

CONTRIBUCIÓ DE
LES MESURES TERMODINÀMIQUES AL
MILLOR CONEIXEMENT D'ALGUNS
MATERIALS D'INTERÈS TECNOLÒGIC

per

*M. D. BARÓ, S. SURINACH, N. CLAVAGUERA * I
M. T. CLAVAGUERA-MORA*

Departament de Termologia, Facultat de Ciències,
Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra

* Departament d'Òptica, Facultat de Física,
Universitat de Barcelona

Una de les raons bàsiques que ens ha animat a la presentació d'aquesta ponència és donar a conèixer les línies de recerca i l'instrumental científic del GRUP DE PROPIETATS TÈRMiques DEL DEPARTAMENT DE TERMOLOGIA DE LA UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA, per tal de contribuir, dintre de les nostres possibilitats, a millorar el nivell de coneixement i de relació entre la universitat i la indústria del nostre País.

Els contactes que hem tingut darrerament amb diferents indústries, encara que en nombre escàs, ens han permès de comprovar com, moltes vegades, la recerca bàsica, que fan fonamentalment els departaments universitaris, pot tenir una aplicació immediata per solucionar problemes concrets de la producció industrial i és una llàstima que, a causa del mutu desconeixement de les disponibilitats i de les potencialitats, es perdin beneficis substanciosos, i més en els moments actuals, en què se'ns fa difícil d'acceptar una Universitat aïllada de la societat. És per això que considerem que, per petita que sigui la nostra contribució, s'han de promocionar el màxim les relacions entre la recerca i la producció industrial i no s'han de desaproveitar les experiències concretes, per tal de perfeccionar les possibles línies d'actuació.

El contingut d'aquesta ponència es pot centrar en dos punts:

— Presentació del nostre grup de recerca, donant a conèixer l'utilatge científic de què disposem i les tècniques que tenim en funcionament per dur a terme les línies d'investigació que desenvolupem actualment.

— Explicació de les peculiaritats de les tècniques emprades i de llurs possibles aplicacions.

El GRUP DE PROPIETATS TÈRMiques DEL DEPARTAMENT DE TERMOLOGIA DE LA UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA està treballant des de fa més de vuit anys en l'estudi de vidres, especialment de vidres calcogenurs i metàl·lics. Aquests materials són interessants, ja que presenten alhora propietats elèctriques i òptiques (vidres calcogenurs) o propietats mecàniques i magnètiques (vidres metàl·lics), adients a un gran nombre d'aplicacions. Tanmateix, cal assenyalar la dificultat que comporta establir aquestes propietats, pel fet que es tracta de materials desordenats i, per tant, sotmesos a fenòmens de relaxació fins a un estat més estable, i perquè s'origina fàcilment la cristallització del material per activació tèrmica.

En escalfar un vidre podem trobar els accidents tèrmics següents: la transició vítria, la temperatura de Curie (en els vidres metàl·lics), una o algunes recristal·litzacions i, a la fi, la fusió. La transició vítria i la temperatura de Curie impliquen una variació de la capacitat calorífica, la recristal·lització es visualitza per un o alguns processos exotèrmics, i la fusió es caracteritza mitjançant un o més processos endotèrmics.

La tasca que portem a terme consisteix en el següent:

— Preparació dels vidres.

— Observació de l'evolució del comportament dels vidres, mitjançant diferents tractaments tèrmics, per tal de determinar si hi ha relaxació cap a un estat termodinàmic d'equilibri d'energia lliure més baixa.

— Determinació experimental de les temperatures de transició vítria i/o de les temperatures de Curie, així com de les temperatures de cristallització dels vidres preparats, analitzant la seva variació en funció dels diversos tractaments tèrmics.

— Estudi complet de la cinètica de cristallització (mesura d'energies d'activació, constants de reacció, temps d'inducció, etc.), procedint a la identificació de les fases cristallines, per a la qual cosa es fa necessari el coneixement dels diagrames de fases.

Com és ben sabut, el procés de formació de vidres requereix, des d'un punt de vista experimental, un refredament prou ràpid per tal que, en l'interval de temperatures, en el qual s'ha de produir la cristallització de les diverses fases estables, els àtoms que constitueixen el material no tinguin temps de situar-se en posició cristallina. Això fa que disposem d'un forn rotatori per a la preparació de mostres vítries per tremp a l'aigua, ja que la velocitat de refredament és de l'ordre de 10^2 K/s. També disposem d'un equip de preparació de vidres metàl·lics mitjançant la tècnica de *melt-spinning*, que permet arribar a una velocitat de refredament de 10^6 K/s.

Per realitzar l'estudi utilitzem un calorímetre diferencial de rastreig Perkin Elmer DSC-II (nitrogen líquid, fins 1000 K), amb la sortida acoblada a un sistema de tractament de dades, marca Trilab. Aquest calorímetre ens permet d'analitzar la cinètica de cristallització en règim isotèrmic i en règim d'escalfament constant, amb velocitats entre 0,625 i 320 K/min.

Cal assenyalar que moltes de les transformacions de fase són massa ràpides per poder-les mesurar en règim isotèrmic i, a més a més, en les aplicacions industrials, la formació del vidre i/o la seva desvitrificació s'esdevenen en condicions no isotèrmiques.

També hem utilitzat un equip d'anàlisi tèrmica Netzsch per fer termogravimetria i anàlisi tèrmica diferencial (ATD) amb intervals de treball que van des de la temperatura del nitrogen líquid fins a 1500 K.

La identificació de les fases cristallitzades la realitzem mitjançant microscòpia de rastreig en mostres facturades de nou, o bé per microscòpia òptica sobre mostres polides.

Pel que fa referència a les nostres relacions amb la indústria, fins ara hem dut a terme satisfactòriament algunes anàlisis i estudis per solucionar problemes concrets que ens han plantejat algunes indústries, encara que les col·laboracions que hem mantingut les podríem qualificar d'espòriques i, algunes vegades, de casuals. Malgrat això, els resultats han estat positius. Així, per exemple, hem analitzat mostres d'ar-

giles, cosa que ha servit com un primer pas a la identificació dels components que constitueixen les complexes mesclades de les primeres matèries. En un altre context, hem realitzat mesures de capacitat calorífica de ceres, que han servit per millorar el procés d'obtenció.

També hem determinat les temperatures de descomposició i les pèrdues de massa d'alguns productes farmacèutics, així com les temperatures i entalpies de fusió de sals inorgàniques per a algunes indústries químiques.

Els equips de què disposem permeten de portar a terme estudis sobre:

- determinació de les temperatures i entalpies associades als diversos canvis d'estat;

- estudi de descomposicions tèrmiques, tant en règim isoterm com en règim d'escalfament controlat, analitzant tant les pèrdues de massa com les variacions energètiques associades;

- determinació de calors específiques de sòlids i de líquids;

- anàlisi de puresa de compostos i aliatges;

- avaluació dels paràmetres cinètics de reaccions en fase condensada;

- preparació d'aliatges metàl·lics, tant a l'estat vitri com al vitri-cristallí i al cristallí.

Per tal de donar una visió més àmplia del tema, creiem oportú citar alguns processos industrials, en els quals les mesures d'anàlisi tèrmica i calorimetria diferencial de rastreig han contribuït, donant lloc a un millor coneixement i aprofitament dels processos esmentats. Així, el rendiment dels productes que retarden la inflamació de la fusta i/o de les fibres tèxtils pot deduir-se de les corbes obtingudes per anàlisi tèrmica.

La capacitat d'absorbir calor és de gran importància en la determinació de la capacitat d'aïllament de materials que es poden fer servir en la construcció. Així mateix, la capacitat de despreniment de calor és d'interès per a les mesclades d'explosius i materials pirotècnics. Una vegada més, l'ATD ens pot proporcionar una informació de gran utilitat.

Diversos processos industrials requereixen l'escalfament de mes-

cles de primeres matèries. En aquests casos és desitjable conèixer, a més a més de la temperatura mínima a la qual es pot obtenir el producte, les possibles transformacions que poden experimentar les primeres matèries, abans que reaccionin entre elles. Si la velocitat d'escalfament en l'ATD és semblant a la del procés industrial, podrem deduir informació sobre el mecanisme de reacció i, recíprocament, podrem adequar els cicles d'escalfament d'un procés industrial basant-nos en els resultats de l'anàlisi tèrmica.

Si tenim en compte que els processos de reaccions catalitzades normalment s'efectuen a temperatures elevades, podrem obtenir-ne informació a partir de les corbes d'ATD realitzades en condicions isoterms a les proximitats de la temperatura de reacció.

Les reaccions polimòrfiques i d'isomerització, que són d'una gran importància en algunes indústries, com la farmacèutica i la dels hidrocarburs, es poden detectar i determinar mitjançant l'ATD, especialment si la conjuguem amb la termogravimetria.

Finalment, a les indústries de gomes i plàstics, l'aplicació de l'ATD és de gran interès en els processos següents: la polimerització, la caracterització física dels productes en termes de les transicions amorfo-cristall, les mesures de calors de solució, la modificació química de polímers, les reaccions de degradació i envelliment sota condicions inertes i oxidants, així com l'avaluació dels elements antidegradants.

Amb això, creiem que hem posat de manifest que les mesures termodinàmiques contribueixen a un millor coneixement d'alguns materials d'interès industrial i tecnològic, i hem suggerit possibles línies de col·laboració del nostre grup de Propietats Tèrmiques amb la indústria, amb la certesa que solament una col·laboració franca i fructífera entre industrials i investigadors permetrà de potenciar les possibilitats d'ambdós collectius.