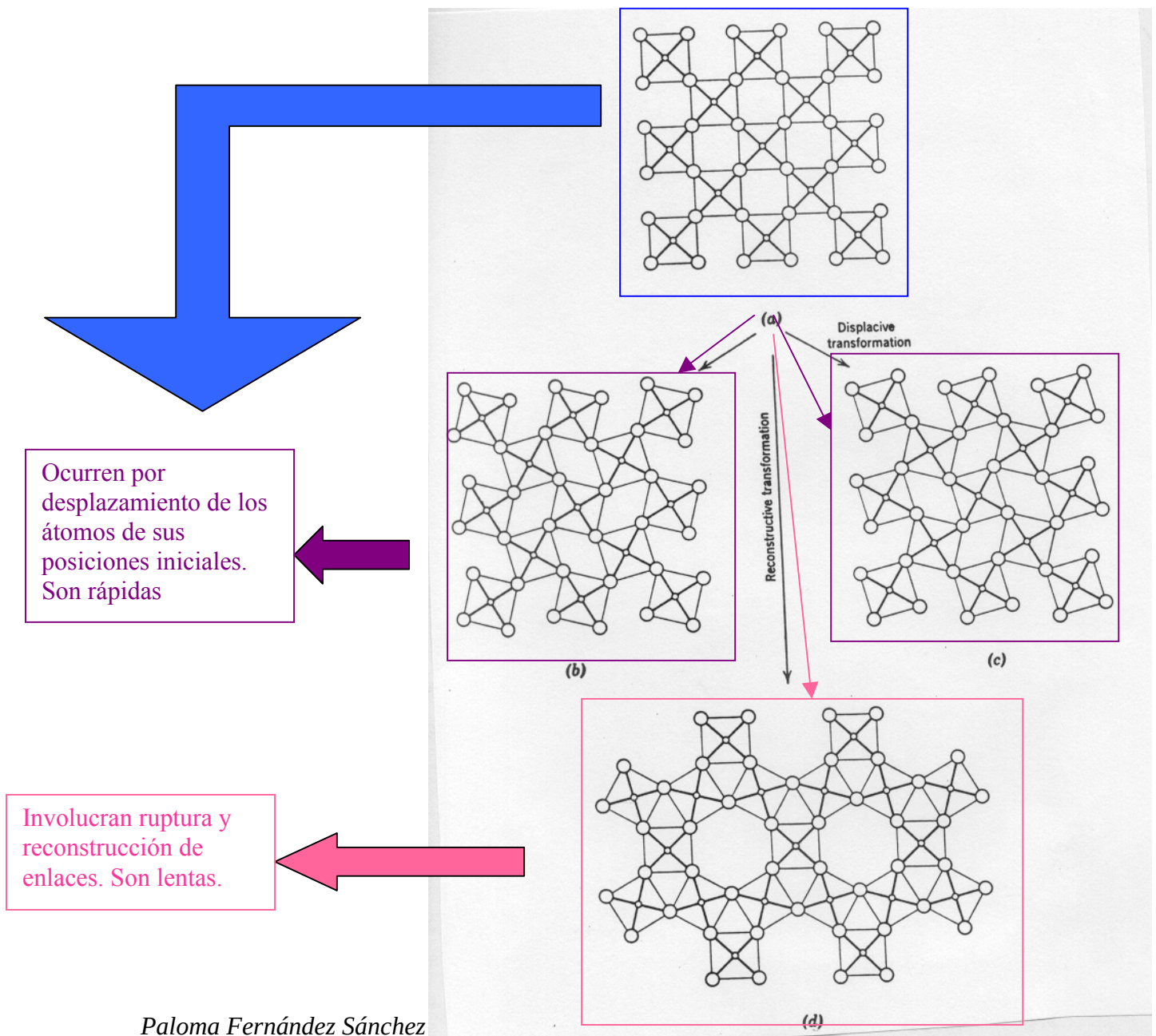


TRANSFORMACIONES DE FASE EN CERÁMICAS

En este apartado nos referiremos fundamentalmente a transformaciones estructurales como el **politipismo** y el **polimorfismo**, que a continuación definiremos brevemente.

Al hablar de **POLIMORFOS** nos referimos a diferentes modificaciones cristalinas de una misma sustancia. Dentro de las variedades polimorfas, se encuentran los **POLITIPOS**, cuyas estructuras cristalinas sólo difieren en la secuencia de apilamiento.

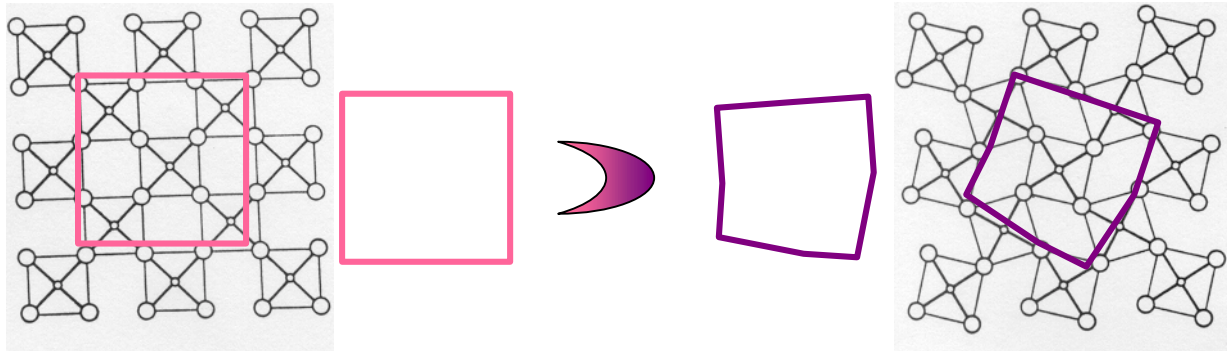
En lo que se refiere a las TRANSFORMACIONES POLIMÓRFICAS, se pueden clasificar en dos grupos en función del tipo de cambios que conlleven y la rapidez con que se produzcan.



TRANSFORMACIONES DE DESPLAZAMIENTO

Se denominan también TRANSFORMACIONES ALTA-BAJA. Desde un punto de vista estructural son transformaciones menos drásticas que aquéllas en las que hay cambios en la coordinación con primeros vecinos.

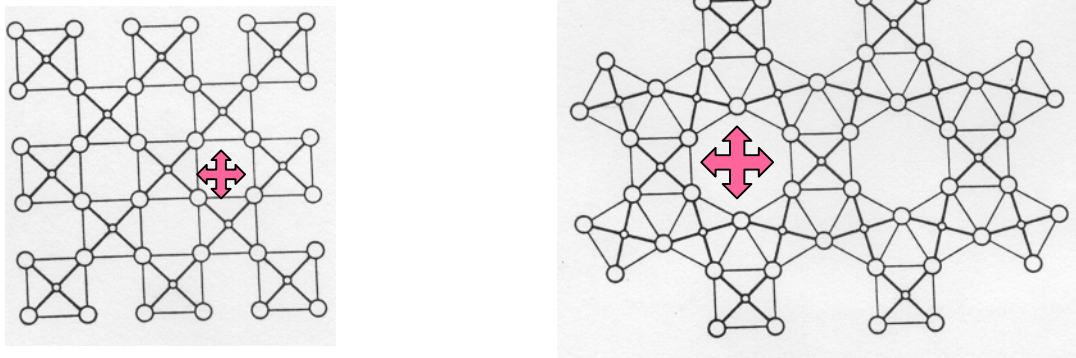
Empezando con una estructura de alta simetría se distorsionan los enlaces sin llegar a romperse. La forma distorsionada se puede considerar derivada de la forma original. Habitualmente son transformaciones muy rápidas. La disminución de energía se debe a que la estructura transformada es menos abierta que la inicial, lo que significa que los “círculos” de coordinación secundaria son más pequeños y consecuentemente, más baja la energía estructural.



Entre las características de estas transformaciones cabe destacar que la forma de alta temperatura es más abierta (tiene mayor volumen específico), tiene una simetría más alta, mayor calor específico y entropía. Es muy frecuente la aparición de maclas en el proceso de transformación, ya que hay dos formas equivalentes, invertidas una respecto a la otra. Un caso particular dentro de estas transformaciones son las martensitas.

TRANSFORMACIONES RECONSTRUCTIVAS

En este caso el cambio en la coordinación secundaria conlleva modificaciones mucho más drásticas que en el caso anterior. Ahora no basta con una distorsión de los enlaces para desplazar los átomos de sus posiciones originales, sino que el material debe invertir una cantidad de energía considerable en romper buena parte de los enlaces con segundos vecinos. Toda esta energía será recuperada cuando se complete la transformación y por tanto la reestructuración de los enlaces.

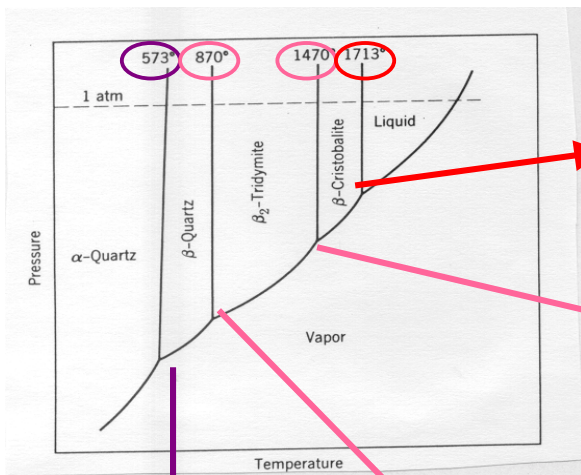
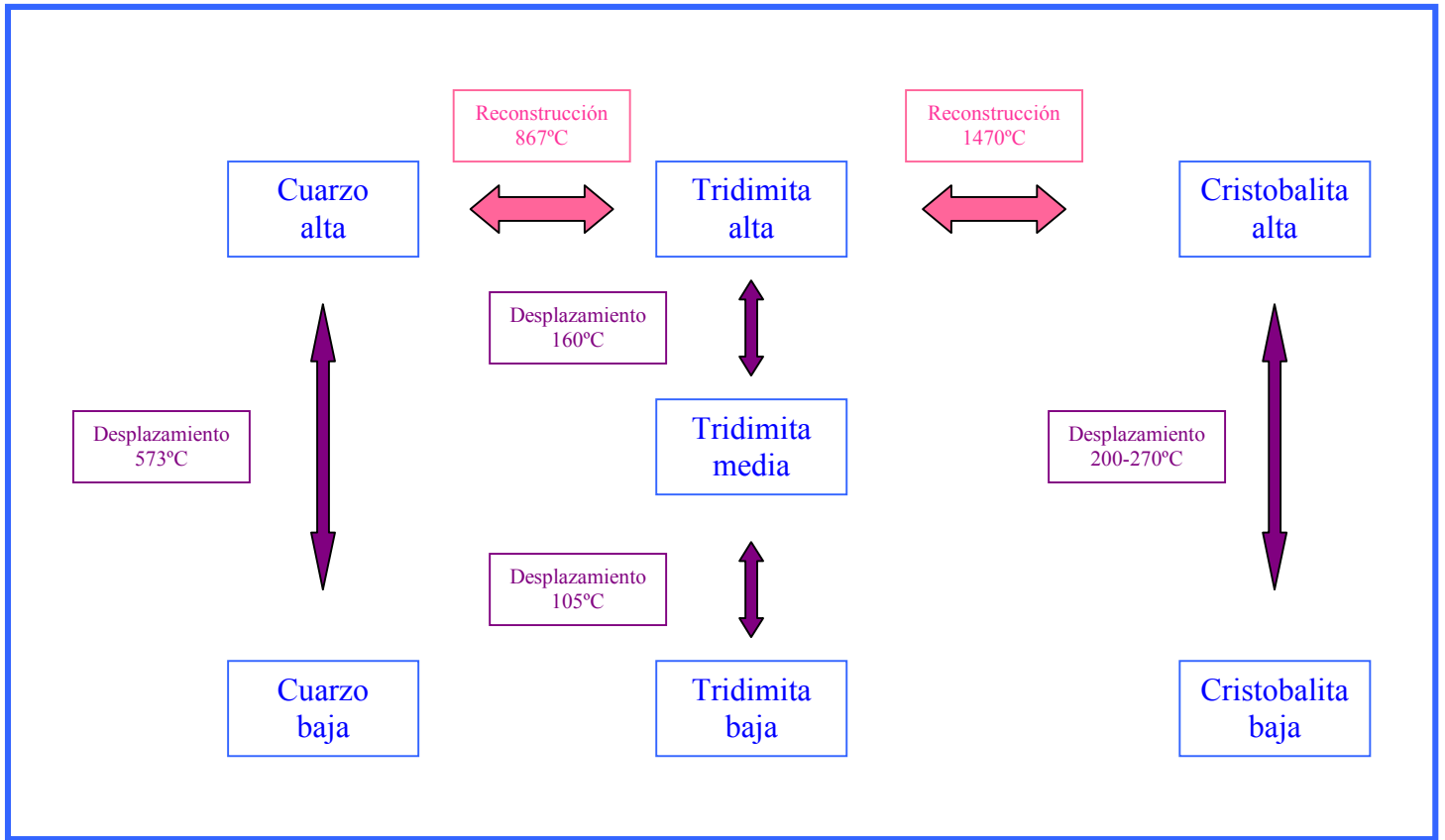


La transformación puede ocurrir de diferentes formas. Frecuentemente es un proceso de nucleación y crecimiento. Si la presión de vapor es alta se puede producir una evaporación y posterior condensación de una nueva fase estable con menor presión de vapor. En otros casos la transformación ocurre con la concurrencia de un líquido en el que la solubilidad de la fase no estable sea alta, la fase no estable se disuelve para precipitar posteriormente en la forma más estable.

En realidad, dado que el problema es la elevada energía involucrada en la transformación, cualquier aporte energético será favorable aumentando la velocidad de la transformación.

Con frecuencia este tipo de transformaciones permite conseguir fases subenfriadas.

Un ejemplo interesante de transformaciones polimórficas lo encontramos en la sílice SiO_2 .



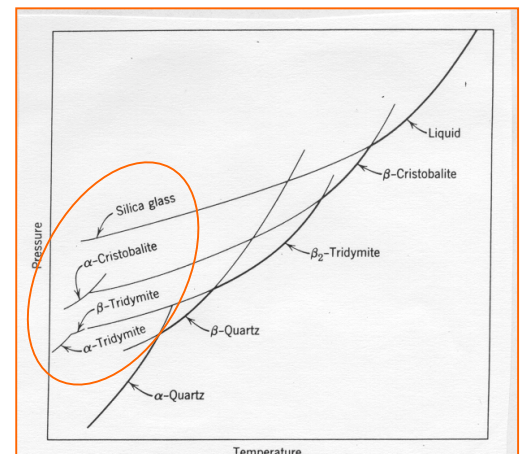
cristobalita $\beta \rightarrow$ líquido

tridimita $\beta_2 \rightarrow$ Cristobalita β

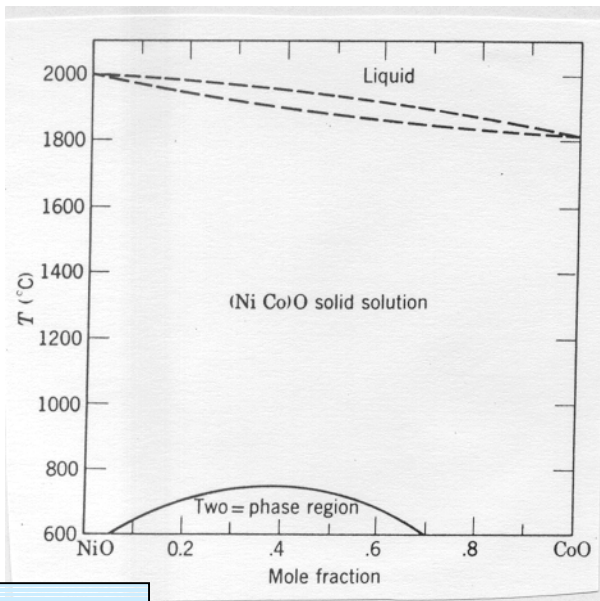
cuarzo $\alpha \leftrightarrow$ cuarzo β
rápida y reversible

Cuarzo $\beta \rightarrow$ tridimita β_2

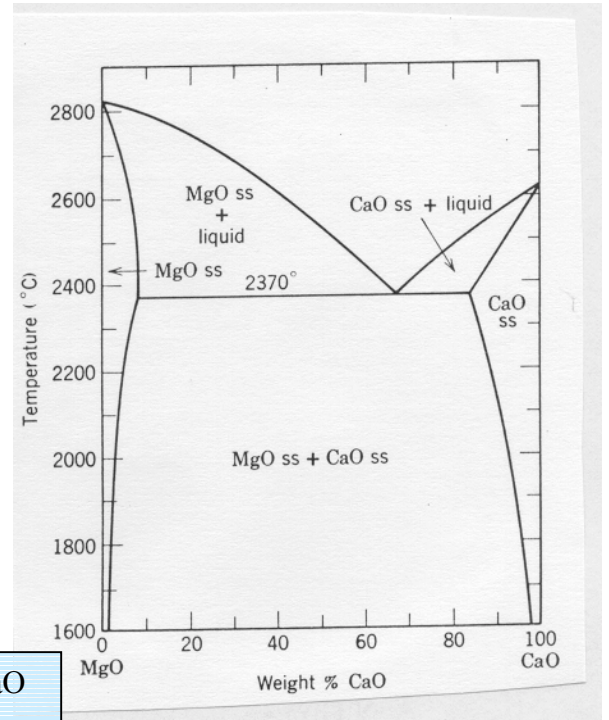
Las transformaciones que no son de desplazamiento son muy lentas y favorecen la aparición de fases metaestables.



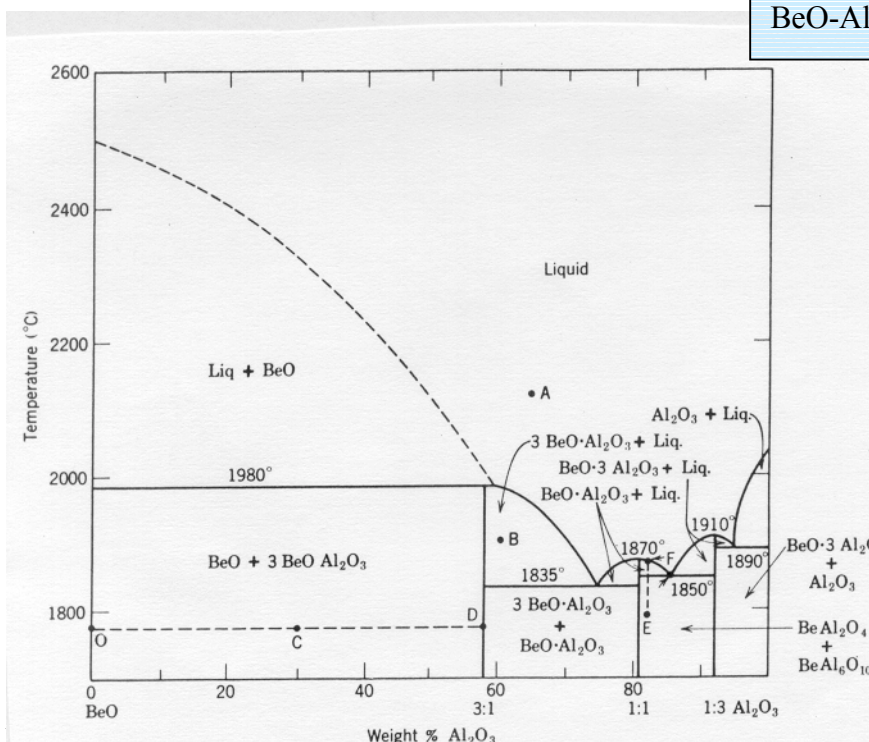
Aunque frecuentemente los sistemas cerámicos no son binarios se recurre a representaciones en las que en el eje de composiciones se representan las fracciones molares de los compuestos que forman el cerámico y no de elementos individuales. De esta forma se evitan representaciones mucho más complejas en sistemas que son ya suficientemente complejos por la gran variedad de fases que presentan. A continuación damos algunos de diagramas “pseudo-binarios” de sistemas cerámicos comunes.



NiO-CoO

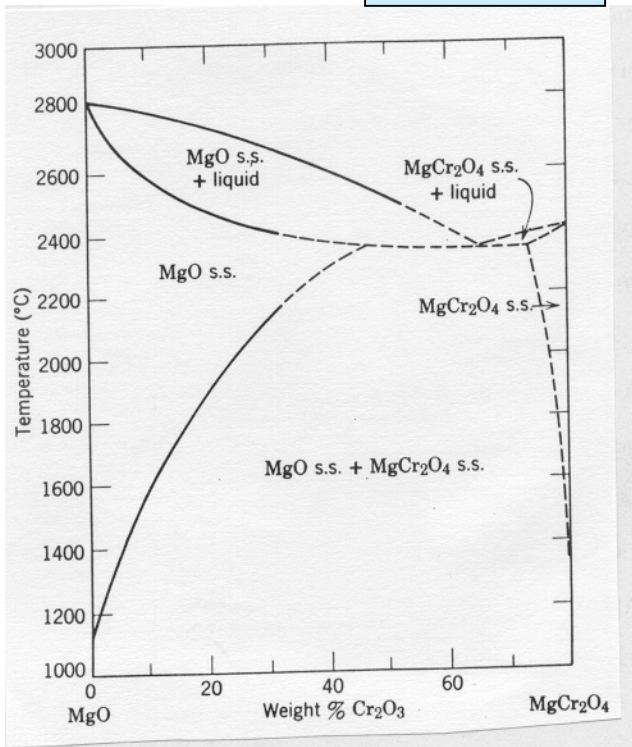


MgO-CaO

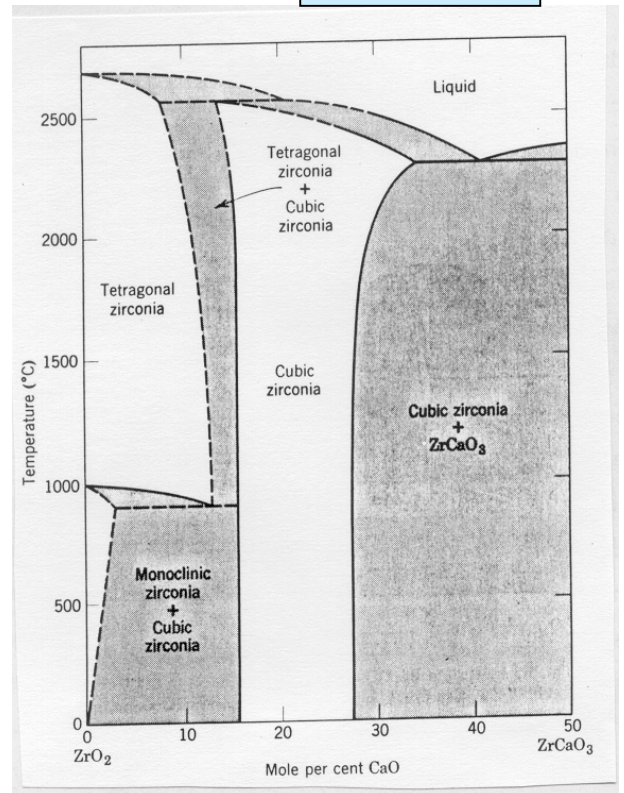


BeO-Al₂O₃

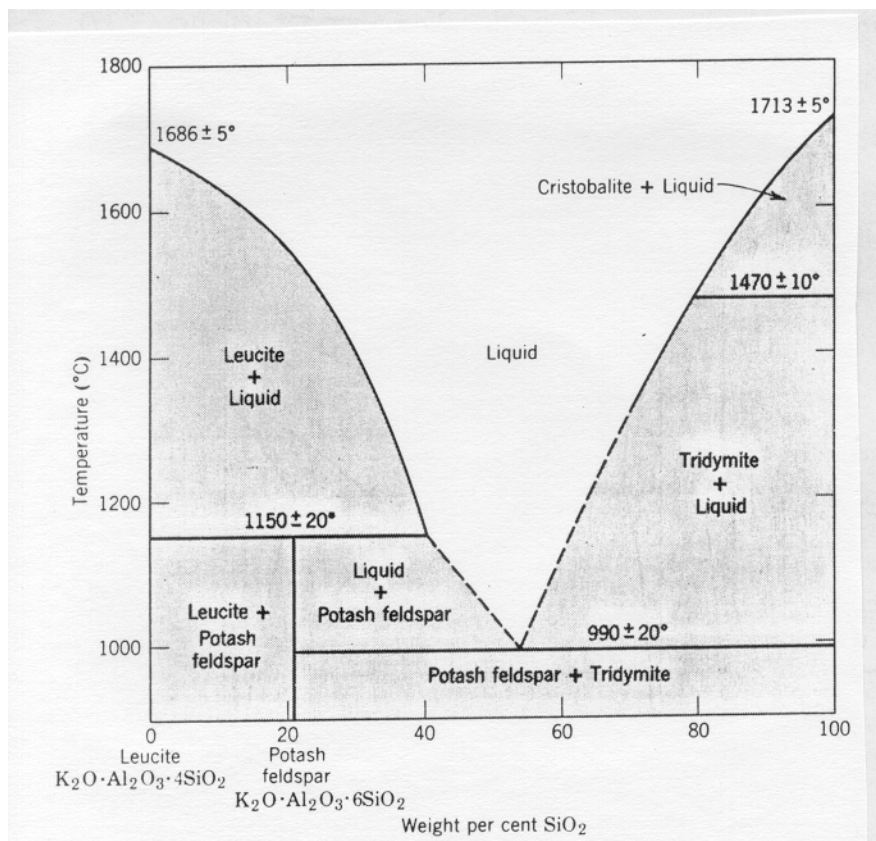
MgO-MgCr₂O₄

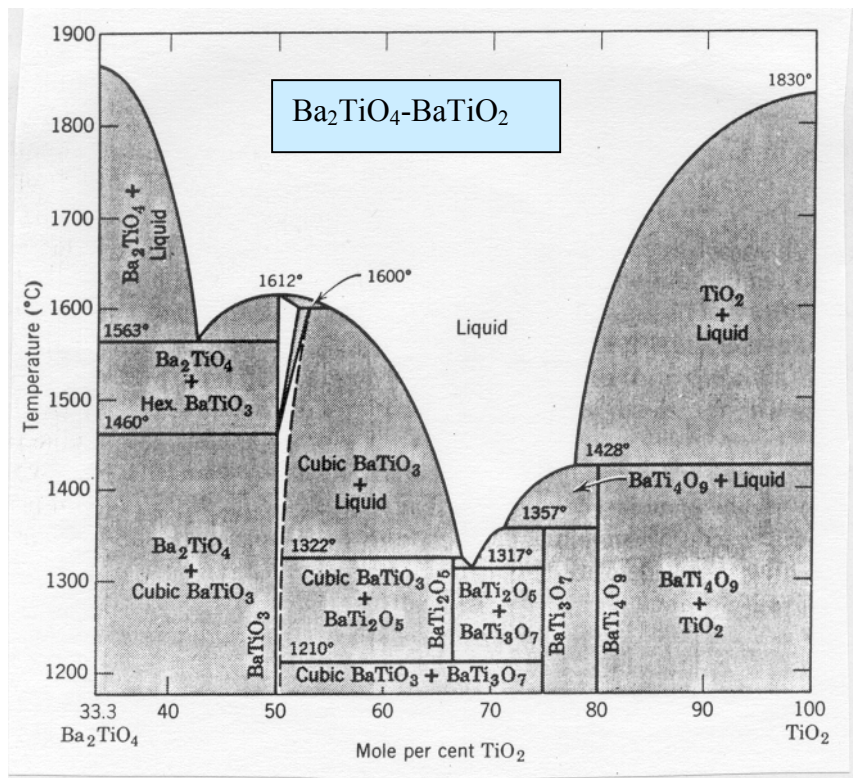
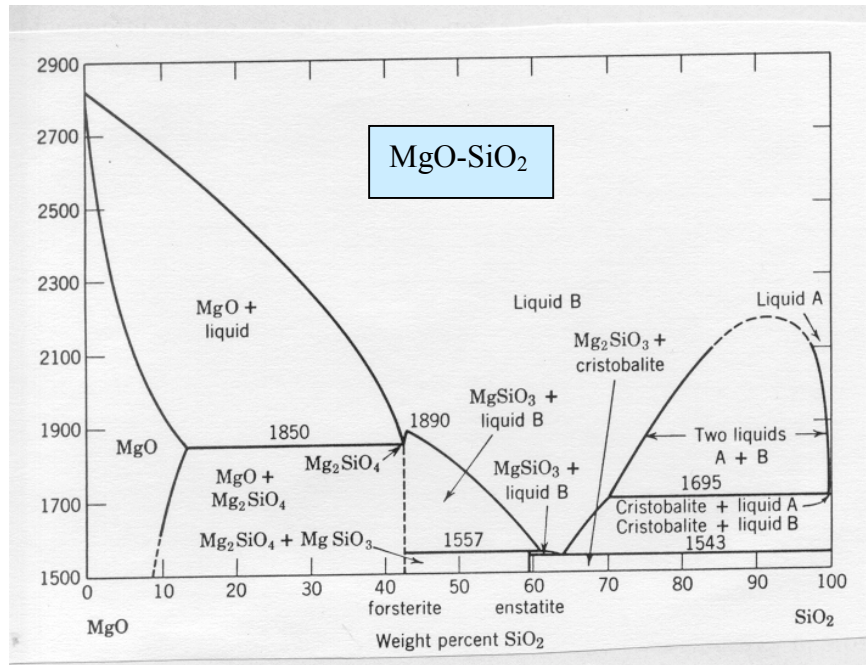


ZrO₂-ZrCaO₃



K₂O·Al₂O₃·4SiO₂-SiO₂



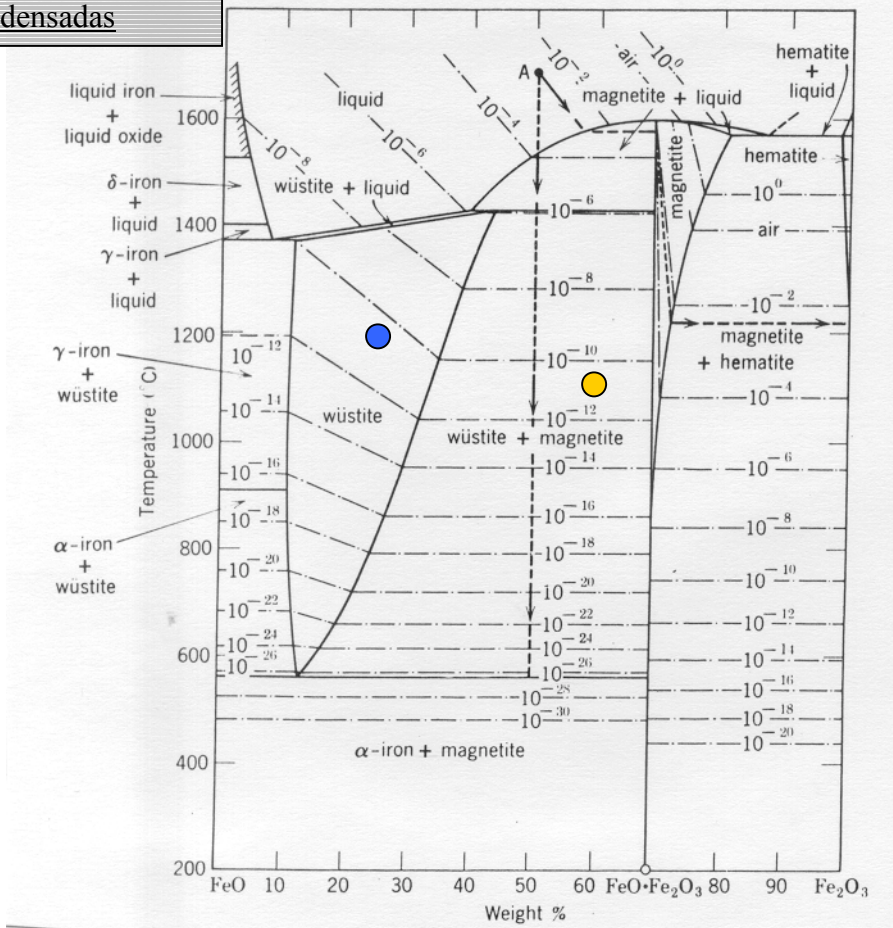


En muchos sistemas cerámicos (constituidos por mezclas de óxidos) la presencia de una fase gaseosa puede determinar las condiciones de equilibrio. Un ejemplo es el sistema

Fe-O

Límites entre fases condensadas

Isobaras de oxígeno

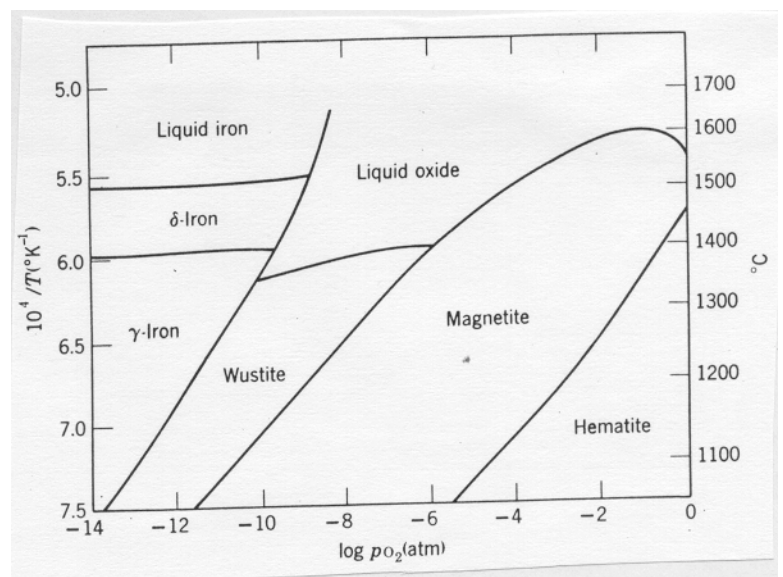


En este sistema hay una gran variedad de fases sólidas que pueden estar en equilibrio con la fase vapor en función de cuál sea la presión parcial de oxígeno.

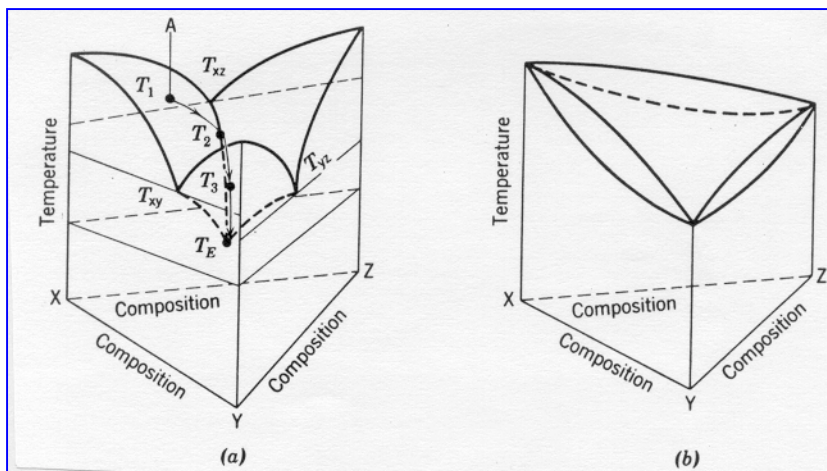
En la región monofásica, tenemos que fijar tanto la presión como la temperatura para que la composición de la fase (wustita) quede especificada, esto se refleja por isobaras no paralelas a las isotermas dentro de este

dominio. En la región bifásica basta con fijar una de las dos variables, presión y temperatura para conocer la composición de las fases presentes (wustita y magnetita); en esta región del diagrama las isobaras y las isotermas son paralelas.

Como alternativa se puede eliminar la referencia a la composición



Sin embargo no siempre se pueden hacer este tipo de representaciones de sistemas “pseudo binarios”. Hay que recurrir entonces a diagramas n-dimensionales. Dentro de la complejidad creciente de los sistemas, los ternarios son todavía abarcables fácilmente. En un sistema ternario tenemos como variables la presión, la temperatura y la composición, sin embargo para más de dos componentes, no basta con especificar, como hacíamos hasta ahora, una sola variable de composición, sino que necesitamos tantas como componentes tenga el sistema menos una. Así en un sistema ternario se requieren dos variables de composición además de la presión y la temperatura. En principio deberíamos ir a representaciones en cuatro dimensiones, pero si asumimos que la presión es constante podremos simplificar, representando las concentraciones de cada componente en un triángulo equilátero y la temperatura en un eje vertical ¿Cómo? Lo



que un diagrama binario eran líneas (solidus, líquidus, solvus) ahora serán superficies. Si queremos trabajar con diagramas bidimensionales

“basta” con trazar las correspondientes proyecciones, es decir las superficies isotermas

