línia o homogeneïtzació per als aliatges Al-4.5 % Cu.
 - Les temperatures d'envelliment artificial aplicables, sabent que per a aquest tipus d'aliatges, l'òptim es troba entre $0.20 T_{\text{hom}}$ i $0.30 T_{\text{hom}}$.
 - Els percentatge en pes teòric de fase que presenta l'aliatge, a 25 °C, quan aquesta es troba completament sobreenvellida.
8. El metall A (T_f 800°C) i el metall de B (T_f =1050 C), són completament solubles en estat líquid. En estat sòlid, la màxima solubilitat a 750 °C, de B a A és del 9 % i d'A a B del 8 % en pes; a temperatura ambient, la màxima solubilitat de B a A és del 4 % i d'A a B de l'1,5 %. Traceu les corbes de líquid, sòlid i de transformació. Hi ha una reacció invariante a 750 °C i 60 % d'A. És possible el procés d'envelliment?

9. Construïu el diagrama de fases del sistema plom-antimoni i completeu les fases presents en aquest.

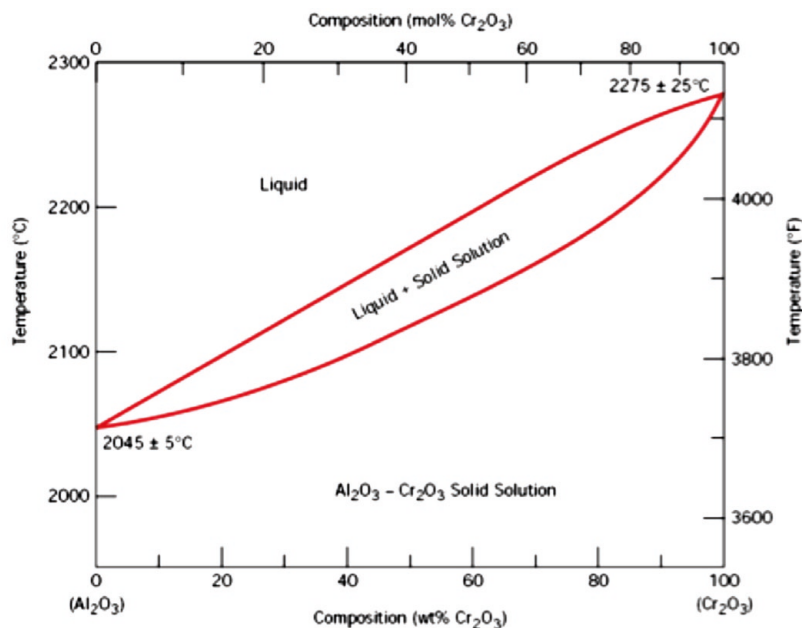
- a) Temperatura de fusió del Pb, 328 °C.
- b) Temperatura de fusió del Sb, 631 °C.
- c) Composició eutèctica, l'11 % d'antimoni.
- d) Solubilitat de l'antimoni en plom: màxima del 4 % al 252 i nul·la a 25 °C.
- e) Solubilitat del plom en antimoni: màxima de 5 % a 252 i 2 % a 25 °C.

10. Amb les dades de la taula següent, predigieu la solubilitat relativa dels següents elements en el coure:

Element	Radi (nm)	Estructura	Electronegativitat	València
Cu	0.128	FFC	1.8	2
Zn	0.133	HCP	1.7	2
Pb	0.175	FCC	1.6	2
Si	0.117	FCC	1.8	4
Ni	0.125	FCC	1.8	2
Al	0.143	FCC	1.5	3
Be	0.114	HCP	1.5	2

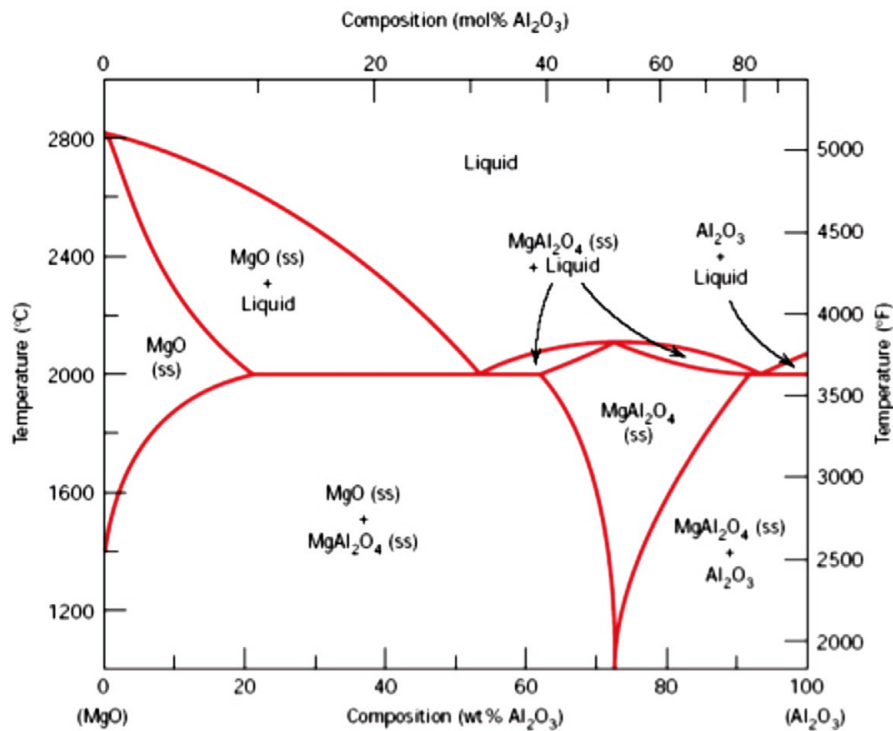
TEMA 2. SÒLIDS INORGÀNICS IÒNICS, CERÀMICS I AMORFS

1. Prediguen el nombre de coordinació per als sòlids iònics CsCl i NaCl. Utilitzeu els següents radis per a la seua predicció: $r_{\text{Cs}^+} = 0,170 \text{ nm}$, $r_{\text{Na}^+} = 0,102 \text{ nm}$, $r_{\text{Cl}^-} = 0,181 \text{ nm}$.
2. Calculeu el factor d'empaquetament iònic per al CsCl. Els radis iònics són: $r_{\text{Cs}^+} = 0,170 \text{ nm}$ i $r_{\text{Cl}^-} = 0,181 \text{ nm}$.
3. Calculeu la densitat del NaCl a partir de la seua estructura cristal·lina, els radis dels ions Na^+ i Cl^- i les masses atòmiques del Na i Cl. El radi iònic del Na^+ és de $0,102 \text{ nm}$ i el del Cl^- és de $0,181 \text{ nm}$. La massa atòmica del Na és de $22,99 \text{ g/mol}$ i la del Cl és de $35,45 \text{ g/mol}$.
4. Calculeu la densitat de la blenda de zinc (ZnS). Supposeu que l'estructura consta d'ions i que el radi iònic del Zn^{2+} és de $0,06 \text{ nm}$ i el del S^{2-} és de $0,184 \text{ nm}$. La massa atòmica del Zn és de $65,40 \text{ g/mol}$ i la del S és de $32,06 \text{ g/mol}$.
5. Calculeu la densitat del UO_2 que té l'estructura de fluorur de calci, CaF_2 . Els radis de l' U^{+4} és de $0,105 \text{ nm}$ i el de l' O^{2-} és de $0,132 \text{ nm}$. La massa atòmica del U és de $238,0 \text{ g/mol}$ i la de l'O és de $15,99 \text{ g/mol}$.
6. A la vista del diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, indiqueu els següents aspectes:



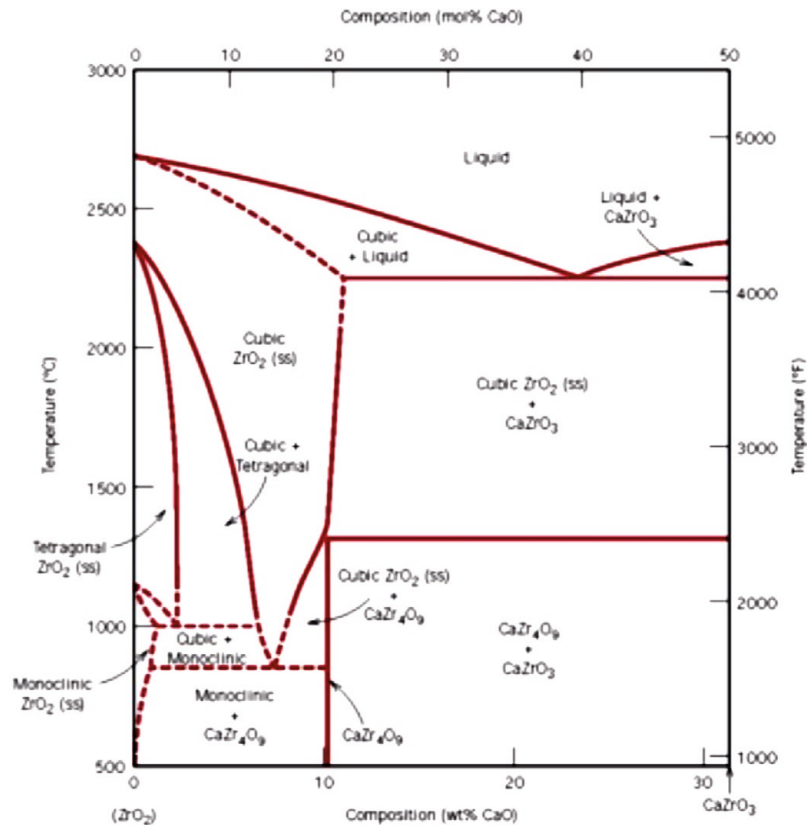
- Quina és la línia de liquidus i de sòlidus?
- Podries indicar si hi ha formació d'algun compost o per contra es forma una dissolució sòlida en tot el rang de composicions?
- En quina forma física trobarem una composició del 20 % en pes de Cr_2O_3 en Al_2O_3 a $2200\text{ }^\circ\text{C}$? I a $2000\text{ }^\circ\text{C}$?
- A quina temperatura en aquesta mateixa composició, a més del compost sòlid, trobarem també fase líquida?

7. S'indica el diagrama de fases del sistema $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.



- Assenyaleu en el gràfic els punts eutèctics.
- Quin compost es forma i, si es forma, quina és la seua composició en percentatge de pes i en percentatge de mols?
- Hi ha solubilitat total d'ambdues espècies, MgO i Al_2O_3 ? Per què?

8. Siga el sistema binari ZrO_2 -CaO.



- Indiqueu sobre el diagrama el percentatge en pes de CaO necessari perquè es formi el compost $CaZrO_3$.
- Assenyaleu els punts eutèctics i eutectoides del diagrama.
- Quina quantitat afegiríem de CaO perquè s'estabilitzi la ZrO_2 en la fase cúbica?

9. A partir de la fórmula de càrrega, calculeu el percentatge en pes dels òxids que conté la mescla, així com el percentatge en mols. A partir d'aquestes dades, calculeu la fórmula de Seger.

Fórmula de càrrega (FC) %	
Argila anglesa	50
Quars	6
Feldespat sòdic	20
Feldespat potàssic	20
Talc	4

Composició de les matèries primeres expressada en òxids de percentatge en pes:

Caolinita: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Quars: SiO_2

Feldespat sòdic: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$

Feldespat potàssic: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$

Talc: $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

		% en pes			
Pm (g/mol)	Òxids	Argila anglesa	Feldespat sòdic	Feldespat potàssic	Talc
60.1	SiO_2	61	70	70	60
102	Al_2O_3	26	17.5	17	
62	Na_2O	-	10	2	
94	K_2O	2		10	
40.3	MgO	-	-		30
159.6	Fe_2O_3	1	-		
80	TiO_2	1,4	-		
	PPC	8,6			10
	altres	-	2.5	1	

10. A partir de la fórmula de càrrega expressada en kg, calculeu el percentatge en pes dels òxids que conté la mescla, així com el percentatge en mols. A partir d'aquestes dades, calculeu la fórmula de Seger.

Fórmula de càrrega (FC) kg	
Feldespat potàssic	700
Creta	440
Caolí	300
Quars	360
Òxid de calci	80
Carbonat de bari	120

Suposeu que el feldespat potàssic és el mateix que en el problema anterior, i que el quars, l'òxid de zinc, la creta i el carbonat de bari són purs. La fórmula química del caolí correspon a $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Feldespat potàssic: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$

Creta: CaCO_3

Caolinita: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Quars: SiO_2

11. Passeu de fórmula de Seger a fórmula de càrrega, considerant el feldespat potàssic indicat en aquest problema i altres matèries primeres com carbonat sòdic, creta i alúmina:

Fórmula de Seger					
Òxids bàsics		Òxids amfòters		Òxids àcids	
0,150	K_2O	0,500	Al_2O_3	1,125	SiO_2
0,576	Na_2O				
0,309	CaO				

Dades:

Feldespat potàssic	
Òxid	% en pes
SiO_2	68,0
Al_2O_3	18,0
Na_2O	2,5
K_2O	10,5
CaO	0,5

12. Passeu de fórmula de Seger a fórmula de càrrega, considerant el caolí i el talc indicats en aquest exercici, i sílice:

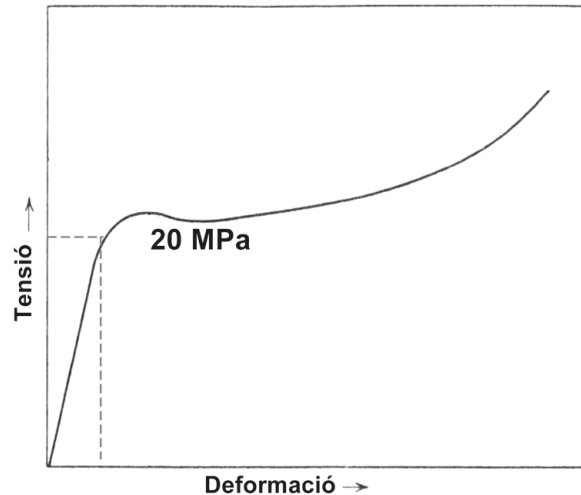
Fórmula de Seger					
Òxids bàsics		Òxids amfòters		Òxids àcids	
0,0278	K ₂ O	1,4701	Al ₂ O ₃	6,0580	SiO ₂
0,9704	MgO				
0,0018	CaO				

Caolí	
Òxid	% en pes
SiO ₂	47,0
Al ₂ O ₃	38,2
K ₂ O	1,2
Fe ₂ O ₃	0,5

Talc	
Òxid	% en pes
SiO ₂	58,9
MgO	30,0
CaO	2,5

TEMA 3. POLÍMERS

1. Determineu el mòdul d'elasticitat i la tensió de deformació per al polímer polimetilmetacrilat.



2. La resistència a tracció i el nombre mitjà molecular per dos polímers de polimetilmetacrilat són:

50 MPa i 30000 g/mol
150 MPa i 50000 g/mol

Estimeu la resistència a tracció d'un polímer amb nombre molecular mitjà de 40000 g/mol.

3. La resistència de tracció i el nombre mitjà molecular per dos polímers de polietilè són:

90 MPa i 20000 g/mol
180 MPa i 40000 g/mol

Estimeu el nombre mitjà molecular d'un polímer amb resistència a tracció de 140MPa.

4. 60kg de cautxú va ser vulcanitzat amb 4,5 kg de S. Quina fracció d'entrecreuaments són possibles, assumint que sis àtoms de S participen en cada encreuament?

5. Per a cadascuna de les següents parelles de polímers, dibuixeu la gràfica de volum específic davant la temperatura:

- a) Polietilè lineal amb pes mitjà de 75000 g/mol i polietilè ramificat de 50000 g/mol.
- b) Clorur de polivinil esferoïdal amb un 50 % de cristal·linitat i grau de polimerització de 5000 davant el clorur de polivinil esferoïdal amb un 50 % de cristal·linitat i grau de polimerització de 10000.
- c) Poliestirè totalment amorf amb grau de polimerització de 7000 i polipropilè totalment amorf amb grau de polimerització de 7000.

6. Per a cadascuna de les següents parelles de polímers, expliqueu les diferències quant a la resistència a la tracció entre tots dos.

- a) Clorur de polivinil isotàctic amb pes mitjà de 90000 g/mol i atàctic de 60000 g/mol.
- b) Copolímer d'acrilonitril i butadiè 10 % d'entrecreuant amb un altre de 5 %.
- c) Polièster i politetrafluor d'etilè lleugerament entrecreuat.

7. Expliqueu breument la influència en la resistència a la tracció dels següents factors:

- a) Pes molecular.
- b) Grau de cristal·linitat.
- c) Deformació per extrusió.
- d) Recuit d'un polímer no deformat.
- e) Recuita d'un polímer extruït.

8. Calculeu els valors de les constants n i k per a la cristal·lització del polipropilè a 150 °C.

$$y = 1 - e^{-kt^n}$$

9. Determineu la quantitat de glicol que ha d'afegir-se a 20 kg d'àcid tereftàlic per aconseguir una cadena lineal de polietilentereftalat i la massa resultant.

10. Esmenteu quatre factors que determinen la tècnica de processat d'un polímer.