

Fig.4.22: Representación de las gráficas experimentales de L-L.

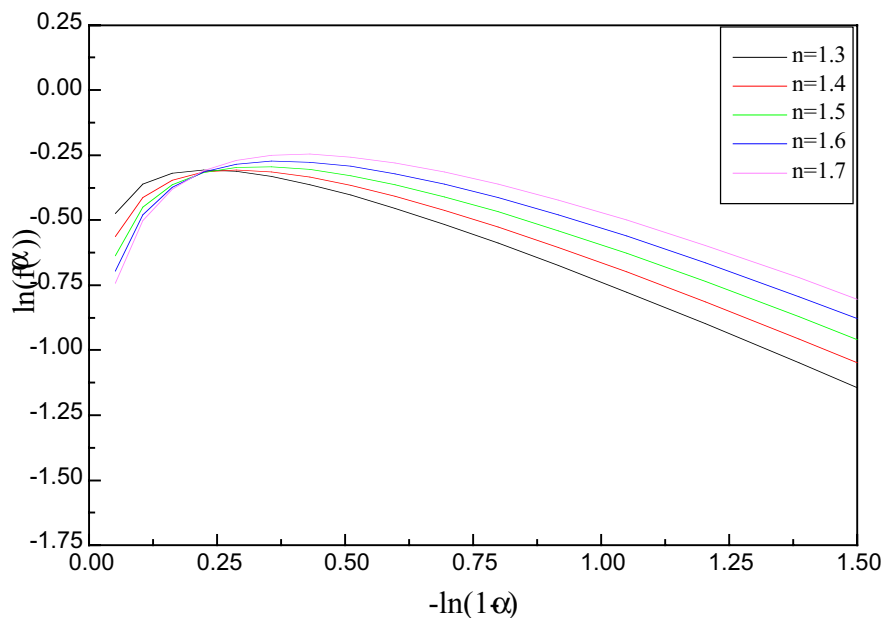


Fig.4.23: Gráficas L-L según JMAE (con $f_n(\alpha) = n(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{n-1/n}$)

Si el proceso de cristalización se describe adecuadamente mediante el modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Erofeev, es posible determinar fácilmente el valor del exponente n a

partir de experiencias en régimen isotérmico y eso gracias a las curvas LL-L ($\ln(-\ln(1-\alpha))$, $\ln(t)$).

En efecto, partiendo de la ecuación:

$$\alpha = 1 - \exp\left[-(K(T)t)^n\right] \tag{4.1}$$

$$1 - \alpha = \exp\left[-(K(T)t)^n\right] \tag{4.2}$$

Obtendremos realizando dos veces logaritmos a cada miembro de la ecuación (4.2):

$$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = n \ln(t) + n \ln(K) \tag{4.3}$$

La representación de $\ln(-\ln(1-\alpha))$ frente a $\ln(t)$ da la figura 4.24.

El exponente de la ecuación de JMAE, según este método, será el pendiente de las curvas señaladas en la figura precedente.

En esta representación no se impone, a priori, ninguna hipótesis sobre la dependencia en temperatura de la constante de velocidad de reacción, K. En particular, no se considera que siga una ley de Arrhenius, por lo tanto la representación es independiente de la existencia de una energía de activación constante.

Las curvas LL-L obtenidas muestran una pendiente inicial muy semejante a las tres temperaturas consideradas. En la tabla resumimos los valores obtenidos. Así mismo, indicamos los valores obtenidos para $\ln(K)$ y K a cada temperatura (en el tramo inicial).

Tabla.4.5: Indicando la evolución de los valores de n y K para distintos valores de la fracción transformada.

Fracción transformada	Exponente n	$\ln(K)$	$K(s^{-1})$	T(K)
$0.1 \leq \alpha \leq 0.9$	1.79 ± 0.01	-5.25 ± 0.01	$5.22 \cdot 10^3$	618.15
$0.1 \leq \alpha \leq 0.5$	1.79 ± 0.01	-4.98 ± 0.01	$6.85 \cdot 10^3$	623.15
$0.5 \leq \alpha \leq 0.9$	1.48 ± 0.01	-	-	623.15
$0.2 \leq \alpha \leq 0.3$	1.75 ± 0.01	-4.19 ± 0.01	$1.51 \cdot 10^2$	638.15
$0.3 \leq \alpha \leq 0.5$	1.60 ± 0.01	-	-	638.15
$0.5 \leq \alpha \leq 0.9$	1.11 ± 0.01	-	-	638.15

Este análisis muestra que una interpretación de los resultados más satisfactoria podría ser que en las primeras etapas de la cristalización isoterma se cumple $n \sim 1.8$. Este valor se mantiene durante todo el proceso si la temperatura es inferior a $T \sim 620\text{K}$.

Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura de la isoterma, el valor de “n” (inicialmente aproximadamente igual a 1.8) decrece a medida que avanza la reacción. Esta interpretación nos permite, además, comparar satisfactoriamente los resultados obtenidos en régimen isoterma con los resultados obtenidos en régimen no-isoterma. Efectivamente, durante el calentamiento a velocidades comprendidas entre 5 y 40 K/min, la cristalización tiene lugar en un intervalo de temperaturas comprendido entre 600-680K (a 5 K/min) y 610-710K (a 40 K/min). No es de extrañar, pues, que el exponente cinético obtenido en régimen no-isoterma sea inferior a la unidad, ya que se trata de una cristalización que se desarrolla principalmente a temperaturas superiores a 620K.

Otro aspecto a destacar se refiere a la evolución, en temperatura, de la constante $K(T)$. Si nos cénimos a las primeras etapas de la cristalización isoterma, puede considerarse que n no varía en función de la temperatura. Por lo tanto puede establecerse una ley de variación de K con la temperatura.

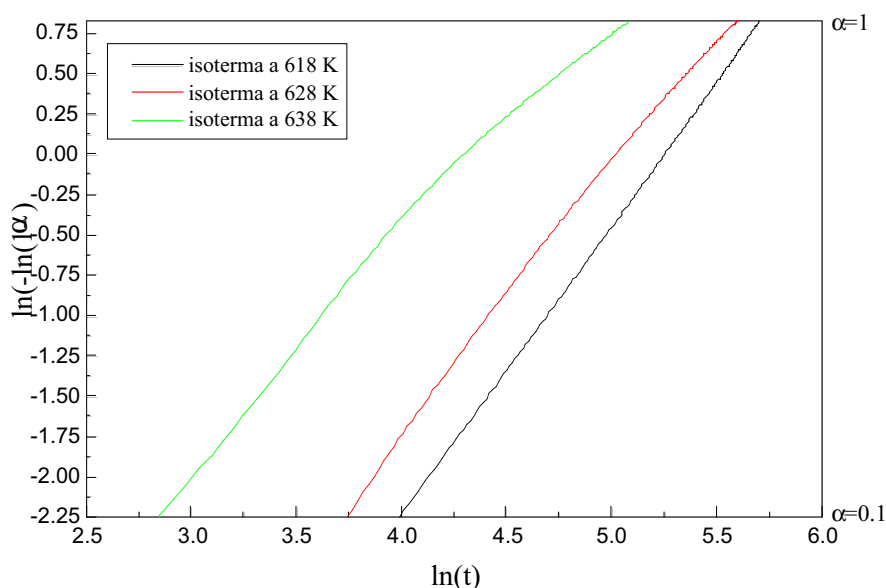


Fig.4.24: Representación de las curvas LL-L

En la figura 4.25 se representa $\ln(K)$ en función de $10^3/T$ para las tres temperaturas analizadas. Se obtiene una línea recta lo que indica que en este intervalo de temperaturas puede considerarse que K sigue una ley de Arrhenius.

La pendiente de la curva es $E/R = 20780$

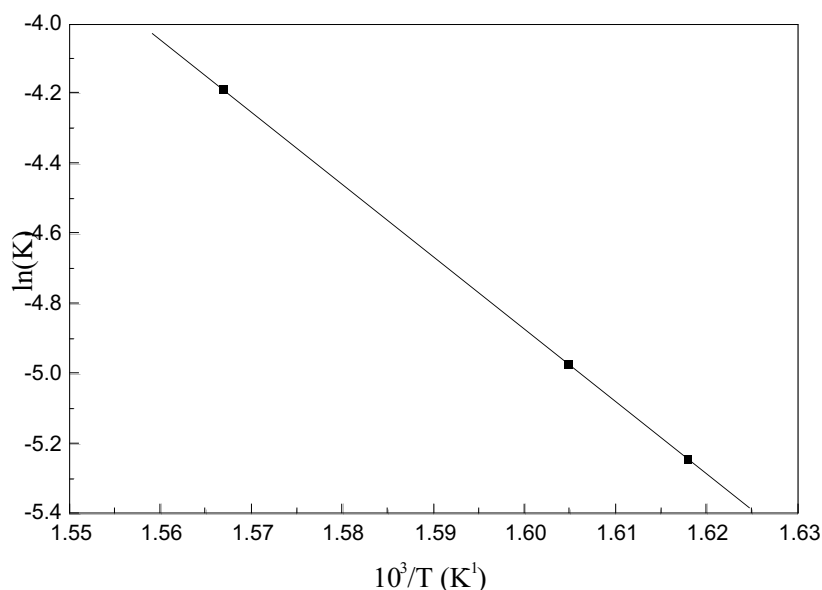


Fig.4.25: Representación de $\ln(K)$ en función de $10^3/T$

Este valor es muy próximo al obtenido precedentemente en las curvas L-L de cristalización a 618 y 623 K. Este resultado muestra que la interpretación es auto consistente.

d. Determinación de las curvas T-T-T y T-HR-T

En la figura 4.26 se muestran las curvas T-T-T para diversas α obtenidas a partir de una experiencia isoterma, considerando: $E/R = 20770$.

Constatamos que existe un buen ajuste de la curva T-T-T determinada con los datos experimentales.

En la figura 4.27 se representan las curvas T-HR-T teóricas salidas del tratamiento isotérmico de la muestra.

Si comparamos estas curvas con las obtenidas a partir de datos no-isotermos (fig.4.14 y 4.15) observamos que hay un acuerdo satisfactorio en los intervalos temperatura-tiempo de las correspondientes curvas T-T-T, para temperaturas de tratamiento isoterma superiores a 580K. Análogamente, las curvas T-HR-T tienen intervalo temperatura-velocidad de calentamiento semejantes para temperaturas inferiores a 700K.

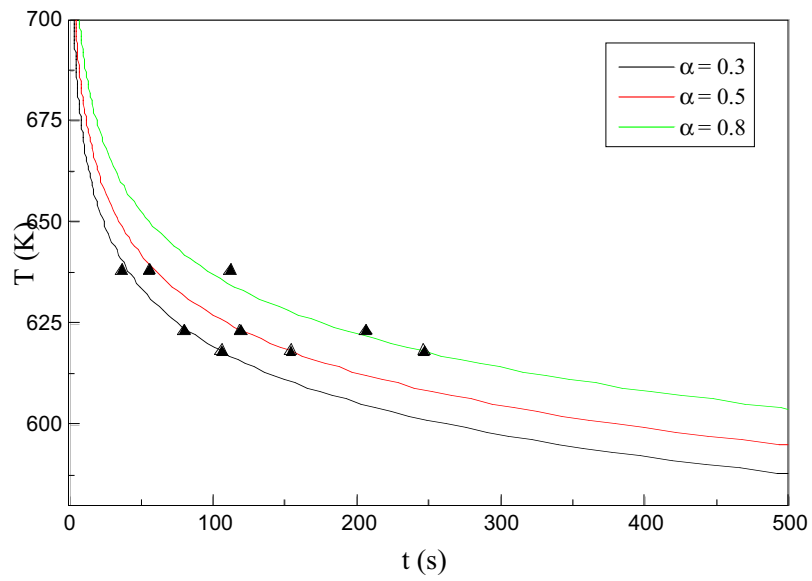


Fig.4.26: Representación de las curvas T-T-T para diferentes valores de α .

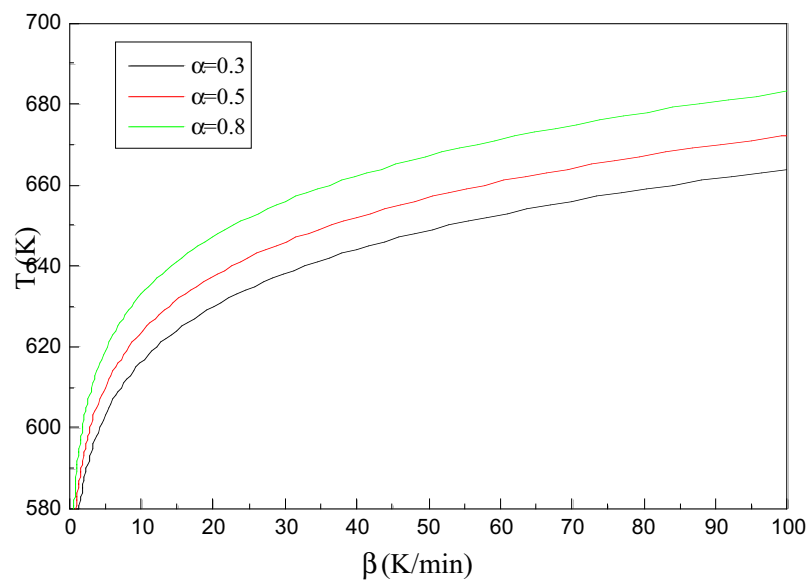


Fig.4.27: Representación de las curvas T-HR-T para diferentes valores de α .

4.1.2. Comparación entre el comportamiento térmico de las dos muestras $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$ y $(\text{GeSe}_2)_{0.58}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.42}$

4.1.2.1. Estudio de calentamiento continuo de las muestras

El estudio de calentamiento continuo de la aleación $(\text{GeSe}_2)_{0.58}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.42}$ permite la obtención de las curvas representadas en la figura 4.28 para diferentes valores de la velocidad de barrido.

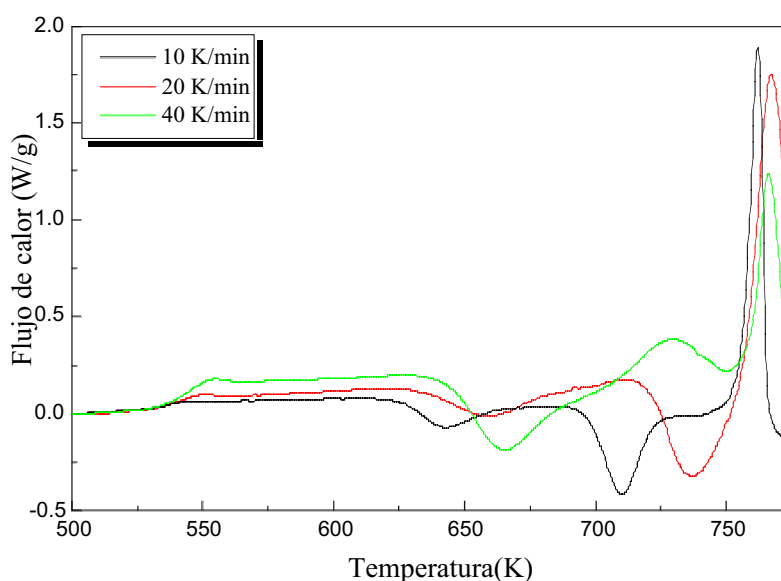


Fig.4.28: Curvas de DSC obtenidas para diversas velocidades de calentamiento de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.58}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.42}$

Constatamos que ambas muestras presentan el mismo comportamiento y dan como resultado una transición vítrea y dos picos de cristalización acompañados de un pico de fusión.

El primer y el segundo calentamiento de las dos muestras $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$ y $(\text{GeSe}_2)_{0.58}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.42}$ a 20K/min enfriando a 200K/min después de fundir la muestra, nos permite ver el resultado calorimétrico señalado en la figura 4.29. Se constata la existencia, en ambos casos, de la transición vítrea, dos picos de cristalización y un pico de fusión en el primer calentamiento. Los efectos térmicos correspondientes a la aleación $(\text{GeSe}_2)_{0.58}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.42}$ están desplazados hacia temperaturas más altas. También se constata que el segundo calentamiento de la aleación eutéctica $(\text{GeSe}_2)_{0.58}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.42}$ presenta una transición vítrea mientras que el segundo calentamiento de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$ la presenta pero de forma muy débil, tal como se ve en la figura 4.29.

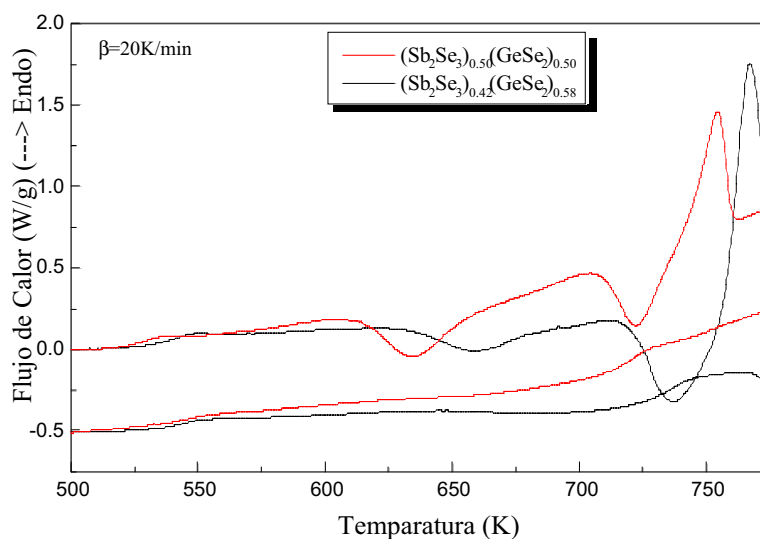


Fig.4.29: Comparación entre el primer y el segundo calentamiento de las dos muestras $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$ y $(\text{GeSe}_2)_{0.58}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.42}$ calentadas a 20K/min y enfriadas dentro del DSC a 200K/min.

Se ha realizado, para ambas muestras, un calentamiento continuo a 10K/min desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de fusión. Una vez se funde la muestra, se enfría lentamente dentro el DSC a 10K/min hasta la temperatura ambiente. Otra vez, usando la misma velocidad de calentamiento se vuelve a calentar la muestra desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de fusión. El resultado calorimétrico está representado sucesivamente para $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$ y $(\text{GeSe}_2)_{0.58}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.42}$ en las dos figuras 4.30a y 4.30b.

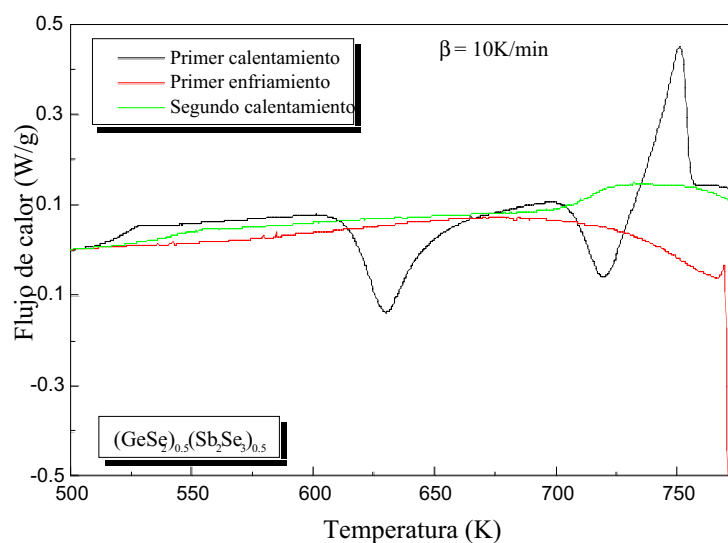


Fig.4.30a: Representación de los tres ciclos térmicos (1^{er}, 2^{do} calentamientos y 1^{er} enfriamiento) a 10K/min de una muestra de $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$

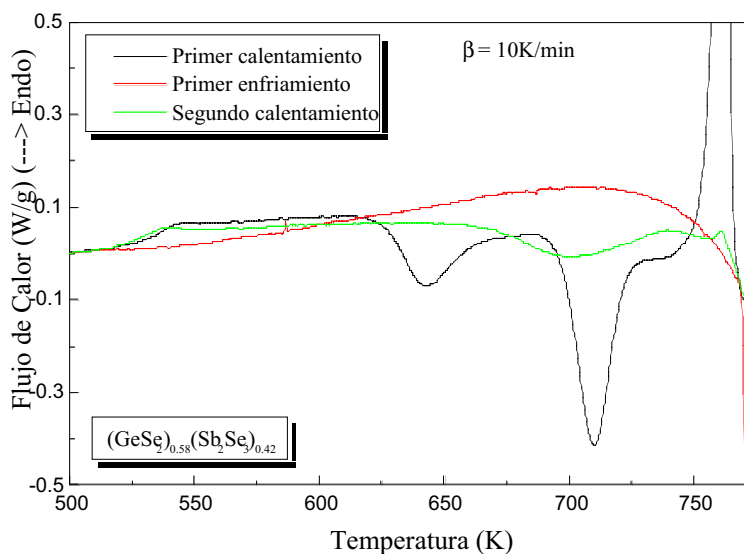


Fig.4.30b: Representación de los tres ciclos térmicos (1^{er}, 2^{do} calentamientos y 1^{er} enfriamiento) a 10K/min de una muestra de $(\text{GeSe}_2)_{0.58}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.42}$

Se constata que el segundo calentamiento de la aleación eutéctica presenta un pico exotérmico de cristalización a 702,45K mientras que el segundo calentamiento de la aleación $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$ no presenta ningún pico exotérmico de cristalización.

La transición vítrea vuelve a aparecer durante el segundo calentamiento para las dos muestras.

4.1.2.2. Estudio isotérmico de las muestras

La evolución térmica de la cristalización de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.58}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.42}$ en régimen isoterma caracterizando el primer pico exotérmico, ha sido realizado partiendo de la temperatura ambiente con muestras amorfas y realizando un calentamiento hasta la temperatura isoterma a una velocidad de calentamiento constante ($\beta = 10\text{K/min}$). La duración temporal de la isoterma ha sido de $t = 30$ min.

En la figura 4.31 se representa el flujo de calor en función del tiempo durante la cristalización en régimen isoterma para diferentes valores de temperatura del recocido.

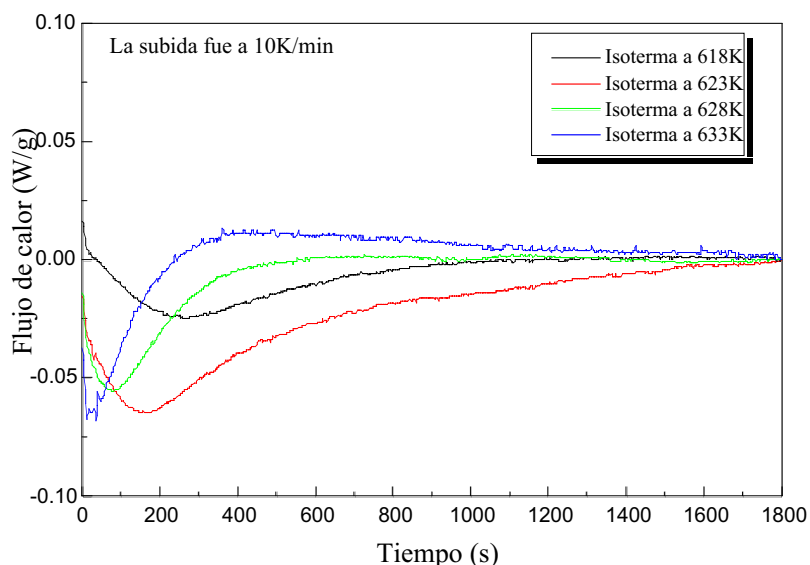


Fig.4.31: Representación del flujo de calor en función del tiempo para diferentes valores de la temperatura.

Se constata que a medida que se disminuye la temperatura a que se somete la muestra, se necesitan intervalos de tiempo mayores para lograr el pico de cristalización. El tiempo necesario para la obtención del pico exotérmico de cristalización de ambas aleaciones tanto $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$ como $(\text{GeSe}_2)_{0.58}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.42}$, es más o menos igual. Siempre aparece durante los 30 minutos primeros del proceso isotérmico a la que se ha sometido la muestra.

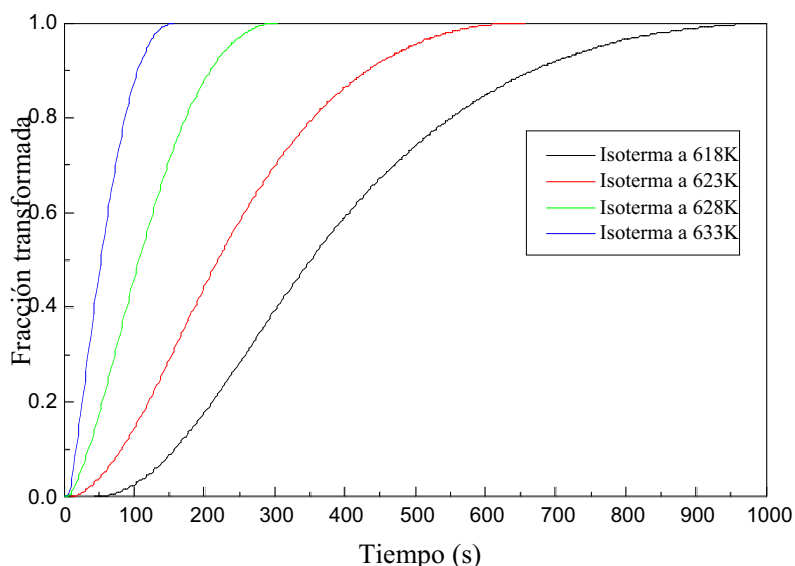


Fig.4.32: Representación de la fracción transformada en función del tiempo para diferentes valores de la temperatura del recocido

En la figura 4.32, se representa la fracción transformada en función del tiempo por diferentes valores de la temperatura de la isoterma.

Las curvas presentadas en esta figura sugieren un proceso de nucleación y crecimiento cristalino, ya que el proceso pasa por una primera etapa de aceleración y una segunda de desaceleración igual como en el caso de la aleación estudiada previamente.

Las dos aleaciones $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$ y $(\text{GeSe}_2)_{0.58}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.42}$ presentan el mismo comportamiento cuando se trata de un proceso isotérmico. Una nucleación previa ocurre siempre antes de que el proceso isotérmico empiece. Es decir que el pico exotérmico de cristalización obtenido en ambos casos presenta siempre una parte inicial previa. Por este hecho, la fracción transformada en ambos casos aumenta rápidamente al iniciar el proceso de la cristalización.

La energía de activación en el caso de la muestra eutéctica $(\text{GeSe}_2)_{0.58}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.42}$ fue determinada gracias a la representación del modelo de Kissinger (figura 4.33).

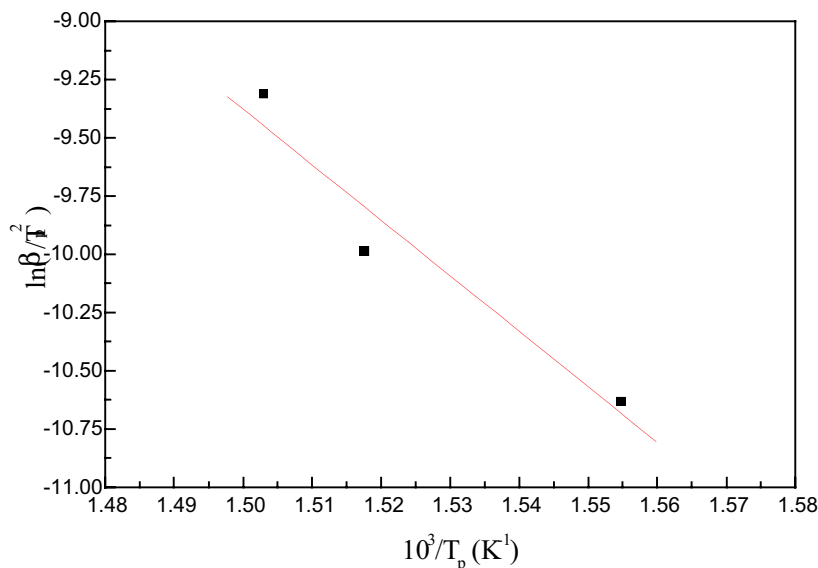


Fig.4.33: Representación de $\ln(\beta/T_p^2)$ en función de $(10^3/T_p)$

El valor de la energía de activación encontrado según el modelo de Kissinger es $E = 198.47 \pm 52,51$ kJ/mol.

La energía de activación encontrada en este caso es diferente a aquella correspondiente al compuesto $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$. Esto se explica por el hecho que la muestra eutéctica tiene una fracción molar en GeSe_2 superior a aquélla de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$. Así, la energía de activación no debe ser la misma porque la intervención del fase GeSe_2 en el proceso de nucleación en este sistema binario $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ es muy efectiva.

El comportamiento de las dos aleaciones en el caso del calentamiento continuo es idéntico solo cuando la velocidad de calentamiento es pequeña. A medida que la velocidad de calentamiento aumenta, la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.58}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.42}$ se comporta de forma diferente. Se puede ver en la figura 4.28 que el calentamiento de la muestra a 40K/min ya empieza a presentar un pico endotérmico muy pequeño solapado con el inicio del segundo pico exotérmico de cristalización. Por eso la energía de activación relacionada con el primer pico de cristalización de ambas muestras es diferente.

4.2. Estudio de la cinética de cristalización de las muestras

$$(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-\alpha}(\text{GeSe}_2)_\alpha \text{ donde } \alpha \in \{.63, .67\}$$

El comportamiento térmico de estas dos muestras es más o menos idéntico cuando se trata de barridos lentos. En las figuras 4.34 y 4.35 se representan los tres primeros ciclos de calentamiento a 20K/min de las muestras recién preparadas $(\text{GeSe}_2)_{0.63}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.37}$ y $(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$ desde la temperatura ambiente hasta 500°C.

Cada ciclo de calentamiento es un barrido a $\beta=20$ K/min desde la temperatura ambiente hasta 500°C. Una vez se llega a esta temperatura, se enfría rápidamente a $\beta'=200$ K/min dentro el DSC hasta llegar otra vez a la temperatura ambiente.

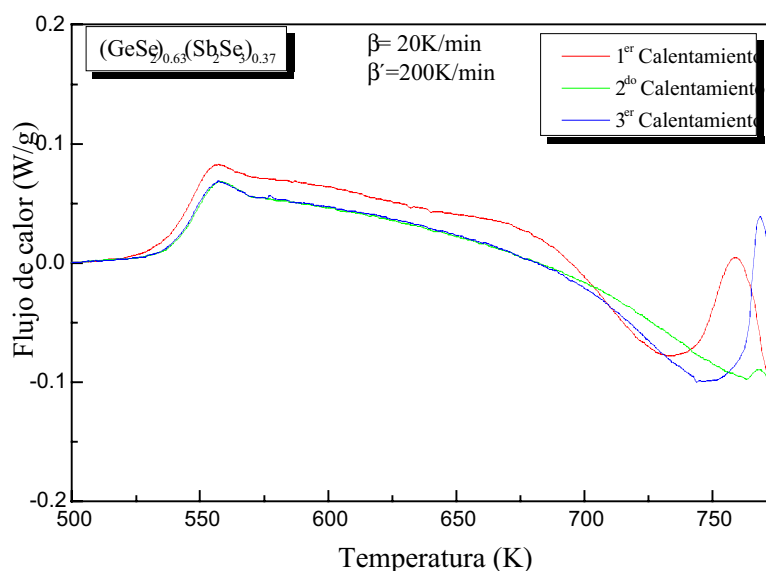


Fig.4.34: Representación del flujo de calor en función de la temperatura de los tres primeros ciclos de calentamiento de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.63}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.37}$ ($\beta=20$ K/min y $\beta'=200$ K/min)

Si nos fijamos bien en las dos figuras 4.34 y 4.35, constatamos que la señal calorimétrica en ambos casos es diferente y eso es debido a la resistencia de la muestra en

frente de la cristalización, que es mayor para una fracción molar de GeSe₂ del 67%. Esta muestra necesita más tiempo para que pueda cristalizar, lo que quiere decir un barrido más lento que 10K/min.

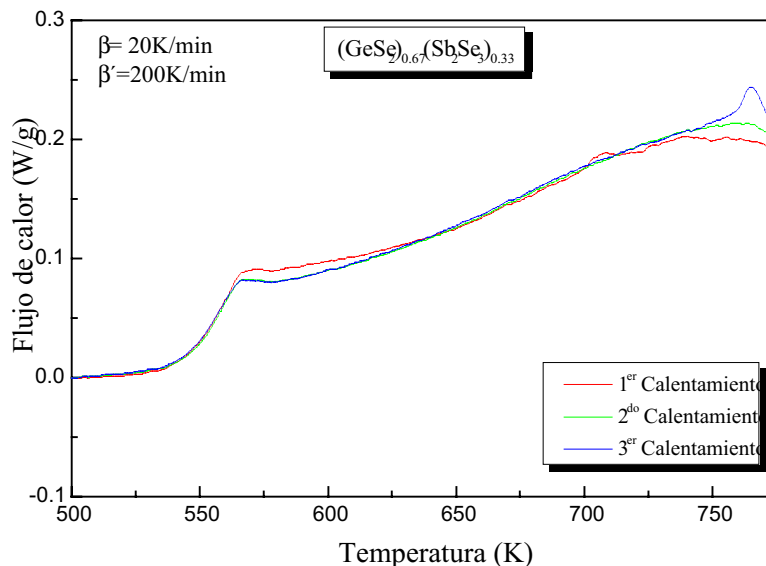
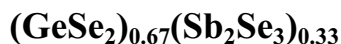


Fig.4.35: Representación del flujo de calor en función de la temperatura de los tres primeros ciclos de calentamiento de la muestra (GeSe₂)_{0.67}(Sb₂Se₃)_{0.33} ($\beta=20$ K/min y $\beta'=200$ K/min)

Por lo tanto será muy interesante realizar un estudio detallado de la cinética de cristalización de la muestra (GeSe₂)_{0.67}(Sb₂Se₃)_{0.33} para ver su comportamiento tanto a nivel de calentamiento continuo como a nivel isotérmico.

4.2.1 Estudio del comportamiento térmico de la muestra



4.2.1.1 Estudio calorimétrico de la muestra

La curva DSC en el tratamiento no-isotérmico de la muestra (GeSe₂)_{0.67}(Sb₂Se₃)_{0.33} a 5K/min nos permite observar cuatro transiciones (ver Fig.4.36). En primer lugar, la transición vítrea que se caracteriza por un desplazamiento de la línea base en el registro térmico debido a un aumento de la capacidad calorífica. Seguidamente aparecen dos picos exotérmicos, uno a 700K y el otro a 750K caracterizando una cristalización del material. Por último, un pico endotérmico solapado con el final del segundo pico de cristalización, correspondiendo a la fusión de la aleación.

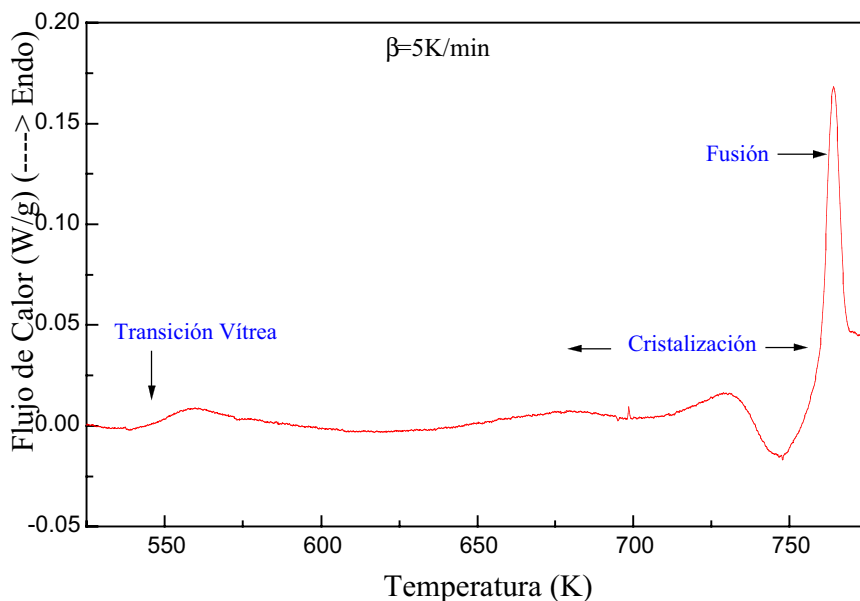


Fig.4.36: Curva de DSC obtenida a 5K/min mostrando los distintos efectos térmicos

En las figuras 4.37 y 4.38 se muestran tres curvas correspondientes al primer, segundo y tercer calentamiento hasta la temperatura de 770 K (enfriamiento hasta la temperatura ambiente) con una velocidad de 5K/min.

El primer calentamiento; curva a) de la figura 4.37; muestra un proceso normal con una transición vítrea y dos picos exotérmicos de cristalización seguidos por un pico endotérmico de fusión del material.

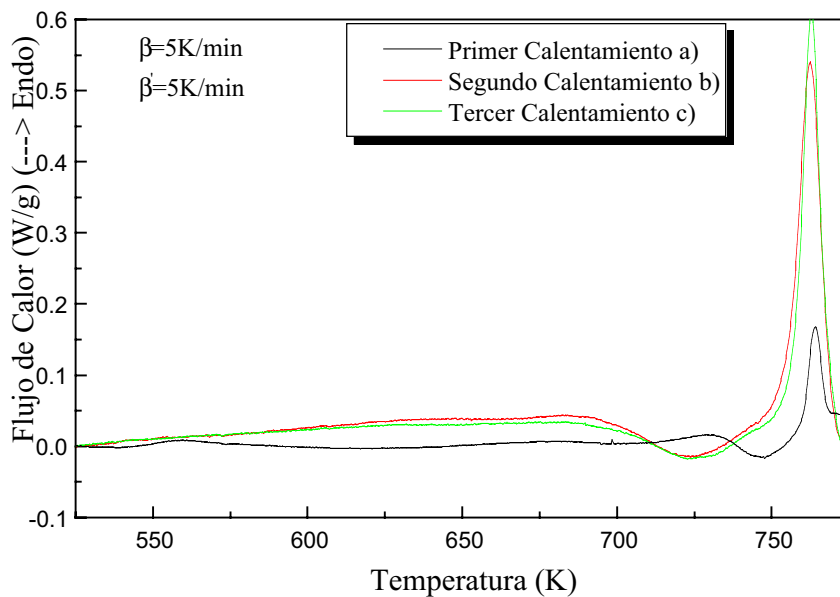


Fig.4.37: Curvas de DSC mostrando el primer, segundo y tercer calentamiento a 5K/min

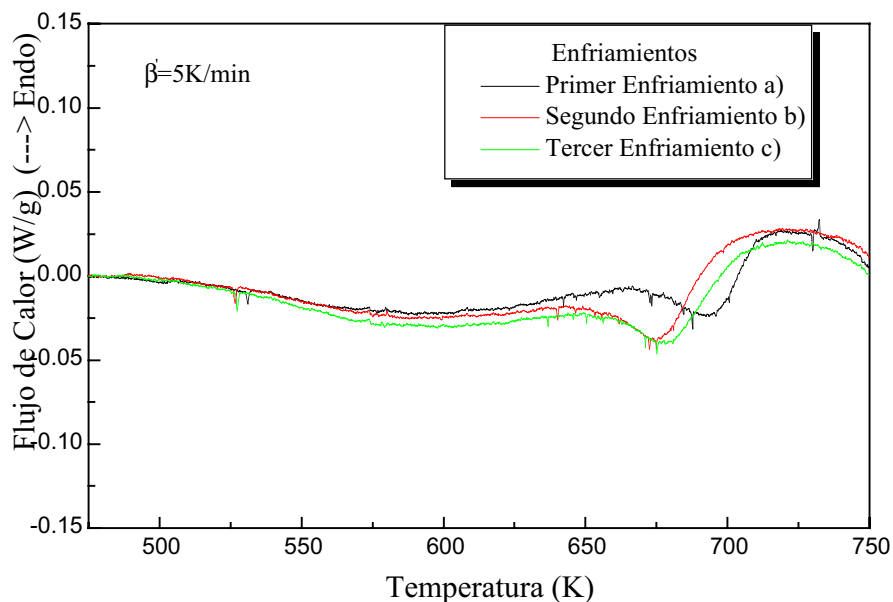


Fig.4.38: Curvas de DSC mostrando el primer, segundo y tercer enfriamiento a 5K/min

Enfriando la muestra lentamente ($\beta=5\text{K/min}$) desde 773K hasta 473K, se ha destacado un pico exotérmico a 690K correspondiendo a la solidificación del líquido fundido; curva a) de la figura 4.38.

Volvemos a calentar, otra vez, la misma muestra con la misma velocidad de calentamiento; curvas b) y c) de la figura 4.37. Se nota una desaparición total de la transición vítrea y del primer pico de cristalización con un desplazamiento del segundo pico de cristalización hacia una temperatura menor. Se ha constatado también no solamente un cambio en la altura del pico de fusión sino también un aumento en la área de los picos puestos en evidencia, tanto de cristalización como de fusión. Ello se debe a que en el segundo y tercer calentamiento disminuye el solapamiento entre el pico de cristalización y el de fusión.

En el caso del enfriamiento lento, constatamos un ligero desplazamiento del pico de solidificación hacia una temperatura menor (675K) desde el 1^{er} al 2^{do} enfriamiento, curvas b) y c) de la figura 4.38. En cambio, en el caso de un enfriamiento rápido no se observa ninguna transformación.

Si el enfriamiento es a $\beta'=200\text{K/min}$ (figura 4.39), el proceso de cristalización en calentamiento aparece como dos picos exotérmicos. La forma de los picos evoluciona durante el segundo y el tercer calentamiento; los dos picos exotérmicos tienden a posiciones definidas en temperatura en los sucesivos calentamientos, como veremos más adelante.

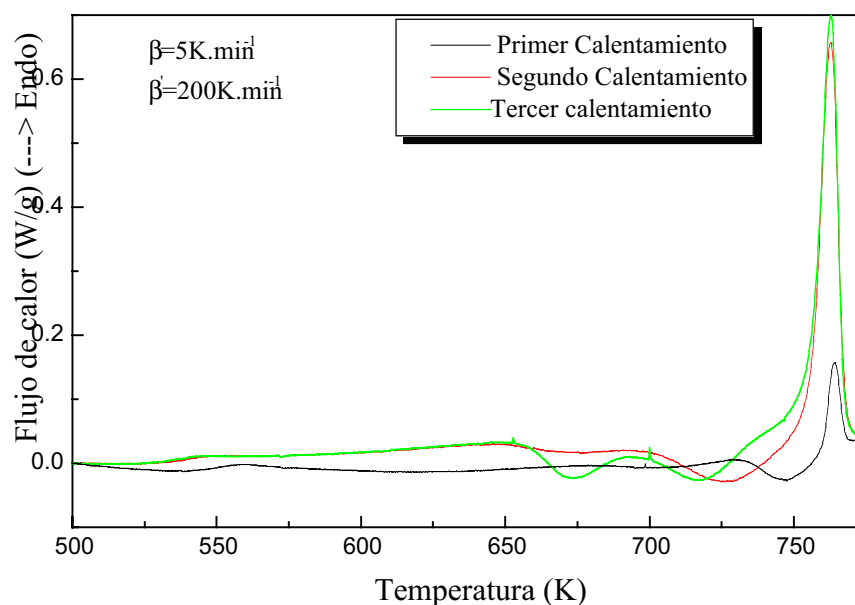


Fig.4.39: Curvas de DSC mostrando el primer, segundo y tercer calentamiento a 5K/min enfriando a 200K/min

i. Determinación de la línea base:

Tanto enfriando rápidamente como lentamente, hay que determinar la línea base. El proceso que hemos seguido se basa en los procedimientos sucesivos siguientes:

- Calentamiento continuo de la muestra hasta el final del pico de fusión, y enfriamiento a 200K/min.
- Calentamiento continuo de la muestra hasta el final del pico de cristalización, tratando de no fundir la muestra, y enfriamiento a 200K/min
- Calentar hasta la temperatura del final del pico de cristalización evitando siempre de no llegar a fundir la muestra. Si este último proceso de calentamiento no muestra cristalización va a ser considerado como la línea base.

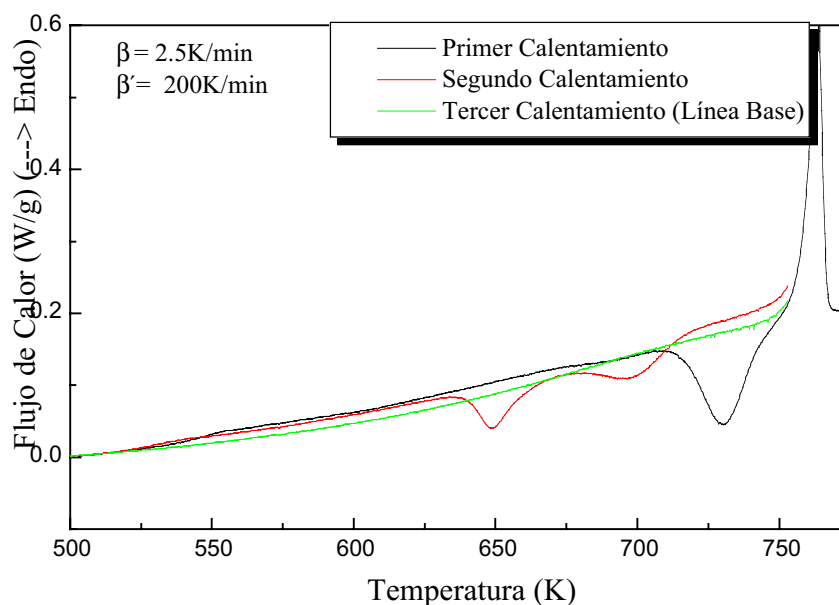


Fig.4.40: Presentación de los pasos para la determinación de la línea base

En la figura 4.40, se presentan los pasos considerados para la determinación de la línea base cuando se trata de un calentamiento de una muestra tratada no isotérmicamente a 2.5K/min. La curva verde corresponde a la línea base de dicho calentamiento.

4.2.1.2. Estudio de la influencia de la velocidad de calentamiento sobre la cristalización de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$

La evolución térmica de la cristalización en régimen no isotérmico, ha sido realizada mediante el calentamiento continuo de las muestras amorfas. También se ha analizado la variación de la cristalización durante ocho ciclos sucesivos definidos por el siguiente camino: calentamiento continuo de la muestra a 10K/min hasta que se llega a fundir el material, después, enfriamiento rápido (200K/min) hasta la temperatura de comienzo del ciclo.

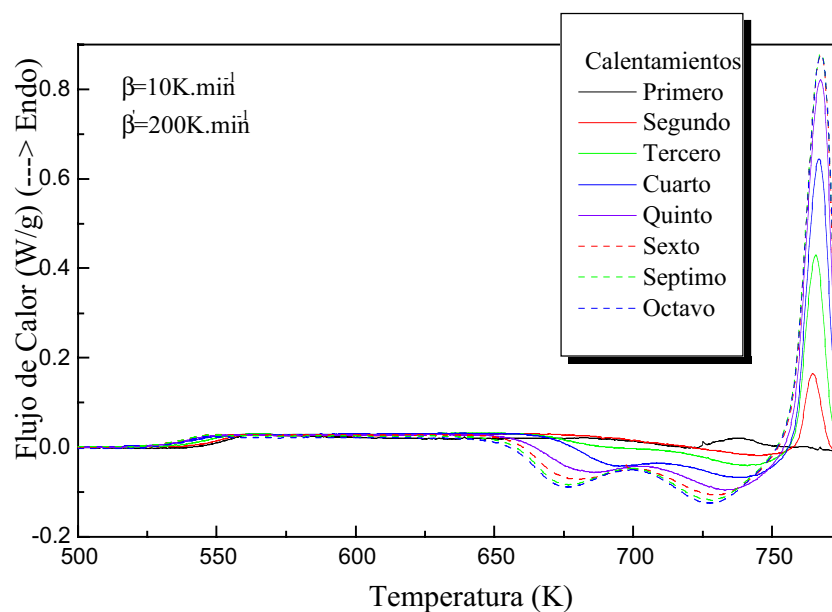


Fig.4.41: Evolución de los picos de cristalización en función de los ciclos de calentamiento

En la figura 4.41, se muestra una sucesión de curvas de calentamiento durante sucesivos ciclos. Dicha figura muestra cómo empieza la separación de los dos picos de cristalización y sus desplazamientos en función del número de ciclos, hasta llegar a una posición estable en temperaturas.

En las figuras 4.41, 4.42 y 4.43 se presenta una sucesión de curvas de calentamiento continuo de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$ recién preparada para diferentes valores de la velocidad de calentamiento β .

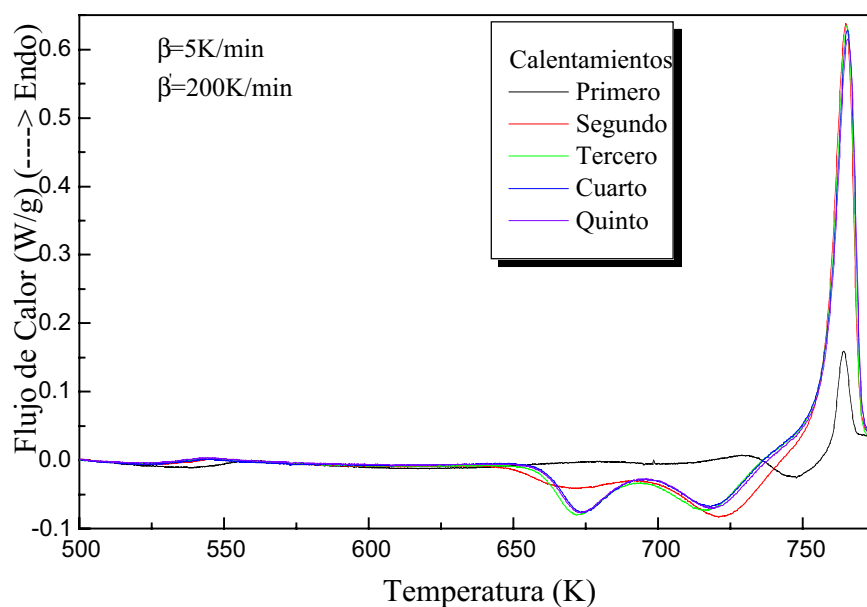


Fig.4.42: Representación del calentamiento continuo a 5K/min de una muestra tratada durante varios ciclos en el DSC.

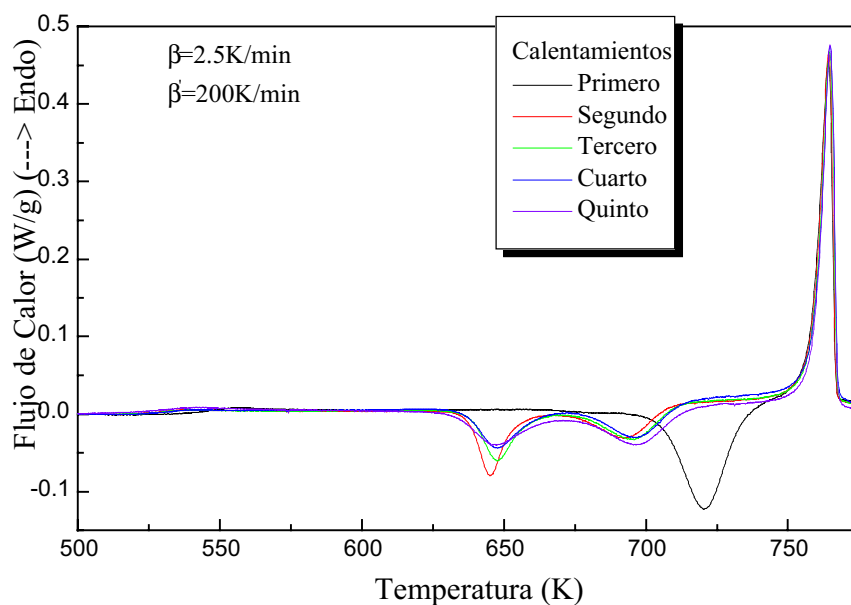


Fig.4.43: Representación del calentamiento continuo a 2,5K/min de una muestra tratada durante varios ciclos en el DSC.