

## **Capítulo 5**

---

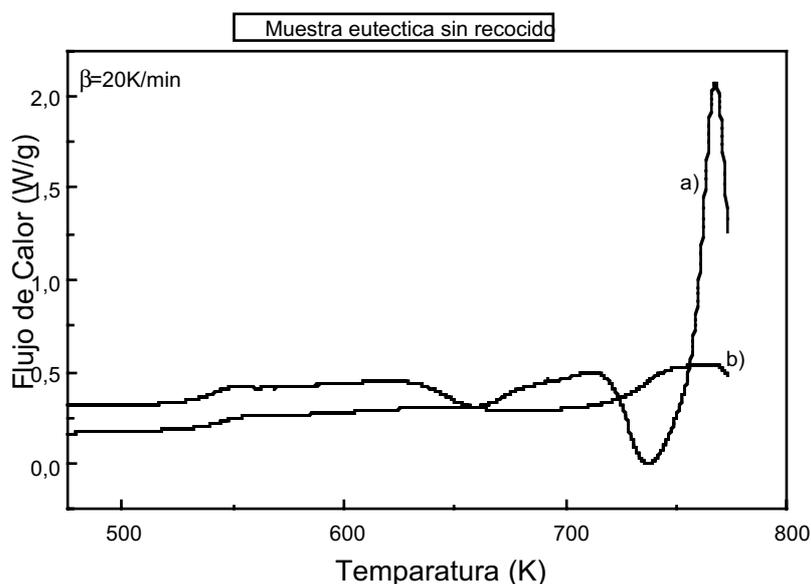
**Estudio de la influencia de la relajación sobre el proceso de la  
cristalización eutéctica**

---

## 5.1. Tratamiento isotérmico del líquido sub-enfriado

El estudio calorimétrico de la aleación eutéctica  $(\text{GeSe}_2)_{0.58}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.48}$  permite la obtención de una curva muy similar a aquella obtenida en el caso de la muestra  $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$  estudiada anteriormente. Y eso sólo cuando la velocidad de calentamiento es menor o igual a 20K/min.

En la figura 5.1 se muestran las curvas DSC de calentamiento de la muestra recién preparada y de calentamiento después de fundir la aleación y enfriarla en el calorímetro a 200K/min.



**Fig.5.1:** Curvas de calentamiento mostrando los distintos efectos térmicos obtenidos por DSC

Los efectos térmicos mas importantes destacados en la curva a) son los siguientes:

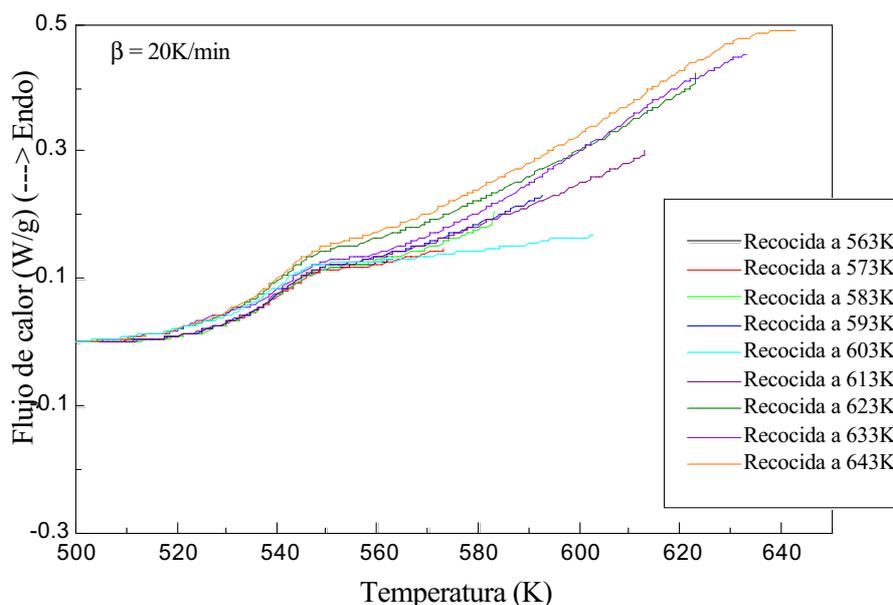
- La transición vítrea ( $T_g = 545,0\text{K}$ )
- El proceso de cristalización ( $T_{p1} = 652,2\text{K}$  y  $T_{p2} = 731,2\text{K}$ )
- El proceso de fusión ( $T_f = 768,4\text{K}$ )

En la curva b) se observa fundamentalmente sólo la transición vítrea.

### 5.1.1. Estudio de la relajación estructural de la muestra recocida durante $t = 30\text{min}$ a diferentes temperaturas

Vamos a concentrarnos en la evolución de la muestra sometida a diferentes recocidos. Efectuaremos entonces tratamientos isoterms en diferentes puntos del rango de las temperaturas que corresponden al líquido sub-enfriado ( $T$  entre  $T_g$  y  $T_{pl}$ ).

Caloriméricamente, se calienta la muestra a  $20\text{K/min}$  ( $1^{\text{er}}$  calentamiento) desde la temperatura correspondiente a la fase amorfa ( $T_g$ ) hasta las temperaturas seleccionadas previamente que corresponden a la fase líquida sub-enfriada, efectuando una isoterma durante un tiempo del orden de 30 minutos. Una vez se acaba el tiempo necesario de la isoterma, se enfría rápidamente ( $200\text{K/min}$ ) hasta llegar a la temperatura ambiente. A continuación, se vuelve a calentar, otra vez, la misma muestra a  $20\text{K/min}$  (segundo calentamiento).

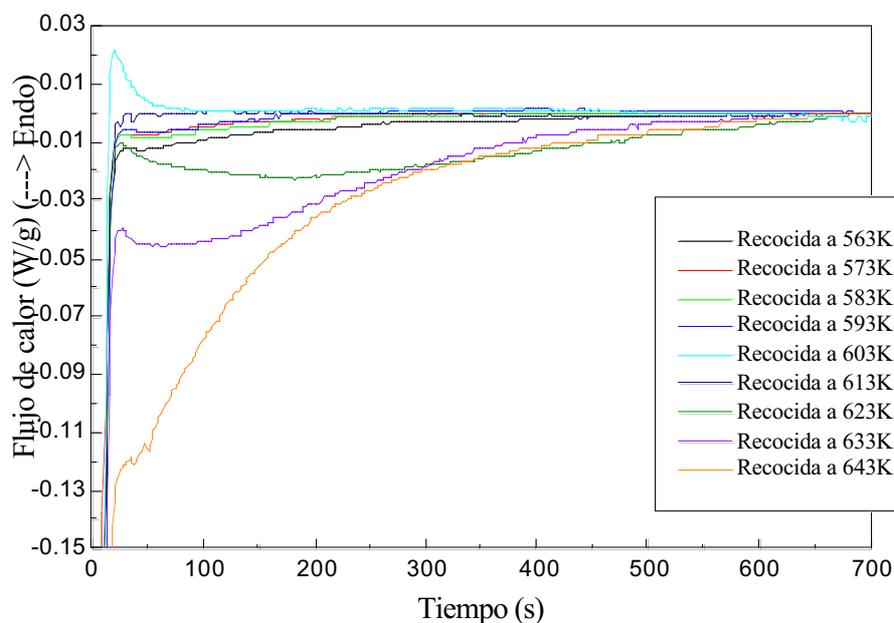


**Fig.5.2:** Representación de las curvas DSC del primer calentamiento indicando las temperaturas donde se realizaron los recocidos

En la figura 5.2 presentamos las distintas curvas de calentamiento hasta la temperatura de tratamiento isotérmico de las muestras. Se trata del primer ciclo de calentamiento de las muestras hasta la temperatura indicada para el recocido.

La figura 5.3 muestra las curvas DSC isoterms del recocido de las diferentes muestras para las distintas temperaturas durante un tiempo de 30 minutos.

Se constata que a medida que la temperatura del recocido aumenta, la área correspondiente al pico exotérmico de cristalización aumenta progresivamente. Constatamos también que para una temperatura inferior a 603K no se ve ningún pico exotérmico.



**Fig.5.3:** Representación de las curvas calorimétricas obtenidas durante el recocido de las muestras

En la figura 5.4 se muestra la evolución de las curvas DSC de calentamiento después de haber efectuado el recocido en función de la temperatura de tratamiento. A continuación se analiza detalladamente la evolución de cada uno de los efectos térmicos.

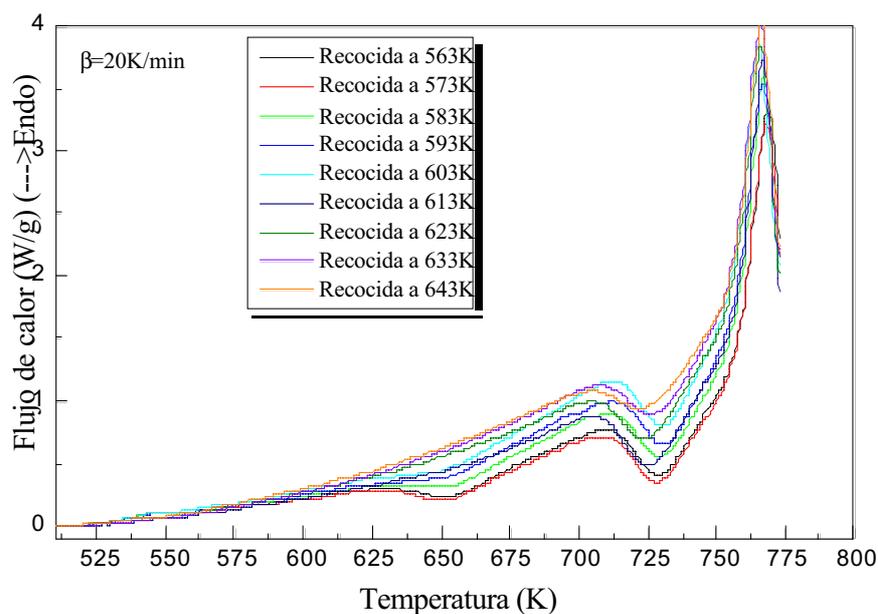


Fig 5.4: Representación de la evolución térmica de la muestra en función de la temperatura de la isoterma

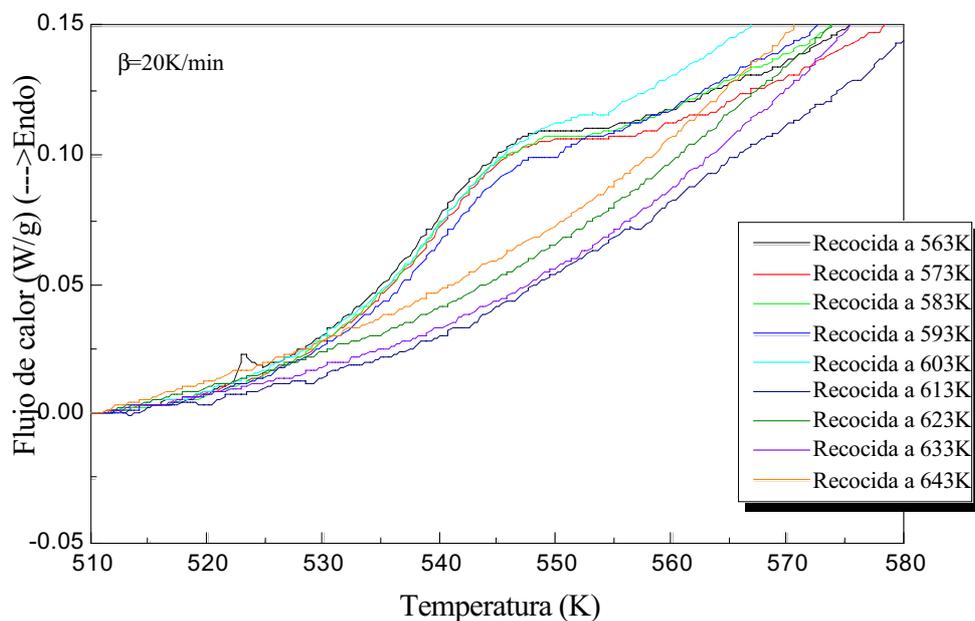


Fig.5.5: Representación de la evolución de la transición vítrea en función de la temperatura de la isoterma

A nivel de la transición vítrea (Fig.5.5), se ha constatado que al aumentar la temperatura de la isoterma,  $T_{iso}$ , va desapareciendo el efecto térmico correspondiente a la transición vítrea. Cuando  $T_{iso}$  es superior a 603 K ya no se observa transición vítrea.

A nivel de cristalización de la muestra, el primer pico de cristalización (Fig.5.6) evoluciona desapareciendo al aumentar la temperatura de la isoterma  $T_{iso}$ .

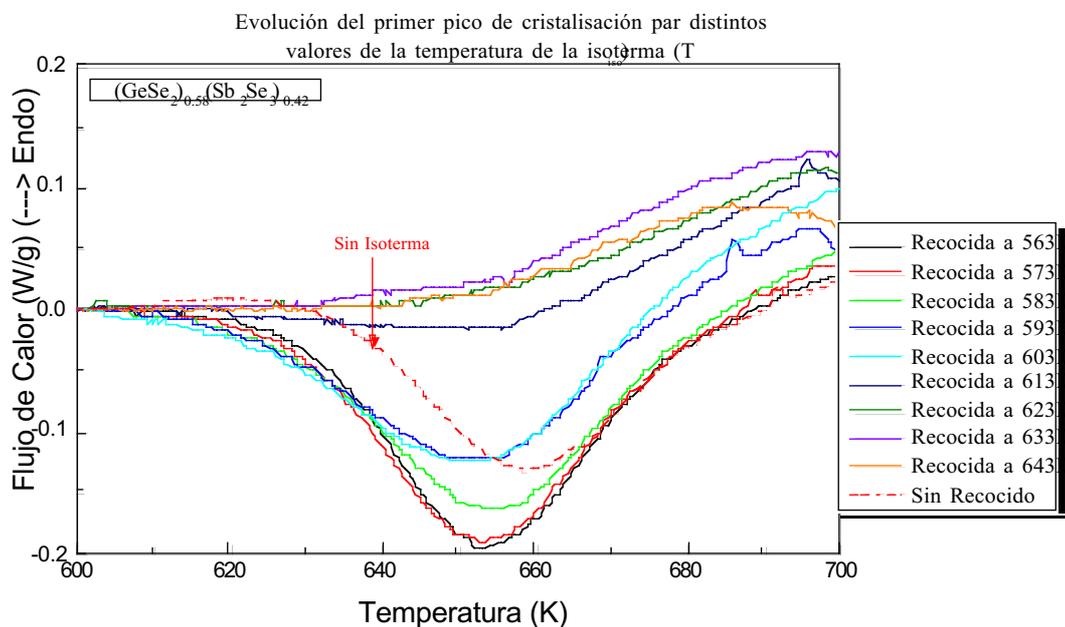


Fig.5.6: Representación de la evolución del primer pico de cristalización en función de la temperatura de las isotermas

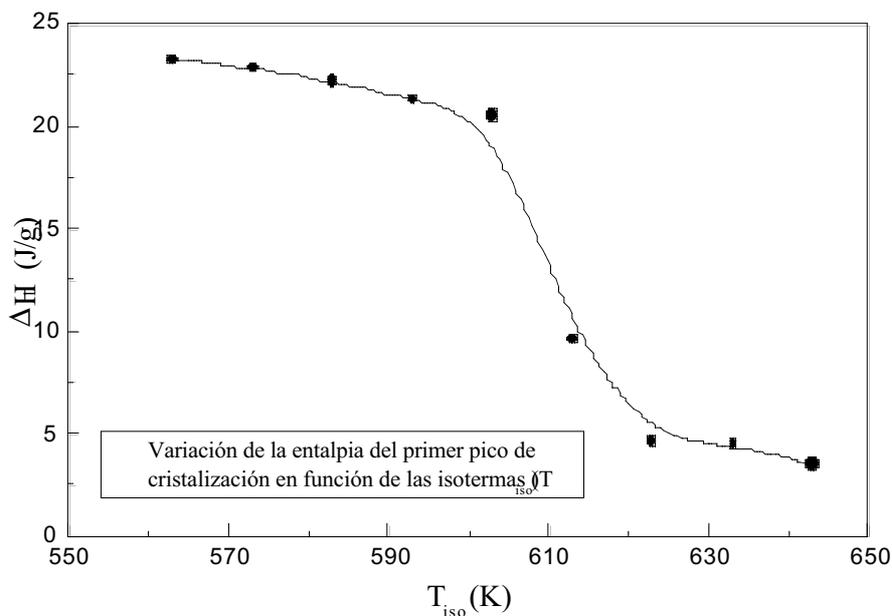


Fig.5.7: Representación de la entalpia del primer pico de cristalización en función de la temperatura de isoterma

Se ha constatado también que a medida que  $T_{iso}$  (temperatura del recocido) va aumentando, la entalpía correspondiente al primer pico de cristalización va decreciendo paralelamente ( Fig.5.7). Esto se justifica por el hecho que parte de la cristalización se realizó durante el recocido. La figura 5.7 muestra como la área del primer pico de cristalización va evolucionando en función de  $T_{iso}$  y sobre todo indica el punto crítico de la temperatura (603K) a que corresponde una brusca bajada de la entalpía hacia un valor mínimo (4J/g).

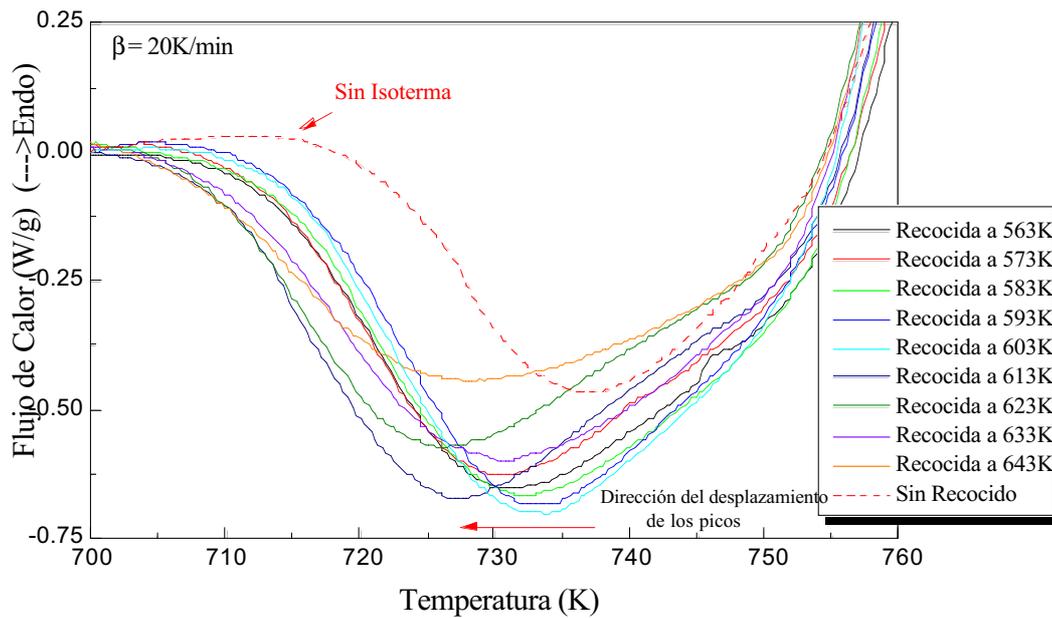


Fig 5.8: Representación de la evolución del segundo pico de cristalización en función de la temperatura de las isoterms.

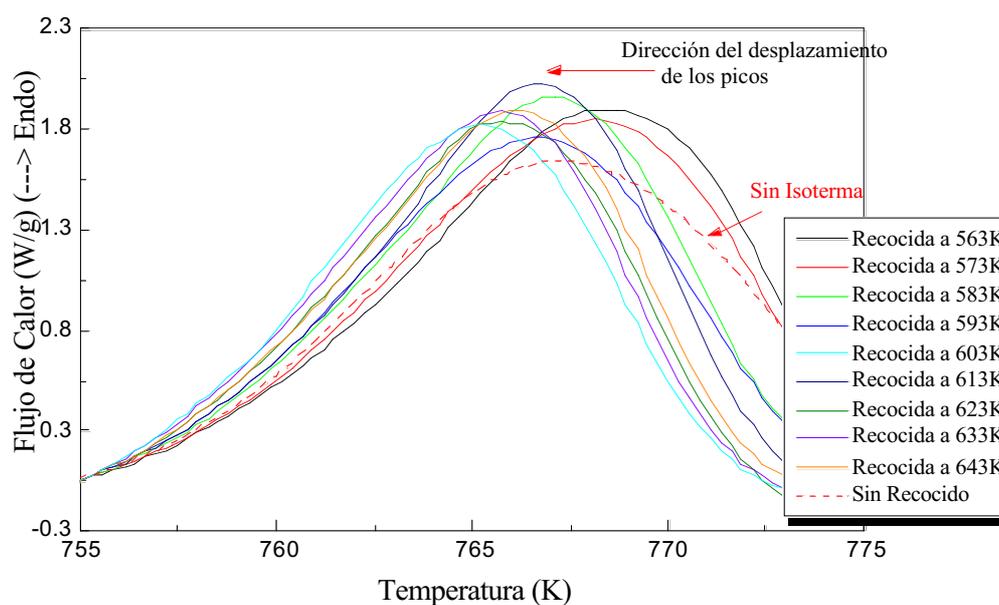
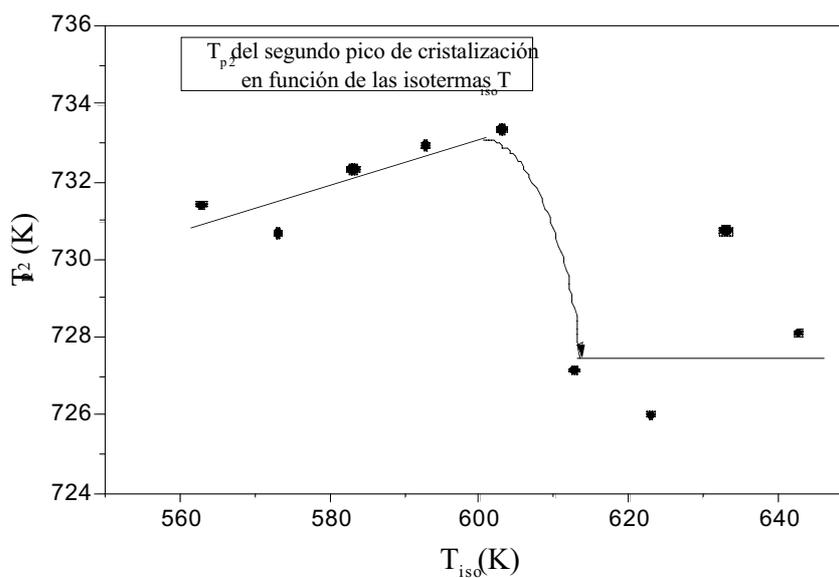
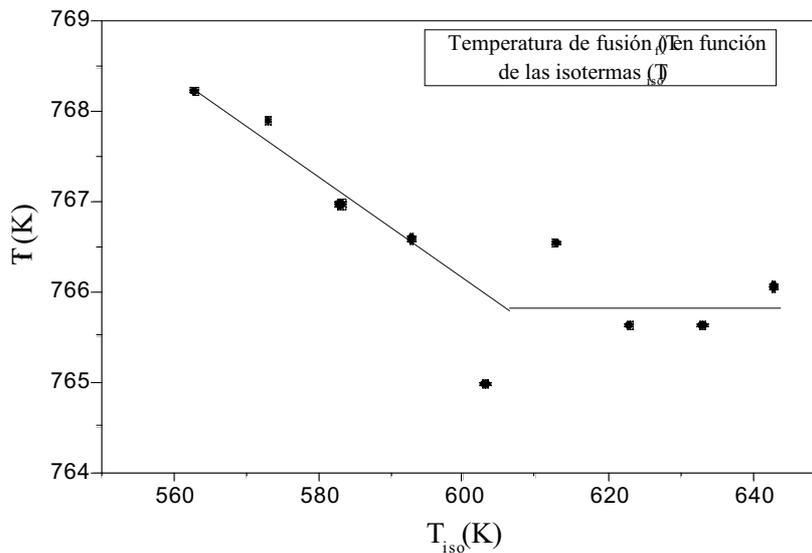


Fig.5.9: Representación de la evolución del pico de fusión en función de la temperatura de las isoterma.

A medida que la temperatura de la isoterma aumenta, el segundo pico de cristalización (Fig.5.8) y de fusión (Fig.5.9) cambian de posición desplazándose hacia temperaturas distintas. Mientras que la temperatura del segundo pico de cristalización se va primero aumentando y luego decrece bruscamente (ver Fig.5.10), la temperatura del pico de fusión va contrariamente disminuyendo hasta estabilizarse (ver fig.5.11).



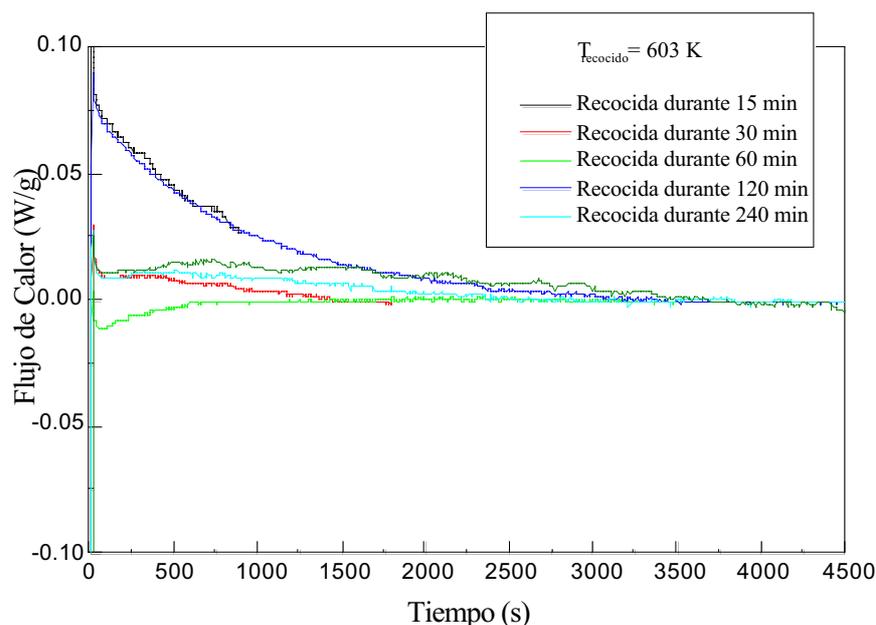
**Fig.5.10:** Representación de la temperatura del segundo pico de cristalización función de la temperatura de la isoterma



**Fig.5.11:** Representación de la temperatura de fusión en función de la temperatura isotérmica

### 5.1.2. Estudio de la relajación estructural de la muestra recocida a T = 603 K durante diferentes intervalos de tiempo

Se han realizado varios recocidos a una temperatura T = 603 K durante diferentes intervalos de tiempo. En la figura 5.12 se ve el resultado térmico obtenido para las diferentes muestras recocidas.



**Fig.5.12:** Representación de las curvas calorimétricas obtenidas durante el recocido de las muestras

Se constata que durante el recocido de las muestras, se observa solo un pico exotérmico. Este pico aparece durante en los primeros 30 minutos de la isoterma.

Una vez se acaba el tiempo necesario para cada recocido, se enfría la muestra a 200K/min dentro el DSC hasta la temperatura ambiente y se vuelve a calentar a 20K/min otra vez para ver el comportamiento de la muestra y como se puede afectar el proceso del recocido en la cristalización de la aleación estudiada.

En la figura 5.13, se muestran las curvas calorimétricas de calentamiento de las muestras recocidas previamente durante diferentes intervalos de tiempo.

Un estudio detallado de estas curvas tanto a nivel de la transición vítrea como a nivel de cristalización nos permite de constatar que el proceso de recocido aunque no da un señal importante durante el proceso isotérmico afecta de forma muy importante en el proceso de la cristalización de la aleación estudiada y favorece en la muestra un proceso de relajación.

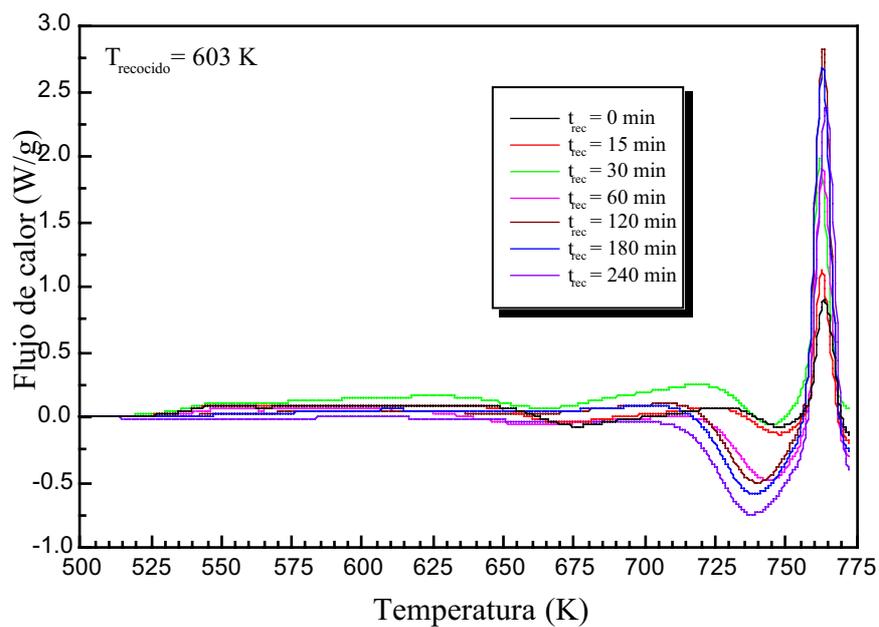


Fig.5.13: Representación de la evolución térmica de la muestra en función del tiempo del recocido

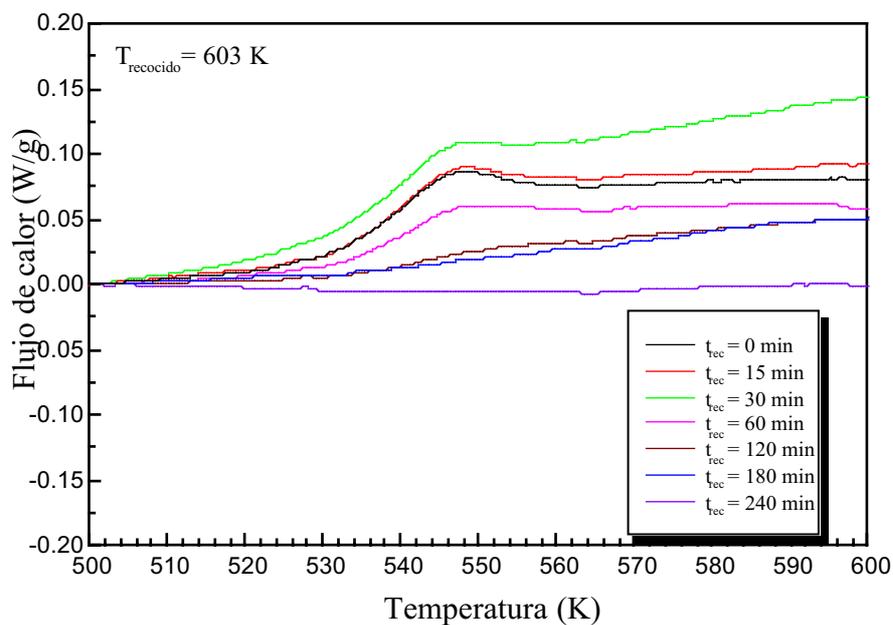
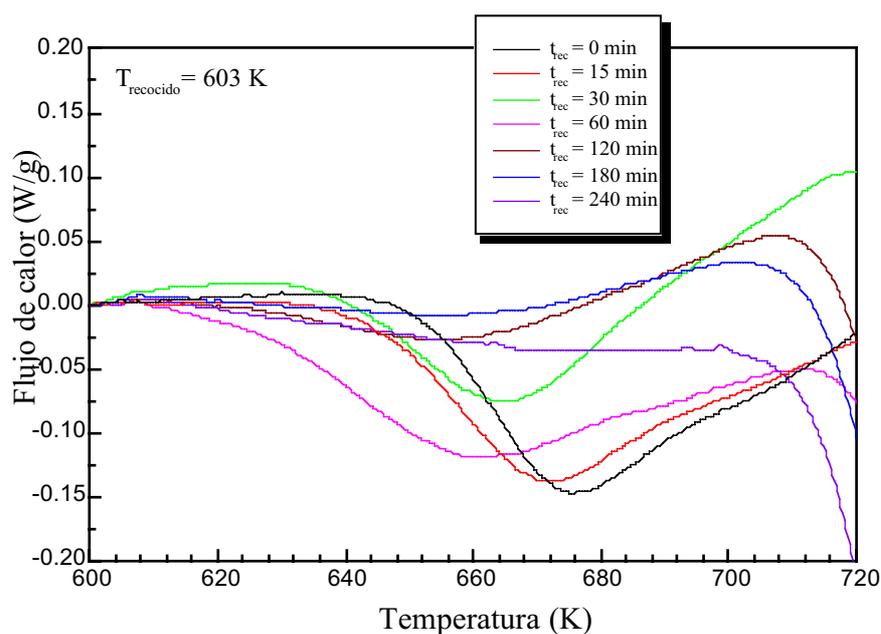


Fig.5.14: Representación de la evolución de la transición vítrea en función del tiempo del recocido

En la figura 5.14, se constata que a medida que el tiempo del recocido va aumentando la transición vítrea va desapareciendo regularmente. Cuando el tiempo del recocido de la muestra a 603K es 120min entonces ya no se ve ninguna transición vítrea.



**Fig 5.15:** Representación de la evolución del primer pico de cristalización en función del tiempo del recocido

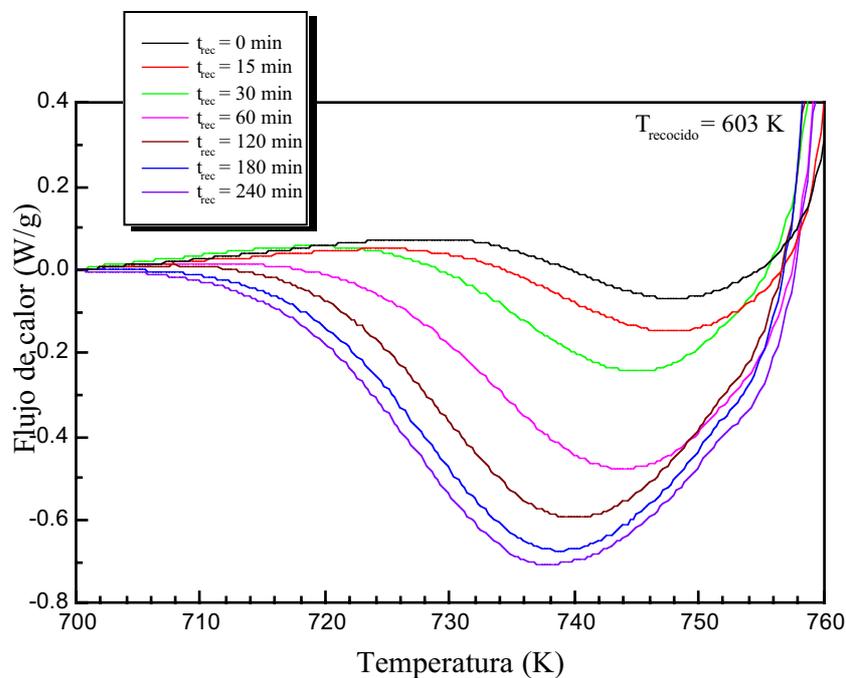
El primer pico de cristalización va desapareciendo a medida que el tiempo del recocido es importante. Si el tiempo del recocido es superior a 120 min entonces llegará un tiempo donde ya no aparecerá el primer pico de cristalización Fig.5.15.

Eso se justifica por el hecho que cada vez que el tiempo del recocido aumenta, se favorece no sólo la relajación estructural de la muestra sino también la cristalización ( ver a título de comparación la curva T-T-T de la figura 4.15).

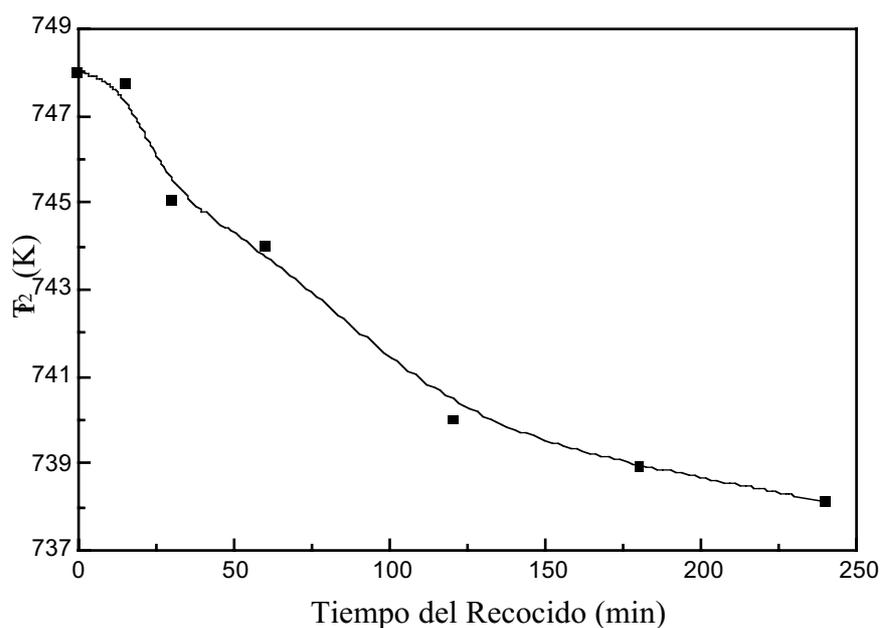
También se ha constatado que cada vez que el tiempo del recocido aumenta, el segundo pico de cristalización tiene una área mayor ( Fig.5.16). De otra parte, la posición del pico se va desplazando hacia temperaturas menores tal como se ve en la Tabla.5.2.

**Tabla.5.2:** Variación de la temperatura del máximo del segundo pico de cristalización en función del tiempo del recocido

$t_{\text{rec}}$ (min)	$T_{P2}$ (K)
0	748
15	747.73
30	745.06
60	744
120	740
180	738.93
240	738.13

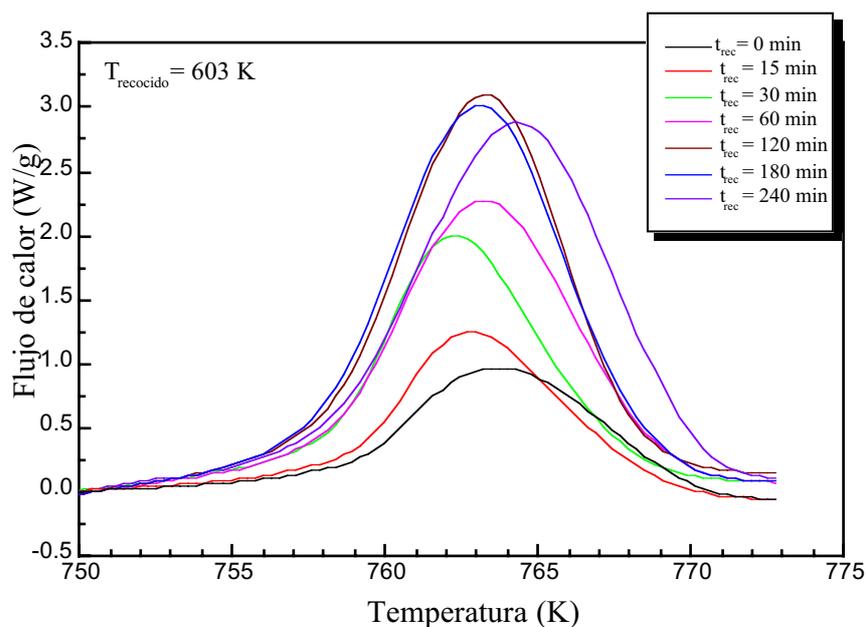


**Fig.5.16:** Representación de la evolución del segundo pico de cristalización en función del tiempo del recocido



**Fig.5.17:** Representación de la temperatura del segundo pico de cristalización en función del tiempo del recocido

En la figura 5.17 se representa la temperatura del segundo pico de cristalización en función del tiempo del recocido. Se ve el decrecimiento del  $T_{p2}$  hacia las temperaturas más bajas en función del tiempo de recocido,  $t_{rec}$ .



**Fig.5.18:** Representación de la evolución del pico de fusión en función del tiempo de recocido

En la figura 5.18 se observa como el pico de fusión va cambiando de área y de posición en función del tiempo del recocido.

La figura 5.19 muestra como evoluciona el pico de fusión en función del tiempo de recocido. El pico de fusión va cambiando de posición cada vez que el tiempo de recocido va aumentando.

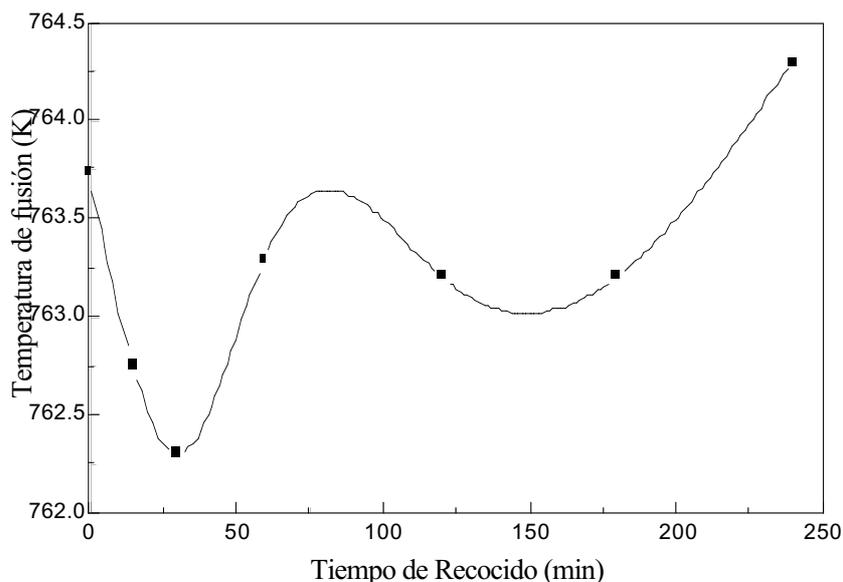


Fig.5.19: Representación de la temperatura del pico de fusión en función del tiempo de recocido

### Interpretación

Para terminar este capítulo vamos a discutir el conjunto de los resultados obtenidos en recocidos tanto al variar la temperatura como al variar el tiempo. Tomamos como punto de referencia aquellas muestras que han experimentado la máxima temperatura del recocido (643K, 30min) y aquellas que han experimentado máximo tiempo de recocido (240min, 603K). En ambas muestras ha desaparecido la transición vítrea y el primer pico y tienen la misma temperatura de fusión. Sin embargo, tienen un segundo pico de cristalización distinto. El valor de  $T_{p2}$  es mayor para las muestras recocidas a 240min a 603K. Esto indica que cuando la temperatura de recocido es menor (603K) aunque se incremente mucho el tiempo de recocido (240 min) la resistencia de la muestra relajada a efectuar el segundo pico de cristalización es mayor que cuando es recocida a la temperatura de 643K durante 30min. En

otras palabras, los efectos del recocido son mas efectivos cuando se aumenta la temperatura que cuando aumenta el tiempo.

Si comparamos las figuras 5.16 y 5.18 se observa que cualitativamente se obtienen resultados muy diferentes al aumentar la temperatura de recocido isocrono que al aumentar el tiempo de recocido isoterma: en el primer caso ( recocido isocrono) solo hay una variación de la temperatura del segundo pico mientras que en el segundo caso ( recocido isoterma) hay un neto aumento del área en función del tiempo de recocido. Es decir, puesto que en estas muestras en contenido en GeSe<sub>2</sub> es de 58% molar, un recocido a temperaturas relativamente bajas (603K) favorece el desarrollo de la cristalización eutéctica correspondiente al segundo pico.

Se ha constatado que cada vez que el tiempo de recocido aumenta, la muestra se relaja más y le es mas fácil cristalizar (Cortes et al. 1998). Este cambio que se ha visto a nivel del proceso de cristalización y también a nivel de: dos muestras recocidas a 603K durante dos intervalos de tiempo diferentes se relajan de forma diferente y por tanto los picos de cristalización y aquellos de fusión no son iguales para las dos muestras. Cuando se trata de un tiempo de recocido mayor a 120min entonces tendremos dos procesos que entran en competición que son la relajación y la cristalización previa. En este caso, el primer pico de cristalización empieza a desaparecer porque los núcleos nacidos durante el tiempo de relajación van desarrollándose durante el recocido.