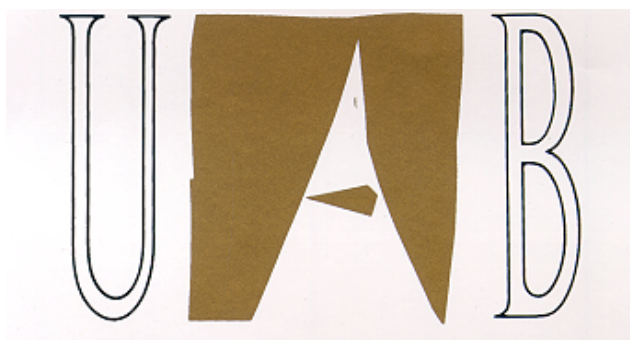




**Universitat Autònoma de Barcelona
Facultat de Ciències
Departament de Física**

**Estudio de los mecanismos de cristalización primaria y
eutéctica de aleaciones del sistema $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$**

Memoria presentada por

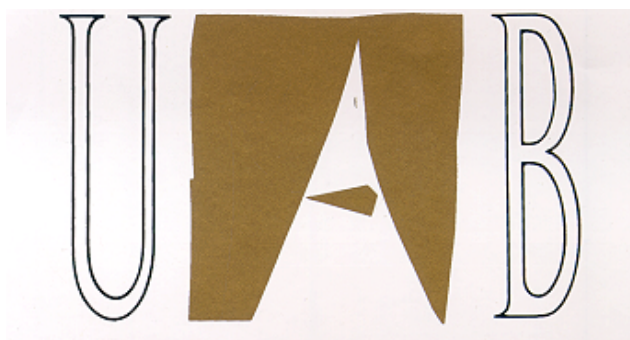
Mohamed El Souaidi

Para optar al grado de Doctor en Física

Directora: Dra. María Teresa Mora Aznar

Bellaterra, Diciembre 1998

**Estudio de los mecanismos de cristalización primaria y
eutéctica de aleaciones del sistema $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$**



**Universitat Autònoma de Barcelona
Facultat de Ciències
Departament de Física**

**Estudio de los mecanismos de cristalización primaria y
eutéctica de aleaciones del sistema $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$**

Memoria presentada por

Mohamed El Souaidi

Para optar al grado de Doctor en Física

Directora: Dra. María Teresa Mora Aznar

Bellaterra, Diciembre 1998

A mis padres

La profesora:

Dra María Teresa Mora Aznar, Catedrática de Física Aplicada y Directora del Grupo de Física de Materiales I del Departamento de Física de la Universidad Autónoma de Barcelona,

CERTIFICA: Que Mohamed El Souaidi ha realizado su trabajo de tesis, con la finalidad de optar al grado de Doctor, sobre el tema “ Estudio de los mecanismos de cristalización primaria y eutéctica de aleaciones del sistema $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$ ”

Dra. María Teresa Mora Aznar

Mohamed El Souaidi

Bellaterra, 29 de Octubre de 1998

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento más sincero y de forma muy especial a la Profesora Dra. María Teresa Mora Aznar, no sólo por haberme acogido en el seno de su grupo de Investigación y por la dirección de este trabajo, sino también por su constante ayuda y atención, sin las cuales no hubiera sido posible la realización del presente trabajo.

Igualmente quiero hacer constar mi agradecimiento al Dr. Narcís Clavaguera por su constante estímulo en mi tarea investigadora, por haberme hecho participe de sus conocimientos y experiencias, sobre todo en la modelización de la cinética de cristalización.

También a los miembros del *Servei de Microscopia* de la Universidad Autònoma de Barcelona y de los *Serveis Científico-Tècnics* de la Universidad de Barcelona por su cooperación en las cuestiones relativas al SEM, EDX, especialmente a Xavier Alcobe y Josep Bassas, de la *unitat de Difracció de Raigs X* de los *Serveis Científico-Tècnics* de la Universidad de Barcelona.

Igualmente, quiero constar mi agradecimiento al Dr. Javier Rodríguez Viejo y al Dr. Juan Josep Suñol por las discusiones en cualquier tema del trabajo, consejos y por su ayuda y amistad.

Igualmente, quiero agradecer a todos mis compañeros del grupo de Física de Materiales I, por las indicaciones que de una manera u de otra siempre me han dispensado, así como por haber creado un ambiente en el que ha estado un placer trabajar.

Mi gratitud también a los miembros de tribunal por haber aceptado formar parte del tribunal de esta tesis, que espero les resulta interesante.

Deseo hacer constar mi sincero agradecimiento a mis padres, mi novia, mi hermano, mis hermanas y a toda mi familia por haberme apoyado siempre cuando más lo necesitaba.

A todos mis amigos marroquíes, sin excepción, con aquellos con los que he pasado mi estancia en Barcelona, sobre todo a mi amigo A. Nakhli con quien he compartido los buenos y malos momentos desde la infancia.

Finalmente agradezco a todas aquellas personas que de una manera u otra han contribuido a la realización del presente trabajo.

Indice

Capítulo 1	Introducción	1
Capítulo 2	Técnicas experimentales	7
2.1.	Preparación de las muestras	9
2.1.1	Descripción del horno utilizado	11
2.2.	Análisis térmico mediante la calorimetría de barrido	12
2.2.1.	Interpretación del análisis calorimétrico de la transición vítrea	18
2.2.1.1.	Nociones termodinámicas	18
2.2.1.2.	Relajación estructural de la transición vítrea	19
2.2.1.3.	Paradoja de Kauzmann	20
2.2.1.4.	Teorías de la transición vítrea	21
2.2.1.5.	Medida calorimétrica de la entropía residual	24
2.2.1.6.	Medidas de la capacidad calorífica, de la entalpía y de la entropía	27
2.2.1.7.	Termodinámica de los vidrios	27
2.2.2.	Introducción del análisis calorimétrico de la cristalización	31
2.2.2.1.	Mecanismos de la cristalización	31
2.2.2.2.	Condiciones cinéticas generales de vitrificación	32
2.2.2.3.	Teoría clásica de germinación homogénea	33
2.2.2.4.	Germinación en régimen transitorio	41
2.2.2.5.	Germinación heterogénea	43
2.2.2.6.	Cinética del crecimiento cristalino	45
2.2.2.7.	Criterios cinéticos de cristalización	48
2.2.2.8.	Obtención de la ecuación de la cinética de cristalización	49
2.2.2.9.	Tratamiento de los datos cinéticos	51
2.3.	Técnicas de difracción de rayos X	60
2.4.	Técnicas estructurales	64

2.4.1. Microscopía óptica de luz reflejada	64
2.4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis por rayos X (EDX)	65
Capítulo 3 Estudio de la transición vítrea	69
3.1. Estudio experimental de la transición vítrea	71
3.1.1. Influencia de la velocidad de calentamiento, enfriamiento, en la transición vítrea	72
3.1.2. Influencia del recocido en el proceso de la transición vítrea	77
3.2. Medidas calorimétricas de la relajación estructural	79
3.2.1. Determinación de la entalpía de relajación de las muestras	81
3.3. Estudio cinético de la transición vítrea	85
3.3.1. Determinación de la energía de activación correspondiente a la transición vítrea	85
3.3.2. Estudio de la variación de T_g en función de $\langle r \rangle$	88
Capítulo 4 Estudio cinético de cristalización	91
4.1. Estudio de la cinética de cristalización de las muestras (GeSe_2) _{1-α} (Sb_2Se_3) _{α} donde $\alpha \in \{.50, .58\}$	94
4.1.1. Estudio del comportamiento térmico de la muestra (GeSe_2) _{0.5} (Sb_2Se_3) _{0.5}	96
4.1.1.1. Estudio no isotérmico del primer pico de cristalización	96
4.1.1.2. Estudio isotérmico del primer pico de cristalización	105
4.1.2. Comparación entre el comportamiento térmico de los compuestos (GeSe_2) _{0.5} (Sb_2Se_3) _{0.5} y (GeSe_2) _{0.58} (Sb_2Se_3) _{0.42}	116
4.1.2.1. Estudio de calentamiento continuo de las muestras	116
4.1.2.2. Estudio isotérmico de las muestras	118
4.2. Estudio cinético de la cristalización de las muestras (GeSe_2) _{1-α} (Sb_2Se_3) _{α} donde $\alpha \in \{.63, .67\}$	121

4.2.1. Estudio del comportamiento térmico de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$	122
4.2.1.1. Estudio calorimétrico de las muestras	122
4.2.1.2. Estudio de la influencia de la velocidad de calentamiento sobre la cristalización de $(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$	126
4.2.1.3. Evolución de la cristalización por el tratamiento isotérmico de la fase vítrea	134
4.2.2. Comparación entre el comportamiento térmico de las dos aleaciones $(\text{GeSe}_2)_{0.63}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.37}$ y $(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$	143
4.2.2.1. Estudio de calentamiento continuo de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.63}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.37}$	143
4.2.2.2. Estudio isotérmico de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.63}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.37}$	145
4.3. Estudio cinético de la recristalización de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.19}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.81}$	147
4.3.1. Estudio cinético de la recristalización de la aleación $(\text{GeSe}_2)_{0.19}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.81}$ por calentamiento continuo	148
4.3.1.1. Estudio de la recristalización de la muestra obtenida por temple en agua	149
4.3.2. Estudio calorimétrico de la recristalización de la aleación Sb_2Se_3 por calentamiento continuo	154
4.3.2.1. Determinación de la energía de activación en el caso de la muestra obtenida por temple en agua	154
Capítulo 5 Estudio de la influencia de la relajación sobre el proceso de la cristalización eutéctica.	157
5.1. Tratamiento isotérmico del líquido sub-enfriado	159
5.1.1. Estudio de la relajación estructural de la muestra recocida a $t = 30\text{min}$ durante diferentes intervalos de temperatura	160
5.1.2. Estudio de la relajación estructural de la muestra recocida a $T = 603\text{ K}$ durante diferentes intervalos de tiempo	166

Capítulo 6	Estudio analítico de la cristalización mediante difracción de rayos X	175
6.1.	Difractogramas teóricos de los compuestos Sb_2Se_3 y GeSe_2	177
6.1.1.	Difractograma de Sb_2Se_3	177
6.1.2.	Difractograma de GeSe_2	178
6.2.	Estudio estructural de la cristalización mediante la difracción de rayos X	180
6.2.1.	Difracción de rayos X de las muestras $(\text{GeSe}_2)_{1-\alpha}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_\alpha$ donde $\alpha \in \{.50, .58\}$	180
6.2.1.1.	Identificación de las fases	181
6.2.1.2.	Determinación de los parámetros del red de las fases obtenidas	185
6.2.2.	Difracción de rayos X de las muestras $(\text{GeSe}_2)_{1-\alpha}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_\alpha$ donde $\alpha \in \{.63, .67\}$	186
6.3.	Difracción de rayos X en función de la temperatura y del tiempo	188
6.3.1.	Difracción de rayos X de las muestras $(\text{GeSe}_2)_{1-\alpha}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_\alpha$ donde $\alpha \in \{.50, .58\}$	188
6.3.2.	Difracción de rayos X de las muestras $(\text{GeSe}_2)_{1-\alpha}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_\alpha$ donde $\alpha \in \{.63, .67\}$	192
6.4.	Recristalización de las muestras cristalinas Sb_2Se_3 y $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.81}(\text{GeSe}_2)_{0.19}$	196
6.4.1.	Estudio de la recristalización de la muestra $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.81}(\text{GeSe}_2)_{0.19}$	196
6.4.2.	Estudio de la recristalización de la muestra Sb_2Se_3	198
Capítulo 7	Estudio estructural y morfológico mediante (SEM) y (EDX)	201
7.1.	Estudio morfológico de las muestras $(\text{GeSe}_2)_{1-\alpha}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_\alpha$ donde $\alpha \in \{.50, .58\}$	201

7.2. Estudio morfológico de las muestras	210
$(\text{GeSe}_2)_{1-\alpha}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_\alpha$ donde $\alpha \in \{.63, .67\}$	
7.2.1. Estudio isotérmico de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$	210
7.2.2. Estudio no isotérmico de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$	212
7.3. Estudio morfológico de la recristalización de las muestras	217
$(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.81}(\text{GeSe}_2)_{0.19}$ y Sb_2Se_3	
7.3.1. Estudio morfológico de la muestra recristalizada	217
$(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.81}(\text{GeSe}_2)_{0.19}$	
7.3.2. Estudio morfológico de la muestra recristalizada Sb_2Se_3	220
7.4. Análisis de composición con la microsonda electrónica (EDX)	221
 Capítulo 8 Interpretación de la cinética de cristalización	 227
8.1. Consideraciones termodinámicas	229
8.2. Evaluación de magnitudes cinéticas	232
8.2.1. Viscosidad	232
8.2.2. Nucleación	233
8.2.3. Crecimiento cristalino	236
8.3. Cinética de cristalización	238
8.3.1. Cinética de cristalización de las muestras	239
$(\text{GeSe}_2)_\alpha(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-\alpha}$ donde $\alpha \in \{.50, .58\}$	
8.3.2. Cinética de cristalización de las muestras	242
$(\text{GeSe}_2)_\alpha(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-\alpha}$ donde $\alpha \in \{.63, .67\}$	
 Conclusiones	 245
 Perspectivas	 251
 Referencias	 255

Capítulo 1

Introducción

El estudio de la cinética de cristalización ha adquirido en las últimas décadas un papel preponderante que inicialmente estaba muy vinculado a las técnicas de preparación de nuevos materiales amorfos. Sin embargo, pronto se hizo patente la vinculación de dichos estudios con el problema mucho más inmediato, a nivel industrial de controlar el proceso de solidificación.

En los últimos cincuenta años, los materiales calcogenuros han constituido una auténtica revolución científica, tecnológica..., debido a sus aplicaciones en diferentes dominios como memorias de ordenador (Cohen et al. 1972), fotoresistencias, xerografía (Cornet 1975), así como una excelente transmisión óptica en el infrarrojo (IR) para ciertas longitudes de onda (Fertzsche 1970, Hilton et al. 1975, Savage et al. 1987, Abdel- Rahim et al. 1990). Recientemente, se han obtenido con éxito fibras ópticas en el IR a partir de estos vidrios (Rock 1985, Klocek et al. 1987).

El presente estudio se consagra a la formación de vidrios dentro el sistema Ge-Sb-Se. Los dominios de formación de vidrios de este sistema fueron proporcionados en los trabajos de Borisova et al. 1966, de Haisty et al. 1969, y en aquellos de Frumar et al. 1972.

Los vidrios del sistema Ge-Se-Sb presentan una gran importancia óptica; son transparentes al infrarrojo de 2 a 16 μ m (Hilton et al. 1975). Otros estudios han mostrado que este sistema presenta no solamente una importancia de las propiedades eléctricas (Giridhar et al. 1980), sino también una densidad y microdureza (Giridhar et al. 1981). Los vidrios de este sistema son también conocidos con su importante capacidad (Narasimham et al. 1981) y propiedades elásticas (Mahadevan et al. 1983).

El desarrollo de la investigación sobre los materiales calcogenuros ha conocido un gran desarrollo en el mundo industrial. Los materiales calcogenuros amorfos pueden pasar de un estado conductor “on” a un estado no conductor “off” con un tiempo de conmutación inferior a 1 μ s. En determinados casos, estos estados “on” y “off” pueden provocarse mediante una excitación adecuada.

La mayoría de los trabajos realizados sobre estos materiales se refieren a sus propiedades eléctricas, ópticas y estructurales, habiéndose descuidado en muchas ocasiones el estudio de sus propiedades térmicas cuya importancia es fundamental, ya que, la naturaleza de los materiales vítreos es básicamente función de la historia térmica de la muestra, sobre todo del método de la preparación. por otra parte, también es función del desorden estructural.

Cada vez que ocurre una modificación de alguno de estos parámetros , se obtiene una variación en los propiedades del vidrio. Lo que quiere decir que de una composición se puede tener una infinidad de vidrios (Bordas et al. 1976).

Actualmente varios laboratorios industriales van desarrollando sus propios prototipos dando una gran variedad de modelos de vidrios calcogenuros en el dominio de las aplicaciones ópticas infrarrojas como :

- Amorphous Materials, Inc.(USA), en cantidades aproximadas a 5 ton ,
TI20 o AMTIR1 ($\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ y TI1173 o AMTIR3 ($\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$) y AMTIR2 para fibras ópticas
- Vitron Spezialwrkstoffe GmbH, (Alemania) ofrece seis series de vidrios tipo IG2. muy similares AMTIR1 y IG5 que tiene unas propiedades muy parecidas al material AMTIR3.
(Feltz 1993)

Actualmente, los estudios se han ampliado con la consideración de cristalización de nanopartículas.

Dentro cada categoría de materiales, clasificados según el tipo de enlace que presentan, existen algunos que pueden obtenerse en forma de sólido desordenado. En el caso de los sistemas calcogenuros el problema que se plantea es el de llegar a conocer cuáles son las condiciones que deben satisfacerse para conseguir un determinado material en forma de vidrio. Entre los métodos desarrollados para este estudio destacan los métodos cinéticos, y esto debido a que en la formulación matemática de modelos de formación de cristal intervienen de manera prioritaria consideraciones de carácter esencialmente cinético. Por otra parte, estos métodos son, en potencia, los más adecuados para poder prever cuantitativamente la evolución amorfo-cristal. Es de destacar también el interés que presenta no sólo analizar la cinética isoterma, sino intentar relacionarla con la cinética no isoterma.

En efecto, el estudio calorimétrico, conduce a la determinación de los parámetros cinéticos que rigen la cristalización del material. Así también, los estudios morfológicos y estructurales complementan parcialmente el estudio de los mecanismos de la cristalización.

Finalmente se llega a la construcción de las curvas temperatura-velocidad de calentamiento-transformación (T-HR-T) y temperatura-tiempo-transformación (T-T-T) en diferentes regímenes; isoterma como en no isoterma; como resultado del estudio cinético de la cristalización del material.

Para realizar un estudio cinético, morfológico y estructural, es conveniente simplificar al máximo el fenómeno, lo que implica trabajar con materiales relativamente sencillos y que se incluyen dentro el sistema Ge-Sb-Se. Por esta razón, hemos elegido el sistema binario $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$, cuyo diagrama de fases es del tipo de eutéctico simple, y hemos analizado diferentes zonas incluyendo el eutéctico para ver hasta que punto se puede observar la tendencia a la formación de vidrios (Bordas et al. 1990).

Tal como hemos indicado anteriormente las aleaciones estudiadas se han preparado por temple a partir de la fase líquida. Tanto durante el temple como durante el posterior tratamiento térmico, la fase líquida sub-enfriada puede transformarse en las fases cristalinas estables atendiendo a la consecución del equilibrio.

En esta memoria se recogen los resultados de la investigación llevada a cabo para caracterizar la tendencia a la formación de vidrios y la cinética de cristalización y de la recrystalización de diferentes aleaciones del sistema $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$.

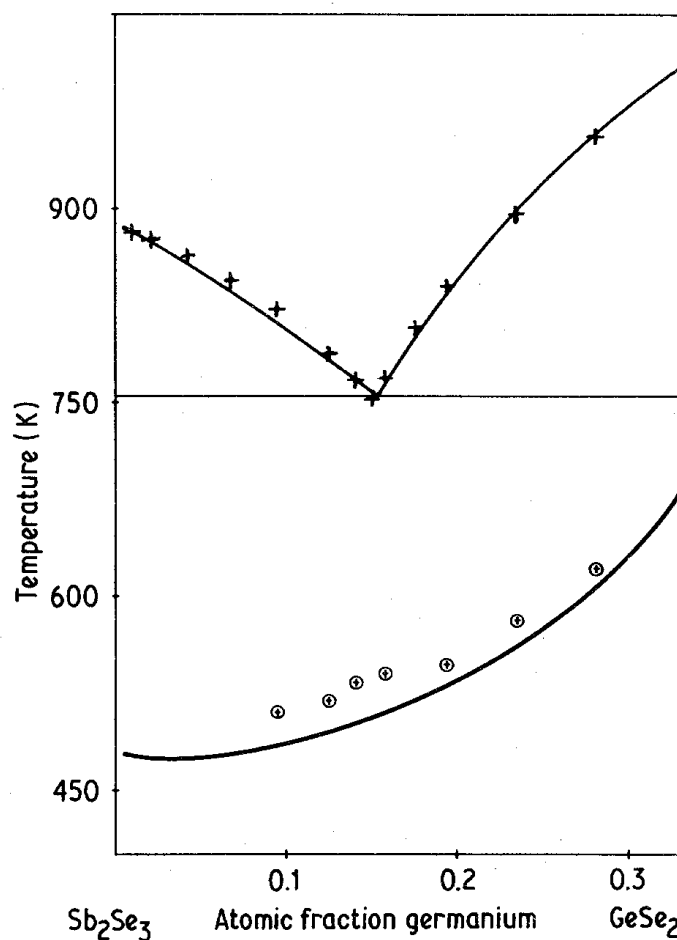


Fig.1.1: Diagrama de fases del sistema binario Sb₂Se₃-GeSe₂. indicando la curva teórica simulada de temperatura de la transición vítrea T_g

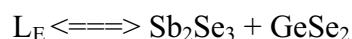
+: Datos experimentales del diagrama de fases según Bordas et al. 1982

⊕: Temperatura de la transición vítrea según Geli et al. 1980

La figura 1.1 representa el diagrama de fases del sistema binario Sb₂Se₃-GeSe₂ sobre el cual se realizó el presente estudio (Clavaguera et al. 1985), (Ipser 1982). Es un diagrama tipo eutéctico.

La temperatura “ideal” de la transición vítrea, T_g, según Bordas et al., ha sido calculada como función de la fracción atómica del germanio. Está representada en la parte de abajo en la figura 1.1. junto a los datos experimentales de la transición vítrea, T_g, para los vidrios recién preparados; obtenidos por temple en agua o en aire.

Las medidas por DTA y DSC indican la existencia de un punto invariable a 484°C que corresponde al eutéctico en este sistema binario.



La composición eutéctica, calculada por la ley de Tamman (Bordas et al., 1982), corresponde a una fracción atómica de 15% de Ge (= 0,58 en fracción molar de $GeSe_2$).

Las aleaciones estudiadas en esta memoria son del tipo $(GeSe_2)_\alpha(Sb_2Se_3)_{1-\alpha}$ y se dividen en dos categorías:

- Cristalinas, $\alpha \in \{0, 0.19\}$
- Amorfos, $\alpha \in \{0.50, 0.58, 0.63, 0.67\}$

En el capítulo 2 de esta memoria, describimos las técnicas experimentales utilizadas. El estudio térmico de este sistema ha sido realizado básicamente mediante la calorimetría diferencial de barrido. Dicho estudio, ha sido complementado mediante la utilización de otras técnicas como difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y microanálisis por difracción de rayos X.

Los resultados experimentales obtenidos sobre el estudio cinético y termodinámica a nivel de la transición vítrea se presentan en el capítulo 3.

El estudio cinético de la cristalización y de la recrystalización de las aleaciones de este sistema están explicados de forma detallada llegando a la construcción de las curvas temperatura-velocidad de calentamiento-transformación (T-HR-T) y temperatura-tiempo-transformación (T-T-T) en diferentes regímenes; isoterma como en no isoterma (capítulo 4).

En el capítulo 5, se ha estudiado tanto la relajación estructural de los materiales vídrios de este sistema y su influencia en el proceso de la cristalización.

Los estudios morfológicos y estructurales complementan el estudio de los mecanismos de la cristalización y de la recrystalización de las aleaciones vítreas y cristalinas del sistema binario Sb_2Se_3 - $GeSe_2$, (Capítulo 6 y 7).

Simulación y modelización de los tratamientos térmicos esta hecho en objetivo de determinar tanto la frecuencia de nucleación como la velocidad de crecimiento cristalino frente a la temperatura y al tiempo, (capítulo 8).

Capítulo 2

Técnicas experimentales

La evolución, provocada por tratamiento térmico, de las aleaciones producidas temple en agua se ha seguido "in situ" por calorimetría diferencial de barrido. La preparación de las aleaciones amorfas se ha realizado por temple del material fundido, previamente aleado en fase líquida. El estado amorfo y la sucesiva evolución que experimenta se han analizado por microscopía óptica y electrónica de barrido y por difracción de rayos X.

2.1 Preparación de las muestras

En la preparación de las mezclas vítreas del sistema Ge-Se-Sb se ha utilizado siempre la técnica de temple en agua. Eso es debido al hecho de que la producción de un vidrio puede conseguirse enfriando un líquido suficientemente rápido para que la cristalización no tenga lugar (Fig.2.1.1). Así, el crecimiento continuo de la viscosidad, cuando la temperatura disminuye, tiene como resultado una congelación progresiva de líquido hasta su última solidificación (Zarzyki J. 1982).

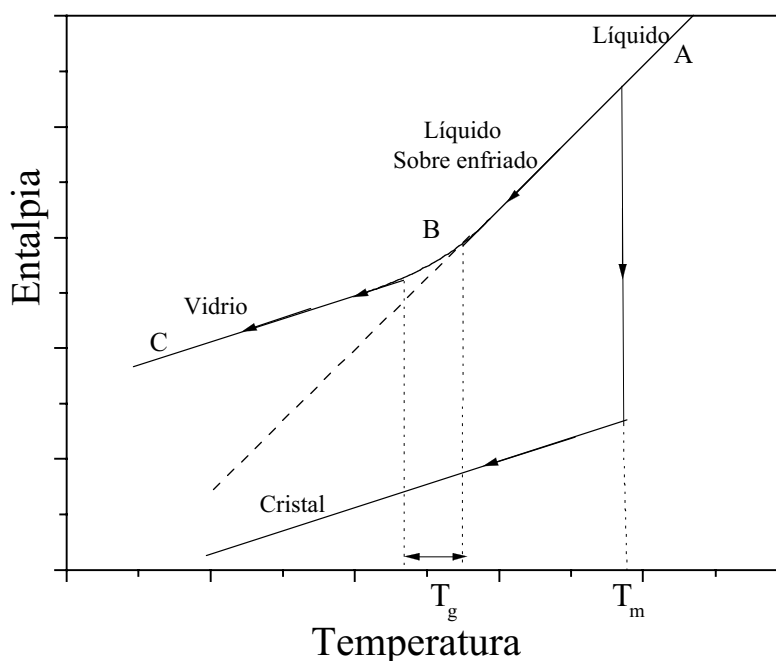


Fig.2.1.1: Variación de la entalpía con la temperatura durante el enfriamiento de un material a presión constante

Se parte de los tres elementos base con purezas de 5N. Estos elementos son en forma de granalla de aproximadamente 1mm de diámetro. Para cada mezcla se calcula la cantidad necesaria de los distintos elementos para obtener siempre 2 gramos de aleación, pesándola siempre en la misma balanza Mettler AE 240, que tiene una precisión de 10^{-5} g.

Los elementos se introducen en un tubo de cuarzo opaco de 5 mm de diámetro interior, 1mm de espesor de pared y de unos 150 a 200 mm de longitud, cerrado por un extremo con la ayuda de un soplete de oxígeno y butano.

Se somete el tubo, en posición vertical a un vibrado, quedando así los elementos colocados aproximadamente en los últimos 40 mm del tubo. Seguidamente, se hace un vacío de $\sim 10^{-2}$ Torr y luego se cierra herméticamente con un soplete, quedando el tubo con una longitud de 70 a 80 mm.

A continuación, el tubo es introducido en un horno especialmente diseñado par realizar una mezcla homogénea, cuyas características serán descritas en el apartado siguiente.

Permanece en el interior del horno, salvo excepciones, a una temperatura de 1200°C durante 12 horas, mientras el horno tiene un movimiento rotatorio y de vaivén continuo y simultáneo. Al cabo de este tiempo, el tubo se saca rápidamente del horno, empujándolo por un extremo con la vaina del termopar y se recoge por el otro con un recipiente de material refractario o en agua líquida. De esta forma se consigue que el tubo de cuarzo que contiene la muestra se enfríe rápidamente, provocando lo que llamamos un temple en aire o en agua (Fig.2.1.2). Una vez enfriado se rompe el tubo, el sólido en su interior presentará unas o otras características según sea su composición (Bordas S.et al. 1990). Se separan los trozos grandes para realizar fotomicrografías (SEM, MO) y otros análisis complementarios, triturándose el resto hasta convertirlo en polvo en un mortero de ágata, para ser analizado por DSC.

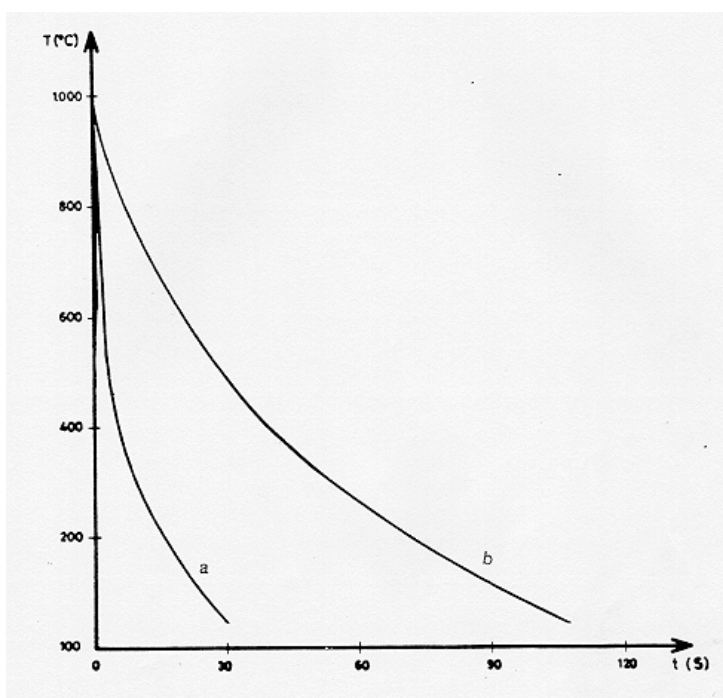


Fig.2.1.2: Velocidad de enfriamiento según el temple

- a) Temple en agua
- b) Temple en aire

2.1.1 Descripción del horno utilizado

El horno ha sido construido para poder operar a una temperatura constante (Bordas, Tesis Doctoral 1977), comprendida entre la ambiente y los 1200°C. Su principal interés radica en su particular movimiento de rotación y vaivén, que permite la perfecta mezcla de las sustancias fundidas dentro del tubo de cuarzo, así como la elevada precisión en la constancia de las temperaturas en función del tiempo.

El horno puede observarse en la fotografía de la fig. 2.1.3. Un esquema de la sección longitudinal del horno se presenta también en la fig.2.1.4. Consta básicamente de dos tubos de material refractario comercial, uno de 20mm de diámetro interior, 5mm de espesor y 500mm de longitud y el otro de 35mm de diámetro interior, 7mm de espesor y 400mm de longitud. Ambos tienen en su superficie exterior un grabado en forma de hélice.

El movimiento del horno (fig.2.1.5) es tal que da vueltas alrededor de su eje de simetría, a la vez que éste describe la superficie lateral de un cono de eje horizontal. La velocidad del movimiento puede variarse mediante una serie de engranajes.

La regulación de la temperatura del horno se realiza por medio de un termopar de cormel-alumel, protegido por una vaina de cuarzo y dispuesto en el eje de simetría del horno, y un pirómetro industrial B.M.C, que actúa sobre un relé que permite la alimentación del horno según todo o nada. La constancia de temperaturas lograda es de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ desde la temperatura ambiente hasta unos 500°C y de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ hasta los 1100°C, siendo la precisión en la lectura de la temperatura de $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Dada la longitud del horno, se ha conseguido que en una zona central de 100 mm la temperatura sólo varíe en unos 3°C cuando el horno trabaja a 1500°C.

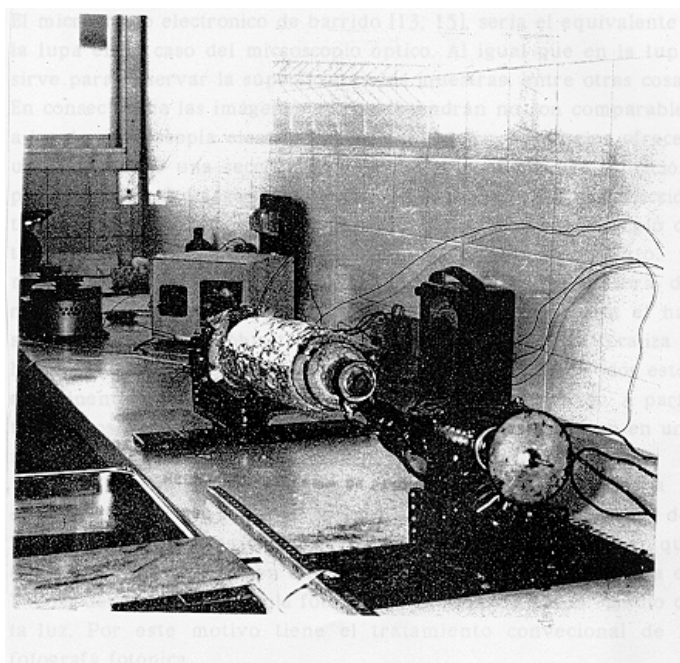


Fig.2.1.3:Horno para la realización de las mezclas

- a) Tubo cerámico de 20mm de diámetro interior, 5mm de espesor, y 500mm de longitud.
- b) Arrollamiento helicoidal de 1,5mm de paso de hilo de kantal de 1mm de diámetro.
- c) Tubo cerámico de 35mm de diámetro interior, 7mm de espesor y 400mm de diámetro.
- d) Arrollamiento helicoidal de 1,5mm de paso de hilo de cobre de 0,5mm de diámetro.
- e) Cinta de amianto.
- f) Placa de aluminio.

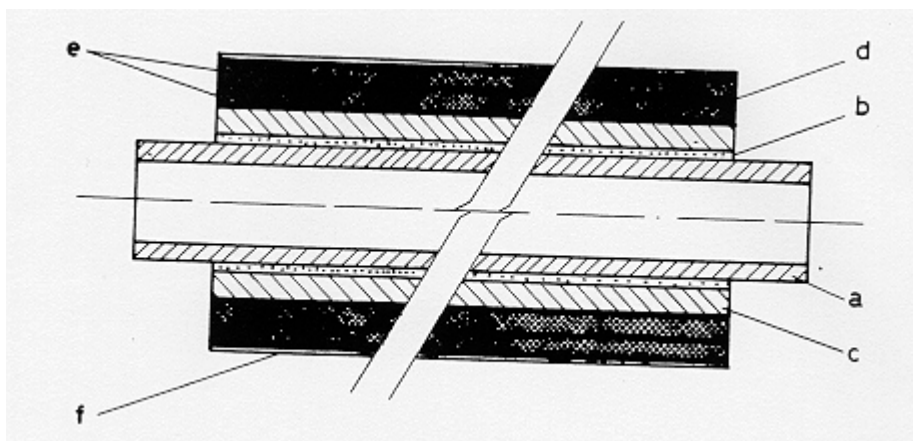


Fig.2.1.4: Esquema de la sección longitudinal del horno

- a) Horno
- b) Motor
- c) Engranajes

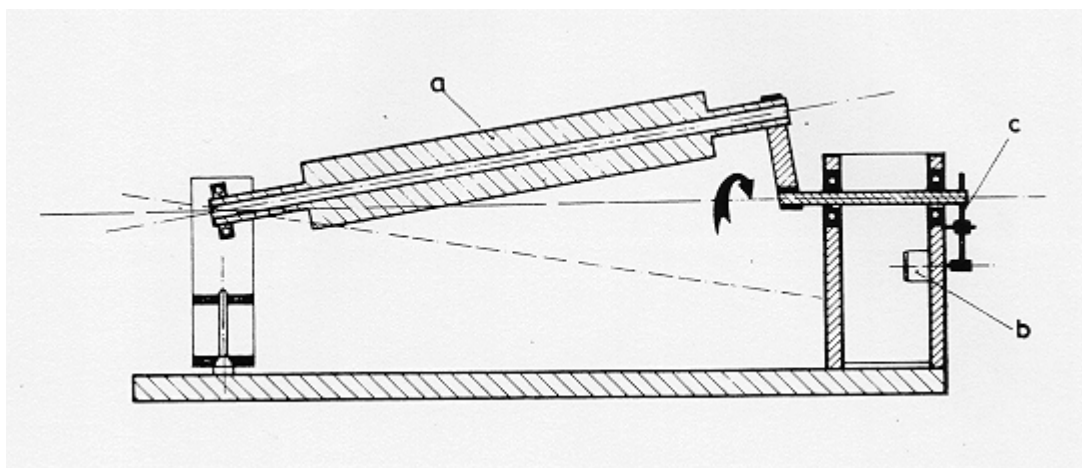


Fig.2.1.5: Esquema del movimiento del horno

2.2 Análisis térmico mediante la calorimetría diferencial de barrido

El análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica muy adecuada para la determinación del flujo calorífico diferencial necesario para mantener una muestra de un material y una referencia inerte a la misma temperatura. Esta temperatura puede mantenerse constante, lo que dará lugar a procesos isotermos o puede variarse, dando

lugar a procesos no isotermos. En general, en el dominio del análisis calorimétrico hay dos procesos no isotermos bien específicos que son de calentamiento y de enfriamiento.

La aparato DSC está constituido precisamente por dos hornos que son calentados simultáneamente. Uno de ellos contiene la muestra en un cápsula cerrada y el otro contiene una cápsula vacía como compensación, llamada cápsula de referencia. En general la muestra se deposita en un crisol de aluminio o de oro (dependiendo de la temperatura a la que se verá sometida) y la referencia es un crisol vacío igual en masa, forma y tamaño.

Generalmente en calorimetría se emplean dos sistemas de medida, descritos esquemáticamente en la fig.2.1.6.

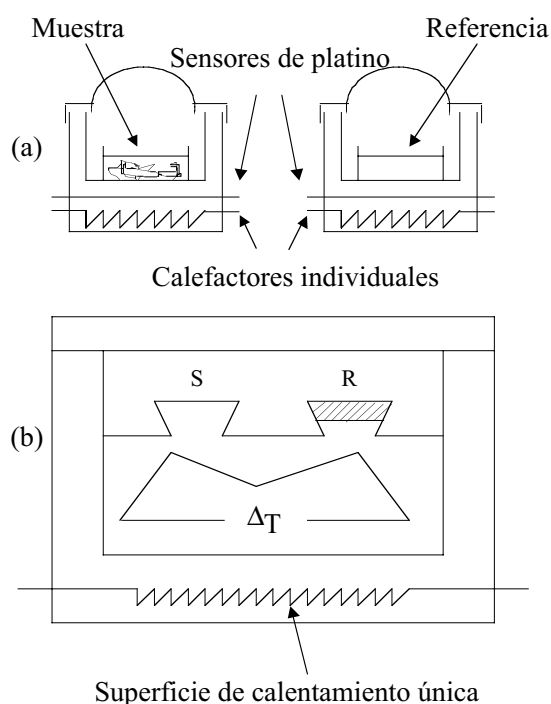


Fig.2.1.6: (a) Sistemas de medida en calorimetría diferencial de barrido.
(b) Calorimetría de flujo

En el primer método, llamado de calorimetría de flujo, el instrumento mide la diferencia de temperatura entre la cápsula que contiene la muestra y la cápsula de referencia debida a la transformación (endotérmica o exotérmica) de la muestra, cuando ambas reciben el mismo flujo de calor.

A través de la calibración esta diferencia de temperatura se transforma en flujo diferencial de calor, dq/dt .

En el segundo método, denominado DSC por compensación de potencia, se usan dos calefactores individuales para controlar las velocidades individuales de calentamiento. 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 manera a que la temperatura se mantenga igual en ambas cápsulas. Es decir, cuando tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento proporciona la energía de compensación para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas. Se mide directamente dq/dt .

En la figura 2.1.6 se ve el esquema del horno de un aparato DSC. El sistema de control está formado por dos bucles tal como se muestra en la figura 2.1.7.

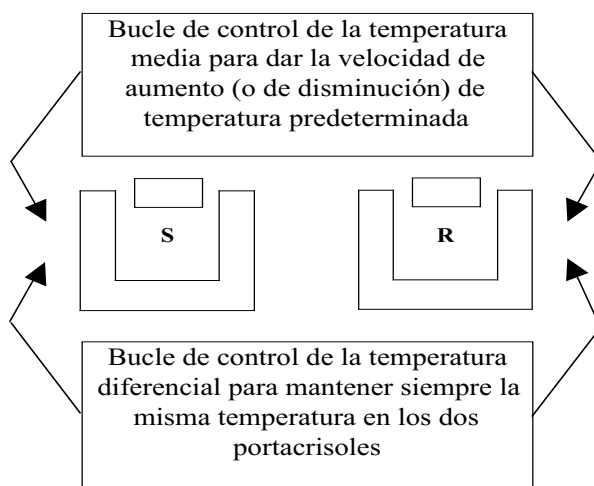


Fig.2.1.7: Representación de los bucles de control del sistema DSC. (S: Muestra, R: Referencia)

La diferencia de potencia suministrada entre la muestra y la referencia, dq/dt , es proporcional al cambio entalpía por unidad de tiempo en el proceso, dH/dt . Ésta puede ser positiva si el proceso es endotérmico o negativa si el proceso es exotérmico. Esta señal es la que se registra, juntamente con la temperatura media del sistema. La figura 2.1.8 representa un horno del equipo DSC. Presentamos un ejemplo típico de curva de DSC en la figura 2.1.9.

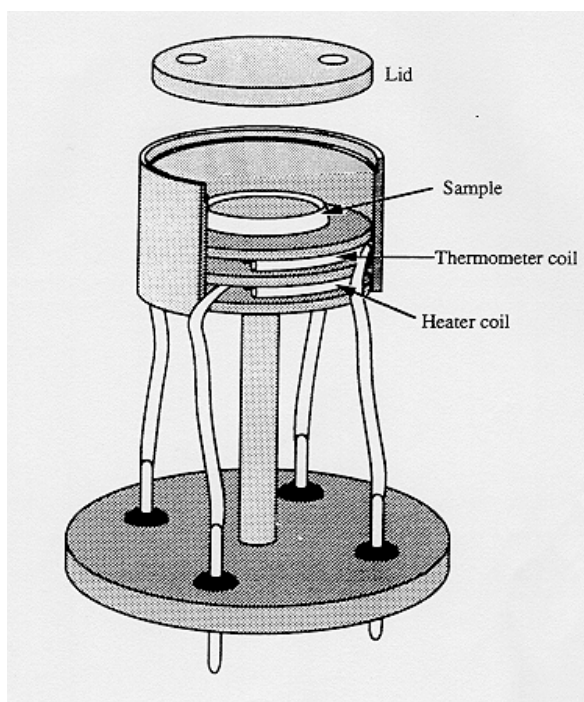


Fig.2.1.8: Esquema del horno de un aparato DSC

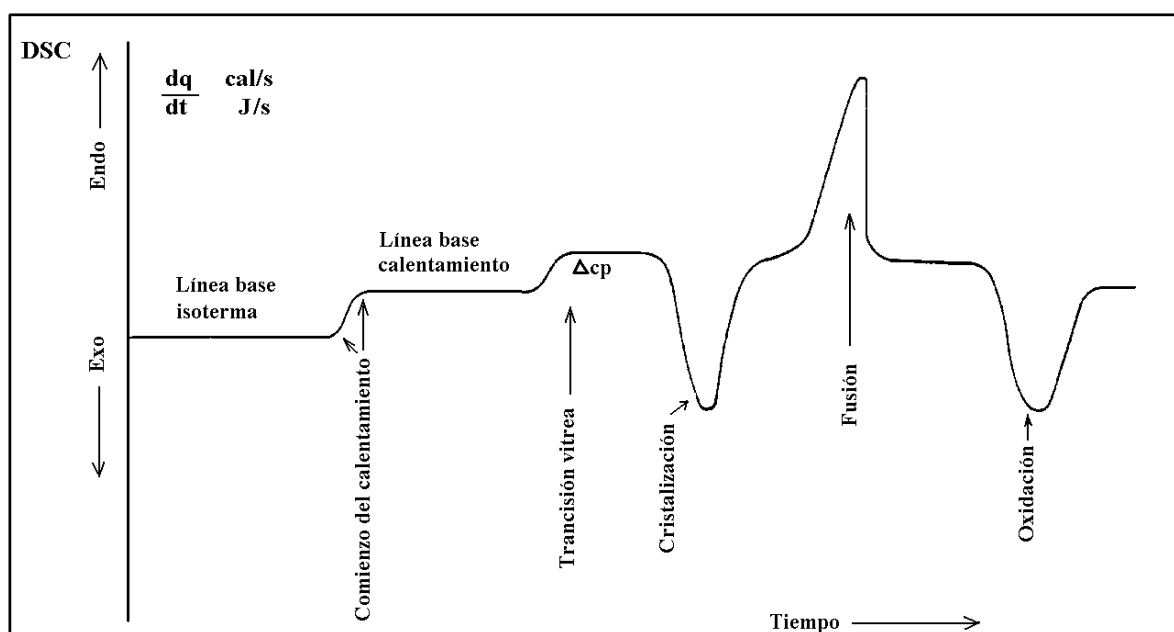


Fig.2.1.9: Ejemplo típico de curva de DSC

La figura 2.1.9 muestra una primera parte donde se observa la línea base obtenida a temperatura constante. Sigue un desplazamiento vertical producido por el inicio del calentamiento. El siguiente desplazamiento vertical puede ser debido a una transición con entalpía de transformación nula, pero cambio de capacidad calorífica, tal como la transición vítrea. Las tres transformaciones posteriores de la muestra son sucesivamente exotérmica,

endotérmica y exotérmica, pudiendo corresponder respectivamente a cristalización, fusión y oxidación, por ejemplo.

a) Descripción del equipo

Para la realización del presente trabajo se ha utilizado un Perkin Elmer tipo DSC-7. Esta conectado con microordenador para el registro y proceso de datos.

Las principales características del modelo DSC-7 son :

- Rango de temperaturas: desde temperatura del Nitrógeno líquido hasta 1000K.
- Velocidad de calentamiento/enfriamiento: desde 0,1K/min hasta 320K/min con incrementos de 0,1K/min.
- Precisión en la medida de temperaturas: hasta $\pm 1K$ dependiendo de la calibración.
- La calibración de temperaturas la hemos realizado utilizando los puntos de fusión del indio (429.8K) y del cinc (692,67K), y la calibración en áreas mediante el pico de fusión del indio (6.80 cal/g).
- El equipo DSC puede ser descrito con los siguientes componentes:

**CÉLULA CALORIMÉTRICA*

La célula calorimétrica consiste en un bloque cilíndrico de aluminio con dos oquedades separadas una de la otra. En cada oquedad se encuentra alojado un portamuestra, así como los sistemas calefactor y sensor de temperaturas, todo ello de platino y independiente para cada oquedad. Es importante en esta técnica que la masa térmica de los portamuestras sea lo más pequeña posible, de forma que la resistencia térmica entre el crisol y el portamuestras se reduzca al mínimo posible. Esto es necesario para un buen control de la temperatura de la muestra. Además la adopción de un bucle de control de elevada ganancia en circuito cerrado para el control diferencial de potencia asegura una respuesta rápida del sistema y podemos suponer que los portamuestras se encuentran a la misma temperatura. La respuesta del sistema depende de la resistencia térmica de los portamuestras con el entorno, y esta, no se ve afectada por un cambio en la muestra.

** SISTEMA DE CONTROL DE TEMPERATURAS:*

El sistema de programación está construido según el principio de calorimetría directa permitiendo una calibración lineal de temperaturas. En el modelo DSC-7 el sistema es programado desde la consola de un microordenador. En efecto, este sistema permite un

control de temperaturas con una desviación máxima menor de un grado respecto de la temperatura programada que puede ser precisada hasta la décima de grado.

** SISTEMA DE REGISTRO DE LA SEÑAL:*

En el modelo DSC-7 el registro se efectúa en un microordinador conectado al calorímetro mediante un modem de comunicaciones que viene incorporado de serie con el equipo calorimétrico.

**CONTROL DE ATMÓSFERA:*

El control de atmósfera se realiza mediante la purga del cabezal por un flujo de $20\text{cm}^3/\text{min}$ de gas de argón seco de elevada pureza.

*** INTERPRETACION DE UNA CURVA SEGUN LAS NORMAS DE LA ICTA III:*

La señal registrada corresponde a la potencia de calentamiento diferencial en función de la temperatura o del tiempo. A continuación se presenta la terminología adoptada por ICTA III, (3rd International Conference on Thermal Analysis), para interpretar las curvas de DSC. (Mackenzie 1972, Lombardi 1977); poniendo como ejemplo la figura 2.1.10.

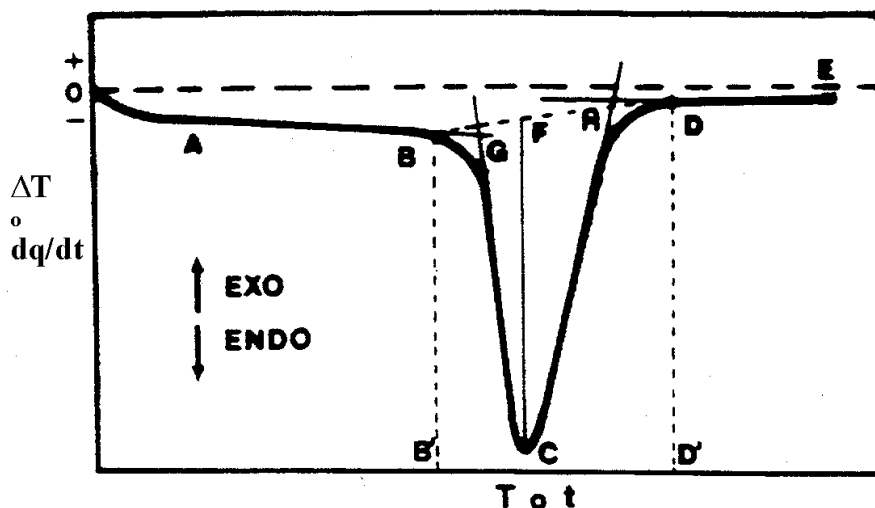


Fig.2.1.10: Interpretación de un termograma según las normas de la ICTA III.

- *Línea base:* Corresponde a la parte o partes de la curva de DSC en que dq/dt es aproximadamente cero (tramos AB y DE).

- *Pico*: Es la parte de la curva que tras desplazarse de la línea base, vuelve a ella (tramo BCD). El pico es endotérmico (exotérmico) cuando la temperatura de la muestra disminuye (aumenta) respecto a la de la sustancia patrón, por lo que dq/dt es negativo (positivo) y la muestra absorbe (desprende) calor.
- *Anchura del pico*: Es el intervalo de temperaturas entre los puntos en que la curva de DSC no coincide con la línea base (B'D').
- *Altura del pico*: Es la distancia, perpendicular al eje de temperaturas, entre la interpolación de la línea base y el vértice del pico (CF).
- *Área de pico*: Es el área encerrada por el pico y la interpolación de la línea base (BCDB). El área es directamente proporcional a la entalpía de reacción.
- *Temperatura de inicio de transformación*: Es la temperatura correspondiente al punto de intersección entre la tangente trazada desde el punto de mayor pendiente al principio del pico y la interpolación de la línea base (punto G).
- *Temperatura final de la transformación*: Es la temperatura correspondiente al punto de intersección entre la tangente trazada desde el punto de mayor pendiente al final del pico y la interpolación de la línea base (punto H).

2.2.1 Interpretación del análisis calorimétrico de la transición vítrea

2.2.1.1. Nociones termodinámicas

Un líquido sub-enfriado a la temperatura T (con $T > T_g$, temperatura de transición vítrea) se encuentra en un estado de equilibrio metastable hasta la temperatura del comienzo de la cristalización, T_x . En la mayoría de las experiencias se ha comprobado que este estado es independiente de la historia térmica previa, por tanto está bien definido en términos de las variables de estado termodinámicas (Davies y Jones 1953). Mas allá de la transición vítrea ($T > T_g$), el tiempo de relajación de los movimientos moleculares es muy corto comparado con la escala de tiempo experimental. Se dice que un líquido ha atravesado la transición vítrea si a la temperatura final $T < T_g$, se comporta como un sólido en la escala experimental de tiempo y recibe el nombre de vidrio. El vidrio también existe en un estado metastable porque para $T < T_g$ el tiempo de relajación para la reorganización molecular es mucho mayor que la escala de tiempo experimental: la estructura se puede considerar así como se fuera un líquido congelado.

El intervalo de temperaturas durante el cual el tiempo de relajación para la reorganización molecular pasa de ser mucho menor a mucho mayor de la escala de tiempo experimental depende del líquido considerado pero en general es suficientemente pequeño (entre 10 y 50°C) para que se pueda definir la región de la transición vítrea.

2.2.1.2. Relajación estructural en la transición vítrea

Cuando un líquido se encuentra en un dominio de temperatura en el que los cambios relativos de la posición de los átomos o de las moléculas pueden ocurrir rápidamente, el sistema reacciona a las variaciones de temperatura que le imponemos modificando sus posiciones relativas para minimizar su energía en cada temperatura: de aquí la noción de equilibrio metastable. Las variaciones en volumen V o en entalpía H pueden estar representadas por dos términos: vibracional y configuracional:

$$\begin{aligned}\alpha_l &= \frac{dV_l}{dT} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{vib} + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{con} \\ C_{pl} &= \frac{dH_l}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{vib} + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{con}\end{aligned}\tag{2.2.1}$$

En general el orden a corto alcance en el líquido es muy semejante al del cristal. Se puede admitir que los términos de vibración del líquido y del cristal son muy próximos. Según la estructura, el término de configuración en el líquido puede ser muy diferente al del cristal. Cuando enfriamos un líquido que puede vitrificar, su viscosidad crece muy rápidamente al acercarnos a T_g a causa de la variación del tiempo de relajación con la temperatura. Para las temperaturas inferiores a T_g , el tiempo de relajación se vuelve muy largo al compararlo con el tiempo usual de observación experimental. Las posiciones configuracionales pueden ser consideradas como congeladas en posiciones que dependen de la historia térmica.

Según lo que precede, el vidrio puede ser considerado como un líquido cuyo ordenamiento configuracional no puede alcanzar el equilibrio. Posee una entropía configuracional mayor que cero a partir de la temperatura T_g . Además, como lo hemos visto antes, la transición vítrea se produce cuando la viscosidad alcanza un valor aproximado de 10^{13} Poise. Incluso en ausencia de entropía configuracional, el estado vítreo está justificado por razones termodinámicas.

2.2.1.3. Paradoja de Kauzmann

En la figura 2.2.1 se ha representado la diferencia de entropía entre el líquido subenfriado y el cristal, $\Delta S = S_{l,v} - S_c$. Para un enfriamiento muy lento, línea discontinua, la temperatura T_g se desplaza hacia valores menores que para un enfriamiento más rápido, línea continua. Así, se reduce el valor de la entropía configuracional del vidrio. Ahora bien, si extrapolamos la curva ΔS hasta valores infinitamente lentos de la velocidad de enfriamiento, podemos llegar a una temperatura T_0 para la cual $\Delta S = 0$. Es decir, si aumentamos indefinidamente el tiempo experimental se puede obtener un valor nulo de la entropía de configuración a la temperatura, llamada iso-entrópica, T_0 . Sin embargo, para temperaturas $T < T_0$, ΔS tendría valores negativos. Lo que querría decir que el líquido tendría una entropía inferior a la del cristal: esto constituye la paradoja de Kauzmann.

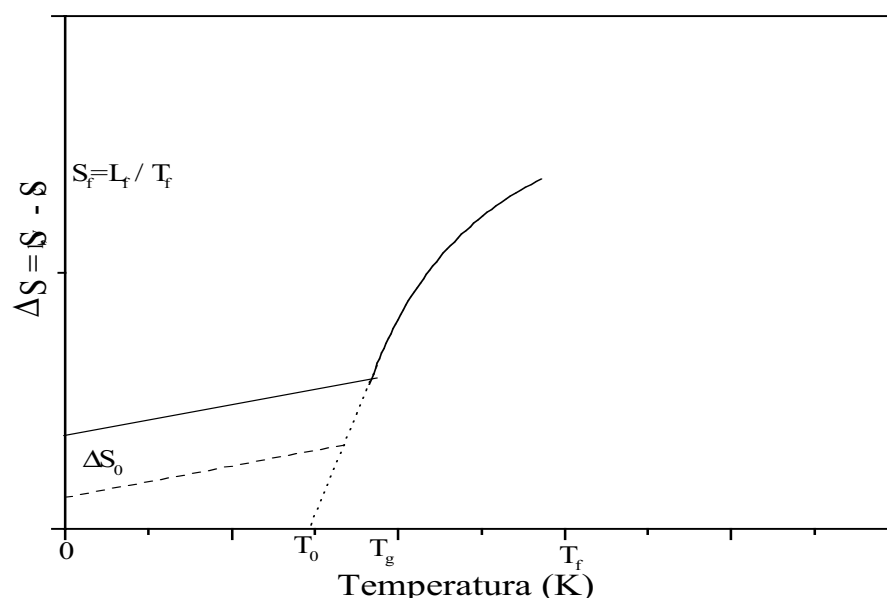


Fig.2.2.1: Variación de la entropía excedentaria ΔS en función de la temperatura. La línea discontinua corresponde a un enfriamiento muy lento.

Kauzmann 1949, fue el primero que dedujo que, para evitar un líquido con entropía menor que la del cristal, debía producirse la transición vítrea.

Como la entalpía del líquido a T_0 es superior a la del cristal entonces la entalpía libre del líquido $H_{l,v} - T_0 S_{l,v}$, también es superior a la del cristal. T_0 puede ser considerada como el límite termodinámico de la transición vítrea, imposible de alcanzar experimentalmente ya que está siempre enmascarado por el proceso de relajación. Así, T_g está relacionada con la cinética puesto que depende de la velocidad de enfriamiento, mientras que T_0 es un parámetro termodinámico.