

a. Muestra tratada no-isotérmicamente a 10K/min

El análisis de los resultados presentados en la Fig.4.44 conduce a destacar los siguientes puntos.

- El primer calentamiento presenta un pico exotérmico; un poco ancho; de cristalización solapado con un pico endotérmico de fusión del material. Este último deja un conato del cristalización ya que funde seguidamente.

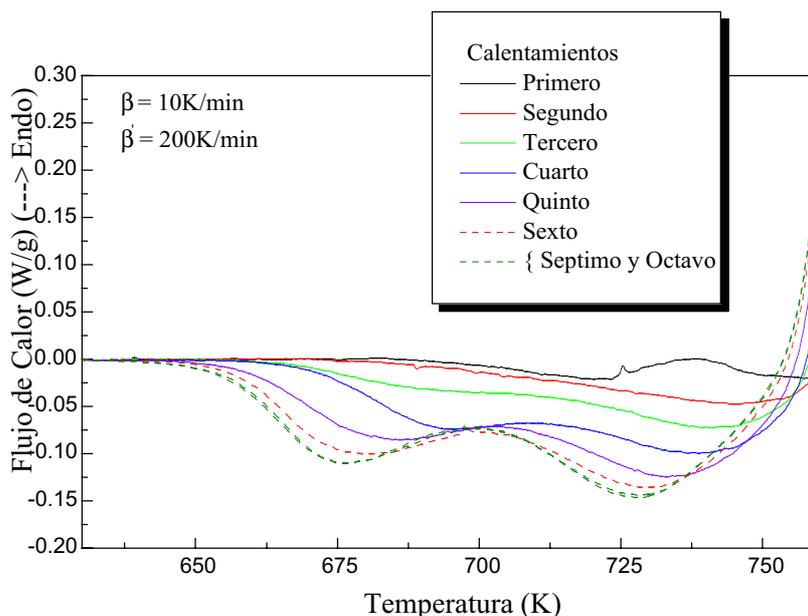


Fig.4.44: Representación de los dos picos de cristalización de una muestra calentada a 10K/min durante varios ciclos en el DSC

- Dos picos exotérmicos de cristalización que aparecen justamente a partir del tercer calentamiento de la muestra.
 - Disminución del inicio de la temperatura de cristalización en sucesivos ciclos de los calentamientos continuos.
 - Aumento en el área de los dos picos de cristalización con el número de ciclos.
- Desplazamiento de las temperaturas de ambos picos de cristalización hacia temperaturas decrecientes.
- Se ha podido distinguir una estabilidad tanto en área de los dos picos de cristalización como en sus posiciones en temperaturas a partir del séptimo ciclo de calentamiento continuo de la muestra.

b. Muestra tratada no-isotérmicamente a 5K/min

El análisis de los resultados presentados en la Fig.4.45 conduce a destacar los siguientes puntos :

- El primer proceso de calentamiento muestra la existencia de dos picos exotérmicos de cristalización. El primero es un poco ancho comparándolo con el segundo que esta solapado con el pico de fusión de la muestra.

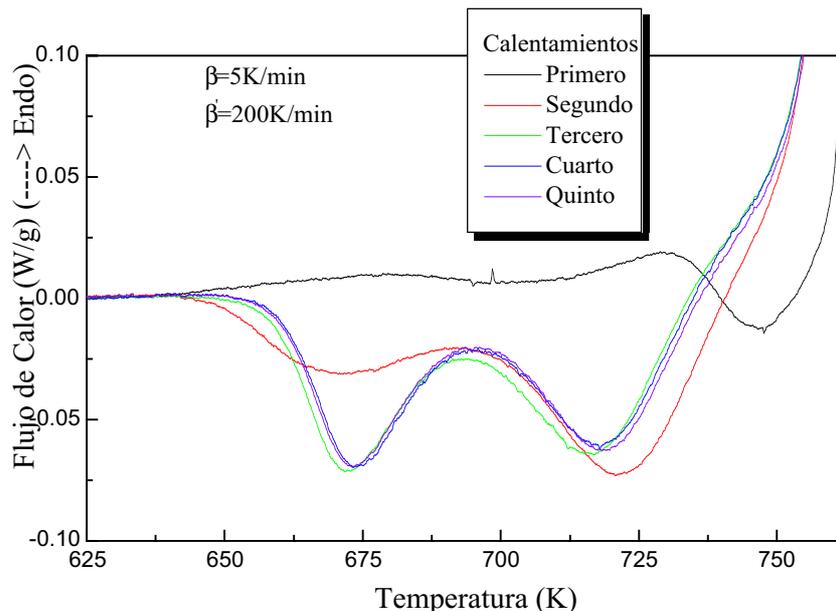


Fig.4.45: Representación de los dos picos de cristalización de una muestra calentada a 5K/min durante varios ciclos en el DSC

- Disminución del inicio de la temperatura de cristalización durante el segundo ciclo de calentamiento.
- La posición de la temperatura del primer pico de cristalización en el tercer y siguientes ciclos de calentamiento continuo es superior a aquella del primer pico de cristalización del segundo ciclo de calentamiento. En cambio, la posición del segundo pico de cristalización del tercer y siguientes ciclos de calentamiento es menor que aquella del segundo pico de cristalización del segundo ciclo de calentamiento.
- Los sucesivos ciclos de calentamiento (cuarto, quinto,...) presentan una posición estable tanto a nivel del área como en las posiciones de los dos picos de cristalización.

c. Muestra tratada no-isotérmicamente a 2,5K/min

El análisis de los resultados presentados en la Fig.4.46 conduce a destacar los siguientes puntos :

- El primer proceso de calentamiento continuo es totalmente diferente de los anteriores. Se observa la existencia de un pico exotérmico que tiene una área muy pequeña y otro pico bien definido y no solapado con el pico de fusión.

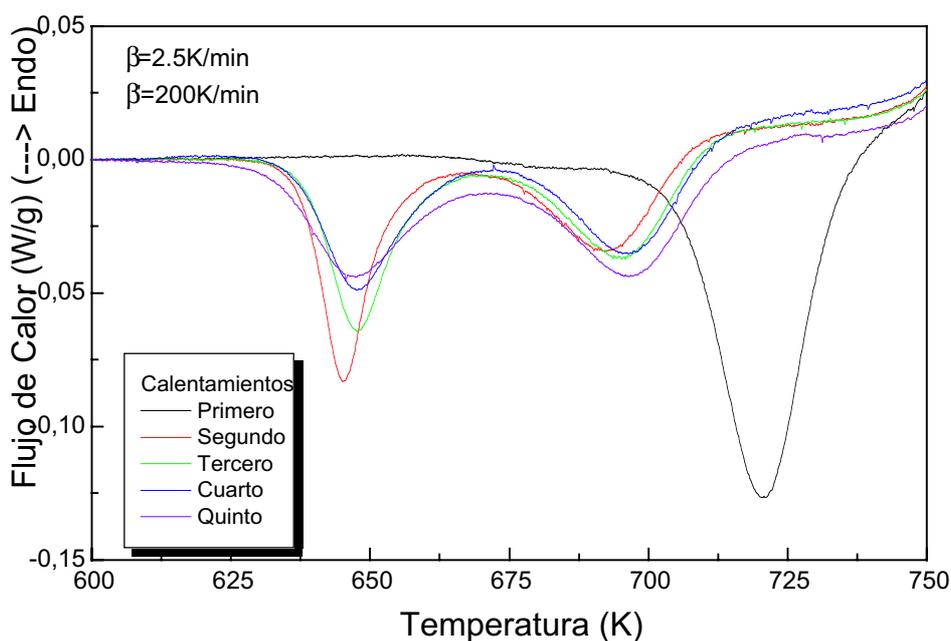


Fig.4.46: Representación de los dos picos de cristalización de una muestra calentada a 2,5K/min durante varios ciclos en el DSC

- Aparición de dos picos exotérmicos bien definidos durante el segundo ciclo de calentamiento continuo de la muestra.
- Desplazamiento de las posiciones de los dos picos de cristalización hacia unas temperaturas más altas

d. Análisis detallado del pico de fusión

Una muestra tratada no isotérmicamente a 2,5K/min (figura 4.47), no presenta ningún cambio del flujo de calor del pico de fusión en función de los distintos ciclos de calentamiento continuo.

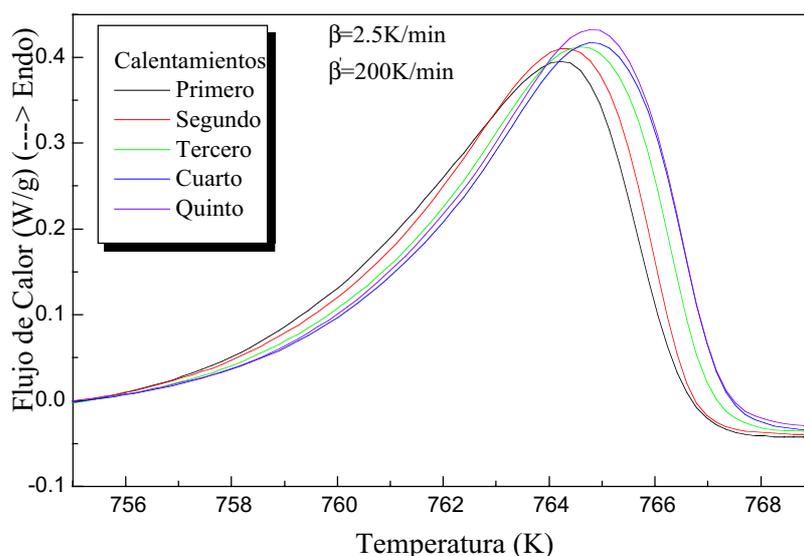


Fig.4.47: Representación del pico de fusión de una muestra calentada a 2,5K/min durante varios ciclos en el DSC.

La muestra tratada no isotérmicamente a 5K/min (figura 4.48), muestra que el flujo de calor del pico de fusión alcanza su máximo justamente en el segundo ciclo de calentamiento continuo.

En ambos casos la temperatura del pico de fusión aumenta ligeramente en función de los diferentes ciclos de calentamiento continuo.

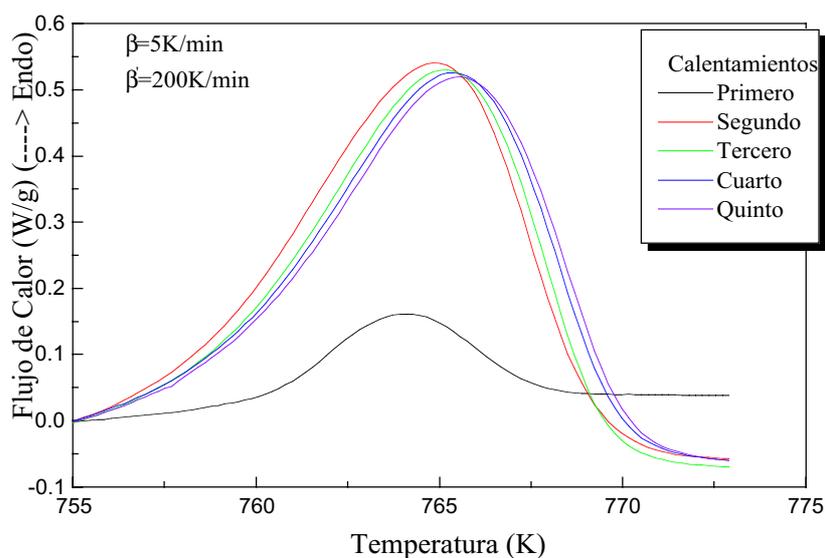


Fig.4.48: Representación del pico de fusión de una muestra calentada a 5K/min durante varios ciclos en el DSC.

La figura 4.49 corresponde a un tratamiento no isotérmico a 10K/min en la cual se constata una variación del flujo de calor en cada proceso de calentamiento. En efecto, a medida que se inicia un nuevo ciclo de calentamiento, evoluciona el flujo de calor del pico de fusión de la muestra alcanzando su máximo y mantenerse en una posición estable a partir del quinto ciclo.

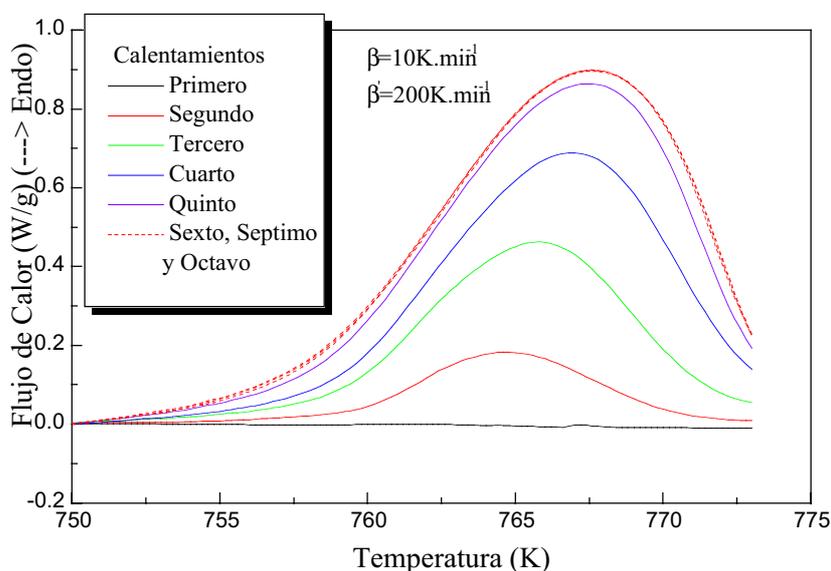


Fig.4.49: Representación del pico de fusión de una muestra calentada a 10K/min durante varios ciclos en el DSC.

A medida que aumenta el valor de la velocidad del barrido, los ciclos de calentamiento continuo presentan una variación muy importante del flujo de calor del pico de fusión. El primer ciclo de calentamiento a 10K/min, muestra un pico de fusión con un valor de flujo de calor muy bajo. Este último va evolucionando para alcanzar el máximo durante los ciclos de calentamiento quinto y posteriores. Esto quiere decir que en el primer ciclo la muestra, aunque funde, sólo lo hace en aquellas zonas cristalinas puesto que hay zonas amorfas que no han podido cristalizar porque el tiempo fue insuficiente para la cristalización total de la muestra. Al enfriar, se forman algunos embriones que actúan como núcleos pre-existentes en los calentamientos subsiguientes. Así, cada vez que se vuelve a calentar la muestra, es más fácil iniciar la cristalización y la cantidad de zona amorfa que resta al llegar a la temperatura de fusión se reduce hasta desaparecer. El material es, entonces, totalmente cristalino y por tanto presenta un de flujo de calor máximo del pico de fusión. Se justifica así la estabilización en el flujo de calor a partir del quinto ciclo.

El hecho que a 2,5K/min la muestra no presente ninguna variación del flujo de calor se explica porque el tiempo de calentamiento fue suficiente para la cristalización total de la muestra. Por lo tanto un valor de flujo de calor del pico de fusión es estable, sin ninguna variación durante los sucesivos ciclos de calentamiento continuo de la muestra.

En la figura 4.50 se presenta la variación de la temperatura del máximo de pico de fusión en función del flujo de calor liberado por una muestra tratada durante muchos ciclos de calentamiento continuo, tomando una velocidad de barrido de 10K/min.

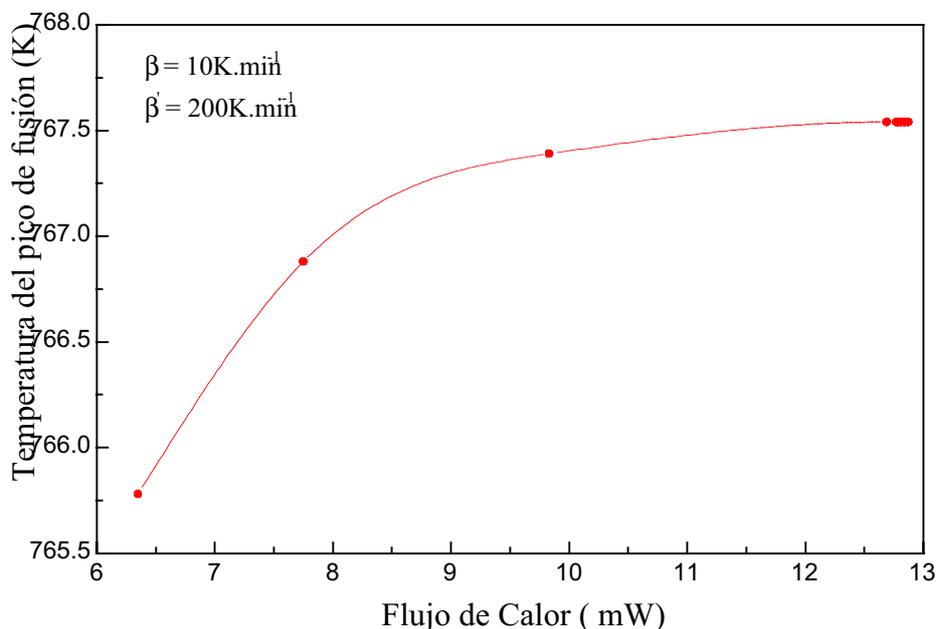


Fig.4.50: Representación de la variación de la temperatura del pico de fusión en función del flujo de calor correspondiente para los distintos ciclos de calentamiento continuo.

4.2.1.3. Evolución de la cristalización por el tratamiento isotérmico de la fase vítrea

El estudio de la evolución de la cristalización en régimen isoterma se ha efectuado por calentamiento ($\beta=10\text{K/min}$) de las muestras hasta una temperatura previamente seleccionada, sometiéndolas a continuación a un recocido, a dicha temperatura, durante un intervalo de tiempo controlado.

En la figura 4.51 se presentan una serie de curvas correspondiendo a unas isotermas realizadas a distintas temperaturas, durante un tiempo de una hora. Se constata que a medida que disminuye la temperatura a la que se somete la muestra, se necesita mucho más tiempo para lograr la cristalización del material.

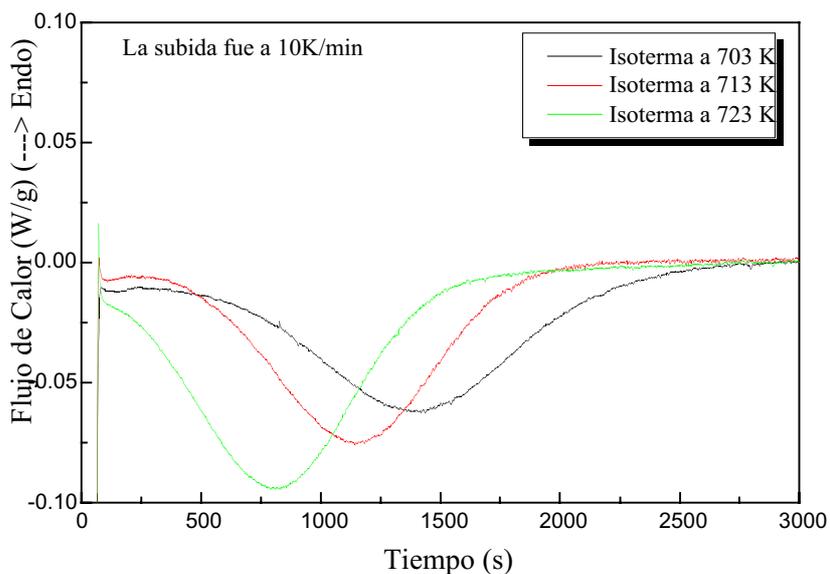


Fig.4.51: Curvas de cristalización obtenidas a las distintas temperaturas a las que se ha sometido la muestra.

Enfriando la muestra después de fusión, el tratamiento isoterma permite destacar la existencia de un pico exotérmico de solidificación. Así, en la figura 4.52 se ha efectuado una serie de tratamientos isotérmicos realizados para distintas temperaturas durante el tiempo necesario para la solidificación de la muestra. Se ha constatado que a medida que disminuye la temperatura a la que se somete la muestra, se necesita mucho menos tiempo para lograr la solidificación del material.

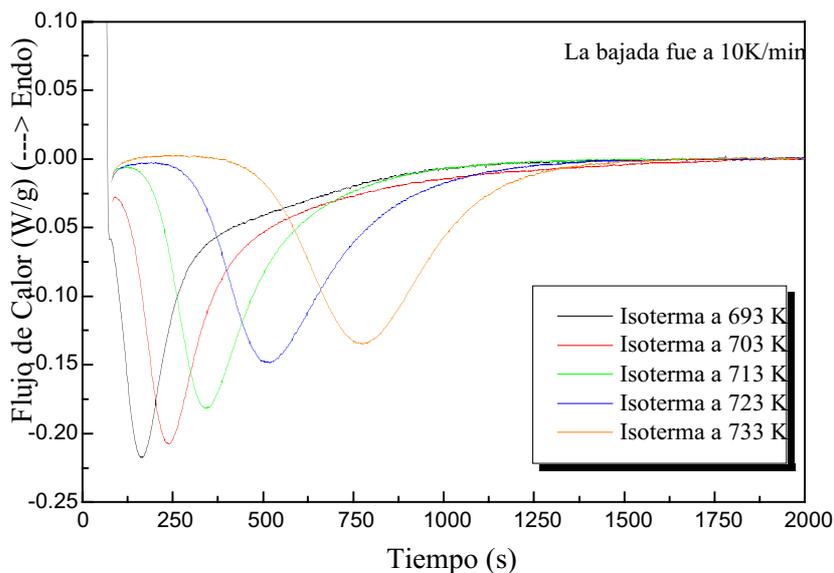


Fig.4.52: Curvas de solidificación obtenidas a distintas temperaturas a las que se ha sometido la muestra.

a. Determinación de la línea base en el caso isotérmico

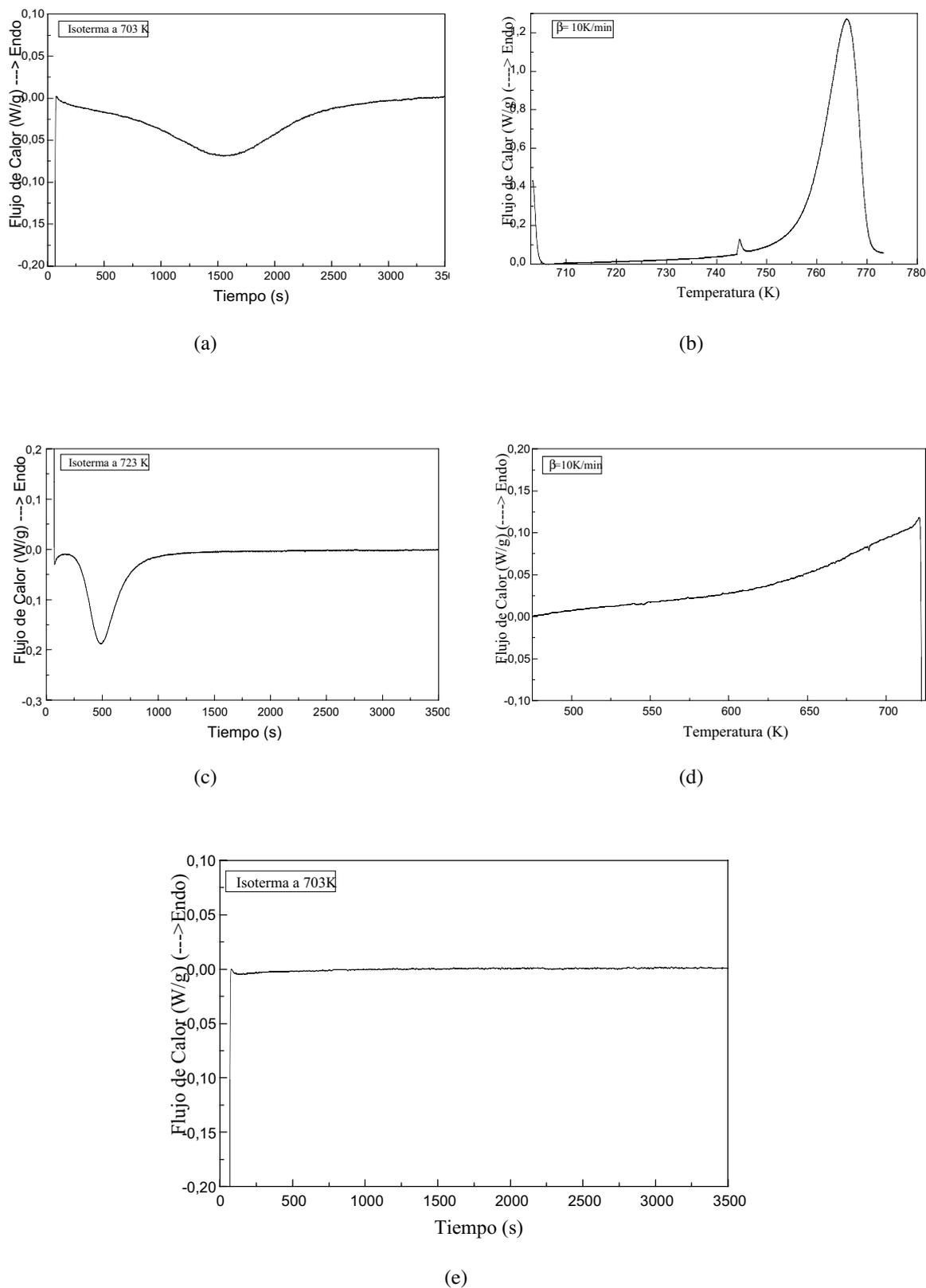


Fig.4.53: Representación de los procedimientos para la determinación de la línea base

Los procedimientos realizados para la determinación de la línea base son los siguientes (figura 4.53(a)-(e)):

(a)- Calentar la muestra ($\beta=10\text{K/min}$) hasta una temperatura seleccionada previamente T_i y efectuar un tratamiento isotérmico de la muestra (en la figura tenemos el ejemplo para $T_i = 703\text{ K}$).

(b)- Una vez se obtiene el pico exotérmico de la cristalización, se sigue tratando no isotérmicamente la muestra (en la figura tenemos el ejemplo para $\beta=10\text{K/min}$) hasta la obtención del pico de fusión calentando la muestra desde la temperatura T_i (703 K) hasta T_f (773 K).

(c)- Una vez la muestra está fundida, se comienza a enfriar ($\beta=10\text{K/min}$) hasta una temperatura seleccionada previamente y se realiza un tratamiento isotérmico para la solidificación del material (en la figura tenemos el ejemplo para 723 K).

(d)- Una vez se obtiene el pico de solidificación, se continua enfriando ($\beta=10\text{K/min}$) hasta la temperatura del inicio del proceso (473 K).

(e)- Volver a repetir el mismo proceso indicado en a), es decir calentar la misma muestra hasta la temperatura T_i para efectuar un tratamiento isotérmico.

Así, las curvas (a) y (e) de la figura 4.53 corresponden respectivamente a la isoterma y a la línea base de esta isoterma.

Nota: Se puede seguir tratando térmicamente la misma muestra para determinar la línea base en el caso de la solidificación (Fig.4.53(c)) procediendo con los pasos siguientes:

Una vez se acaba el tiempo necesario para cristalizar la muestra durante la isoterma a T_i (Fig.4.53(e)), se calienta la muestra hasta una temperatura inferior a fusión para evitar la fusión del material (en la figura 745K). A continuación, se enfría la muestra (por ejemplo a 10K/min) desde esta temperatura (745K) hasta T_i (por ejemplo 723K) donde se hará una isoterma de la muestra. Este ultimo proceso isotérmico va ser considerado como la línea base del pico de solidificación puesto en evidencia.

En la representación gráfica (Fig.4.54), se constata que los picos de solidificación tienen una área menor que aquel de cristalización. Es decir, para una misma temperatura de recocido, el área obtenida en el caso de solidificación de la muestra es menor que el de cristalización.

Se constata también que a medida que aumenta la temperatura del recocido el área del pico, en ambos casos, empieza a crecer.

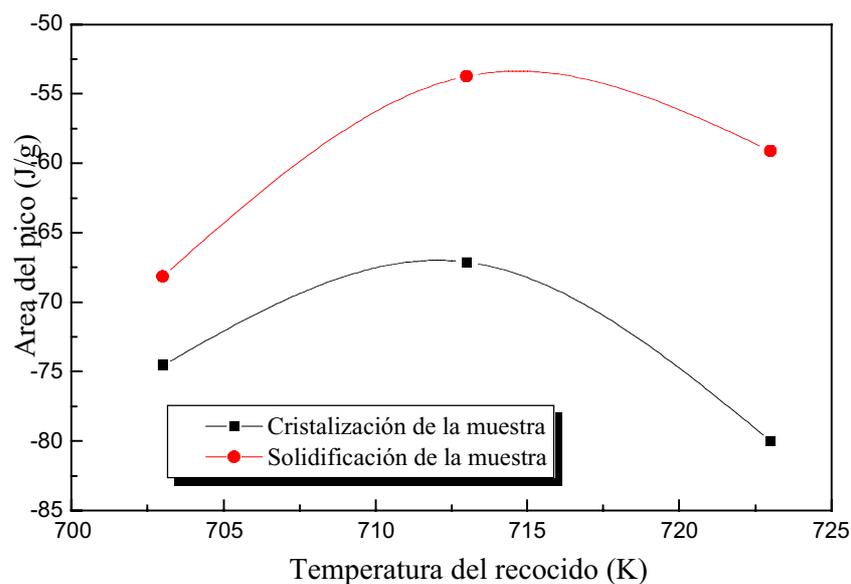
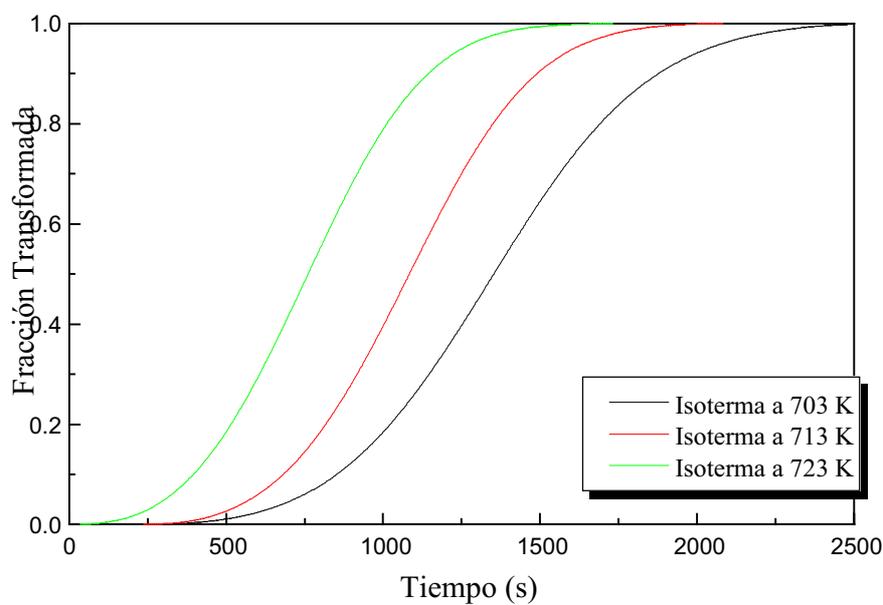
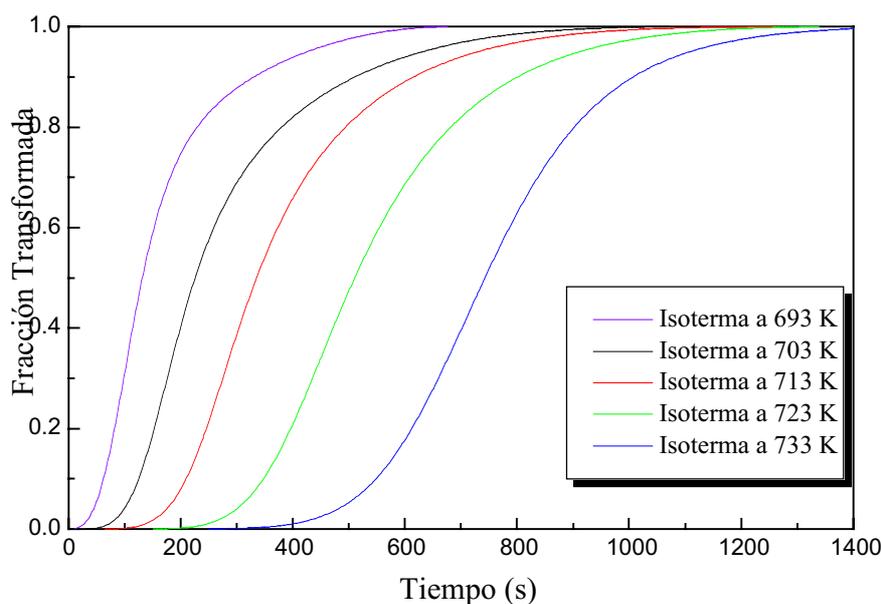


Fig.4.54: Comparación entre la área de los picos de cristalización y de los picos de solidificación en el caso isotérmico

b. Determinación de la fracción transformada en el caso de la cristalización y de la solidificación de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$



(a)



(b)

Fig.4.55: Representación de la fracción transformada en función del tiempo en los dos casos: de cristalización (a) y de solidificación (b).

En estas dos gráficas se presenta la fracción transformada en los dos casos, cristalización y solidificación de la muestra tratada isotérmicamente.

Se constata una buena concordancia entre la fracción cristalizada (solidificada) y el tiempo para distintos valores la temperatura del recocido.

Se constata también que el proceso de cristalización (a) necesita mas tiempo que el proceso de solidificación (b).

c. Determinación del modelo de cristalización

Para extraer el máximo de información de los datos isotérmicos, se han representado las curvas $\ln(-\ln(1-\alpha))$ frente a $\ln(t)$

El exponente de la ecuación de JMAE, según este método será la pendiente de las curvas señaladas en la figura correspondiente a estas representaciones. Teniendo en cuenta que estas representaciones no se impone ninguna hipótesis sobre la dependencia en temperatura de la constante de la 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.

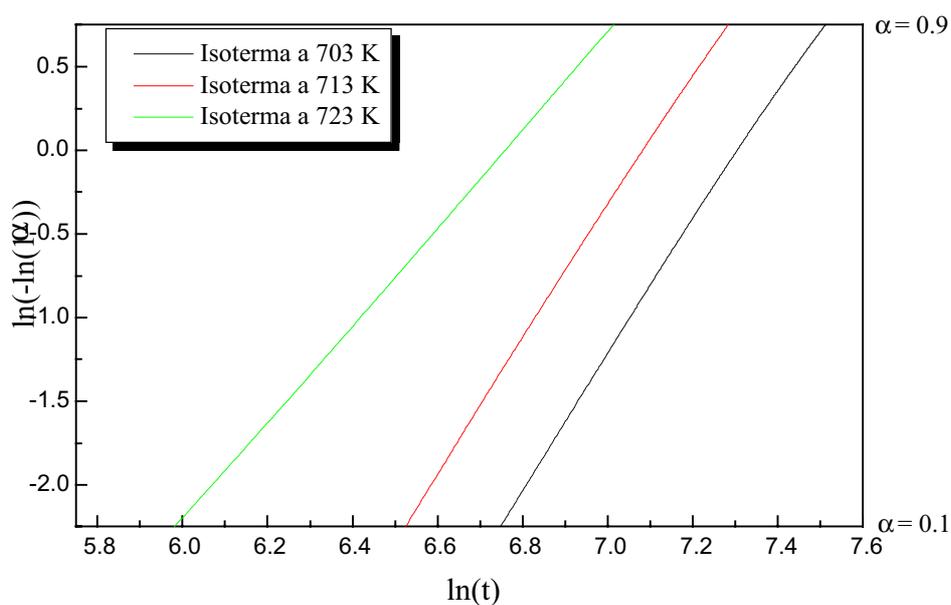


Fig.4.56: Representación de las curvas LL-L de la cristalización de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$

En las representaciones de las figuras 4.56 y 4.57, las curvas obtenidas no son paralelas ni tampoco presentan una pendiente constante. Lo que quiere decir que el factor n de la ecuación de JMAE no es constante tampoco.

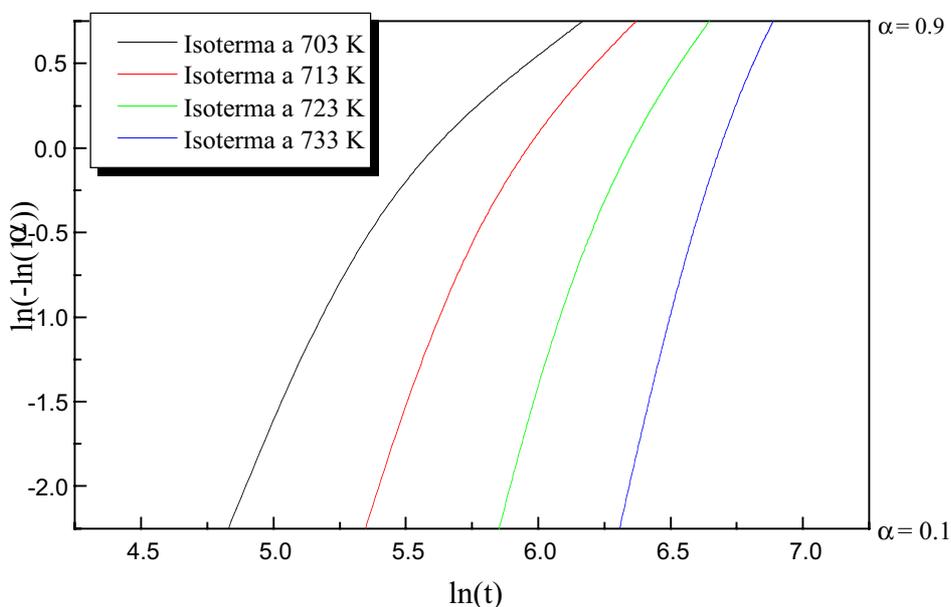


Fig.4.57: Representación de las curvas LL-L de la solidificación de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$

En la tabla 4.6 resumimos los valores obtenidos tanto para n como para $\ln(K)$ en distintos intervalos de la fracción transformada para varias temperaturas de recocido tanto a nivel de cristalización como a nivel de solidificación.

Teniendo en cuenta el valor variable de n durante la primera fase de cristalización, la energía de activación es también variable a lo largo de la transformación.

Tabla.4.6: 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)
Cristalización				
$0.1 \leq \alpha \leq 0.49$	4.1 ± 0.1	-1.54	$214.38 \cdot 10^{-3}$	703
$0.49 \leq \alpha \leq 0.9$	3.7 ± 0.1	-1.42	$241.71 \cdot 10^{-3}$	703
$0.1 \leq \alpha \leq 0.49$	4.1 ± 0.1	-1.33	$264.47 \cdot 10^{-3}$	713
$0.49 \leq \alpha \leq 0.9$	3.7 ± 0.1	-1.31	$269.82 \cdot 10^{-3}$	713
$0.1 \leq \alpha \leq 0.9$	2.9 ± 0.1	-1.00	$367.88 \cdot 10^{-3}$	723
Solidificación				
$0.1 \leq \alpha \leq 0.28$	3.0 ± 0.1	-1.46	$232.23 \cdot 10^{-3}$	703
$0.1 \leq \alpha \leq 0.3$	3.5 ± 0.1	-2.03	$131.33 \cdot 10^{-3}$	713
$0.1 \leq \alpha \leq 0.4$	4.1 ± 0.1	-2.77	$62.66 \cdot 10^{-3}$	723
$0.1 \leq \alpha \leq 0.68$	4.7 ± 0.1	-3.17	$42.00 \cdot 10^{-3}$	733

Según lo que figura en la Tabla 4.6, los valores de n varían tanto en el caso de la cristalización como en el de la solidificación.

En el caso de la cristalización de la muestra $(GeSe_2)_{0.67}(Sb_2Se_3)_{0.33}$, se constata que a medida que aumenta la temperatura de la isoterma, el valor de n (inicialmente aproximadamente igual a 4.1) decrece, siempre y cuando se sobrepase la temperatura de 713K. También, por debajo de 713K el valor de n decrece a medida que avanza la reacción.

En cambio, en caso de la solidificación de la dicha muestra, el valor de n (inicialmente aproximadamente igual a 3.0) crece a medida que la temperatura de la isoterma aumenta y no es nada fácil determinar un valor concreto de la energía de activación correspondiente a la primera fase que germina.

d. Determinación de la energía de activación

Tal como se ha visto anteriormente, el comportamiento de esta muestra está totalmente relacionado con la velocidad de calentamiento. Cada vez que la velocidad es mayor, la muestra presenta una mayor resistencia frente de la cristalización. Calcularemos la energía de activación en el caso del tercer ciclo de calentamiento de la muestra.

En la figura 4.58 se representan las curvas DSC de calentamiento para diferentes velocidades de barrido correspondientes al tercer ciclo de tratamiento térmico. Se indican los dos picos de cristalización de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$.

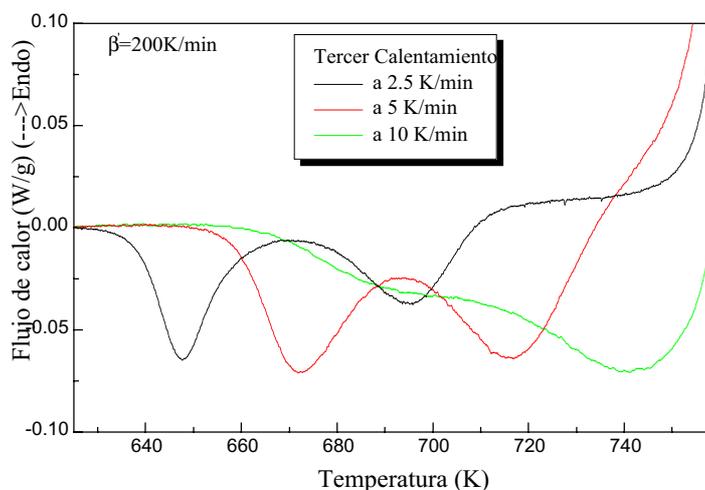


Fig.4.58: Representación de los picos de cristalización correspondientes al tercer ciclo de calentamiento para diferentes velocidades de barrido.

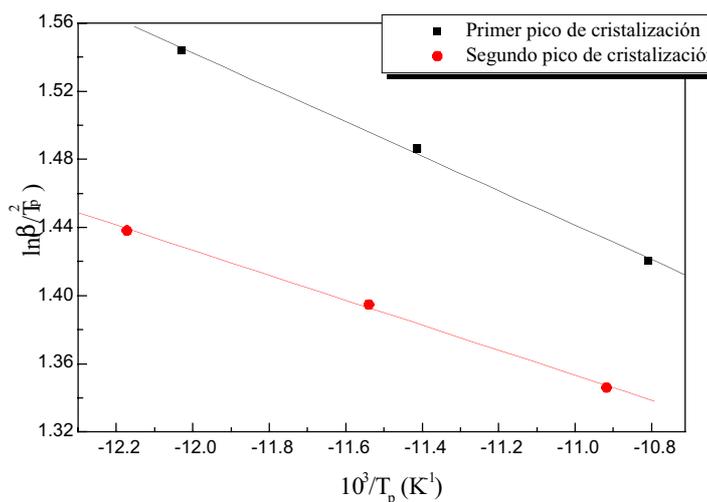


Fig.4.59: Representación de Kissinger para la determinación de la energía de activación de los dos picos de cristalización en el tercer calentamiento.