

aparecen aleatoriamente agujeros o poros dentro la muestra. Así se muestra en las figuras 7.10 y 7.13.

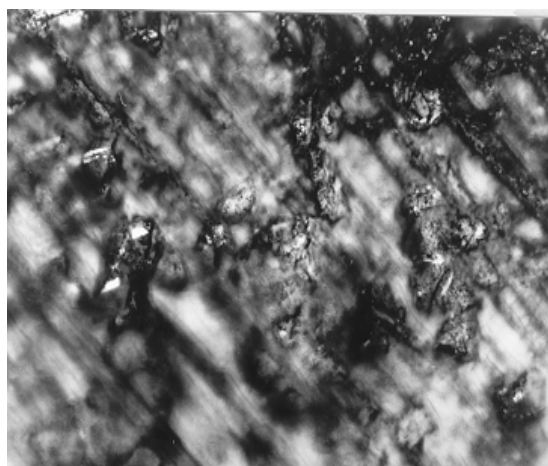


Fig.7.8.1

Microfotografías (MO, X 400) visualizándose el crecimiento fibroso-piramidal y lamelar.
(Punto c de la curva de DSC)



Fig.7.9.1

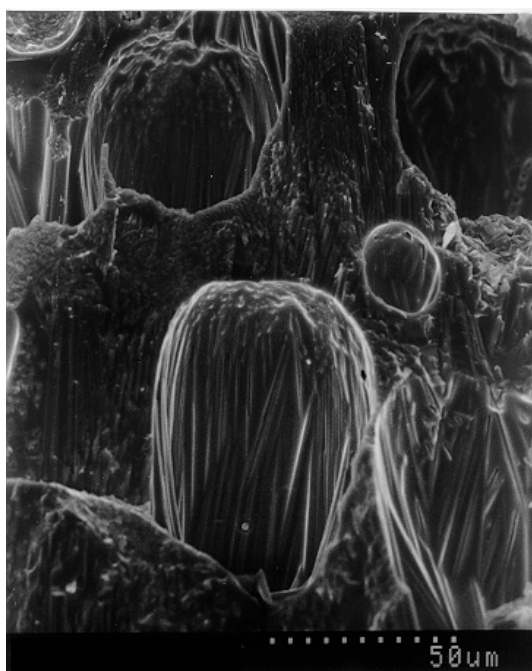


Fig.7.10

Microfotografía mostrando los agujeros
(punto d de la curva de DSC)

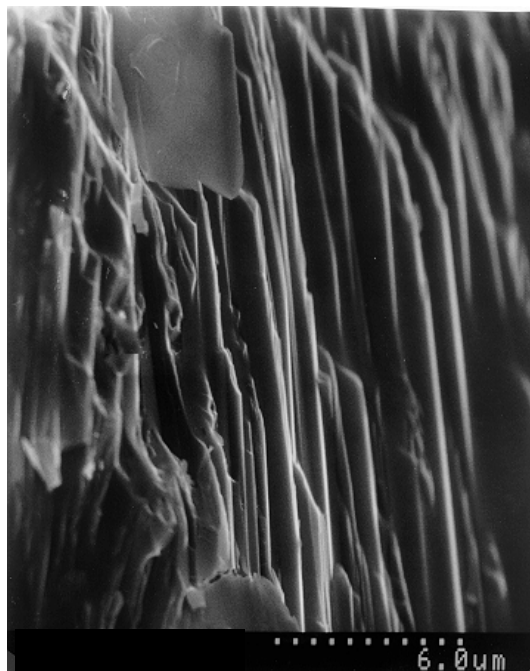


Fig.7.11

Microfotografía indicando la forma paralela
de la propagación uniforme de los cristales
lamelares (punto d de la curva de DSC)”

En las zonas porosas la cristalización no se produce en volumen sino en superficie lo que modifica ligeramente la morfología de los mismos. Sin embargo, el carácter fibroso-lamelar se constata en las fotografías presentadas.

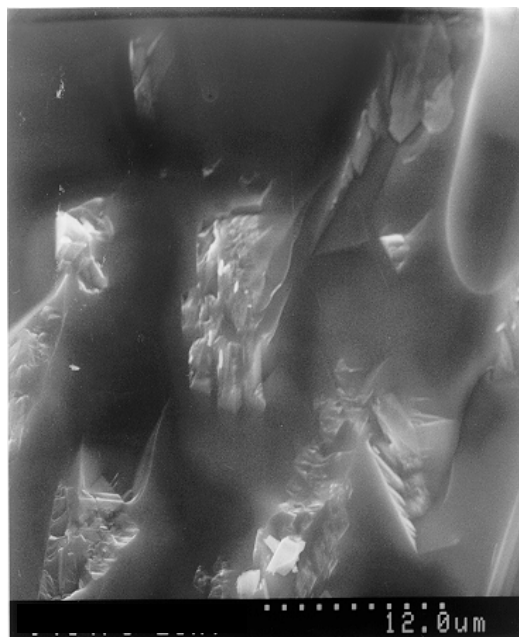


Fig.7.12: Microfotografía mostrando las estructuras fibrosas piramidales (punto d de la curva de DSC)

Al llegar al punto d pueden observarse zonas en que se han desarrollado ambas estructuras (fig.7.11) y fig.7.12).

En las figuras 7.13 y 7.14 se muestran observaciones cuando el material se ha tratado hasta el punto e. Alrededor de las estructuras fibrosas piramidales la fracción del material amorfo ha disminuido a la vez que las estructuras lamelares se han desarrollado.



Fig.7.13
Microfotografía mostrando los cristales fibrosos dentro un agujero (punto e de la curva de DSC)

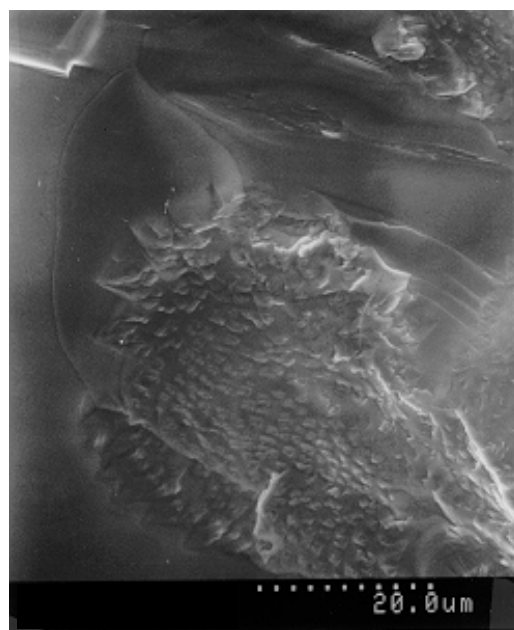


Fig.7.14
Microfotografía correspondiente al punto e de la curva de DSC mostrando la distribución de gérmenes piramidales formando grupo

El desarrollo de las estructuras lamelares se acentúa cuando la muestra esta tratada hasta el punto f como puede verse en las microfotografías de las figuras 7.15 y 7.16. Particularmente, en la figura 7.16 se constata la presencia de la alternancia entre estructuras lamelares y piramidales. En esta zona las estructuras fibrosas y lamelares tienen una dirección común de crecimiento.

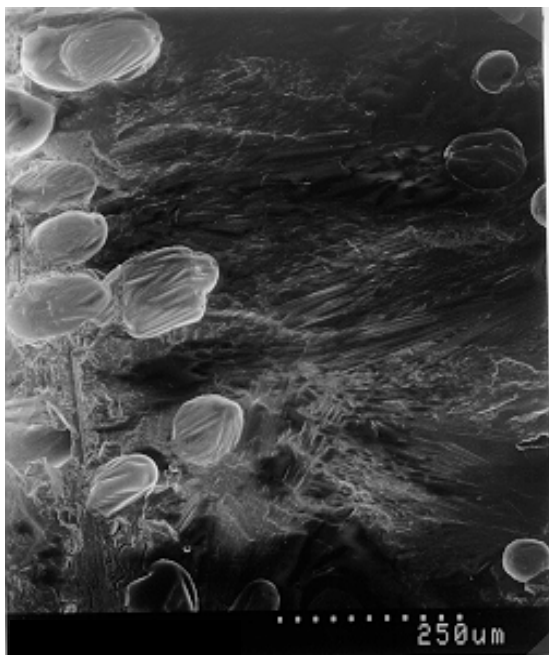


Fig.7.15

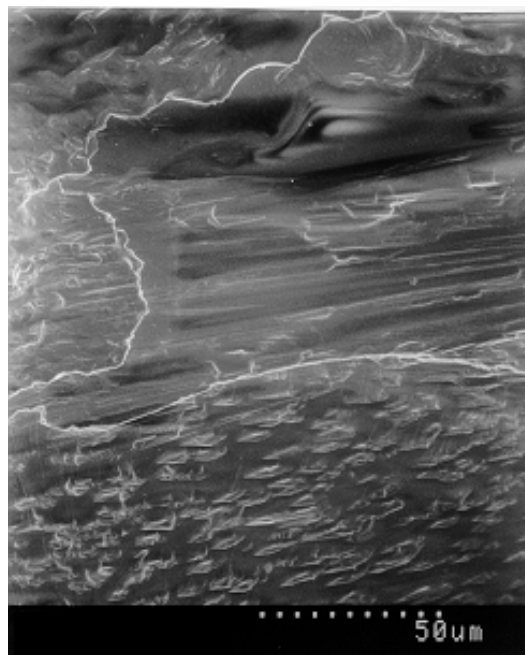


Fig.7.16

Microfotografías SEM correspondiente al punto f de la curva de DSC

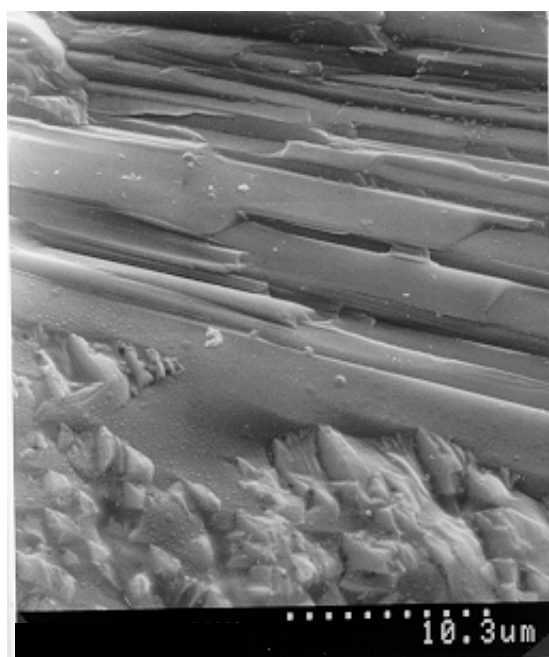


Fig.7.17 Microfotografía mostrando las estructuras fibrosas piramidales y lamelares (punto g de la curva de DSC)

Una vez se llega al punto g de la curva de DSC no hay ningún cambio significativo en la morfología estructural de las muestras (fotografía de la figura 7.17). En esta figura se presenta una visión global de una zona mostrando fractura cristalina donde se presenta en detalle la presencia de lamelas y estructuras fibrosas. Estos resultados se confirman exactamente mediante los estudios estructurales por análisis de difracción de rayos-X.

7.2. Estudio morfológico de las muestras $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-\alpha}(\text{GeSe}_2)_\alpha$

(con $\alpha \in \{0.63, 0.67\}$)

La muestra obtenida por temple en agua sin ningún tratamiento térmico tiene una estructura totalmente amorfa.

En la fotografía 7.18, se muestra un volumen amorfo en el cual el comienzo de la formación de los núcleos no ha empezado tener lugar todavía.

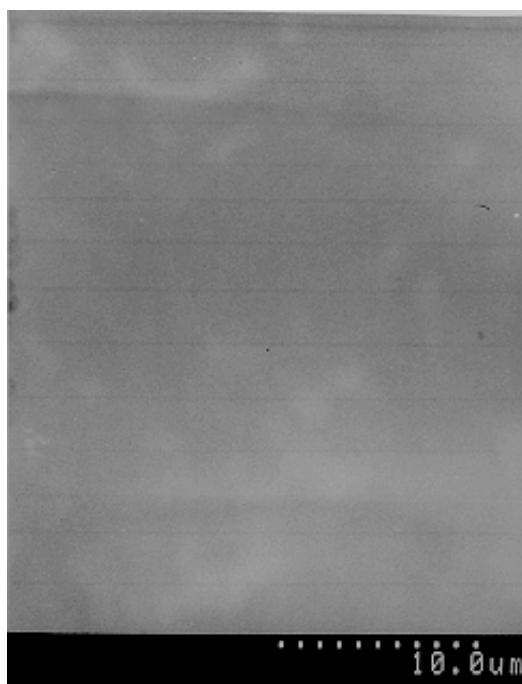


Fig 7.18: Microfotografía de una muestra amorfa obtenida por SEM

7.2.1. Estudio isotérmico de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$

El estudio de la evolución térmica de la cristalización en régimen isotérmico se efectuó por calentamiento de la muestra (a la velocidad de $\beta=10\text{K}/\text{min}$) hasta una temperatura previamente seleccionada, sometiéndola a continuación a un recocido durante un intervalo de tiempo controlado por DSC.

La figura 7.19 presenta el resultado calorimétrico de una muestra tratada isotérmicamente a 703 K durante una hora.

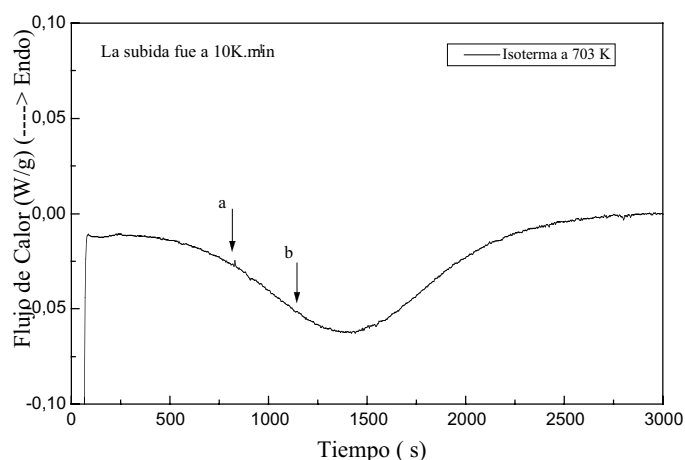


Fig.7.19: Representación de una curva isotérmica de cristalización indicando los puntos donde se efectuó el estudio morfológico.

El tratamiento isotérmico de la cristalización de la muestra hasta el punto a de la curva señalada anteriormente revela la aparición de unos gérmenes cristalinos de carácter lamelar (fig.7.20) .

A medida que aumenta el tiempo, estos últimos se desarrollan creciendo en el seno del volumen amorfo, formando una estructura lamelar con una dirección preferencial de crecimiento al como se ve en la fotografía señalada.

A medida que aumenta el tiempo, unos gérmenes de tipo fibroso empiezan a aparecer justamente en el punto b señalado en la curva de DSC representada anteriormente. Allí es donde se ha podido revelar la formación de gérmenes de tipo fibroso creciendo paralelamente y perpendicularmente a las lamelas en el seno del volumen de la muestra, tal como se muestra en la fig.7.21.

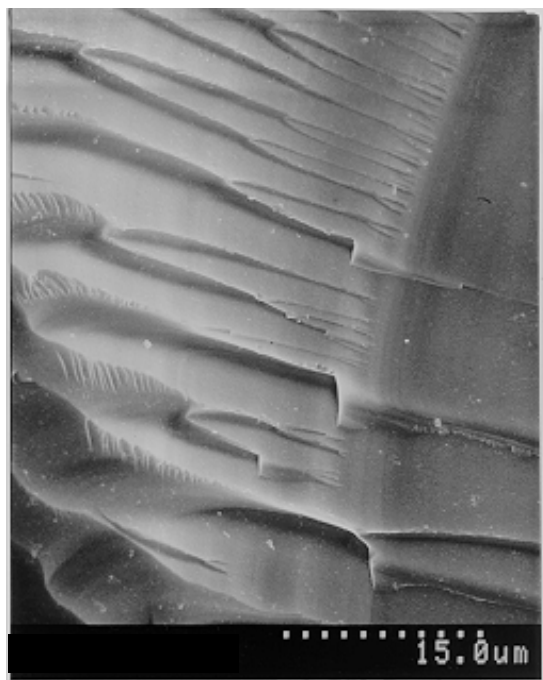


Fig.7.20: Estructuras lamelares.
(Punto **a** de la curva de DSC)



Fig 7.21: Estructuras fibrosas distribuidas
encima de las lamelas. (Punto **b** de la curva de DSC)

7.2.2. Estudio no isotérmico de la muestra

i. Proceso de cristalización:

Si calentamos calorimétricamente la aleación $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-\alpha}(\text{GeSe}_2)_\alpha$ (con $\alpha \in \{0.63, 0.67\}$) a 10 K/min hasta llegar al pico de fusión y después enfriamos a 200K/min entonces obtendremos como resultado de un nuevo calentamiento un pico exotérmico de cristalización de esta aleación. El segundo ciclo de calentamiento de esta aleación da como resultado un pico exotérmico también. El estudio morfológico de esta aleación durante el proceso de cristalización da las mismas estructuras morfológicas obtenidas en el caso anterior (fibrosas piramidales y lamelares).

Si calentamos la aleación $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}(\text{GeSe}_2)_{0.67}$ por tercera vez (tercer calentamiento) entonces obtendremos la curva siguiente presentada en la Fig. 7.22.

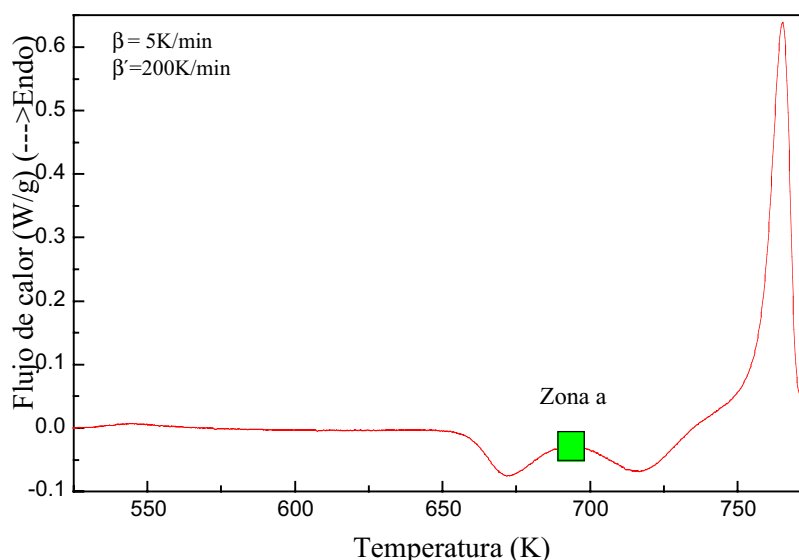


Fig.7.22: Representación de la curva DSC del tercer calentamiento continuo indicando la zona donde se efectuó el estudio morfológico por SEM.

El estudio de la evolución térmica de la cristalización en régimen no isotérmico se efectuó para el tercer calentamiento. Las velocidades de calentamiento β y de enfriamiento β' de los dos ciclos precedentes fueron $\beta = 5\text{K/min}$ y $\beta' = 200\text{K/min}$. En el tercer calentamiento, la muestra fue tratada hasta la zona a previamente seleccionada para realizar los estudios morfológicos por SEM. En esta zona, se revela la existencia de lo siguiente:

- Estructuras lamelares formando una agregación en forma de "cruz" en distintas zonas del volumen amorfo de la muestra (Fig.7.23).
- Estructuras fibrosas piramidales agregando alrededor de las lamelas (Fig.7.24 y 7.25).
- Las estructuras fibrosas que se agregan alrededor de la "cruz" para formar unas estructuras de tipo esferulítico radiales distribuidas en todo el volumen amorfo de la aleación. Estas esferulitas van creciendo en todas las direcciones hasta la obtención de una estructura totalmente cristalina (Fig.7.26).

Justamente después de la transición vítrea el líquido sub-enfriado empieza su cristalización con la formación de estructuras lamelares. Al mismo tiempo unas estructuras fibrosas empiezan a nacer agregándose alrededor de las lamelas, formando una ramificación estructural (zona a de la curva de DSC de la fig. 7.22).

Al observarlas en el microscopio electrónico de barrido se revelan unas estructuras con simetría esférica y radial. La distribución de las estructuras esferulíticas es aleatoria en todo el volumen de la muestra.