

ESTUDIO CALORIMÉTRICO DE LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN EN ALEACIONES AMORFAS GA₂₀TE₈₀

M.Fontana (1), B.Arcondo (1), M.T.Clavaguera-Mora (2) y N.Clavaguera(3)

(1) Laboratorio de Sólidos Amorfos, Depto. de Física, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires.
Paseo Colon 850, (1063) Buenos Aires.

e-mail: vidrios@aleph.fi.uba.ar

(2) Grupo de Física de Materials I, Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra.

(3) Grup de Física del'Estad Solid, Departament ECM, Universidad de Barcelona.

Se ha establecido que el rango de formación de vidrios por enfriados rápidos desde el líquido en aleaciones binarias Ga_xTe_{100-x} se extiende en el entorno de $x=20$ % atómico de Ga.

En este trabajo, por medio de calorimetría diferencial de barrido y difracción de rayos X fue investigada la cinética de cristalización de aleaciones amorfas de composición nominal Ga₂₀Te₈₀ obtenidas por enfriado rápido desde el líquido (por la técnica de pistón y yunque). El rango de velocidades en régimen de calentamiento continuo fue de 5 a 80 K/min. Se han llevado a cabo también medidas en régimen isotérmico en un intervalo de temperatura de 15 K. Se ha observado que al calentar el vidrio tiene lugar la transición vítrea a una temperatura de aproximadamente 425 K. El cambio observado en la capacidad calorífica entre el líquido subenfriado y el estado cristalino es introducido en el análisis de la cinética de los datos calorimétricos de calentamiento continuo. Dos procesos de cristalización fueron identificados como los más importantes. Se estimaron las energías de activación de cada proceso por distintos métodos.

Los diagramas de transformación, tiempo - temperatura (TTT) y temperatura - velocidad de calentamiento (THRT) fueron empíricamente construídos. Se ha elaborado un modelo que permite relacionar ambos tipos de diagramas.

The glass forming range of rapidly quenched Ga_xTe_{100-x} binary alloys is about $x=20$ at. % Ga.

In this work, the crystallization kinetics of Ga₂₀Te₈₀ amorphous samples, obtained with a piston and anvil device has been investigated by means of differential scanning calorimetry and X ray diffraction. The heating rate range was from 5 to 80 K/min. Isothermal measurements in a range of 15K have been done.

The glass transition has been observed at 425 K. A new procedure is developed in order to include the change in heat capacity from the undercooled molten alloy to the crystalline state in the kinetics analysis of the continuous heating calorimetric data. Two main crystallization processes were identified. The activation energy has been estimated by different methods.

The transformation diagrams, time-temperature (TTT) and temperature-heating rate (THRT) has been constructed empirically.

I INTRODUCCIÓN

El diagrama de fases de equilibrio GaTe fue ampliamente estudiado ^{1,2,3,4,5}. En la zona rica en Teluro coexisten dos fases a temperatura ambiente: Te y Ga₂Te₃. A temperaturas mayores, entre aproximadamente 680 K y 760 K, aparece la fase Ga₂Te₅. Este compuesto se forma en una reacción peritética a partir de la fase Ga₂Te₃ y el líquido cuando se enfría desde altas temperaturas. La existencia de esta reacción peritética y el breve rango de temperaturas donde existe la fase formada Ga₂Te₅, permite justificar la existencia de rango de amorfización centrado en 20 % at. de Ga para enfriados rápidos desde el líquido. ^{6,7}

Otros trabajos ^{8,9} informan que aleaciones amorfas de Ga₂₀Te₈₀ han sido obtenidas por enfriados rápidos desde el líquido y, Luo y Duwez ¹⁰ han informado la formación de vidrios en un rango de composiciones de 10 a 30 % at. de Ga. También se han reportado muestras amorfas de Ga_xTe_(100-x) obtenidas desde la fase vapor en un rango de composición de 20 a 60 % at. de Ga. ¹¹

Es importante conocer, para eventuales aplicaciones, la estabilidad de las aleaciones amorfas. El

objeto de este trabajo es el estudio y la caracterización de la cinética de cristalización de aleaciones amorfas de Ga₂₀Te₈₀.

II MEDIDAS EXPERIMENTALES

Se obtuvieron aleaciones amorfas de composiciones Ga₂₀Te₈₀, por el método de enfriado rápido desde el líquido denominado pistón y yunque ("splat cooling").

Se realizaron experiencias de calorimetría diferencial de barrido usando un Calorímetro Diferencial DSC7 - Perkin Elmer para estudiar el proceso de cristalización de los amorfos obtenidos. Se efectuaron barridos a velocidad constante (5, 10, 20, 40 y 80 K/min) desde 323 K a 648 K. También se hicieron medidas de capacidad calorífica (C_p) entre 393 K y 443 K a una velocidad de calentamiento de 20 K/min y medidas de calorimetría diferencial en condiciones isotérmicas a 457 K, 460 K y 463 K.

En las distintas etapas del proceso de cristalización se realizaron espectros de difracción de rayos X con radiación K α de Cu.

III PROCESAMIENTO DE DATOS EXPERIMENTALES

En la figura 1 se muestran los barridos de calorimetría diferencial para distintas velocidades obtenidos en la cristalización de la aleación amorfa de composición Ga₂₀Te₈₀.

En un barrido típico se observan una meseta endotérmica, característica de una transición vítrea, superpuesta con un primer pico de cristalización, y a mayores temperaturas un segundo pico exotérmico.

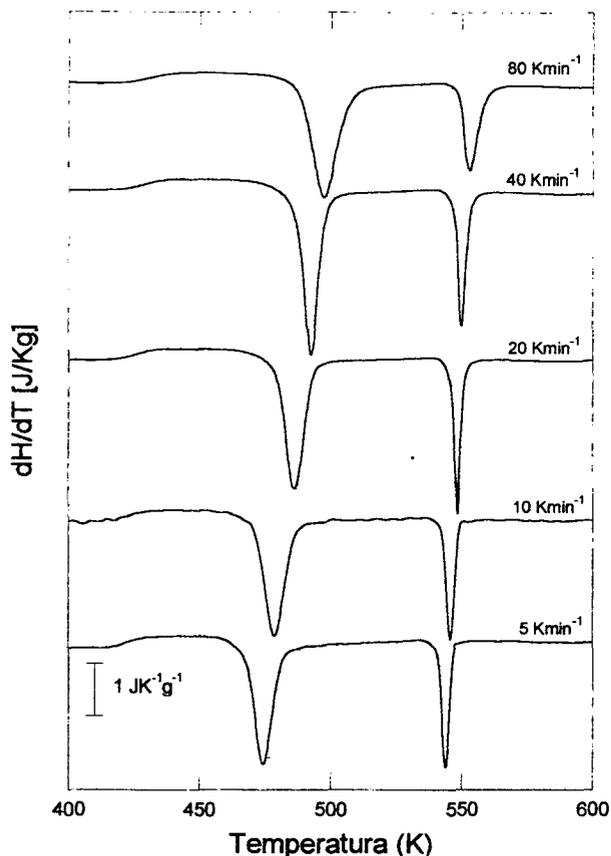


Figura 1: Barridos de la calorimetría diferencial hechos para las distintas velocidades: 5, 10, 20, 40 y 80 °K/min para la cristalización del amorfo de composición Ga₂₀Te₈₀. Se observa una meseta endotérmica, característica de una transición vítrea, y dos picos de cristalización.

Las medidas de capacidad calorífica fueron realizadas para caracterizar la transición vítrea. Los valores que se obtienen para la temperatura de transición vítrea y el salto en capacidad calorífica son: T_g=428 K y ΔC_p=0.239 J/g K

La línea base del primer pico de cristalización fue calculada por un proceso iterativo. Entran en juego dos procesos superpuestos que entregan calor: la cristalización y un proceso de cambio de capacidad calorífica cuando el material se transforma de líquido subenfriado a cristal. Para poder separar estos procesos se

desarrolló un programa de computación para calcular la línea base del pico de cristalización.

Se supuso inicialmente que la línea base del pico de cristalización se aproxima por una línea recta, lo que permite calcular, a orden cero, la fracción cristalina α por medio de la expresión:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H} = \frac{\int_{t_0}^t \frac{dQ}{dt} \cdot dt}{\int_{t_0}^{t_f} \frac{dQ}{dt} \cdot dt} = \frac{S_t}{S}$$

donde ΔH es la entalpía total, ΔH_t la entalpía parcial a tiempo t, t₀ el tiempo inicial, t_f el tiempo final, dQ/dt la potencia calórica absorbida por la muestra y, S_t y S las áreas parciales a tiempo t y el área total respectivamente.

Para calcular la fracción de calor asociado al proceso de cambio de capacidad calorífica se utilizó la expresión:

$$\frac{dQ_v}{dt \cdot m} = \Delta C_p \cdot \beta \cdot \alpha$$

donde m, ΔC_p y β son la masa de la muestra, la diferencia de capacidad calorífica entre el líquido subenfriado y el cristal, y la velocidad de calentamiento, y dQ_v/dt · m es el calor asociado con el cambio de capacidad calorífica (normalizado por la masa).

Esta información permite recalculer a primer orden, la línea base del proceso de cristalización, con lo que volviendo a utilizar las expresiones anteriores, se recalculan la fracción cristalina y el calor que corresponde a cada proceso. Este proceso iterativo se continúa a órdenes superiores hasta llegar a una precisión del 0.01% en el área del pico de cristalización (que está asociada con la entalpía total de transformación). En la figura 2 se muestran los dos procesos exotérmicos separados utilizando el algoritmo indicado arriba.

En la figura 3 se muestran los difractogramas de rayos x obtenidos luego de cada proceso de cristalización. Se observa que en la primera etapa de cristalización aparece la fase Te y en la segunda cristaliza el compuesto Ga₂Te₅.

Cálculo de la energía de activación

El corrimiento observado en los picos de cristalización cuando se cambia la velocidad de barrido demuestra que los procesos son activados térmicamente. La energía de activación fue calculada por tres métodos distintos.

Método de Kissinger

Para las medidas a velocidad de calentamiento constante, la energía de activación se puede determinar por el método de Kissinger ¹²:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \frac{-E_a}{R \cdot T_p} + cte.$$

siendo T_p, β, E_a y R la temperatura en la cual se alcanza el mínimo del pico de cristalización, la velocidad de

calentamiento, la energía de activación y la constante de los gases, respectivamente.

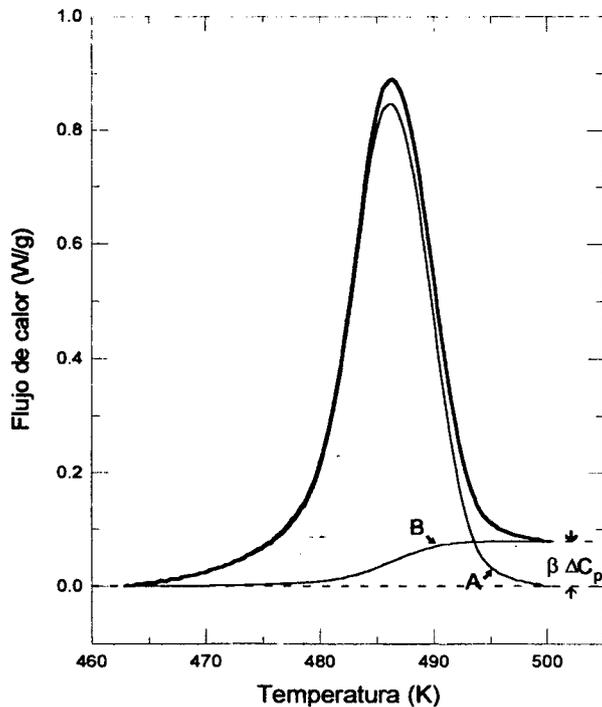


Figura 2: Se muestra como se separan el proceso de cristalización (A) del proceso de cambio de capacidad calorífica (B) entre el líquido subenfriado y el cristal, usando un programa diseñado para tal fin. La suma de estas contribuciones dan como resultado los datos experimentales del primer pico de cristalización.

Expresión de Arrhenius

Otra manera de estimar la energía de activación es suponiendo válida la expresión de Arrhenius, que para medidas isotérmicas puede escribirse:

$$1/tp = 1/to \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{R \cdot T}\right)$$

siendo tp el tiempo en el cual se alcanza el mínimo del pico de cristalización, T la temperatura de la experiencia isotérmica y 1/to una constante.

Teniendo en cuenta las expresiones anteriores, para el primer pico de cristalización y graficando $\ln(\beta/tp^2)$ versus $1/T$ para las medidas de calentamiento continuo y $\ln(1/tp)$ versus $1/T$ para las medidas isotérmicas, se obtiene la energía de activación Ea de la pendiente de la recta de cada representación.

Método de múltiples barridos

La energía de activación Ea se puede determinar también a partir del método de múltiples barridos¹³, suponiendo cierta la ecuación:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \frac{-Ea}{R \cdot T} + cte. \quad |_{\alpha=cte}$$

siendo $d\alpha/dt$, α y T la velocidad de transformación, la fracción transformada y la temperatura, respectivamente y cte. una constante.

Graficando $\ln(d\alpha/dt)$ versus $1/T$, la energía de activación se obtiene de la pendiente de la recta, para las medidas a velocidad de calentamiento β constante y para las medidas isotérmicas, para distintas fracciones transformadas.

En la tabla 1 se resumen los valores de la energía de activación calculados por distintos métodos.

TABLA 1 : Valores de la energía de activación (Ea) calculados por distintos métodos.

Ea (KJ/mol)	Primer pico	Segundo pico
Kissinger	201.4 ± 12.9	617.4 ± 37.7
Arrhenius	205.6 ± 7.0	-
Mult.Barridos	183.5 ± 7.2	-

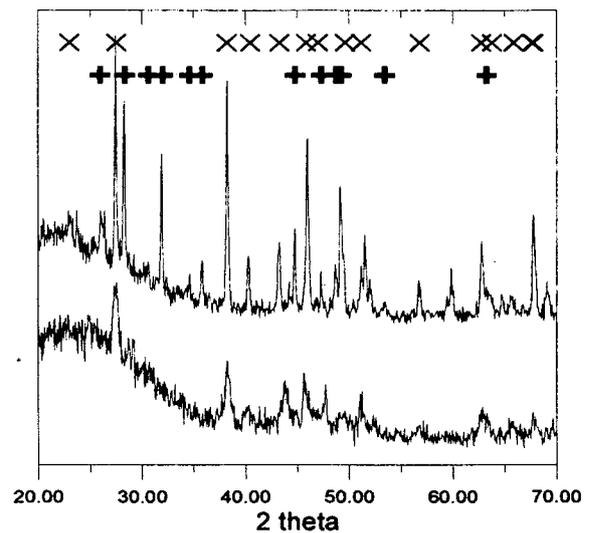


Figura 3: Espectros de difracción de rayos X hechos en las distintas etapas de la cristalización del amorfo, el espectro de abajo fue hecho luego del primer pico de cristalización. el espectro de arriba luego del segundo pico. Se indican las líneas de los picos Te (x) y Ga2Te5 (+).

Cálculo de diagramas TTT y THRT

Las expresiones para calcular los diagramas transformación-velocidad de calentamiento-temperatura (THRT) y transformación-temperatura-tiempo (TTT) pueden obtenerse integrando la ecuación cinética fundamental¹⁴:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

siendo $f(\alpha)$ una función que depende del modelo cinético y $K(T)$ la constante de velocidad que obedece a la ley de Arrhenius:

$$K(T) = Ko \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{R \cdot T}\right) \quad (2)$$

con Ko, una constante.

Integrando (1):

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^t K(T) dt$$

usando (2), suponiendo que la velocidad de calentamiento β se mantiene constante, se obtiene:

$$\beta(\alpha, T) = \frac{Ko \cdot R \cdot T^2 \cdot \exp(-Ea / RT)}{Ea \cdot \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}} \quad (3)$$

que es la expresión para las curvas T-HR-T. Suponiendo que la temperatura es constante:

$$t(\alpha, T) = \left(\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \right) \cdot \exp(Ea / RT) / Ko \quad (4)$$

que es identidad usada para las curvas T-T-T

Las expresiones (3) y (4) se utilizan para determinar los diagramas TTT y THRT. En ambas expresiones hay una integral en α de la inversa de $f(\alpha)$, que depende del modelo cinético, y es desconocida en este caso. Para calcularla se ha utilizado la identidad:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{Ko \cdot f(\alpha)} = \int_0^T \frac{\exp(-Ea / RT)}{\beta} dT \quad (5)$$

Conociendo la energía de activación del proceso y una serie de datos experimentales (α, T) de la transformación para una velocidad de calentamiento determinada, se puede calcular numéricamente el miembro de la derecha.

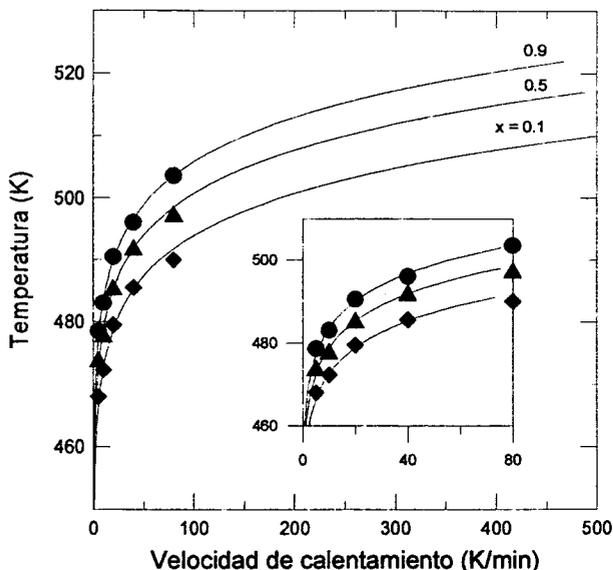


Figura 4: Diagrama THRT (Transformación-Velocidad de calentamiento-Temperatura), las líneas fueron calculadas usando un algoritmo de computación, corresponden a distintas fracciones transformadas ($x=0.1, 0.5$ y 0.9) y son comparadas (símbolos) con datos experimentales de medidas de calentamiento continuo.

Los datos experimentales usados son los correspondientes al barrido de velocidad de calentamiento de 20 K/min y el valor de la energía de activación. Se comparan con datos experimentales de medidas a otras velocidades de calentamiento y medidas isotérmicas. En las figuras 4 y 5 se pueden ver los diagramas TTT y THRT, calculados por este procedimiento, para el primer pico de cristalización.

Es de destacar que el uso de la identidad (5) permite calcular los diagramas sin hacer uso de suposiciones sobre el modelo cinético.

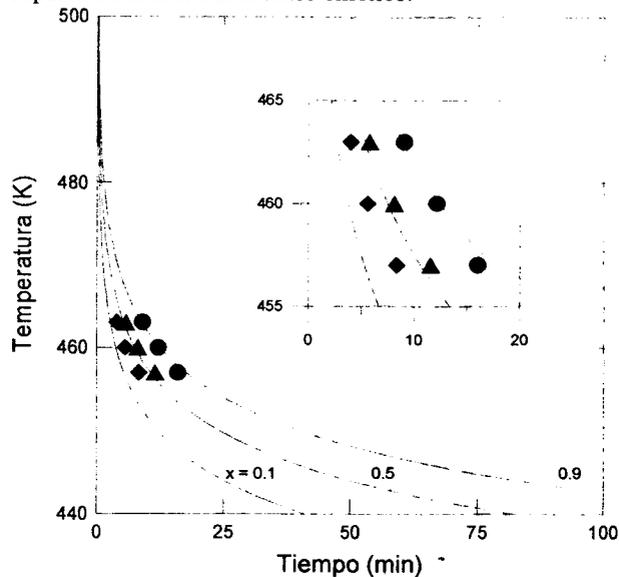


Figura 5: Diagrama TTT (Transformación-Tiempo-Temperatura), las líneas fueron calculadas usando un algoritmo de computación, corresponden a distintas fracciones transformadas ($x=0.1, 0.5$ y 0.9) y son comparadas (símbolos) con datos experimentales de medidas isotérmicas.

IV CONCLUSIONES

El método de enfriado rápido utilizado permite obtener amorfos para las composición estudiada (Ga20Te80), que difiere de la composición del punto eutéctico.

El primer producto de cristalización del amorfo Ga20Te80 es la fase Te, en una segunda etapa cristaliza la fase de alta temperatura Ga2Te5. Se trabajó en el estudio de la cinética de cristalización de esta aleación por calorimetría diferencial. Se observó la existencia de la transición vítrea. Se diseñó un algoritmo que permite separar la cristalización del primer pico, del proceso de cambio de capacidad calorífica cuando el material pasa de líquido subenfriado a cristal.

Los valores calculados por distintos métodos de la energía de activación para el primer pico de cristalización de la aleación Ga20Te80 presentan un buen acuerdo.

Los diagramas TTT y THRT son calculados por un programa de cálculo, diseñado para tal fin, que utiliza datos de un barrido de una de las experiencias no isotérmicas sin necesidad de hacer suposiciones sobre el modelo cinético.

El diagrama TTT (temperatura-tiempo-transformación) para el primer pico de cristalización de la aleación Ga20Te80 sintetiza el buen arreglo de datos obtenidos por experiencias isotérmicas y por las no isotérmicas. Para el cálculo se utilizaron datos de experiencias no isotérmicas y son comparadas en un diagrama TTT con datos experimentales directos de medidas isotérmicas. Este hecho permite concluir que el

mecanismo de cristalización es independiente del régimen de tratamiento utilizado.

Referencias

- 1 - M. Hansen and K. Anderko, Constitution of Binary Alloys (Mc. Graw-Hill, New York 1958) 458.
- 2 - M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes and F. Alapini, Acta Cryst. B33 (1977) 2270.
- 3 - J. G. Antonopoulos, T.H. Karakostas, G. Bleris, N. A. Economou, J. Mat. Sci. 16 (181) 733.
- 4 - R. Blachnik and E. Irl, J. of Less-Common Metals 113 (1985) L1.
- 5 - K. V. Reddy and S. C. Chetty, Phys. Stat. Sol. (a) 37 (1976) 687.
- 6 - M. Fontana, M. Bormioli and B. Arcondo, Proc. IV International Workshop on Non-Crystalline Solids, (Madrid, World Scientific, 1995) 91.
- 7 - M. Fontana, M. Bormioli y B. Arcondo, ANALES de la Asociación Física Argentina vol. 6 (1994), en prensa.
- 8 - S.K. Hsiung and R. Wang, J. Appl. Phys. 49 (1) (1978) 280.
- 9 - G. Parthasarathy, S. Asokan, S. Titus and R.R. Krishna, Phys. Letters A 131 (7,8) (1988) 441.
- 10 - H.L. Luo and P. Duwez, Appl. Phys. Lett. 2 (1963) 21.
- 11 - R. Wang, Bulletin of Alloy Phases Diagrams vol. 2, N 3 (1963) 269.
- 12 - H.E. Kissinger, Anal. Chem., 29 (1957) 1702.
- 13 - B. Carrol, Thermochem. Acta, 3 (1972) 449.
- 14 - D.W. Henderson, J. Non-Crys. Solids 30 (1979) 301.