

La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales

S. SURINACH, M. D. BARO, S. BORDAS, N. CLAVAGUERA, M. T. CLAVAGUERA-MORA

Física de Materiales, Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra

RESUMEN.—La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales.

Se pone de manifiesto la idoneidad de la técnica de calorimetría diferencial de barrido para la caracterización de materiales. Se presentan ejemplos específicos de aplicación de dicha técnica en el estudio de los fenómenos ligados a la transición vítrea y cinética de cristalización de vidrios calcogenuros y metálicos así como en el estudio de la reordenación de fases desordenadas metastables.

ABSTRACT.—Differential Scanning Calorimetry (DSC) and its application on Materials Science.

The use of differential scanning calorimetry as a tool to characterize materials is stressed. Specific applications such as glass transition phenomena, crystallization kinetics of chalcogenide and metallic glasses, and study of the formation of stable ordered phases from metastable disordered ones are presented.

1. INTRODUCCION

La calorimetría diferencial de barrido, o DSC, es una técnica experimental dinámica que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas. La calorimetría diferencial de barrido se ha revelado como una técnica importante en el campo de la Ciencia de Materiales debido a su elevado grado de sensibilidad y a su rápida velocidad de análisis. Por otra parte, es bien sabido que el conocimiento de la estabilidad térmica de un material, así como la completa caracterización de sus transiciones, es de primordial interés en los materiales con potenciales aplicaciones industriales. El objetivo planteado es estudiar la influencia del tratamiento térmico sobre la microestructura y, en consecuencia, las propiedades de un material para determinar de esta forma el tratamiento más adecuado.

En el presente trabajo, vamos a presentar algunos ejemplos de aplicación de la técnica de DSC a diversos tipos de materiales que han sido estudiados por el Grupo de Física de Materiales de la Universidad Autónoma de Barcelona, en los últimos años. Dichos materiales han sido obtenidos tanto por solidificación rápida o ultrarrápida, como por aleado mecánico, y en ellos se ha realizado, entre otras cosas, la caracterización del estado amorfo y/o nanocristalino, el estudio de las transiciones orden-desorden y de las relajaciones estructurales introducidas por el proceso de fabricación, así como su seguimiento. Se presentarán resultados sobre vidrios calcogenuros, vidrios metálicos y materiales nanocristalinos magnéticamente blandos a base de Fe, imanes permanentes de NdFeB con elevada coercitividad y compuestos intermetálicos a base de Ni_3Al .

2. PRINCIPIO Y UTILIDADES DE LA CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

En la técnica experimental de Calorimetría Diferencial de Barrido se dispone de dos cápsulas (1). Una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra está generalmente vacía y es la llamada cápsula de referencia. Se usan calefactores individuales para cada cápsula y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta cualquier diferencia, los calefactores individuales se corregirán de tal manera que la temperatura se mantendrá igual en ambas cápsulas. Es decir, cuando tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas.

Como regla general, puede decirse que todas las transformaciones o reacciones donde se produce un cambio de energía, pueden medirse por DSC. Entre las diversas utilidades de la técnica de DSC podemos destacar las siguientes:

- Medidas de capacidad calorífica aparente (fenómenos de relajación estructural).
- Determinación de temperaturas características de transformación o de transición tales como: transición vítrea, transición ferro-paramagnética, cristalización, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, isomerización, etc.
- Estabilidad térmica de los materiales.
- Cinética de cristalización de los materiales.

Lógicamente, para identificar el tipo de transformación que tiene lugar a una determinada temperatura, es preciso acudir, la mayor parte de las veces, a técnicas experimentales complementarias que nos permitan ratificar la validez de las conclusiones extraídas de las curvas de DSC.

3. ALGUNOS EJEMPLOS DE APLICACION DE LA TECNICA DE DSC

En el presente trabajo, vamos a describir algunos ejemplos de aplicación del DSC a diversos tipos de materiales que hemos estudiado en los últimos años. Vamos a presentar ejemplos de algunas de las transformaciones que pueden visualizarse mediante la técnica de DSC cuando se activa térmicamente un material al someterlo, por ejemplo, a un calentamiento a velocidad constante. Una parte de los materiales estudiados han sido preparados tanto por solidificación rápida (vidrios calcogenuros, velocidades de enfriamiento del orden de 100 K/s), como por solidificación ultrarrápida, método de la rueda fría o «melt spinning» (2) (materiales amorfos o nanocristalinos basados en RE-TM y M-TM). Otra de las vías de fabricación ha sido por reacción en fase sólida, mediante la técnica del aleado mecánico («mechanical alloying») o de molienda mecánica («mechanical grinding»), según se parta de los elementos por separado o del compuesto previamente formado (3-5).

3.1. Relajación de tensiones mecánicas, temperatura de Curie y cristalización

Uno de los primeros fenómenos térmicos que suele observarse al calentar un material, es una reacción exotérmica,

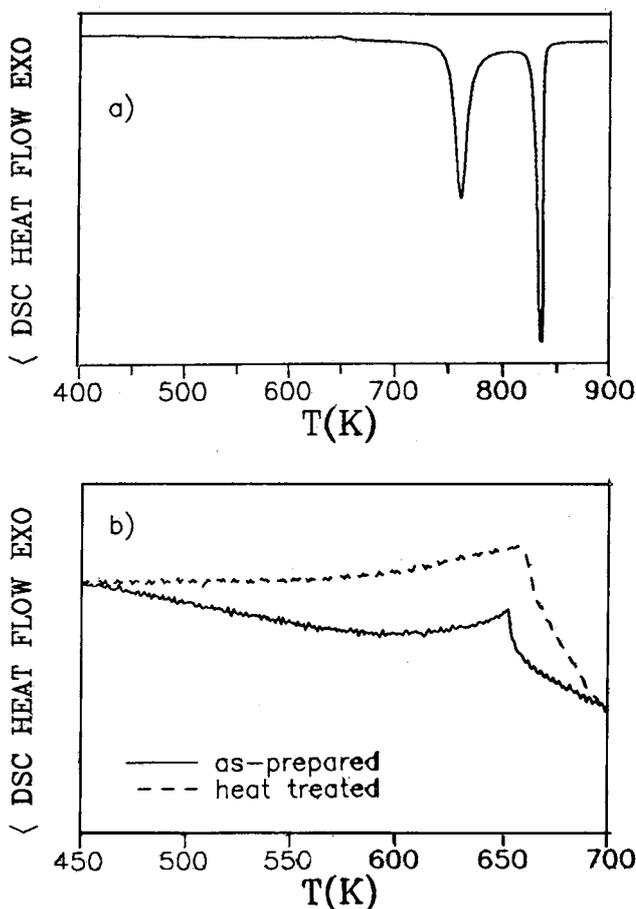


Fig. 1.—Curvas de DSC correspondientes a una aleación amorfa de $Fe_{75}B_{10}Si_{15}$, obtenida por «melt spinning» (velocidad de calentamiento de 40 K/min). a) Curva total; b) Ampliación de la zona anterior a la cristalización. La curva en trazo continuo corresponde a la cinta recién preparada, mientras que la curva discontinua corresponde a la cinta sometida a un recocido previo.

ca, correspondiente a la relajación de las tensiones mecánicas introducidas durante el proceso de fabricación. Un ejemplo de esto se observa en la figura 1, la cual corresponde al calentamiento de una cinta amorfa de una aleación del sistema Fe-B-Si obtenida por «melt spinning» (6). En la figura pueden apreciarse dos procesos exotérmicos bien diferenciados correspondientes a la cristalización, en dos etapas, del material. Ahora bien, un análisis detallado de la señal de DSC, tal como el presentado en la figura 1b, nos permite visualizar la existencia de varios procesos anteriores a la cristalización. En dicha figura 1b se aprecia un amplio proceso exotérmico (entre 450 y 650 K), correspondiente a la relajación de tensiones del material preparado por solidificación ultrarrápida, seguido de un proceso endotérmico agudo, correspondiente a la transición ferro-paramagnética, a partir del cual puede determinarse la temperatura de Curie de la fase amorfa del material. Un tratamiento térmico adecuado permite eliminar el proceso exotérmico de relajación (por ejemplo un recocido isoterma de 2 h a ~ 600 K) tal como se muestra en la figura 1b. Como puede apreciarse en dicha figura, la temperatura de Curie se retrasa al someterse la muestra a un recocido isoterma controlado. Este fenómeno es frecuente en los vidrios ferromagnéticos blandos (7).

3.2. Transición vítrea y capacidad calorífica aparente

Otra de las transiciones que experimentan la mayor parte de los materiales vítreos y que puede ser fácilmente observada por DSC es la transición vítrea, es decir el paso del material vítreo a líquido subenfriado, o viceversa. Esto es debido al hecho que al calentar, o enfriar, un vidrio su capacidad calorífica, C_p , aumenta o disminuye, en un valor del orden de la mitad de su valor original en el corto intervalo de temperaturas en que tiene lugar la transición líquido subenfriado $\leftarrow \rightarrow$ /vidrio. La técnica de DSC permite realizar medidas absolutas de capacidad calorífica, a partir de las cuales se pueden evaluar las variaciones de entalpía o de entropía en la transición (8). En la figura 2 se presentan las medidas de capacidad calorífica en función de la temperatura en el entorno de la transición vítrea para aleaciones vítreas del sistema Ge-Se (9). Puede apreciarse el desplazamiento de la temperatura de la transición vítrea al variar el contenido en Ge.

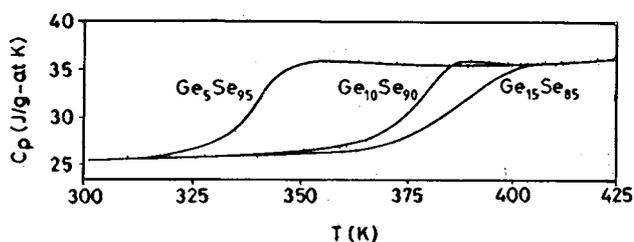


Fig. 2.—Capacidad calorífica en función de la temperatura para diversas aleaciones vítreas del sistema Ge-Se (velocidad de calentamiento: 20 K/min).

Hay que resaltar que, como en cualquier otra técnica experimental, el análisis de la señal de DSC no es evidente. Una forma general de proceder consiste en realizar, después del primer calentamiento de la sustancia en estudio, un enfriamiento, a una velocidad no muy rápida, seguido de un segundo calentamiento, en las mismas condiciones experimentales que en el primer calentamiento. El objetivo de este pro-

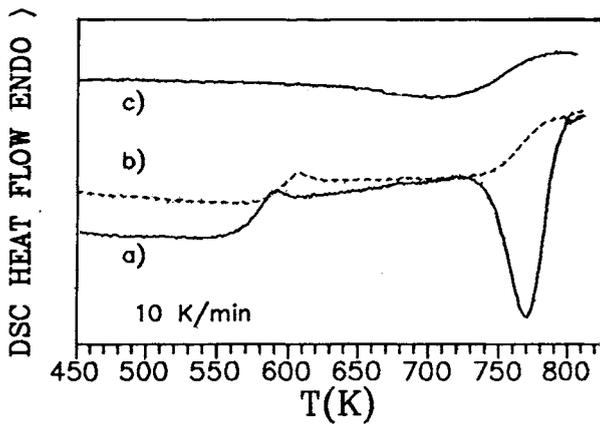


Fig. 3.—Curvas de DSC de la aleación vítrea $Ge_{25}Sb_{20}S_{55}$ (velocidad de calentamiento de 10 K/min). a) Primer calentamiento hasta 825 K; b) segundo calentamiento; y c) primer calentamiento de un vidrio de composición GeS_2 .

ceder es la determinación precisa de los cambios térmicos ocurridos en el primer calentamiento. Por ejemplo, en la figura 3 la curva a) corresponde al primer calentamiento realizado hasta la temperatura de 825 K en una aleación amorfa de $GeSSb$. En ella se observa una transición vítrea y un pico de cristalización. Como puede apreciarse existe un desplazamiento en la señal entre el inicio y el final del pico. Un segundo calentamiento (curva b), nos permite observar dos saltos en la señal. El primero de ellos se halla a temperaturas próximas a la transición vítrea de la muestra amorfa, pero es más pequeño, lo cual indica que la muestra ha cristalizado parcialmente. El segundo de los saltos se halla en el mismo intervalo de temperaturas que el pico de cristalización, coincidiendo la magnitud del salto con la observada entre el inicio y el final del pico de cristalización. La curva c) corresponde a la transición vítrea del compuesto GeS_2 (10).

Los fenómenos cinéticos inherentes a la relajación estructural propia de la metaestabilidad del vidrio pueden ponerse de manifiesto mediante medidas de la capacidad calóri-

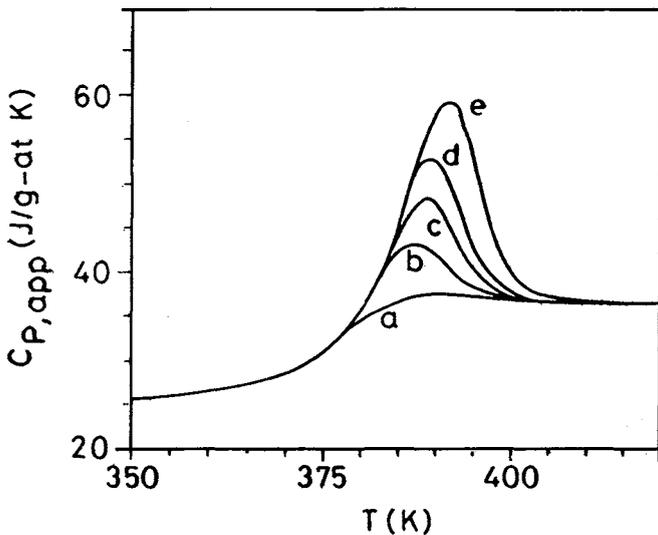


Fig. 4.—Capacidad calorífica aparente de la aleación vítrea $Ge_{10}Se_{90}$ obtenida en un calentamiento a 20 K/min después de someter la muestra a un recocido previo a 345 K durante; a) 0 h.; b) 1 h.; c) 3 h.; d) 6 h. y e) 48 h.

fica aparente. En la figura 4 se presentan los resultados de dichas medidas sobre una aleación vítrea también del sistema Ge-Se sometida a diversos tratamientos isoterms durante los cuales ha experimentado relajación estructural (9). Como puede apreciarse, a medida que aumenta el tiempo de recocido aumenta el exceso de capacidad calorífica aparente en la transición vítrea. Este efecto es debido a que al calentar el vidrio, posteriormente a su recocido isotermo, hasta la transición vítrea, éste debe recuperar la entalpía relajada durante el recocido y por ello, se observa una capacidad calorífica en exceso respecto al material no tratado. Dicha energía liberada se visualiza en la capacidad calorífica aparente como un pico tanto más acentuado cuanto mayor es el tiempo de tratamiento isotermo. Estudios similares han sido efectuados sobre vidrios metálicos (11). En dichos vidrios se produce además la relajación de tensiones, por lo cual la evolución de la capacidad calorífica aparente es más compleja. En la figura 5 se presenta dicha evolución para un vidrio metálico del sistema Fe-Ni-B. La curva (a) corresponde a la muestra recién preparada por solidificación ultrarrápida y las curvas (b) a (e) corresponden a la muestra previamente sometida a diversos tratamientos térmicos. Dichos tratamientos térmicos provocan la relajación parcial de tensiones, que se manifiesta por una disminución del amplio proceso exotérmico mencionado anteriormente, al mismo tiempo que la relajación estructural, conducente a la aparición del proceso endotérmico al efectuar el calentamiento. Ambos efectos se solapan parcialmente en temperatura dando como resultado las curvas presentadas en la figura 5.

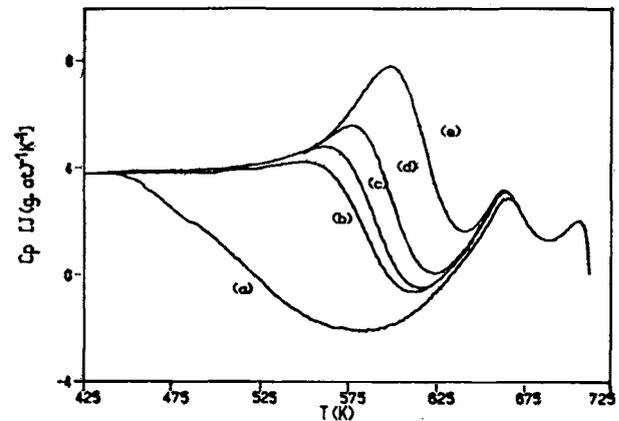


Fig. 5.—Capacidad calorífica (relativa al cristal) de una aleación amorfa recién preparada de composición $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$, recocida previamente a 500 K durante; a) 0 h.; b) 0,5 h.; c) 1 h.; d) 3 h. y e) 17 h.

3.3. Cinética de cristalización

Como se ha comentado anteriormente, al calentar un vidrio por encima de la temperatura de transición vítrea, se produce la cristalización del mismo. Empleando la técnica de DSC puede realizarse una caracterización cinética del proceso de cristalización mediante experiencias tanto no isotermas, a velocidad de calentamiento constante, como isotermas. En este último caso, el material se calienta bruscamente hasta la temperatura deseada y se mantiene a dicha temperatura mientras la muestra experimenta la transición líquido subenfriado $\leftarrow \rightarrow$ cristal. En la figura 6a se muestran los resultados experimentales obtenidos al cristalizar, en condiciones isotermas, un vidrio metálico del sistema Ni-Si-B

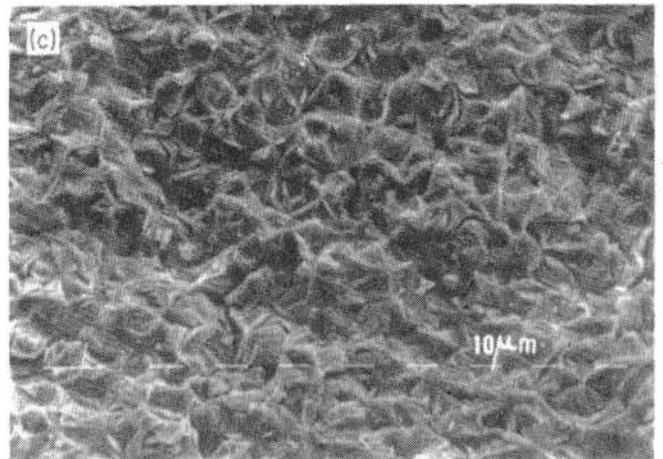
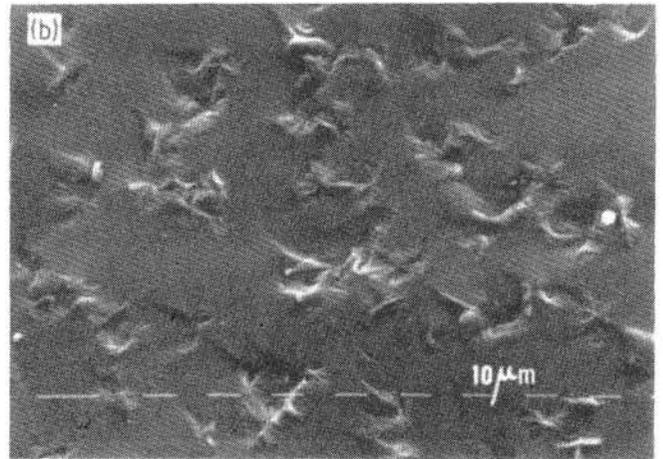
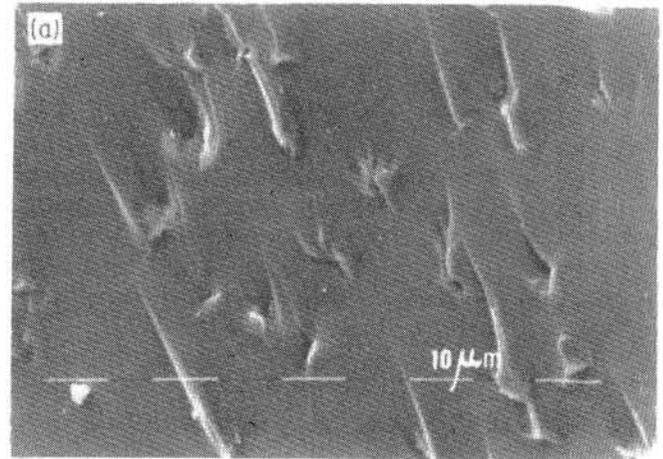
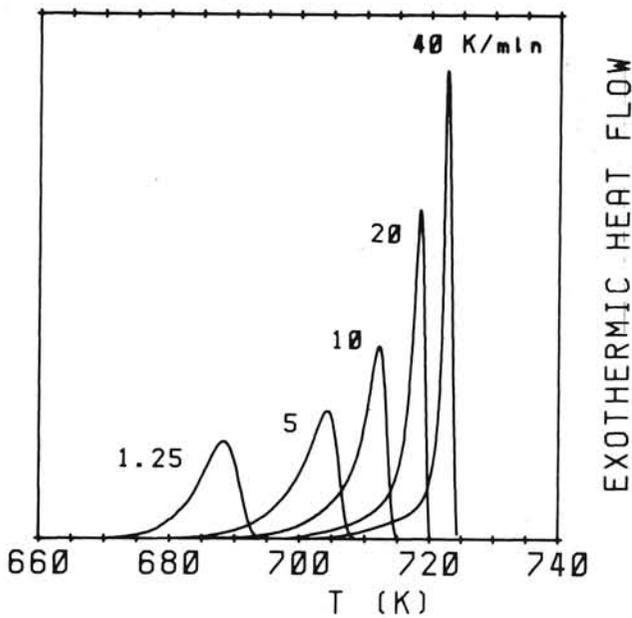
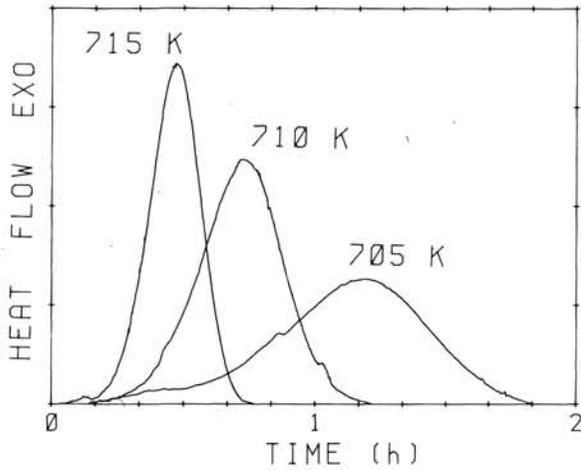


Fig. 6.—a) Curvas isotermas de DSC del proceso de cristalización de una aleación amorfa de composición $Ni_{78}Si_8B_{14}$. b) Curvas de DSC, obtenidas a diversas velocidades de calentamiento, del proceso de cristalización de una aleación amorfa de composición $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$.

Fig. 7.—Evolución del proceso de cristalización de una aleación vítrea de composición $(GeSe)_{75}(Sb_2Te_3)_{25}$ sometida a diversos tratamientos térmicos (fotos obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido).

(12). En ella se observa que, al aumentar la temperatura, el pico exotérmico asociado al proceso se hace más agudo, empezando más rápidamente y completándose en un tiempo menor. En condiciones de calentamiento continuo, a velocidad constante, como en el caso de la aleación de FeNiB (figura 6b), al aumentar la velocidad de calentamiento el proceso exotérmico se desplaza hacia temperaturas más elevadas (13).

Otra de las ventajas de la utilización de la técnica de DSC es que nos permite detener el proceso de cristalización del material en un punto dado, mediante tratamientos isotérmicos de tiempo controlado o mediante calentamiento a velocidad constante hasta una temperatura preseleccionada. Las muestras así preparadas (y posteriormente enfriadas a temperatura ambiente) pueden analizarse por difracción de rayos X y por microscopía óptica y/o electrónica, con el objeto de caracterizar morfológica y estructuralmente el proceso de cristalización. En la figura 7 puede observarse la evolución de la microestructura de una aleación amorfa del sistema Ge-Se-Sb-Te (14) sometida a diversos recocidos isoter-

mos. En la serie de micrografías puede apreciarse la aparición de los núcleos cristalinos, así como su posterior crecimiento.

El conocimiento de la cinética del proceso de cristalización, es de importancia trascendental en el estudio de los materiales, ya que nos permite, por ejemplo, acceder a una determinada microestructura en función de la aplicación deseada. La caracterización cinética implica el conocimiento de la ecuación cinética fundamental que rige el proceso de cristalización (15)

$$dx/dt = k(T)f(x)$$

donde x es la fracción transformada de material en el tiempo t a la temperatura T , $f(x)$ es una función que refleja el mecanismo de cristalización y $k(T)$ la constante de velocidad, generalmente dada por una expresión de Arrhenius.

$$k(T) = K_0 \exp(-E/RT)$$

siendo E la energía de activación, y k_0 un factor de frecuencia. El conocimiento de los parámetros anteriores nos permiten integrar la ecuación cinética fundamental, y por lo tanto construir los diagramas de transformación-tiempo-temperatura (T-T-T) y velocidad de calentamiento-temperatura (T-HR-T) (16-17), los cuales nos dirán cuáles son los tratamientos térmicos más adecuados a realizar.

Los diagramas T-T-T (figura 8 sup) nos permiten determinar el tiempo de recocido necesario, a una temperatura dada, para obtener una fracción cristalizada del material inicialmente vítreo. Los diagramas T-HR-T (figura 8 inf) nos permiten determinar hasta qué temperatura tenemos que calentar una muestra, a una velocidad dada, para obtener una determinada fracción transformada del material. Como ejemplo de aplicación podemos citar las aleaciones de NdFeB, las cuales son la base de nuevos imanes permanen-

tes. Estas aleaciones deben sus propiedades magnéticas duras a su microestructura. A partir del conocimiento de los diagramas T-T-T y T-HR-T, se ha podido diseñar el tratamiento térmico óptimo que nos permita obtener una granulometría más fina y por lo tanto un mejor comportamiento magnético (18-20).

3.4. Transiciones orden \leftrightarrow desorden

Un ejemplo de la aplicación de la técnica de DSC al estudio de los materiales obtenidos por molienda mecánica es el seguimiento del proceso de ordenación de la fase $L1_2$ de la fase desordenada fcc en compuestos intermedios a base de Ni_3Al (21).

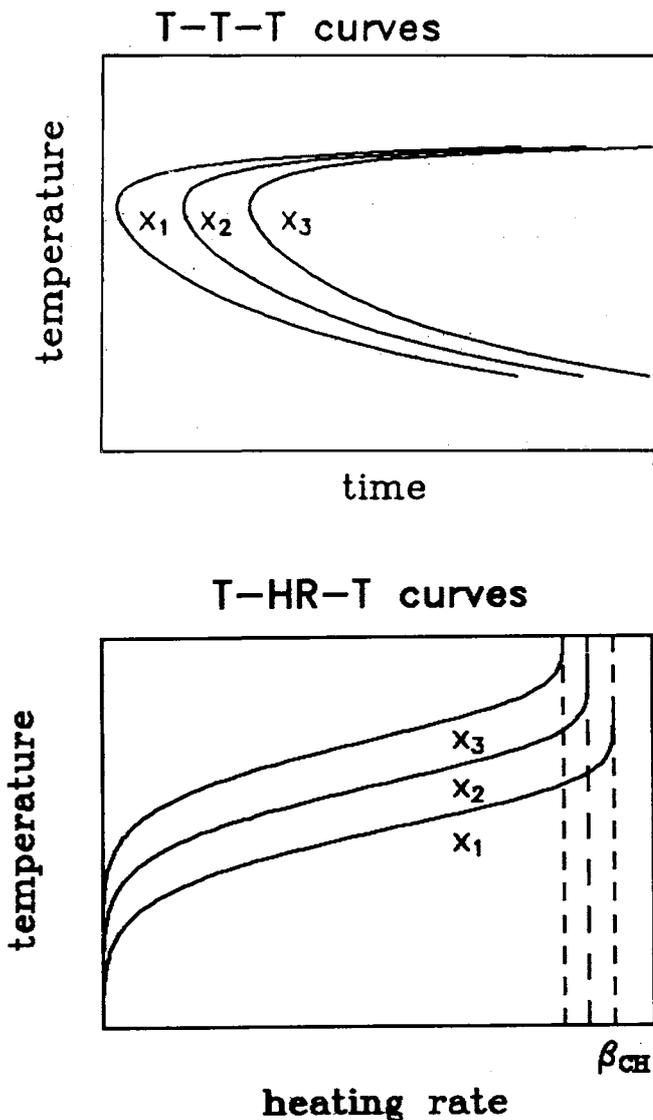


Fig. 8.—Diagramas T-T-T (figura superior) y diagramas T-HR-T (figura inferior) para diversos valores de la fracción cristalizada x .

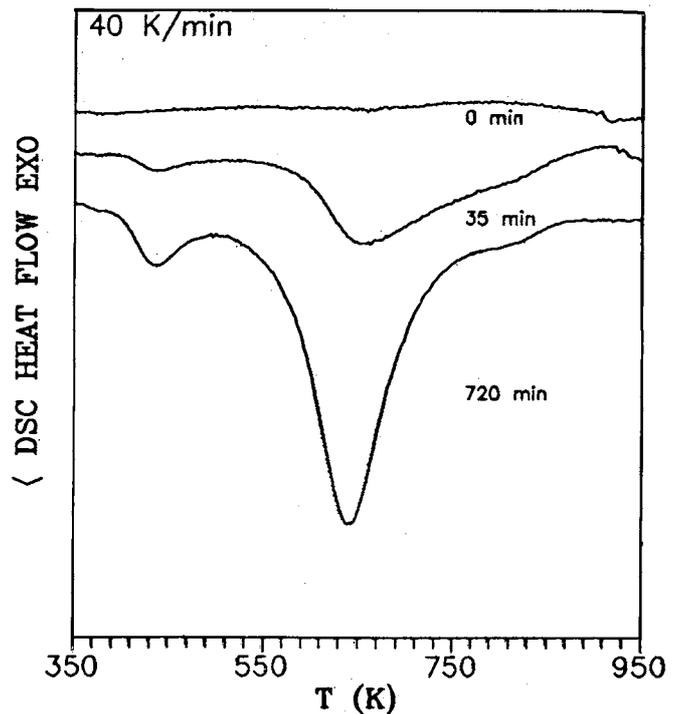


Fig. 9.—Curvas de DSC correspondientes al proceso de reordenación de aleaciones de Ni_3Al , para diversos tiempos de desorden.

En la figura 9 se visualiza el proceso de reorden en las curvas DSC cuando las aleaciones previamente desordenadas son activadas térmicamente mediante calentamientos a velocidad controlada. Como puede apreciarse en dicha figura, a mayor tiempo de molienda la energía desprendida durante el reordenamiento es mayor, lo cual indica el grado de desorden alcanzado. En estas aleaciones, se ha realizado un calentamiento a 40 K/min, desde temperatura ambiente hasta 523 K, de la muestra previamente sometida a molienda durante 720 minutos, seguido de un tratamiento isoterma a esta temperatura durante un tiempo determinado. Un análisis detallado de la señal isoterma de DSC nos permite constatar un decrecimiento continuo de la señal (figura 10), comportamiento muy diferente al observado en los procesos anteriores (figura 6a) en los cuales se apreciaba la existencia de un máximo en la señal de DSC. Un calentamiento posterior de la muestra recocida, nos indica que el pico de reorden ha disminuido apreciablemente (figura 11). Este comportamiento calorimétrico supuestamente anómalo apunta que el

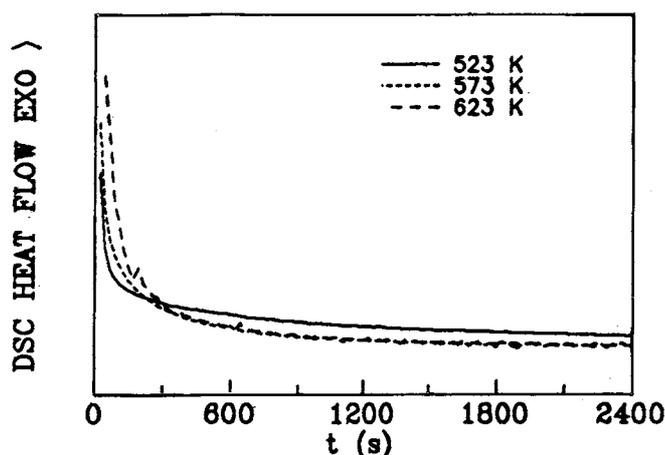


Fig. 10.—Curvas isotermas de DSC correspondientes al proceso de reorden de una aleación de Ni_3Al previamente desordenada.

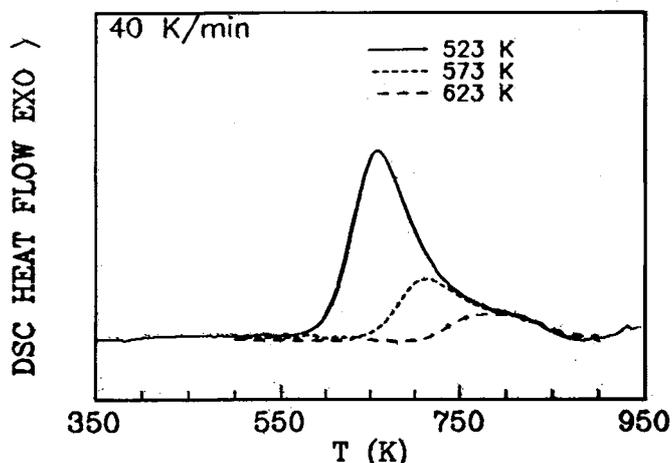


Fig. 11.—Curvas de DSC correspondientes al calentamiento de una aleación de Ni_3Al desordenada, sometida a diversos tratamientos isotermos.

proceso observado corresponde a un crecimiento cristalino de núcleos preexistentes (22).

4. CONCLUSIONES

La calorimetría diferencial de barrido, debido a su elevado grado de sensibilidad y a su alta velocidad de análisis, se ha convertido en una técnica experimental de gran importancia en la Ciencia de Materiales.

Una de las mayores ventajas de la técnica de DSC es que el mismo equipo permite realizar medidas y/o el tratamiento térmico deseado con gran precisión. Este hecho posibilita estudios complementarios con otras técnicas, principalmente microscópicas para caracterizar las transformaciones observadas por DSC.

Se ha puesto de relieve la importancia de los estudios por DSC para caracterizar materiales preparados por métodos no convencionales en fase cristalina ordenada o desordenada y en fase amorfa. En particular, en el caso de materiales amorfos, la técnica de DSC es muy útil para establecer la estabilidad térmica de la fase amorfa. Asimismo, en el caso de materiales cristalinos obtenidos por técnicas de solidificación rápida o ultrarrápida, la presencia y aniquilación de tensiones mecánicas puede detectarse fácilmente si conlleva un fenómeno energético como es a menudo el caso. En ge-

neral, cualquier proceso que pueda activarse térmicamente puede estudiarse por DSC y llegar a caracterizar la cinética de transformación. Todo ello hace que dicha técnica sea indispensable actualmente para la caracterización de materiales.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido subvencionado por la CICYT a través del proyecto MAT90-0454.

5. BIBLIOGRAFIA

1. NAUGHTON, J. L. Mc y MORTIMER, C. T.: «IRS: Physical Chemistry», Serie 2, vol. 10, Butterworths, Londres, 1975.
2. ANANTHARAMAN, T. R. ed: «Metallic Glasses. Production, properties and applications», *Trans. Tech. Publ., Switzerland*, 1974.
3. SCHULTZ, L.: Glass formation by mechanical alloying. *J. Less Common-Metals*, 145 (1988), 233-249.
4. SURINACH, S., BARÓ, M. D., SEGURA, J., CLAVAGUERA, N. y CLAVAGUERA-MORA, M. T.: Amorphization of soft magnetic alloys by the mechanical alloying technique. *Mater. Sci. Eng.*, A134 (1991), 1368-1371.
5. SURINACH, S., BARÓ, M. D., SEGURA, J., CLAVAGUERA, N. y CLAVAGUERA-MORA, M. T.: Preparation of Iron-Metalloid amorphous powders by mechanical alloying. *Mater. Sci. Forum.*, *Trans. Tech. Publ.*, Switzerland, 1991 (en prensa).
6. SURINACH, S., BARÓ, M. D., CLAVAGUERA, N.: On the crystallization kinetics of Fe-B-Si metallic glasses. *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 157 (1988), 395-399.
7. BARÓ, M. D., SURINACH, S., CLAVAGUERA-MORA, M. T., y CLAVAGUERA, N.: Glass-to-crystalline transformation in rapidly quenched $Fe_{78}B_9Si_{13}$ ferromagnetic alloy. *J. Non-Cryst. Solids*, 69 (1984), 105-115.
8. CLAVAGUERA-MORA, M. T., SURINACH, S., BARÓ, M. D. y CLAVAGUERA, N.: Thermodynamic and thermokinetic characteristics of the glass transition in a $GeSe_2-GeTe-Sb_2Te_3$ alloy. *J. Non-Cryst. Solids*, 86 (1986), 311-321.
9. CLAVAGUERA-MORA, M. T., BARÓ, M. D., SURINACH, S., SAURINA, J. y CLAVAGUERA, N.: Enthalpy recovery in Se rich Ge-Se glasses during isothermal annealing and continuous heating. *J. Non-Cryst. Solids*, 131-133 (1991), 479-482.
10. BARÓ, M. D., SURINACH, S., CLAVAGUERA-MORA, M. T., CLAVAGUERA, N., BARTA, C., RYSAVA, N. y TRISKA, A.: A crystallization study of the $Ge_{25}Sb_{20}S_{55}$ glassy alloy. *J. Mater. Sci.*, 26 (1991), 678-682.
11. CLAVAGUERA-MORA, M. T., BARÓ, M. D., SURINACH, S., CLAVAGUERA, N., PARELLADA, J., CRESPO, D. y PRADELL, T.: Direct evidence of two different relaxation processes induced by heat treatment on $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ glassy ribbons. *J. Phys. F*, 18 (1988), 2669-2681.
12. BARÓ, M. D., CLAVAGUERA, N. y SURINACH, S.: The crystallization process of $Ni_{78}Si_8B_{14}$ amorphous alloys. *Mater. Sci. and Eng.*, 97 (1988), 333-336.

13. BARÓ, M. D., SURINACH, S., CLAVAGUERA-MORA, M. T. y CLAVAGUERA, N.: Crystallization behaviour of $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ metallic glass under isothermal and continuous heating conditions. Current topics in noncrystalline solids (Ed. M. D. Baró, N. Clavaguera, World Scientific, Singapore 1986), 243-249.
14. SURINACH, S., BARÓ, M. D., CLAVAGUERA-MORA, M. T. y CLAVAGUERA, N.: Glass formation and crystallization in the $GeSe_2-Sb_2Te_3$ system. *J. Mater. Sci.*, 19 (1984), 3005-3012.
15. SURINACH, S., BARÓ, M. D., CLAVAGUERA-MORA, M. T. y CLAVAGUERA, N.: Kinetic study of isothermal and continuous heating crystallization in $GeSe_2-GeTe-Sb_2Te_3$ alloy glasses. *Non-Cryst. Solids*, 58 (1983), 209-217.
16. SURINACH, S., BARÓ, M. D., DIEGO, J. A., CLAVAGUERA, N. y CLAVAGUERA-MORA, M. T.: Crystallization behaviour of $Fe_{67.515}Nb_{1.5}B_{16}$ metallic glass. *Acta Metall. Mater.* 40 (1992) 37-42.
17. CLAVAGUERA-MORA, M. T. SURINACH, S., BARÓ, M. D., BORDÁS, S. y CLAVAGUERA, N.: Crystallization kinetic studies: a means to evaluate time-temperature-transformation curves. Application to metallic glasses. *J. Thermal Anal.*, 37 (1991) 1261-1268.
18. CLAVAGUERA-MORA, M. T., BARÓ, M. D., SURINACH, S. y CLAVAGUERA, N.: Crystallization behaviour of some melt spun Nd-Fe-B alloys. *J. Mater. Res.*, 5 (1990), 1201-1206.
19. CLAVAGUERA-MORA, M. T., BARÓ, M. D., SURINACH, S., DIEGO, J. A. y CLAVAGUERA, N.: Magnetization versus heat treatment in rapidly solidified NdFeB alloys. *IEEE Trans.*, 26 (1990) 2613-2615.
20. CLAVAGUERA-MORA, M. T. DIEGO, J. A., BARÓ, M. D., SURINACH, S., CLAVAGUERA, N., GONZALEZ, J. M. y CEBOLLEDA, F.: Coercivity through controlled crystallization in melt spun Nd-Fe-B amorphous alloys. *J. Alloys and Compounds*. (1992), (en prensa).
21. MALAGELADA, J., SURINACH, S., BARÓ, M. D., GIALANELLA, S. y CAHN, R. W.: Kinetics of ordering in Ni_3Al based alloys disordered by ball milling. *Mater. Sci. Forum.*, *Trans. Tech. Publ.*, Switzerland, 1991 (en prensa).
22. BARÓ, M. D., MALAGELADA, J., SURINACH, S., CLAVAGUERA-MORA, M. T. y CLAVAGUERA, N.: Calorimetric study of reordering of disordered Li_2Ni_3Al based alloys. European Workshop on Ordering and disordering in Alloys, Grenoble July 1991, Elsevier Science Publishers (en prensa).

AVISO A NUESTROS LECTORES

Notarán los lectores de este Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio el notable retraso en la aparición y entrega de este n.º 1 de 1992. Rogamos disculpen dicho retraso debido a causas totalmente ajenas al Comité de Redacción y pedimos al Redactor-Jefe del mismo que sepan comprender las deficiencias que puedan aparecer en este número y esperamos que el próximo y los siguientes salgan a la luz con la regularidad que venía teniendo este Boletín.

PUBLICACIONES DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO

	PRECIO (sin IVA)	
	Socios	No socios
I Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1961)	2.000	2.500
II Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1963)	2.000	2.500
III Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1963)	2.000	2.500
IV Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1967)	2.000	2.500
XI Congreso Internacional de Cerámica (Madrid, 22-28 septiembre 1968)	6.000	7.000
Terminología de los defectos del vidrio (Madrid, 1973)	2.500	3.000
Horno eléctrico de arco (I Reunión Monográfica de la Sección de Refractarios, Marbella, 28-30 mayo 1973). AGOTADO	—	—
El caolín en España (Madrid, 1974). E. Galán Huertos y J. Espinosa de los Monteros	2.000	2.500
Refractarios en colada continua (Madrid, 1974)	—	—
Refractarios en la industria petroquímica (III Reunión Monográfica de la Sección de Refractarios, Puerto de la Cruz, 2-3 mayo 1976)	2.000	2.500
Refractarios para la industria del cemento (Madrid, 1976). AGOTADO	—	—
Refractarios para tratamiento de acero y cucharas de colada, incluyendo sistemas de cierre de cucharas (XX Coloquio Internacional sobre Refractarios, Aachen, 13-14 octubre 1977) (Edit. E. Criado)	6.500	7.500
Primeras Jornadas Científicas. El color en la cerámica y el vidrio (Sevilla, 1978)	2.000	2.500
Pastas Cerámicas (Madrid, 1979). E. Gippini. AGOTADO	—	—
Segundas Jornadas Científicas. Reactividad de sólidos en cerámica y vidrio (Valencia, 1979)	2.500	3.000
Terceras Jornadas Científicas (Barcelona, 1980)	3.000	4.000
Cuartas Jornadas Científicas (Oviedo, 1981)	3.000	4.000
Separación de fases en vidrios. El sistema Na ₂ O.B ₂ O ₃ .SiO ₂ (Madrid, 1982). J. Ma. Rincón y A. Durán	2.500	3.000
I Congreso Iberoamericano de Cerámica, Vidrio y Refractarios (dos volúmenes) (Torremolinos, 7-11 junio 1982) (Madrid, 1983)	4.500	6.000
Quintas Jornadas Científicas (Santiago de Compostela, 1984)	2.500	3.000
Tablas Cerámicas (Instituto de Química Técnica, Universidad de Valencia). AGOTADO	—	—
Vocabulario para la industria de los materiales refractarios (español-francés-inglés-ruso). UNE 61-000 (Madrid, 1985) (Edit. E. Criado)	4.500	6.000
Jornadas sobre materiales refractarios y siderurgia (Arganda del Rey, 4-5 mayor 1984) (Madrid, 1985) (Edit. E. Criado)	4.500	6.000
Diccionario cerámico científico-práctico (español-inglés-alemán-francés). C. Guillem Monzonis y M. ^a C. Guillem Villar (Valencia, 1987)	5.000	6.000
Curso sobre materias primas para cerámica y vidrio (Edit. J. M. ^a González Peña, M. A. Delgado Méndez y J. J. García Rodríguez) (Madrid, 1987)	5.800	6.500
Processing of Advanced Ceramics (Edit. J. S. Moya y S. de Aza) (Madrid, 1987)	6.000	7.000
Los materiales cerámicos y vítreos en Extremadura (Edit. J. Ma. Rincón) (Mérida, 1988)	2.000	3.000
Glasses and Glass-Ceramics for Nuclear Waste Management (Edit. J. Ma. Rincón) (2. ^a Edición) (también en microficha)	4.000	5.000
Materiales refractarios en siderurgia. Revisión bibliográfica. 1980-1987.—Refractory Materials in Iron & Steelmaking a Bibliographic Review (Edit. E. Criado, A. Pastor y R. Sancho)	6.000	7.000
Ciencia y Tecnología de los Materiales Cerámicos y Vítreos. España'89 (Edit. J. Ma. Rincón) (Faenza Editrice y SECV) (Castellón, 1990)	5.000	5.800
Cerámica y Vidrio'91 (Edit. J. Ma. Rincón, F. Capel y A. Caballero) (Palma, 1991)	2.000	3.000
Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos (Edit. J. Ma. Rincón, J. Carda y J. Alarcón) (1991) (Faenza Editrice y SECV)	4.000	5.000

Los pedidos pueden dirigirse a: SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO
Ctra. de Valencia, km 24,300
ARGANDA DEL REY (Madrid)

Los envíos se realizarán por transporte urgente a PORTES DEBIDOS

SERVICIOS DE DOCUMENTACION DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO

La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio ofrece a sus socios los siguientes servicios de documentación:

- Fotocopias de artículos
- Traducciones de artículos
- Perfiles bibliográficos
- Revisiones monográficas