

## ÍNDEX MEMÒRIA

<b>1 Introducció</b>	<b>4</b>
<b>1.1 Antecedents</b>	<b>4</b>
<b>1.2 Objecte</b>	<b>5</b>
<b>1.3 Abast</b>	<b>5</b>
<b>2 Teoria de la deformació en fred i de la recuita</b>	<b>6</b>
<b>2.1 Teoria de la deformació en fred</b>	<b>6</b>
2.1.1 Evolució de les propietats (corba esforç deformació)	6
2.1.2 Mecanismes d'enduriment per deformació	7
2.1.3 Propietats en funció del percentatge de treball en fred	8
2.1.4 Microestructura i esforços residuals	9
2.1.5 Energia emmagatzemada	10
2.1.6 Mecanismes d'emmagatzematge d'energia	10
2.1.7 Variables que afecten a la quantitat d'energia emmagatzemada	11
2.1.8 Avantatges del treball en fred	11
<b>2.2 Teoria de la recuita</b>	<b>12</b>
2.2.1 Mecanismes de recuperació i de recristal·lització	13
2.2.2 Alliberació de l'energia emmagatzemada durant la recuita	18
2.2.3 Canvis de propietats durant la recuita	21
<b>3 Calorimetria diferencial</b>	<b>23</b>
<b>3.1 Fonaments</b>	<b>23</b>
3.1.1 Calorímetre ideal	24
3.1.2 Anàlisi de la cinètica de reaccions activades tèrmicament	25
<b>3.2 Descripció del DSC utilitzat</b>	<b>38</b>
3.2.1 Equació bàsica d'un DSC	41
3.2.2 Termograma d'un DSC convencional	43
3.2.3 Parts fonamentals d'un termograma	49

---

<b>4 Material objecte d'estudi</b>	<b>51</b>
<b>4.1 Introducció</b>	<b>51</b>
<b>4.2 Especificacions tècniques dels aparells propis de la UdG</b>	<b>52</b>
<b>4.3 Control del procés d'aliatge mecànic</b>	<b>52</b>
<b>4.4 Obtenció i anàlisi prèvia de la mostra de treball</b>	<b>53</b>
<b>5 Caracterització de la cinètica de la recuperació. Teoria</b>	<b>55</b>
<b>5.1 Plantejament de la problemàtica</b>	<b>55</b>
<b>5.2 Model cinètic de la recuperació</b>	<b>57</b>
5.2.1 Evolució del senyal en experiments isotèrmics	<b>58</b>
5.2.2 Desplaçament del llindar de recuperació	<b>61</b>
<b>6 Resultats experimentals</b>	<b>63</b>
<b>6.1 Introducció</b>	<b>63</b>
<b>6.2 Experiments isotèrmics</b>	<b>68</b>
<b>6.3 Experiments estacionaris (dinàmics)</b>	<b>76</b>
<b>7 Càlculs de la cinètica de recuperació</b>	<b>90</b>
<b>7.1 Introducció</b>	<b>90</b>
<b>7.2 Anàlisi de la temperatura del llindar de relaxació</b>	<b>90</b>
7.2.1 Determinació de la temperatura del llindar de recuperació	<b>90</b>
7.2.2 Ajust teòric de la constant de relaxació, $K_p$	<b>97</b>
7.2.3 Causes d'error en la determinació de la constant de relaxació, $K_p$	<b>103</b>
<b>7.3 Estudi de la forma del llindar de relaxació</b>	<b>111</b>
<b>8 Relació temperatura-temps del procés de recuperació</b>	<b>114</b>
<b>8.1 Introducció</b>	<b>114</b>
<b>8.2 Càlcul de l'energia d'activació, <math>E_a</math>, mitjançant la fracció residual de tensió de la duresa</b>	<b>115</b>
<b>8.3 Càlcul de l'<math>E_a</math> a partir del grau de recuperació</b>	<b>119</b>
<b>8.4 Conclusions</b>	<b>127</b>
<b>9 Resum del pressupost</b>	<b>128</b>
<b>9.1 Preus per a la promoció de la Unitat d'Anàlisi Tèrmica, UAT</b>	<b>128</b>
<b>9.2 Tarifes de la Unitat d'Anàlisi Tèrmica, UAT</b>	<b>128</b>

<b>10 Conclusions</b>	<b>129</b>
<b>10.1 Quadre resum d'actuació</b>	<b>131</b>
<b>11 Bibliografia</b>	<b>132</b>

## 1 INTRODUCCIÓ

- 1.1 Antecedents.
- 1.2 Objecte.
- 1.3 Especificacions i abast.

### 1.1 Antecedents

En l'àmbit de la indústria metal·lúrgica és molt freqüent l'ús de tècniques de conformació per deformació (treball en fred o en calent) per tal de donar forma, a metalls o aliatges metàl·lics, tot aplicant esforços superiors al límit elàstic,  $\sigma_y$ . Aquesta conformació és relativament econòmica i alhora, permet donar valor afegit al material deformat, ja que d'un estat inicial del material en qüestió (sense valor pràctic) s'aconsegueix una peça acabada o, pràcticament finalitzada i, per tant, amb valor comercial. A més, aquesta peça s'obté amb bones toleràncies i acabats superficials excel·lents.

Mecànicament, el treball en fred provoca l'increment de la duresa i de la resistència a la tensió i, per contra, la reducció de la ductilitat, de la conductivitat elèctrica i de la resistència a la corrosió. Per tal de millorar les propietats mecàniques afectades per la reducció és on pren rellevància l'ús de la recuita. La recuita és un tractament tèrmic format per tres etapes. Aquestes són la recuperació, la recristal·lització i el creixement del gra. Aquest tractament tèrmic s'aplica per a eliminar els defectes, del material, creats durant el treball en fred (dislocacions, tensions residuals, etc). El comportament final del material, tractat, serà tou i dúctil, però conservant l'acabat superficial i la precisió dimensional de manera satisfactòria.

En el present projecte analitzem en detall la recuperació (primera etapa). Durant aquesta etapa es produeixen tots els fenòmens de la recuita que es presenten abans de l'aparició de grans nous sense deformar. Per tant, durant la recuperació s'eliminen les tensions residuals del material, sense variar pràcticament la densitat de dislocacions. Per tant, es mantenen les propietats mecàniques però millorant una mica la ductilitat, la conductivitat elèctrica i fins i tot la resistència a la corrosió.

Al llarg del temps s'ha vist que el comportament cinètic durant una recuita de recuperació (relaxació) és complex. Aquesta complexitat és provocada per la diversitat de defectes en els materials deformats en fred, la qual dificulta la determinació de les energies involucrades en el comportament cinètic de la relaxació. La tècnica de calorimetria diferencial d'escombrat, DSC, permet fer estudis cinètics de metalls deformats en fred.

Per tant, el projecte té com a objectiu fer l'estudi experimental de la cinètica, durant la recuita de recuperació, d'un aliatge mecànic. Aquest estudi permetrà determinar els paràmetres més rellevants per tal de descriure com evolucionen l'estructura i les propietats del metall durant un tractament tèrmic, en funció del temps de tractament i la temperatura.

## **1.2 Objecte**

Anàlisi d'una cinètica durant la recuita de recuperació, d'un aliatge mecànic, mitjançant una tècnica de calorimetria diferencial d'escombrat, DSC.

## **1.3 Abast**

- Una recerca bibliogràfica de la tècnica a utilitzar (DSC).
- La posta a punt, a nivell de laboratori, dels assajos a realitzar.
- Redactar un protocol d'experimentació indicant les condicions, els paràmetres a determinar i els criteris d'acceptació de cadascun d'aquests paràmetres.
- Obtenció experimental dels paràmetres necessaris per a poder realitzar l'anàlisi cinètica i la comparació amb la teoria.
- La elaboració de la documentació necessària per a poder demostrar el comportament cinètic, de l'aliatge mecànic, durant la recuita de recuperació.

## 2 TEORIA DE LA DEFORMACIÓ EN FRED I DE LA RECUITA

2.1 Teoria de la deformació en fred.

2.2 Teoria de la recuita.

### 2.1 Teoria de la deformació en fred

El resultat sobre l'estructura i les propietats d'un procés de deformació depèn de la temperatura a la que es realitza. Depenent de la temperatura es parla de:

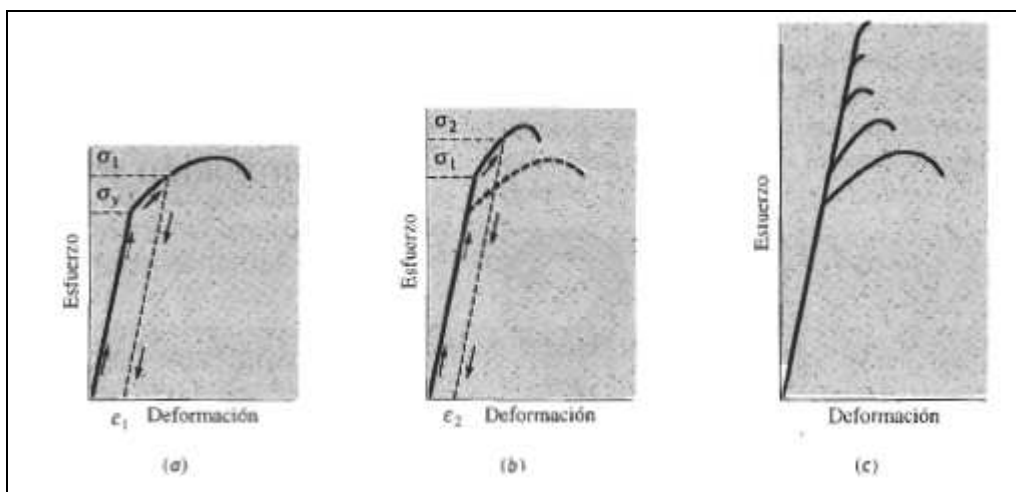
1. Deformació en fred: Quan la temperatura és prou baixa com perquè es conservin els defectes de l'estructura, creats amb la deformació.
2. Deformació en calent: Quan la temperatura és prou elevada com perquè els defectes desapareguin.

L'enduriment que obtenim mitjançant el treball en fred, que es genera degut a l'increment del nombre de dislocacions, es coneix com enduriment per deformació o enduriment per treball mecànic. Al controlar aquests processos de deformació i de tractament tèrmic, es pot donar al material una forma utilitzable, i tot i així millorar i controlar les seves propietats. L'enduriment per deformació, obtingut mitjançant la multiplicació de dislocacions, requereix que el material sigui dúctil. Materials fràgils com els ceràmics, per tant, no responen bé a l'enduriment per deformació.

#### 2.1.1 Evolució de les propietats (corba esforç - deformació):

En la Figura 2.1 (a), es mostra una corba esforç deformació d'un material dúctil. Si s'aplica un esforç  $\sigma_1$  superior al límit elàstic, es causa una deformació permanent, és a dir, una deformació  $\epsilon_1$ , que es conservarà al desaparèixer l'esforç. Si s'agafa una mostra del metall que ha estat sotmès a l'esforç  $\sigma_1$  i es torna a assajar, s'obté la corba esforç-deformació de la Figura 2.1 (b). L'esmentada mostra, tindria un límit elàstic a  $\sigma_1$ , una resistència més elevada a la tensió i una ductilitat menor. Al continuar aplicant esforç fins a arribar a  $\sigma_2$ , i ràpidament eliminar l'esforç i tornar a assajar el metall, el nou límit elàstic serà  $\sigma_2$ . Cada vegada que s'apliqui un esforç més elevat, s'incrementarà tant el límit elàstic com la resistència a la tensió, i la ductilitat es reduirà. Si es segueix endurint el material, fins que s'igualin el límit elàstic, la resistència a la tensió i la resistència a la ruptura, llavors s'arribarà al punt en què en el

metall ja no existeixi ductilitat (Figura 2.1 (c)), en aquest punt ja no serà possible tornar a deformar el material.



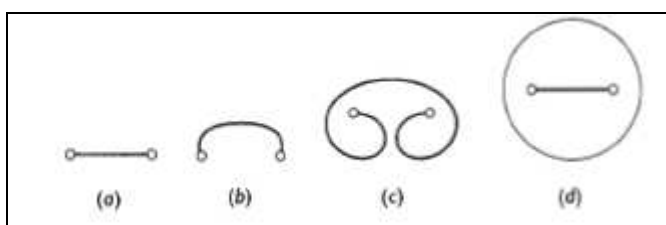
**Figura 2.1** Desenvolupament de l'enduriment per deformació a partir del diagrama esforç-deformació. (a) Mostra a un esforç que excedeix el límit elàstic abans que desaparegui l'esforç. (b) Ara la mostra té un límit elàstic i una resistència a la tensió majors, però menor ductilitat. (c) Repetint aquest procediment, la resistència es seguirà incrementant i la ductilitat reduint-se, fins que el metall es torni molt fràgil.

Aplicant un esforç que sobrepassi el límit elàstic original del metall, hem endurit per deformació, és a dir, s'ha treballat en fred el metall, i al mateix temps s'ha deformat fent que adquireixi una forma més útil.

### 2.1.2 Mecanismes d'enduriment per deformació

S'obté l'enduriment per deformació d'un metall tot incrementant el nombre de dislocacions. Abans de la deformació, la densitat de dislocacions és relativament petita. Quan s'aplica un esforç superior al límit elàstic, les dislocacions comencen a lliscar. Finalment, una dislocació movent-se sobre el seu pla de lliscament, trobarà un obstacle que subjecta els extrems de la línia de dislocació. Si es continua aplicant esforç, la dislocació tractarà de moure's arquejant-se pel centre. La dislocació pot traslladar-se tant, que provoqui un llaç (Figura 2.2). Quan aquest finalment es toca a sí mateix, s'ha creat una dislocació nova. La original segueix subjectada i podrà crear llaços de dislocació addicionals. Se sap que quantes més dislocacions existeixin, és més probable que interfereixin unes amb altres i que el metall tingui major resistència.

Els materials ceràmics poden contenir dislocacions i inclòs poden endurir-se una mica per deformació. Tot i així, els ceràmics, normalment són tan fràgils que no és possible deformar-los i endurir-los significativament a baixes temperatures; la deformació pot tenir lloc a temperatures elevades, encara que causada pel lliscament de grans i altres fenòmens.



**Figura 2.2 Mecanisme generador de dislocacions. (a) Una dislocació està subjectada pels seus extrems pels defectes en la xarxa. (b) Conforme es segueix movent la dislocació, s'arqueja i finalment es retòrce sobre ella mateixa. (c) Finalment es forma un llaç de dislocació, (d) creant-se una dislocació nova.**

### 2.1.3 Propietats en funció del percentatge de treball en fred

Al controlar la deformació, es controla l'enduriment per deformació. Normalment es mesura la deformació definint el percentatge de treball en fred, tal i com s'expressa a l'Equació 2.1.

$$\text{Percentatge de treball en fred} = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 2.1})$$

On:  $A_0$  = Àrea transversal original del metall.

$A_f$  = Àrea transversal final després de la deformació.

En general, la deformació en fred incrementa la resistència del metall i la seva duresa. Com a contrapartida d'aquestes millores, la ductilitat així com la tenacitat disminueixen. Finalment el Mòdul de Young es manté pràcticament invariable.

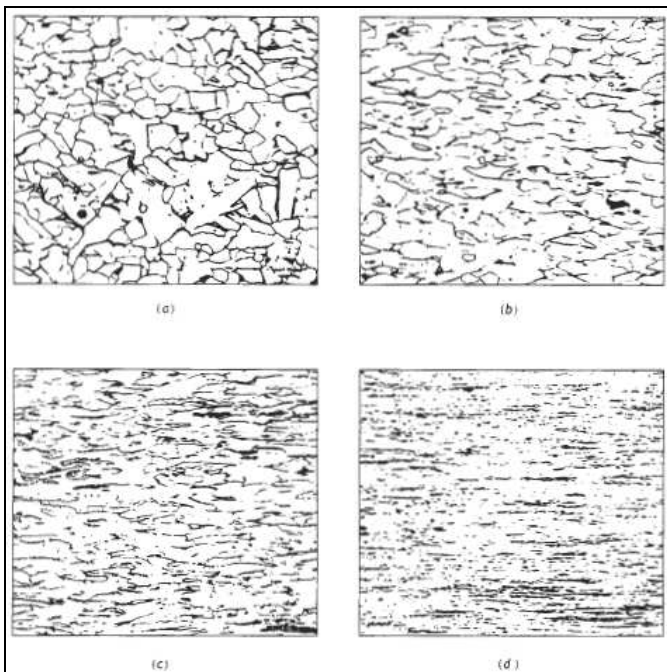


### 2.1.4 Microestructura i esforços residuals

Durant la deformació, al allargar-se els grans dins del metall, es forma una microestructura fibrosa. Aquesta microestructura es representa en la Figura 2.3.

#### Comportament anisotròpic:

Al llarg del procés, els grans giren i al mateix temps s'allarguen, fent que certes direccions i plans cristal·logràfics quedin alineats. En conseqüència, es desenvolupen orientacions, és a dir, textures preferents, causant un comportament anisotròpic. Això dona la màxima resistència al llarg de l'alineació de les fibres.



**Figura 2.3 Estructura granular fibrosa (estructura “agra”), d'un acer de baix contingut en carboni, produïda per treball en fred. (a) 10 % de treball en fred, (b) 30 % de treball en fred, (c) 60 % de treball en fred i, (d) 90 % de treball en fred.**

#### Tensions residuals:

Durant la deformació, es desenvolupen tensions residuals internes a l'estructura. Els esforços residuals incrementen l'energia total de l'estructura, i aquests, no estan uniformement distribuïts en tot el metall deformat.

### 2.1.5 Energia emmagatzemada

Quan un aliatge es deforma plàsticament, es produeixen molts defectes en la xarxa cristal·lina i, aquests defectes, junt amb la deformació elàstica, serveixen com a mecanismes per a l'emmagatzematge d'energia en l'aliatge.

### 2.1.6 Mecanismes d'emmagatzematge d'energia

1) *Tensions residuals.* Experiments generats per a diversos científics, indiquen que l'energia de deformació elàstica representa solament un 5 o un 10 % de l'energia total que s'ha emmagatzemat.

2) *Defectes reticulars.* La deformació plàstica produirà els defectes següents en la xarxa cristal·lina: dislocacions, vacants, àtoms intersticials, falles d'apilament i límits de macla. La fracció d'energia emmagatzemada que es produirà per cada un d'aquest defectes depèn de dos factors, l'energia per defecte i la densitat de defectes produïda per deformació. Els dos defectes més importants produïts per deformació a temperatura ambient, són les dislocacions i les vacants. Les vacants són solament una petita fracció de l'energia emmagatzemada total, de manera que la porció principal d'aquesta energia, generalment al voltant d'un 80 o 90 %, es deu a la generació de dislocacions.

El treball mecànic sever, en fred, d'un metall recuit, incrementarà la densitat de dislocacions fins al voltant de  $10^7$  o  $10^{11}$  dislocacions per centímetre quadrat. La distribució de dislocacions en la matriu treballada en fred pot observar-se amb un microscopi electrònic de transmissió. S'observa que si les dislocacions tenen una baixa mobilitat a la temperatura de deformació, apareixen amb una disposició bastant aleatòria, en el metall deformat. Tot i això, si les dislocacions poden tenir desplaçament transversal (elevada energia de falla d'apilament) immediatament comencen a condensar-se en grups, de manera que el metall té regions d'alta i baixa densitat de dislocacions.

### 2.1.7 Variables que afecten a la quantitat d'energia emmagatzemada

#### 1) Puresa:

L'addició d'àtoms d'impuresa a un metall incrementa la quantitat d'energia emmagatzemada per a una deformació determinada. Aparentment, els àtoms d'impuresa dificulten el moviment de les dislocacions i, com a conseqüència, produeixen una multiplicació augmentada de dislocacions.

#### 2) Deformació:

Els processos més complexos de deformació, produeixen energies emmagatzemades més elevades, degut a que provoquen la creació de densitats més altes de dislocacions.

#### 3) Temperatura:

La deformació a temperatures més baixes, incrementa la quantitat d'energia emmagatzemada. Això és degut a que hi ha menys energia tèrmica que ajudi a la alliberació d'energia i disminueixi la interacció entre els defectes durant la deformació.

#### 4) Mida del gra:

La quantitat d'energia emmagatzemada s'incrementa al disminuir el tamany de gra. Per a explicar aquest fet, es pot considerar un gra gran que és deformat una certa quantitat donada. Ara, cal imaginar-se aquest mateix volum dividit en molts grans petits i, llavors, deformat la mateixa quantitat. Per tant, en aquest segon cas, la deformació generaria moltes més interaccions "límit de gra-dislocació". Sabent que els límits de gra són eficaços per a bloquejar les dislocacions, el tamany menor del gra ajuda a la interacció i a la multiplicació de les dislocacions.

### 2.1.8 Avantatges del treball en fred

Existeixen avantatges en l'enduriment d'un metall mitjançant el treball en fred o enduriment per deformació:

1. Simultàniament es pot endurir el metall i produir la forma final desitjada.
2. Mitjançant el procés de treball en fred, és possible obtenir toleràncies dimensionals i acabats superficials excel·lents.
3. El procés de treball en fred és un mètode econòmic per a produir grans quantitats de petites peces, ja que no requereix forces elevades ni un equip de conformació costós.
4. Durant el treball en fred, la ductilitat, la conductivitat elèctrica i la resistència a la corrosió disminueixen. Donat que el treball en fred redueix la

conductivitat elèctrica en menor grau que d'altres processos d'enduriment, esdevé una forma satisfactòria per a endurir materials conductors, com per exemple, fils de coure, entre d'altres.

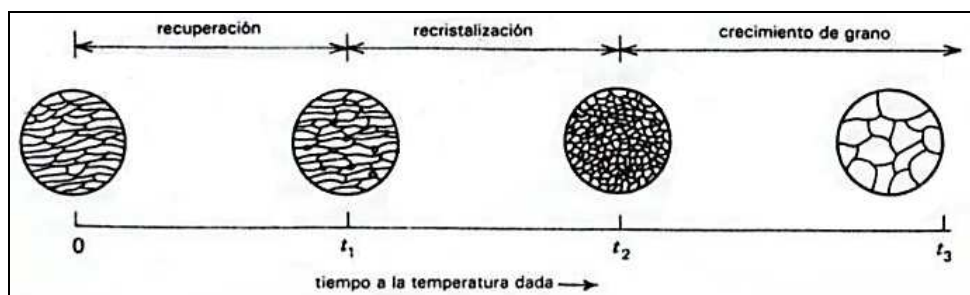
5. Els esforços residuals i el comportament anisotròpic, adequadament controlats, poden ser beneficiosos, per exemple: estructures metàl·liques, de formigó armat, etc.

## **2.2 Teoria de la recuita**

La recuita, és un tractament tèrmic que s'aplica per a eliminar els efectes del treball en fred. Pot utilitzar-se per a eliminar totalment l'enduriment per deformació aconseguit durant el treball en fred; el component final serà tou i dúctil, però conservant l'acabat superficial i precisió dimensional satisfactoris. En aquest cas, després de la recuita, es podria seguir aplicant treball addicional en fred, ja que la ductilitat ha estat restablerta. Combinant cicles repetits de treball en fred i de recuita, es poden aconseguir grans deformacions totals. Finalment, la recuita a baixa temperatura es pot utilitzar per a eliminar esforços residuals produïts durant el treball en fred, sense afectar a les propietats mecàniques de la peça deformada (peça acabada).

Una vegada s'ha deformat plàsticament un material, en fred, es provoca que els grans s'allarguin com es mostra a l'esquerra de la Figura 2.4. Una cop executada aquesta deformació, s'escalfa a una certa temperatura (aprox. temperatura igual a la meitat de la temperatura de fusió del material en qüestió), i es manté aquesta temperatura un cert temps. Degut a aquest procediment, es genera la seqüent seqüència mostrada en la Figura 2.4. Si observéssim la seqüència esmentada en un microscopi òptic, de platina calenta, es constataria que no passa res fins que en el temps " $t_1$ " comencen a nuclear-se nous grans dins dels grans de la matriu treballada en fred. Aquests grans, creixen doncs de forma bastant ràpida, fins que tots els grans treballats en fred arriben al temps " $t_2$ ". Llavors, aquests grans nous, creixen en forma més lenta fins que, en el temps " $t_3$ ", s'obté un tamany final.

Encara quan es pensa que no passa res, fins el temps " $t_1$ ", en un microscopi òptic, es sap que sí està passant molt, durant aquest interval. A això, se l'anomena recuperació (Figura 2.4).



**Figura 2.4 Representació esquemàtica de la seqüència recuperació-recristal·litació-creixement del gra.**

Els processos que es realitzen durant la recuita d'un metall, treballat en fred, es divideixen en tres etapes: recuperació, recristal·litació i creixement del gra.

Vegem les dues primeres etapes, les quals són les més interessants pel nostre treball.

### 2.2.1 Mecanismes de recuperació i de recristal·litació

**Recuperació:** Són tots els fenòmens de la recuita que es presenten abans de l'aparició de grans nous sense deformació.

S'han realitzat molts experiments en un esforç de determinar quins mecanismes operen durant l'etapa de recuperació. En la Taula 2.1, es mostra un resum. Els mecanismes que operen en l'interval de temperatura baixa, impliquen trasllat de vacants; els que treballen en l'interval de temperatures mitges, presenten desplaçament en les dislocacions.

Aquest ordre, és un reflex de l'activació tèrmica relativa que es requereix per als diferents mecanismes.

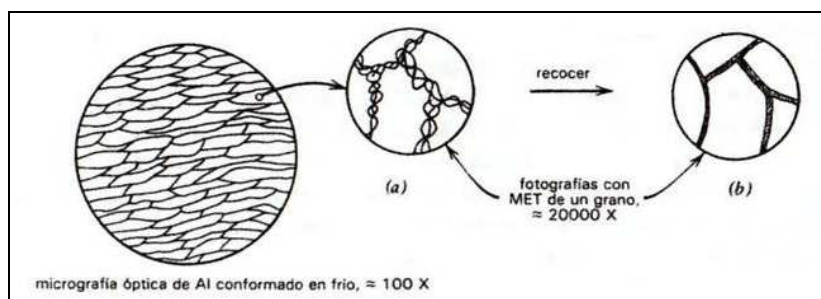
La Taula 2.1, il·lustra l'extrema complexitat de l'etapa de recuperació. Anem a explicar-ne algunes:

Temperatura	Mecanismes relacionats
Baixa	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Migració de defectes puntuals cap als límits de gra, dislocacions, etc.</li> <li>2. Combinació de defectes puntuals.</li> </ol>
Mitja	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Nova col·locació de les dislocacions dins dels grups.</li> <li>2. Anihilació de dislocacions.</li> <li>3. Creixement de subgrans.</li> </ol>
Alta	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Trepatge de dislocacions.</li> <li>2. Aglutinació de subgrans.</li> <li>3. Poligonització</li> </ol>

**Taula 2.1 Mecanismes de recuperació.**

a) Creixement de subgrans:

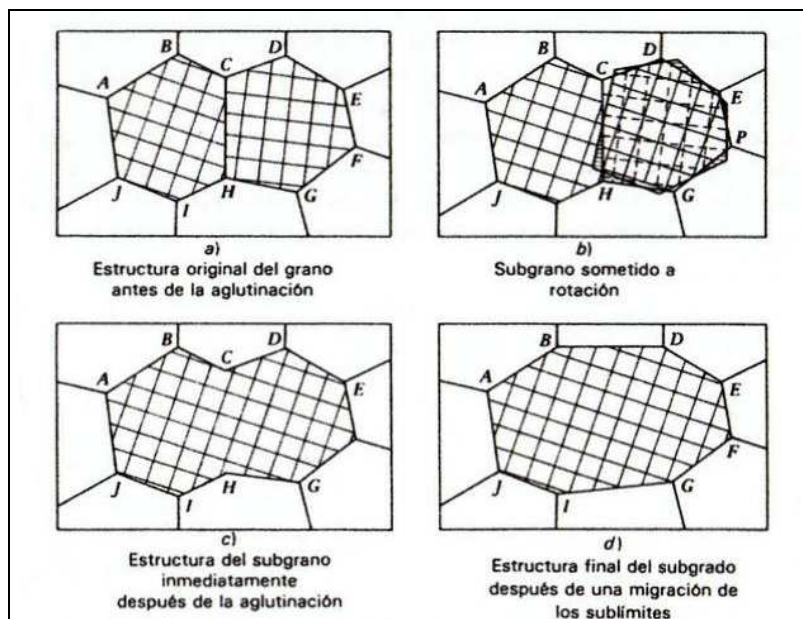
Després de la deformació, els laberints de dislocacions aïllen regions de la cel·la amb densitat de dislocacions relativament baixa, segons es mostra en la Figura 2.5 (a). (Aquestes cel·les, estan lleument desalineades entre si, uns pocs graus, i el seu tamany és de l'ordre de 0,1 a 1  $\mu\text{m}$ ). Amb la recuita, els laberints de dislocacions, es condensen en límits bidimensionals aguts i disminueix la densitat de dislocacions dins de les cel·les (Figura 2.5 (b)). A prop del final de l'etapa de recuperació, aquests subgrans comencen a augmentar de tamany.



**Figura 2.5 Representació esquemàtica de l'estructura del gra i del subgra, en l'alumini.**

b) Aglutinació de subgrans:

Estudis de microscopia electrònica han demostrat que, en alguns casos, els límits entre els subgrans simplement desapareixen durant l'etapa de recuperació. El procés s'il·lustra esquemàticament en la Figura 2.6. Per processos que no estan clars encara, desapareix el desajust en la orientació entre els dos grans veïns. Això probablement s'efectua pel moviment de les dislocacions de la intercara, la qual cosa implica "trepatge", pel que es necessita la difusió.



**Figura 2.6 Representació esquemàtica de l'aglutinació de subgrans deguda a la rotació dels mateixos.**

c) Poligonització:

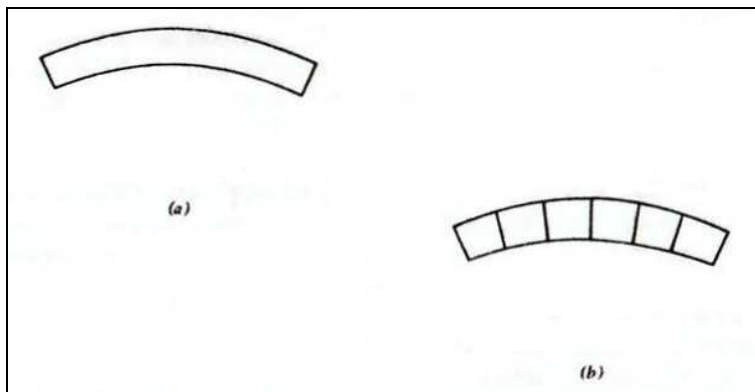
Al utilitzar raigs X, es va descobrir que quan un monocristall es doblega lleugerament, com es mostra en la Figura 2.7 (a), i llavors es recou, es fragmenta en petits blocs monocristal·lins com s'indica en la Figura 2.7 (b).

Després de doblegar-se el monocristall, es genera un excés de dislocacions positives de vora, segons es mostra en la Figura 2.8 (a). La recuita fa que aquestes dislocacions de vora, s'alineïn una amb l'altre, en límits d'angle petit, segons es pot observar en la Figura 2.8 (b).

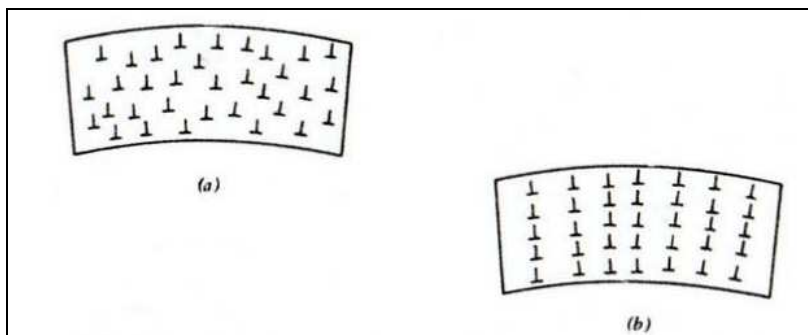
Queda clar que, perquè les dislocacions s'alineïn, hi ha d'haver desplaçament i "trapatge".

La poligonització no està ben definida en els materials policristal·lins, degut a la complexitat de la deformació. Tot i això, es pot dir que, en general:

1. La poligonització requereix un excés de dislocacions de vora.
2. Es produeix únicament a temperatures de recuperació més altes degut a que està implicat el "trapatge" de dislocacions.
3. Produeix subgrans que són quasi 10 vegades majors que els que es produeixen via condensació dels laberints o grups de dislocacions.



**Figura 2.7 (a) Monocristall doblegat. (b) Cristall poligonitzat.**



**Figura 2.8 (a) Excés de dislocacions de vora, produïdes pel doblegat. (b) Alineació de les dislocacions de vora, després de la poligonització.**

**Recristal·lització:** En la recristal·lització s'han observat dos mecanismes per al fenomen de nucleació depenent del metall i del grau de deformació. El metall deformat, conté dos tipus principals d'intercaves, els límits de gra preexistents i els límits de subgra que resulten de la deformació.

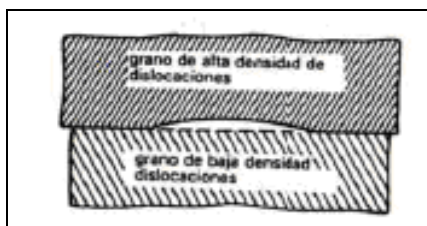
S'ha observat que la "nucleació" s'origina pel creixement d'un o altre d'aquests dos tipus de límits.

a) Creixement de límits de gra preexistents:

El límit entre un gra original d'alta densitat de dislocacions i un gra original de baixa densitat de dislocacions creix ràpidament com es mostra en la Figura 2.9. D'aquí, que el fenomen de "nucleació" sigui essencialment un fenomen de creixement. La nucleació per aquest mecanisme de creixement es durà a terme en límits que tenen



una alta mobilitat de gra, per exemple, límits d'angle pronunciat o, potser, els límits coincidents especials.



**Figura 2.9 Creixement d'un límit, en un gra d'alta densitat de dislocacions.**

b) Creixement dels límits del subgra:

Sembla que hi ha dos mecanismes essencials que condueixen al creixement ràpid dels límits del subgra. En el primer, els subgrans creixen ja sigui pel mecanisme d'aglutinació analitzat prèviament o per la migració del límit del subgra. Finalment es forma un límit d'alta mobilitat (segurament un límit d'angle pronunciat). Els detalls del segon mecanisme són encara confusos. Sembla ser, que hi ha ajustos dins dels sublímits a una escala atòmica. Aquests ajustos modifiquen un límit existent d'alta mobilitat, el qual creix llavors donant lloc al fenomen de nucleació. Aquest mecanisme és més comú en metalls molt deformats, degut segurament a que requereixen la preexistència d'un límit d'alta mobilitat (angle pronunciat). És necessària una gran deformació per a produir desajustaments elevats en la orientació entre els subgrans amb els conseqüents sublímits d'angle pronunciat.

En resum, en la recristal·lització, la nucleació dels grans, resulta del creixement d'un límit d'elevada mobilitat. Aquests límits són:

- 1) Un límit original d'angle pronunciat.
- 2) a) Un límit de subgra d'angle pronunciat format per un mecanisme d'allargament de subgrans.
  - b) Un límit ja format amb subgra d'angle modificat per nous arreglaments atòmics desconeguts.

Els mecanismes 1) i 2a) són els més comuns en metalls lleument deformats i el mecanisme 2b) és el més freqüent en metalls molt deformats.

Per tant, doncs, l'etapa de recristal·lització (Llei d'Avrami) es produeix per la nucleació de grans nous sense deformació, que creixen i consumeixen la matriu treballada en fred, com s'ha indicat en la Figura 2.4.

Com a informació addicional, és interessant dir que el tema de la recristal·lització està molt més estudiat que la recuita de recuperació.

Un cop esmentades les dues etapes més rellevants pel nostre treball, cal dir que, en general, s'observa que si després de la deformació les dislocacions no estan ja presents en grups o laberints, la recuita farà que es formin i la recuita addicional, condensarà els grups per a formar límits de subgrà clarament definits.

Es fa molt difícil calcular exactament l'energia de les disposicions de les dislocacions produïdes per la deformació, degut a la complexitat de les mateixes i a la incertesa en les energies d'interacció entre les dislocacions. És important tenir en compte que els grans treballats en fred, els quals apareixen com a petits monocristalls perfectes sota un microscopi òptic, poden consistir en milions de subgrans diminuts amb orientacions cristal·logràfiques lleument diferents, separats per parets cel·lulars compostes de conglomerats de dislocacions condensades (Figura 2.5).

### 2.2.2 Alliberació de l'energia emmagatzemada durant la recuita

Quan es deforma plàsticament un metall, es consumeix una quantitat considerable d'energia. La major part d'aquesta energia, es converteix en calor, però una petita fracció continua en el metall com energia emmagatzemada (Figura 2.10). L'esmentada energia emmagatzemada, dóna lloc a les dues etapes de relaxació de l'escalfament, és a dir la recuperació i la recristal·lització.

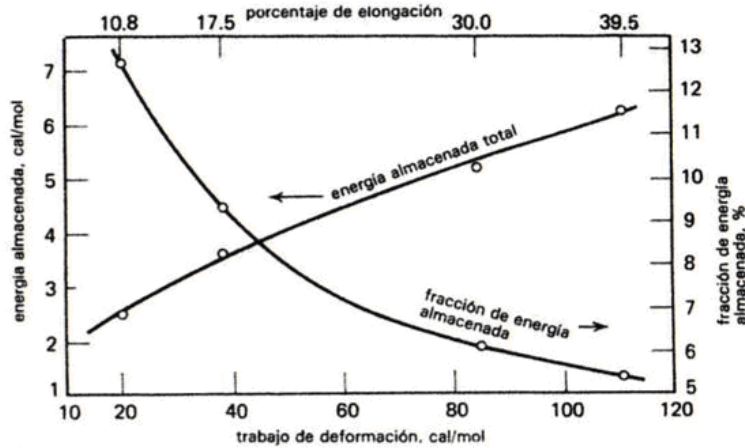


Figura 2.10 Quantitat d'energia emmagatzemada durant la deformació del Cu.

Estrictament parlant la força per aquests dos processos de relaxació és l'energia lliure de Gibbs (G), la qual per als processos a temperatura i pressió constants s'obté l'Equació 2.2.

$$\Delta G = \Delta E + (P \cdot \Delta V) - (T \cdot \Delta S) \quad (\text{Eq. 2.2})$$

On:  $\Delta G$  = Energia lliure de Gibbs.

$\Delta E$  = Energia interna.

P = Pressió de l'assaig.

$\Delta V$  = Variació de volum.

T = Temperatura.

$\Delta S$  = Variació d'entropia.

El terme " $P \cdot \Delta V$ " representa en general, només un petit percentatge de " $\Delta E$ ". Aquest resultat és vàlid generalment per a processos d'estat sòlid a la pressió atmosfèrica degut a que " $\Delta V$ " és petita en l'estat sòlid.

Amb la finalitat d'avaluar el terme entropia, s'ha de determinar el grau de desordre produït en la xarxa, degut a la deformació plàstica. Com es veurà, els defectes principals produïts pel flux plàstic són les dislocacions. El terme entropia es pot estimar a partir d'aquesta font, i el terme " $T \cdot \Delta S$ " és només un petit percentatge de " $\Delta E$ ". D'aquí, que en una aproximació bastant bona, la força que provoca la recuperació i la recristal·lització, poden considerar-se simplement com l'energia emmagatzemada " $\Delta G \approx \Delta E$ ".

Al escalfar-se un metall treballat en fred, l'energia emmagatzemada s'allibera quan la temperatura és suficient per a permetre que s'efectuïn els processos de relaxació. Aquesta alliberació d'energia pot mesurar-se comparant el comportament de la recuita d'una espècie treballada en fred i una altre recuita. Una tècnica implica escalfar una mostra treballada en fred i una altre que ja hagi estat recuita, en tant que es mesuri la diferència de potència  $\Delta P$ , requerida per a incrementar la temperatura d'ambdues mostres d'igual manera. Utilitzant aquesta tècnica, es poden obtenir diferents classes de corbes, com les graficades en la Figura 2.11.

En relació a aquestes corbes, hi ha tres punts importants:

1. En cada cas, els grans recristal·litzats apareixen primer en l'inici d'un màxim de potència.
2. La fracció d'energia emmagatzemada que és alliberada durant la recuperació, és petita per el tipus A i gran pel tipus C.
3. Les corbes del tipus A s'obtenen, com a norma general, pels metalls purs, i les del tipus B o C, pels metalls impurs.

Per tant, és evident que els àtoms d'impuresa inhibeixen la nucleació dels grans recristal·litzats i, per això, permeten que una fracció major de l'energia emmagatzemada sigui alliberada per processos de recuperació, abans que s'iniciï la recristal·lització.

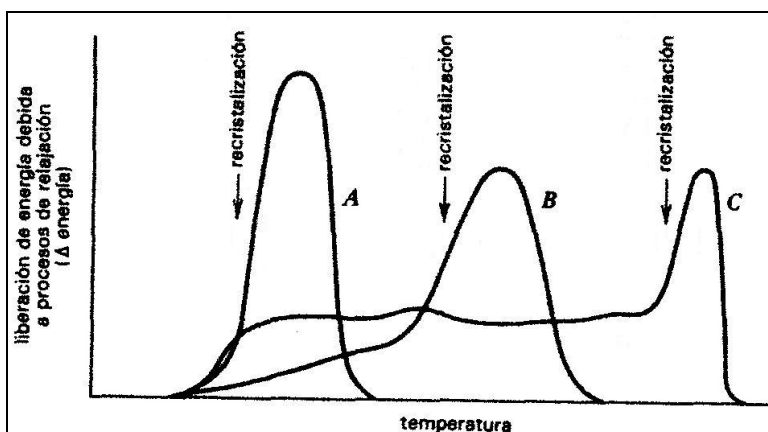


Figura 2.11 Tres classes de corbes d'alliberació d'energia durant la recuita.

### 2.2.3 Canvis de propietats durant la recuita

Els canvis en les propietats físiques que es presenten durant la recuita, s'il·lustren en la Figura 2.12, per a un metall policristal·lí, on la corba d'alliberació d'energia, es mostra en la part inferior com a referència.

#### 1) Duresa:

En general, només hi ha un petit canvi en la duresa durant la recuperació, a prop d'una cinquena part del canvi total. Sabent que la duresa i la resistència, disminueixen amb la reducció de les densitats de dislocacions, la Figura 2.12, indica només una petita caiguda de densitat de les dislocacions durant la recuperació, però senyala una gran caiguda durant la recristal·lització (degut a que els nous grans recristal·litzats no tenen essencialment deformació).

#### 2) Resistivitat:

La resistivitat elèctrica dels metalls, és una mesura de la resistència presentada per la xarxa metàl·lica, al flux d'electrons que és produït per un camp elèctric. Els defectes de la xarxa, poden actuar com llocs de dispersió per als electrons mobilitzats, i com a tal, poden incrementar la resistivitat.

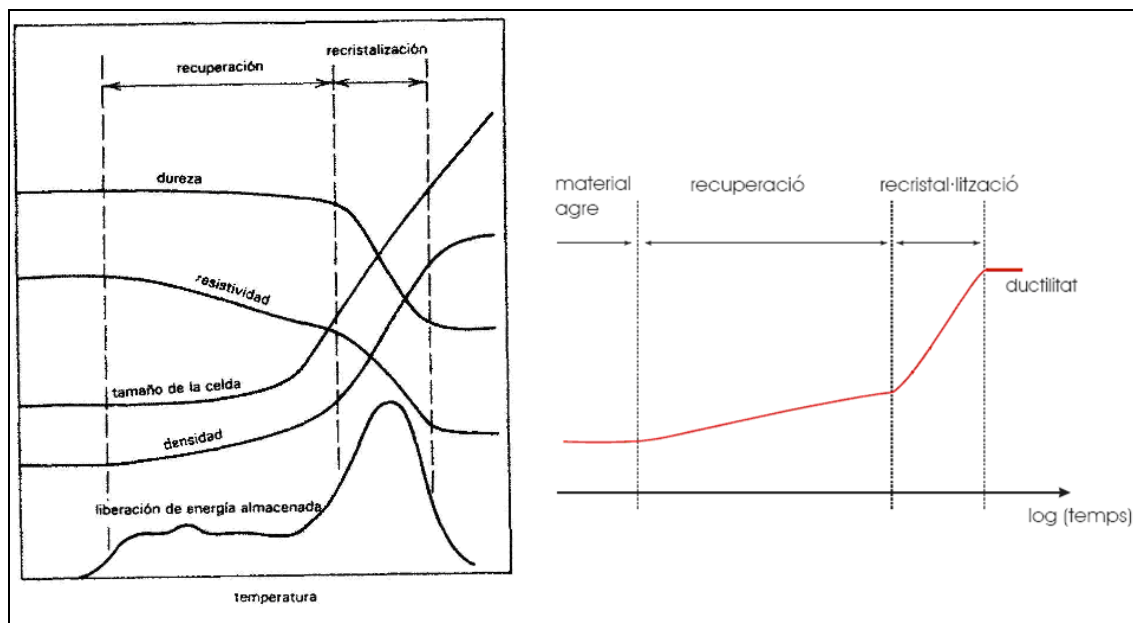
Els defectes puntuals, com les vacants i els àtoms intersticials, són més eficaços per a la dispersió que les dislocacions, de tal manera que els canvis en la resistivitat, reflecteixen canvis en la concentració de vacants i d'àtoms intersticials. La caiguda en la resistivitat, durant la recuperació que es mostra en la Figura 2.12, significa que hi ha una disminució notable en la concentració de defectes puntuals durant la recuperació.

#### 3) Densitat:

La densitat d'un metall treballat en fred, disminueix degut a la generació de vacants. Les dislocacions de vora, contribueixen també a la reducció de la densitat, degut a la expansió de la xarxa, prop d'aquestes dislocacions. Les dades de densitat, de la Figura 2.12, mostren que els mecanismes de recuperació han d'implicar una disminució en la concentració de vacants i, probablement, alguna disminució en la densitat de les dislocacions de vora.

#### 4) Mida de la cel·la (espai que podrà ocupar el gra format):

El tamany de cel·la augmenta lleugerament només en la primera part de l'etapa de recuperació, però mostra un increment definit just abans de la recristal·lització (Figura 2.12).



**Figura 2.12 Variació d'algunes propietats físiques, durant la recuperació i la recristal·lització.**

Industrialment es realitzen diversos tipus de recuites que es solen classificar depenent del moment en què aquesta acaba:

1. Recuita de recuperació: És un tractament que s'atura dins l'etapa de recuperació. S'aplica al fil elèctric de coure i alumini, ja que s'obté un bon compromís entre la conductivitat elèctrica (millora perquè s'eliminen defectes puntuals) i la resistència mecànica (no disminueix gaire perquè no s'eliminen dislocacions).
2. Recuita de treball: S'atura després de la recristal·lització. L'objectiu és recuperar la ductilitat prèvia a la deformació. S'utilitza com a tractament tèrmic intermedi entre varies operacions de deformació.

### 3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL

3.1 Fonaments.

3.2 Descripció del DSC utilitzat.

#### 3.1 Fonaments

La calorimetria diferencial, o el que és el mateix, DSC (differential scanning calorimetry), és una tècnica de mesura de calor i temperatura, que es fa mitjançant un aparell anomenat calorímetre diferencial. La calorimetria diferencial, és un tipus de tècnica d'anàlisi tèrmica, TAT. Aquestes, són tècniques que extreuen informació del material tot sotmetent-lo a canvis de temperatura. El mecanisme bàsic d'aquest tipus de tècniques, sol ser el següent:



Si es segueix aquest esquema, es pot dir que les tècniques d'anàlisi tèrmica, són aquelles en les quals l'excitació és la temperatura i el senyal és la calor (despresa o absorbida).

Una de les utilitats que ens interessin de les TAT, és que són aptes per a determinar les propietats del material a partir de la mesura de, per exemple:

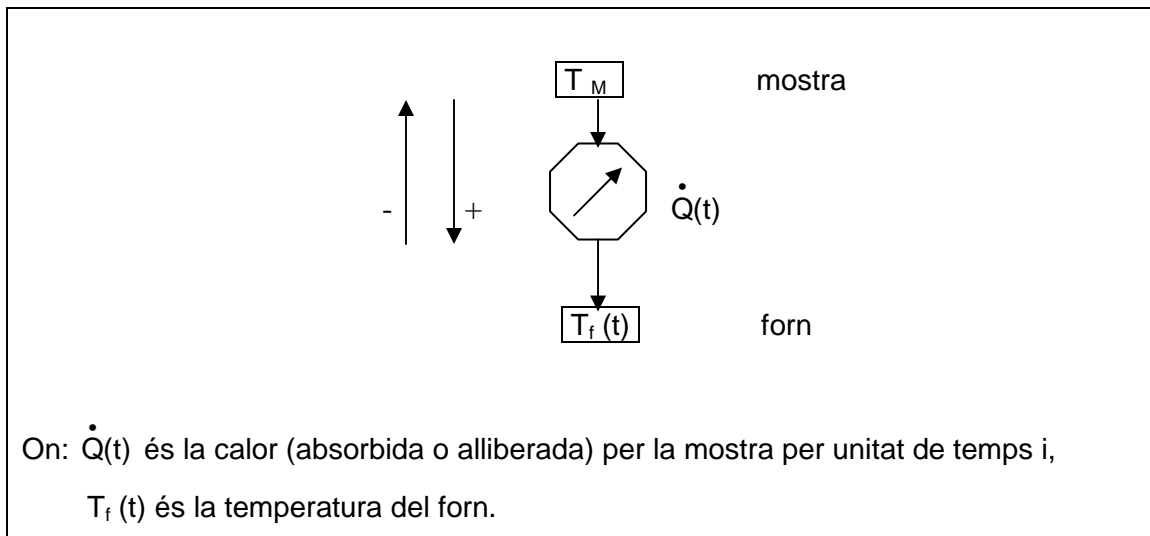
- La capacitat calorífica a pressió constant,  $c_p$ , (és la calor necessària per a incrementar en 1 °C la temperatura d'un cos).
- Les calors latents (es produeixen quan hi ha un canvi d'estat).
- Els coeficients de dilatació tèrmica.
- Les temperatures de canvi de fase.

Les tècniques d'anàlisi tèrmica només informen que hi ha hagut canvis estructurals però, per si soles, no ens diuen quins canvis s'han produït. Per aquest motiu, és necessari l'ús de tècniques més específiques. Aquestes tècniques es poden agrupar en:

- Espectroscòpia.
- Microscòpia.
- Anàlisi química (anàlisi elemental, absorció atòmica, ...).
- Difractometria (raigs X, neutrons, ...), etc.

### 3.1.1 Calorímetre ideal

Es pot definir com a ideal, tot aquell aparell de mesura que no interfereix apreciablement amb el sistema que es vol mesurar. Per tant, el calorímetre ideal, seria un aparell que determinaria la calor intercanviada entre el sistema (mostra, M) i un focus calent (el forn, f) en contacte tèrmic perfecte. A la Figura 3.1 es mostra un esquema de calorímetre ideal.

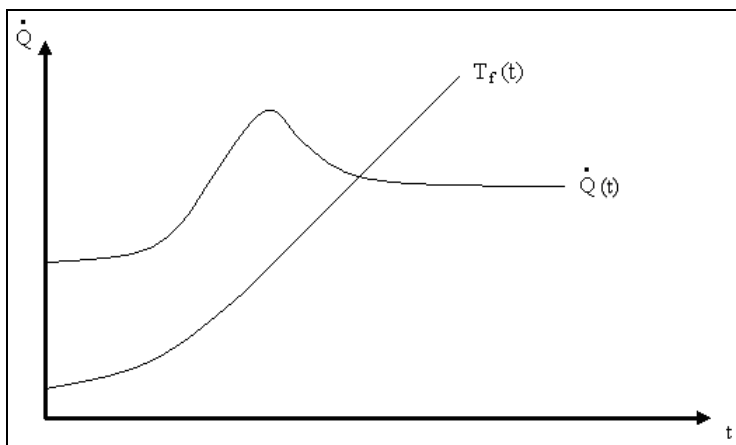


**Figura 3.1 Esquema d'un calorímetre ideal.**

Sabent que el sistema idealitzat comporta que  $T_M = T_f(t)$ .

El senyal  $\dot{Q}(t)$  o, en el seu cas,  $\dot{Q}$  (Temperatura) ens dóna informació sobre la capacitat calorífica de la mostra, canvis estructurals, etc. Aquestes corbes  $\dot{Q}(t)$  o  $\dot{Q}(T)$  (respecte el temps o temperatura) són anomenades “**termogrames**” (Figura 3.2).





**Figura 3.2 Termograma genèric.**

Determinació de les entalpies de reacció:

Les entalpies, es solen extreure de manera molt fàcil, en qualsevol termograma, ja sigui isotèrmic o estacionari. Cal tenir en compte però, que s'ha d'extreure adequadament la contribució de la calor específica a pressió constant,  $c_p$ .

L'entalpia (Equació 3.1) es correspon simplement amb l'àrea sota la corba de qualsevol termograma.

$$\Delta H = \int \dot{Q} dt \quad (\text{Eq. 3.1})$$

A part de l'entalpia (calor intercanviada) durant les reaccions, un DSC permet obtenir informació sobre la velocitat de les reaccions (cinètica).

### 3.1.2 Anàlisi de la cinètica de reaccions activades tèrmicament

Segurament, es pot afirmar que moltes de les transformacions d'estat sòlid i la majoria de les reaccions químiques, estan dins d'aquesta categoria. Les reaccions, en principi es poden produir a qualsevol temperatura, tanmateix, els paràmetres cinètics que la governen depenen de la mateixa. Si prenem, per exemple una reacció d'ordre,  $n$ , tindrem l'Equació 3.2.

$$\dot{X} = \frac{dX}{dt} = -A \cdot X^n \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Normalment,

$$A = A_0 \cdot e^{-\left(\frac{Q_A}{RT}\right)} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

on: n = ordre de la reacció.

X = quantitat de reactiu o fracció del material que queda per transformar.

A = constant cinètica.

$Q_A$  = energia d'activació (habitualment  $Q_A > 0$ ).

R = constant dels gasos.

Observant aquesta formulació, es pot veure que a una temperatura determinada, la velocitat de transformació,  $\dot{X}$ , disminueix, ja que cada vegada hi ha menys material a transformar. A més, normalment les energies d'activació són positives ( $Q_A > 0$ ) i com a conseqüència la cinètica és més ràpida a temperatures elevades.

Un exemple d'aquest tipus de reaccions, és la recuita de recuperació dels metalls treballats en fred.

L'objectiu dels estudis cinètics sol consistir en determinar tant l'energia d'activació del procés,  $Q_A$ , com el terme preexponencial,  $A_0$ . Per DSC es pot recórrer a dos tipus d'experiments: isoterms i estacionaris.

Com que les reaccions activades tèrmicament es poden completar en un temps finit, tot mantenint la temperatura constant (velocitat d'escalfament  $\beta = 0$ ), es poden analitzar en termogrames "isoterms" (a temperatura constant). També es poden mesurar termogrames "estacionaris". Entenem per termogrames "estacionaris", o termogrames dinàmics, aquells termogrames on la temperatura varia a una velocitat constant:  $\beta \equiv \frac{dT}{dt}$ .

Degut a que les experiències isotèrmiques no presenten gradients tèrmics, ni retards, la informació que es pot treure d'aquestes proves sol ser més fiable. A més, és important comentar que les experiències isotèrmiques, en principi, són més fàcilment interpretables i no sol ser problema el fet d'establir una línia de base. Per contra, impliquen un temps bastant més llarg que les experiències dinàmiques, ja que s'han de realitzar més experiències.

Les experiències dinàmiques, asseguruen unes condicions d'equilibri al començament de l'experiment, ja que comencen a baixa temperatura, i són més ràpides. Com a inconvenients, ens trobarem que serà més difícil establir una línia de base i fer l'anàlisi matemàtica de les corbes.

Realitzem ara l'anàlisi d'una reacció de primer ordre per tal que serveixi d'exemple de termogrames isoterms i estacionaris.

a) Termograma isotherm: (Per una reacció d'ordre,  $n = 1$ ).

Suposem una reacció del tipus:

$$\dot{X} = \frac{dX}{dt} = -A \cdot X^n \quad \text{on} \quad n = 1,$$

llavors,

$$\dot{X} = \frac{dX}{dt} = -A \cdot X \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Tot integrant, obtenim l'Equació 3.5.

$$X(t) = X_0 \cdot e^{-(A_{(T)} \cdot t)} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

on:  $X_0$ , és el valor a  $t = 0$ . Si la transformació comença just quan  $t = 0$ , llavors,  $X_0 = 1$ .

Si derivem la solució  $X(t)$  obtindrem la velocitat amb què es produeix la transformació.

En principi, la calor despesa per unitat de temps,  $\dot{Q}$ , serà proporcional a  $\dot{X}$ .

$$\dot{Q}(t) = \dot{X} = \frac{dX}{dt} = -A_{(T)} \cdot X_0 e^{-(A_{(T)} \cdot t)} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

$$i, \quad A_{(T)} = A_0 \cdot e^{-\left(\frac{Q_A}{RT}\right)} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Si escollim els següents valors:  $Q_A = 200$  KJ/ mol (energia d'activació).

$A_0 = 10^{+15}$  s<sup>-1</sup> (terme preexponencial).

$R = 8'31$  J/ K . mol (constant dels gasos).

$X_0 = 1$  (fracció de reactiu que queda per a transformar a  $t = 0$ ).

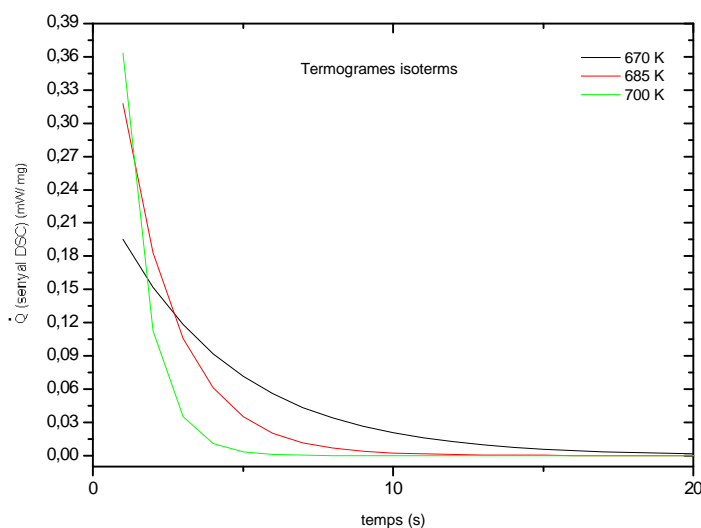
i suposem tres temperatures:  $T = 670, 685$  i  $700$  K.

Si substituïm aquestes dades a l'Equació 3.3 trobem els resultats de la Taula 3.1.

T (K)	$A_{(T)}$ ( $s^{-1}$ )
670	0'25
685	0'55
700	1'17

**Taula 3.1** Valor de  $A_{(T)}$  segons la temperatura.

Substituint aquests resultats a la fórmula anterior (Eq. 3.6), obtenim les següents corbes típiques de la velocitat de transformació isoterma per a una cinètica de primer ordre (Figura 3.3).



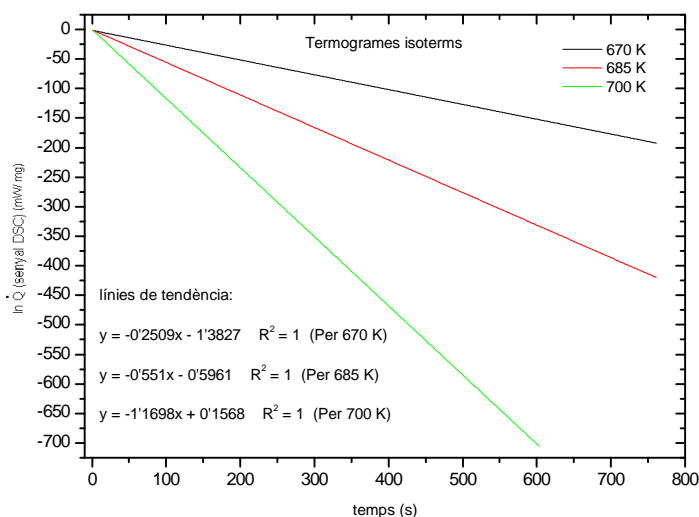
**Figura 3.3** Termogrames isoterms d'una reacció de primer ordre.

Com es pot observar, conforme passa el temps, es va transformant el material més lentament i, per tant es va desprenent menys calor. Veiem, també, que la transformació és més ràpida a T elevada.

L'energia d'activació ( $Q_A$ ) només es pot determinar a partir d'una sèrie de termogrames mesurats a diferents temperatures. Anem a veure com, a partir dels termogrames de la Figura 3.3 podem obtenir  $Q_A$  sense gaire dificultat.

- Representació dels termogrames en escala logarítmica (ln):

Aquest procés, es fa calculant el logaritme neperià dels senyals del DSC dels termogrames isoterms, i representar-los en funció del temps. Gràcies a aquest procés de càlcul s'obtenen les rectes corresponents (Figura 3.4).



**Figura 3.4 Rectes provinents del termogrames isoterms d'una reacció de primer ordre.**

- Determinació del pendent a cada temperatura:

Una vegada tenim les rectes de la Figura 3.4, podem calcular les equacions de les rectes, mitjançant el mètode de càlcul de la regressió lineal. Els resultats obtinguts, es mostren a continuació (Taula 3.2).

T (K)	Equació de la recta	Coef. correlació linial ( $R^2$ )
670	$y = - 0'25x - 1'38$	1
685	$y = - 0'55x - 0'60$	1
700	$y = - 1'17x + 0'16$	1

**Taula 3.2 Equació de la recta segons la temperatura.**

Un cop tenim aquests resultats, es pot obtenir ràpidament el valor del terme  $A_{(T)}$ , només canviant de signe el pendent de cada equació de la recta. Llavors, per aquest exemple, tenim que:

T (K)	$A_{(T)}$ ( $s^{-1}$ )	Pendent
670	0'25	- 0'25
685	0'55	- 0'55
700	1'17	- 1'17

**Taula 3.3 Valor del pendent respecte la temperatura.**

- Representació de la gràfica d'Arrhenius per a determinar  $A_0$  i  $Q_A$ :

Sabent que,  $\dot{Q} = \frac{dX}{dt}$  (Eq. 3.7)

i que,  $X = \int_{T_0}^{\infty} \dot{Q} dT$ , llavors combinant aquestes premisses amb l'Equació  $\frac{dX}{dt} = -A \cdot X^n$

on,  $n = 1$ , podem escriure l'Equació 3.8.

$$\dot{Q} = -A \int_{T_0}^{\infty} \dot{Q} dT \quad (\text{Eq. 3.8})$$

i definint  $T_0$  com la temperatura a l'inici de la isoterma.

En aquest cas, una gràfica logaritme-logaritme, no donarà els valors de,  $n$ , ni de  $A$ , ja que  $A$  depèn de la temperatura.

L'anàlisi s'ha de fer de la següent manera:

$$f(T) \equiv \frac{\dot{Q}}{\int_{T_0}^{\infty} \dot{Q} dT} = A_{(T)} = A_0 \cdot e^{-\left(\frac{Q_A}{RT}\right)} \quad (\text{Eq. 3.9})$$

Aplicant logaritmes obtenim l'Equació 3.10.

$$\ln A_{(T)} = \ln A_0 - \left( \frac{Q_A}{1000 \cdot R} \cdot \frac{1000}{T} \right) \quad (\text{Eq. 3.10})$$

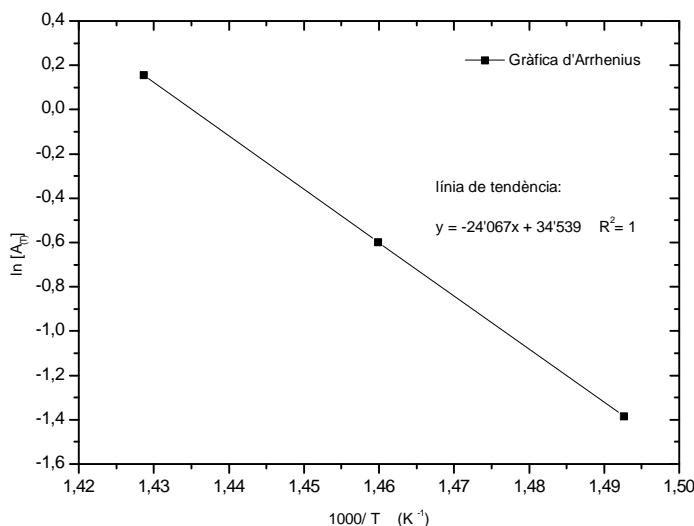
Per tant, d'aquesta fórmula extraïem que: eix Y =  $\ln A_{(T)}$

$$\text{eix X} = \frac{1000}{T}$$

$$(- \text{Pendent}) = \frac{Q_A}{1000 \cdot R}$$

Ordenada a l'origen =  $\ln A_0$

Si en la Figura 3.5 representem el  $\ln A_{(T)}$  versus  $\frac{1000}{T}$  i calculem la recta de regressió trobarem que el pendent (canviat de signe) equivaldrà a  $Q_A$ , i que l'anti-logaritme neperià (és a dir l'exponencial) de l'ordenada a l'origen serà  $A_0$ .



**Figura 3.5 Recta d'Arrhenius d'una reacció de primer ordre.**

Llavors pel nostre exemple, tenim que:

$$\text{Pendent} = - 24'07$$

$$\text{Ordenada a l'origen} = 34'54$$

I sabent que,

$$Q_A = 1000 \cdot R \cdot (- \text{Pendent})$$

tenim que  $Q_A = 1000 \cdot 8'31 \cdot 24'07$  llavors  $Q_A = 199996'77 \text{ J/ mol} \approx 200 \text{ KJ/ mol}$  i per tant, podem dir que l'aproximació gràfica és bona.

Per la ordenada a l'origen, tenim:

Ordenada a l'origen =  $\ln A_0$  llavors,  $A_0 = e^{\text{ordenada a l'origen}}$  i com a tal,

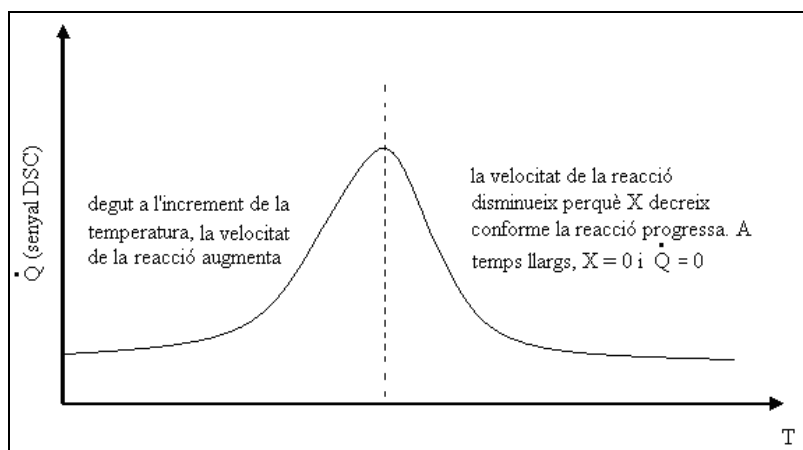
$A_0 = e^{34'539}$ ,  $A_0 \approx 10^{+15} \text{ s}^{-1}$  i per tant, també podem dir que la aproximació gràfica és bona, ja que és el mateix valor que l'enunciat de l'exercici d'exemple.

b) Termograma estacionari: (Per una reacció d'ordre,  $n = 1$ ).

En primer terme, cal recordar que,  $\dot{Q}$  és proporcional a  $\frac{dX}{dt} = -A_{(T)} \cdot X^n$ , i pel cas

concret d'una cinètica de primer ordre, equivaldrà a  $\frac{dX}{dt} = -A_{(T)} \cdot X$ . (Eq. 3.4)

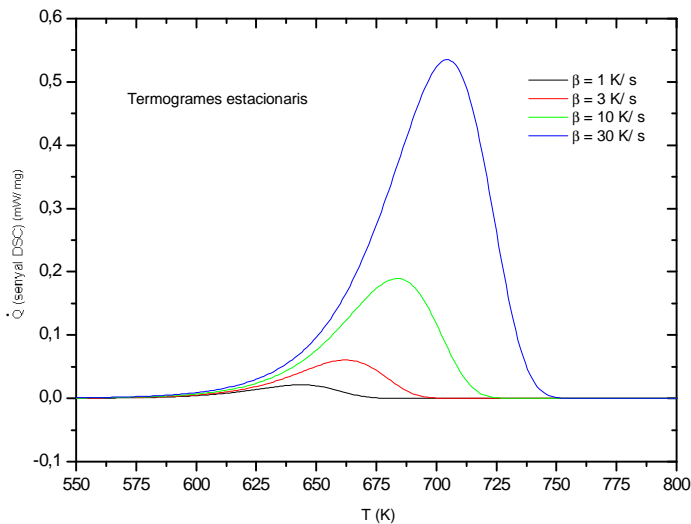
Si analitzem qualitativament el procés, aquests tipus de termogrames sempre donen un pic, ja que, degut a l'increment de la temperatura, la velocitat de la reacció s'incrementa (en la primera meitat de termograma), i passat un senyal DSC màxim, aquest tendeix a disminuir, és a dir disminueix la velocitat de la reacció perquè  $X$  (material a transformar), disminueix conforme progressa la reacció. Quan el temps transcorregut és prou llarg,  $X$  tendeix a zero i el senyal DSC,  $\dot{Q}$ , també. Representem d'una manera més gràfica l'esmentada informació (Figura 3.6).



**Figura 3.6 Corba genèrica d'un termograma estacionari per una reacció de primer ordre.**

Una vegada s'ha fet una petita explicació, qualitativa, de la corba genèrica d'un termograma estacionari, per una reacció de primer ordre, és bo fer un exemple real per a saber com és el comportament de les corbes d'un termograma estacionari (Fig. 3.7).





**Figura 3.7 Termogrames estacionaris reals d'una reacció de primer ordre.**

D'aquests termogrames (Figura 3.7) és important adonar-se que els pics van canviant en funció de la  $\beta$ . Quan la velocitat d'escalfament,  $\beta$ , augmenta, el senyal dels pics també ho fa.

Una vegada presentat l'esmentat exemple real, és convenient fer la demostració de la fórmula general que es sol utilitzar en aquests casos. La demostració de la fórmula és la següent:

En general, és més fàcil mesurar el desplaçament del pic quan escalfem a diferents velocitats,

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad \text{llavors,} \quad \frac{1}{\beta} = \frac{dt}{dT} \quad (\text{Eq. 3.11})$$

Sabent que  $\dot{Q} = \frac{dX}{dt} = -A_{(T)} \cdot X^n$  llavors, en la posició de màxim, tindrem

$$\frac{d\dot{Q}}{dT} = 0 = -\frac{dA_{(T)}}{dT} \cdot X^n - (n \cdot A_{(T)} \cdot X^{(n-1)} \cdot \frac{dX}{dt} \cdot \frac{dt}{dT}) = -\frac{dA_{(T)}}{dT} \cdot X^n - [n \cdot A_{(T)} \cdot X^{(n-1)} \cdot (-A_{(T)} \cdot X^n) \cdot \frac{1}{\beta}]$$

d'on resulta:

$$0 = -\frac{dA_{(T)}}{dT} \cdot X^n + n \cdot (A_{(T)})^2 \cdot X^{(2n-1)} \cdot \frac{1}{\beta} \quad \text{llavors,}$$

$$\frac{dA_{(T)} \cdot X^n}{dT} = n \cdot (A_{(T)})^2 \cdot X^{(2n-1)} \cdot \frac{1}{\beta} \quad \text{i per tant,}$$

$$\frac{1}{A_{(T)}} \cdot \frac{dA_{(T)}}{dT} = n \cdot A_{(T)} \cdot X^{(n-1)} \cdot \frac{1}{\beta} \quad (\text{Eq. 3.12})$$

i com que,

$$A_{(T)} = A_0 \cdot e^{-\left(\frac{Q_A}{R \cdot T}\right)} \quad (\text{Eq. 3.13})$$

tenim que,

$$\frac{Q_A}{R \cdot T^2} = n \cdot (A_0 \cdot e^{-\left(\frac{Q_A}{R \cdot T}\right)}) \cdot X^{(n-1)} \cdot \frac{1}{\beta} \quad \text{llavors,}$$

$$\frac{\beta}{T^2} = R \cdot n \cdot \frac{A_0}{Q_A} \cdot e^{-\left(\frac{Q_A}{R \cdot T}\right)} \cdot X^{(n-1)} \quad (\text{Eq. 3.14})$$

i finalment per una reacció de primer ordre,  $n = 1$ :

$$\frac{\beta}{T^2} = R \cdot \frac{A_0}{Q_A} \cdot e^{-\left(\frac{Q_A}{R \cdot T}\right)} \quad (\text{Eq. 3.15})$$

i aplicant logaritmes neperians, obtenim finalment l'Equació 3.16.

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left( R \cdot \frac{A_0}{Q_A} \right) - \frac{Q_A}{R \cdot T} \quad (\text{Eq. 3.16})$$

c) Activació tèrmica dels pics: equació de Kissinger (Per una reacció d'ordre,  $n = 1$ ).

Per tant, una vegada s'ha fet la demostració de la fórmula, estem en condicions de fer un exemple de com s'obté l'energia d'activació,  $Q_A$ , i el terme preexponencial,  $A_0$ , per un termograma estacionari. A tall d'exemple, suposem una cinètica de primer ordre,  $n = 1$ :

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left( R \cdot \frac{A_0}{Q_A} \right) - \frac{Q_A}{R \cdot T} \quad (\text{Eq. 3.16})$$

Si escollim els següents valors:  $Q_A = 200 \text{ KJ/ mol}$  (energia d'activació).

$A_0 = 10^{+15} \text{ s}^{-1}$  (terme preexponencial).

$R = 8'31 \text{ J/ K} \cdot \text{mol}$  (constant dels gasos).

i suposem quatre velocitats d'escalfament,  $\beta = 1, 3,$

$10$  i  $30 \text{ K/ s}$ .

Ara, si iterem, en la fórmula 2.16, per a cada valor de  $\beta$ , trobarem la corresponent temperatura del pic màxim, per a cada corba ( $T_1$ ,  $T_3$ ,  $T_{10}$  i  $T_{30}$ ). Fent aquests càlculs, aconseguim els resultats de la Taula 3.4.

$\beta$ (K/ s)	$T_M$ (K)
1	643'77
3	662'23
10	683'68
30	704'47

**Taula 3.4** Valor de la temperatura del pic màxim,  $T_M$ , segons la velocitat d'escalfament,  $\beta$ .

Per tal de poder calcular l'anomenat diagrama de Kissinger, cal disposar d'aquests resultats i altre cop de l'Equació 3.16.

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left( R \cdot \frac{A_0}{Q_A} \right) - \frac{Q_A}{R \cdot T} \quad (\text{Eq. 3.16})$$

on:  $T = T_M$  = temperatura màxima (pic), per a cada  $\beta$ .

$$\text{eix X} = \frac{1000}{T_M}$$

$$\text{eix Y} = \ln \frac{\beta}{(T_M)^2}$$

$$(- \text{Pendent}) = \frac{Q_A}{R \cdot 1000}$$

$$\text{Ordenada a l'origen} = \ln \frac{R \cdot A_0}{Q_A}$$

Una vegada sabem aquesta informació, estem en disposició de calcular l'eix X del diagrama i l'eix Y del mateix.

Per a calcular l'eix X, cal aplicar la següent fórmula:  $\frac{1000}{T_M}$ , anant variant els valors de

$T_M$  segons el valor de  $\beta$  corresponent. Els resultats trobats, per a aquest eix X, són els mostrats en la Taula 3.5.

$\beta$ (K/ s)	$T_M$ (K)	eix X
1	643'77	1'55
3	662'23	1'51
10	683'68	1'46
30	704'47	1'42

**Taula 3.5** Valor de l'eix X respecte la  $\beta$ .

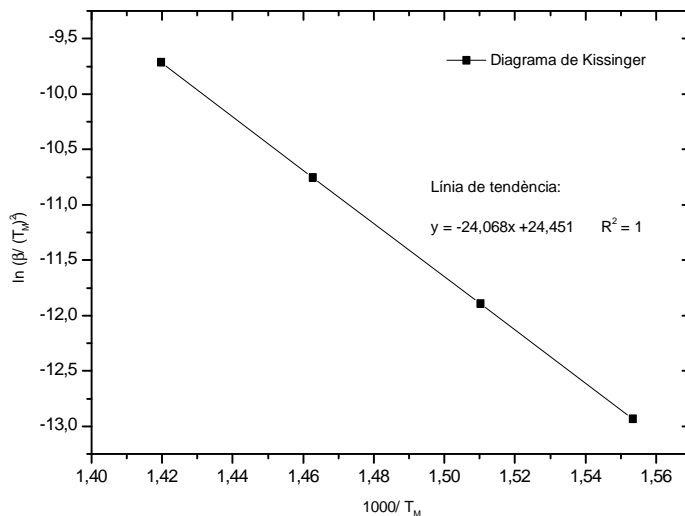
Per a calcular l'eix Y, cal aplicar la fórmula:  $\ln \frac{\beta}{(T_M)^2}$ , anant variant també els valors de

$T_M$  segons el valor de  $\beta$  corresponent. Els resultats obtinguts per a aquest eix Y s'expressen en la Taula 3.6.

$\beta$ (K/ s)	$T_M$ (K)	eix Y
1	643'77	-12'94
3	662'23	-11'89
10	683'68	-10'75
30	704'47	-9'71

**Taula 3.6** Valor de l'eix Y segons la  $\beta$ .

Si ara grafiquem aquests valors, obtenim el següent diagrama de Kissinger (Figura 3.8).



**Figura 3.8 Diagrama de Kissinger d'una reacció de primer ordre.**

Sabent que el pendent d'aquest diagrama es calcula com a:

$$(- \text{Pendent}) = \frac{Q_A}{R \cdot 1000}, \text{ podrem calcular } Q_A, \text{ pel mètode gràfic, per tal de veure si}$$

arribem a obtenir el valor, suposat en l'exemple, de  $Q_A = 200 \text{ KJ/ mol}$  (energia d'activació). Per tant és el mateix que fer una comprovació de resultats.

Si a més, apliquem el càlcul de regressió lineal, obtindrem que per la recta del nostre diagrama de Kissinger:  $y = -24'07x + 24'45$  i el coeficient de correlació lineal = 1 (és a dir, perfecte, ja que significa que realment la tendència del nostre diagrama de Kissinger segueix una recta).

Desgranant la informació obtinguda per regressió lineal, significa que:

$$\text{Pendent} = -24'07$$

$$\text{Ordenada a l'origen} = 24'45$$

Llavors, si fem la comprovació del càlcul de  $Q_A$ , tenim:

$$(- \text{Pendent}) = \frac{Q_A}{R \cdot 1000} \quad Q_A = (- \text{Pendent}) \cdot (1000 \cdot R) \quad Q_A = 24'07 \cdot (1000 \cdot 8'31)$$

$$Q_A = 200005'08 \text{ J/ mol} \approx Q_A = 200 \text{ KJ/ mol} \text{ (Per tant, es compleix la comprovació).}$$

Si ara fem la comprovació del càlcul de  $A_0$ , tenim:

$$\text{Ordenada a l'origen} = \ln \frac{R \cdot A_0}{Q_A} \quad e^{\text{ordenadaal'origen}} = \frac{R \cdot A_0}{Q_A}$$

$$e^{24'45} = \frac{8'31 \cdot A_0}{200005'08} \quad A_0 = \left( \frac{200005'08 \cdot e^{24'45}}{8'31} \right)$$

$A_0 \approx 10^{+15} \text{ s}^{-1}$  (Per tant, es compleix la comprovació).

Per finalitzar, és interessant comentar que tot i que hem aplicat el mètode de Kissinger a una cinètica de primer ordre, el mètode continua essent aproximadament vàlid per gran varietat de cinètiques.

### 3.2 Descripció del DSC utilitzat

Les prestacions òptimes d'un calorímetre, són les següents:

- Sensibilitat (S): Ens interessa que l'aparell tingui aquest factor elevat. Si augmenta la resistència al pas de la calor (R), aquest paràmetre també s'incrementa.
- Temps de resposta ( $\tau$ ): Interessa un temps baix. Si s'incrementa "R", augmenta el temps de resposta, cosa que no és bo.

Per tant, ens trobem amb una situació en la qual s'ha de trobar un equilibri entre la sensibilitat i el temps de resposta. Aquest equilibri, haurà de fer que el producte  $S \cdot \tau^{-1}$ , sigui màxim. És important comentar que els valors de S i  $\tau$ , depenen de la construcció física del DSC.

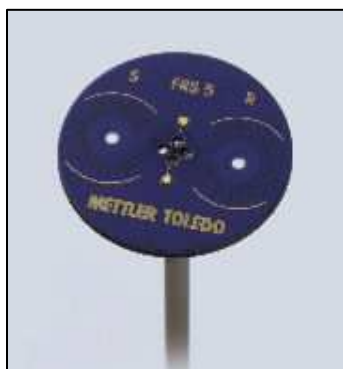
El calorímetre diferencial d'escombrat de "flux de calor" utilitzat, és de la marca Mettler Toledo, model DSC30 (Figura 3.9).



**Figura 3.9** Calorímetre diferencial d'escombrat DSC30.

En general, en un calorímetre, s'hi poden trobar les següents parts (Figura 3.11):

- Disc ceràmic (Figura 3.10): Espai on s'hi col·loquen els gresols (un per a la mostra, M, i un per a la referència, Ref). Els gresols, es situen de manera simètrica i centrada respecte el centre del disc de suport. El disc genera la diferència de temperatura entre la mostra, M, i la referència, Ref, gràcies a la resistència tèrmica que aquest aporta. Un termoparell, determina la diferència de temperatura entre, M, i Ref, en tot moment.



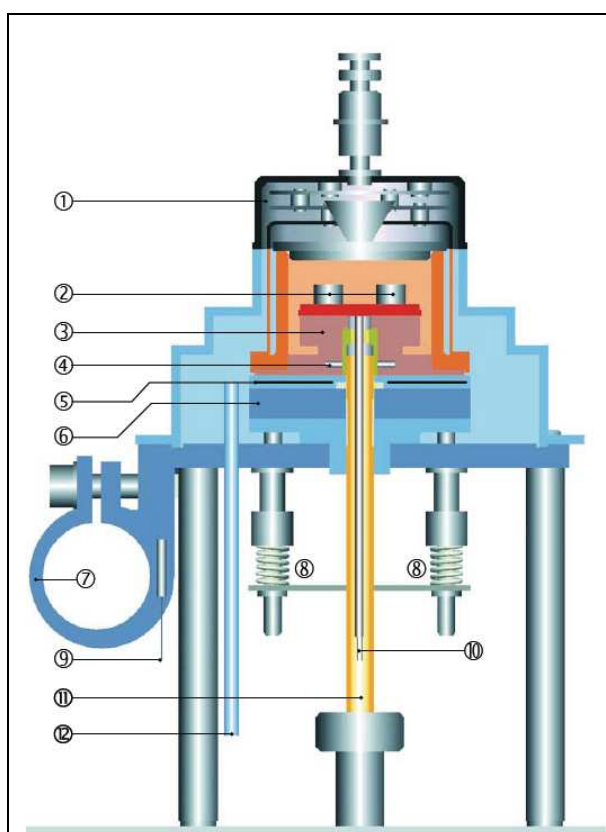
**Figura 3.10** Disc ceràmic d'un calorímetre DSC.

- Suport metàl·lic d'elevada conductivitat (normalment és de plata): Col·locat sobre la resistència calefactora. Al ser de plata, presenta molt bona conductivitat, però és un element bastant car.
- Forn: Mitjançant resistències, els gresols s'escalfen a la temperatura desitjada. Una sonda (normalment Pt100) mesura la temperatura del forn,  $T_f$ .

- Sistema de refrigeració: Serveix per a refrigerar el forn i els gresols de manera controlada, per tal de reduir el temps improductiu dels experiments.
  
- Entrada de gasos: Els gasos proporcionen una atmosfera controlada a l'equip. Gràcies a aquest control, es faciliten reaccions desitjades i s'eviten tant les oxidacions, com les reaccions no desitjades entre la mostra i l'atmosfera.
  
- Ordinador: Controla els processos i emmagatzema les dades obtingudes, per tal que aquestes es puguin tractar mitjançant programes adients.

L'aparell DSC ha d'anar instal·lat sobre d'una taula antivibradora, per tal d'evitar soroll en el senyal degut a les vibracions mecàniques.





On:

1. Tapa del forn	7. Sistema refrigerador
2. Gresols sobre el disc ceràmic	8. Ressort de compressió
3. Forn i Suport metàl·lic de plata	9. Sonda (Pt100) del sistema de refrigeració
4. Sonda (Pt100) del forn	10. Cable pel senyal de l'amplificador
5. Pla calentador entre dos discs aïllants	11. Entrada de gas sec
6. Resistència termal per a refredar	12. Entrada per fer la purga del gas

**Figura 3.11 Parts d'un calorímetre DSC.**

### 3.2.1 Equació bàsica d'un DSC

S'utilitza un gresol de referència per tal de poder restar la calor del gresol que conté la mostra, ja que es considera que el gresol referència és idèntic al de la mostra.

Sabent la temperatura del forn,  $T_f$ , i la diferència de temperatura entre la mostra,  $M$ , i la referència,  $Ref$ , es podrà calcular la calor per unitat de temps que prové de la referència,  $\dot{Q}_{Ref}$ , i la calor per unitat de temps provinent de la mostra,  $\dot{Q}_M$ .

Com s'ha explicat, com que el DSC no és capaç de determinar, per separat, la  $T_{\text{Ref}}$ , i la  $T_M$ , cal aplicar la llei de Fourier del transport de calor. Mitjançant aquesta llei, obtenim les Equacions 3.17 i 3.18.

$$\dot{Q}_{\text{Ref}} = \frac{(T_f - T_{\text{Ref}})}{R} \quad (\text{Eq. 3.17})$$

$$\dot{Q}_M = \frac{(T_f - T_M)}{R} \quad (\text{Eq. 3.18})$$

on  $R$ , és la resistència tèrmica entre el forn i el gresol.

Lavors, la diferència de calors, equivaldrà aproximadament a la calor generada per la mostra  $\dot{Q}$ , ja que, com que els dos gresols (de referència i de mostra) són idèntics, les diferències de  $\dot{Q}$  seran exclusivament degudes a la mostra o, el que és el mateix, el valor del senyal del calorímetre (DSC). Fent aquesta diferència de calors, obtenim l'Equació bàsica del calorímetre diferencial (Eq. 3.19).

$$\dot{Q} = \dot{Q}_M - \dot{Q}_{\text{Ref}} = \frac{(T_{\text{Ref}} - T_M)}{R} = \text{senyal DSC} \quad (\text{Eq. 3.19})$$

Per tant, veiem que la diferència de temperatures és una mesura (proporcional) de la calor despresa per la mostra.

Una vegada definides les parts més importants i els càlculs més bàsics del calorímetre, cal citar les "condicions ideals" per tal que l'equació anterior sigui vàlida.

Les hipòtesis de treball més interessants són les següents:

- Es considera que la temperatura és homogènia a tota la mostra i que no existeixen gradients tèrmics dins d'aquesta.
- La transmissió de calor té lloc, per conducció, del forn cap als gresols, i no es produeix intercanvi de calor amb cap altre element del calorímetre. Per tant, negligim el possible intercanvi de calor entre el gresol de la mostra i el de la referència, i negligim també la capacitat calorífica del sensor, però no la capacitat calorífica de la referència, ni la de la mostra.

- Es considera que els gresols de mostra i de referència són idèntics i, per tant, que la capacitat calorífica de cada gresol "buit", equivaldrà a la capacitat calorífica de referència,  $C_{Ref}$ .

En les esmentades condicions ideals, el calorímetre ve definit per només tres paràmetres:

- a)  $R$  = resistència tèrmica o resistència global al pas de la calor. Està determinada essencialment pel disc ceràmic.
- b)  $C_{Ref}$  = capacitat calorífica dels gresols.
- c)  $C_M$  = capacitat calorífica de la mostra.

### 3.2.2 Termograma d'un DSC convencional

Com a termograma convencional, s'entén un termograma en el qual en l'eix X, hi apareix la temperatura de referència  $T_{Ref}$ , i en l'eix Y, s'hi mostra el senyal del DSC o el

que és el mateix,  $\dot{Q} = \frac{(T_{Ref} - T_M)}{R}$  (Eq. 3.19).

És interessant comentar altre cop, que en el calorímetre utilitzat, no es mesura directament  $T_{Ref}$  ni  $T_M$ , sinó que es mesura, únicament la temperatura del forn,  $T_f$ , (amb una sonda Pt100) i la diferència,  $T_{Ref} - T_M$ , (amb el termoparell). Anem a veure com es pot obtenir el valor de  $T_{Ref}$  en un experiment a  $\beta = \text{constant}$  (condicions estacionàries).

Per a qualsevol instant de temps, la diferència de temperatura entre el gresol de referència i el forn, ha de ser tal que la potència subministrada per l'aparell, permeti que el citat gresol s'escalfi correctament ( a la velocitat  $\beta$ ).

Aplicant la fórmula de la llei de Fourier, per la referència  $\dot{Q}_{Ref} = \frac{(T_f - T_{Ref})}{R}$  (Eq. 3.17) i

igualant-la amb la fórmula provinent de la calor específica, també per la referència

$$\dot{Q}_{Ref} = C_{Ref} \cdot \frac{dT}{dt} = C_{Ref} \cdot \beta \quad (\text{Eq. 3.20})$$

obtenim llavors,

$\dot{Q}_{\text{Ref}} = \frac{(T_f - T_{\text{Ref}})}{R} = C_{\text{Ref}} \cdot \frac{dT}{dt} = C_{\text{Ref}} \cdot \beta$  per tant, deduïm la temperatura de la referència,  $T_{\text{Ref}}$ , a partir de la temperatura mesurada,  $T_f$ .

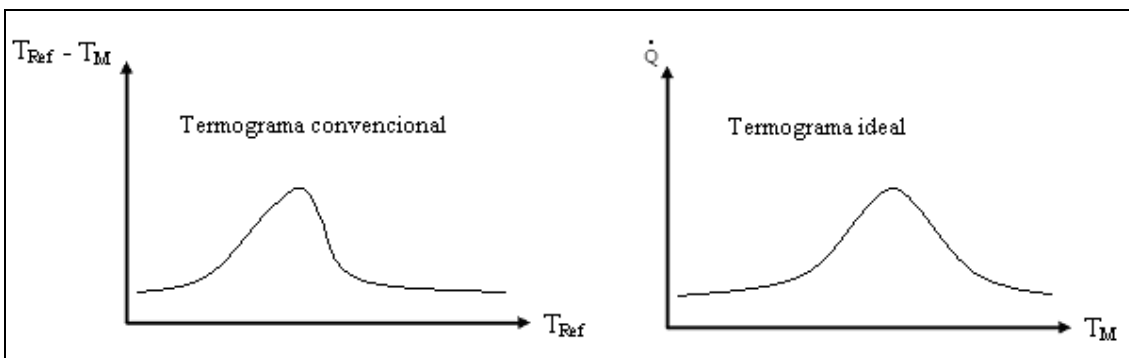
$$T_{\text{Ref}} = T_f - (C_{\text{Ref}} \cdot R) \cdot \beta \quad (\text{Eq. 3.21})$$

El terme  $\tau_{\text{LAG}} = C_{\text{Ref}} \cdot R$  és un retard temporal entre l'escalfament del gresol de referència i l'escalfament del forn. Aquest retard temporal és un paràmetre propi del calorímetre, ja que no depèn de la mostra.

Com es pot observar en l'Equació 3.21, la  $T_{\text{Ref}}$  sempre sol estar per sota de la temperatura del forn. Aquest retard temporal, es calcula mesurant la fusió de substàncies conegudes tot escalfant-les a diferents velocitats d'escalfament.

#### Termograma convencional:

En la Figura 3.12 es pot observar la informació que contindrà un termograma convencional.



**Figura 3.12 Diferències entre un termograma convencional i un d'ideal.**

Cal fixar-se, que en el termograma ideal, l'eix X està format per la temperatura de la mostra  $T_M$ , mentre que en el termograma convencional, aquest mateix eix el forma la temperatura de referència  $T_{\text{Ref}}$ .

Aquesta diferència entre termogrames és senzilla de resoldre sempre que, durant els escalfaments a  $\beta = \text{constant}$ , no s'hi produeixi una reacció química. Si no hi ha cap reacció, podem calcular  $T_M$ , a partir d'un termograma convencional.

Aplicant la fórmula de la llei de Fourier, per la mostra  $\dot{Q}_M = \frac{(T_f - T_M)}{R}$  (Eq. 3.18) i igualant-la amb la fórmula provinent de la calor específica, també per la mostra

$$\dot{Q}_M = \beta \cdot (C_{Ref} + C_M) \quad (\text{Eq. 3.22})$$

obtenim,

$\dot{Q}_M = \frac{(T_f - T_M)}{R} = \beta \cdot (C_{Ref} + C_M)$  llavors, deduïm la temperatura de la mostra,  $T_M$ , a partir de la temperatura mesurada,  $T_f$ .

$$T_M = T_f - [\beta \cdot (C_{Ref} + C_M) \cdot R] \quad (\text{Eq. 3.23})$$

L'element  $\tau_{\text{SIGNAL}} = (C_{Ref} + C_M) \cdot R$  és la constant de temps del decaïment exponencial del senyal de la mostra. Aquest factor relaciona l'escalfament del gresol de la mostra amb l'escalfament del forn i, per tant, no és un paràmetre propi del calorímetre, sinó que depèn de la mostra. Aquest component, ens permet determinar amb precisió la  $T_M$ , si treballem en les condicions citades anteriorment.

Pel que fa a l'eix Y, quan  $\beta$  és constant, el senyal del DSC correspon exactament a la calor (absorbida o alliberada) per la mostra al llarg del temps, sempre que no hi hagi una reacció química. (Només té interès, doncs, per a mesurar la capacitat calorífica).

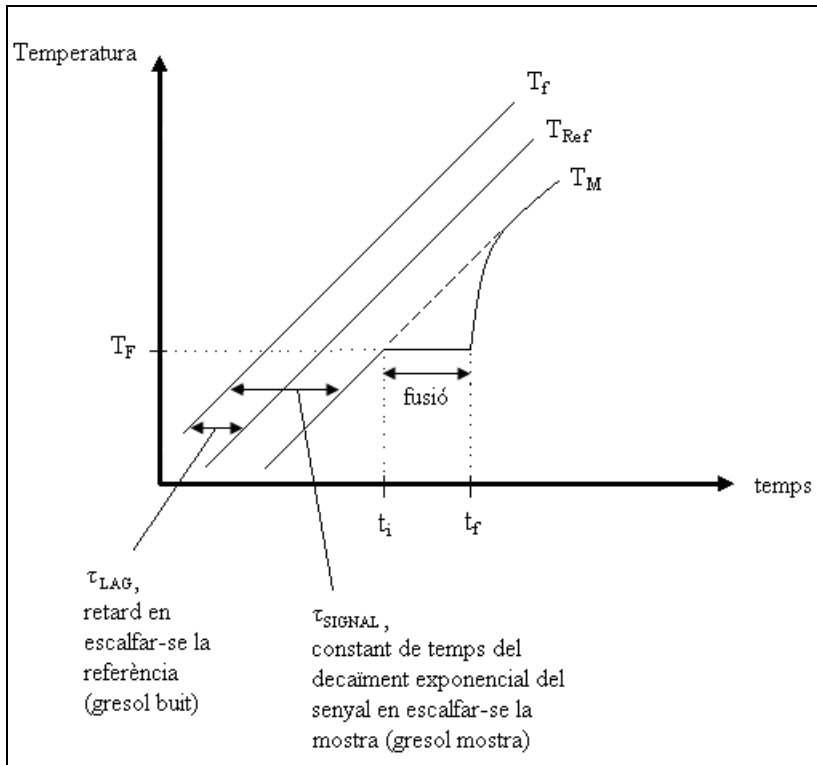
Demostració de l'Equació 3.19:

$$\begin{aligned} \text{Senyal DSC} &= \frac{(T_{Ref} - T_M)}{R} = \frac{(T_f - T_M)}{R} - \frac{(T_f - T_{Ref})}{R} = \dot{Q}_M - \dot{Q}_{Ref} = \\ &= \beta \cdot (C_{Ref} + C_M) - (\beta \cdot C_{Ref}) = (\beta \cdot C_M) = \dot{Q} \end{aligned}$$

El càlcul de l'eix X quan  $\beta$  no és constant (pas de condicions isoterms a estacionàries o viceversa), o bé quan hi ha reacció química, és més complex.

Tot i així, existeix un mètode, relativament exacte, que en la majoria dels casos sol donar resultats raonables.

Si es planteja el cas més simple de reacció química, per exemple la fusió d'una substància pura a temperatura de fusió,  $T_F$ , única, es pot representar com serien les corbes d'escalfament  $T_f$ ,  $T_{Ref}$ , i  $T_M$  (Figura 3.13).



**Figura 3.13** Fusió d'una substància pura a temperatura de fusió ( $T_F$ ) única.

On:  $t_i$  = temps d'inici de la fusió.

$t_f$  = temps de finalització de la fusió.

$T_F$  = temperatura de fusió.

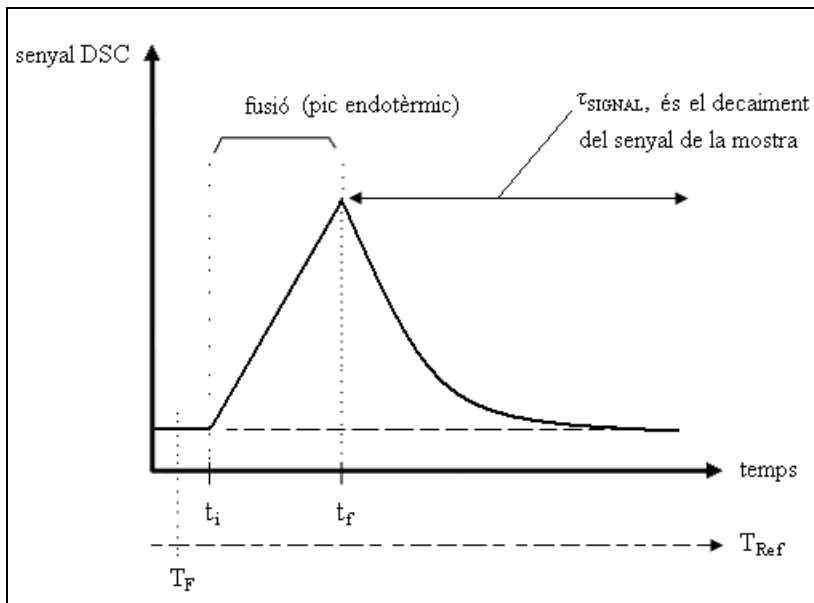
$T_f$  = temperatura del forn.

$T_{Ref}$  = temperatura del gresol de referència.

$T_M$  = temperatura de la mostra.

Com es pot observar en la Figura 3.13, durant el procés de fusió ( $t_i < t < t_f$ ) la temperatura de la mostra es manté igual a la temperatura de fusió,  $T_F$ . Una vegada s'ha fos tot el material, la diferència de temperatura de  $T_M$  respecte  $T_f$  i  $T_{Ref}$ , disminueix progressivament, fins que la mostra assoleix de nou una velocitat d'escalfament constant.

El termograma corresponent a aquest exemple tindria la següent forma (Figura 3.14).



**Figura 3.14** Termograma convencional, referent a la fusió d'una substància pura a temperatura de fusió ( $T_F$ ) única.

En aquest termograma (Figura 3.14) es negligeix la contribució de la calor específica. Si ens fixem que al temps  $t_f$  la fusió dels cristalls en principi ja s'ha acabat, llavors, la mostra ja no absorbeix més calor, però tot i així el senyal del DSC no cau fins a "zero". És en aquest punt on trobem una diferència important entre el calorímetre ideal i el real. Per tant, podríem concloure que el termograma convencional no ens reflecteix ben bé el que passa. D'aquesta manera, el senyal del DSC no es correspon amb la calor generada instantàniament per la mostra  $\dot{Q}$ . De tota manera, el senyal DSC es pot corregir per tal d'arribar a un senyal  $\dot{Q}$  més proper al que idealment voldríem obtenir.

Si analitzem la relació entre  $\dot{Q}$  del termograma ideal i  $(T_{Ref} - T_M)$  (és a dir anàlisi del senyal DSC ideal i convencional, respectivament), trobarem una aproximació matemàtica que servirà per a transformar un termograma convencional en un de més realista:

$$\dot{Q} = \frac{(T_{Ref} - T_M)}{R} + [(C_{Ref} + C_M) \cdot \frac{d(T_{Ref} - T_M)}{dt}] =$$

$$= \frac{(T_{\text{Ref}} - T_M)}{R} + [(C_{\text{Ref}} + C_M) \cdot R \cdot \frac{d(T_{\text{Ref}} - T_M)}{R \cdot dt}]$$

llavors, arribem a la fórmula aproximada per tal d'aconseguir un millor grau de realisme (Equació 3.24).

$$\dot{Q} = \text{senyal DSC} + [(C_{\text{Ref}} + C_M) \cdot R \cdot \frac{d(\text{senyal DSC})}{dt}] \quad (\text{Eq. 3.24})$$

Per tant, si es coneix  $\tau_{\text{SIGNAL}} = \text{pendent del decaïment del pic} = (C_{\text{Ref}} + C_M) \cdot R$ , (el qual recordem que ens relaciona l'escalfament del gresol de la mostra amb l'escalfament del forn i, per tant, no és un paràmetre propi del calorímetre, sinó que depèn de la mostra), es pot trobar  $\dot{Q}$  ideal a partir del termograma DSC convencional (Figura 3.15).

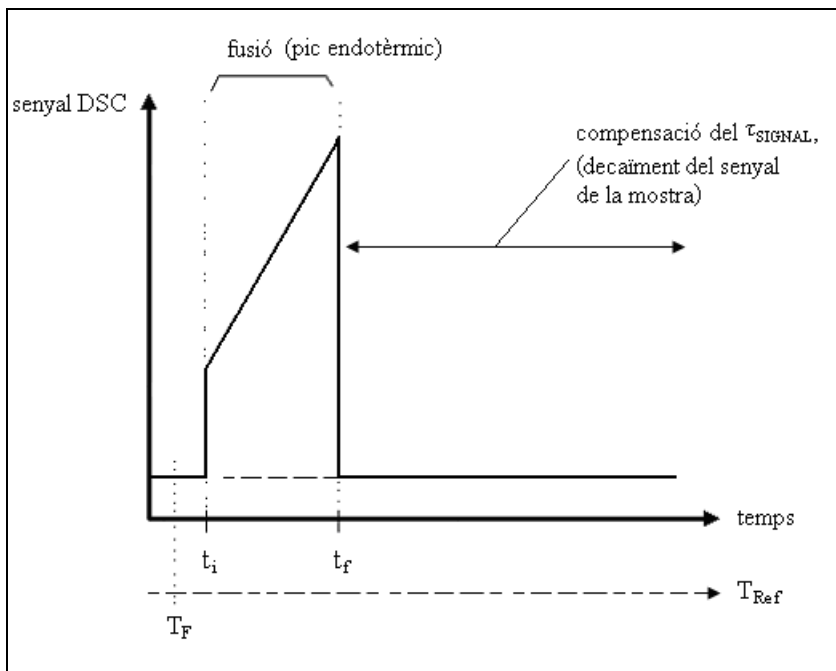


Figura 3.15 Termograma aproximada a l'ideal, referent a la fusió d'una substància pura a temperatura de fusió ( $T_F$ ) única.



### 3.2.3 Parts fonamentals d'un termograma

Les parts més importants d'un termograma, són (Figura 3.16):

- Línia de base: Representa al segment on no hi ha cap transformació en la mostra i reflecteix el canvi de capacitat calorífica del material després de la seva transformació. En aquesta base, el flux de calor és pràcticament constant. Idealment, la línia de base hauria de ser recta i de valor, zero, però no es compleix.

Una manera habitual d'aconseguir una línia de base, és fent un segon escalfament a les mostres, ja que en aquest segon escalfament no s'hi veuran reflectits els canvis irreversibles (relaxació, recristal·lització) observats en el primer escalfament.

- Pic: És la separació entre la línia de base i la de transformació. Aquest pic pot ser endotèrmic (la mostra absorbeix calor) o exotèrmic (la mostra desprèn calor). A la UdG, el pic exotèrmic es representa amb signe positiu, degut a la referència de l'aparell DSC.

L'àrea continguda entre el pic i la línia de base correspon a l'entalpia, en un procés a pressió constant.

Els paràmetres que influeixen en la forma que tindrà el pic són els següents:

- Estructura de la mostra.
- Quantitat de mostra.
- Capacitat calorífica.
- Velocitat d'escalfament ( $\beta$ ).
- Conductivitat tèrmica.

Els pics, per exemple, canvien amb la velocitat d'escalfament,  $\beta$ , i a mesura que augmenta  $\beta$ , s'incrementa el senyal. Els processos activats tèrmicament, desplacen els pics a temperatures més altes en augmentar la velocitat d'escalfament.

És interessant comentar que quant menys valor tinguin els paràmetres influents esmentats, millor, ja que el pic obtingut s'assemblarà més a la idealitat. Per tant, significa que millor serà l'aproximació. (Cal recordar que els pics ideals (reals) són els que s'han obtingut en la Figura 3.7, mitjançant els càlculs pertinents, i que els pics distorsionats (aproximat), són els que s'obtenen gràcies a les aproximacions per a cada eix, X i Y).

En un termograma es representa el flux de calor en funció de la temperatura o del temps (Figura 3.16).

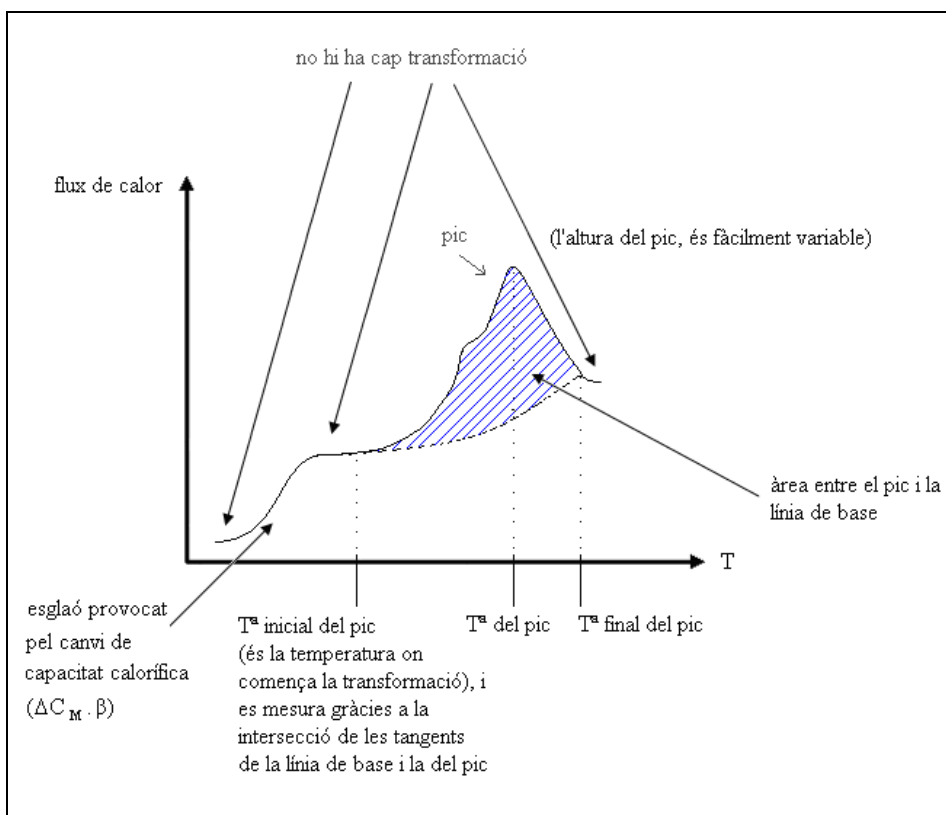


Figura 3.16 Parts més importants d'un termograma.

## 4 MATERIAL OBJECTE D'ESTUDI

- 4.1 Introducció.
- 4.2 Especificacions tècniques dels aparells propis de la UdG.
- 4.3 Control del procés d'aliatge mecànic.
- 4.4 Obtenció i anàlisi prèvia de la mostra de treball.

### 4.1 Introducció

La mostra en qüestió ( $\text{Fe}_{85} \text{Ni}_6 \text{B}_9$ ) s'ha obtingut gràcies a un procés de mòlta, és a dir a partir d'un procés d'aliatge mecànic. El fenomen físic en què es basa l'aliatge mecànic és la difusió. La difusió es pot definir com el moviment dels àtoms a través del material, i segueix la "lleï de Fick". Aquest moviment és provocat per diferències de concentració existents. L'esmentada mobilitat d'àtoms és la que permet la creació de defectes en el material.

La mòlta produeix aliatges gràcies a administrar pólvores metàl·liques en els molins, per tal que aquests, mitjançant el seu treball mecànic, provoquin una successió de fractures i soldadures en fred, les quals formen l'esmentat aliatge amb diferents propietats. El material s'obté en unes condicions que estan lluny de l'estat d'equilibri, per tant, la seva estructura interna acumula energia. Per regla general, la tècnica d'aliatge mecànic es sol realitzar per:

- Aliatges d'elements amb dificultat per a ser aliats.
- Inducció de reaccions químiques a baixa temperatura.
- Refinament de la mida del gra a escala nanomètrica.
- Desenvolupament de fases amorfes, entre d'altres ...

La Universitat de Girona disposa d'un molí planetari model Pulverisette 7 i d'un molí vibratori model SPEX 8000 M per a produir aquesta mena d'aliatges.

## 4.2 Especificacions tècniques dels aparells propis de la UdG

a) Molí planetari Pulverisette 7:

Velocitat de rotació: Rang entre 10 i 800 revolucions per minut (rpm), amb una precisió de 10 rpm.

Mode de funcionament: Permet el gir de la plataforma en els 2 sentits de la marxa.

Temporitzador: L'usuari programa els temps de funcionament i els de pausa.

b) Molí vibratori SPEX modificat per tal de facilitar-ne l'ús:

Velocitat de rotació: Elevada gamma de velocitats, gràcies a la modificació introduïda.

Mode de funcionament: Permet només el gir de la plataforma en 1 sentit de la marxa.

Temporitzador: L'usuari programa els temps de funcionament tenint en compte que el temps màxim per aquest aparell és de 100 min, sense pausa, si és de sèrie, però amb possibilitat de pauses (màxim 30 minuts de pausa), gràcies a la modificació.

Tots aquests factors es controlen per ordinador.

## 4.3 Control del procés d'aliatge mecànic

Els elements més influents que controlen l'esmentat procés són els següents:

- Temperatura de la mòlta: Degut al contacte de les boles del molí, amb les parets d'aquest i el material en qüestió, es produeix un augment de la temperatura dins del contenidor de l'aparell. Aquest fet provoca un increment del creixement dels grans, afavoriment de la difusió i l'aparició d'un aliatge més homogeni. Per evitar una elevació excessiva de la temperatura es sol utilitzar un temporitzador de la mòlta, o un bany amb nitrogen líquid.

- Propietats de les pólvores precursors de l'aliatge: Si les pólvores precursors són dúctils, el procés predominant serà la deformació en fred, mentre que si són fràgils, el procés més important serà la fractura.

La mida de les partícules dependrà de les hores de mòlta del material.

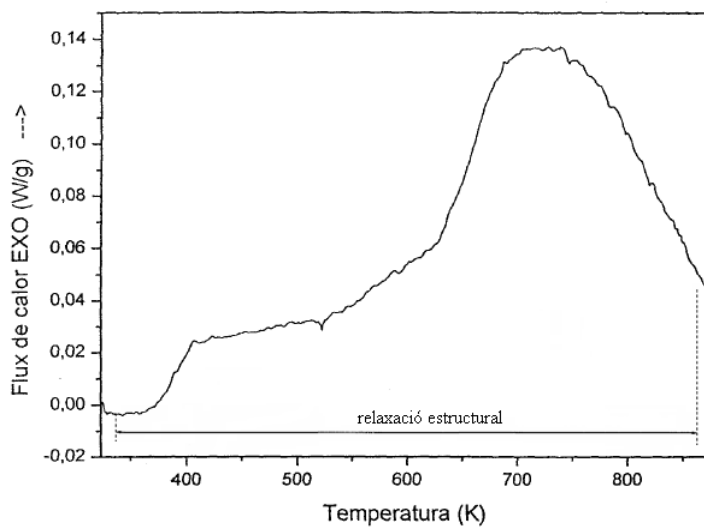
- Medi (recipient) i atmosfera de mòlta: Per a evitar contaminacions degudes al desprendiment de material de les boles, o a causa d'altres factors, es controla el recipient on es produeix el procés mecànic, mentre que per a evitar, en la mesura del possible, les oxidacions del material es controla l'atmosfera, continguda dins del recipient, del procés de mòlta.
- Energia associada al procés mecànic: Es selecciona segons les propietats buscades en el material a obtenir i depèn de la relació de pes entre les boles i el del material, de l'empaquetament de les boles, de la rotació del molí, etc.

#### 4.4 Obtenció i anàlisi prèvia de la mostra de treball

Per a obtenir la mostra de treball ( $\text{Fe}_{85} \text{Ni}_6 \text{B}_9$ ), com ja s'ha comentat anteriorment, s'ha utilitzat un procés de mòlta el qual s'ha aturat a les 80 hores, ja que es va considerar que amb temps de mòlta superiors probablement no s'obtidria un material gaire més desordenat. De fet, en diferents assajos previs es va detectar que entre 40 i 80 hores no hi havia diferències significatives en quant a desordre del material.

A partir d'aquesta mostra de treball descrita es va fer una petita anàlisi preliminar, per tal de saber com era el termograma en unes condicions d'escalfament de  $\beta = 10 \text{ K/min}$ , i temperatura final d'assaig de  $800 \text{ K}$  ( $527 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Aquest experiment va revelar que en aquestes condicions, la mostra ( $\text{Fe}_{85} \text{Ni}_6 \text{B}_9$ ) constata una variació irreversible de l'estructura entorn els  $373 \text{ K}$  ( $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Aquesta modificació estructural és deguda a la relaxació de la mostra tensionada mecànicament.

La citada informació es pot veure en la Figura 4.1.



**Figura 4.1** Termograma, provinent de l'escalfament a  $\beta = 10$  K/min, de la mostra de  $Fe_{85}Ni_6B_9$  obtinguda a partir del procés mecànic de mòlta durant 80 hores.

## 5 CARACTERITZACIÓ DE LA CINÈTICA DE LA RECUPERACIÓ. TEORIA

5.1 Plantejament de la problemàtica.

5.2 Model cinètic de la recuperació.

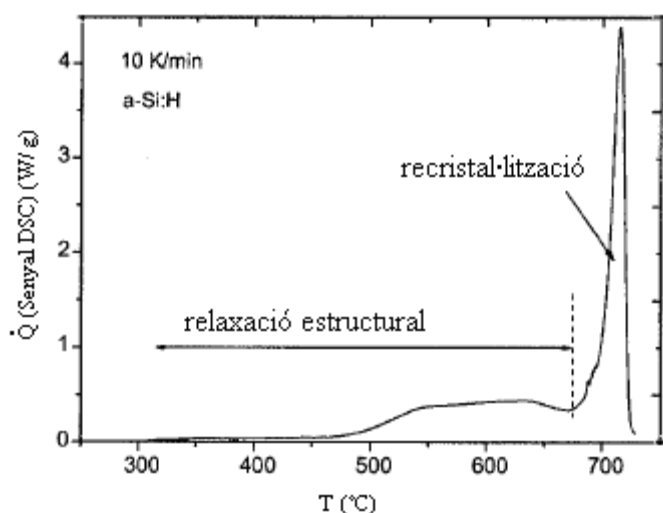
### 5.1 Plantejament de la problemàtica

En el cas del nostre estudi, en proves prèvies de la mostra molturada ( $\text{Fe}_{85}\text{Ni}_6\text{B}_9$ ), es va obtenir el termograma de la Figura 4.1.

En la Figura 4.1 es pot comprovar que hi ha un ampli marge de relaxació estructural de la mostra. Això significa que durant l'etapa de la recuperació hi ha una important alliberació d'energia emmagatzemada. Aquest fet ajuda a analitzar com es comporta aquesta etapa, en assajos diferents per a la mateixa mostra, per tal de trobar quina és l'energia d'activació,  $Q_A$ , i el terme preexponencial,  $A_0$ , de la recuita de recuperació.

És important adonar-se que el termograma ens mostra un senyal continu poc estructurat, ja que no s'observa cap pic prominent. Aquest senyal, per tant, no aclareix què està passant en la mostra, ja que no es pot deduir si només hi ha recuperació o si a més de recuperació hi ha també recristal·lització.

Observem, per exemple, el termograma provinent d'un silici amorf hidrogenat (Figura 5.1), i el termograma de la mostra de treball ( $\text{Fe}_{85}\text{Ni}_6\text{B}_9$ ) (Figura 4.1).

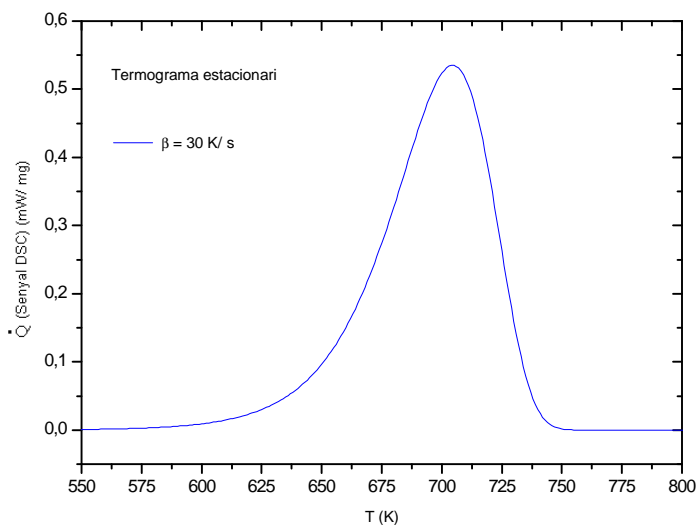


**Figura 5.1** Termograma típic d'un silici amorf hidrogenat on es pot observar els senyals de la relaxació i la recristal·lització.

D'aquests termogrames, es pot deduir que en ambdós casos hi ha relaxació estructural, és a dir, recuperació. A més, pràcticament es pot assegurar que en el cas de la mostra de  $(\text{Fe}_{85}\text{Ni}_6\text{B}_9)$  no hi ha recristal·lització, ja que el pic més intens té una amplada massa elevada. La teoria diu que el pic de recristal·lització sol ser un pic intens i estret. Per tal de confirmar que en la mostra de  $(\text{Fe}_{85}\text{Ni}_6\text{B}_9)$  no s'hi observa pic de recristal·lització, es pot fer un assaig de difracció de raig-X.

Si comparem el termograma experimental de la Figura 4.1, amb un pic típic d'una cinètica de primer ordre (Figura 5.2), es podrà començar a saber si serà fàcil o no calcular l'energia d'activació,  $Q_A$ , i el terme preexponencial,  $A_0$ , per tal de determinar la cinètica del procés de recuperació.





**Figura 5.2** Termograma estacionari d'una reacció de primer ordre.

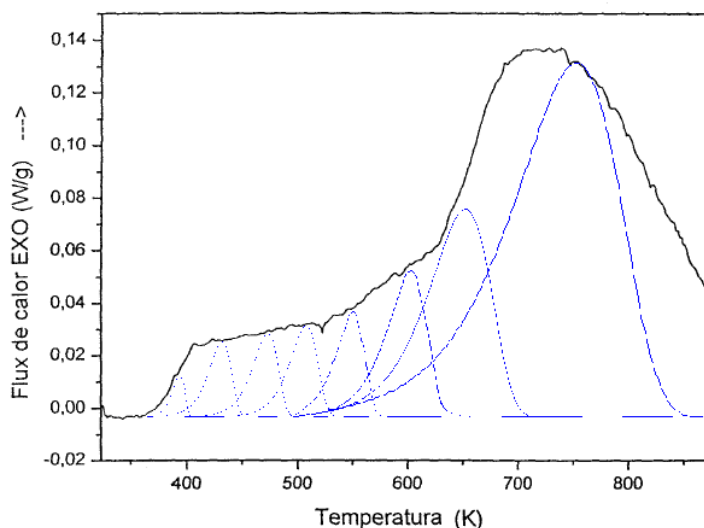
Comparant els dos termogrames esmentats, es pot observar que no s'assemblen massa, per tant significa que el termograma experimental no segueix la forma d'un pic de primer ordre. (En el cas d'una cinètica de segon ordre, o Avrami, passaria el mateix, és a dir que el termograma experimental no s'acaba d'ajustar ven bé a cap cinètica elemental). Això significa que fer el càlcul de  $Q_A$  i  $A_0$ , no serà senzill.

## 5.2 Model cinètic de la recuperació

L'objectiu dels estudis cinètics sol consistir en determinar tant l'energia d'activació del procés,  $Q_A$ , com el terme preexponencial,  $A_0$ . A més, caracteritzar la cinètica ens serveix per a determinar el grau de recuperació en funció del temps i la temperatura. Això ajuda a saber com es comporta teòricament la mostra, sense necessitat de fer un assaig particular per a cada tractament tèrmic.

Com s'ha comentat en l'apartat 5.1, el termograma experimental no es correspon a cap tipus de cinètica elemental, sinó que es creu (Roura i Farjas, 2009) que una superposició de processos microscòpics amb independents energies d'activació,  $Q_A$ , contribueixen a la relaxació estructural (recuperació). Tot component microscòpic contribueix amb un pic centrat en un valor de  $T = T_P$  determinat per  $A_0$  i  $Q_A$  a través de l'Equació de Kissinger (Eq. 3.15). Aquesta distribució de processos microscòpics es pot descriure amb la corresponent distribució d'energies d'activació, o de temperatures

de pic,  $n(T_p)$ . Aquesta superposició de processos es pot observar en el següent diagrama (Figura 5.3). El problema de la cinètica passa, doncs a consistir en la determinació de les constants  $Q_A$  i  $A_0$  de cadascuna de les components en què descomponem el termograma.



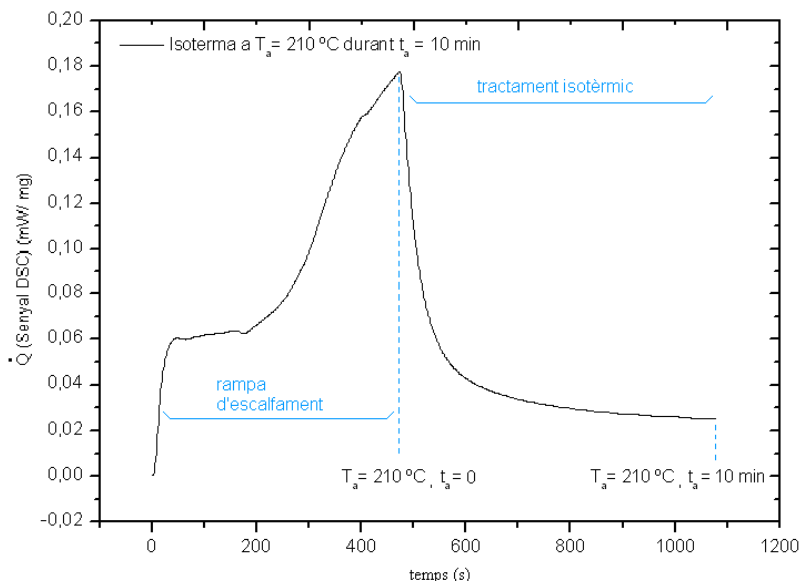
**Figura 5.3 Superposició de processos microscòpics (de primer ordre) amb independents energies d'activació, en relació amb el termograma provinent de la mostra de  $Fe_{85}Ni_6B_9$ .**

### 5.2.1 Evolució del senyal en experiments isotèrmics

En cinètiques de primer ordre, els experiments isotèrmics i estacionaris donen bastant bon resultat, permetent obtenir  $Q_A$  i  $A_0$  independentment.

Com s'ha comentat anteriorment la relaxació, o el que és el mateix la recuperació en materials deformats en fred, dóna un canvi moderat (pic desestructurat i poc intens), i es dóna a temps curts, per tant significa que és una transformació a baixa temperatura. La cristal·lització, en canvi, dóna un pic intens i estret i a més es dóna a temps llargs (o temperatures elevades). A diferència de la cristal·lització, la relaxació estructural no passa al voltant d'un pic de temperatura, degut a la desestructuració abans esmentada. Així doncs, si es vol caracteritzar la cinètica ( $Q_A$  i  $A_0$ ) mitjançant experiments isotèrmics, cal aplicar Arrhenius. Els experiments isotèrmics consisteixen en escalfar a  $\beta = \text{cte}$  la mostra, des d'una temperatura inicial,  $T_i$ , fins a la temperatura de recuita,  $T_a$ , i un cop arribada a la  $T_a$ , aquesta es manté durant un determinat temps, per a fer un tractament tèrmic a la mostra, amb la finalitat de relaxar-la (parcialment).

Per a fer-ho més visual, mostrem un exemple de termograma isotèrmic (Figura 5.4).



**Figura 5.4 Termograma isotèrmic,  $T_a = 210\text{ °C}$  durant  $t_a = 10\text{ min}$ , provinent de la mostra de  $Fe_{85}Ni_6B_9$ .**

La forma del termograma isotèrmic ve donada pel fet que, a l'inici, la mostra s'escalfa de  $T_i$  fins a la  $T_a$  a una velocitat  $\beta$  determinada, i és per això que el senyal DSC augmenta. Una vegada s'arriba a aconseguir la temperatura de recuita desitjada es manté la mostra a aquesta temperatura durant un cert temps,  $t_a$ . Durant aquest temps es produeix el que s'anomena tractament isotèrmic. A l'inici d'aquest tractament s'observa com la mostra té una certa energia interna acumulada i en el pas del temps aquesta va disminuint. Aquest fet és degut a que la mostra es relaxa i arriba a un moment (a  $t_a$  llargs) en la qual aquesta ja no es pot relaxar més a aquella  $T_a$ , degut a que tots els components microscòpics que tenen el pic centrat a una  $T$  inferior o igual a  $T_a$ , ja s'han relaxat.

Segons el model de la superposició de processos (Roura i Farjas, 2009), tindrem que la forma del transitori (isoterma) vindrà donada per l'Equació 5.1.

$$\dot{Q}(T_a, t) = \frac{V \cdot \beta \cdot h(T_a) \cdot n(T_a)}{K_p \cdot t + 1} \quad (\text{Eq. 5.1})$$

on  $V$  és el volum de material,  $n(T_a)$ , és la evolució de la distribució del pic de temperatura, és a dir el nombre de defectes per unitat de volum que relaxen amb una temperatura de pic  $T_a$ .  $h(T_a)$  és la calor despresa quan un d'aquests estats o defectes és transformat (entalpia específica). I per últim, el promig de la constant cinètica activada tèrmicament és

$$\overline{K_P} \approx \frac{\beta \cdot E_{T_a}}{R \cdot T_a^2} \quad (\text{Eq. 5.2})$$

on la dependència del temps del transitori estarà governada pel paràmetre  $\overline{K_P}$ .

En l'Equació 5.1 el valor a  $t = 0$  és just el senyal DSC durant la rampa d'escalfament.

Paral·lelament, a partir de la teoria d'Arrhenius sabem:

$$K_{T_p}(T) = v_{T_p} \cdot e^{-\left(\frac{E_{T_p}}{R \cdot T}\right)} \quad (\text{Eq. 5.3})$$

o el que és el mateix,

$$A_{(T)} = A_0 \cdot e^{-\left(\frac{Q_A}{RT}\right)}$$

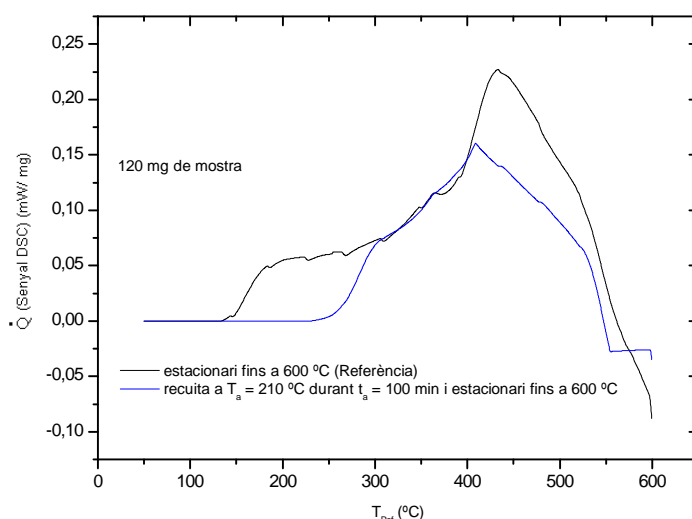
on  $A_{(T)} = K_{T_p}(T)$  és una constant cinètica activada tèrmicament. A la temperatura de recuita,  $T_a$ , aquesta constant cinètica ens informa de la component que té el pic a  $T_a$ .  $A_0 = v_{T_p}$  és el terme preexponencial,  $Q_A = E_{T_p}$  és l'energia d'activació del procés i  $R$  és la constant dels gasos.

Finalment, relacionant el model de la superposició de processos amb la teoria d'Arrhenius, és a dir relacionant el valor promig  $\overline{K_P}$  amb el terme  $K_{T_p}(T)$ , podem fer una anàlisi matemàtica més simple, però igualment exacte, ja que l'Equació 5.2 ens permet calcular el promig d'energia d'activació de les components relaxades al voltant de  $T_a$ , i l'Equació 5.3 ens serveix per a calcular el terme preexponencial si substituïm  $T$  per  $T_a$  i  $K_{T_p}(T)$  per  $\overline{K_P}$ . O sigui, que programant diversos experiments isotèrmics a diverses temperatures, obtindrem l'energia d'activació de les components que relaxen al voltant d'aquestes temperatures i el valor de les respectives constants preexponencials. Haurem determinat doncs, la cinètica del procés de relaxació.

## 5.2.2 Desplaçament del llinar de recuperació

Una altra manera de determinar experimentalment la cinètica és tot fent experiments a velocitat d'escalfament constant (estacionaris) després de realitzar una recuita isotèrmica (Figura 5.4), tal i com explicarem tot seguit.

S'efectua primer una recuita (a una certa temperatura de recuita  $T_a$ , i a un temps de recuita  $t_a$ , determinat) i un cop acabada aquesta es refreda a temperatura ambient i es fa un experiment estacionari. Es veurà com el llinar del senyal de relaxació es desplaça, a temperatures elevades. Aquest fet es pot presenciar en el següent termograma (Figura 5.5).



**Figura 5.5 Termograma estacionari (Ref.) i termograma estacionari després d'una recuita, a  $T_a = 210$  °C durant  $t_a = 100$  min, provinent de la mostra de  $Fe_{85} Ni_6 B_9$ .**

S'observarà que conforme  $t_a$  augmenta, s'incrementa també el desplaçament del llinar DSC. Aquest fenomen és degut a que durant la recuita es relaxen les components que tenen el pic de temperatura des de  $T_{ambiant}$  fins  $T_{màx}$ , la qual correspondrà aproximadament a la temperatura del llinar. Aquesta  $T_{màx}$  s'incrementarà conforme la recuita sigui més llarga. En resum, l'objectiu de fer una recuita i llavors l'escalfament posterior de la mostra, és observar les components que perduren intransformades i determinar les constants  $Q_A$  i  $A_0$  de cadascuna de les components relaxades.

Matemàticament, la forma del llindar de relaxació es pot determinar a partir de les següents fórmules (Eq. 5.4 i 5.5).

$$\dot{Q}(T) \approx \frac{\beta \cdot h(T) \cdot n(T)}{(1 + \overline{K}_P \cdot t_a) \cdot e^{-U_a} + 1} \quad (\text{Eq. 5.4})$$

$$\text{on: } U_a \equiv \frac{\overline{K}_P}{\beta} \cdot (T - T_a) \quad (\text{Eq. 5.5})$$

i, a més, el desplaçament de la corba de relaxació es pot determinar calculant la temperatura a la qual  $\dot{Q}$  s'estén a la meitat del màxim valor:

$$T_{1/2} = T_a + \frac{\beta}{\overline{K}_P} \cdot \ln(1 + \overline{K}_P \cdot t_a) \quad (\text{Eq. 5.6})$$

o el que és el mateix,

$$T_{1/2} - T_a = \frac{\beta}{\overline{K}_P} \cdot \ln(1 + \overline{K}_P \cdot t_a)$$

Com a conclusió, una vegada calculat el desplaçament de temperatures,  $(T_{1/2} - T_a)$ , amb l'ajut de l'Eq. 5.6 es pot determinar el valor de  $\overline{K}_P$  de la component que relaxa amb pic de temperatura  $T_P$  igual a la temperatura del llindar  $T_{1/2}$ . Sabent  $\overline{K}_P$  i aplicant l'Equació 5.2 es podrà obtenir l'energia d'activació de cada procés en concret. Finalment sabent  $Q_A$  i utilitzant l'Equació de Kissinger (Eq. 3.15) es podrà obtenir el terme preexponencial corresponent.

## 6 RESULTATS EXPERIMENTALS

- 6.1 Introducció.
- 6.2 Experiments isotèrmics.
- 6.3 Experiments estacionaris (dinàmics).

### 6.1 Introducció

Com ja s'ha dit en els apartats 5.2.1 i 5.2.2, pel nostre treball és important realitzar experiments isotèrmics i estacionaris, per a poder obtenir independentment tant l'energia d'activació del procés  $Q_A$  com el terme preexponencial  $A_0$  del mateix. La determinació d'aquests paràmetres ens donarà informació sobre la cinètica del procés i a més servirà per a calcular el grau de recuperació en funció del temps i la temperatura. Per tant, tota aquesta informació ajudarà a saber com es comporta teòricament la mostra, sense necessitat de fer un assaig particular per a cada tractament tèrmic.

Així doncs, inicialment es varen fer una sèrie d'assajos per tal de determinar les millors condicions dels experiments a executar per la mostra de  $Fe_{85} Ni_6 B_9$ . En primer lloc es varen fer proves pels experiments estacionaris i llavors pels isotèrmics. Anem a veure, amb més detall, en què varen consistir aquestes proves.

#### Condicions experimentals dels termogrames estacionaris:

Explicarem, doncs, com amb una sèrie d'experiments preliminars hem arribat a definir les condicions experimentals amb les quals obtenim resultats satisfactoris.

Com a punt de partida es va decidir fer els assajos amb l'aparell DSC30 de Mettler Toledo, utilitzar gresols d'alumini de mida estàndard (50  $\mu$ L) en els quals s'hi posava 20 mg de pólvores de mostra de  $Fe_{85} Ni_6 B_9$ . Es va considerar que una velocitat d'escalfament  $\beta$  adequada podria ser la de 20  $^{\circ}C/min$  (ja que en el termograma de la Figura 4.1 es pot observar que a  $\beta = 10$   $^{\circ}C/min$  el senyal és bo, però l'experiment és massa llarg). Com a temperatura d'inici d'experiments es va considerar escollir  $T_{ambient} = 50$   $^{\circ}C$ , ja que és una temperatura suficientment baixa com per no afectar a la mostra. Finalment, com a temperatura final d'assajos es va decidir arribar a  $T = 500$   $^{\circ}C$ , per tal de poder influir sobre la mostra en qüestió.

L'assaig estacionari va consistir en escalfar aproximadament 20 mg de  $\text{Fe}_{85} \text{Ni}_6 \text{B}_9$  de  $T_{\text{ambient}}$  fins a  $T$ , a una velocitat d'escalfament  $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Un cop acabat l'escalfament es va refredar la mostra fins a la temperatura d'inici. Llavors es va tornar a escalfar-la fins a la temperatura final, a la mateixa  $\beta$ . Finalment es va refredar la mostra fins als  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , i es va retirar el gresol de l'aparell DSC30.

En el supòsit que només s'hagués fet un únic escalfament de la mostra, sols hauríem tingut informació del senyal, i ens hagués estat impossible, per tant, determinar la línia de base de l'experiment. Llavors, cal remarcar, que la finalitat de fer un segon escalfament de la mostra és la de poder saber la línia de base del senyal en qüestió, gràcies a fer la resta entre el primer termograma i el segon. En aquesta prova no es va utilitzar gresol de referència, degut a que es tractava del primer assaig, al laboratori, i per tant encara no es tenia mostra inert (referència).

D'aquest experiment, es va poder interpretar que calia incrementar el pes de mostra a assajar, ja que així es millorava la relació senyal-soroll obtinguda per l'aparell DSC30. Es va decidir triplicar la quantitat de mostra (aprox. 60 mg). A més es va prendre la decisió de fer els escalfaments fins a  $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ , per tal de saber com es comportava la mostra al llarg de tot el termograma. També, es va concloure que la velocitat d'escalfament era adequada, ja que no era ni molt baixa (es trigaria massa temps a escalfar la mostra) ni molt elevada (senyal feble). Per tant, es varen establir unes noves condicions d'assaig.

Una vegada es va arribar a aquestes conclusions, es va fer un assaig estacionari, com l'anteriorment esmentat, però en les noves condicions establertes, és a dir, escalfant 60 mg de mostra fins a  $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Aquest experiment va donar bons resultats i a més, es va decidir utilitzar el gresol de mostra d'aquest assaig com a **gresol de referència**, per a tots els altres experiments (tant isotèrmics com estacionaris) a executar en un futur (en les mateixes condicions).

En resum, les **condicions finals pels futurs assajos estacionaris** varen ser:

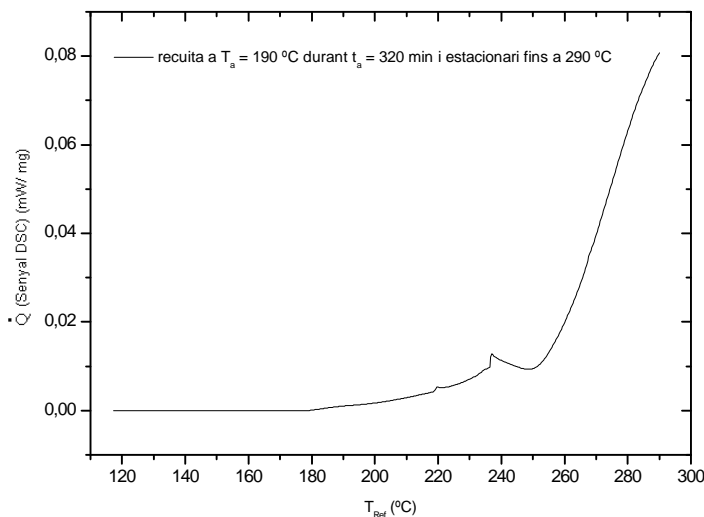
- Usant l'aparell DSC30 escalfar, el gresol de referència i el de mostra, a la velocitat d'escalfament,  $\beta$ , esmentada. Un cop acabat l'escalfament, refredar i



repetir l'escalfament, en les mateixes condicions. Per últim, tornar a refredar fins a temperatura ambient, i retirar de l'aparell DSC30 els gresols.

Es fa necessari remarcar que, la finalitat de fer un segon escalfament de la mostra és la de poder saber la línia de base del senyal en qüestió.

Per tal de complementar aquestes proves, vistes fins ara, es va decidir fer assajos dinàmics posteriors a una determinada recuita (aquesta es comentarà més extensament en el subapartat isotèrmic), per tal de poder observar la relaxació de la mostra en qüestió. El procediment a seguir, per aquests experiments, a diferència dels anteriors, va ser realitzar primer una recuita i llavors, mantenint la majoria de les condicions dinàmiques citades prèviament, fer un únic escalfament a una temperatura final de 290 °C, amb la finalitat d'escurçar el temps de cada experiment. Es va considerar fer la recuita a  $T_a = 190$  °C durant  $t_a = 1, 5, 10, 20, 80, 320$  i 1280 min. Puntualitzar que l'assaig estacionari posterior a la recuita durant 1280 min, va tenir la particularitat de fer-se fins a una temperatura final de 350 °C, per tal que es pogués veure la relaxació de la mostra. Si aquesta prova s'hagués fet fins 290 °C, no s'hagués observat la relaxació d'aquesta. Aquest fet, es pot intuir en la Figura 6.1.



**Figura 6.1 Termograma estacionari (amb un únic escalfament) posterior a una recuita a  $T_a = 190$  °C,  $t_a = 320$  min.**

Com es pot observar, amb un experiment estacionari, fins a 290 °C, posterior a una recuita durant 320 min, no queda clar si es pot veure, del tot, si el senyal DSC d'aquest experiment incorpora ja tot l'inici del llindar de relaxació o bé, només part d'aquest. És

lògic, doncs, pensar que per a una recuita més llarga, serà necessari incrementar la temperatura final de l'assaig, ja que, en teoria, conforme  $t_a$  augmenta, s'incrementa també el desplaçament del llindar DSC (inici de la relaxació).

Un cop feta la introducció d'aquests experiments, cal dir que es va veure que a la llarga no seria bo fer només un únic escalfament, i que aquest sols arribés a 290 °C (o 350 °C). Es va arribar a aquesta conclusió pel fet que el termograma resultant no seria del tot fiable, bàsicament per dos motius. La primera raó, degut a no poder obtenir una línia de base. La segona, a causa de no poder comparar la totalitat del termograma resultant amb altres termogrames estacionaris, pel fet que uns tindrien informació només fins a una temperatura de 290 °C (o 350 °C) i els altres fins a 600 °C.

D'aquestes proves es va poder extreure, doncs, que per tal de millorar la informació de cada termograma, calia fer dos escalfaments i que aquests arribessin fins a 600 °C. Així doncs, es va confirmar que el millor seria treballar en les idèntiques condicions que les ja comentades en els **futurs assajos estacionaris**.

#### Condicions experimentals dels termogrames isotèrmics:

Com s'ha citat anteriorment, per tal de poder observar la relaxació de la mostra, es va considerar fer assajos isotèrmics a  $T_a = 190$  °C, durant  $t_a = 1, 5, 10, 20, 80, 320$  i 1280 min. Es va estimar convenient fer, inicialment, recuites a  $T_a = 190$  °C a causa de la informació referent al termograma de la Figura 6.18, on es podrà observar que la recuperació comença al voltant dels 151 °C.

L'assaig isotèrmic va consistir en escalfar, tant el gresol de referència com el de mostra, de 50 °C fins a  $T_a = 190$  °C, a una velocitat d'escalfament  $\beta = 20$  °C/ min. Acabat l'escalfament es va mantenir aquesta temperatura durant un temps  $t_a$  determinat. Llavors, passat aquest temps, es va refredar fins a la temperatura d'inici. Per últim es van retirar els gresols de l'aparell DSC30.

En els experiments isotèrmics no es va considerar convenient fer segons escalfaments, necessaris per a trobar una línia de base. El motiu pel qual es va decidir fer només un tractament tèrmic, per a cada prova, va ser el d'evitar allargar massa el temps dels assajos. Com a línia de base d'aquests experiments es va agafar el senyal resultant d'una prova de reproductibilitat, la qual serà mencionada en l'apartat 6.2.

La finalitat de fer assajos a diversos temps d'isoterma va ser la de detectar com es comportava el senyal DSC a temps curts (1 - 10 min), mitjos (20 - 80 min) i llargs (320 - 1280 min).

Com a curiositat, cal dir que l'assaig a  $t_a = 1$  min i a  $t_a = 1280$  min varen sortir erronis. La causa d'aquest error va ser utilitzar un gresol de major tamany que el del gresol de referència. Per tant, tot i que d'aquests dos experiments esmentats no es varen poder treure resultats analitzables, es va decidir considerar que l'experiment a  $t_a = 1280$  min no era important, ja que és probable que hagués donat algun tipus d'error al llarg de l'assaig, a causa de possibles problemes d'estabilitat de l'aparell DSC30. A més es va concloure que, tot i que el termograma durant  $t_a = 320$  min va ser adequat, no calia que el temps de tractament isotèrmic fos tant llarg (per així escurçar la duració de futurs assajos isotèrmics).

Per tant, d'aquests experiments es va poder extreure que el més representatiu seria fer els tractaments isotèrmics durant  $t_a = 1$  min,  $t_a = 10$  min i  $t_a = 100$  min, ja que així obtindríem bons termogrames (adequat senyal DSC) i evitaríem errors d'estabilitat de l'aparell, deguts a tractar la mostra massa temps.

En resum, les **condicions finals pels futurs assajos isotèrmics** varen ser:

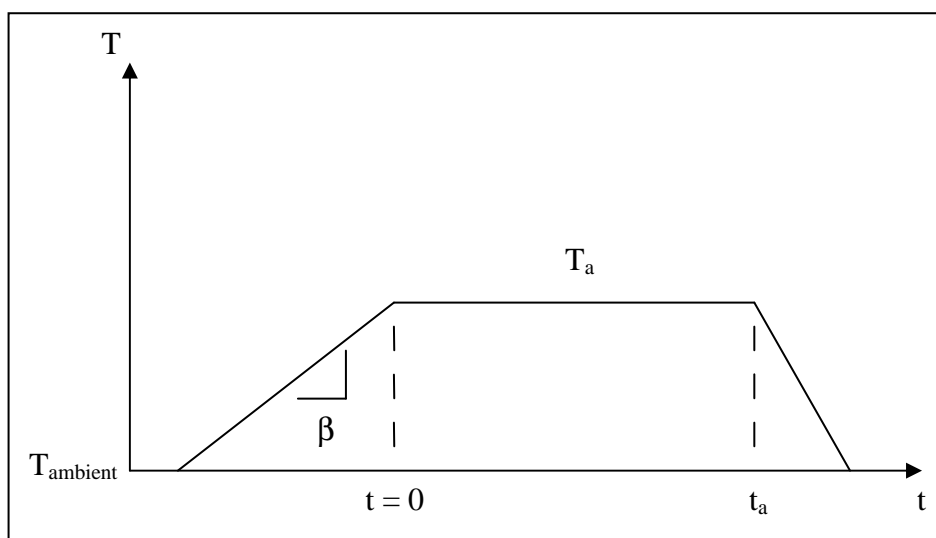
- Usant l'aparell DSC30 escalfar, tant el gresol de referència com el de mostra ( $\text{Fe}_{85}\text{Ni}_6\text{B}_9$ ), de 50 °C fins a  $T_a$ , a la velocitat d'escalfament,  $\beta$ , citada. Acabat l'escalfament mantenir aquesta temperatura  $T_a$  durant un temps  $t_a$  determinat (1, 10, 100 min). Finalment, passat aquest temps  $t_a$ , refredar fins a 50 °C, i retirar els gresols de l'aparell DSC30.

És important emfatitzar que, la línia de base pels experiments isotèrmics va venir donada pel senyal resultant de la prova de reproductibilitat (apartat 6.2).

Una vegada explicades les proves prèvies de la mostra, anem a veure quins experiments específics es varen realitzar, tant pels assajos isotèrmics com pels estacionaris.

## 6.2 Experiments isotèrmics

Aquests assajos es varen fer seguint la informació descrita en l'apartat de condicions experimentals isotèrmiques. La representació gràfica, genèrica, del procés de recuita seria la que es mostra en la Figura 6.2.

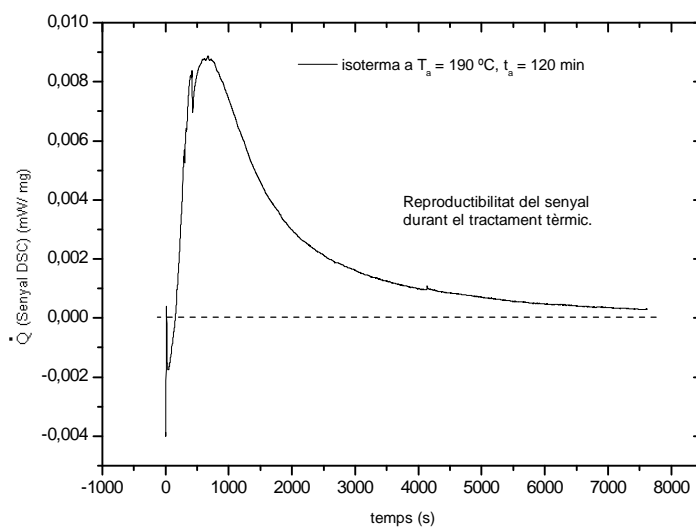


**Figura 6.2 Esquema genèric d'un assaig isotèrmic.**

Per tal d'aprofundir més, en l'estudi del comportament de la mostra durant la recuita, es va creure necessari efectuar experiments amb el doble de quantitat de mostra (aprox. 120 mg). Aquests permetrien saber el comportament del senyal DSC de les pólvores. Els mencionats assajos es varen plantejar tractant la mostra a  $T_a$  170, 210 °C, durant  $t_a$  1, 10, 100 min. El **gresol de referència**, per aquestes proves, es va formar a partir d'aprofitar 120 mg de pólvores inertitzades a  $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$  fins a 600 °C, provinents d'altres experiments.

També es va considerar rellevant fer una prova de reproductibilitat del senyal isotèrmic. Aquesta reproductibilitat serviria, també, per a definir la línia de base pels experiments isotèrmics. L'assaig de reproductibilitat esmentat va consistir en fer dos tractaments tèrmics, a  $T_a = 190^\circ\text{C}$  durant  $t_a = 120$  min, a una mostra (de 60 mg) ja inertitzada, prèviament, a  $T_a = 190^\circ\text{C}$  durant  $t_a = 320$  min.

Els resultats més rellevants, de tots els assajos isotèrmics, es mostren a continuació:



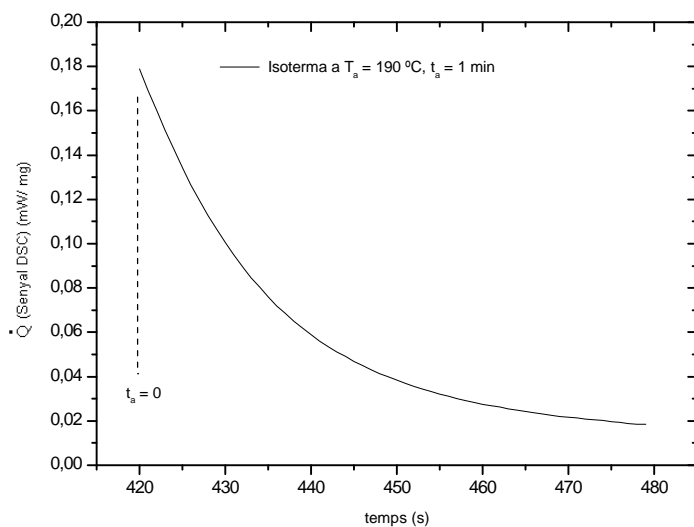
**Figura 6.3 Termograma de reproductibilitat del senyal DSC durant una isoterma.**

Mirant els valors de  $\dot{Q}$  de la Figura 6.3, obtinguts a partir de fer la resta entre el senyal del primer i del segon tractament, de la prova de reproductibilitat, s'observa que pràcticament es poden considerar nuls. Llavors, significa que el senyal aconseguit en la prova de reproductibilitat és correcte (fiable) i, a més, aquest es pot considerar com a un **senyal de base** pels experiments **isotèrmics**.

Mostrem ara un recull de termogrames isotèrmics, per a totes les temperatures de tractament  $T_a$  (170, 190, 210 °C) i tots els temps de tractament  $t_a$  (1, 10, 100 min).

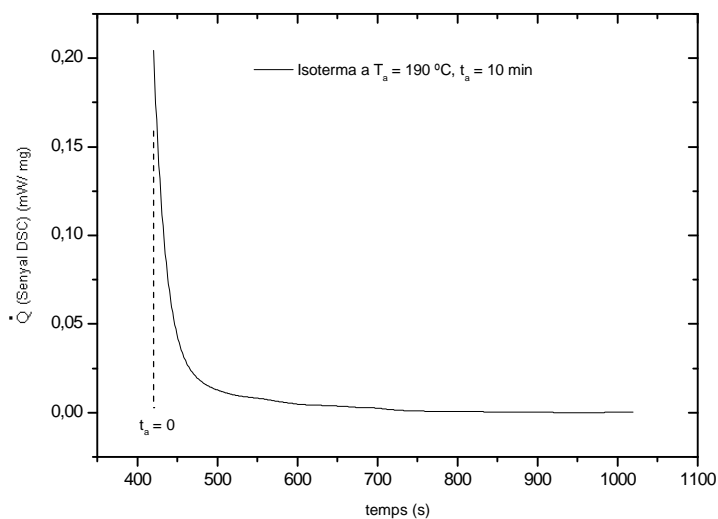
Tots els càlculs referents a les dades experimentals, extretes en cadascun dels termogrames, s'esmentaran en futurs apartats.

- Resultats obtinguts en els experiments a  $T_a = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ :



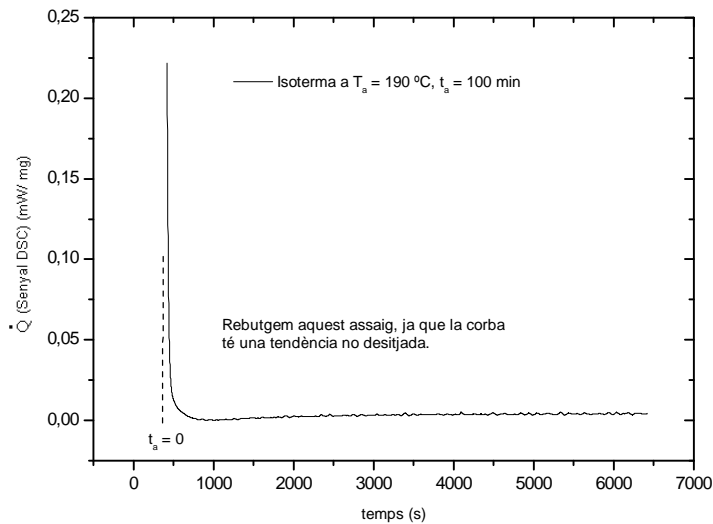
**Figura 6.4 Termograma isotèrmic a  $T_a = 190 \text{ }^\circ\text{C}$  durant  $t_a = 1 \text{ min}$ .**

El senyal d'aquest termograma (Figura 6.4) va haver de ser modificat (normalitzat), per tal que aquest es solapés amb els altres termogrames tractats a igual  $T_a$  i diferents  $t_a$ , els quals els expliquem a continuació.



**Figura 6.5 Termograma isotèrmic a  $T_a = 190 \text{ }^\circ\text{C}$  durant  $t_a = 10 \text{ min}$ .**

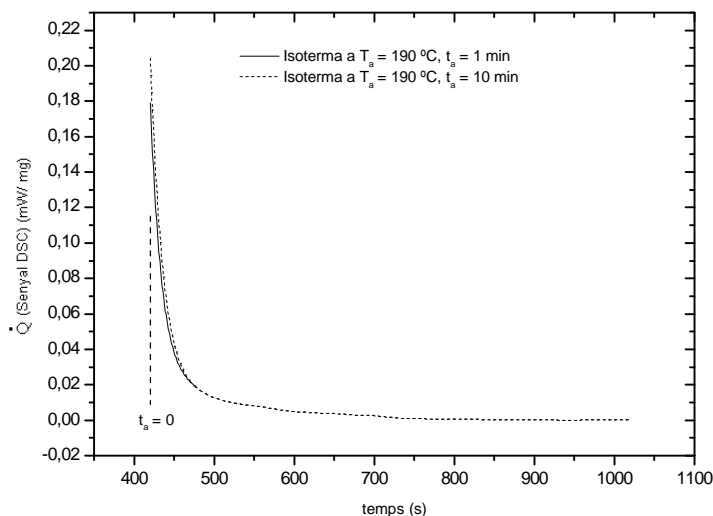
En aquest cas (Figura 6.5) no es va necessitar normalització, ja que es va detectar que el termograma, per si sol (sense normalitzar), es solapava de manera adequada amb els altres termogrames provinents d'igual  $T_a$  però a diferents temps d'isoterma  $t_a$ .



**Figura 6.6 Termograma isotèrmic a  $T_a = 190\text{ °C}$  durant  $t_a = 100\text{ min}$ .**

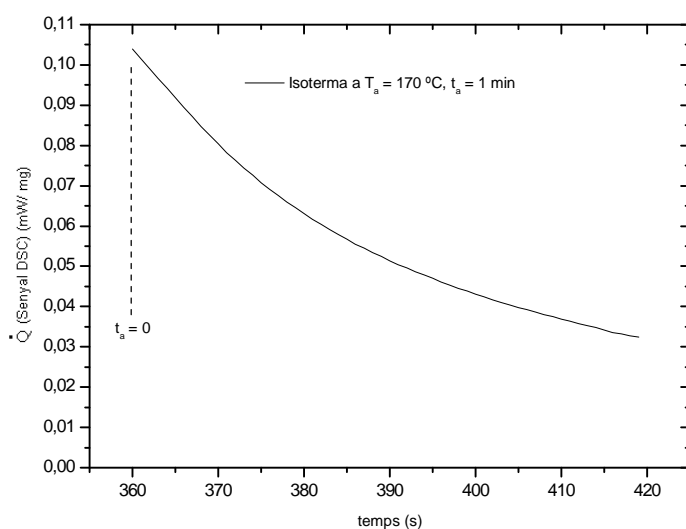
El termograma de la Figura 6.6 es va acordar descartar, degut a que la forma que tenia la corba no era la més adequada, ja que el senyal en algun moment tenia tendència a augmentar (a partir de 1000 seg.), en lloc d'anar disminuint gradualment.

En resum, el conjunt de termogrames isotèrmics, per  $T_a = 190\text{ °C}$ , es pot veure en la Figura 6.7.



**Figura 6.7** Recull de termogrames isotèrmics a  $T_a = 190\text{ °C}$  durant  $t_a = 1$  i  $10$  min.

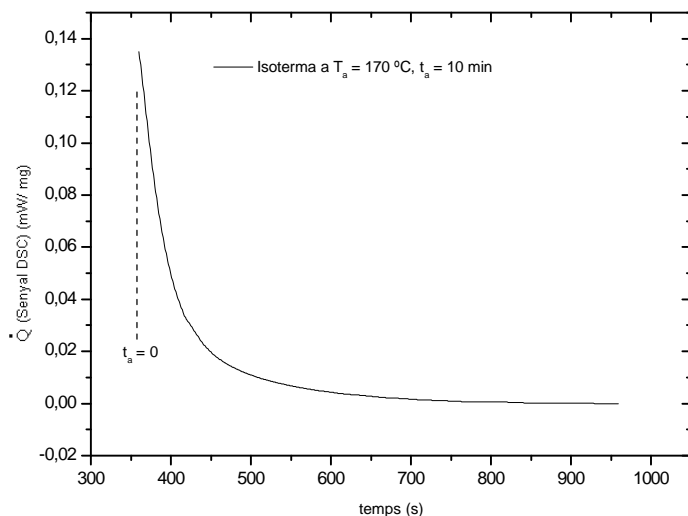
- Resultats obtinguts en els experiments a  $T_a = 170\text{ °C}$ :



**Figura 6.8** Termograma isotèrmic a  $T_a = 170\text{ °C}$  durant  $t_a = 1$  min.

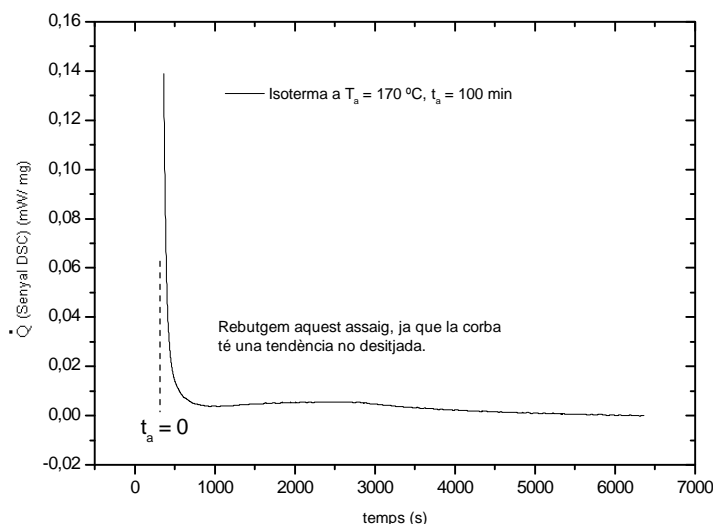
Aquest termograma (Figura 6.8) també va haver de ser retocat (normalitzat), per tal d'aconseguir que aquest es solapés amb els altres termogrames tractats a igual  $T_a$  i diferents  $t_a$ , els quals els mostrem a continuació.





**Figura 6.9** Termograma isotèrmic a  $T_a = 170\text{ °C}$  durant  $t_a = 10\text{ min}$ .

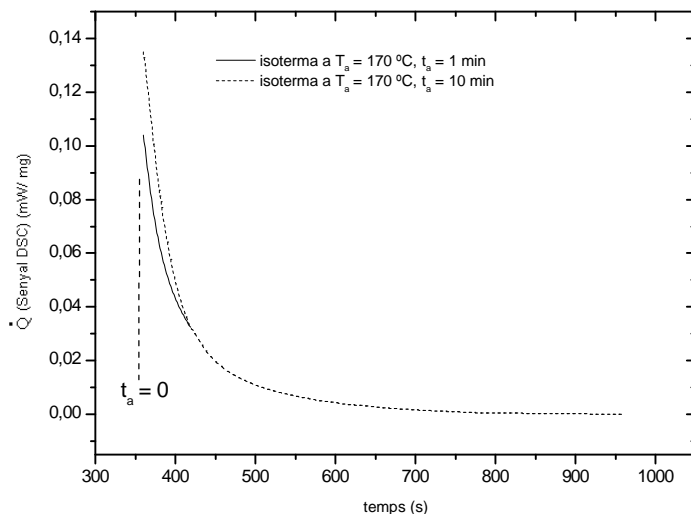
El senyal, en aquest cas (Figura 6.9), no va necessitar normalització, ja que es solapava de manera adequada amb els altres termogrames provinents d'igual  $T_a$  però a diferents temps d'isoterma  $t_a$ .



**Figura 6.10** Termograma isotèrmic a  $T_a = 170\text{ °C}$  durant  $t_a = 100\text{ min}$ .

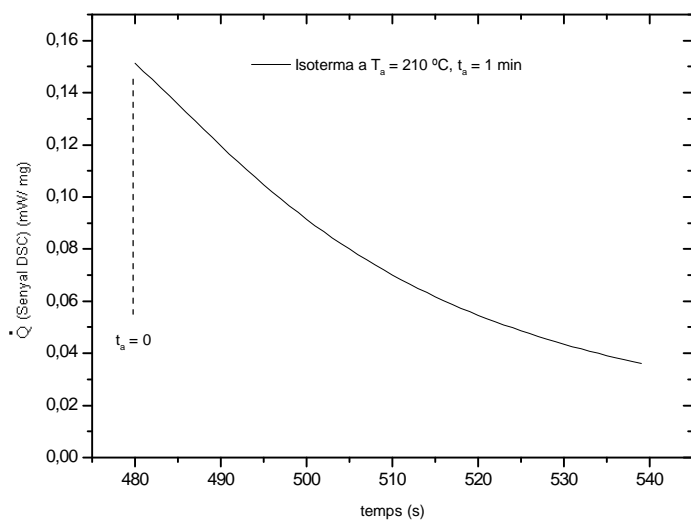
Tal i com ja havia succeït en la recuita a  $T_a = 190\text{ °C}$  durant  $t_a = 100\text{ min}$  (Figura 6.6), en aquesta ocasió, el termograma, de la Figura 6.10, també es va haver de descartar, degut a que la tendència que tenia la corba no era la més adequada.

Resumint, el conjunt de termogrames isotèrmics acceptats, per  $T_a = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ , corresponen als de la Figura 6.11.



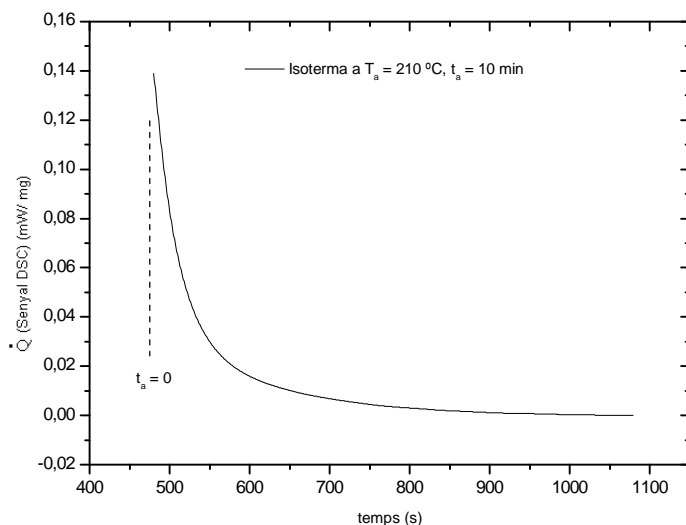
**Figura 6.11** Recull de termogrames isotèrmics a  $T_a = 170 \text{ }^\circ\text{C}$  durant  $t_a = 1$  i  $10$  min.

- Resultats obtinguts en els experiments a  $T_a = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ :



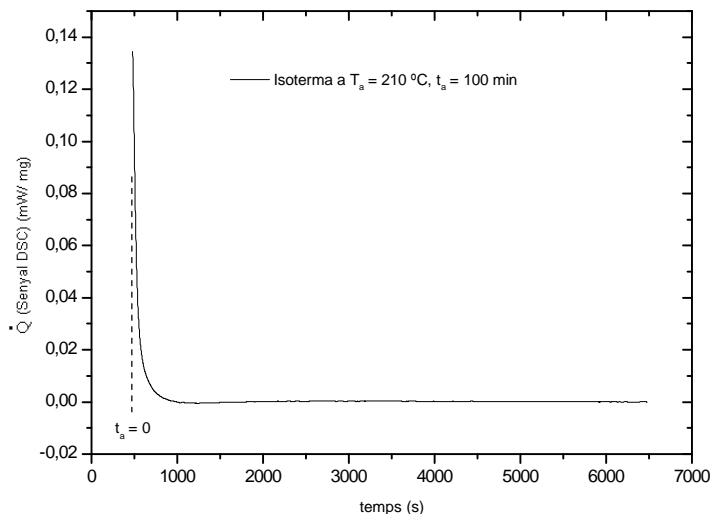
**Figura 6.12** Termograma isotèrmic a  $T_a = 210 \text{ }^\circ\text{C}$  durant  $t_a = 1$  min.

Igual que en les anteriors recuïtes durant  $t_a = 1$  min, aquest senyal (Figura 6.12) va haver de ser normalitzat. Aquesta modificació en el senyal es va fer per què aquest coincidís amb el senyal dels altres termogrames tractats a igual  $T_a$  i diferents  $t_a$ .



**Figura 6.13** Termograma isotèrmic a  $T_a = 210\text{ °C}$  durant  $t_a = 10\text{ min}$ .

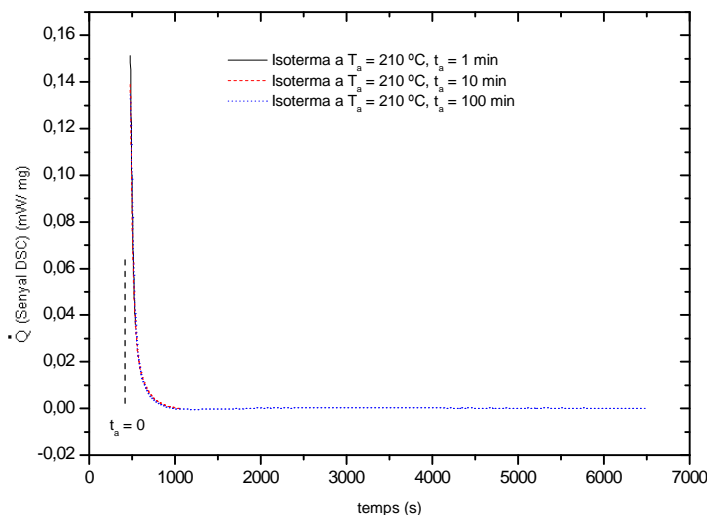
Aquest termograma (Figura 6.13) no va necessitar normalització, com ja havia passat en les anteriors recuites, durant  $t_a = 10\text{ min}$ .



**Figura 6.14** Termograma isotèrmic a  $T_a = 210\text{ °C}$  durant  $t_a = 100\text{ min}$ .

En aquest cas (Figura 6.14) el termograma es va donar com a vàlid (senyal estable), a diferència del que havia passat en les altres recuites esmentades durant  $t_a = 100\text{ min}$ . A més, tampoc es va requerir normalització, ja que es va detectar que el termograma coincidia de manera bastant adequada amb els altres termogrames provinents d'igual  $T_a$  però a diferents temps d'isoterma  $t_a$ .

En definitiva, en la Figura 6.15 es poden observar els termogrames isotèrmics acceptats, per  $T_a = 210$  °C.



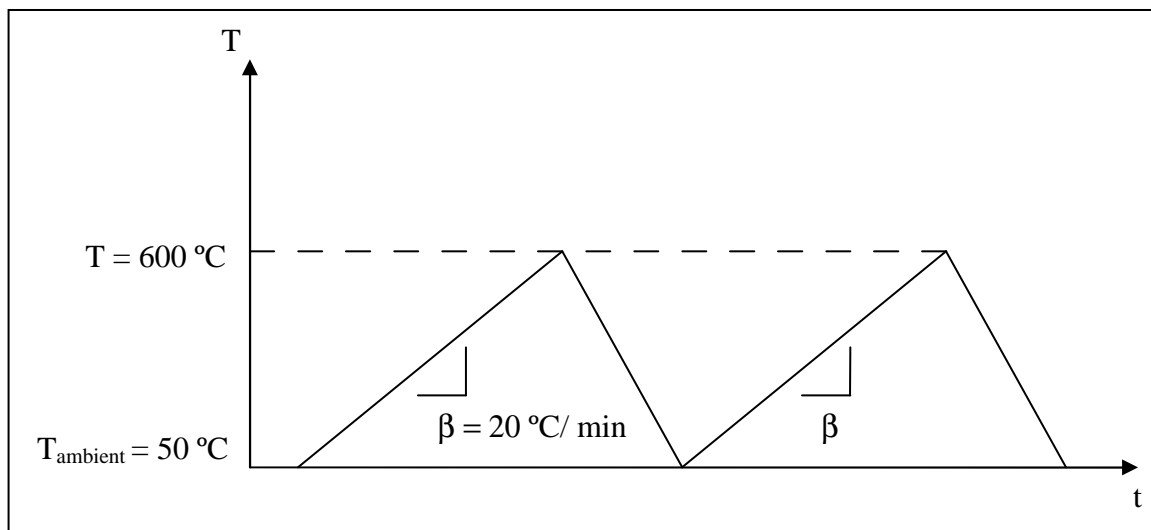
**Figura 6.15 Recull de termogrames isotèrmics a  $T_a = 210$  °C durant  $t_a = 1, 10$  i  $100$  min.**

### 6.3 Experiments estacionaris (dinàmics)

Tal i com ja s'ha explicat, quan s'ha parlat de les condicions experimentals estacionàries, aquests experiments contenen dues variants possibles, els assajos estacionaris i els estacionaris posteriors a una recuita.

Es varen fer dos experiments estacionaris amb pes de mostra 60 mg i un amb pes de mostra 120 mg. L'objectiu d'efectuar els dos experiments dinàmics amb 60 mg de  $Fe_{85}Ni_6B_9$  va ser el d'observar i confirmar que els termogrames referents a aquests estacionaris tenien semblant forma i senyal. Dir que el resultat va ser correcte. Com a tal, es va considerar que fer més d'un assaig dinàmic amb 120 mg de mostra no aportaria cap informació rellevant, sempre i quan l'estacionari provinent dels 120 mg de  $Fe_{85}Ni_6B_9$  fos correcte (és a dir tingués similar tendència i senyal, comparat amb els termogrames dinàmics amb 60 mg de mostra).

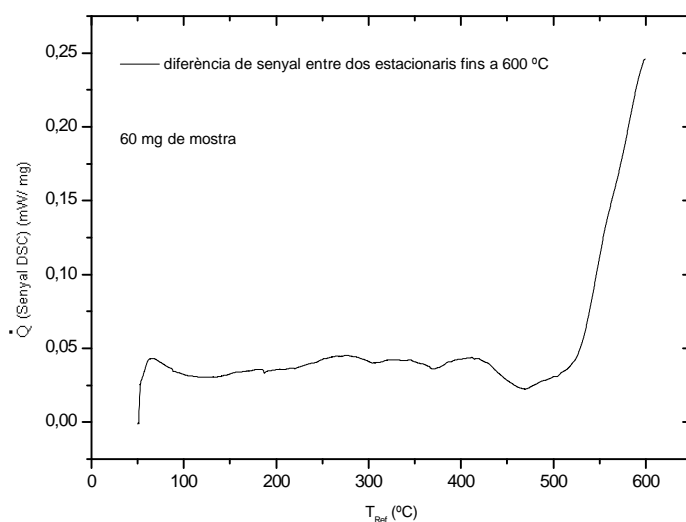
Aquests experiments es varen efectuar tal com s'ha explicat en l'apartat de proves prèvies, referents als assajos estacionaris. De forma gràfica seria:



**Figura 6.16** Esquema genèric d'un assaig estacionari.

Com a gresol de referència, (pels experiments relacionats amb  $T_a = 190$  °C), es va utilitzar un gresol que contingués 60 mg de mostra inertitzada, és a dir, pólvores provinents d'assajos estacionaris fins a 600 °C, fets en anterioritat. Paral·lelament, com a gresol de referència, (pels experiments lligats a  $T_a = 170, 210$  °C), es va usar un gresol amb 120 mg de pólvores de  $Fe_{85}Ni_6B_9$  inerts.

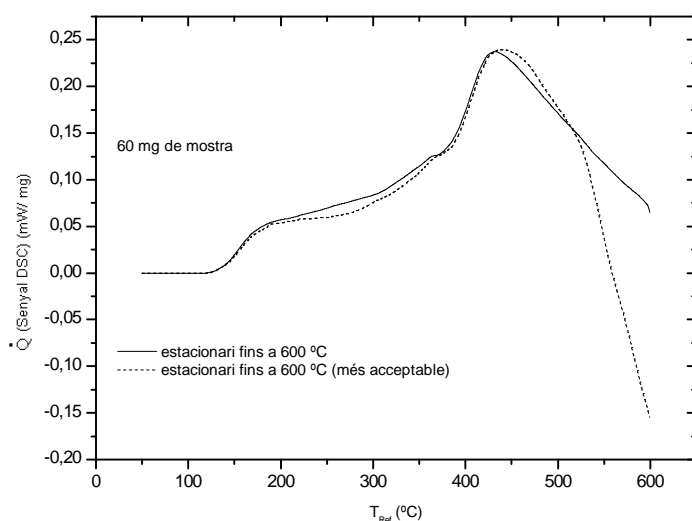
Els resultats, dels experiments estacionaris citats, es mostren tot seguit:



**Figura 6.17** Termograma resultant de fer la resta entre els senyals dels dos estacionaris, vinculats en un futur a  $T_a = 190$  °C.

Analitzant la informació resultant de la Figura 6.17 es va poder comprovar que tant la tendència com el senyal dels dos estacionaris amb 60 mg de mostra eren similars, ja que la resta, entre els senyals d'aquests, es podia considerar pràcticament nul·la. Idealment la resta entre els senyals hauria de ser zero. A més, d'aquesta informació es va poder extreure que segurament només caldria fer un assaig estacionari amb 120 mg de mostra, ja que fer una segona prova dinàmica amb 120 mg de  $\text{Fe}_{85}\text{Ni}_6\text{B}_9$  no aportaria res de nou.

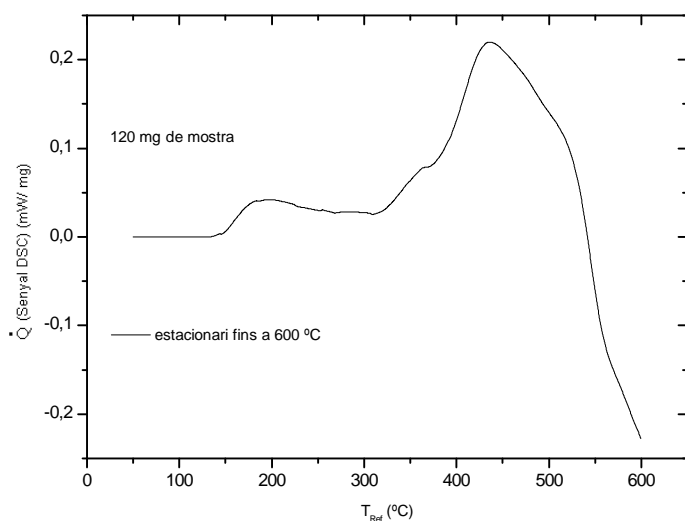
Mostrem ara de manera més visual el senyal de cadascun dels dos estacionaris amb 60 mg de  $\text{Fe}_{85}\text{Ni}_6\text{B}_9$ , per tal de poder observar i confirmar que els termogrames referents a aquests estacionaris tenien similar forma i senyal. Els esmentats termogrames dinàmics (Figura 6.18) es varen aconseguir a partir de restar el senyal del primer escalfament amb el senyal del segon en qüestió, per tal de crear una línia de base per a cadascun dels estacionaris.



**Figura 6.18** Termogrames dels dos estacionaris, associats en un futur a  $T_a = 190$  °C.

Com es pot veure en la Figura 6.18, el termograma, representat per puntets, (ubicat en la segona posició de la llegenda), tenia un llindar amb una tendència més correcte. Entenent que, tenir millor forma significa acabar aquesta tendència amb aspecte aplanat.

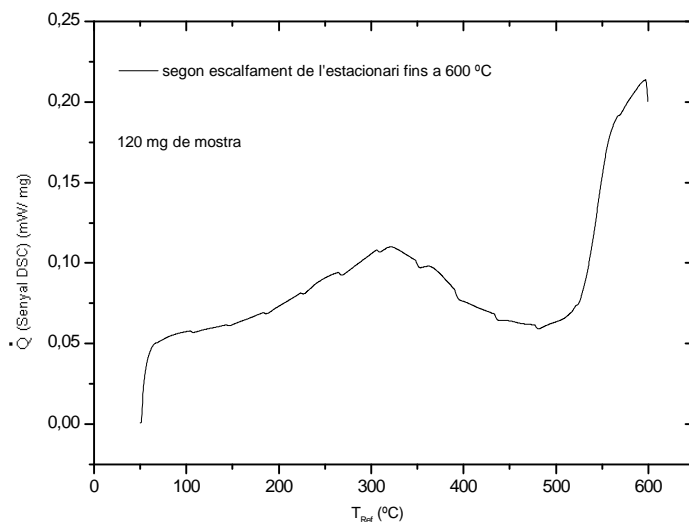
Una vegada comentats els resultats dels experiments estacionaris amb 60 mg de mostra, anem a veure el resultat de l'assaig dinàmic amb 120 mg de  $\text{Fe}_{85}\text{Ni}_6\text{B}_9$  (Figura 6.19).



**Figura 6.19 Termograma estacionari, lligat en un futur a  $T_a = 170, 210$  °C.**

Aquest termograma estacionari (Figura 6.19) també va ser aconseguit a partir de restar del senyal del primer escalfament, el senyal del segon escalfament. Com es pot observar, en aquest cas, el termograma aconseguit, en aquest procés de càlcul, té una tendència poc fiable, ja que el llindar està finalitzat d'una manera poc lògica, a causa que no s'aplana.

Degut a aquest fet, es va necessitar analitzar en més detall el senyal DSC. Es va optar per estudiar el senyal provinent del segon escalfament (Figura 6.20).

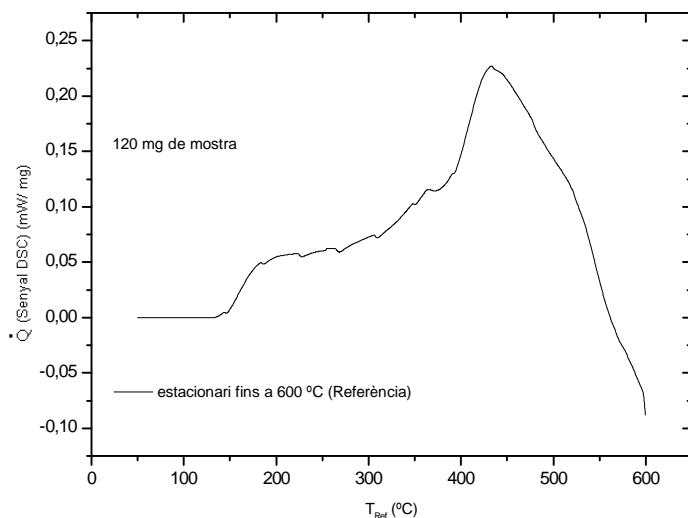


**Figura 6.20** Termograma del segon escalfament de l'estacionari, vinculat en un futur a  $T_a = 170, 210$  °C.

Es va optar per a no considerar el segon escalfament d'aquest assaig dinàmic, ja que introduïa errors en aquest experiment. A més, es va comprovar que, en aquest cas, no es podia restar cap segon escalfament, ja que sempre introduïen errors. Aquesta informació s'aprofundirà més endavant.

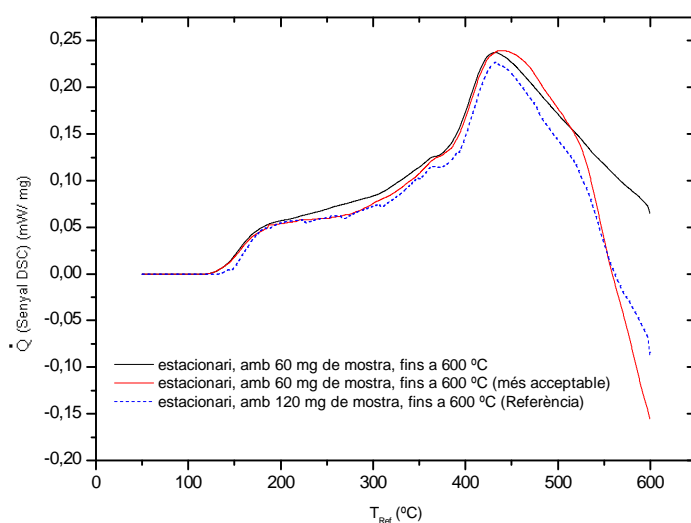
Així doncs, en la Figura 6.21 es mostra el senyal DSC obtingut, exclusivament, en el primer escalfament.





**Figura 6.21 Termograma del primer escalfament de l'estacionari. Aquest termograma va ser considerat "Referència" pels experiments relacionats a  $T_a = 170, 210$  °C.**

Tal i com s'ha especificat, doncs, tot i no restar el respectiu segon escalfament, es va considerar que aquest senyal ja era un senyal de base, per aquest estacionari en concret. Es va fer aquesta afirmació perquè la tendència del senyal era bona, degut a que seguia la forma dels altres assajos estacionaris, els quals recordem que es varen fer amb la meitat de mostra (ponderats pels seus respectius segons escalfaments (senyals de base)). Anem a veure-ho de manera més gràfica en la Figura 6.22.



**Figura 6.22 Comparació entre els termogrames estacionaris associats a  $T_a = 190\text{ °C}$  i l'estacionari vinculat a  $T_a = 170, 210\text{ °C}$ .**

Com es pot veure en la comparació d'assajos estacionaris, l'experiment dinàmic amb 120 mg de  $\text{Fe}_{85}\text{Ni}_6\text{B}_9$  té pràcticament la mateixa forma i el mateix senyal que els experiments fets amb la meitat de mostra. L'única diferència que s'observa és que, a causa que l'aparell DSC30 ha d'escalfar el doble de quantitat de mostra, l'inici del senyal de recuperació es trasllada uns graus cap a  $T$  més elevada. Això significa, per tant, que la relaxació de la mostra s'observa a una temperatura una mica major. Aquest desplaçament és un fenomen paràsit degut a la major inèrcia tèrmica d'una quantitat de mostra més gran. Aquest trasllat de la relaxació, degut a la inèrcia esmentada, s'haurà de tenir en compte (correcció) alhora de fer el càlcul de la temperatura del llindar,  $T_{\text{llindar}}$ . El càlcul d'aquesta temperatura es mostrarà detalladament en l'apartat 7.2. A més, l'esmentada correcció, de la inèrcia tèrmica, també tindrà rellevància en l'apartat 8, del present estudi.

Un cop mencionats els assajos estacionaris, anem a veure tota la informació, destacable, referent als experiments estacionaris posteriors a una recuita.

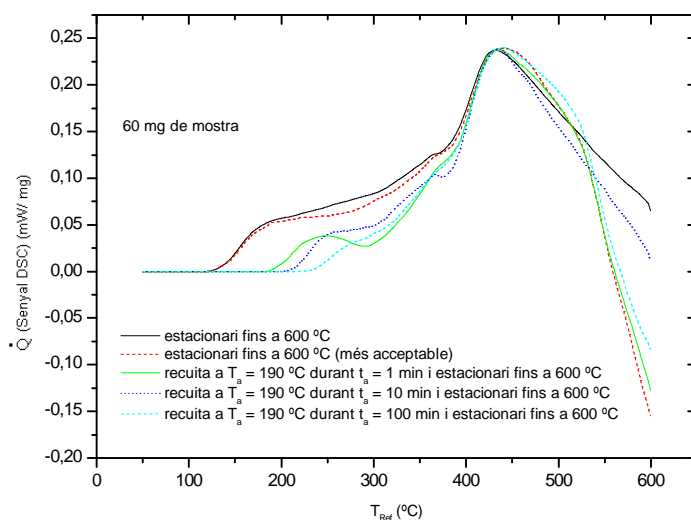
També es varen fer experiments amb 60 mg i amb 120 mg de mostra, ja que com ja s'ha esmentat en anteriors apartats, es va comprovar que els resultats obtinguts eren igualment correctes, tant en un pes com en l'altre. Es va considerar fer tres tipus de recuita diferents. En els experiments vinculats amb les recuites a  $T_a = 190\text{ °C}$  es van

assajar 60 mg de mostra. En canvi en les proves relacionades a  $T_a = 170$  i  $210$  °C es varen tractar 120 mg de  $Fe_{85}Ni_6B_9$  (informació descrita en l'apartat 6.2).

L'objectiu d'efectuar les proves dinàmiques posteriors a cada recuita va ser el de descobrir com es comportava, en cada cas, la relaxació de la mostra (apartat 5.2.2). Els resultats dels diferents experiments varen ser els esperats, és a dir, es va poder veure que conforme  $t_a$  augmentava, s'incrementava també el desplaçament del llinard DSC. Aquest fenomen és degut a que durant la recuita es relaxen les components que tenen el pic de temperatura des de  $T_{ambient}$  fins  $T_{màx}$ , la qual correspondrà aproximadament a la temperatura del llinard. Aquesta  $T_{màx}$  s'incrementa conforme la recuita sigui més llarga. En resum, l'objectiu de fer una recuita i llavors l'escalfament posterior de la mostra (estacionari), va ser el d'observar les components que perduraven intransformades i, en un futur, determinar les constants  $Q_A$  i  $A_0$  de cadascuna de les components relaxades.

Els resultats, dels experiments estacionaris posteriors a cada recuita, explicats, es detallen a continuació: (junt amb els resultats, provinents dels assajos estacionaris, anteriorment analitzats).

- Resultats obtinguts en els assajos relacionats amb la  $T_a = 190$  °C:

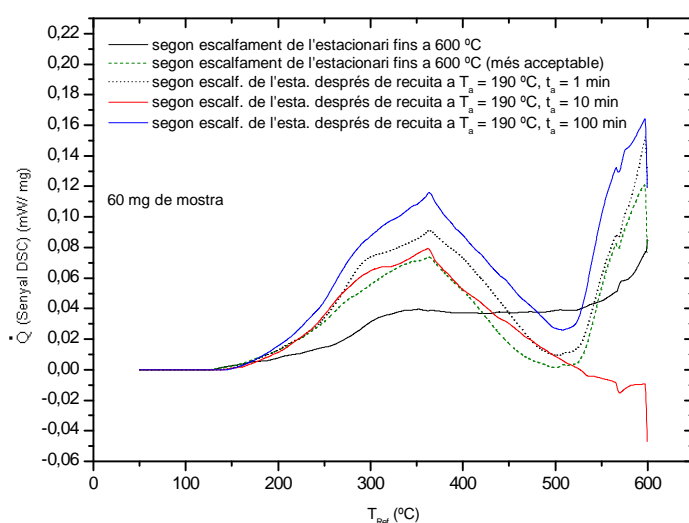


**Figura 6.23 Termogrames estacionaris, lligats a  $T_a = 190$  °C.**

Cada un d'aquests termogrames (Figura 6.23) es va assolir a partir de restar el senyal del primer escalfament amb el senyal del segon en qüestió, per tal de crear una línia

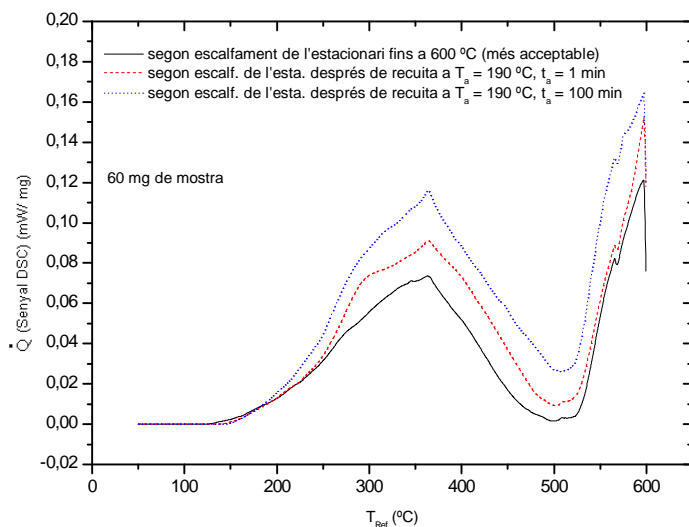
de base per a cadascun dels estacionaris. Com es pot presenciar, apareix algun termograma que no segueix una tendència massa lògica, ja que passat el llindar, el senyal no coincideix en tots els casos per igual, sinó que en alguns el senyal s'aplana (correcte) i en d'altres continua pujant o abaixa (no correcte). A causa d'aquest fet, va ser necessari analitzar en més detall el senyal DSC, tal i com havia succeït en altres termogrames citats anteriorment. Per tant, es va seguir el mateix criteri que en apartats previs i, es va decidir estudiar el senyal de cada segon escalfament en qüestió.

Aquests segons escalfaments es poden veure en la Figura 6.24.



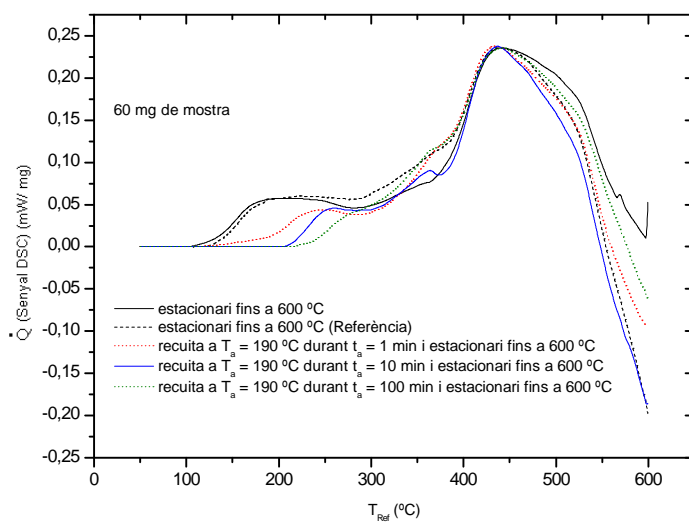
**Figura 6.24 Termogrames dels segons escalfaments, vinculats a  $T_a = 190$  °C.**

Observant aquesta representació (Figura 6.24) es va veure que hi havia assajos que no tenien un bon segon escalfament. Es va arribar a aquesta conclusió perquè aquest últim provocava, en fer la resta entre el senyal del primer i segon escalfament de cada assaig concret, que el senyal resultant esdevingués, en algun cas, un termograma erroni (Figura 6.23). Es va poder deduir, doncs, que per tal d'aconseguir uns bons senyals de base i com a conseqüència uns termogrames adequats, en aquest cas, el millor seria restar, del primer senyal de cada assaig, una mitjana de senyals provinents dels millors segons escalfaments, enlloc de senzillament restar el primer escalfament amb el seu segon escalfament, tal com s'havia apuntat en el procés de càlcul dels termogrames de la Figura 6.18). Es va considerar, doncs, restar la mitjana de tres segons escalfaments. Els segons escalfaments utilitzats, per a fer aquesta mitjana, es poden veure en la Figura 6.25.



**Figura 6.25 Termogrames dels segons escalfaments, relacionats a  $T_a = 190$  °C, escollits per a fer la mitjana del senyal DSC.**

Aplicant el senyal promig, obtingut a partir d'aquests segons escalfaments, es varen assolir els següents termogrames (Figura 6.26).

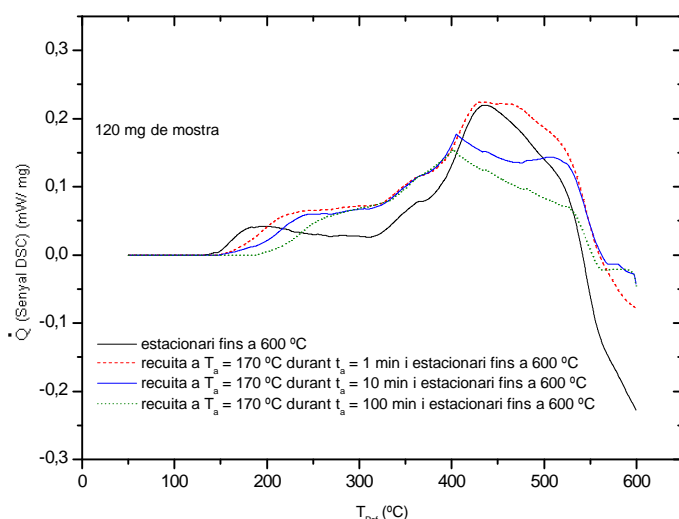


**Figura 6.26 Termogrames estacionaris, lligats a  $T_a = 190$  °C.**

Com es pot comprovar, en aquest cas, els termogrames aconseguits en la Figura 6.26, gràcies al mencionat procés de càlcul, tenen millor tendència que els aconseguits prèviament (Figura 6.23). A més, es pot notar que es va considerar agafar com a senyal estacionari "Referència" el provinent del termograma dinàmic que abans s'havia

anomenat “més acceptable” (corresponent al segon assaig de la llegenda de la Figura 6.26). Es va fer aquesta estimació perquè en la Figura 6.22 s'havia observat que era el termograma estacionari que tenia una millor tendència. Aquesta forma pràcticament era idèntica a la del termograma dinàmic amb 120 mg de mostra. Per tant, tot i que en la Figura 6.26 semblava que el termograma “Referència” no és el millor termograma estacionari, es va continuar considerant-lo com a tal, pel fet d'assemblar-se al termograma dinàmic obtingut amb 120 mg de mostra (Figura 7.5). Recordant que, tenir una adequada tendència significa que un cop passat el llindar, el senyal ha de tenir una aparença aplanada.

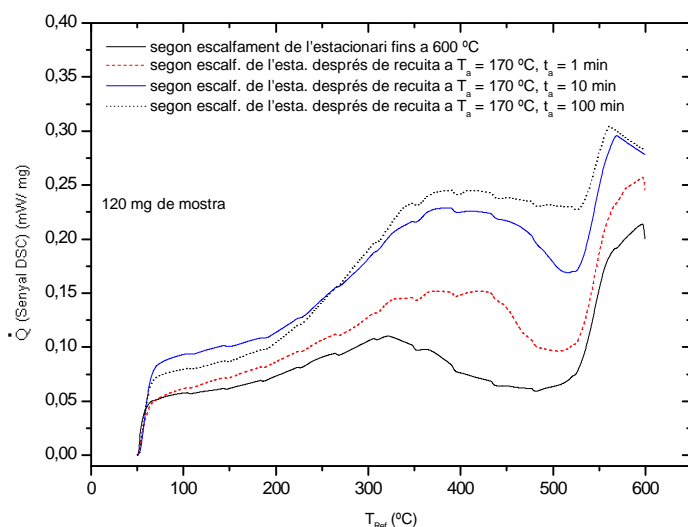
- Resultats aconseguits en els experiments relacionats amb la  $T_a = 170$  °C:



**Figura 6.27 Termogrames estacionaris, relacionats a  $T_a = 170$  °C.**

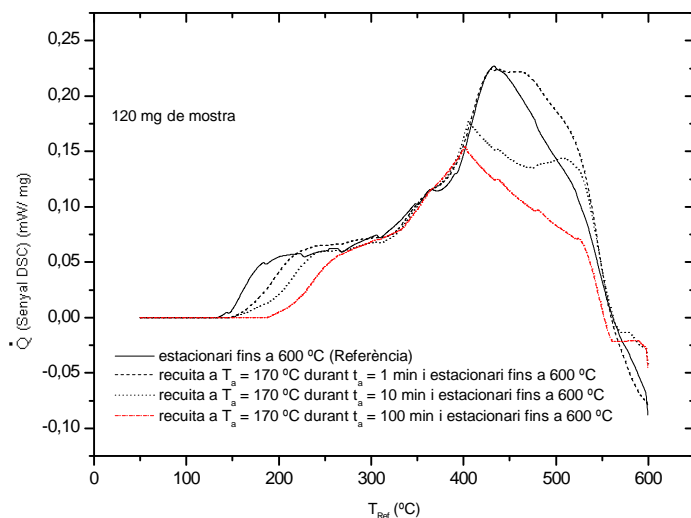
El procés, inicial, d'obtenció d'aquests termogrames (Figura 6.27) també va ser el mateix que el ja comentat anteriorment, per tal de crear una línia de base per a cadascun dels estacionaris. Com es pot veure, en aquesta figura, hi ha un termograma que no segueix una tendència fiable, ja que el llindar no està finalitzat d'igual forma. Degut a aquest fet, també es va necessitar estudiar el senyal de cada segon escalfament.

Mostrem ara els segons escalfaments esmentats (Figura 6.28).



**Figura 6.28** Termogrames dels segons escalfaments, vinculats a  $T_a = 170$  °C.

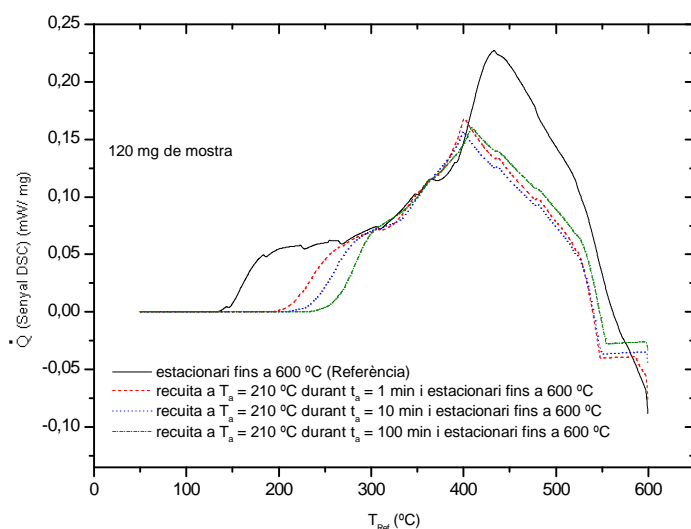
Mirant la Figura 6.28 es va considerar que també hi havia algun experiment que no presentava un bon segon escalfament. Es va arribar a aquesta conclusió perquè, en fer el mateix procés de càlcul de sempre, el senyal resultant era, en algun cas, un termograma poc fiable (Figura 6.27). Concretament, es va comprovar que hi havia un únic experiment en el qual no se li podia restar, en el seu primer escalfament, cap segon escalfament (ni el propi, ni d'altres experiments). L'assaig, el qual ens referim, va ser el de l'experiment ubicat en el primer lloc de la llegenda. Per tant, per tal d'aconseguir uns senyals de base de qualitat i, com a conseqüència, uns termogrames adients, en aquest cas el millor seria restar, del primer senyal de cada assaig, el seu respectiu segon escalfament. Aquest procés es va seguir en tots els casos, excepte en la prova exclusivament estacionària (primer assaig de la llegenda de la Figura 6.29).



**Figura 6.29** Termogrames estacionaris, lligats a  $T_a = 170$  °C.

En aquest cas, els termogrames obtinguts en la Figura 6.29, gràcies a aquest últim procediment citat, tenen millor tendència que els aconseguits anteriorment (Figura 6.27). A més, es va considerar agafar com a senyal estacionari “Referència” el provinent del termograma situat en primer lloc de la llegenda de la Figura 6.29, (assolit només considerant, per aquest cas concret, el seu primer escalfament). D'aquesta manera es va adquirir un termograma estacionari amb un aspecte més encertat.

- Resultats aconseguits en els experiments relacionats amb la  $T_a = 210$  °C:



**Figura 6.30** Termogrames estacionaris, associats a  $T_a = 210$  °C.



Per a aconseguir aquests termogrames de la Figura 6.30 es va seguir el mateix procediment que en el cas d'obtenció dels termogrames estacionaris relacionats a  $T_a = 170$  °C. Com es pot comprovar, els senyals aconseguits, tenen una òptima tendència. A més, com és normal, també es va voler agafar el mateix senyal "Referència" que en el cas anterior (vinculat a  $T_a = 170$  °C), ja que, en concret, es tracta del mateix termograma.

## 7 CÀLCULS DE LA CINÈTICA DE RECUPERACIÓ

7.1 Introducció.

7.2 Anàlisi de la temperatura del llindar de relaxació.

7.3 Estudi de la forma del llindar de relaxació.

### 7.1 Introducció

En aquest capítol s'intentarà esbrinar tota la informació referent al llindar de recuperació de la mostra de Fe<sub>85</sub> Ni<sub>6</sub> B<sub>9</sub>. Això s'aconseguirà gràcies als experiments realitzats i als models teòrics (Roura i Farjas, 2009) comentats en els apartats 5.2, 5.2.1 i 5.2.2 d'aquest treball.

Tal i com s'ha vingut dient al llarg de l'estudi, els termogrames experimentals obtinguts no es corresponen a cap tipus de cinètica elemental, sinó que es creu que una superposició de processos microscòpics amb independents energies d'activació,  $Q_A = E_a$ , contribueixen a la relaxació estructural. Cada component microscòpic contribueix amb un pic centrat en un valor de  $T = T_p$ . Aquesta distribució de processos microscòpics es pot descriure amb la corresponent distribució d'energies d'activació, o de temperatures de pic,  $n(T_p)$ . En la Figura 5.3 es pot observar aquesta superposició de processos.

L'objectiu d'aquest capítol, doncs, serà comparar els resultats experimentals amb la teoria pertinent per tal d'observar si la cinètica de recuperació es pot descriure amb el model teòric.

### 7.2 Anàlisi de la temperatura del llindar de relaxació

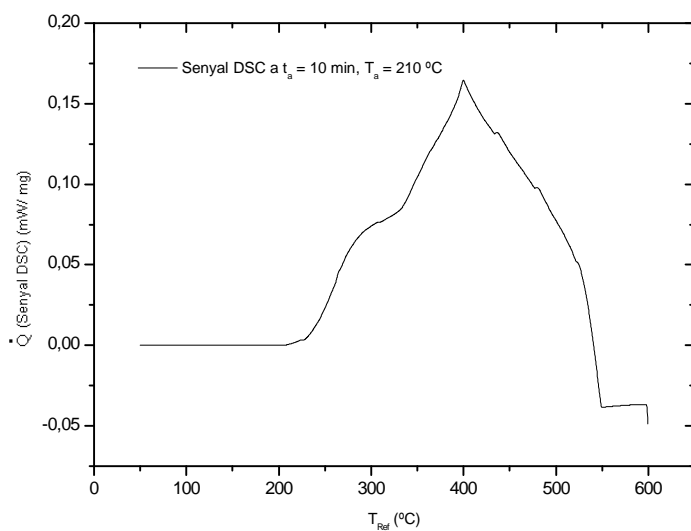
#### 7.2.1 Determinació de la temperatura del llindar de recuperació

En concordança amb l'apartat 5.2.2 (desplaçament del llindar de recuperació) es va decidir analitzar matemàticament tant la forma del llindar de recuperació com el desplaçament d'aquest.

Per a poder fer aquest estudi primer es va haver de determinar la temperatura del llindar de recuperació experimental. Es va decidir fer aquesta determinació procedint de dues maneres diferents, per tal d'observar si aquestes coincidien o no. Un mètode va ser agafar la temperatura del punt mig del llindar,  $T_{1/2}$ . L'altre va ser agafant la temperatura del punt d'inflexió del mateix,  $T_{\text{punt inflexió}}$ , gràcies a fer una derivada del

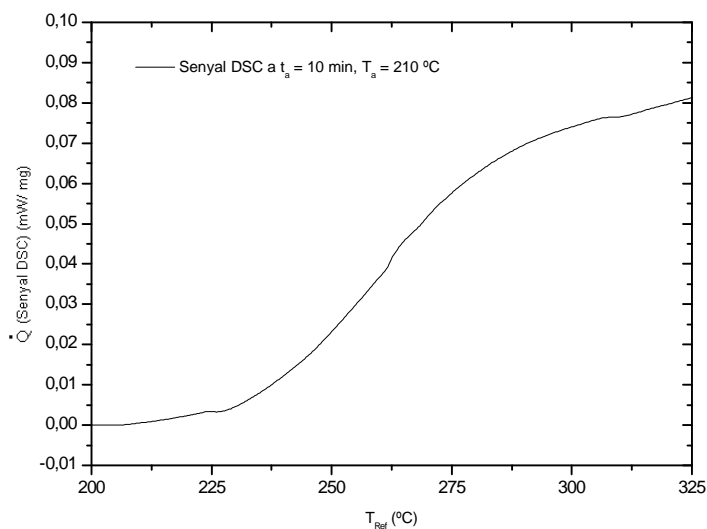
senyal en qüestió. En cas que aquests dos mètodes de càlcul donin resultats diferents s'optarà per considerar com a temperatura del llindar,  $T_{\text{llindar}}$ , un valor promig entre  $T_{1/2}$  i  $T_{\text{punt inflexió}}$ .

Centrem-nos, ara, en les dues maneres de càlcul, fent un petit exemple:



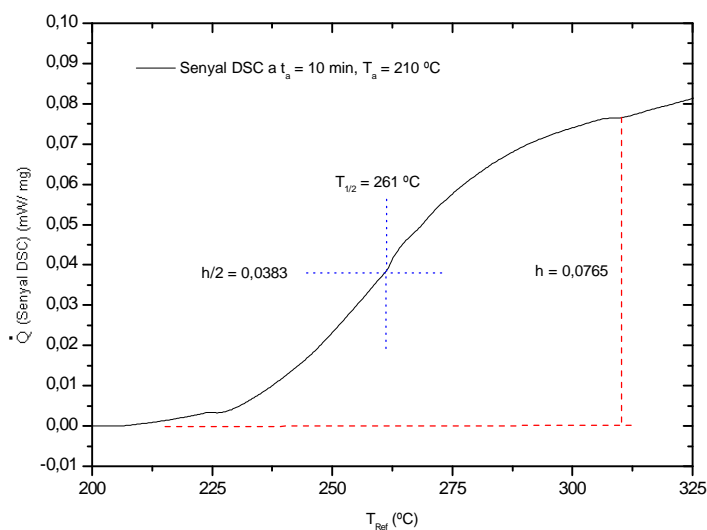
**Figura 7.1** Termograma estacionari d'exemple.

Si ara fem un zoom, de la part del termograma que ens interessa analitzar, obtenim la Figura 7.2.



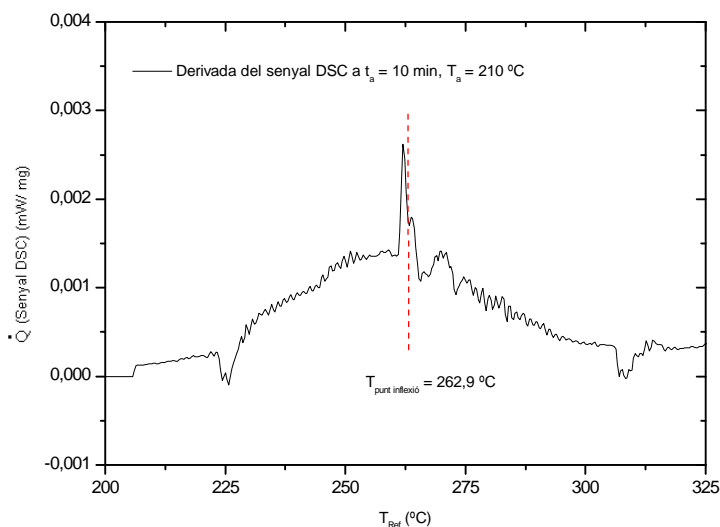
**Figura 7.2** Zoom del termograma estacionari d'exemple.

Una vegada delimitada la zona d'interès, estem en disposició de fer el càlcul de la temperatura del llindar, per a cada un dels dos mètodes esmentats en anterioritat. En primer lloc calculem la temperatura del punt mig del llindar,  $T_{1/2}$ . El procés de càlcul es basa en determinar l'altura del senyal del final del llindar,  $h$ , (referenciant -lo a zero) i llavors calcular  $\frac{h}{2}$  i per últim visualitzar quina és la temperatura que li correspon en aquest punt mig,  $T_{1/2}$ . Aquest procés es mostra, detalladament, en la Figura 7.3.



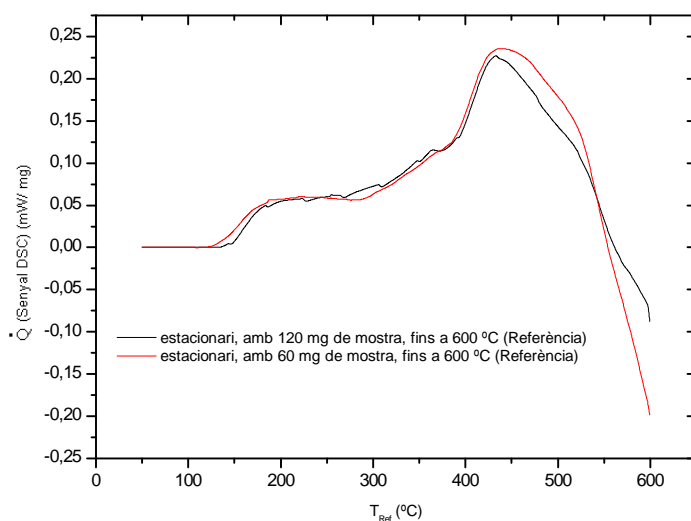
**Figura 7.3** Procés de càlcul de la temperatura del punt mig del llindar,  $T_{1/2}$ , pel termograma estacionari d'exemple.

Per últim, a la Figura 7.4, es mostra el procés de càlcul de la temperatura del punt d'inflexió del llindar,  $T_{\text{punt inflexió}}$ . Com ja s'ha comentat, aquest procés es basa en fer una derivada del senyal per tal de poder establir, directament, quina és la  $T_{\text{punt inflexió}}$ . Llavors, és un mètode més matemàtic i, per tant, més precís que l'anterior, ja que en el primer cas no es coneix amb precisió el final del llindar.



**Figura 7.4 Càlcul de la temperatura del punt d'inflexió del llindar,  $T_{\text{punt inflexió}}$ , pel termograma estacionari d'exemple.**

Una vegada vist l'exemple de càlcul, mostrem, en una taula, els valors de  $T_{1/2}$  i  $T_{\text{punt inflexió}}$ . Com es podrà observar, els resultats obtinguts de les temperatures, pels diferents mètodes, són semblants. Tot i així, es va decidir agafar com a temperatura del llindar de recuperació,  $T_{\text{llindar}}$ , un promig entre  $T_{1/2}$  i  $T_{\text{punt inflexió}}$  corresponent en cada cas. És interessant assenyalar que, pels assajos relacionats a  $T_a = 170, 210$  °C, a més del promig de temperatures comentat, també es va haver de compensar l'error provocat per la inèrcia tèrmica. Aquesta inèrcia va aparèixer pel fet d'analitzar el doble de mostra (120 mg). En el termograma que es mostra tot seguit (Figura 7.5) es pot veure, clarament, el trasllat de la recuperació, cap a una temperatura més elevada, en comparació amb la relaxació mostrada en l'assaig lligat a  $T_a = 190$  °C (60 mg de mostra).



**Figura 7.5 Termogrames estacionaris “Referència”, vinculats a  $T_a = 170, 210 \text{ }^\circ\text{C}$  i a  $T_a = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivament.**

Amb la informació de la Figura 7.5 es va poder determinar que el trasllat del termograma estacionari “Referència” amb 120 mg de mostra, va ser de  $5'66 \text{ }^\circ\text{C}$ , respecte del de “Referència” amb la meitat de mostra. Així doncs, la correcció de l'error, en els assajos relacionats a  $T_a = 170, 210 \text{ }^\circ\text{C}$ , va consistir en restar  $5'66 \text{ }^\circ\text{C}$  a cada valor de  $T_{llindar}$  obtingut.

Mencionat el procediment de càlcul, per a cadascun dels experiments vinculats a la respectiva  $T_a$ , mostrem els resultats en les Taules 7.1, 7.2 i 7.3.

	$T_a = 170 \text{ }^\circ\text{C}$		
	$t_a = 1 \text{ min}$	$t_a = 10 \text{ min}$	$t_a = 100 \text{ min}$
$T_{1/2} \text{ (}^\circ\text{C)}$	192'7	209'7	233'7
$T_{\text{punt inflexió}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	191'6	215'5	238'1
$T_{llindar} \text{ (}^\circ\text{C)}$	192'2	212'6	235'9
$T_{llindar} \text{ corregit (}^\circ\text{C)}$	186'5	206'9	230'2

**Taula 7.1 Temperatures del llindar,  $T_{llindar}$ , per  $T_a = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ .**

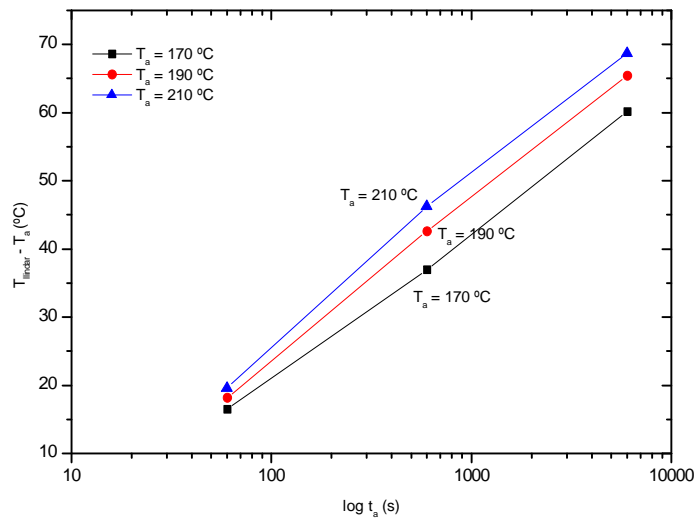
	$T_a = 190 \text{ }^\circ\text{C}$		
	$t_a = 1 \text{ min}$	$t_a = 10 \text{ min}$	$t_a = 100 \text{ min}$
$T_{1/2} \text{ (}^\circ\text{C)}$	205'4	231'0	255'0
$T_{\text{punt inflexió}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	211'0	234'2	255'8
$T_{\text{llindar}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	208'2	232'6	255'4

Taula 7.2 Temperatures del llindar,  $T_{\text{llindar}}$ , per  $T_a = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ .

	$T_a = 210 \text{ }^\circ\text{C}$		
	$t_a = 1 \text{ min}$	$t_a = 10 \text{ min}$	$t_a = 100 \text{ min}$
$T_{1/2} \text{ (}^\circ\text{C)}$	239'9	261'0	282'0
$T_{\text{punt inflexió}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	230'7	262'9	286'8
$T_{\text{llindar}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	235'3	262'0	284'4
$T_{\text{llindar corregit}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	229'6	256'3	278'7

Taula 7.3 Temperatures del llindar,  $T_{\text{llindar}}$ , per  $T_a = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ .

És important explicar que, a partir d'aquest moment, sempre que es parli de  $T_{\text{llindar}}$ , s'entendrà que es tracta de la corregida. Fet aquest aclariment, amb aquests valors tabulats, estem ja en disposició de realitzar una anàlisi més detallada del llindar de relaxació. Si es representa respecte del temps de tractament,  $t_a$ , cada temperatura del llindar,  $T_{\text{llindar}}$ , provinent de cadascun dels termogrames dinàmics analitzats, i se li resta, a cadascuna d'aquestes temperatures, la temperatura de la recuita,  $T_a$ , s'obté el desplaçament del llindar de recuperació (Figura 7.6).

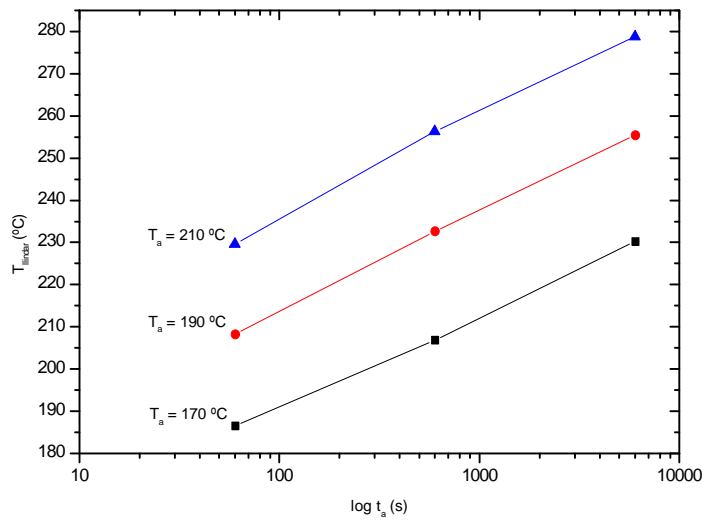


**Figura 7.6 Representació del desplaçament del lindar de recuperació respecte cada  $T_a$ , al llarg del respectiu  $t_a$ , per a cadascun dels assajos estacionaris.**

D'aquesta representació gràfica (Figura 7.6), per exemple a una  $T_a = 210$  °C, es pot extreure que per un temps,  $t_a = 1$  min, el desplaçament de temperatura és d'aproximadament 20 °C, mentre que per un  $t_a = 100$  min el desplaçament està al voltant de 69 °C.

Si ara en comptes d'analitzar el desplaçament de  $T_{\text{lindar}} - T_a$ , estudiem només la  $T_{\text{lindar}}$  de cada experiment, s'obté la Figura 7.7.





**Figura 7.7** *Trasllat del líndar de recuperació respecte cada t<sub>a</sub>, per a cadascuna de les proves estacionàries.*

### 7.2.2 Ajust teòric de la constant de relaxació, K<sub>p</sub>

Una vegada tenim T<sub>lindar</sub> - T<sub>a</sub>, per a cada experiment a diferent T<sub>a</sub>, podem utilitzar l'Equació 5.6 per a obtenir el valor de K<sub>p</sub>:

$$T_{1/2} = T_a + \frac{\beta}{\overline{K_p}} \cdot \ln(1 + \overline{K_p} \cdot t_a) \quad (\text{Eq. 5.6})$$

o el que és el mateix,

$$T_{\text{lindar}} - T_a = \frac{\beta}{\overline{K_p}} \cdot \ln(1 + \overline{K_p} \cdot t_a)$$

Per a una  $\beta = 20 \text{ K/min}$ , obtenim els següents resultats aproximats:

$T_a = 170 \text{ }^\circ\text{C}$			
	$t_a = 1 \text{ min}$	$t_a = 10 \text{ min}$	$t_a = 100 \text{ min}$
$K_p (\text{s}^{-1})$	0'0074	0'025	0'029
$T_{\text{llindar}} (\text{ }^\circ\text{C})$	186'5	206'9	230'2

Taula 7.4 Valors de la constant cinètica,  $K_p$ , per  $T_a = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ .

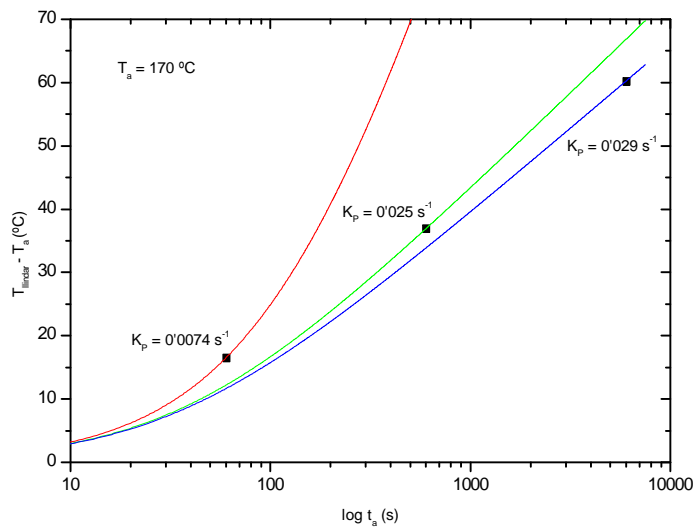


Figura 7.8 Comportament del terme  $K_p$  al llarg del temps de tractament, per una  $T_a = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$T_a = 190 \text{ }^\circ\text{C}$			
	$t_a = 1 \text{ min}$	$t_a = 10 \text{ min}$	$t_a = 100 \text{ min}$
$K_p (\text{s}^{-1})$	0'0034	0'020	0'026
$T_{\text{llindar}} (\text{ }^\circ\text{C})$	208'2	232'6	255'4

Taula 7.5 Valors de la constant cinètica,  $K_p$ , per  $T_a = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ .

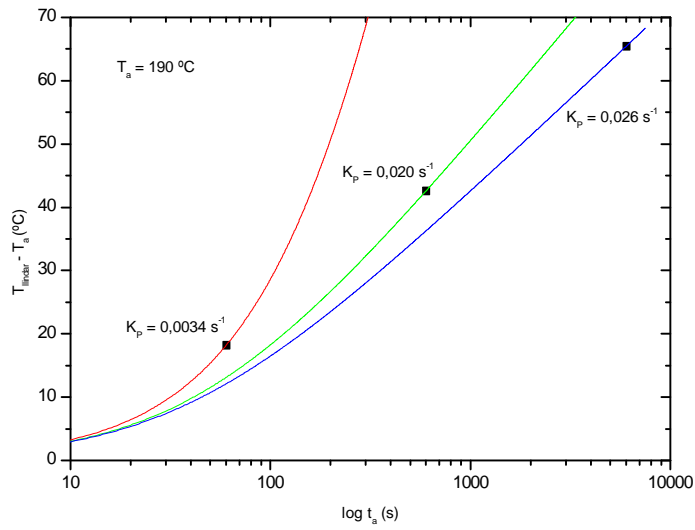
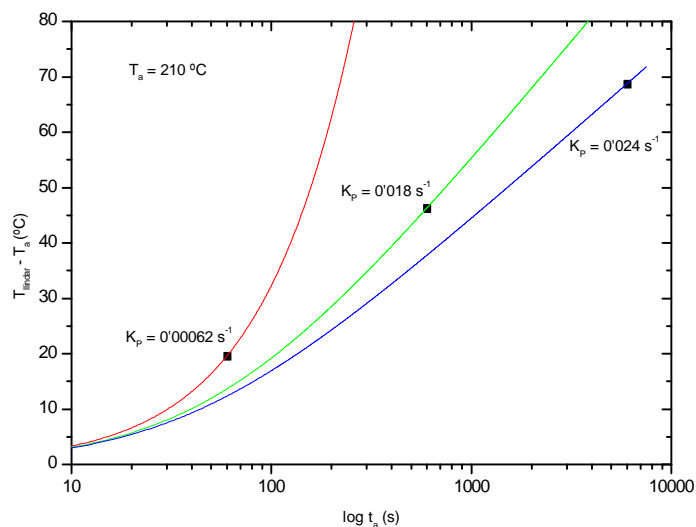


Figura 7.9 Comportament del terme  $K_p$  al llarg del temps de tractament, per una  $T_a = 190$  °C.

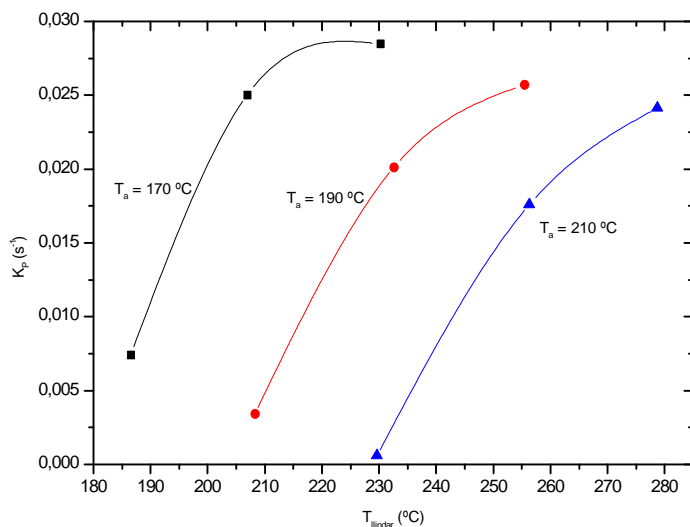
		$T_a = 210$ °C		
		$t_a = 1$ min	$t_a = 10$ min	$t_a = 100$ min
$K_p$ ( $s^{-1}$ )		0'00062	0'018	0'024
$T_{llindar}$ (°C)		229'6	256'3	278'7

Taula 7.6 Valors de la constant cinètica,  $K_p$ , per  $T_a = 210$  °C.



**Figura 7.10** Comportament del terme  $K_p$  al llarg del temps de tractament, per una  $T_a = 210$  °C.

Sabent que  $K_p$  correspon al valor de la constant cinètica de la component que relaxa a  $T_p = T_{\text{lindar}}$ , realment no és estrany observar que  $K_p$  variï al llarg del temps, dins d'una mateixa  $T_a$ . El que sí sorprèn, de les tres últimes representacions gràfiques, és el fet que per temps de tractament,  $t_a$ , petits (1 min),  $K_p$  esdevingui molt petita. La variació, del terme  $K_p$ , ens mostra l'energia d'activació de cada procés. Llavors, fent cas a la teoria, es podria pensar que, amb independència de la  $T_a$ ,  $K_p$  hauria de seguir una única tendència en funció de la temperatura del lindar,  $T_{\text{lindar}}$ . Aquesta informació es pot veure en la representació de la Figura 7.11.



**Figura 7.11** Tendència del terme  $K_P$ , en funció de la  $T_{llindar}$ .

Amb aquesta informació, clarament, es pot observar que els valors de  $K_P$  no segueixen cap tendència única.

Estudiats els valors del terme  $K_P$ , com s'ha mencionat anteriorment, proposem una altra anàlisi encaminada a confirmar la manca de correspondència teoria-experiment. Aquesta anàlisi es basa en l'estudi de l'energia d'activació,  $E_a$ , provinent de cada procés. Pel càlcul d'aquesta energia requerim de la següent fórmula matemàtica:

$$\overline{K_P} \approx \frac{\beta \cdot E_{T_a}}{R \cdot (T_{llindar})^2} \quad (\text{Eq. 5.2})$$

o el que és el mateix,

$$E_a = \frac{K_P \cdot R \cdot (T_{llindar})^2}{\beta}$$

on: T (K)

$$K_P \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

$$\beta \left( \frac{\text{K}}{\text{s}} \right)$$

$$E_a \text{ (eV)}$$

$$R \left( \frac{\text{eV}}{\text{K} \cdot \text{molècula}} \right)$$

sabent que:  $R = 8'31 \text{ J/ K} \cdot \text{mol}$ ,

$$1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ mol} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ molècules.}$$

En les Taules 7.7, 7.8 i 7.9 es mostren, especificats, els resultats de cada energia d'activació:

	$T_a = 170 \text{ }^\circ\text{C}$		
	$t_a = 1 \text{ min}$	$t_a = 10 \text{ min}$	$t_a = 100 \text{ min}$
$K_p (\text{s}^{-1})$	0'0074	0'025	0'029
$T_{\text{llindar}} (\text{ }^\circ\text{C})$	186'5	206'9	230'2
$E_a (\text{eV})$	0'41	1'49	1'87

*Taula 7.7 Valors de l'energia d'activació,  $E_a$ , per  $T_a = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ .*

	$T_a = 190 \text{ }^\circ\text{C}$		
	$t_a = 1 \text{ min}$	$t_a = 10 \text{ min}$	$t_a = 100 \text{ min}$
$K_p (\text{s}^{-1})$	0'0034	0'020	0'026
$T_{\text{llindar}} (\text{ }^\circ\text{C})$	208'2	232'6	255'4
$E_a (\text{eV})$	0'20	1'32	1'88

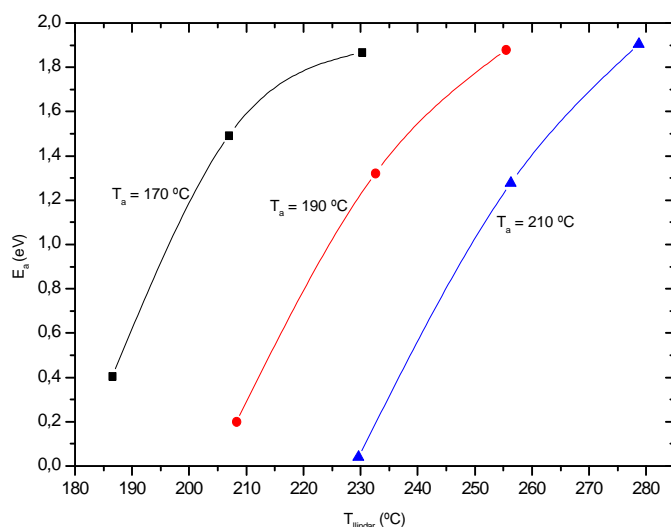
*Taula 7.8 Valors de l'energia d'activació,  $E_a$ , per  $T_a = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ .*

	$T_a = 210 \text{ }^\circ\text{C}$		
	$t_a = 1 \text{ min}$	$t_a = 10 \text{ min}$	$t_a = 100 \text{ min}$
$K_p (\text{s}^{-1})$	0'00062	0'018	0'024
$T_{\text{llindar}} (\text{ }^\circ\text{C})$	229'6	256'3	278'7
$E_a (\text{eV})$	0'040	1'28	1'90

*Taula 7.9 Valors de l'energia d'activació,  $E_a$ , per  $T_a = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ .*

Per tant, com que a cada component que relaxa li correspon una única energia d'activació, s'hauria de trobar una dependència de l' $E_a$  amb la temperatura del llindar.

La Figura 7.12 indica que tal dependència no existeix.



**Figura 7.12 Tendència de l' $E_a$ , en funció de la  $T_{llindar}$ .**

### 7.2.3 Causes d'error en la determinació de la constant de relaxació, $K_P$

Possibles causes d'error, en l'ajust del terme  $K_P$ , podrien ser:

- Temperatura real bastant diferent a la temperatura programada,  $T_a$ .

Aquest possible error és degut al controlador de temperatura de l'aparell DSC. L'errada serà important sobretot en assajos en els quals  $t_a$  sigui petit, ja que petites discrepàncies de  $T_a$  esdevindran rellevants. Concretament, un increment de la temperatura real en relació a la  $T_a$  suposaria un augment de la temperatura del llindar,  $T_{llindar}$ , respecte al valor esperat.

- Temps dels experiments.

Lligant-ho amb l'anterior causa d'error, quan menor sigui  $t_a$  major possibilitat d'equivocació hi haurà en la determinació de  $T_{llindar}$ .

- Pes de mostra.

És d'esperar que quant menys pes de mostra s'analitzi més errades poden succeir al llarg dels experiments. Això, és degut a que el senyal de l'equip DSC serà menor i per tant més susceptible de ser modificat no intencionadament. Per tant, per aquest motiu, també serà més difícil obtenir un valor de  $T_{llindar}$  coherent.

Tot seguit, anem a veure si aquestes possibles causes d'error expliquen, o no, les discrepàncies, dels resultats experimentals, amb la teoria. Analitzem, per exemple, en primer lloc, els possibles errors en la temperatura experimental i, en segon lloc, els errors en el temps d'assaig. Per a fer el primer anàlisi cal tornar a calcular el terme  $K_p$ , substituint el valor teòric de  $T_a$ , per un valor  $T_a \pm$  l'error suposat, en l'Equació 5.6, i en conseqüència, recalculer el valor de  $E_a$ . En canvi per a fer el segon estudi cal realitzar el mateix però, en lloc de  $T_a$ , variar  $t_a$  a  $t_a \pm$  l'error hipotètic, en l'Equació 5.6.

Per exemple, en el primer cas, suposem que l'error provocat, per l'aparell, és de  $T_a + 10$  °C. Usant l'Equació 5.6 i l'Eq. 5.2 trobarem els nous valors de  $K_p$  i  $E_a$  respectivament. Aquests nous resultats es mostren tot seguit en les Taules 7.10, 7.11 i 7.12.

	$T_a = 170$ °C		
	$t_a = 1$ min	$t_a = 10$ min	$t_a = 100$ min
$K_p$ (s <sup>-1</sup> )	0'099	0'040	0'036
$T_{llindar}$ (°C)	186'5	206'9	230'2
$E_a$ (eV)	5'39	2'37	2'34

Taula 7.10 Valors de  $K_p$  i de  $E_a$ , per  $T_a = (170 + 10)$  °C.

	$T_a = 190$ °C		
	$t_a = 1$ min	$t_a = 10$ min	$t_a = 100$ min
$K_p$ (s <sup>-1</sup> )	0'064	0'030	0'032
$T_{llindar}$ (°C)	208'2	232'6	255'4
$E_a$ (eV)	3'86	2'00	2'28

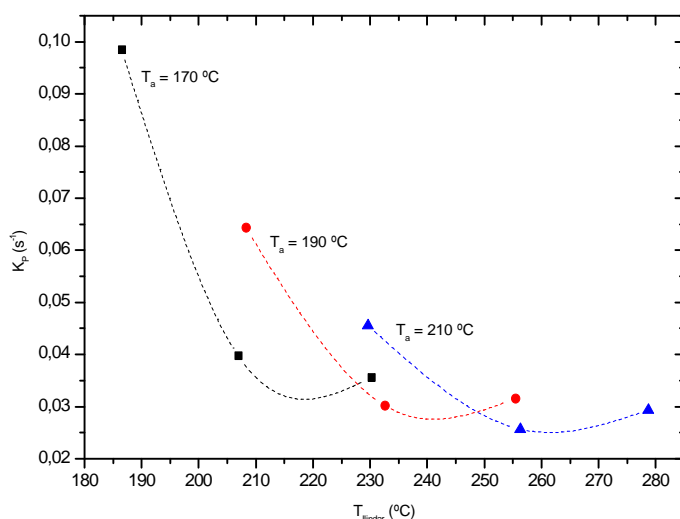
Taula 7.11 Valors de  $K_p$  i de  $E_a$ , per  $T_a = (190 + 10)$  °C.



	$T_a = 210 \text{ }^\circ\text{C}$		
	$t_a = 1 \text{ min}$	$t_a = 10 \text{ min}$	$t_a = 100 \text{ min}$
$K_p \text{ (s}^{-1}\text{)}$	0'046	0'026	0'029
$T_{\text{lindar}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	229'6	256'3	278'7
$E_a \text{ (eV)}$	2'98	1'86	2'32

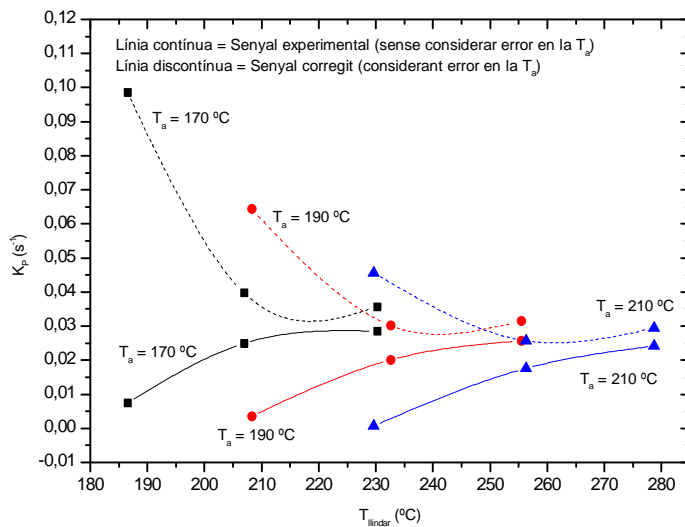
**Taula 7.12** Valors de  $K_p$  i de  $E_a$ , per  $T_a = (210 + 10) \text{ }^\circ\text{C}$ .

Com es pot veure, mirant les Taules 7.10, 7.11 i 7.12, tant els valors de  $K_p$  com els de l' $E_a$  tampoc segueixen cap dependència amb la  $T_{\text{lindar}}$ . Això significa, doncs, que una alteració en la temperatura experimental, de cada tractament, no ha estat la causant de les discrepàncies teòrico-experimentals. En la Figura 7.13 i 7.15 es poden observar els resultats, de manera més visual.



**Figura 7.13** Nova tendència de  $K_p$ , en funció de la  $T_{\text{lindar}}$ .

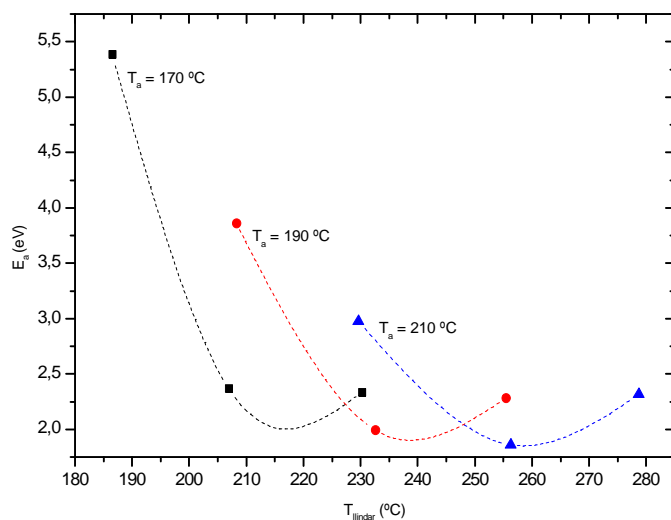
Comparant els resultats de la Figura 7.13 amb els de la Figura 7.11, s'obté la Figura 7.14.



**Figura 7.14** Tendència vs Nova tendència del terme  $K_p$ , en funció de la  $T_{lindar}$ .

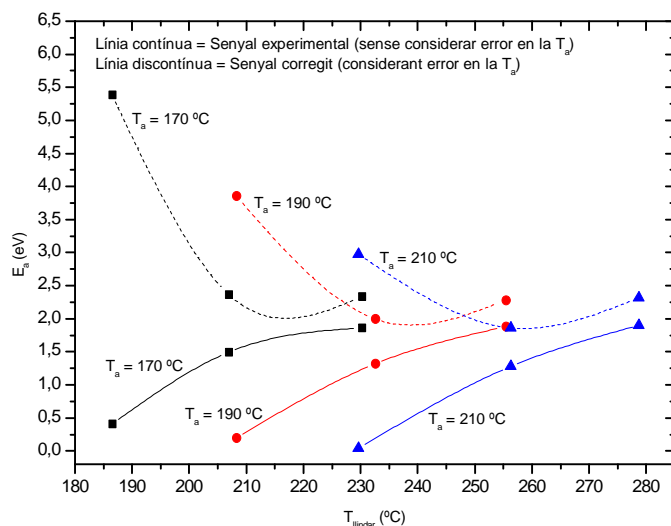
Tenint en compte que la correcció (consideració d'un error en la  $T_a$ ) afecta en gran part, com és lògic, a temps curts, els resultats obtinguts, a aquests temps, haurien d'explicar els resultats experimentals inicials (sense considerar error). Com es pot detectar en la Figura 7.14, la consideració del possible error (correcció) en la temperatura de tractament,  $T_a$ , no explica la tendència dels nostres resultats experimentals inicials.

D'altre banda, per l'energia d'activació,  $E_a$ , tenim:



**Figura 7.15 Nova tendència de l' $E_a$ , en funció de la  $T_{llindar}$ .**

Analitzant els resultats de la Figura 7.15 junt amb els de la Figura 7.12, s'obté la Figura 7.16.



**Figura 7.16 Tendència vs Nova tendència del terme  $E_a$ , en funció de la  $T_{llindar}$ .**

D'igual forma, els resultats de la Figura 7.16, tampoc expliquen la tendència dels nostres resultats experimentals inicials.

Centrem-nos, ara, en el segon estudi, és a dir en comptes de variar  $T_a$ , s'altera  $t_a$  a  $t_a \pm$  l'error hipotètic, en l'Equació 5.6.

En aquest cas, imaginem que l'error, en el temps de tractament,  $t_a$ , és de  $t_a + 0'5$  min. De la mateixa manera, si utilitzem l'Equació 5.6 i l'Eq. 5.2 trobarem els nous valors de  $K_p$  i  $E_a$  respectivament. Aquests es mostren en les Taules 7.13, 7.14 i 7.15.

	$T_a = 170 \text{ }^\circ\text{C}$		
	$t_a = 1 \text{ min}$	$t_a = 10 \text{ min}$	$t_a = 100 \text{ min}$
$K_p (\text{s}^{-1})$	0'022	0'026	0'029
$T_{\text{lindar}} (\text{ }^\circ\text{C})$	186'5	206'9	230'2
$E_a (\text{eV})$	1'20	1'53	1'87

**Taula 7.13** Valors de  $K_p$  i de  $E_a$ , per  $T_a = 170 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $(t_a + 0'5)$  min.

	$T_a = 190 \text{ }^\circ\text{C}$		
	$t_a = 1 \text{ min}$	$t_a = 10 \text{ min}$	$t_a = 100 \text{ min}$
$K_p (\text{s}^{-1})$	0'017	0'021	0'026
$T_{\text{lindar}} (\text{ }^\circ\text{C})$	208'2	232'6	255'4
$E_a (\text{eV})$	1'02	1'37	1'86

**Taula 7.14** Valors de  $K_p$  i de  $E_a$ , per  $T_a = 190 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $(t_a + 0'5)$  min.

	$T_a = 210 \text{ }^\circ\text{C}$		
	$t_a = 1 \text{ min}$	$t_a = 10 \text{ min}$	$t_a = 100 \text{ min}$
$K_p (\text{s}^{-1})$	0'014	0'018	0'024
$T_{\text{lindar}} (\text{ }^\circ\text{C})$	229'6	256'3	278'7
$E_a (\text{eV})$	0'88	1'31	1'91

**Taula 7.15** Valors de  $K_p$  i de  $E_a$ , per  $T_a = 210 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $(t_a + 0'5)$  min.

Els valors plasmats en les Taules 7.13, 7.14 i 7.15, tant de  $K_p$  com de l' $E_a$ , en aquest cas, tampoc segueixen cap dependència amb la  $T_{\text{lindar}}$ . A més, es pot observar que els resultats recalculats (alterant  $t_a$ ) no varien tant, respecte dels inicials (apartat 7.2.2), comparat amb el primer estudi (modificació de  $T_a$ ). Aquest fet, és degut a que s'ha

variats  $t_a$  i, aquest temps, es troba, en l'Equació 5.6, dins d'un logaritme neperià. Per a finalitzar, com a conclusió, es pot dir que la variació del temps de tractament,  $t_a$ , tampoc ha estat la causa de les desavinences teòrico-experimentals. Analitzem, de manera més gràfica, aquests resultats en la Figura 7.17 i en la Fig. 7.19.

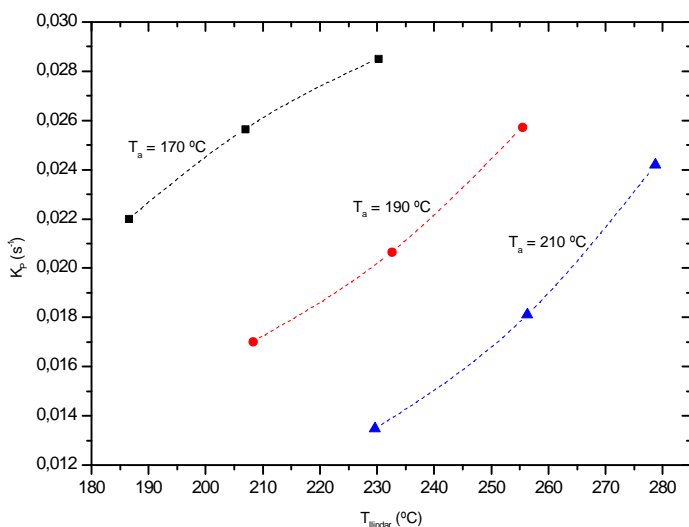


Figura 7.17 Nova tendència de  $K_p$ , en funció de la  $T_{lindar}$

Si comparem els resultats de la Figura 7.17 amb els de la Figura 7.11, s'obté la Figura 7.18.

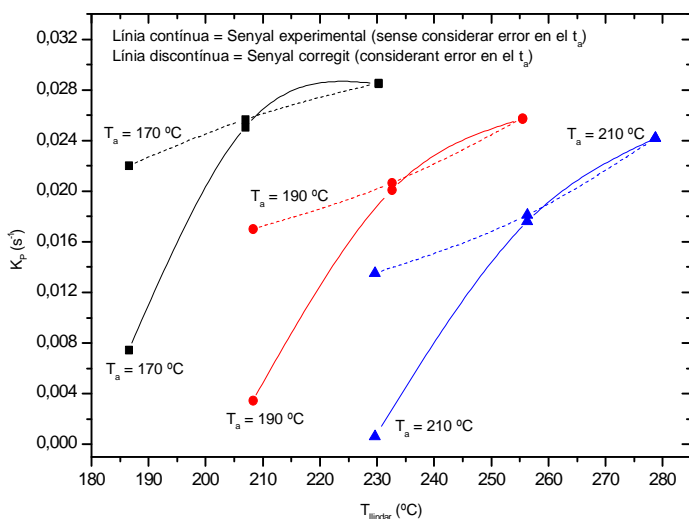
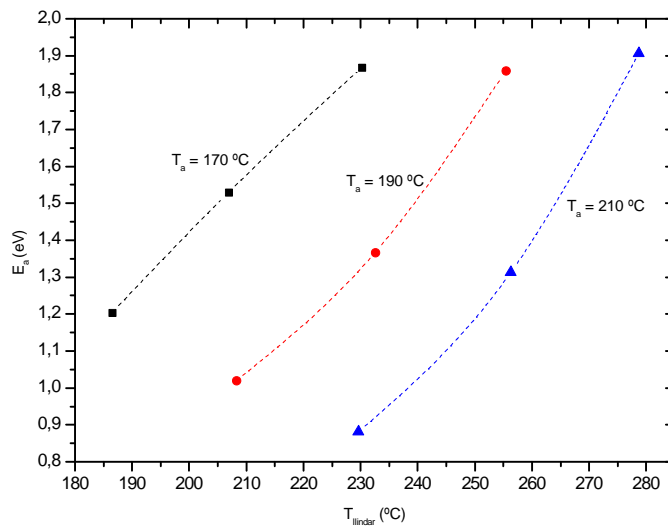


Figura 7.18 Tendència vs Nova tendència del terme  $K_p$ , en funció de la  $T_{lindar}$

En aquest cas (Figura 7.18), la correcció aplicada (consideració d'un error en el  $t_a$ ) també afecta, en gran part, a temps curts. A més, es pot veure que considerar un error en el temps de tractament,  $t_a$ , té poca influència sobre els valors, degut a l'efecte del logaritme neperià anteriorment esmentat. Per tant, aquesta correcció en cap cas explica la tendència dels resultats experimentals inicials (sense considerar error).

Mentre que, per l'energia d'activació,  $E_a$ , obtenim:



**Figura 7.19** Nova tendència de l' $E_a$ , en funció de la  $T_{\text{lindiar}}$

Analitzant els resultats de la Figura 7.19 junt amb els de la Figura 7.12, s'aconsegueix la Figura 7.20.

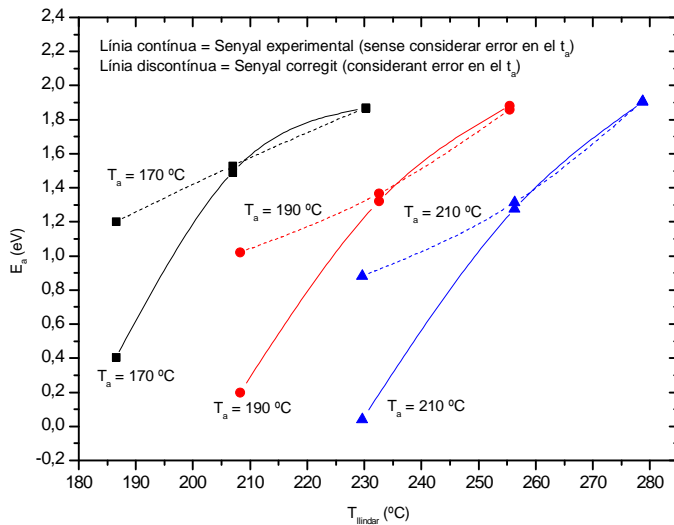


Figura 7.20 Tendència vs Nova tendència del terme  $E_a$ , en funció de la  $T_{llindar}$ .

De la mateixa manera, els resultats de la Figura 7.20, tampoc expliquen la tendència dels nostres resultats experimentals inicials.

### 7.3 Estudi de la forma del llindar de relaxació

Un cop analitzat el trasllat del llindar, mostrem un exemple de termograma estacionari on es pot veure si la forma d'aquest es correspon amb la que prediu el model teòric. Com s'ha esmentat en apartats anteriors, la forma teòrica del llindar de relaxació s'aconsegueix a partir de les Equacions 5.4 i 5.5.

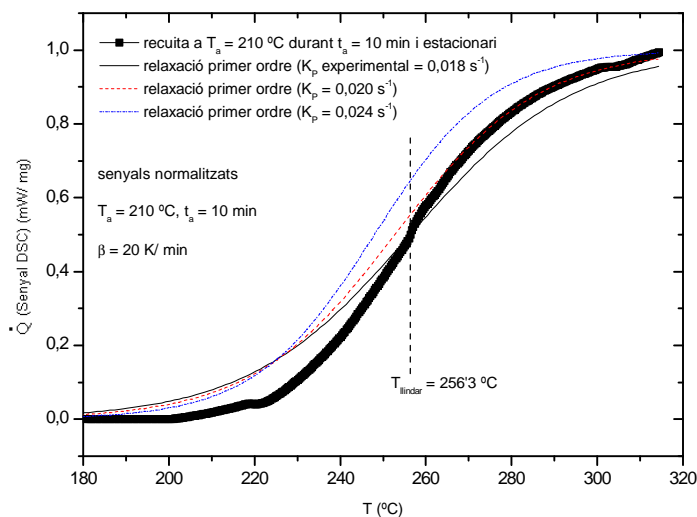
$$\dot{Q}(T) \approx \frac{\beta \cdot h(T) \cdot n(T)}{(1 + \overline{K_p} \cdot t_a) \cdot e^{-U_a} + 1} \quad (\text{Eq. 5.4})$$

$$\text{on: } U_a \equiv \frac{\overline{K_p}}{\beta} \cdot (T - T_a) \quad (\text{Eq. 5.5})$$

Normalitzant el senyal teòric,  $\dot{Q}(T)$ , obtenim l'Equació 7.1.

$$\dot{Q}(T) \approx \frac{1}{(1 + \overline{K_p} \cdot t_a) \cdot e^{-U_a} + 1} \quad (\text{Eq. 7.1})$$

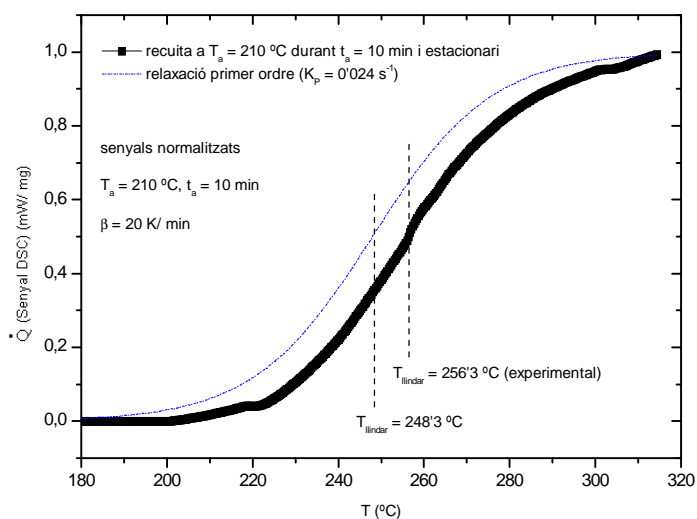
Si, per exemple, ens centrem en l'experiment a  $T_a = 210$  °C durant  $t_a = 10$  min, en la Figura 7.21 es pot veure la comparació del llindar experimental, amb el teòric, que dona la mateixa temperatura de llindar ( $K_p = 0,018$  s<sup>-1</sup>).



**Figura 7.21 Comparativa entre la forma teòrica del llindar i l'experimental ( $T_a = 210$  °C, durant  $t_a = 10$  min).**

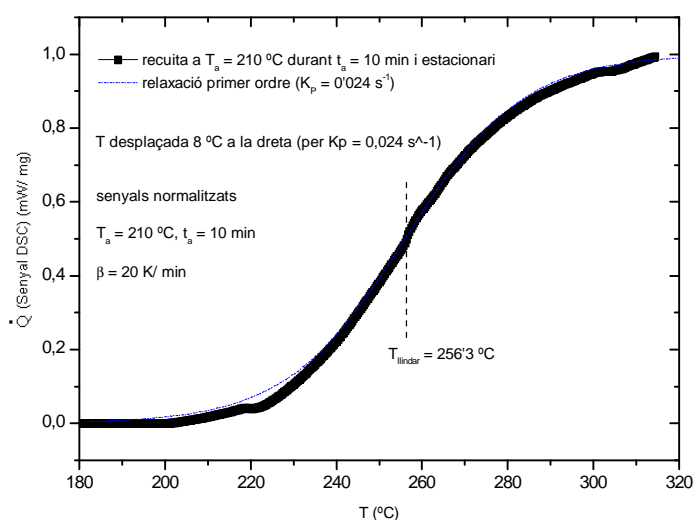
Llavors, es pot considerar que la forma teòrica no s'assembla massa a l'experimental. A més, observant la Figura 7.21, es pot afirmar que encara que variem  $K_p$ , mantenint la temperatura del llindar, la dependència no millora. Paral·lelament, però, es pot observar que a  $K_p = 0,024$  s<sup>-1</sup> la forma teòrica sí que es correspon a l'experimental, però amb una  $T_{llindar}$  diferent a l'experimental. Analitzem, en més detall, aquesta informació en les Figures 7.22 i 7.23.





**Figura 7.22 Aspecte teòric del llindar que adopta la tendència de la forma experimental ( $T_a = 210\text{ °C}$ , durant  $t_a = 10\text{ min}$ ).**

En la Figura 7.22 es pot veure que si desplaçem, el senyal aconseguit en la relaxació de primer ordre ( $K_p = 0'024\text{ s}^{-1}$ ),  $8\text{ °C}$  cap a la dreta del dibuix, aquest termograma es solapa perfectament amb l'obtingut experimentalment. Aquesta coincidència en la tendència es pot presenciar en la Figura 7.23.



**Figura 7.23 Solapament de l'aspecte teòric del llindar amb la forma experimental ( $T_a = 210\text{ °C}$ , durant  $t_a = 10\text{ min}$ ).**

## 8 RELACIÓ TEMPERATURA-TEMPS DEL PROCÉS DE RECUPERACIÓ

8.1 Introducció.

8.2 Càlcul de l'energia d'activació,  $E_a$ , mitjançant la fracció residual de tensió de la duresa.

8.3 Càlcul de l' $E_a$  a partir del grau de recuperació.

8.4 Conclusions.

### 8.1 Introducció

El procés de recuperació és un fenomen microscòpic produït per un tractament tèrmic anomenat recuita. Aquesta s'aplica per a eliminar els defectes puntuals, causats pel treball en fred. L'eliminació de defectes fa que l'estructura es vagi transformant gradualment a tot el volum de material. És a dir, la densitat de defectes és sempre uniforme. Quan es compleix aquest fet, es pot demostrar que totes les propietats, del material, variaran amb el temps d'una manera característica. Concretament, es poden obtenir, exactament, les mateixes propietats amb valors de temperatura,  $T$ , i temps de recuita,  $t$ , diferents. Això succeeix sempre que existeixi una relació entre  $t$  i  $T$  per a cada valor de les propietats,  $C$ . Llavors, matemàticament, obtindríem que s'hauria de complir:

$$e^{-\left(\frac{Q}{R \cdot T_1}\right)} \cdot t_1 = e^{-\left(\frac{Q}{R \cdot T_2}\right)} \cdot t_2 = C \text{ (constant) } \quad \text{per tant,}$$

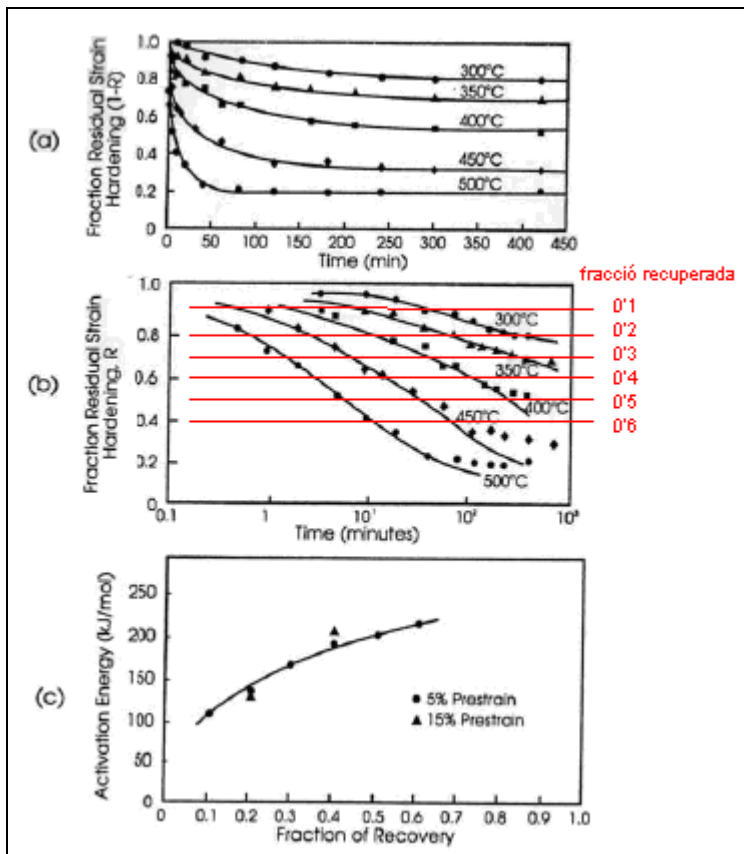
$$t = C \cdot e^{\left(\frac{Q}{R \cdot T}\right)} \quad \text{(Eq. 8.1)}$$

Si fixem el valor de  $C$ , totes les propietats prendran el mateix valor per a qualsevol parell ( $T$ ,  $t$ ) que compleixi la relació. Significa, per tant, que un valor de  $C$  determinat correspon a un estat de l'estructura del material. Fixem-nos que l'assoliment d'un estat de recuperació determinat (un valor de  $C$ ) ve governat, aparentment, per una única energia d'activació,  $Q = E_a$ .

En el present apartat es calcularà l'energia d'activació de dues formes diferents, però usant les mateixes fórmules matemàtiques (Eq. 8.1). El primer procediment consistirà en calcular l'energia d'activació,  $E_a$ , a partir de la fracció residual de tensió de la duresa ( $R$ ) en funció del temps (dades extretes de Humphreys, 1995). La segona manera de procedir serà calculant l' $E_a$  a partir del grau de recuperació respecte el temps.

## 8.2 Càlcul de l'energia d'activació mitjançant la fracció residual de tensió de la duresa

Aquest procés es basa en calcular l' $E_a$  a partir de la fracció residual de tensió de la duresa (R) en funció del temps.



**Figura 8.1** Recuperació isotèrmica del ferro deformat al 5 % a 0 °C. (a) Recuperació de la duresa en funció del temps. (b) Diagrama logarítmic. (c) Canvi de l'energia d'activació durant la recuperació, (Michalak and Paxton, 1961).

A partir de la informació de la Figura 8.1 (b) es pot obtenir el temps de tractament per a cada fracció residual (R). En les Taules 8.1 i 8.2 mostrem un exemple.

<b>Fracció residual (R)</b>	1'0	0'9	0'8	0'7	0'6	0'5	0'4	0'3	0'2	0'1	0
<b>Fracció recuperada</b>	0	0'1	0'2	0'3	0'4	0'5	0'6	0'7	0'8	0'9	1'0

**Taula 8.1** Relació entre la fracció residual (R) i la fracció recuperada.

Fracció recuperada = 0'1		Fracció recuperada = 0'2		Fracció recuperada = 0'3	
T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)
300	90'22	300	951'62	300	-----
350	9'84	350	97'83	350	935'48
400	6'45	400	71'74	400	93'48
450	0'75	450	7'42	450	9'52
500	-----	500	0'88	500	6'13

Fracció recuperada = 0'4		Fracció recuperada = 0'5		Fracció recuperada = 0'6	
T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)
300	-----	300	-----	300	-----
350	-----	350	-----	350	-----
400	790'32	400	870'97	400	-----
450	76'09	450	88'04	450	95'65
500	7'58	500	9'19	500	70'65

**Taula 8.2 Temps que tenen un mateix valor de fracció recuperada, segons cada T.**

En el procés de càlcul s'opta per desestimar les dades provinents de la fracció recuperada = 0'6, degut a que només tenim dues parelles de dades.

A continuació, anem a veure si aquestes parelles de dades (T, t) compleixen la relació temperatura temps esperada. Per aquest motiu, representem gràficament el logaritme neperià del temps respecte  $\frac{1}{T}$ . A partir de la fórmula teòrica inicial,

$$t = C \cdot e^{\left(\frac{Q}{R \cdot T}\right)} \quad (\text{Eq. 8.1})$$

aplicant logaritmes obtenim:

$$\ln t = \ln C + \frac{Q}{R \cdot T} \quad (\text{Eq. 8.2})$$

sabent que  $R = 8'31 \text{ J/ K} \cdot \text{mol}$ ,  $1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$  i  $1 \text{ mol} = 6,02 \cdot 10^{23}$  molècules.

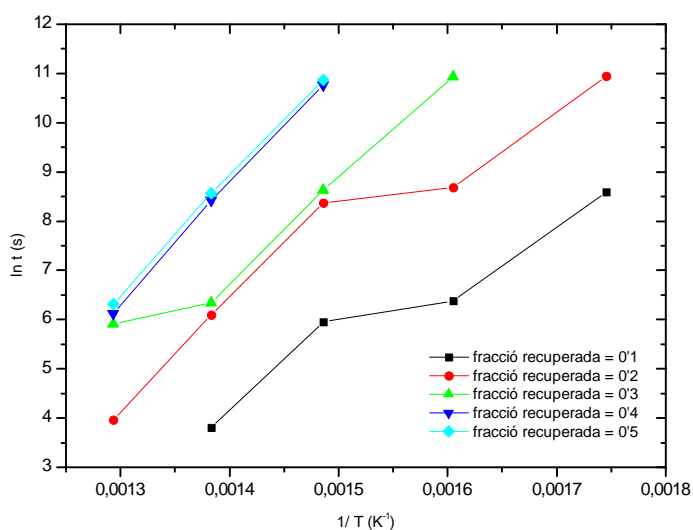
L'Equació 8.2 ens informa que: eix Y = ln t

$$\text{eix X} = \frac{1}{T}$$

Pendent =  $\frac{Q}{R}$ , on Q és l'energia d'activació,  $E_a$ .

Ordenada a l'origen = ln C

La Figura 8.2 ens mostra l'esmentada representació.



**Figura 8.2** Logaritme neperià del temps, que té un mateix valor de fracció recuperada, respecte 1/T.

Tot i que el desenvolupament no té un pendent constant (tal i com esperàvem), a la Taula 8.3 es mostra l'equació de la recta, amb el seu respectiu coeficient de correlació, que ajusta l'evolució de cada fracció recuperada.

Fracció recuperada	Equació de la recta	Coefficient de correlació lineal (R <sup>2</sup> )
0'1	y = 12019x - 12'53	0'95
0'2	y = 14212x - 13'76	0'95
0'3	y = 16426x - 15'74	0'96
0'4	y = 23163x - 23'68	1
0'5	y = 22687x - 22'88	1

**Taula 8.3** Equació de la recta segons la fracció recuperada.

Amb aquesta informació i, alhora, fent ús del procediment anteriorment citat (Eq. 8.2), podem calcular, a partir del pendent de cada recta, l'energia d'activació que li correspon, en cada cas, a la cinètica de recuperació (bibliogràfica).

Els diferents resultats obtinguts es poden veure en les Taules 8.4 i 8.5.

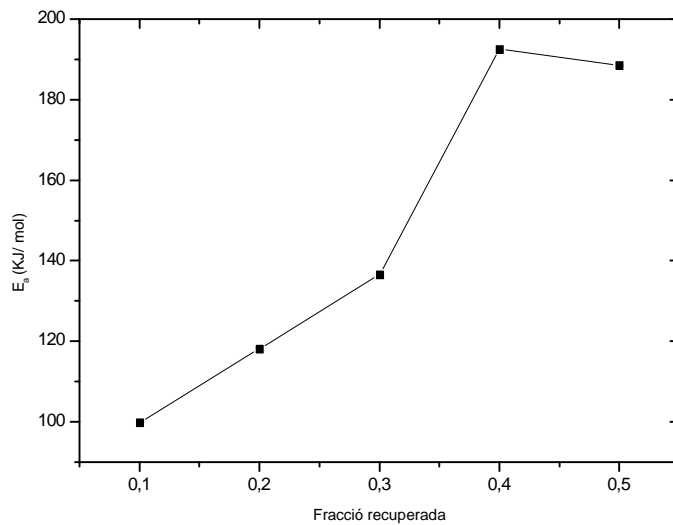
Fracció recuperada	E. activació, $E_a$ (KJ/ mol)	E. activació, $E_a$ (eV)
0'1	99'88	1'04
0'2	118'10	1'23
0'3	136'50	1'42
0'4	192'49	2'00
0'5	188'53	1'96

**Taula 8.4 Energia d'activació,  $E_a$ , segons la fracció recuperada.**

Fracció recuperada	Valor de la propietat, $C$ (s)
0'1	$3'6 \cdot 10^{-6}$
0'2	$1'1 \cdot 10^{-6}$
0'3	$1'5 \cdot 10^{-7}$
0'4	$5'2 \cdot 10^{-11}$
0'5	$1'2 \cdot 10^{-10}$

**Taula 8.5 Valor de la propietat,  $C$ , segons la fracció recuperada.**

Per últim, si es mostra l'energia d'activació,  $E_a$ , en front la fracció recuperada s'aconsegueix la Figura 8.3.



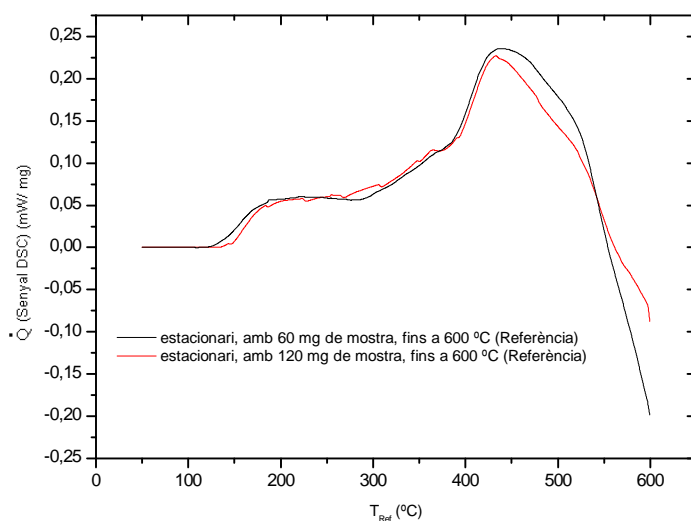
**Figura 8.3** Variació aparent de l'energia d'activació de la relaxació, respecte la fracció recuperada.

### 8.3 Càlcul de l' $E_a$ a partir del grau de recuperació

Per a fer aquest càlcul, cal primer determinar el grau de recuperació de cada experiment efectuat al llarg de l'estudi. Per a calcular el grau de relaxació podem avaluar la calor total,  $Q_T$ , després durant l'escalfament i la recuita isotèrmica:

$$Q_T = \int \dot{Q} dt \quad (\text{Eq. 8.3})$$

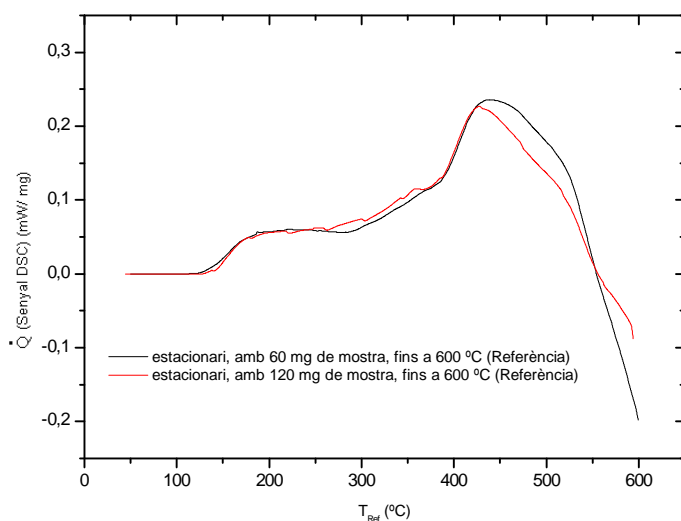
Això significa que per a determinar la calor total s'haurà de conèixer l'àrea sota cada una de les dues corbes "Referència", descrites en l'apartat 6.3. Aquestes corbes es mostren en la Figura 8.4.



**Figura 8.4 Termogrames estacionaris "Referència", vinculats a  $T_a = 170, 210$  °C i a  $T_a = 190$  °C, respectivament.**

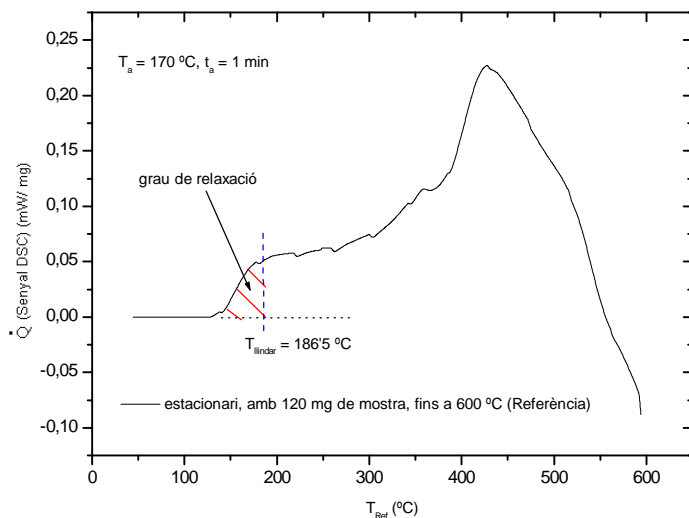
Però, tal i com ja s'ha avançat, en l'apartat 6.3 i 7.2.1, en l'estacionari amb 120 mg de mostra hi apareix un fenomen paràsit, provocat per la major inèrcia tèrmica d'una quantitat de mostra més gran. Per tal de corregir aquest fenomen només cal desplaçar el senyal de l'esmentada corba estacionària (120 mg) 5'66 °C cap a l'esquerra, és a dir restar-li 5'66 °C a cada temperatura graficada. Aquesta rectificació es pot veure en la Figura 8.5.





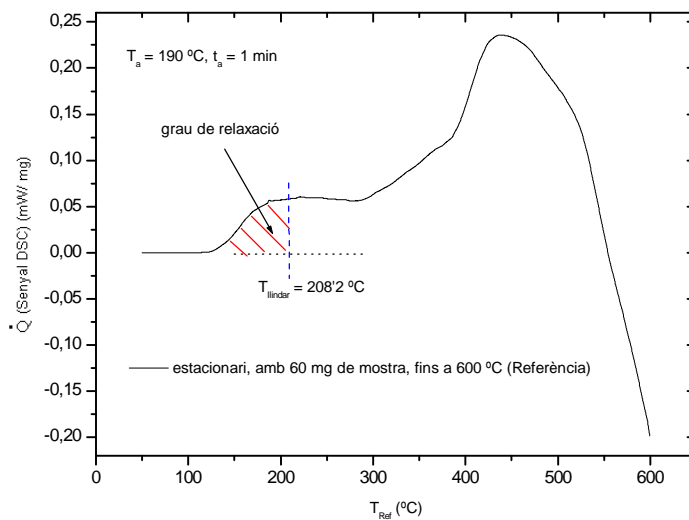
**Figura 8.5 Comparativa entre el termograma estacionari “Referència”, amb 120 mg, corregit i el termograma estacionari “Referència”, amb 60 mg de mostra, vinculats a  $T_a = 170, 210$  °C i a  $T_a = 190$  °C, respectivament.**

L'esmentada àrea ve marcada per la corba “Referència” pertinent i per cada temperatura del llindar, corresponent en cada cas. Per exemple, en la Figura 8.6 mostrem el procediment a seguir, pel còmput de l'àrea, per l'assaig estacionari després d'una recuita a  $T_a = 170$  °C i  $t_a = 1$  min. Aquest procés serà l'adoptat per a tots els experiments relacionats a  $T_a = 170, 210$  °C.



**Figura 8.6 Càlcul de l'àrea sota el termograma estacionari "Referència", associat a  $T_a = 170, 210$  °C.**

Mentre que pels assajos vinculats a  $T_a = 190$  °C el càlcul serà el que es pot veure en la Figura 8.7.



**Figura 8.7 Càlcul de l'àrea sota el termograma estacionari "Referència", relacionat a  $T_a = 190$  °C.**

Un cop trobades totes les àrees, sota cada corba, caldrà multiplicar, cadascun d'aquests valors, pel factor  $\frac{60}{20}$ , per tal d'obtenir els resultats en les unitats corresponents (J/ g).

En les Taules 8.6, 8.7 i 8.8 es mostren tots els resultats.

	<b>T<sub>a</sub> = 170 °C</b>		
	<b>t<sub>a</sub> = 1 min</b>	<b>t<sub>a</sub> = 10 min</b>	<b>t<sub>a</sub> = 100 min</b>
<b>Àrea ((mW . °C)/ mg)</b>	1'54	2'66	3'98
<b>T<sub>llindar</sub> (°C)</b>	186'5	206'9	230'2
<b>Grau de relaxació (J/ g)</b>	4'62	7'96	11'93

*Taula 8.6 Valors del grau de recuperació , per T<sub>a</sub> = 170 °C.*

	<b>T<sub>a</sub> = 190 °C</b>		
	<b>t<sub>a</sub> = 1 min</b>	<b>t<sub>a</sub> = 10 min</b>	<b>t<sub>a</sub> = 100 min</b>
<b>Àrea ((mW . °C)/ mg)</b>	2'96	4'42	5'78
<b>T<sub>llindar</sub> (°C)</b>	208'2	232'6	255'4
<b>Grau de relaxació (J/ g)</b>	8'87	13'27	17'35

*Taula 8.7 Valors del grau de recuperació , per T<sub>a</sub> = 190 °C.*

	<b>T<sub>a</sub> = 210 °C</b>		
	<b>t<sub>a</sub> = 1 min</b>	<b>t<sub>a</sub> = 10 min</b>	<b>t<sub>a</sub> = 100 min</b>
<b>Àrea ((mW . °C)/ mg)</b>	3'94	5'54	6'94
<b>T<sub>llindar</sub> (°C)</b>	229'6	256'3	278'7
<b>Grau de relaxació (J/ g)</b>	11'81	16'62	20'81

*Taula 8.8 Valors del grau de recuperació , per T<sub>a</sub> = 210 °C.*

Si ara representem gràficament el grau de relaxació en front del logaritme del temps de tractament, t<sub>a</sub>, obtindrem la Figura 8.8.

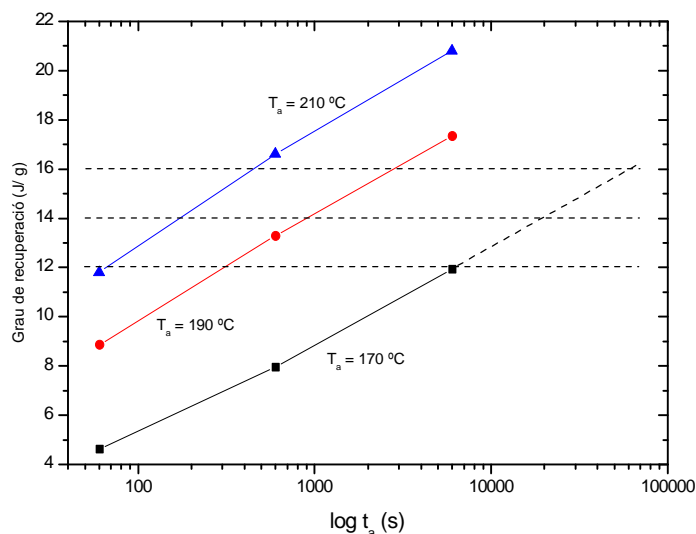


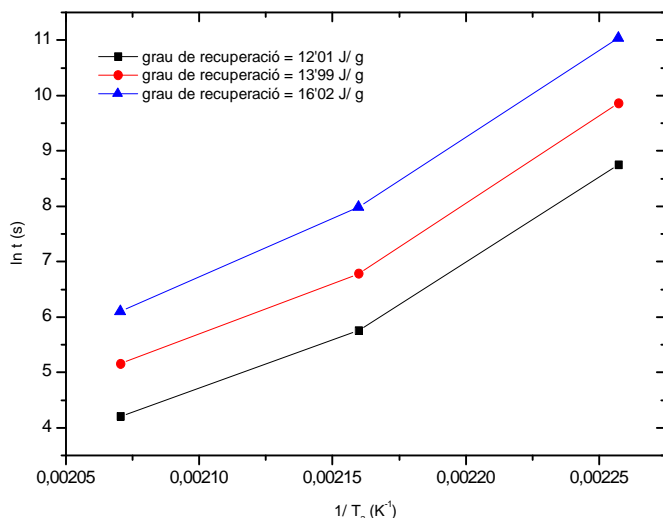
Figura 8.8 Grau de recuperació respecte el temps de tractament,  $t_a$ , per a cada  $T_a$ .

A tall d'exemple, observant la Figura 8.8 es pot veure que a uns graus de relaxació d'aprox. 12, 14 i 16 J/g els hi corresponen els temps de recuita indicats a la Taula 8.9.

Grau de recuperació = 12'01 (J/ g)			
	$T_a = 170 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_a = 190 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_a = 210 \text{ }^\circ\text{C}$
temps, t (s)	6304'64	314'62	67'13
Grau de recuperació = 13'99 (J/ g)			
	$T_a = 170 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_a = 190 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_a = 210 \text{ }^\circ\text{C}$
temps, t (s)	19141'33	878'68	172'46
Grau de recuperació = 16'02 (J/ g)			
	$T_a = 170 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_a = 190 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_a = 210 \text{ }^\circ\text{C}$
temps, t (s)	62129'10	2924'36	446'78

Taula 8.9 Temps que tenen un mateix valor de grau de recuperació, segons cada  $T_a$ .

Anem a veure si aquestes parelles de dades ( $T$ ,  $t$ ) compleixen la relació temperatura temps esperada. Per a fer aquesta anàlisi, en la Figura 8.9, representem gràficament el logaritme neperià del temps respecte  $\frac{1}{T}$ , tal i com ja havíem fet anteriorment.



**Figura 8.9** Logaritme neperià del temps, que té un mateix valor de grau de relaxació, respecte  $1/T_a$ .

Com era previsible, el desenvolupament tampoc té un pendent constant. A la Taula 8.10 es mostra l'equació de la recta, amb el seu respectiu coeficient de correlació, que ajusta l'evolució de cada grau de relaxació.

Grau relax. (J/g)	Equació de la recta	Coefficient de correlació lineal ( $R^2$ )
12'01	$y = 4086'4x - 15'42$	0'99
13'99	$y = 4235'0x - 15'18$	0'99
16'02	$y = 4426'8x - 15'09$	0'99

**Taula 8.10** Equació de la recta segons el grau de recuperació.

Amb tota aquesta informació, estem en disposició de poder calcular, a partir del pendent de cada recta, l'energia d'activació que li correspon, en cada cas, a la cinètica de recuperació. Sabent que  $R = 8'31 \text{ J/ K} \cdot \text{mol}$ ,  $1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$  i  $1 \text{ mol} = 6,02 \cdot 10^{23}$  molècules, llavors es pot aplicar,

$$Q = E_a = \text{Pendent} \cdot R$$

I per a la ordenada a l'origen:

$$C = e^{\text{ordenada a l'origen}}$$

Plasmant els diferents resultats s'obtenen les Taules 8.11 i 8.12.

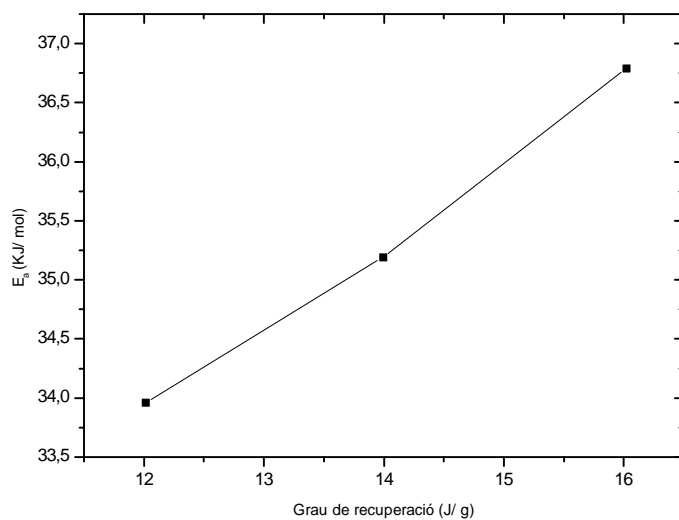
Grau relax. (J/g)	E. activació, $E_a$ (KJ/ mol)	E. activació, $E_a$ (eV)
12'01	33'96	0'35
13'99	35'19	0'37
16'02	36'79	0'38

**Taula 8.11 Energia d'activació,  $E_a$ , segons el grau de recuperació.**

Grau relax. (J/g)	Valor de la propietat, C (s)
12'01	$2 \cdot 10^{-7}$
13'99	$2'6 \cdot 10^{-7}$
16'02	$2'8 \cdot 10^{-7}$

**Taula 8.12 Valor de la propietat, C, segons el grau de recuperació.**

Finalment, si es representa l'energia d'activació respecte el grau de recuperació s'aconsegueix la Figura 8.10.



**Figura 8.10 Variació aparent de l'energia d'activació de la relaxació, respecte el grau de recuperació.**

## 8.4 Conclusions

- En la Figura 8.10 semblaria que els processos de recuperació al voltant de, per exemple 14 J/ g, es produeixen amb una energia d'activació relativament ben definida. El mateix succeiria mirant la Figura 8.3 per a una fracció recuperada = 0'25. Per tant, podria semblar que per a una mateixa temperatura del llindar,  $T_{\text{llindar}}$ , li correspondria una única energia d'activació,  $E_a$ .
- Aquest fet és fals, en aquest cas, ja que el nostre model de superposició de processos (Roura i Farjas, 2009), mencionat en els apartats 5.2, 5.2.1, 5.2.2 i 7, no es compleix.
- En l'apartat 7.2, es reflecteix com el nostre model teòric descarta que la recuperació sigui la superposició de processos microscòpics, cadascun amb una energia d'activació independent. Aquesta afirmació es pot fer degut a que, per a diferents assajos ( $T_a$ ,  $t_a$ ), una mateixa temperatura del llindar no tingui igual  $E_a$ .
- En aquest cas concret (Fig. 8.2 i Fig. 8.9), la relació t-T no és més que una descripció formal.

## **9 RESUM DEL PRESSUPOST**

### **9.1 Preus per a la promoció de la Unitat d'Anàlisi Tèrmica, UAT (20/10/2009)**

TOTAL = 2991'9 € (dos mil nou-cents noranta-un coma nou euros).

### **9.2 Tarifes de la Unitat d'Anàlisi Tèrmica, UAT (20/10/2009)**

TOTAL = 3053'7 € (tres mil cinquanta-tres coma set euros).



## 10 CONCLUSIONS

- 1) Hem obtingut la mostra ( $\text{Fe}_{85} \text{Ni}_6 \text{B}_9$ ) a partir d'un procés d'aliatge mecànic (treball en fred). Aquest treball genera una microestructura amb molts defectes, la qual conté certa quantitat d'energia emmagatzemada.
- 2) El tractament isotèrmic que s'aplica per a eliminar els defectes del treball en fred i, per tant, alliberar l'energia emmagatzemada en el material, s'anomena recuita.
- 3) De les tres etapes que podem trobar en la recuita (recuperació, recristal·lització i creixement del gra), només hem analitzat la recuperació, ja que és un procés poc estudiat i complex.
- 4) Per l'anàlisi de la cinètica de la recuita de recuperació hem utilitzat la tècnica de calorimetria diferencial, DSC.
- 5) L'objectiu dels estudis cinètics ha consistit en caracteritzar la recuperació, tot determinant tant l'energia d'activació del procés,  $Q_A = E_a$ , com el terme preexponencial,  $A_0$ .
- 6) Hem mesurat un termograma de referència (velocitat d'escalfament,  $\beta = 10 \text{ K/min}$ ) en el qual s'observa una variació de l'estructura, irreversible (relaxació), que comença a una temperatura lliandar de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Paral·lelament, hem evidenciat, fins al final de l'experiment ( $530 \text{ }^\circ\text{C}$ ), un senyal continu poc estructurat, degut a que no hi ha presència de cap pic prominent.
- 7) Els termogrames experimentals dinàmics no segueixen, en cap cas, la forma d'un pic de primer ordre ni de segon ordre.
- 8) Hem analitzat si la cinètica de recuperació de la mostra podria explicar-se com a una superposició de processos microscòpics (de primer ordre) amb independents energies d'activació (Roura i Farjas, 2009). Aquesta distribució de processos microscòpics es pot descriure amb la corresponent distribució d'energies d'activació o de temperatures pic,  $T_P$ .
- 9) Per tal d'assolir el nostre objectiu (comportament teòric de la mostra), hem realitzat experiments isotèrmics i estacionaris.
- 10) Bàsicament, hem estudiat, en profunditat, les dades extretes dels termogrames estacionaris. Concretament, hem determinat la temperatura del lliandar de recuperació i el seu desplaçament. A partir d'aquí hem calculat la constant cinètica de la recuperació,  $K_P$  i l'energia d'activació corresponent,  $E_a$ . L'evolució observada és incompatible amb el model teòric proposat.

11) La forma del termograma al voltant del lliandar de recuperació tampoc no és la que esperàvem.

12) Per tant, en el cas particular estudiat podem afirmar que la recuperació no és el resultat de la superposició de processos microscòpics amb independents energies d'activació.

13) Finalment, hem analitzat la validesa de la relació temperatura-temps del procés de relaxació que se sol descriure en els llibres bàsics de metal·lúrgia.

14) Hem investigat aquesta relació mitjançant el càlcul de l'energia d'activació, a partir de dues gràfiques diferents. Una manera ha estat a partir de representar gràficament el grau de recuperació (àrea, sota cada corba "Referència", limitada per la  $T_{\text{lliandar}}$  pertinent) en funció del temps. L'altre ha estat possible gràcies a la representació de la fracció residual de tensió de la duresa (R) en funció del temps.

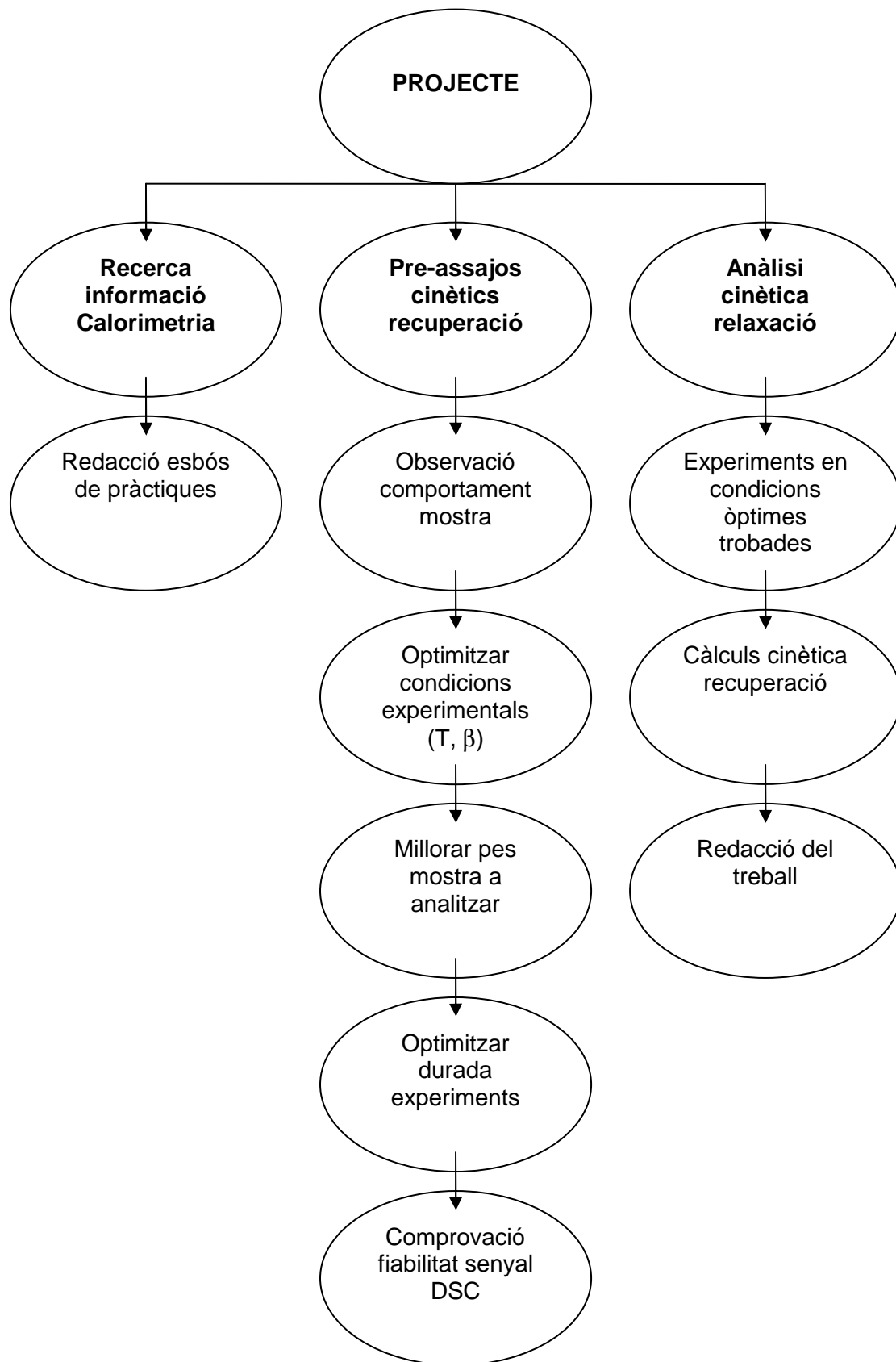
15) Obtinguts els resultats semblaria que per a una mateixa temperatura del lliandar,  $T_{\text{lliandar}}$ , li correspondria una única energia d'activació,  $E_a$ . Aquest fet és fals, ja que hem vist que el nostre model de superposició de processos (Roura i Farjas, 2009) no es compleix. Així doncs, en el nostre cas concret, la relació t-T no és més que una descripció formal.

16) En definitiva, podem dir que el procés de recuperació de la nostra mostra d'aliatge mecànic ( $\text{Fe}_{85} \text{Ni}_6 \text{B}_9$ ) no s'explica ni per una cinètica elemental ni per una superposició de processos microscòpics amb independents energies d'activació.

Firma (Nom i cognom):

Data:

10.1 Quadre resum d'actuació



Firma (Nom i cognom):

Data:

## **11 BIBLIOGRAFIA**

ASKELAND, DONALD R. Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Universidad de Missouri – Rolla. 3<sup>era</sup> edición, International Thomson Editores. Madrid. 2001.

HUMPHREYS, F. J. and HATHERLY, M. Recrystallization and related annealing phenomena. Editorial Pergamon. 1995.

VERHOEVEN, JOHN D. Fundamentos de Metalurgia Física. Universidad de Girona. Editorial Limusa. México. 1987.

ROURA, P. Calorimetria Diferencial. Departament de Física, UdG. Girona. 2001.

ROURA, P. i COSTA, J. Tecnologia de Materials. Àrea de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgia, UdG. Girona. 2007.

ROURA, P. i FARJAS, J. Structural relaxation kinetics for first- and second- order processes: Application to pure amorphous silicon. Acta Materialia. 57. p. 2098-2107.2009.

CALLISTER, WILLIAM D. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Department of Materials Science and Engineering the University of Utah. 2<sup>da</sup> edición, Editorial Reverté, S. A. Barcelona. 1995.

## ÍNDIX ANNEXOS MEMÒRIA

<b>A Informació sobre l'aliatge mecànic Fe<sub>85</sub> Ni<sub>6</sub> B<sub>9</sub></b>	<b>134</b>
<b>B Pressupost de la cinètica objecte del projecte</b>	<b>135</b>
<b>B.1 Preus per a la promoció de la Unitat d'Anàlisi Tèrmica, UAT</b>	<b>135</b>
<b>B.2 Tarifes de la Unitat d'Anàlisi Tèrmica, UAT</b>	<b>136</b>
<b>C Diagrama de Gantt</b>	<b>137</b>
<b>C.1 Part experimental</b>	<b>137</b>
<b>C.2 Anàlisi dels resultats</b>	<b>138</b>
<b>C.3 Redacció de l'informe</b>	<b>139</b>

A INFORMACIÓ SOBRE L'ALIIATGE MECÀNIC Fe<sub>85</sub> Ni<sub>6</sub> B<sub>9</sub>

## 5.2.1.2. Anàlisi de les mostres de 80 hores

El procés de mòlta s'ha aturat a les 80 hores perquè es considera que amb temps de mòlta superiors, probablement no comportaria l'obtenció d'un material més desordenat. De fet, entre 40 i 80 hores no es detecten diferències gaire significatives en el conjunt de resultats obtinguts.

En aquest apartat s'analitza la mostra molturada durant 80 hores.

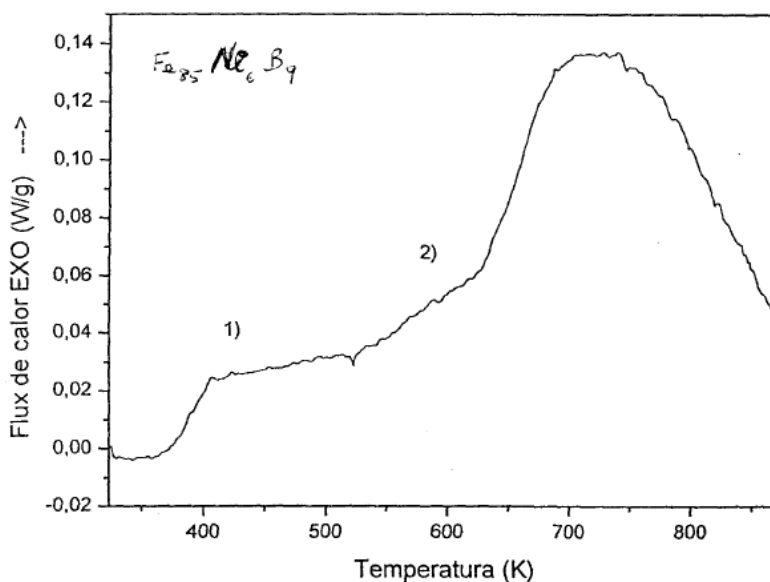


Fig. 5.2.1.2.1. Termograma mostra A amb 80 hores de mòlta.  
Escalfament a  $\beta = 10$  K/min

La major part de les gràfiques tant per les mostres A, B, D, E són similars. Com a exemple es mostra el corresponent a la mostra A. Es constata una variació de capacitat calorífica entorn els 373 K. Aquesta variació de la capacitat està produïda per la relaxació estructural de la mostra tensionada mecànicament.

**B PRESSUPOST DE LA CINÈTICA OBJECTE DEL PROJECTE****B.1 Preus per a la promoció de la Unitat d'Anàlisi Tèrmica, UAT (20/10/2009)**

Concepte	Preu unitari	Quantitat	Total
<b>Treball al laboratori:</b>			
- Experiments, amb duració superior a 1 h, en autoservei.	15'4 € + 11'2 €/h o fracció addicional	74 h	928'2 €
- Material:			
• Gasos (N <sub>2</sub> ).	62 €/ total global	Global	62 €
• Gresols.	28 €/ total global	Global	20 €
• Mostra.	35 €/ total global	Global	25 €
<b>Elaboració, amb suport informàtic i suport paper, del document corresponent al treball:</b>			
- Anàlisi dels resultats.	9 €/h	60 h	540 €
- Elaboració de l'informe.	9 €/h	105 h	945 €
- Material:			
• Paper.	7 €/ total global	Global	7 €
• Tinta.	58 €/ total global	Global	52 €
<b>Total (Parcial)</b>	-	-	2579'2 €

<b>16 % IVA</b>	2579'2 x 0'16 = 412'7 €
<b>TOTAL</b>	<b>2991'9 €</b>

## B.2 Tarifes de la Unitat d'Anàlisi Tèrmica, UAT (20/10/2009)

Concepte	Preu unitari	Quantitat	Total
<b>Treball al laboratori:</b>			
- Experiments, amb duració superior a 1 h, en autoservei.	19'5 € + 11'2 €/h o fracció addicional	74 h	981'5 €
- Material:			
• Gasos (N <sub>2</sub> ).	62 €/ total global	Global	62 €
• Gresols.	28 €/ total global	Global	20 €
• Mostra.	35 €/ total global	Global	25 €
<b>Elaboració, amb suport informàtic i suport paper, del document corresponent al treball:</b>			
- Anàlisi dels resultats.	9 €/h	60 h	540 €
- Elaboració de l'informe.	9 €/h	105 h	945 €
- Material:			
• Paper.	7 €/ total global	Global	7 €
• Tinta.	58 €/ total global	Global	52 €
<b>Total (Parcial)</b>	-	-	2632'5 €

<b>16 % IVA</b>	2632'5 x 0'16 = 421'2 €
<b>TOTAL</b>	<b>3053'7 €</b>



C DIAGRAMA DE GANTT

C.1 Part experimental

	Octubre 08				Novembre 08				Desembre 08				Gener 09				Febrer 09				Març 09			
	Setmanes				Setmanes				Setmanes				Setmanes				Setmanes				Setmanes			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Recerca d'informació de calorimetria diferencial.	■																							
Establir un esbós de pràctica.	■																							
Observar el comportament de la mostra.		■																						
Perfilar les condicions experimentals (T, β).		■																						
Optimitzar el pes de mostra a analitzar.		■																						
Optimitzar el temps dels assajos.			■																					
Comprovar la reproductibilitat del senyal DSC.				■	■																			
Assajar en les condicions òptimes trobades.						■				■	■											■	■	■

■ Treball

C.2 Anàlisi dels resultats

	Abril 09				Maig 09				Juny 09				Juliol 09				Agost 09				Sept. 09			
	Setmanes				Setmanes				Setmanes				Setmanes				Setmanes				Setmanes			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Adequar els senyals obtinguts al laboratori.	■	■	■																					
Calcular la reproductibilitat del senyal DSC.					■																			
Determinar les temperatures lliandar.														■										
Calcular els graus de relaxació.															■									
Estimar la constant cinètica, $K_p$ .																						■		
Determinar l'energia d'activació, $E_a$ .																							■	
Estudiar la forma del lliandar de recuperació.																								■

■ Treball

C.3 Redacció de l'informe

	Octubre 09				Novembre 09				Desembre 09				Gener 10				Febrer 10				Març 10			
	Setmanes				Setmanes				Setmanes				Setmanes				Setmanes				Setmanes			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Redactar la teoria de la defor. en fred i la recuita.	■	■																						
Editar la calorimetria diferencial.				■	■	■																		
Descriure el material objecte d'estudi.								■																
Caracteritzar teòricament la cinètica de relax.									■	■														
Escriure els resultats experimentals.														■	■									
Redactar els càlculs de la cinètica de relaxació.																		■	■					
Descriure la relació t-T del procés de relaxació.																					■			
Editar les conclusions del projecte.																						■		
Escriure la introducció.																								■
Redactar el resum del treball.																								■
Composar el pressupost.																								■
Omplir el full de proposta del projecte.																								■

■ Treball

