

# Cristalización en vidrios. Estudio por difracción de rayos X

M. J. PASCUAL

Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV), C.S.I.C. 28500 Arganda del Rey (Madrid)

La difracción de rayos X junto con la microscopía electrónica son los procedimientos más utilizados para la determinación de las fases separadas en vidrios. Otros métodos más escasamente empleados son la medida de la transmisión luminosa o el análisis por sonda electrónica. Los difractogramas de vidrios en los cuales ha tenido lugar cristalización proporcionan el análisis cuantitativo y cualitativo de las fases cristalinas formadas. En este trabajo se hará incipiente en la identificación cualitativa de fases cristalinas en un vidrio desvitrificado, presentándose algunos ejemplos en los cuales el empleo de difracción de rayos X ha sido útil y se propone un método de trabajo para evaluar el grado de desvitrificación mediante el análisis cuantitativo de las fases formadas.

*Palabras clave:* difracción de rayos X, desvitrificación, análisis cualitativo, vidrios de borosilicato.

## Crystallization in glasses. X-Ray Diffraction study

X ray diffraction besides electron microscopy are the most useful procedures for detecting phase separation in glasses. Other some less employed methods are light transmission and electron microprobe analysis. The x ray diffraction patterns of glasses in which crystallization has taken place give the quantitative and qualitative analysis of the crystalline phases formed. The qualitative identification of crystalline phases in the devitrified glass is treated in the present work, some examples are given where the use of X ray diffraction has been useful and a method of work is proposed for the evaluation of the devitrification degree by means of the quantitative analysis of the phases formed.

*Key words:* X-ray diffraction, devitrification, qualitative analysis, borosilicate glasses.

## 1. CRISTALES Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Por analogía con la difracción de luz por una red óptica, los cristales, con sus estructuras las cuales se repiten regularmente en el espacio son capaces de difractar la radiación de longitud de onda similar a la separación interatómica de 1 Å aproximadamente.

La longitud de onda empleada normalmente en rayos X es la de la radiación  $K_{\alpha}$  característica emitida por el cobre de  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ . Cuando los cristales difractan los rayos X, los átomos o iones actúan como fuentes puntuales secundarias de emisión de rayos X.

Históricamente, se han utilizado dos aproximaciones para tratar la difracción de rayos X por cristales, son las ecuaciones de Laue y la ley de Bragg.

La aproximación de Bragg para la difracción supone los cristales como constituidos en capas o planos los cuales actúan como un espejo semitransparente. Algunos de los RX son reflejados fuera del plano con el ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, y el resto son transmitidos para ser reflejados con éxito por los sucesivos planos.

La derivación de la ley de Bragg se muestra en la figura 1. Dos haces de RX, 1 y 2, son reflejados desde planos adyacentes A y B dentro del cristal, y se desea saber bajo que condiciones los haces reflejados 1' y 2' están en fase. El haz 2' tiene que viajar una distancia extra  $xyz$  con respecto al haz 1', y para que

1' y 2' estén en fase, la distancia  $xyz$  debe ser igual al total de longitudes de onda. La distancia perpendicular entre pares de planos adyacentes, el espaciado  $d$  y el ángulo de incidencia, o ángulo de Bragg  $\theta$  están relacionados con la distancia  $xy$  por

$$xy = yz = d \sin \theta$$

$$xyz = 2 d \sin \theta$$

$$xyz = n \lambda$$

Por tanto,

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad \text{Ley de Bragg}$$

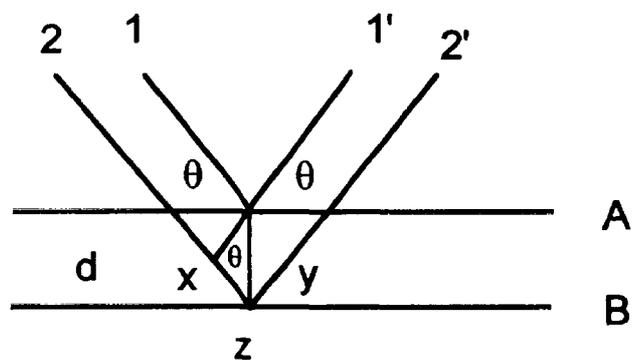


Fig. 1. Derivación de la Ley de Bragg para difracción de RX.

Cuando se satisface la ley de Bragg, los haces reflejados están en fase e interfieren constructivamente. En ángulos de incidencia diferentes al ángulo de Bragg, los haces reflejados están fuera de fase y tiene lugar la cancelación o interferencia destructiva. En cristales reales, los cuales contienen miles de planos, la ley de Bragg impone una condición restrictiva sobre los ángulos en los cuales puede ocurrir reflexión. Si el ángulo de incidencia no es correcto por más de unas pocas décimas de grado, la cancelación de los haces reflejados es completa.

Para una familia de planos dada, son posibles normalmente varias soluciones de la ley de Bragg, para  $n = 1, 2, 3$ , etc... Es habitual, sin embargo, fijar  $n = 1$  ya que por ejemplo para situaciones  $n = 2$  el espaciado  $d$  es reducido a la mitad doblando el número de planos de la familia.

Las estructuras cristalinas pueden ser referidas a una red tridimensional y la unidad que se repite regularmente en el espacio es la celdilla unidad. La red puede dividirse en familias de planos en varias orientaciones y estos planos son los que se consideran en la ley de Bragg.

El fenómeno de la difracción ocurre como resultado de la interacción entre los rayos X y los átomos. Los átomos no reflejan los rayos X sino que los difractan en todas las direcciones. Sin embargo, el tratamiento altamente simplificado que se utiliza en la ley de Bragg da exactamente la misma respuesta que la obtenida por un riguroso tratamiento matemático.

El espaciado  $d$  de una familia de planos es la distancia perpendicular entre cualquier par de planos adyacentes en la familia y es el valor de  $d$  que aparece en la ley de Bragg. Para una celda unidad cúbica, los planos (100) tienen simplemente un espaciado  $d$  igual a  $a$ , es decir, el valor del parámetro de red. Para (200) en una celda cúbica  $d = a / 2$ , etc... Para cristales ortorrómbicos ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ), el espaciado  $d$  para cualquier familia de planos viene dado por la fórmula:

$$1/d_{hkl}^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$$

La ecuación se simplifica para cristales tetragonales, en los cuales  $a = b$  y todavía más para cristales cúbicos con  $a = b = c$ :

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2) / a^2$$

Los cristales monoclinicos y triclinicos tienen fórmulas para los espaciados  $d$  mucho más complicados porque cada ángulo que no es igual a  $90^\circ$  se convierte en una variable adicional.

El número de familias posibles de planos y sus correspondientes espaciados  $d$  es normalmente grande, pero finito por dos razones. Primero, la longitud de onda del haz de RX que se utiliza tiene un límite inferior para que los espaciados  $d$  puedan ser observados según la ley de Bragg. El valor máximo de  $\sin \theta = 1$  (cuando  $2\theta = 180^\circ$ ) da un límite inferior en los espaciados  $d$  observados de  $d = \lambda / 2$  (para  $n = 1$ ) para  $\text{CuK}\alpha$   $\lambda / 2 \approx 0.77 \text{ \AA}$ . Si se desea medir espaciados inferiores, el metal del tubo de RX debe cambiarse por uno que proporcione longitudes de onda más corta, por ejemplo molibdeno. Segundo, el  $n^\circ$  de familias de planos está limitado porque los índices de Miller utilizados para calcular la fórmula de  $d$ , pueden tomar solamente valores enteros ( $h, k, l = 0, 1, 2, \dots$ ). Hay una relación inversa entre el espaciado  $d$  y la magnitud de los índices de Miller. Si las dimensiones de la celda unidad son conocidas, es posible calcular todos los espaciados  $d$  posibles sustituyendo los valores de  $h, k$  y  $l$  en la fórmula de  $d$  adecuada.

## 1.1. Método de difracción en polvo

En el método de DRX en polvo un haz monocromático de RX interacciona con una muestra en polvo finamente dividido, el cual idealmente debe tener cristales orientados al azar en cada una de las direcciones posibles. En dicha muestra, los distintos planos de la red están también en cualquiera de las orientaciones posibles. Para cada una de las familias de planos por tanto, al menos algunos cristales pueden orientarse con respecto al haz incidente según el ángulo de Bragg  $\theta$ . Los haces difractados pueden detectarse rodeando la muestra con una tira de película fotográfica (métodos de Debye-Scherrer y Guinier) o utilizando un detector móvil como un contador Geiger conectado a un registrador gráfico (difractómetro).

El método en polvo original es el de Debye-Scherrer, poco utilizado hoy en día. En dicho método para cualquiera de los planos de la red, la radiación difractada forma la superficie de un cono. El único requisito para la difracción es que los planos formen un ángulo  $\theta$  con el haz incidente; no existe ninguna restricción en la orientación angular de los planos alrededor del haz incidente. En un polvo finamente dividido, los cristales están presentes en cada una de las posiciones angulares posibles alrededor del haz incidente y los haces difractados que resultan aparecen emitidos por la muestra como conos de radiación (cada cono es un  $n^\circ$  de haces difractados espaciados proximamente). Si el ángulo de Bragg, es  $\theta$  el ángulo entre los haces difractados y no difractados es  $2\theta$  y el ángulo del cono  $4\theta$ . Cada familia de planos da su propio cono de radiación. Los conos se detectan por una tira delgada de película situada alrededor de la muestra; cada cono intersecta la película como dos arcos simétricos alrededor de los dos agujeros de la película (los cuales forman, la entrada y salida de los haces incidentes y no difractados). En una muestra bien dividida, cada arco aparece como una línea continua, pero en muestras más gruesas los arcos pueden ser punteados debido al  $n^\circ$  relativamente pequeño de los cristales presentes.

Para obtener los espaciados  $d$  de la película de Debye-Scherrer, se mide la separación  $S$  entre pares de arcos. Si se conoce el radio de la cámara:

$$S / 2\pi R = 4\theta / 360$$

del cual  $2\theta$  y por tanto  $d$  pueden obtenerse para cada par de arcos. Las desventajas de este método se deben a los largos tiempos de exposición (6 a 24 horas) y a que los arcos están muy próximos entre sí.

El método de Guinier más moderno utiliza un haz incidente intenso convergente que da una excelente resolución de líneas con tiempos de exposición muy reducidos (10 minutos a 1 hora).

El método moderno de la técnica en polvo es la difracción, el cual proporciona una serie de picos en un diagrama. Al igual que en el método anterior, se utiliza un haz incidente convergente. La posición de los picos y las intensidades (altura de los picos) nos da el análisis de las fases.

El uso más importante del método en polvo es la identificación cualitativa de fases cristalinas o compuestos. Mientras que la mayoría de los métodos químicos de análisis dan información de los elementos presentes en una muestra, la difracción en polvo proporciona los compuestos cristalinos o fases pero no da información directa sobre su constitución química.

Cada fase cristalina tiene un difractograma en polvo que puede utilizarse como huella dactilar para su identificación.

Las dos variables en un difractograma son la posición del pico, es decir el espaciado  $d$ , que puede medirse con mucha exactitud, y la intensidad, que puede medirse cualitativa o cuantitativamente. Es raro, pero no desconocido, que dos materiales tengan idéntico difractograma. Muy amenudo, dos materiales tienen una o dos líneas con espaciado  $d$  común, pero si se compara el difractograma completo el cual puede contener aproximadamente entre 5 y 100 líneas éste es bastante diferente. Dos sustancias pueden tener los mismos parámetros de celda unidad y por tanto, el mismo espaciado  $d$ , pero ya que están presentes elementos distintos en los dos, sus intensidades son muy diferentes. En la práctica habitual de la utilización de los difractogramas para identificación se presta más atención a los espaciados  $d$  aunque al mismo tiempo se comprueba que las intensidades sean las correctas.

Para identificación de materiales cristalinos desconocidos una fuente de referencia es el « Powder Diffraction File» (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA), previamente conocido como fichero ASTM que contiene aproximadamente 35000 materiales al que se están añadiendo nuevos constantemente. Los materiales se clasifican de acuerdo con sus picos más intensos o de acuerdo con las primeras ocho líneas en el difractograma en orden descendente de  $d$ .

Para muchos trabajos, los materiales analizados pueden ser completamente desconocidos pero se les puede restringir en un intervalo de fases posibles. Por lo que, es mucho más fácil encontrar un difractograma standard de todas las fases.

Los difractómetros modernos incluyen el software con las fichas ASTM, lo que facilita la identificación de las fases. Sin embargo, en muchos casos, la utilización de los ficheros es imprescindible.

## 1.2. Análisis de las intensidades de los picos de difracción

Las intensidades de los rayos X difractados son importantes por dos razones. Primero, porque las medidas cuantitativas de la intensidad son necesarias para determinar la estructura de cristales desconocidos. Segundo, los datos de intensidad cualitativa o semicualitativa son necesarios usando el método en polvo para la caracterización de materiales y especialmente para la identificación de compuestos desconocidos.

Cada átomo en un material actúa como una fuente puntual secundaria de rayos X. Si el material no es cristalino, los haces son difractados por los átomos en todas las direcciones, pero en materiales cristalinos los haces difractados interfieren destructivamente en la mayoría de las direcciones posibles. En otras direcciones, la interferencia es constructiva o sólo parcialmente destructiva, resultando haces de rayos X que son detectados en los experimentos de difracción. La cantidad de interferencia y por tanto, la intensidad resultante depende de las fases relativas de los haces difractados por cada átomo y como consecuencia, de las posiciones atómicas en la estructura del cristal.

Los átomos en un cristal difractan los rayos X en una cantidad característica de cada átomo  $f$ . Al sumar las ondas individuales para dar el haz difractado resultante, ambas, la amplitud y la fase de cada onda son importantes. Si se conocen las posiciones atómicas en la estructura, se puede calcular la amplitud y la fase apropiada para cada átomo en la celda unidad y la suma llevada a cabo por varios métodos matemáticos simula lo que ocurre en la difracción.

Para un átomo  $j$ , la onda difractada de amplitud  $f_j$  y fase  $\delta_j$  puede ser representada por una onda seno de la forma

$$F_j = f_j \sin(\omega t - \delta_j)$$

Las ondas difractadas de cada átomo en la celda tienen la misma frecuencia angular,  $\omega$ , pero puede diferir en  $f$  y  $\delta$ . La intensidad resultante se obtiene de la suma de las ondas seno individuales. Matemáticamente, la adición de ondas puede ser llevada a cabo por varios métodos incluyendo adición vectorial y por el uso de números complejos. En notación compleja, la onda  $j$  puede ser escrita como

$$F_j = f_j (\cos \delta_j + i \sin \delta_j)$$

o como

$$F_j = f_j \exp(i \delta_j)$$

La intensidad de una onda es proporcional al cuadrado de su amplitud; es decir

$$I \propto f_j^2$$

y se obtiene multiplicando la ecuación de la onda por su conjugado complejo

$$I (f_j \cdot \exp(i \delta_j)) \cdot (f_j \cdot \exp(-i \delta_j))$$

y por tanto,

$$I \propto f_j^2$$

Alternativamente,

$$[f_j (\cos \delta_j + i \sin \delta_j)] [f_j (\cos \delta_j - i \sin \delta_j)] = f_j^2 (\cos^2 \delta_j + \sin^2 \delta_j) = f_j^2$$

Sustituyendo la expresión para  $\delta$ , la ecuación de una onda difractada resulta

$$F_j = f_j \cdot \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] = f_j [\cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) + i \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)]$$

La suma de todos los átomos  $j$  en la celda unidad puede llevarse a cabo para obtener el factor de estructura,  $F_{hkl}$ , para la reflexión  $hkl$ :

$$F_{hkl} = \sum (f_j \exp i \delta_j)$$

$$F_{hkl} = \sum f_j (\cos \delta_j + i \sin \delta_j)$$

La intensidad del haz difractado  $I_{hkl}$  es proporcional a  $|F_{hkl}|^2$  y resulta:

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 = [\sum f_j (\cos \delta_j + i \sin \delta_j)] [\sum f_j (\cos \delta_j - i \sin \delta_j)] = \sum (f_j \cos \delta_j)^2 + \sum (f_j \sin \delta_j)^2$$

Las intensidades dependen de varios factores y no sólo del factor de estructura. Los factores principales son:

- Factor de polarización- dependencia angular de la intensidad difractada por electrones.
- Factor de estructura- dependencia de la posición de los átomos en la celda unidad y su capacidad de difracción.

c) Factor de Lorenz- factor geométrico que depende del tipo particular de instrumento utilizado y que varía con  $\theta$ .

d) Multiplicidades- el número de reflexiones que contribuye a una línea observada.

e) Factor de temperatura- las vibraciones térmicas de átomos disminuyen las intensidades de los haces difractados y aumentan el ruido.

f) Factor de absorción- absorción de rayos X por la muestra que depende de la forma de la muestra y geometría del instrumento.

g) Orientación preferencial- si las muestras utilizadas en la difracción en polvo no tienen una orientación de los cristales totalmente al azar.

h) Extinción- los cristales que son casi perfectos tienen una capacidad de difracción reducida, de poca importancia en polvo.

### 1.3. Difractómetros de polvo modernos

El instrumento de rayos X para polvo más comúnmente utilizado es el difractómetro para polvo, el cual utiliza un contador Geiger o de centelleo como detector conectado a un registrador gráfico o algunas veces, a un medio de salida digital. En el uso habitual, el contador se coloca para barrer en un intervalo de valores de  $2\theta$  a velocidad angular constante (es normal referirse al ángulo  $2\theta$  entre haces difractados y no difractados, en lugar del ángulo  $\theta$  de Bragg). Normalmente, el intervalo entre  $10$  y  $80^\circ$  es suficiente para cubrir la parte más útil del difractograma. La escala del difractograma es lineal en  $2\theta$  y los espaciados  $d$  de los picos pueden ser calculados a partir de la ley de Bragg u obtenidos de las tablas standard de  $d$  frente  $2\theta$ . La velocidad de barrido del contador es normalmente  $2^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$  y por tanto, se necesitan aproximadamente 30 min. para conseguir la medida. Las intensidades se toman como las alturas de los picos; el pico más intenso viene dado como intensidad de 100 y el resto está referido de acuerdo con él.

Si se requieren medidas de  $d$  o de la intensidad muy exactas, se utilizan velocidades de barrido más bajas por ejemplo  $1/8^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$ . Para obtener espaciados  $d$  exactos, un patrón interno (un material puro, tal como KCl, cuyos espaciados se conocen con exactitud) se mezcla con la muestra. Se obtiene un factor de corrección de la discrepancia entre los espaciados  $d$  observados y verdaderos que puede variar con  $2\theta$  y se aplica al difractograma medido.

Las muestras para difracción toman varias formas: incluyen capas delgadas de polvo fino, extendido sobre un soporte de vidrio embadurnado con vaselina o una capa delgada prensada sobre el soporte de vidrio. El objetivo es siempre obtener una muestra que contenga un ordenamiento al azar de las orientaciones de los cristales. La superficie de la muestra debe ser totalmente plana para evitar la pérdida de focalización. Por este mismo motivo, es necesario acoplar la muestra al detector de modo que cuando el detector barre a una velocidad angular de  $2\theta \text{ min}^{-1}$ , la muestra rote en la misma dirección a  $\theta \text{ min}^{-1}$ .

## 2. DESVITRIFICACIÓN O CRISTALIZACIÓN DEL VIDRIO

La cristalización puede definirse, de modo general, como el proceso en virtud del cual, a partir de una fase estructuralmente desordenada, se forma una fase sólida estable, con una ordenación geométrica regular.

Como las sustancias vítreas se encuentran congeladas en un estado de subenfriamiento con un contenido energético mayor que el que corresponde a su equilibrio termodinámico, pueden evolucionar, bajo condiciones favorables, hacia la formación de especies cristalinas estables. En tales casos la cristalización recibe el nombre de desvitrificación, ya que constituye un fenómeno que se opone a la propia naturaleza del vidrio.

Los primeros fundamentos científicos importantes sobre la cristalización de líquidos subenfriados pusieron de manifiesto la existencia de dos mecanismos principales que gobiernan el proceso de desvitrificación: la nucleación o formación de gérmenes cristalinos estables de la nueva fase, en equilibrio con el fundido, y el crecimiento de los cristales y la formación ulterior de nuevos núcleos sobre los núcleos primarios.

### 2.1. Nucleación

La nucleación puede ser de dos tipos diferentes, según que los núcleos se originen a partir de los primeros constituyentes del fundido y sean de la misma composición química que la fase cristalina que se desarrolla sobre ellos (nucleación homogénea), o bien que se formen sobre partículas ya existentes de composición ajena a la del fundido debidos, por ejemplo, a impurezas, o sobre interfases correspondientes a las superficies que limitan el fundido (nucleación heterogénea).

Entre los estudios teóricos dedicados a la nucleación y cristalización de vidrios merecen citarse los de Tammann<sup>2</sup>, Jackson<sup>3</sup>, Thakur<sup>4</sup>, Turnbull y Cohen<sup>5</sup>, Uhlman y Chalmers<sup>6</sup> y Hammel<sup>7</sup>.

#### 2.1.1. NUCLEACION HOMOGENEA

La formación de gérmenes en un fundido por debajo de su temperatura de liquidus requiere que se produzca una acumulación local de componentes y que se agrupen de acuerdo con el principio de ordenación correspondiente a un determinado agrupamiento cristalino. Estas condiciones pueden darse si, por efecto de fluctuaciones de composición y de temperatura coinciden, en un momento dado y en un cierto elemento de volumen, el suficiente número de átomos. Al formarse la fase cristalina tiene lugar una variación de la energía libre del sistema, que viene dada por dos términos, uno negativo que corresponde a la energía de cristalización liberada por unidad de volumen al producirse la cristalización y otro, de signo contrario, que representa el trabajo necesario para la creación de una superficie nueva. Suponiendo que los núcleos que se forman fueran esféricos y de radio  $r$ , la variación de energía libre vendría dada por el balance energético:

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma$$

donde  $\sigma$  representa la tensión superficial en la interfase que forma el núcleo cristalino con el fundido.

Dependiendo de que en el balance anterior predomine el valor del primero o del segundo término, la nucleación estará favorecida o impedida respectivamente.

Aunque al formarse una fase cristalina se produce una disminución de la energía libre que favorece la estabilidad del germen, si el radio de éste es muy pequeño y, por lo tanto, su superficie muy grande con respecto a su volumen, predominará el término correspondiente a la energía superficial.

Entonces, como el balance resulta positivo, la energía libre total del sistema aumentará y el núcleo no será estable. Por eso los núcleos muy pequeños son de vida efímera y vuelven a disolverse. Las condiciones de supervivencia sólo se dan cuando estadísticamente se produzca un agrupamiento atómico al azar suficientemente grande que permita la formación de un germen cuyo radio sea igual o superior al valor crítico que exige su estabilidad. Los gérmenes estables que lleguen a ese tamaño inferior se designan con el nombre de embriones.

A partir del momento en que el radio de los núcleos alcance ese valor crítico, predomina el término correspondiente a la energía de cristalización, lo que conduce a una disminución de la energía libre total y, en consecuencia, a un sistema estable.

El radio crítico  $r_c$  de los núcleos es, pues, el que corresponde a la variación máxima de energía libre y se halla derivando ésta con respecto a  $r$ :

$$(\Delta G)' = -4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \sigma$$

e igualando la derivada a cero y despejando:

$$r_c = \frac{2\sigma}{\Delta G_v}$$

Sustituyendo este valor en la ecuación se obtiene la variación máxima de energía libre, que equivale a la energía de activación necesaria para vencer la barrera de nucleación.

$$\Delta G_{m\acute{a}x} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2}$$

Como el valor de  $\sigma$  resulta mucho menos afectado térmicamente que el de  $\Delta G_v$ , la variación de  $\Delta G$  en función de la temperatura depende principalmente de la variación de  $\Delta G_v$ , la cual es directamente proporcional al grado de subenfriamiento  $T_L - T$  del vidrio:

$$\Delta G_v = \frac{T_L - T}{T_L \cdot T}$$

siendo  $T_L$  la temperatura de liquidus;  $T$ , la temperatura de nucleación considerada, y  $L$ , el calor latente de fusión de la fase cristalina por unidad de volumen. Cuanto menor sea el grado de subenfriamiento o, lo que es lo mismo, cuanto más se acerque la temperatura de nucleación a la de liquidus, menor será  $\Delta G_v$ , mayor la energía  $\Delta G_{m\acute{a}x}$  y el radio crítico tomará un valor tendiendo a infinito.

El proceso de nucleación no es sólo un proceso termodinámico, sino también cinético. La velocidad de nucleación  $v_N$ , o sea, el número de núcleos formados por unidad de volumen en la unidad de tiempo a la temperatura  $T$ , depende por una parte de la probabilidad del agrupamiento molecular para constituir un núcleo estable, y por otra, de la energía de activación para la difusión,  $E_D$ , necesaria para la aportación, a través del fundido, de los componentes químicos que precisa el núcleo para su desarrollo:

$$V_N = A \cdot \exp \left( -\Delta G_{m\acute{a}x} + \frac{E_D}{KT} \right)$$

En la expresión anterior  $A$  representa un factor de frecuencia que indica la probabilidad de que en un punto dado se encuentren estos componentes.

Como cuando se produce un pequeño enfriamiento,  $\Delta G_v$ ,

toma un valor bajo y  $\Delta G_{m\acute{a}x}$  un valor elevado, la velocidad de nucleación resultará pequeña. A medida que disminuye la temperatura a la que se lleve a cabo la nucleación o, lo que es lo mismo, al ser mayor el grado de subenfriamiento, va aumentando  $\Delta G_v$  y disminuyendo  $\Delta G_{m\acute{a}x}$ , hasta que esta magnitud alcanza un valor igual al de la energía de activación para la difusión  $E_D$ , y la velocidad de nucleación alcanza un valor máximo. A partir de ese momento, al seguir bajando la temperatura, es  $E_D$  el término que domina el proceso y la velocidad de nucleación comienza a decrecer.

### 2.1.2. NUCLEACION HETEROGENEA

Cuando en la fase fundida existen partículas extrañas a la fase nucleante, el trabajo de formación de núcleos experimenta una modificación apreciable. La preexistencia de superficies debidas a la presencia de impurezas, burbujas, o a las paredes del recinto en que se halle contenido el fundido, reducen la energía interfacial  $\sigma$  y, por lo tanto, el valor de la variación de energía libre con respecto al de un proceso de nucleación homogénea, favoreciéndose el proceso. La influencia de la fase heterogénea está determinada por el ángulo de contacto  $\theta$  entre ella y la fase fundida. El valor de este ángulo viene definido por la relación entre las tensiones interfaciales de las diferentes fases:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{HF} - \sigma_{HC}}{\sigma_{CF}}$$

donde  $\sigma_{HF}$  representa la tensión interfacial entre la heterogeneidad y el fundido;  $\sigma_{HC}$ , la tensión interfacial entre la heterogeneidad y la fase cristalina primaria, y  $\sigma_{CF}$ , la tensión interfacial entre la fase cristalina y la fase fundida.

La variación máxima de energía libre para la nucleación heterogénea puede expresarse en función del  $\Delta G$  en un proceso de nucleación homogénea mediante un factor de proporcionalidad  $f_\theta$ , función del ángulo de contacto  $\theta$ :

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

Si existe una absoluta falta de afinidad entre la heterogeneidad y la fase nucleante, el valor del ángulo de contacto será  $\theta = 180^\circ$  y resultará  $f_\theta = 1$ , lo que indica que el trabajo de nucleación sería el mismo que se necesitaría en la nucleación homogénea. En el otro caso límite, en el que la afinidad entre las dos fases fuese ideal, se tendría  $\theta = 0$  y  $f_\theta$  tendiendo a 0, y el trabajo de nucleación resultaría nulo.

### 2.2. Crecimiento de cristales

Los núcleos de tamaño crítico, formados en el vidrio por uno de los dos procesos anteriormente descritos, pueden continuar creciendo por sucesiva deposición de material sobre ellos hasta formar cristales propiamente dichos. Este proceso de crecimiento depende, en mucha mayor medida que la nucleación, de las posibilidades de transporte de los constituyentes químicos hasta el cristal en desarrollo. La velocidad de crecimiento de los cristales presenta, lo mismo que la de la nucleación, un máximo en su variación en función de la temperatura (figura 2). A temperaturas elevadas el crecimiento es pequeño, como consecuencia de la dificultad del sistema para disipar el calor

de cristalización liberado, y a temperaturas bajas, que favorecerían esta liberación, su crecimiento se ve frenado por el continuo y rápido aumento de la viscosidad del vidrio que dificulta la difusión de los elementos constituyentes del cristal.

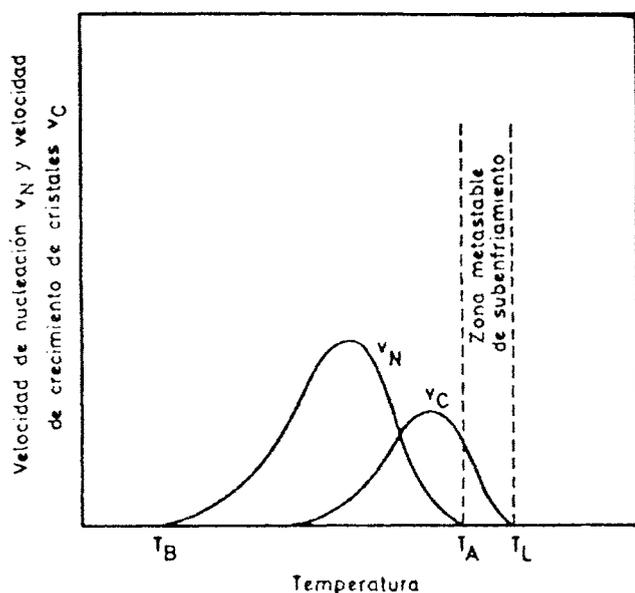


Fig. 2. Variación de la velocidad de nucleación y de crecimiento de cristales en función de la temperatura de fundido.

La velocidad de crecimiento de los cristales, definida como el número de constituyentes depositados por unidad de tiempo y unidad de superficie sobre un núcleo viene dada por:

$$v_c = a \cdot A \cdot \left( \exp - \frac{E_D}{RT} \right) \left( 1 - \exp \frac{-\Delta G}{RT} \right)$$

donde  $a$  representa el crecimiento lineal del cristal;  $A$ , un factor de frecuencia;  $E_D$ , la energía de activación para la difusión;  $R$ , la constante de los gases, y  $\Delta G = (T_L - T) / T_L \cdot L$ , siendo  $T_L - T$  el grado de subenfriamiento;  $T_L$ , la temperatura de liquidus, y  $L$ , el calor latente molar de fusión.

Considerando el caso de un componente único y expresando la velocidad de crecimiento en función de su coeficiente de difusión:

$$D = a^2 \cdot A \cdot \exp \left( \frac{-E_D}{RT} \right)$$

se obtiene

$$v_c = \frac{D}{a} \left( 1 - \exp - \frac{T_L - T}{RT_L T} \cdot L \right)$$

Los máximos de las curvas de velocidad de nucleación y de velocidad de crecimiento de cristales no suelen ser coincidentes, ni tampoco el arranque de las mismas, hallándose la primera situada por lo general a temperaturas más bajas que la de crecimiento de cristales.

La cinética con que transcurran ambos procesos influye enormemente sobre el resultado final de la cristalización. Si el enfriamiento se lleva a cabo con rapidez en las inmediaciones de la temperatura a la que corresponde la velocidad máxima

de nucleación y con lentitud en el intervalo en que es máximo el crecimiento de cristales, se obtendrá un pequeño número de cristales, pero de tamaño elevado. En cambio un enfriamiento lento en la zona de máxima velocidad de nucleación conducirá a la formación uniforme de numerosos cristales más o menos desarrollados según la velocidad con que se continúe enfriando el vidrio a partir de ese momento.

En la práctica es muy importante determinar la curva adecuada de enfriamiento del vidrio, en unos casos para evitar desvitrificaciones indeseables, y en otros, para obtenerlas controladamente.

### 3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X APLICADA A LA CRISTALIZACIÓN EN VIDRIOS

A continuación se exponen algunos ejemplos de estudios sobre cristalización en vidrios que utilizan la difracción de rayos X para la identificación de las fases formadas. Los tres primeros han sido tomados de la bibliografía y el último es un caso estudiado experimentalmente.

#### 3.1. Caracterización de fases metaestables precediendo la cristalización de un vidrio PbO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tredway y colaboradores<sup>8</sup>, utilizando difracción de rayos X, identifican las fases metaestables formadas antes de la precipitación de fases cristalinas estables en vidrios de silicato de plomo. La viabilidad de la técnica se confirmó mediante análisis térmico diferencial y microscopía electrónica.

Estos autores indican que la cristalización en muchos sistemas vítreos atraviesa una secuencia de estados metaestables antes de alcanzar el equilibrio durante el recalentamiento del vidrio. Se da particular importancia a la caracterización estructural y química de las fases formadas en el proceso hasta la fase cristalina final.

La curva de DTA muestra en el calentamiento del vidrio a 10°C/min: dos transiciones del vidrio a 550°C y 630°C, dos exotermas que corresponden a dos estados de cristalización a 690°C y 785°C y dos endotermas de fusión a 1045°C y 1105°C. La difracción de rayos X permitió tener información sobre la naturaleza de las fases presentes en el vidrio y las fases cristalinas desarrolladas.

Tras las dos primeras transiciones del vidrio no aparecen líneas de difracción, sugiriendo la formación de nuevas fases amorfas composicionalmente distintas en el vidrio original.

Por encima de la temperatura del primer pico exotérmico empiezan a aparecer fases cristalinas. La figura 3 recoge los difractogramas del vidrio original y los obtenidos tras la primera y segunda exoterma.

El difractograma de la muestra calentada por encima de la primera exoterma muestra los picos correspondientes a PbTiO<sub>3</sub>. Tras la 2ª exoterma las líneas del PbTiO<sub>3</sub> aparecen mejor definidas, lo que sugiere que la fase de PbTiO<sub>3</sub> desarrollada en la primera exoterma está mejor cristalizada. Además de los picos de PbTiO<sub>3</sub>, se observan nuevas líneas, que los autores suponen debidas a la cristalización exotérmica de una fase de composición 6PbO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub>. Esta no está referida anteriormente en la literatura y no fue posible identificar definitivamente su estructura pero los datos de RX sugieren ciertamente la formación de una fase cristalina además del PbTiO<sub>3</sub>.

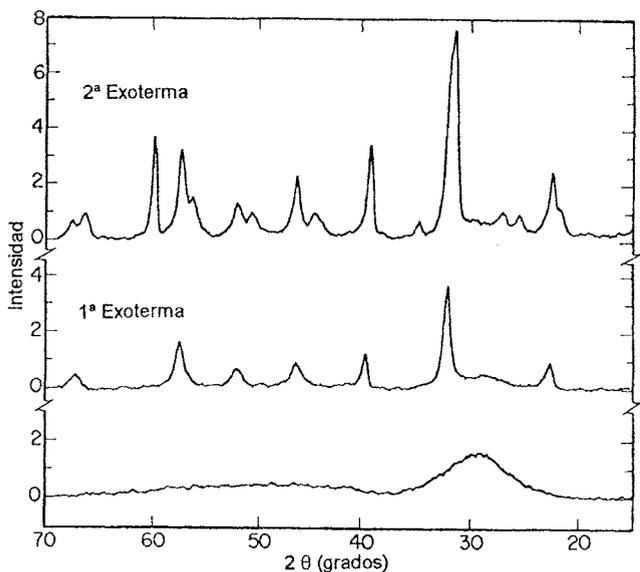


Fig. 3. Difractogramas mostrando el desarrollo de las fases cristalinas en la primera y segunda exoterma.

La separación de fases parece estar causada por la migración de las especies atómicas hacia dominios composicionales que más tarde dan lugar a la cristalización en el vidrio de las fases  $PbTiO_3$  ( $a \approx 690^\circ$ ) y probablemente  $6PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  ( $a \approx 785^\circ$ ). La disolución de los cristales ocurre a  $\approx 1045^\circ$  y  $\approx 1105^\circ$  para dar un fundido homogéneo.

### 3.2. Vitrocerámicos de baja expansión preparados a partir de vidrios de $Cu_2O-Al_2O_3-SiO_2$

Matusita y colaboradores<sup>9</sup> determinaron por Rayos X las especies cristalinas nuevas responsables de los bajos coeficientes de expansión térmica de vitrocerámicos preparados por cristalización de vidrios de  $Cu_2O-Al_2O_3-SiO_2$ .

La figura 4 muestra los difractogramas de vidrios cristalizados de la serie  $x Cu_2O \cdot (17.5-x) Li_2O \cdot 17.5 Al_2O_3 \cdot 65 SiO_2$  calentados a temperaturas a  $\approx 20^\circ C$  por encima de las temperaturas del pico exotérmico (en torno a los  $800^\circ C$ ) de las curvas de DTA realizadas a  $5^\circ C/min$ .

Las características generales de los difractogramas de todos los vidrios cristalizados, independientemente de su contenido en cobre, son bastante similares, sugiriendo que la fase cristalina principal precipitada puede ser del mismo tipo. Especialmente, cada uno de los tres picos designados como A, B, y C, respectivamente, están situados a ángulos de difracción similares en todos los difractogramas. Los espaciados de la fase cristalina precipitada en la muestra de  $17.5 Li_2O \cdot 17.5 Al_2O_3 \cdot 65 SiO_2$  son idénticos a los de la  $\beta$ -spodumena ( $LiAlSi_2O_6$ ), y las alturas relativas de los picos del cristal están también bastante de acuerdo con las de esta fase que cristaliza en el sistema tetragonal.

La figura 5 muestra las variaciones de los espaciados  $d$  de los picos señalados como A, B, y C en la figura 4, con la concentración de  $Cu_2O$ . Los picos A, B, y C corresponden a las líneas de índices de Miller (102), (201) y (400) de una fase tipo  $\beta$ -spodumena. En la figura 5 se observa que los espaciados  $d$  varían linealmente con el contenido de  $Cu_2O$  en el intervalo de sustitución de  $Li_2O$  por  $Cu_2O$ , indicando que la fase del tipo  $\beta$ -spodumena admite la solución sólida continua por sustitución del  $Li_2O$  por  $Cu_2O$  en el intervalo estudiado.

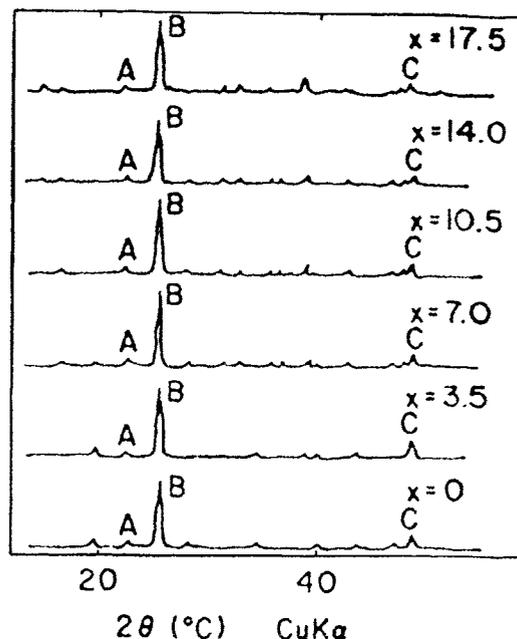


Fig. 4. Difractogramas de vidrios cristalizados  $x Cu_2O \cdot (17.5-x) Li_2O \cdot 17.5 Al_2O_3 \cdot 65 SiO_2$ .

En el sistema tetragonal

$$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$d_{hkl} = \{ (h^2/a^2) + (k^2/a^2) + (l^2/c^2) \}^{-1/2} \text{ entonces,}$$

para el pico A correspondiente al plano (102)

$$d = \{ 1/a^2 + 4/c^2 \},$$

para el pico B correspondiente al plano (201)

$$d = \{ 4/a^2 + 1/c^2 \},$$

para el pico C correspondiente al plano (400)

$$d = \{ 16/a^2 \},$$

es decir, el espaciado  $d$  para el pico C no depende de  $c$ .

Por tanto, la dependencia menor del espaciado  $d$  del pico C con el contenido de  $Cu_2O$  comparado con los picos A y B indica que la sustitución de  $Cu_2O$  por  $Li_2O$  da lugar a una ligera disminución de la constante de red  $a$  mientras disminuye  $c$  en una mayor cantidad.

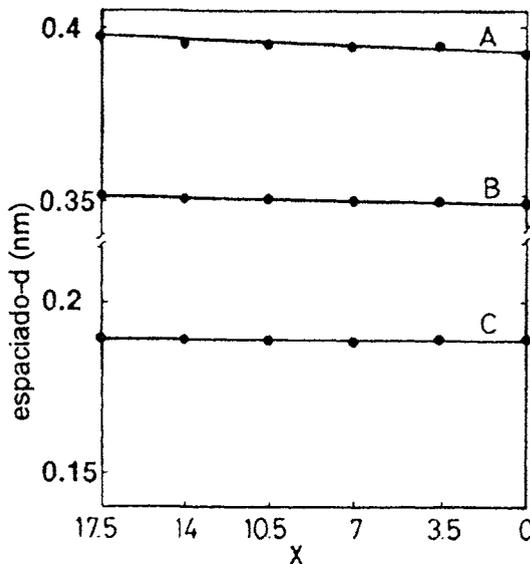


Fig. 5. Variación de los espaciados  $d$  de los cristales tipo  $\beta$ -spodumena precipitados en  $x Cu_2O \cdot (17.5-x) Li_2O \cdot 17.5 Al_2O_3 \cdot 65 SiO_2$  con  $x$ .

En los vidrios del sistema  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , en los que todo el  $\text{Li}_2\text{O}$  ha sido sustituido por  $\text{Cu}_2\text{O}$  la desvitrificación conduce a la fase  $\beta$ -spodumena o a mullita y  $\text{Cu}_2\text{O}$  dependiendo de su contenido en  $\text{SiO}_2$ .

La figura 6 muestra los difractogramas para vidrios cristalizados de composiciones  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-n\text{SiO}_2$ . En la muestra con  $n = 2$ , las fases cristalinas principales son  $\text{Cu}_2\text{O}$  y mullita, mientras que en otras muestras, la fase principal es del tipo  $\beta$ -spodumena y su fracción aumenta con el aumento de  $n$ , hasta  $n = 8$ . En las muestras con  $n = 4-8$ , solo se precipitan cristales del tipo  $\beta$ -spodumena. En la muestra con  $n = 10$  son precipitados cristales de cristobalita y cuarzo junto a cristales del tipo  $\beta$ -spodumena.

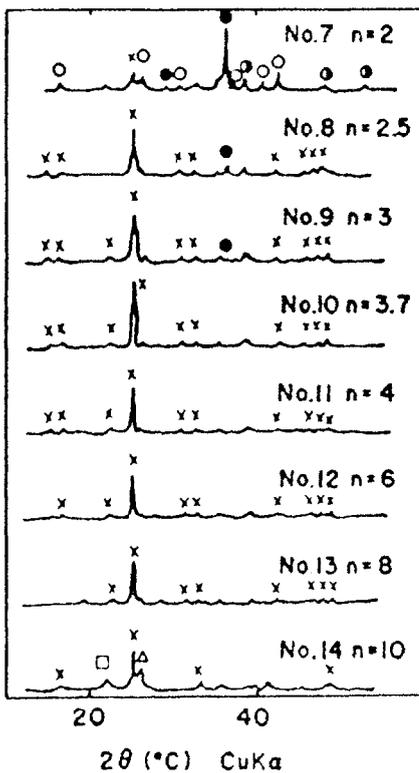


Fig. 6. Difractogramas de vidrios cristalizados  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-n\text{SiO}_2$ . x cristal tipo  $\beta$ -spodumena, ●  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ○ mullita, □ cristobalita, ●  $\text{Cu}_2\text{O}$ , y Δ cuarzo.

La figura 7 muestra los valores de  $d$  de las líneas (201) de cristales tipo  $\beta$ -spodumena precipitados en vidrios  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-n\text{SiO}_2$  con  $n = 4, 6, 8, y 10$  como funciones del tiempo de calentamiento a  $840^\circ, 900^\circ, 940^\circ, y 950^\circ\text{C}$ , respectivamente. Parece que el cambio en los valores de  $d$  con la composición del vidrio en el cual son precipitados los cristales y los valores de  $d$  permanecen iguales cuando los vidrios cristalizados son calentados durante 2500 min.

El contenido de  $\text{SiO}_2$  de los cristales de tipo  $\beta$ -spodumena formados en los vidrios de aluminosilicato de cobre aumenta con el contenido de  $\text{SiO}_2$  del vidrio madre como se ve en la figura 7, disminuyendo el espaciado  $d$  del pico (201). La desvitrificación dentro de este sistema es particularmente importante ya que da lugar a vitrocerámicos de bajo coeficiente de dilatación.

### 3.3. Vitrocerámicos de mica con alcalinotérreos

Hoda y Beall<sup>10</sup> utilizaron la difracción de rayos X en el desarrollo de vitrocerámicos sin alcalinos en el sistema RO-

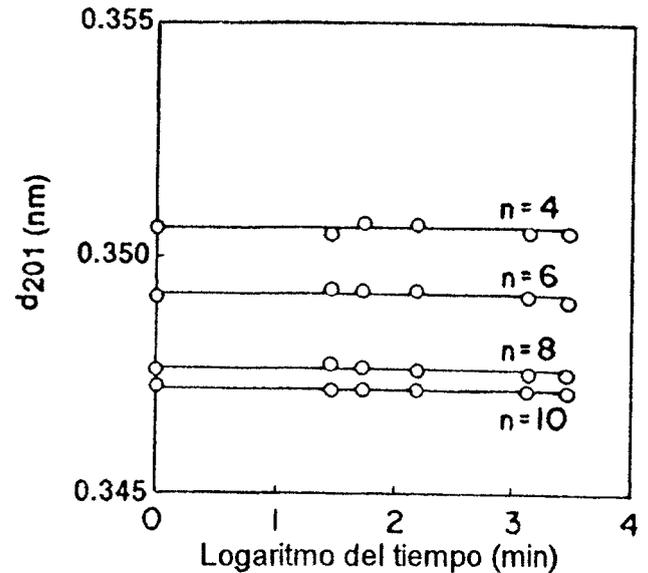


Fig. 7. Cambio de  $d_{201}$  con el tiempo de calentamiento para cristales tipo  $\beta$ -spodumena precipitados en vidrios  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-n\text{SiO}_2$ . Las temperaturas de calentamiento son  $840^\circ, 900^\circ, 940^\circ, y 950^\circ\text{C}$ , respectivamente, para vidrios con  $n = 4, 6, 8, y 10$ .

$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{F}$ , donde RO representa un óxido alcalinotérreo. Estos materiales se caracterizan por sus excelentes propiedades dieléctricas, alta resistencia mecánica y refractariedad.

Este sistema es composicionalmente similar a las micas  $\text{X}_{0.5}\text{Y}_{2-3}\text{Z}_4\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})$  donde X, Y, y Z son cationes en coordinaciones 12, 6, y 4, respectivamente. La estructura básica de la mica formada por capas de cationes coordinados octaédricamente a oxígenos, hidroxilos o fluoruros y capas de tetraedros de silicio-oxígeno permite la inclusión de cationes octaédricamente coordinados.

Los vidrios originales fueron calentados a  $300^\circ\text{C}/\text{h}$  hasta temperaturas dentro del rango  $625^\circ-1150^\circ\text{C}$  y enfriados siguiendo la inercia del horno. La secuencia de cristalización de la composición base  $10\text{BaO}.18\text{MgO}.12\text{Al}_2\text{O}_3.42.3\text{SiO}_2.16.1\text{MgF}_2$  se muestra en la serie de difractogramas de la figura 8. La primera señal de cristalización aparece, después de calentamiento a  $625^\circ\text{C}$  durante 2 h, siendo un pico sencillo,  $d = 0.33$  nm, que corresponde al  $\text{MgF}_2$ . Prolongando el tratamiento térmico durante dos horas, disminuye la intensidad de este pico y simultáneamente aparecen los picos (200) y (060) de la mica. El fluoruro de magnesio es por tanto la primera fase que nuclea, y sobre ella nuclean los cristales de mica. Con tratamientos más prolongados o utilizando temperaturas más elevadas, aparecen nuevos picos correspondientes a la mica, aunque el difractograma completo de esta fase no se revela hasta después de un tratamiento prolongado a  $1100^\circ\text{C}$ .

La baja cristalinidad de la mica formada es debida a su estructura laminar y en este sentido se ha observado que en las micas alcalinotérreas, los picos (001) son relativamente débiles. El desorden a lo largo de las intercapas se traduce en una escasa definición de los planos de difracción perpendiculares al eje c.

Por tanto, la desvitrificación de estos vidrios implica la separación de microdominios de homogeneidad dentro del vidrio, la nucleación heterogénea de  $\text{MgF}_2$ , y la formación y crecimiento de cristales de mica alcalinotérrea sobre y a expensas de los núcleos de  $\text{MgF}_2$ .

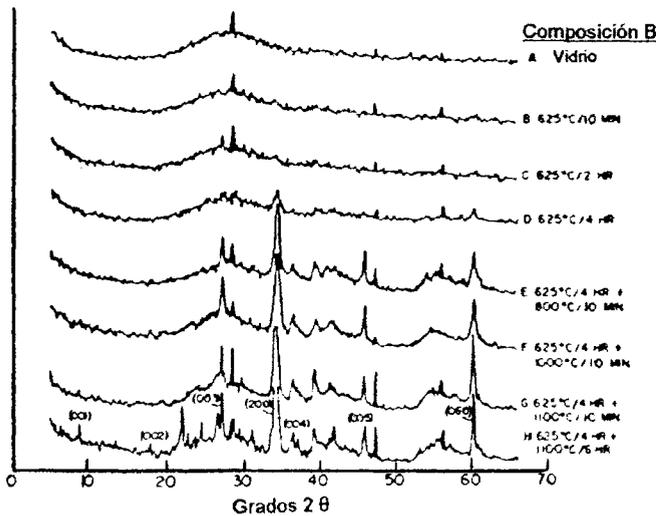


Fig. 8. Difractogramas, antes y después de varios tratamientos térmicos. (Los picos sólidos son Si, utilizado como standard interno).

3.4. Desvitrificación de vidrios de borosilicato

A continuación se exponen algunos resultados propios obtenidos sobre una serie de vidrios del sistema B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Los vidrios de borosilicato de bajo punto de fusión tienen un gran

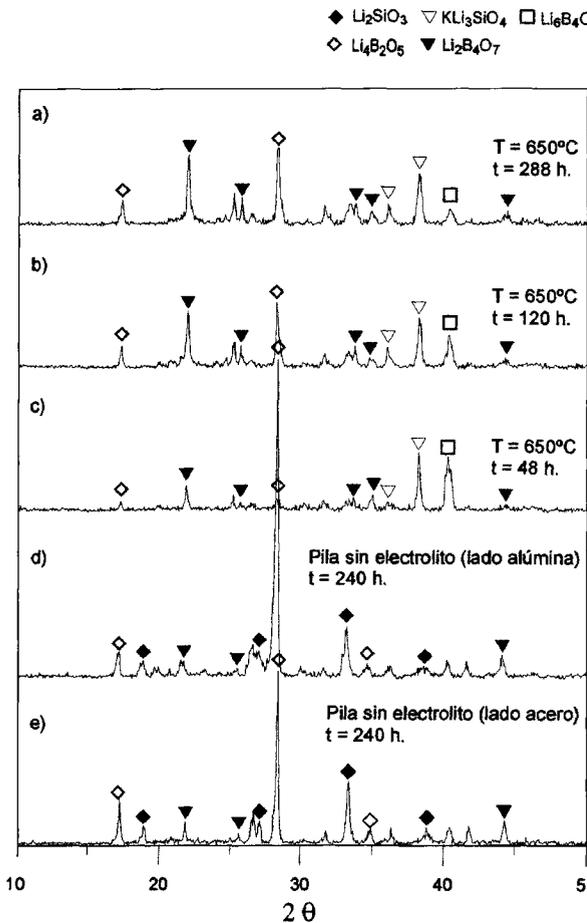


Fig. 9. Difractogramas de un vidrio del sistema SiO<sub>2</sub>.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Li<sub>2</sub>O.K<sub>2</sub>O tratado a 650°C durante a) 12 días, b) 5 días, c) 2 días, d,e) 10 días en pila de combustible en ausencia de carbonatos.

interés tecnológico como material de sellado en las juntas de los distribuidores de gases en pilas de combustible de carbonatos fundidos. Este sello actúa como material de unión entre el distribuidor de los gases, de alúmina, y el apilamiento de celdas elementales, de acero inoxidable.

Con este objetivo se han ensayado vidrios del sistema SiO<sub>2</sub>.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Li<sub>2</sub>O.K<sub>2</sub>O a 650°C durante 10 días, y se observó además de una buena estanqueidad:

- Un aumento considerable del coeficiente de dilatación del vidrio de 6.10<sup>-6</sup>°K<sup>-1</sup> a 14.10<sup>-6</sup>°K<sup>-1</sup>. Este cambio del coeficiente conduce a una unión más fuerte con el acero, sin embargo, se debilita la unión con la alúmina.

- La aparición de fases cristalinas que se han identificado por difracción de rayos X.

Se cree que la formación de fases cristalinas está relacionada con el aumento en el coeficiente de dilatación. El objetivo de este trabajo es primeramente la identificación de las fases formadas y saber si la desvitrificación se ha producido durante el proceso térmico de una forma natural o por efecto de las sustancias con las cuales el vidrio está en contacto ( por ej: disolvente, resina...).

En la figura 9 aparecen los difractogramas del vidrio después del tratamiento térmico tanto sobre la cara en contacto con el acero como la cara en contacto con la alúmina. Los difractogramas son practicamente iguales indicando que el fenómeno de desvitrificación es inherente al vidrio en cuestión. Las fases cristalinas encontradas son principalmente: Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.

Sometido el vidrio en un horno a una temperatura de 650°C en un intervalo de 3 a 12 días, se observó la evolución de las fases con el tiempo mediante difracción de rayos X y paralelamente se realizó la medida de la variación del coeficiente de dilatación con el tiempo. Los resultados de rayos X obtenidos indican la presencia de varias fases cristalinas que se identificaron como: Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Li<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K Li<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub> y Li<sub>6</sub>B<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (figura 9).

Un estudio cuidadoso de las intensidades relativas permitirá determinar la evolución de la concentración de las fases con total exactitud, pero a simple vista puede observarse que la formación del Li<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> está favorecida en la superficie del vidrio en contacto con la alúmina y en menor medida con el acero (figura 9). También se ha podido observar en el horno la formación de un silicato mixto de litio y potasio que no aparece en el ensayo in situ del material de sellado donde aparece Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Por lo demás, los difractogramas son muy similares aunque se observa que el vidrio está mejor cristalizado en el ensayo en la pila. A pesar de que esta diferencia podría ser debida a la presencia de restos de resinas, que pueden actuar como nucleantes de la cristalización, puede afirmarse que la cristalización producida en el vidrio se debe al tratamiento térmico prologado a una temperatura adecuada para la nucleación y crecimiento de cristales y no al efecto de las resinas utilizadas para sellar.

Para evitar la desvitrificación se ha procedido a la sustitución de SiO<sub>2</sub> por alúmina<sup>11</sup> en la composición del vidrio. Los ensayos de desvitrificación se siguieron también por rayos X.

Sin llegar a hacer un análisis cuantitativo exhaustivo se observa que la desvitrificación está retardada. Hasta los cinco días de tratamiento a la misma temperatura 650°C no se observa la formación de fases cristalinas. Tras este tiempo se observó la formación de Li<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> principalmente de escasa intensidad. Como se observa en la figura 10 el fondo correspondiente al vidrio tiene una intensidad de la misma magnitud de las fases. El difractograma obtenido al cabo de los 10 días es prácticamente idéntico a éste indicando que el crecimiento de la

fase es extremadamente lento. La menor proliferación de picos en estas composiciones posibilitará el estudio cuantitativo de su evolución utilizando un patrón interno según el esquema de trabajo siguiente:

-Elección de un patrón, seguramente  $\text{CaF}_2$  de estructura cúbica con alta simetría que da lugar a pocas líneas de difracción y además tiene tamaño de cristalito pequeño para producir un ensanchamiento de línea débil.

-Preparación de mezclas patrones de la fase diomignita  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  con el patrón de  $\text{CaF}_2$ . Determinación de la constante de proporcionalidad.

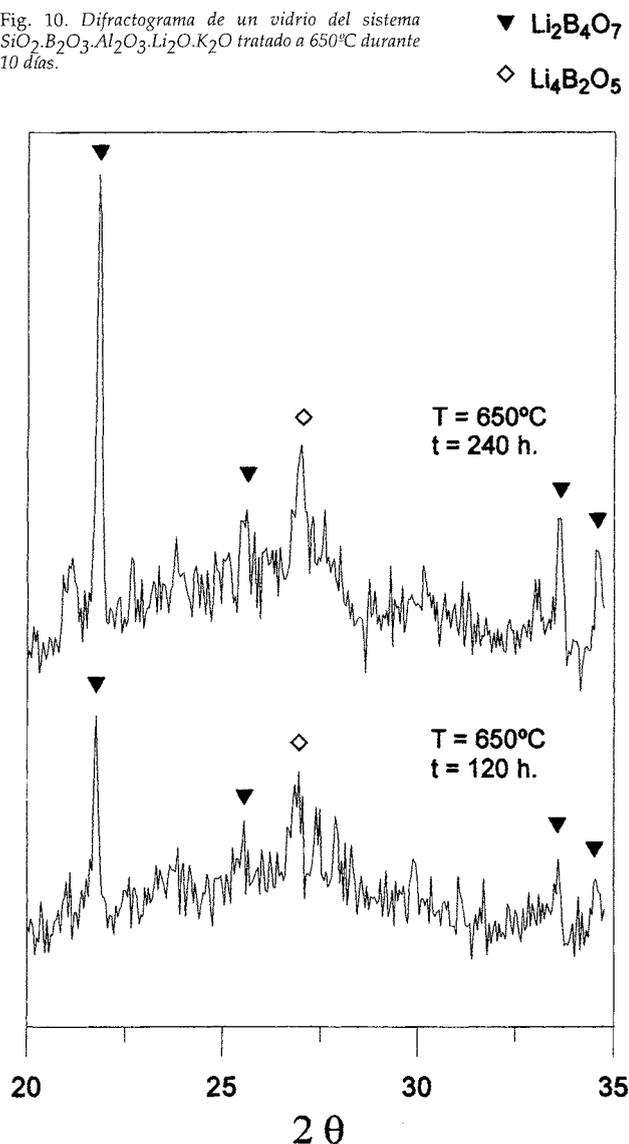
Para este procedimiento<sup>12</sup>, considerando la línea  $i$ th de un componente  $j$  y la línea  $k$ th del componente standard  $s$  tenemos la ecuación:

$$\frac{I_{ij}}{I_{ks}} = K' \frac{x_j}{x_s}$$

-Mezcla de las muestras con el patrón en la cual es fundamental una buena homogeneización.

-Determinación de las intensidades de los picos.

Fig. 10. Difractograma de un vidrio del sistema  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O.K}_2\text{O}$  tratado a  $650^\circ\text{C}$  durante 10 días.



Con el fin de obtener una recta con el mínimo error una vez conocida la constante es mejor la utilización de otra ecuación que se deduce de la primera:

$$\frac{I_f}{I_f + K' I_s} = \frac{x_f}{x_f + x_s}$$

Se representa la composición de la fase frente a la intensidad de las muestras patrón y una vez determinadas las intensidades de la muestra problema es fácil a partir de esta recta determinar la cantidad de la fase.

Finalmente, a partir de los datos precedentes, puede decirse que la adición de alúmina inhibe fuertemente el proceso de desvitrificación del vidrio tratado a  $650^\circ\text{C}$ . Este comportamiento tiende a disminuir la intensidad de los cambios en sus propiedades. Concretamente, el cambio en el coeficiente de expansión térmica, manteniendo las condiciones adecuadas para sellos sometidos a tratamientos térmicos largos, como en el caso de las pilas de combustible.

#### 4. CONCLUSIONES

En este trabajo se pone de manifiesto la utilidad de la difracción de RX para la detección e identificación de fases cristalinas en vidrios lo que permite seguir los procesos de desvitrificación y, en muchos casos, explicar los cambios que tienen lugar en sus propiedades como consecuencia de dichos procesos.

#### AGRADECIMIENTOS

La autora agradece a la Dra. Carmen Pascual sus enseñanzas, interés y ayuda en la realización de este trabajo. ♦

#### REFERENCIAS

1. J. Zarzycki. «Heterogeneities in glasses and small-angle scattering methods». *J. Appl. Crystallog.* 7, 200-207 (1974).
2. G. Tamman. *Der Glaszustand*. Ed. L. Voss (Leipzig) 1933.
3. A. K. Jackson. «Nucleation from the melt». *Ind. Eng. Chem.* 57 [12]29-32 (1965).
4. R.L. Thakur. «Nucleation and controlled crystallisation of glass». *Glass Ceram. Res. Inst. Bull.* 10 [2]51-66 (1963).
5. D. Turnbull, M.S. Cohen. «Crystallization kinetics and glass formation», en Mackenzie, J.D. *Modern Aspects of the Vitreous State. Vol. 1*. Ed. Butterworth Inc., Washington (EEUU) 1960.
6. D.R. Uhlmann, B. Chalmers. «The energetics of nucleation». *Ind. Eng. Chem.* 5 [9] 19-31 (1965).
7. J.J. Hammel. «Nucleation in glass» en *Advances in nucleation and crystallization in glasses*. Ed. The Amer. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (EEUU) 1971.
8. W. Tredway, S.H. Risbud, C.G. Bergeron. «Characterization of metastable phases preceding crystallization of a  $\text{PbO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  glass» en *Advances in Ceramics. Vol. 4. Nucleation and Crystallization in glasses*. J.H. Simmons, D.R. Uhlman, and G.H. Beall, 163-168 (1982).
9. K. Matusita, J.K. Mackenzie, K. Kamiya S. Sakka. «Low expansion glass-ceramics prepared from  $\text{Cu}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses» en *Advances in Ceramics. Vol. 4. Nucleation and Crystallization in glasses*. J.H. Simmons, D.R. Uhlman, and G.H. Beall, 277-286 (1982).
10. S.N. Hoda and G.H. Beall. «Earth alkali mica vitroceramics» en *Advances in Ceramics. Vol. 4. Nucleation and Crystallization in glasses*. J.H. Simmons, D.R. Uhlman, and G.H. Beall, 287-300 (1982).
11. J. Jean, T.K. Gupta. *J. Mater. Res.* 10 [5] 1312-1320 (1995).
12. H.P. Klug and L.E. Alexander. *X-Ray Diffraction Procedures*. Wiley and sons 1974.

Recibido: 9-9-96  
Aceptado: 12-10-96