ANALISIS TERMICO

(TESIS PARA EXAMEN DE METALURGIA, PRIMER CURSO)

I.—PRELIMINARES

1. Definición.—2. Polimorfismo y Dimorfismo.—3. Isomerismo—Alotropía.—4. Isomorfismo.—5. Morfotropismo.—6. Soluciones sólidas.—7. Cristales mezclados.

1.—Definición.

Por *análisis térmico* se entiende un nuevo método empleado en la investigación de las propiedades y constitución de los metales y sus aleaciones. Es distinto del químico, pues se basa únicamente en fenómenos producidos por el calor en los cuerpos.

Los cambios físicos y químicos que en ellos se producen, van acompañados en general de una absorción, o desprendimiento del calor, aunque hay casos en que estos cambios ocurren sin que se manifieste ninguno de estos dos fenómenos; pero entonces se observa un aumento de volumen, como consecuencia del estado latente del calor.

Los cambios físicos y químicos que ocurren en un metal o sus ligas, se llaman *puntos críticos*, y corresponden a una variación en las propiedades físicas, como dureza, tenacidad, magnetismo, conductibilidad, microestructura, etc. etc., y la investigación de ellos (Puntos críticos) constituye el objeto del *análisis térmico*.

Los puntos críticos se determinan por medio de los gráficos llamados *curvas de enfriamiento*. Para construírlas se calienta un cuerpo, a una temperatura mayor que la de su punto de fusión, y se le deja enfriar después al contacto de un ambiente de temperatura constante: localizando después en dos ejes rectangulares, una serie de puntos cuyas coordenadas sean la temperatura y el tiempo de enfriamiento, resulta la curva, al unir estos puntos con una línea continua.

Antes de seguir adelante conviene definir algunos términos.

2.—Polimorfismo—Dimorfismo.

El primero se refiere a aquellas sustancias que pueden presentar diversas formas cristalinas, y el segundo, a las que sólo pueden tener dos. Las causas más generales de estos cambios, son la temperatura y la presión.

3. Isomerismo—Alotropía.

El primero es la particularidad que tienen los cuerpos, de poseer propiedades físicas y químicas diferentes, teniendo la misma composición química. Puede ser físico o químico, según que el fenómeno sea debido a un arreglamiento *molecular* del cuerpo o *atómico* de sus moléculas.

La alotropía es el isomerismo de las moléculas. Ejemplo el oxígeno y el ozono.

4.—Isomorfismo.

Es la propiedad que tienen sustancias de composición química semejante, de cristalizar en los mismos sistemas cristalinos, siendo capaces de formar cristales mezclados, como los carbonatos de Ca. y Mg.

5.—Morfotropismo.

Se llaman series morfotrópicas, las que forman ciertas sustancias de radical químico compuesto, cuando según la proporción en que figuren las bases en el radical, el sistema de cristalización se modifica. En mineralogía tenemos un ejemplo típico en el grupo de los piroxenos. Su fórmula general es R Si O_3, en que R es un radical compuesto principalmente de Fe, Mg, Mn y Ca.

La *enstatita*, por ejemplo [silicato de Mg y otras bases (Fe, Ca, Mn)], cristaliza en el sistema orthorhómbico: si agregamos CaO, los cristales experimentan cierta deformación, sin que el sistema se cambie; pero llega un momento en que la proporción del CaO es tal, que el sistema pasa al monoclínico, resultando entonces el mineral llamado *Diopsida*.

6.—Soluciones sólidas.

Este término fue usado primeramente por Van't-Hoff, para ciertas soluciones de cuerpos sólidos en estado fluido, que tenían propiedades muy análogas a las de las soluciones líquidas, como la homogeneidad, por ejemplo. Según este autor, podían ocurrir en sustancias cristalinas o amorfas. En este estudio sólo consideraremos como tales las

amorfas que no absorben ni desarrollan calor (calor de solución) al pasar de su estado líquido al sólido, como el vidrio y algunos silicatos.

7.—Cristales mezclados.

Este término se refiere a algunas sustancias cristalinas que entran como términos de las series isomórficas y morfotrópicas. Por ejemplo la *dolomita*, que se compone de cristales mezclados de carbonato de Mg. y carbonato de Ca. Los cristales mezclados no tienen siempre la misma proporción de sus componentes. Como es claro, en las sustancias isomórficas habrá una sola serie de cristales mezclados, mientras que en las morfotrópicas habrá dos, por ser el morfotropismo un isomorfismo parcial, pues en las series morfotrópicas ocurren dos isomórficas distintas.

De aquí que la distinción entre cristales mezclados y soluciones sólidas sea, que en el primer caso la sustancia es cristalina y en el segundo amorfa. Además, al formarse los primeros, la congelación del cuerpo se hace con manifestación del *calor de solución*, lo que no ocurre en las soluciones sólidas.

II.—CURVAS DE ENFRIAMIENTO

1. Curva teórica de enfriamiento. (Su teoría matemática).—2. Curva de enfriamiento del Hierro Electrolítico.—3. Curva de enfriamiento del Hierro Fundido (Cast-iron).—4. Curvas de Osmond.—5. Construcción de curvas y precauciones.—6. Clasificación de los sistemas binarios en lo relativo a su punto de fusión.

1.—Curva teórica del enfriamiento de una sustancia simple, sin puntos críticos. (Teoría matemática del enfriamiento).

Sean:

A = Temperatura inicial de un cuerpo.
Y = Temperatura del mismo en un momento cualquiera.
a = Temperatura del ambiente, en contacto del cual ocurre el enfriamiento.
K_1 = Coeficiente de la ley de radiación de Newton.
K = Constante de integración.
T = Tiempo de enfriamiento, correspondiente a la temperatura Y.
C_1 = Calor específico del cuerpo.
P = Peso del mismo.
e = Base del sistema neperiano de Logaritmos.

Según la ley de radiación de Newton, ella es proporcional a la diferencia de temperatura de los cuerpos en contacto; por consiguiente, la cantidad de calor irradiada, en la unidad de tiempo, por la unidad de peso, será:

K_1 (Y—a), y en el tiempo diferencial en que pueda considerarse como constante el factor (Y—a), será: K_1 (Y—a) dT. Para el peso P tendríamos:

$$K_1P\,(Y-a)\,dT \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

Además, el calor perdido por el cuerpo en el tiempo dT, sería:

$$-PC_1dy \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

El signo menos (—) se ha tomado por ser la temperatura una función decreciente del tiempo. Como (1) es necesariamente igual a (2), tenemos:

$$-PC_1\,dy = K_1P\,(Y-a)\,dT.$$

$$\frac{dy}{Y-a} = -\frac{K_1}{C_1}dT$$

Integrando tenemos:

$$\mathrm{Log}_e(Y-a) = -\frac{K_1}{C_1}T + K$$

Si $\frac{K_1}{C_1} = C$, tenemos:

$$\mathrm{Log}_e\,(Y-a) = -CT + K \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

$$Y-a = e^{(-CT+K)} \ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

que es la misma ecuación que trae Fulton, con la diferencia de que *C* no es el calor específico del cuerpo, sino una función inversa de él $\left[C = \frac{K^1}{C_1}\right]$ (*)

En ecuación (3) K puede ser determinada para cada caso particular, teniendo en cuenta las condiciones del problema, por ser constante de integración. Así para Y=A sabemos que T=o.

(*) Obsérvese la incertidumbre con que se define C en Fulton. Met., etc., pág. 23.

Estos valores en (3) dan:

$$\text{Log}_e (A-a) = K. \text{ Luego}$$

$$\text{Log}_e (Y-a) = -CT + \text{Log}_e (A-a), \text{ o sea}$$

$$\text{Log}_e \left(\frac{Y-a}{A-a}\right) = -CT \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

y

$$Y-a = (A-a)\, e^{(-CT)} \ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

Construída esta curva, tomando Y como ordenada y T como abscisa, se obtiene la de la fig. 1.

Según (5) para $(y-a)=o$, Log O = – CT pero Log O = — ∞ luego — ∞ = —CT y T = ∞. Luego $y-a=o$ es la ecuación de una asíntota: construída da la línea *m n.*

Por consiguiente, la curva párte de A y tiende a ser tangente a la línea *mn*, su asíntota, pues teóricamente nunca podría bajar la temperatura *Y* al valor *a*, temperatura del ambiente. Tal es la curva de una verdadera *Solución sólida.*

Nota.—Cuanto he dicho en lo relativo a esta ecuación es investigación propia, que muy especialmente someto a la consideración del Consejo.

2.—Curva de enfriamiento del hierro electrolítico.

Empezando con A=1600° C., se obtiene la curva AB, fig. 2, en que los puntos críticos están representados por anormalidades en la curva teórica de enfriamiento. En *a*, a la temperatura de 1550° próx., ocurre el punto de congelación: la curva es horizontal, lo que implica un desarrollo de calor igual al que va perdiendo por radiación.

En *b*, a la temperatura de 880° C. próx., es el paso del hierro γ al hierro β (Punto dimórfico).

En *c*, a la temp. de 780° C., es el cambio del hierro β al hierro α (Punto dimórfico).

Este último coincide con la readquisición del magnetismo, que con el calentamiento se había perdido.

Una curva puede construírse del mismo modo, durante el calentamiento del cuerpo; tal es la que se marca en fig. 2 con una línea de puntos.

Los puntos críticos b^1 y c^1 no coinciden ya con sus correspondientes *b* y *c*, pues sólo aparecen a los 800° y 905°

C., respectivamente: este fenómeno es conocido con el nombre de *Histéresis*, llamado *inercia molecular*.

Se observa que la convexidad hacia el origen de coordenadas indica enfriamiento rápido, y la concavidad lo contrario.

3.—Curva de enfriamiento del hierro fundido.

Es este cuerpo una de las aleaciones de la serie hierro-carbón. Su curva de enfriamiento es la de la fig. 3.

Empieza en A=1260° C. próx. De *A* a *a* la curva convexa, y en *a* ocurre la primera inflexión a 1176° próximamente.

De *a* a *b* es cóncava, lo que implica un desarrollo de calor, debido a la congelación entre la mezcla, de sustancia llamada *austenita* (otra solución de carbón en hierro). Este fenómeno es de gran importancia industrial; se le conoce con el nombre de *congelación selectiva*, y baja el punto de congelación del metal-madre, por lo que puede permanecer aún fundido.

En *b* el metal-madre se solidifica en la forma del conglomerado llamado *Eutéctico*.

En *b* se observa una depresión de la curva, y un levantamiento durante la congelación del eutéctico el fenómeno de la *sobrefusión*, puesto que la sustancia se conservado al estado líquido en condiciones de temperatura inferiores a la de su punto de solidificación. Es este ejemplo de inercia molecular o histéresis.

El oro puro, la plata y el cobre presentan casos de sobrefusión. El zinc puede permanecer fundido 20° C. abajo de su punto de congelación.

4.—Método de Osmond, para construír curvas de enfriamiento.

En fig. 4, si en la curva de enfriamiento AB tomamos los intervalos x', x", etc. etc., correspondientes al mismo cambio de temperatura Y_o, y construímos una curva representativa de estas variaciones, usando las temperaturas de 10° en 10° C. por ejemplo, obtendremos una de enfriamiento, caracterizada especialmente, por indicar con exageración los puntos críticos; pero tiene el inconveniente de no indicar la temperatura precisa en que ocurren, por ser ésta observada en variaciones relativamente grandes. Estas son las llamadas curvas de Osmond.

5.—Construcción de curvas—Precauciones.

En un pequeño horno de gas o eléctrico se colocan unos 20 a 25 gramos del metal en un crisol de grafito, y se calienta hasta unos 50° a 100° C. arriba del punto de fusión. El tubo protector de cuarzo, donde va la copla-térca destinada a conocer la temperatura, se introduce en sustancia fundida; se hacen las conexiones convenien- de galvanómetro, y cuando la temperatura haya alcan- o un estado de equilibrio, el gas o la corriente eléctrica suspenden, y el horno y su contenido se dejan enfriar quilamente, anotando cada 10″ ó 30″ segundos, el tiem- y el voltaje del galvanómetro (milivolts): de estos da- deducen por conversiones sencillas las variables, tem- ura y tiempo de la curva de enfriamiento.

Es evidente que las anormalidades de las curvas pue- er debidas no sólo a cambios internos del cuerpo, si- también a perturbaciones externas (del ambiente en que nifica el enfriamiento, por ejemplo). tuste inconveniente se evita calentando al mismo tiem- cie la sustancia por analizar otra neutra (sin puntos s), como el platino o la porcelana, en el mismo horno prando su curva de enfriamiento. De este modo puede nirse fácilmente si las inflexiones o anormalidades ob- das en la curva primera son debidas a cambios inter- -(en cuyo caso la segunda curva seguirá su forma teó- a)—o si se deben a perturbaciones externas, pues en es- último caso existirán dichas anormalidades en ambas rvas.

—Clasificación de los sistemas binarios en lo relativo a su punto de fusión.

Para concluír diré que una de las mayores aplicacio- nes del *análisis térmico*, es la determinación del punto de congelación de las aleaciones binarias y ternarias. Experi- mentalmente se ha llegado a deducir leyes generales a este respecto, sobre todo para las aleaciones binarias.

Estas se han clasificado en dos grandes grupos, a sa- ber:

I—Cuando las dos sustancias no forman compuestos químicos.

II—Cuando las dos sustancias forman compuestos químicos.

Cada uno de estos dos grupos tiene hasta cuatro divisiones, según que:

A—Las dos sustancias sean recíprocamente solubles en todas proporciones en los estados líquido y sólido.

B—Las dos sustancias sean recíprocamente solubles en todas proporciones en estado líquido, pero completamente insolubles en el sólido.

C—Las dos sustancias sean recíprocamente solubles en todas proporciones en estado líquido, y sólo parcialmente al estado sólido.

D—Las dos sustancias sean sólo parcialmente recíprocamente solubles al estado líquido, siendo la solubilidad en este caso una función de la temperatura.

Estas divisiones a su vez tienen otras subdivisiones relativas a la presencia de eutécticos, disminución del punto de fusión respecto del de los dos componentes, o sólo de uno de ellos, etc. etc.

La clasificación ha sido basada principalmente en los estudios de B. Roozeboom's.

JUAN DE D. HIGUITA L.

Medellín, Diciembre 2 de 1913.

INFORME REGLAMENTARIO

rendido por el Sr. Rector de la Escuela Nacional de Minas al Sr. Ministro de Instrucción Pública, en Junio de 1913.

Ministro de Instrucción Pública.—*Bogotá.*

Tengo el honor de rendir a Ud. el informe relativo a la Escuela Nacional de Minas en lo que se refiere al año corrido desde el 22 de Mayo de 1912, fecha en que presenté el que fue incorporado en la memoria del Ministro para las últimas sesiones del Congreso.

Personal directivo y docente.—El Consejo Directivo lo han formado el Sr. Gobernador del Departamento, Dr. Clodomiro Ramírez, su Presidente nato; el suscrito Rector de la Escuela, Vicepresidente; los Sres. Dres. Juan de la C. Posada, Alejandro López, Luis M. Mejía Alvarez y Jorge Rodríguez.

Ha desempeñado el cargo de Vicerrector Secretario el Dr. Roberto Luis Restrepo y los de Pasante Preparador y Pasante ordinario, los Sres. D. Alejandro Botero L. y D. Jorge León Uribe.