

INTRODUCCION

Uno de los campos más complejos dentro de la Física de Materia condensada, es el estudio de las transformaciones de fase, ya que la caracterización de la evolución temporal de un sólido dista de ser trivial. En principio, la descripción de dicha evolución temporal requiere el conocimiento a todo tiempo  $t$  de la composición y estructura de todas las fases sólidas presentes, así como de la morfología de los cristales que componen a cada una de dichas fases y de las interfaces correspondientes.

A pesar de ello, el estudio de estas transformaciones ha sido por largo tiempo un área tradicional de la Física del Sólido, y los esfuerzos teóricos precedieron en muchos aspectos a la posibilidad de corroboración experimental.

Lógicamente, los sistemas más factibles de un análisis teórico son los que sufren transformaciones de fase tipo

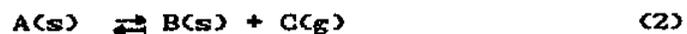


sin intercambio de materia con el medio homogéneo circundante. Tales sistemas han sido motivo de innumerables estudios y análisis; por su importancia práctica los casos de más interés incluyen las transformaciones de un polimorfo en otro, en metales y sistemas inorgánicos sencillos como óxidos metálicos binarios. Un ejemplo reciente de sistemas relacionados pero notablemente más complejos, lo constituyen

los óxidos cuaternarios cerámicos de alta  $T_c$  (temperatura de transición al estado superconductor). Los óxidos de alta  $T_c$  conocidos presentan complejos diagramas de fase, y la transición de alguna(s) fase(s) en otra(s) parece ser responsable de la inestabilidad intrínseca de estos superconductores. En este caso, las dificultades son más bien experimentales, del tipo de las mencionadas anteriormente.

Las transformaciones de fase de polimorfos, sin intercambio de materia, han sido tratadas mediante diversos enfoques, basados en general en la descripción mecánico-estadística de las fases involucradas. Tales descripciones han sido empleadas en el estudio de transformaciones martensíticas<sup>1</sup>, y el desarrollo del concepto de espinodal<sup>2,3</sup>, y en modelos de nucleación y crecimiento. Este tipo de sistemas no será analizado en el presente trabajo.

Otro grupo de transformaciones de fase de importancia práctica son las que involucran intercambio de materia con el medio circundante (gaseoso o líquido):



Ejemplos de sistemas de interés práctico son la corrosión de metales, la descomposición térmica de compuestos inorgánicos y las deshidrataciones de hidratos cristalinos e incluso las transformaciones de fase en óxidos de alta  $T_c$ , ya que en

éstos la fijación y liberación de oxígeno resulta crucial, para su comportamiento como superconductor.

En este último tipo de transformaciones, es importante la participación de una etapa de ruptura de uniones químicas en el curso de la evolución del sistema. Polanyi y Wigner sentaron las bases del análisis de este fenómeno.<sup>4</sup>

Sin embargo, dicha etapa no es el único factor para definir la evolución temporal del sólido. A diferencia de los gases, en los sólidos no existen unidades discretas cuya energía de interacción con unidades vecinas sea pequeña. Cualquier perturbación en un punto del sólido puede transmitirse a otras regiones del mismo.

Precisamente, la descripción de la evolución temporal de A(s) a B(s) comienza habitualmente con el tratamiento realizado por Avrami<sup>5</sup> y en paralelo por Erofe'ev<sup>6</sup>, donde se identificó una etapa de nucleación y otra de crecimiento, de los núcleos formados en la primera etapa, y se tiene en cuenta el solapamiento de núcleos en crecimiento y la ingestión de sitios potenciales por los núcleos en crecimiento. La nucleación y el crecimiento quedan así claramente diferenciados. Cada uno de dichos fenómenos es complejo y ha sido motivo de numerosos estudios tanto experimentales como teóricos.<sup>7,8,9</sup>

En la actualidad, los métodos experimentales de estudio de la estructura de la materia condensada han alcanzado un grado de sofisticación apreciable: es así que a las herramientas ya tradicionales de difracción de rayos x, se

suma la potencia de las distintas variantes de la microscopia electrónica (TEM, SEM y muy especialmente HRTEM) que permiten ver los núcleos en crecimiento y los dominios de las distintas fases. También hacen una contribución muy importante las espectroscopías de superficie, que permiten caracterizar composición y estructura de fases en sistemas mucho más complejos.

La detallada información experimental así surgida ha puesto claramente de manifiesto la insuficiencia de los métodos clásicos de seguimiento macroscópico de la transformación de fase. Dichos métodos, ya sean iso- o anisotérmicos, siguen la variación de una propiedad del sistema que define el grado de conversión. La propiedad más extensamente usada ha sido el peso, para los sistemas que intercambian masa con el medio circundante. El empleo de una sola herramienta experimental resulta inadecuado, y los datos cinéticos convencionales deben complementarse con estudios difractométricos y microscópicos para la comprensión de los detalles a menor escala de las transformaciones de fase.

El poder alcanzar estos dominios desde el punto de vista experimental, ha permitido centrar la atención en la importancia de las relaciones estructurales entre las fases, y el concepto de topotaxis ha tomado especial importancia. Al mismo tiempo, se ha vuelto importante perfeccionar la descripción matemática de la evolución del sistema, para dar cuenta adecuadamente, de la evolución no sólo temporal sino

también espacial del sólido.

El presente trabajo incluye el estudio experimental de una transformación de fase de interés práctico y al mismo tiempo susceptible de tratamiento teórico: la deshidratación de un compuesto orgánico, el ácido  $\alpha,\omega$ -aminoundecanoico ( $11\text{AUD}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), cuya estructura molecular se esquematiza en la figura 1.

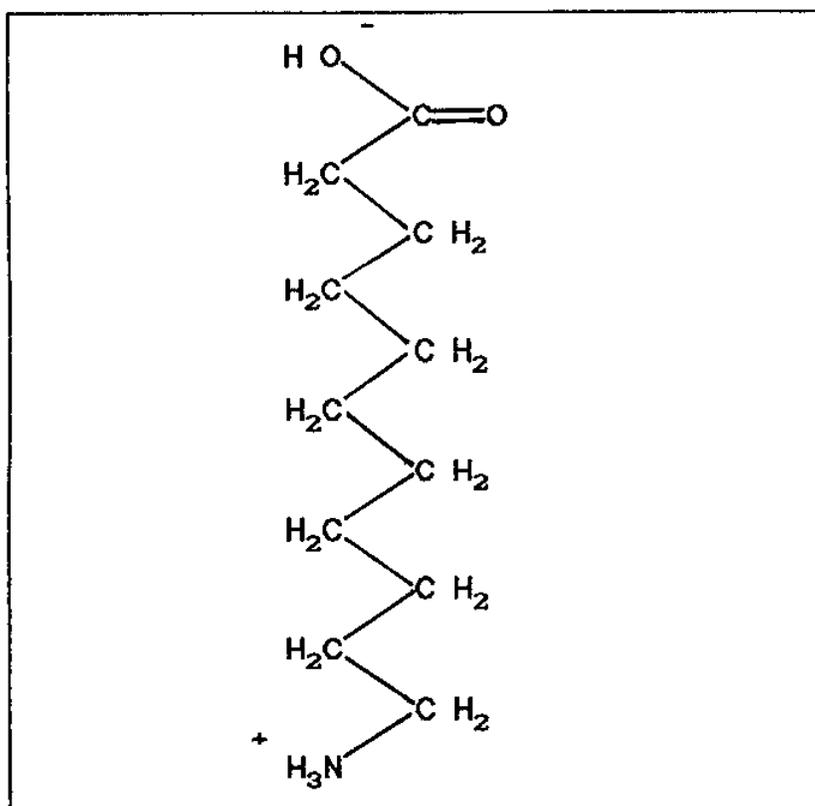


Figura 1 Estructura molecular del  $11\text{-AUD}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$11\text{AUD}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  es el monómero a partir del cual, por polimerización en estado sólido, se obtiene el polímero

altamente orientado conocido como Nylon-11. El monómero a su vez debe deshidratarse previamente, y las propiedades del material polimérico dependerán de las características de las transformaciones en fase sólida involucradas.

En el Capítulo I se discutirán primeramente los métodos experimentales que permiten en la actualidad una comprensión de los mecanismos de transformación; luego se hará una reseña de los conceptos que rigen las relaciones estructurales entre las fases progenitor y producto, describiéndose brevemente los conceptos de nucleación y crecimiento. Finalmente, se discutirá el caso particular de la aplicación de dichos métodos y conceptos a la deshidratación de sólidos cristalinos.

En el Capítulo II se presentará el estudio experimental del sistema elegido, así como la descripción empírica de los resultados.

En el Capítulo III se analizará la descripción matemática de la transformación estudiada. Para ello se partirá del modelo de Avrami-Erofe'ev, se desarrollará un modelo modificado, y se resolverán las ecuaciones resultantes. Finalmente se compararán los resultados experimentales con los predichos por el modelo resultante, y se explorará la generalización del modelo a otros sistemas.

El Capítulo IV es un resumen de los resultados más importantes.

Este trabajo se completa con un Apéndice, en el que se discute la necesidad de la utilización de métodos

estadísticos robustos en el ajuste de datos cinéticos experimentales y la utilización de métodos no lineales para el ajuste empírico con la ecuación de Avrami-Erofe'ev, incluyendo una breve descripción de los programas de cálculo computacional implementados.

**REFERENCIAS de la introducción**

- <sup>1</sup> L. Kauffmann y M. Cohen, Prog. Metal. Phys. 7 (1958) 165.
- <sup>2</sup> "Phase Transitions in solids, An approach to the study of the Chemistry and Physics of Solids", C. N. R. Rao y K. J. Rao. McGraw-Hill (1978).
- <sup>3</sup> J.W.Cahn, Trans. Metal. Soc. AIME 242, (1968), 166.
- <sup>4</sup> M.polanyi y E. Wigner, Z. Phys. Chem. Abt. A, 139 (1928) 439.
- <sup>5</sup> Melvin Avrami, J. Chem. Phys. 7 (1939) 1103, 8 (1939) 212, 9 (1940) 177.
- <sup>6</sup> B. V. Erofe'ev, C. R. Dokl. Acad. Sci. URSS., 52 (1946) 511.
- <sup>7</sup> A. R. Allnatt y P. W. M. Jacobs, Can. J. of Chemistry, 46 (1967) 111.
- <sup>8</sup> J. T. Cartensen, J. Pharm. Sciences, 63 N<sup>o</sup> 1 (1974) 1.

<sup>9</sup> "Physical Chemistry, An advanced Tratise", Vol VII/Reaction in Condensed Phases; H. Eyring (editor), Academic Press New York (1975).