

Resum

En aquest treball es pretén determinar les condicions de T-t de calcinació necessàries per a obtenir partícules de fase verda (Y_2BaCuO_5) de grandària nanomètrica, mitjançant el mètode de combustió en gels. El Y_2BaCuO_5 és un precursor àmpliament utilitzat en la síntesi del superconductor d'alta temperatura $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

Els mètodes ceràmics convencionals no permeten assolir les esmentades grandàries de partícula, ja que no és possible reduir la grandària de la pols de partida, habitualment de grandària micromètrica. D'aquesta forma es fa necessari utilitzar mètodes ceràmics més avançats, com ara el mètode de combustió de gels. Mitjançant el mètode de síntesi de combustió en gels, el material de partida és una dispersió de cations retinguts en una xarxa polimèrica. En provocar l'autocombustió del polímer, per diferents vies, la calor generada en el sistema activarà la reacció química que donarà lloc a la formació de la fase verda.

Hi ha alguns processos que tenen lloc en estat sòlid que cal afavorir (acceleració de difusió en estat sòlid, descarbonatació, ...) i altres que cal evitar (creixement de gra, sinterització,...). Així, és important tenir un coneixement previ de la dependència del temps i la temperatura en les relacions cinètiques i termodinàmiques que regeixen aquests processos, per tal d'optimitzar els paràmetres T-t en la síntesi.

S'han utilitzat tres vies diferents per a provocar l'autocombustió. Dos d'aquests, la irradiació amb microones i injecció d'aire calent, permetran assolir temperatures elevades durant temps molt curts. L'altra via, la calcinació, en que la temperatura és més fàcilment controlable, els temps de reacció seran més llargs. Aquesta darrera via permet obtenir uns resultats força satisfactoris, ja que condueix a la formació de partícules de fase verda de grandària nanomètrica, mentre que les dues primeres vies, tot i que s'arriben a activar determinades reaccions químiques en el sistema, no es forma la fase verda.

El control de l'avenç de la reacció s'ha dut a terme per difracció de pols de raigs X (DRX), tècnica que permet identificar les fases formades en cada tractament tèrmic, i que, a més, permet estimar la grandària del cristall. En segon lloc, es va utilitzar la microscòpia electrònica d'escombrat (SEM) per mesurar directament el grandària de les partícules sintetitzades.





Sumari

RESUM	1
SUMARI	3
1. PREFACI	5
2. INTRODUCCIÓ	7
3. REACTIVITAT QUÍMICA DEL SISTEMA Y-BA-CU-O.	9
3.1. Diagrama de fases del sistema Y-Ba-Cu-O.....	14
4. TERMODINÀMICA I CINÈTICA DELS PROCESSOS EN ESTAT SÒLID.	17
4.1. Difusió en estat sòlid	17
4.1.1. Lleis de Fick.....	17
4.1.2. Condicions d'entorn.....	18
4.1.3. Difusió com a procés activat tèrmicament.....	20
4.1.4. Factors que afecten a la difusió.....	21
4.1.5. Difusió en òxids cristal·lins.....	23
4.1.6. Efectes químics.....	23
4.1.7. Difusió a través de dislocacions, límits de gra i superfícies.....	25
4.1.8. Difusió en òxids cristal·lins.....	25
4.2. Processos no isotèrmics.....	27
4.3. Velocitat de reacció i energia d'activació.....	28
4.3.1. Front pla.....	30
4.3.2. Partícules esfèriques	32
4.4. Reacció de calcinació: descarbonatació.....	33
4.4.1. Control termodinàmic.....	34
4.4.2. Control cinètic.....	35
4.5. 'Coarsening' de partícules.....	38
4.6. Sinterització.....	41
4.6.1. Sinterització en presència d'un reactant líquid.....	45



5. MÈTODE DE SÍNTESI	47
5.1. MÈTODE DE COMBUSTIÓ DE GELS.	47
5.1.1. Gelificació	48
5.1.2. Assecat	48
5.1.3. Combustió	49
5.2. SÍNTESI PER POLIMERITZACIÓ AMB ACRILAMIDA.	49
5.2.1. Polimerització de l'acrilamida	50
6. EXPERIMENTAL	53
6.1. Equipament	53
6.2. Disseny d'experiments. Diagrama de flux	54
6.3. Experimental	55
6.3.1. Preparació del gel	55
6.3.2. Combustió dels gels.	56
6.3.3. Autocombustió induïda per microones.	56
6.3.4. Autocombustió induïda per aire calent	59
6.3.5. Calcinació. Cicles tèrmics	61
7. RESULTATS I DISCUSSIÓ	65
7.1. Autocombustió induïda per microones.	65
7.2. Autocombustió induïda per aire calent.	66
7.3. Calcinació. Cicles tèrmics	69
CONCLUSIONS	81
PRESUPOST	83
BIBLIOGRAFIA	85
Referències bibliogràfiques	85
Bibliografia complementària	87



1. Prefaci

En els darrers temps, els ceràmics convencionals porosos estat àmpliament desenvolupats ja que ofereixen una gran diversitat d'aplicacions. En alguns casos s'aprofita l'elevat valor de superfície específica per a actuar com a catalitzadors de processos químics o bé com a bescanviadors de calor. D'altre banda la baixa densitat promig del material porós el fan interessant per a la construcció d'estructures lleugeres. També tenen altres aplicacions, com per exemple filtres, aïllants elèctrics o esmorteïdors d'impacte.

El mateix succeeix en els materials porosos funcionals. Els superconductors d'alta temperatura $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ porosos presenten, entre altres coses, una eficient capacitat d'extracció de la calor i el fet de tenir una gran superfície específica permet suportar intensitats de corrent molt més elevades. Tot això fa que aquest material sigui força interessant, per exemple, en limitadors de corrent.

La fase $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ es pot obtenir per mètodes tradicionals, com és la reacció entre els òxids Y_2O_3 i CuO i la sal $BaCO_3$ a una temperatura d'uns 800 °C (inferior a la que s'obté la fase verda), però no en forma de material porós. A més, en el cas que fos possible obtenir un esquelet porós de Y123 pel mètode tradicional, aquest no contindria partícules de fase verda les quals milloren substancialment les propietats tant elèctriques com mecàniques del material. Per això es fa necessari utilitzar altres estratègies que requereixen mètodes de síntesi més avançats per tal d'aconseguir sintetitzar partícules de grandària nanomètrica.





2. Introducció

El superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ d'estructura porosa es pot obtenir per reacció de la fase Y_2BaCuO_5 (fase verda) amb òxids de coure i de bari (CuO i $BaCuO_2$). El procés es basa en impregnar una escuma de poliuretà d'entre 10 i 80 PPI (pors per polzada) amb una dispersió aquosa de petites partícules de fase verda. En calcinar, el poliuretà es crema i les partícules de Y_2BaCuO_5 sinteritzen, donant lloc a un esquelet porós de fase verda. Aquest esquelet s'impregna amb una solució d'òxids de Cu i Ba. Continuació, en fer un tractament tèrmic a $1.010^\circ C$, la reacció peritèctica entre la fase Y_2BaCuO_5 i els òxids de Cu i Ba en fase líquida dona lloc a la formació del material porós de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [1,2].

Utilitzant aquesta via de reacció (fase verda i òxids de Cu i Ba) en el producte final ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$) hi queden restes de Y_2BaCuO_5 , la qual confereix unes propietats, tant de resistència mecànica com de conductivitat elèctrica molt interessants. El fet de contenir partícules d'una segona fase millora les propietats de resistència mecànica ja que contribueixen a frenar la propagació de les fissures [3].

D'altre banda, les partícules de fase verda suposen defectes (augment de la superfície) en la estructura del superconductor. La presència de defectes contribueix a la millora de la retenció del flux magnètic (flux pinning), consegüentment, el corrent crític, J_c , sota camp magnètic augmentarà [2,4,5]. La grandària de les partícules de la fase verda també juga un paper important en les propietats de la fase $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ resultant, ja que, per a una mateixa quantitat de fase verda retinguda en la matriu, com més petites siguin les partícules, major és la superfície generada, per tant millors són les propietats de conductivitat elèctrica.

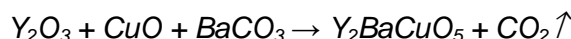
El $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ es pot obtenir per reacció dels òxids de Y, Ba i Cu, a una temperatura d'uns $700^\circ C$. Però mitjançant aquesta via no queden restes de fase verda en el producte final (ja que aquesta es forma a partir dels $920-930^\circ C$) de forma que les propietats del material són inferiors tant a nivell mecànic com elèctric. Aquest fet és el que ha generat l'interès en l'obtenció de partícules de fase verda de grandària nanomètrica.





3. Reactivitat química del sistema Y-Ba-Cu-O.

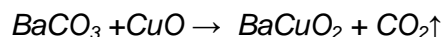
La combinació dels tres intermitjos de reacció Y_2O_3 , CuO i $BaCO_3$, dóna lloc a diferents productes de reacció abans de la formació del producte desitjat la fase verda (Y_2BaCuO_5) - ja a temperatures més elevades. La reacció global per a la formació de la fase verda és la següent,



L'etapa limitant en la cinètica de formació de qualsevol dels compostos ternaris Y-Ba-Cu-O, és la descomposició de $BaCO_3$ a partir del procés de combustió i de l'aire. El $BaCO_3$ és un intermig de reacció molt estable i és, per tant, difícil de descomposar. La descomposició tèrmica d'aquest compost té lloc a temperatures molt elevades (~1270 °C).



El CuO , però, catalitza la descomposició del $BaCO_3$ donant lloc a la formació d'un compost binari -fase (011)- a una temperatura lleugerament superior a 700 °C.



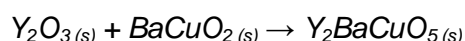
Per tant per sota de les temperatures de descomposició del $BaCO_3$ ($T \leq 700$ °C) només es formaran compostos binaris Y-Cu-O, com per exemple la fase (202):



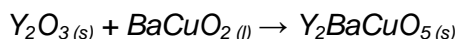
En superar aquesta temperatura apareixen progressivament els compostos ternaris. En primer lloc, a partir de la fase (011), es forma el compost (123):



Posteriorment, a temperatures més elevades ($T > 910$ °C, segons mesures de calorimetria), la reacció evoluciona cap a la formació de la fase verda (211), a partir de la fase binària (011).



A 930-940°C té lloc la fusió del compost $BaCuO_2$, de forma que per sobre d'aquesta temperatura el sistema que donarà lloc a la reacció de formació de la fase verda estarà format pels mateixos reactius però en diferents fases -partícules sòlides (Y_2O_3) i un líquid ($BaCuO_2$)-.



D'aquesta forma es pot esperar que, la presència d'una fase líquida que envolta les partícules sòlides faci augmentar la velocitat de difusió, i que, per tant, la reacció s'acceleri.

A la figura 3.1 es mostren les corbes de calorimetria (velocitat escalfament/refredament 10 °C/min) corresponents a la formació de les fases ternàries esmentades anteriorment, utilitzant proporcions estequiòmriques de cadascun dels reactius en forma de pols. El pic que apareix a les tres corbes a la temperatura de 810 °C correspon a la transformació al·lotròpica aragonita → calcita del $BaCO_3$. Les fases (123) i (011) són les que es formen a una temperatura més baixa, amb unes temperatures de pic de 940 i 955 °C, respectivament. El pic corresponent a la fase (211), que té una forma més aplanada, té el seu màxim a uns 970°C [7].

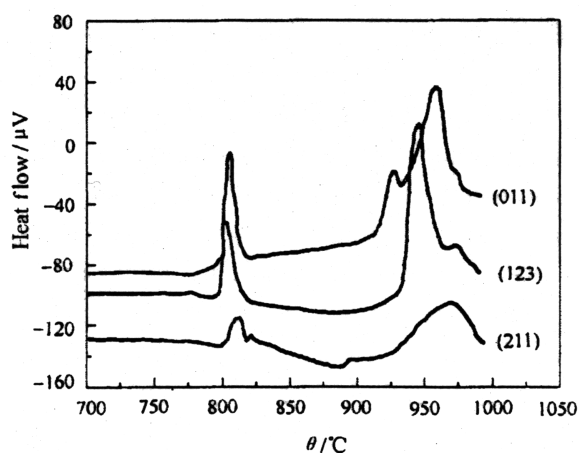


Fig. 3.1 Diagrama de calorimetria (DSC) per a la formació de les fases (011), (123) i (211) a partir de les quantitats estequiòmriques dels reactius.

Segons les mesures de calorimetria (velocitat de escalfament/refredament de 10°C/min), el pic corresponent a la formació de la fase (211) és entre 930 i 970°C, aproximadament. Tal i com es mostra a la figura 3.2 [7], la formació de la fase (211) també té lloc a 919 °C,



temperatura inferior a la de pic, a temps suficientment llargs. La figura mostra el grau d'avenç de la reacció front al temps. D'aquesta forma es posa de manifest que la formació de la fase(211) també pot tenir lloc a temperatures inferiors a les del pic de DSC, tot i que amb una cinètica lenta. Amb un temps de 250 minuts (4h 10min) s'arriba a un 80% de reacció. Com es pot veure, també, l'avenç de la reacció per a la fase (123) a la mateixa temperatura és més ràpid que per a la fase (211).

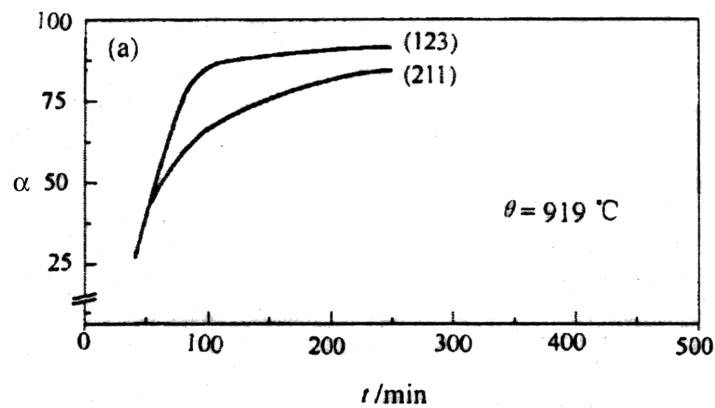


Fig. 3.2. Grau d'avenç de la formació de les fases Y123 i Y211 amb el temps per a $T = 919^{\circ}\text{C}$.

Els difractogrames enregistrats a diferents temperatures per al sistema Y-Ba-Cu-O (Fig. 3.3) mostren l'evolució de les fases que es formen a cada temperatura. S'observa que, a partir dels intermitjos de partida en pols a 700°C amb temps de reacció d'una hora, s'obté la fase $YBa_2Cu_3O_7$ (a $2\theta \approx 33^{\circ}$), que serà la fase predominant fins a 850°C . A partir de 900°C , s'observa (a $2\theta \approx 30^{\circ}$) els pics corresponents a la formació de la fase verda (Y_2BaCuO_5) en detriment de $YBa_2Cu_3O_7$ [8].



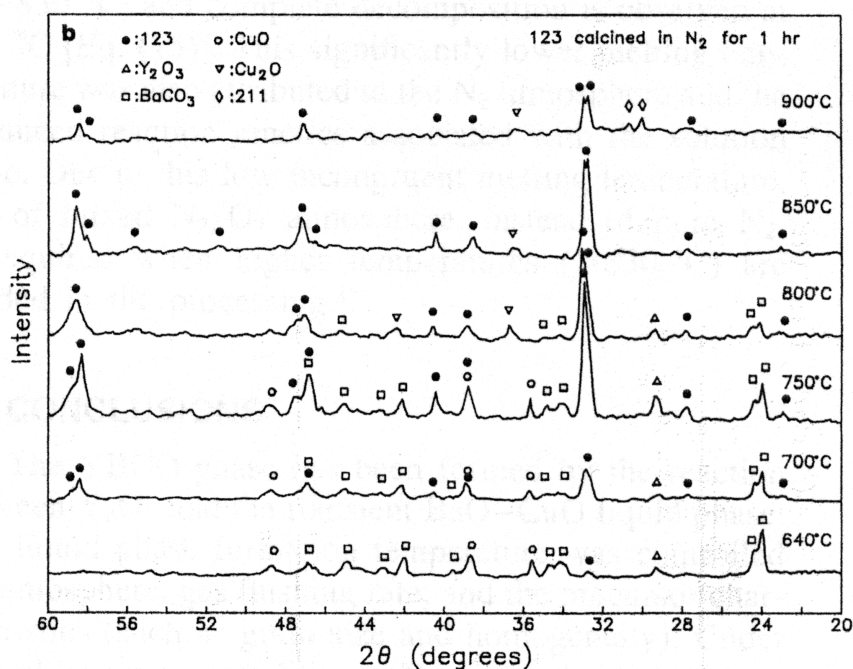


Fig. 3.3. Els difractograms enregistrats a diferents temperatures per al sistema Y-Ba-Cu-O mostren l'evolució de les fases que es formen a cada temperatura.

Cal esmentar que la sal de Ba utilitzada ($BaCO_3$) és de les més estables, descomposa a temperatures molt elevades. Existeixen altres sals de Ba, tals com $Ba(NO_3)_2$ i BaO_2 , que descomponen a temperatures més baixes (<700 °C) que el carbonat de bari.

El fet d'utilitzar aquestes altres sals podria semblar avantatjós, ja que es podria pensar que permetria que la formació de la fase (211) tingués lloc a temperatures més baixes (recordem que l'etapa limitant de la reacció és l'alliberament dels cations Ba^{2+}). Però el que succeeix és que canvia la cinètica de reacció, ja que canvien els productes intermedis de reacció. D'aquesta forma, caldria assolir temperatures més elevades per a aconseguir la formació de la fase (211). A la taula 3.1, es mostra la seqüència de les reaccions que tenen lloc utilitzant $Ba(NO_3)_2$.



Seqüència de reaccions en sistemes base $Ba(NO_3)_2$

Temperatura / °C	Reacció
560	Fusió de $Ba(NO_3)_2$
650	Formació de (023)
700	Formació de (011)
700-750	Formació de fases ternàries
830	Descomposició de (023)
910	Fusió de l'eutèctic BaO/CuO
950	Formació de (123) a partir de (011)
970	Formació de (211) a partir de (011)
>1000	fusió

Taula 3.1

Cal recordar, però, que tot aquest estudi [7] de la cinètica de reacció i estabilitat de les fases s'ha dut a terme utilitzant els reactius en forma de pols. Per tant, els resultats d'aquest estudi tal vegada no són aplicables estrictament en el present treball, en el que les condicions de reacció són diferents (la síntesi s'ha realitzat a partir dels ions retinguts en una xarxa polimèrica).



3.1. Diagrama de fases del sistema Y-Ba-Cu-O.

La figura 3.4 mostra un diagrama de fases ternari pel sistema Y-Ba-Cu-O a partir dels compostos Y_2O_3 -BaO-CuO, que són els materials de partida en la síntesi realitzada en aquest treball. En el diagrama apareixen els productes de reacció més rellevants que s'esperen obtenir durant la síntesi de la fase verda, com són les fases $Y_2Cu_2O_5$, $BaCuO_2$, $YBa_2Cu_3O_7$ (apareix en el diagrama com a 2:1:3) i la pròpia fase verda Y_2BaCuO_5 (apareix com a 1:2:1) [9].

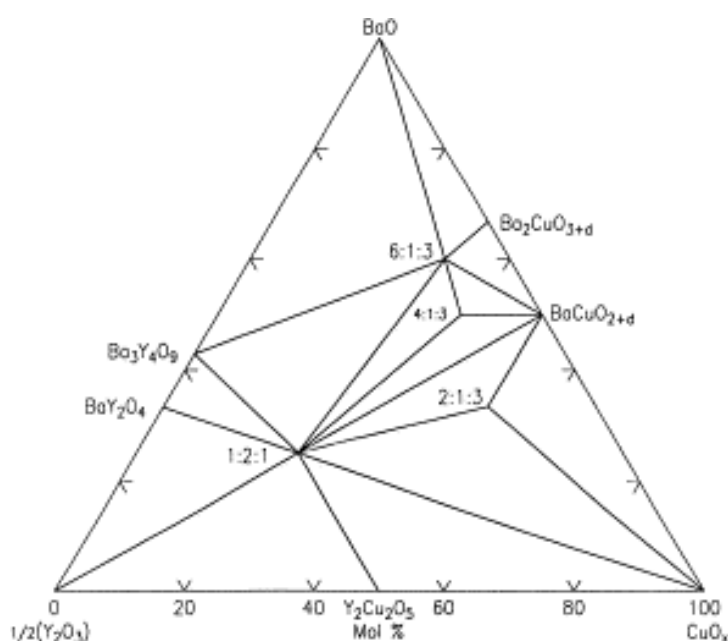


Fig. 3.4. Diagrama de fases ternari del sistema Y-Ba-Cu-O.

Es especialment interessant la línia que connecta les fases Y_2O_3 i $BaCuO_2$, ja que com s'ha vist anteriorment aquests dos composts són els que reaccionen per donar lloc a la fase verda (Y_2BaCuO_5).



Per a simplificar l'interpretació del diagrama, es treballa en el tall pseudo-binari del diagrama de fases ternari que correspon a la línia d'unió de les fases Y123 i Y211, que es mostra en la figura 3.5. Es pot observar que la fusió del Y123 és incongruent, conduint a la coexistència de la fase sòlida Y211 i a una fase líquida rica en bari i coure, a una temperatura aproximada de $T_p = 1010^\circ\text{C}$ en aire. Aquest punt invariant del diagrama és el dona lloc (refredant) de la fase Y123 en la formació d'escumes superconductores a partir del precursor Y211.

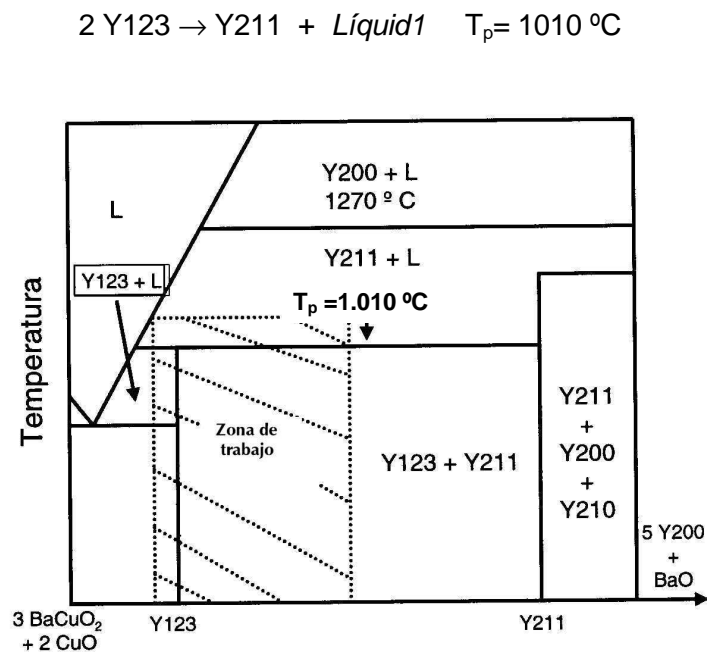


Fig. 3.5. Línia d'unió del diagrama de fases pseudo-binari Y123-Y211 en funció de la temperatura.





4. TERMODINÀMICA I CINÈTICA DELS PROCESSOS EN ESTAT SÒLID.

4.1. Difusió en estat sòlid

Els processos que tenen lloc en estat sòlid, com és el cas dels ceràmics, venen donats bàsicament per processos de difusió, que com es veurà a continuació depenen essencialment de dues variables fàcilment controlables com són la temperatura i el temps. Existeixen, també, altres factors que fan variar la capacitat de les espècies per difondre a través de la xarxa. És important, per tant, conèixer bé què és la difusió i de quins paràmetres depenen [10].

4.1.1. Lleis de Fick.

Si es considera un sòlid monofàsic en el que la difusió té lloc en una sola direcció, sota condicions de pressió i temperatura constants, la transferència de matèria succeeix de tal forma que el gradient de concentració es redueix (fig. 4.1). Aquest cas pot ser representat com a dos sòlids miscibles que estan en contacte per una cara, de forma que el front d'avenç és unidireccional.

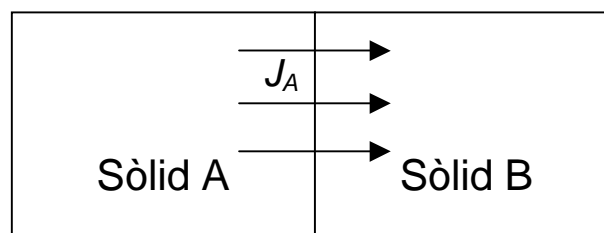


Fig. 4.1 Representació esquemàtica del procés de difusió unidireccional entre dos sòlids miscibles.



Per a aquest sistema la primera llei de Fick afirma que la quantitat de matèria que difon per unitat de temps i de àrea normal a la direcció de la difusió és proporcional al seu gradient de concentració. Aquesta primera llei de Fick ve donada per la següent expressió,

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

on c és la concentració per unitat de volum, x és la direcció de la difusió, i J és el flux (quantitat de matèria que difon per unitat de temps i de àrea). El factor D , que és el coeficient de difusió, actua com a factor de proporcionalitat. Normalment ve donada en unitats de centímetres quadrat per segon. El signe negatiu indica que la difusió té lloc en sentit oposat al gradient de concentració.

Si la variació del flux amb la distància és igual a la variació de la concentració amb el temps, s'arriba a la segona llei de Fick, que per a coeficient de difusió D constant i independent de la concentració, es pot escriure com:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 c}{dx^2}$$

4.1.2. Condicions d'entorn.

Per que sigui possible aplicar aquestes lleis de difusió cal resoldre les equacions esmentades prèviament en certes condicions de l'entorn del sistema.

Si es vol determinar el flux es pot utilitzar la primera llei de Fick, sempre i quan les condicions siguin tals que la difusió es trobi en estat estacionari i el gradient de concentració es mantingui constant.

La resolució de la segona llei de Fick permetrà determinar la concentració en funció de la posició i del temps. En general, la resolució per a coeficients de difusió constants es pot fer mitjançant dues aproximacions. La primera consisteix en considerar que les distàncies



recorregudes són petites respecte de la inhomogeneïtat inicial, i en la segona es considera que s'arriba a la homogeneïtzació del material. Aquest darrer cas és el de més utilitat en aquest projecte.

Així doncs, per a una llàmina prima amb una concentració inicial C_o i amb una concentració constant C_s a la superfície, es pot conèixer la concentració a qualsevol punt per a cada temps utilitzant la següent solució de la segona llei de Fick:

$$C_m - C_s = \frac{8}{\pi^2} (C_o - C_s) \exp\left(-\frac{\pi^2}{L^2} Dt\right)$$

Una altre solució de la segona llei de Fick és la que s'utilitza per a determinar el coeficient de difusió D d'una espècie (utilitzant un isòtop radioactiu) en una altra, utilitzant una llàmina prima en la que la concentració inicial de l'espècie que difon és zero.

$$C = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

En representar el logaritme de la concentració en funció de la posició el quadrat s'obté la següent recta (fig. 4.2):

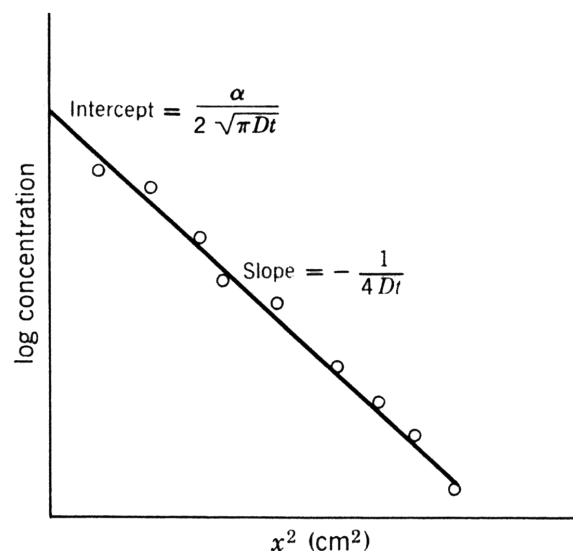


Fig. 4.2 Representació del logaritme de la concentració d'isòtops radioactius que difonen des de la superfície del sòlid en funció de la distància (respecte de la superfície) al quadrat.



4.1.3. Difusió com a procés activat tèrmicament.

Si es considera el bescanvi d'energia de un àtom que es mou d'un lloc de la xarxa a un altre mitjançant un salt difusiu, l'àtom passa per una posició intremetja d'alta energia (fig. 4.3).

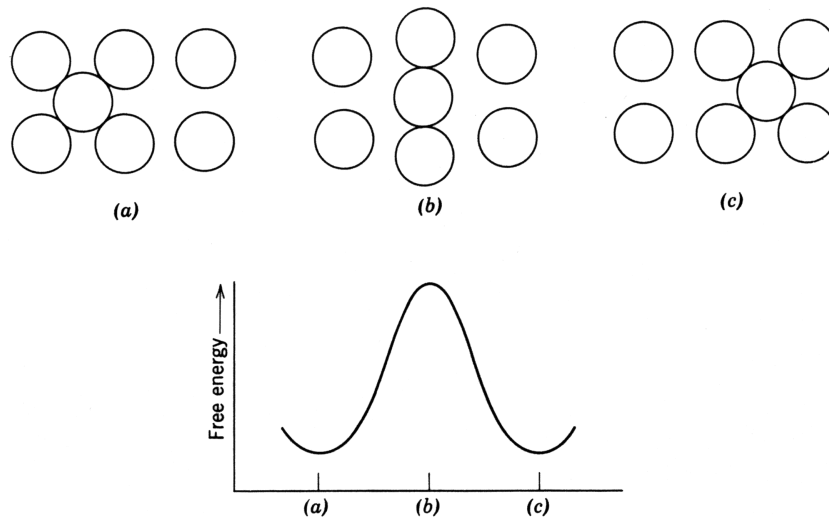


Fig. 4.3 Representació esquemàtica de l'energia del sistema per a cadascuna de les configuracions durant el procés de difusió atòmica.

Només una certa fracció dels àtoms presents a la xarxa tenen suficient energia per a sobrepassar aquesta barrera energètica que suposa saltar d'una posició a una altre. Aquesta energia es coneix com a *energia d'activació* del procés. A mesura que la temperatura augmenta, la fracció d'àtoms amb energia suficient per a sobrepassar la barrera augmenta exponencialment. D'aquesta forma, la dependència del coeficient de difusió D amb la temperatura s'expressa com:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$



Com es veurà, la barrera energètica ΔG^\ddagger depèn tant de factors intrínsecs del l'element (grandària, càrrega, ...) com de l'entorn en el que ha de difondre (regió intergranular, superfície del gra, ...).

Les bases de l'estudi de la velocitat dels processos es fonamenten en dues consideracions generals. La primera és que cada etapa en un procés ha de ser relativament simple, tot i que els processos acostumen a ser complexos i ser separats en diferents etapes. La segona consideració és que cada camí de reacció de cada etapa involucra un estat de transició d'un màxim d'energia al llarg del camí, tal i com s'il·lustra en la figura anterior (fig. 4.3).

4.1.4. Factors que afecten a la difusió.

Es ben sabut que la difusió dels ions a través d'un sòlid té una forta dependència amb la temperatura, per l'ambient atmosfèric, per les impureses i també pel camí difusiu de l'ió. Anteriorment s'ha mostrat el moviment dels ions a través de la matèria com un procés tèrmicament activat. Ara es consideraran els termes individuals que formen part del coeficient de difusió, escrita generalment com:

$$D = D_o \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)$$

En la majoria de ceràmics, la difusió dels cations té lloc mitjançant el bescanvi de cations a través de les vacants catióniques (defectes de Schottky). Existeixen vacants de diferent natura. La presència de impureses genera una descompensació estequiomètrica que dona lloc a vacants. Quan la difusió té lloc a través d'aquestes vacants es coneix com a difusió extrínseca. D'altre banda existeixen vacants generades per efecte tèrmic. El nombre d'aquest tipus de vacants (n_v) ve determinada per la següent equació:

$$\frac{n_v}{N} = C \exp\left(\frac{-E_v}{kT}\right)$$



On N és el nombre total d'àtoms, C una constant, E_v l'energia d'activació per a formar una vacant i k és la constant de Boltzmann. Quan la difusió té lloc mitjançant aquestes vacants s'anomena difusió intrínseca.

La difusió extrínseca té una dependència menor amb la temperatura, i és el mecanisme predominant a baixes temperatures. Com es pot observar en l'equació anterior, el nombre de vacants per efecte tèrmic augmenta exponencialment amb la temperatura. D'aquesta forma, per a temperatures elevades la difusió intrínseca representarà el mecanisme predominant, ja que la difusió extrínseca és ordres de magnitud inferior, tal i com s'il·lustra a la figura 4.4.

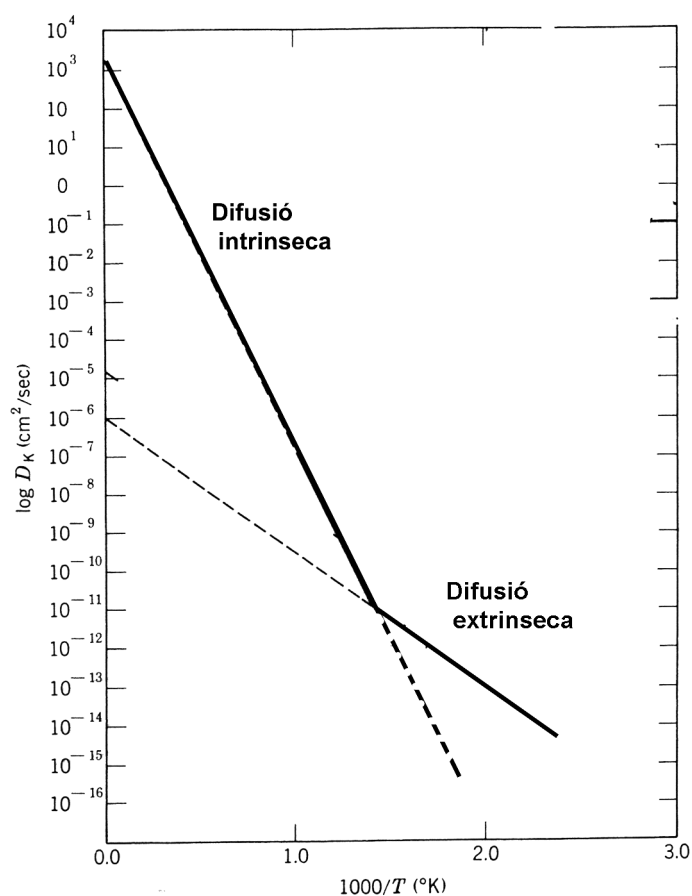


Fig. 4.4 Coeficients de difusió intrínseca i extrínseca per al KCl.



4.1.5. Difusió en òxids cristal·lins.

S'estableix una classificació dels òxids en estequiomètric i no estequiomètrics. Aquesta classificació distingeix els òxids que tenen una elevada estabilitat química front a agents oxidants o reductors dels que no tenen aquesta estabilitat.

En determinats casos els òxids tenen una gran estabilitat química, fins i tot a temperatures elevades, en atmosferes oxidants o reductores. D'aquesta forma el cristall no es veu modificat ni estructural ni químicament. Són els anomenats *òxids estequiomètrics*.

Tenen la característica que els coeficients de difusió mesurats en els òxids estequiomètrics en funció de la temperatura normalment no presenten un canvi de pendent corresponent al canvi de control per difusió extrínseca a control per difusió intrínseca, tal com es mostra a la figura (fig. 4.4).

Per això el que es fa quan es pretén millorar la difusió és dopar el material amb cations, que formin solució sòlida, de diferent estat d'oxidació per tal de generar vacants.

4.1.6. Efectes químics.

A la següent figura 4.5 es mostra el coeficient de difusió (D) de diferents cations divalents i trivalents i el coeficient d'autodifusió del oxigen a través d'un determinat òxid cristal·lí (MgO) en funció de la temperatura.

En tots els casos es pot observar que el coeficient de difusió pel catió és ordres de magnitud més gran que per a l'oxigen. Per això moltes vegades es considera que l'oxigen (O^{2-}) es manté fix a una posició, i que és el catió el que difon.



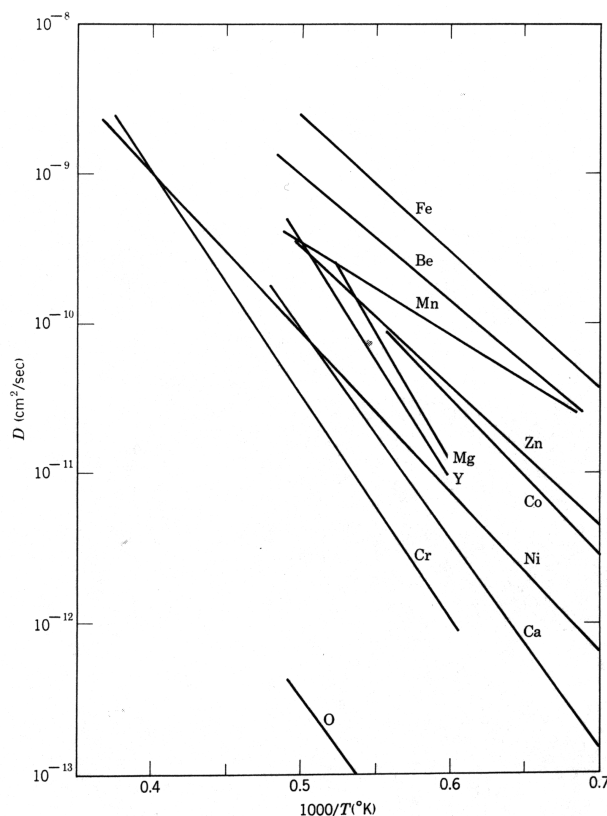


Fig. 4.5 Coeficients de difusió en funció de la temperatura per a diversos cations divalent i trivalent i per a l'anió oxigen a través d'un cristall de MgO.

Com es pot veure també, el coeficient de difusió pot variar molt (fins a més d'un ordre de magnitud) per a diferents cations. Això es relaciona amb el potencial químic i amb l'activitat de cada catió. Per a un mateix catió en augmentar l'estat d'oxidació (la càrrega elèctrica) disminueix el coeficient de difusió. A més a més, els cations amb configuració electrònica d^3 i d^8 són especialment lents en difondre, ja que tenen una certa preferència pels forats octaèdrics o bé tetraèdrics, de forma que quan l'àtom arriba a un forat en el que és especialment estable queda "anclat" i li costa saltar a una altre posició veïna.

Els cations amb una gran grandària (nombre atòmic elevat) difonen a una velocitat més lenta que els de menor grandària.



4.1.7. Difusió a través de dislocacions, límits de gra i superfícies.

Un àtom que es desplaça d'un lloc a un altre a través de la superfície d'una fase o d'un cristall, no està limitat pels demés àtoms que l'envolten en qualsevol direcció, ja que a la superfície l'estructura és més oberta que no pas en el propi cristall. El mateix succeeix a la regió intergranular en la que els àtoms perden l'ordenament cristal·lí per donar lloc a una estructura menys compacta. També es dona la mateixa situació en el cas de les dislocacions, les quals representen un 'canal' a través de la xarxa per als àtoms que difonen.

Com a resultat, la mobilitat dels àtoms en aquestes tres situacions tenen lloc amb una energia d'activació menor que a través de una xarxa cristal·lina 'perfecte'. Per tant la difusió és molt més ràpida.

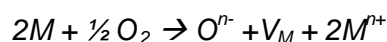
L'energia d'activació per a la difusió a través de la superfície acostuma a prendre com a valor la meitat que per a difusió a través de la xarxa regular. Per als casos de la difusió a través de la regió intergranular i de dislocacions l'energia d'activació pren valors intermitjos als anteriors.

4.1.8. Difusió en òxids cristal·lins.

En determinats òxids en presència d'atmosfera oxidant o reductora i a temperatures elevades pot tenir lloc una reacció que només afecti al catió, o bé només a l'anió, que genera una pèrdua d'estequiometria. D'aquesta forma augmenta el nombre de vacants i per tant augmenta la mobilitat dels àtoms.

Els processos de difusió a través de vacants en òxids no estequiomètrics presenta dos casos: en òxids deficientes en metall i òxids deficientes en oxigen.

Òxids deficientes en metall. La concentració de vacants catióniques en molts compostos no estequiomètrics acostuma a ser elevada, sobretot en els casos en que el catió és un metall de transició, ja que normalment poden presentar diferents estats d'oxidació. El procés de generació de vacants ve donat per la reacció de solubilitat,



on V_M representa el nombre de vacants catióniques. Aquesta reacció consisteix en que l' O_2 atmosfèric s'incorpora a la xarxa cristal·lina, on passa a ocupar posicions (de la xarxa no intersticials, o sigui que s'empaqueta) i al mateix temps oxida cations a un estat d'oxidació major (per tal de mantenir la neutralitat elèctrica). D'aquesta manera s'augmenta el nombre d'àtoms d'oxigen, mentre que el nombre de cations es manté constant, generant així, vacants catióniques. L'equilibri d'aquesta reacció de solubilitat (K) ve governada per l'energia lliure del sistema.

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)$$

La difusió dels àtoms en aquest rang de temperatura en el que la concentració de defectes està controlada per l'anterior reacció ve donada per:

$$D_M = \gamma \lambda^2 \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} P_{O_2}^{1/6} \exp\left[-\frac{\Delta G_o}{3kT}\right] \exp\left[-\frac{\Delta G^\ddagger}{kT}\right]$$

D'acord amb aquesta equació el coeficient de difusió dels cations depèn de dues variables fàcilment controlables: P_{O_2} i T . En augmentar qualsevol d'aquestes dues (ò les dues) variables augmenta el coeficient de difusió (fig. 4.6).

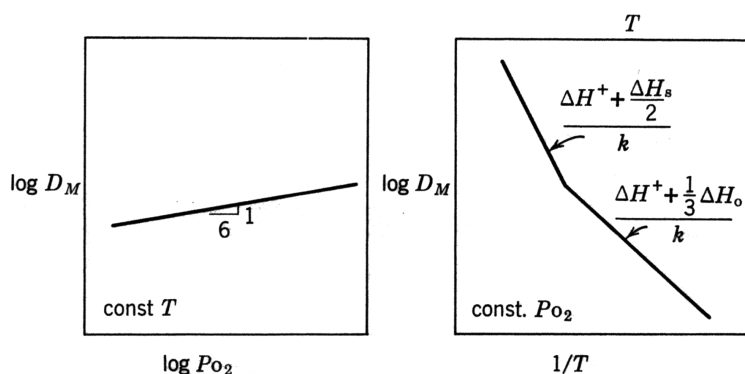
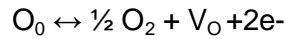


Fig. 4.6 Dependència del coeficient de difusió front a la pressió parcial de O_2 i de la temperatura.

Òxids deficients en oxigen. En aquest cas succeeix el contrari que a l'anterior. Els àtoms d'oxigen que formen part de la xarxa cristal·lina es redueixen i passen a formar O_2 que s'allibera a l'atmosfera. D'aquesta forma es generen vacants aniòniques. La reacció implicada és la següent.





Per a cada valor de P_{O₂} i T s'estableix un equilibri químic que ve regit per l'equació següent,

$$[V_o] \approx (1/4)^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} \exp\left[-\frac{\Delta G_o}{3kT}\right]$$

D'aquesta forma el coeficient de difusió per a l'oxigen varia segons la següent expressió,

$$D_o = \gamma \lambda^2 \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} \exp\left[-\frac{\Delta G_o}{3kT}\right] \exp\left[-\frac{\Delta G^\ddagger}{kT}\right]$$

D'aquí es pot concloure que el coeficient de difusió per a l'oxigen augmenta en disminuir P_{O₂} i/ò augmentar T.

4.2. Processos no isotèrmics.

Els cicles tèrmics als que es sotmeten els sòlids no només consten de 'plateaus' en els que la temperatura és constant, també van acompanyats de rampes. Quan l'escalfament o refredament no és ràpid, l'energia tèrmica que s'aporta al sistema per a que tinguin lloc processos tèrmicament activats (difusió, creixement de gra, descomposició, ...) no és menyspreable [10].

Si es considera un procés de difusió en condicions no isotèrmiques el coeficient de difusió és:

$$D = D_o \exp\left(\frac{-(Q/R)}{(T_1 - \alpha T_2)}\right)$$

On α és la velocitat lineal d'escalfament ò refredament. A partir d'aquí es pot obtenir una expressió que permet calcular la distància (l) que una espècie difon durant un procés no isotèrmic,

$$l^2 = D_o \int_0^t \exp\left(\frac{-Q/R}{T_1 - \alpha T_2}\right) dt \approx \frac{R}{\alpha Q} [D_1 T_1^2 - D_2 T_2^2]$$



Existeixen altres tipus de processos, com ara una reacció de descomposició, que també tenen lloc durant les etapes no isotèrmiques d'un cicle tèrmic. Si es considera l'avanç de reacció com la pèrdua de massa i per unitat d'àrea i unitat de temps s'arriba a l'expressió,

$$\frac{d(\omega - a)}{dt} = A \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right)$$

considerant: $t = T/\alpha$, per al desenvolupament de l'equació.

De la mateixa manera, existeixen altres processos tèrmicament activats (creixement de gra, sinterització, ...) per als que l'etapa no isotèrmica d'un cicle tèrmic tampoc és menyspreable. Tots tenen en comú que el procés tèrmicament activat té lloc en una major extensió com menor és la velocitat de refredament o escalfament.

4.3. Velocitat de reacció i energia d'activació.

La majoria de processos químics en estat sòlid són complexos i consten de més d'una etapa. Cadascuna d'aquestes etapes ha de ser un procés simple en el que no hi intervinguin més de dues espècies (àtoms o molècules) [10]. Un procés complex pot tenir lloc a través de diferents camins de reacció, que al mateix temps consten d'etapes diferents, tal i com es mostra a continuació (fig. 4.7).



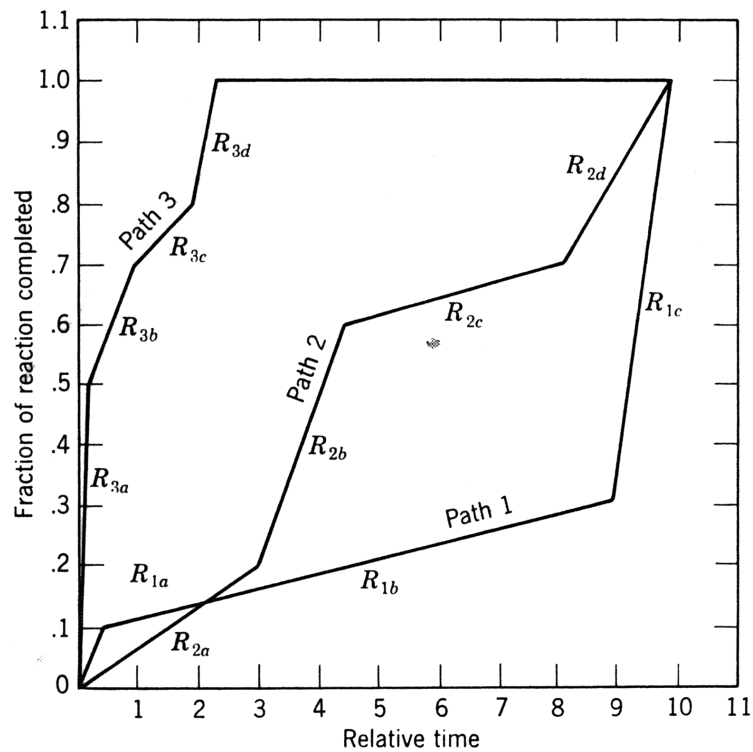


Fig. 4.7 El diagrama de fracció de reacció front al temps mostra diferents camins cinètics per a la formació d'un mateix producte final.

Cadascuna de les etapes té associada una energia d'activació. L'etapa que té l'energia d'activació més elevada dona lloc a l'etapa limitant de la velocitat del procés (fig. 4.8).

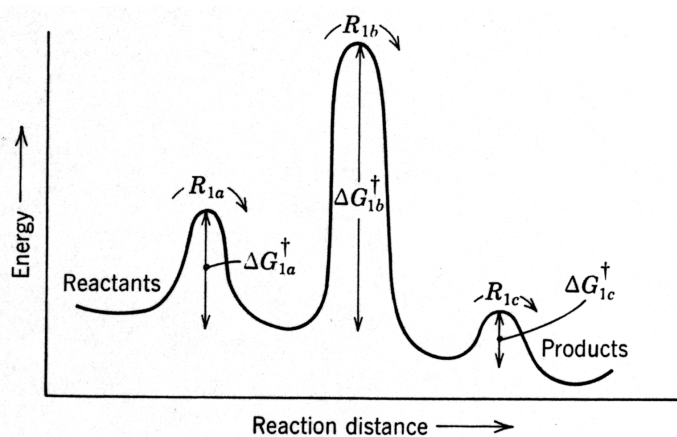


Fig. 4.8 Representació de l'energia d'activació per les diferents etapes d'una reacció.



La velocitat global del procés és la suma de les velocitats de cada etapa individual, que ve donat per l'equació,

$$r = k_a + k_b + k_c + \dots + k_n$$

Com es pot veure, cada etapa té associada una constant de velocitat k , que pren un valor diferent per a cada temperatura, i que també depèn de l'energia d'activació Q de l'estat de transició.

$$K = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

k : constant de Boltzman

h : constant de Planck

Aquesta equació és una de les més importants del treball que ens ocupa, ja que determina quina és la relació entre la velocitat de reacció i la temperatura. Com es pot veure la relació és del tipus:

$$\text{Log } K \approx -\frac{1}{T}$$

Per tant un petit augment de la temperatura provocarà un gran augment de la constant cinètica: la reacció serà molt més ràpida, de forma que caldrà menys temps per a que la reacció tingui lloc en tota la seva extensió.

4.3.1. Front pla

El cas més simple (matemàticament) d'una reacció en estat sòlid, és considerar dues partícules (una de A i una de B) que estan en contacte mitjançant un front pla (fig. 4.9), que reaccionen per donar AB ($A_{(s)} + B_{(s)} \rightarrow AB_{(s)}$).



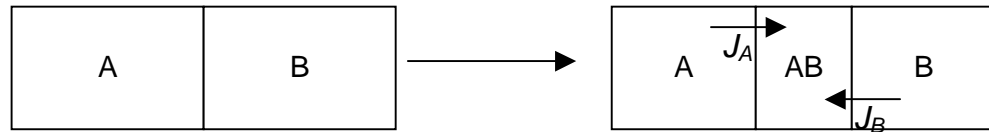


Fig. 4.9. Representació del mecanisme de difusió en un front pla, on A i B són els reactius i AB és el producte de reacció.

Per a que la reacció tingui lloc, A haurà de ser capaç de difondre fins al front del sòlid B, ò B haurà de ser capaç de difondre fins al front del sòlid A. Així doncs, si es considera la primera llei de Fick, quan major sigui el flux (J), major serà la velocitat de creixement,

$$J = k_1 \frac{dx}{dt}$$

I quan menor sigui el recorregut (x) que ha de fer A (ò B) per arribar al front de B (ò A), major serà el flux,

$$J = k_2 \frac{1}{x}$$

Per tant tenim que,

$$k_1 \frac{dx}{dt} = k_2 \frac{1}{x}$$

que integrant i simplificant s'obté que:

$$x = kt^{1/2}$$

Així doncs, per a un front pla (situació més usual per a modelitzar que per a situacions experimentals) tenim que el grau d'avenç de la reacció (α) és:



$$\alpha = kt^{1/2}$$

Això significa que la reacció tindrà una evolució parabòlica,

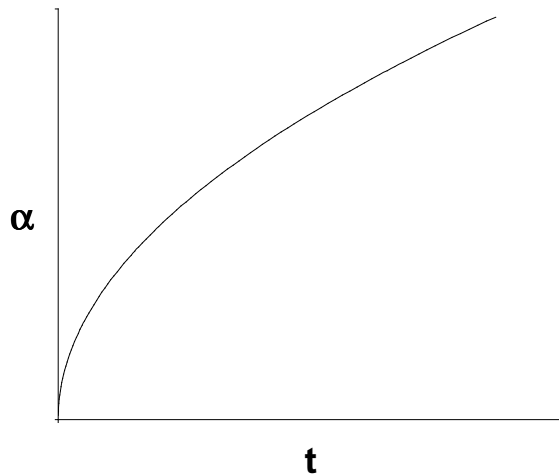


Fig. 4.10. Grau d'avenç de la reacció, α , en funció del temps, t , per al cas d'un front pla.

de forma que en un principi la reacció avança molt ràpidament, però a mesura que el gruix de la capa del producte AB augmenta, la velocitat de reacció disminueix progressivament.

Per tant, si es parteix de partícules petites, la distància que hauran de recórrer els àtoms per a arribar al front de reacció seran menors, la qual cosa significa que la reacció serà més ràpida.

4.3.2. Partícules esfèriques

La velocitat de reacció depèn de la geometria de les partícules que formen el sistema. El més habitual és que les partícules presentin una geometria esfèrica. En aquest cas la cinètica de reacció és més complexa de deduir, ja que l'àrea de la superfície del front de reacció (interfase A-AB ò B-AB) va variant a mesura que avança la reacció.



Per al cas ideal d'un sistema format per partícules perfectament esfèriques i de igual diàmetre, el grau d'avanç (α) evoluciona segons l'equació de Gristling-Brounshteim.

$$\left(1 - \frac{2x}{3}\right) - (1 - \alpha)^{2/3} = kt$$

Aleshores, en estat sòlid s'espera que tingui lloc un procés desaccelerat, en el que a mesura que avança la reacció, aquesta es torna més lenta. Però la equació no és assintòtica, de forma que en un determinat moment el procés acabarà (fig. 4.11).

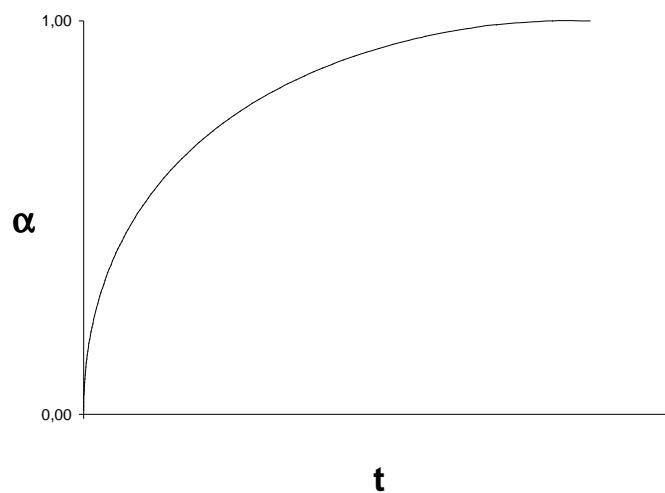


Fig. 4.11. Grau d'avanç de la reacció, α , en funció del temps, t , per al cas de partícules esfèriques.

4.4. Reacció de calcinació: descarbonatació

Les reaccions de calcinació representen una via habitual en la producció d'òxids a partir de carbonat, hidrats, sulfats, nitrats, etc. Normalment en aquestes reaccions es produeix un òxid i un compost volàtil com CO_2 , SO_2 , H_2O , NO_2 ,... En funció de les característiques del sistema i de les condicions de reacció el procés de descarbonatació pot estar controlat per diferents paràmetres [10].



4.4.1. Control termodinàmic.

Les reaccions de descarbonatació acostumen a ser fortament endotèrmiques, la qual cosa significa que hi ha d'haver un aport d'energia al sistema per tal que la reacció tingui lloc.

La reacció genèrica del procés de descarbonatació es pot escriure pels cations divalents com:



Atès que l'activitat química (a_i) dels sòlids és pot considerar aproximadament igual a la unitat, l'energia lliure que cal aportar al sistema per a que la reacció tingui lloc és:

$$\Delta G = -RT \ln P_{CO_2}$$

Com es pot veure existeix una dependència de la temperatura de reacció amb la pressió parcial del CO_2 . La figura 4.12 representa la ΔG en funció de la temperatura per a diferent valors de P_{CO_2} per a la descomposició del $CaCO_3$ i del $MgCO_3$.

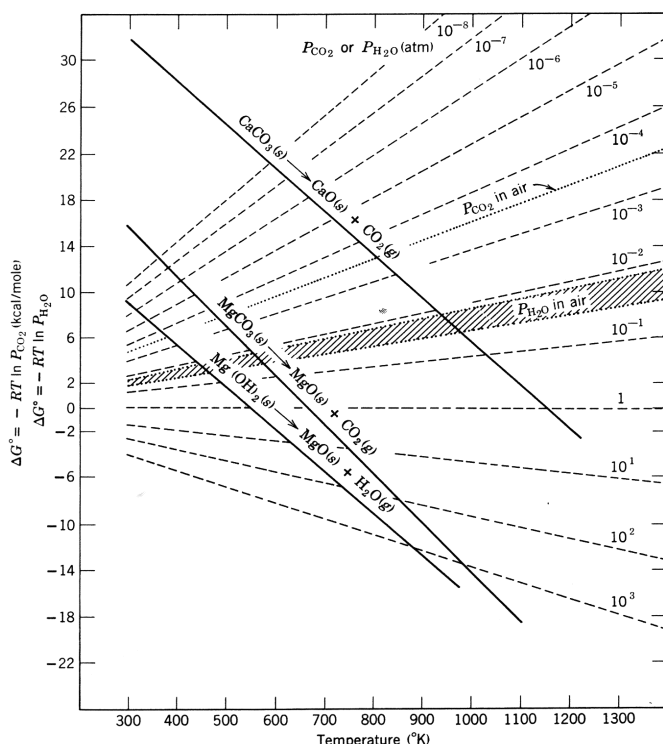


Fig. 4.12 Diagrama d'energia lliure de la reacció de descomposició en funció de la temperatura per al procés de calcinació per a diferents sals.



La línia contínua sobre la que hi ha escrita la reacció de descomposició representa la temperatura a partir de la qual té lloc la reacció per a cada valor de pressió parcial de CO_2 (punt on es creuen les rectes).

Com es pot veure, disminuint la pressió parcial de CO_2 es pot aconseguir que la descarbonatació tingui lloc a temperatures més baixes.

4.4.2. Control cinètic.

Hi ha alguns casos en que el carbonat deixa de ser estable termodinàmicament a temperatures baixes, i a pesar d'això no descomponen fins a assolir temperatures més elevades. Això suggereix que hi hagin limitacions cinètiques: o bé degut a que la difusió del CO_2 format a través de la capa d'òxid formada sigui lenta, o bé a que la conducció de la calor a través de la capa d'òxid des de l'exterior fins a la superfície de reacció sigui lenta. Aquest dos casos s'il·lustren a continuació a la figura 4.13.

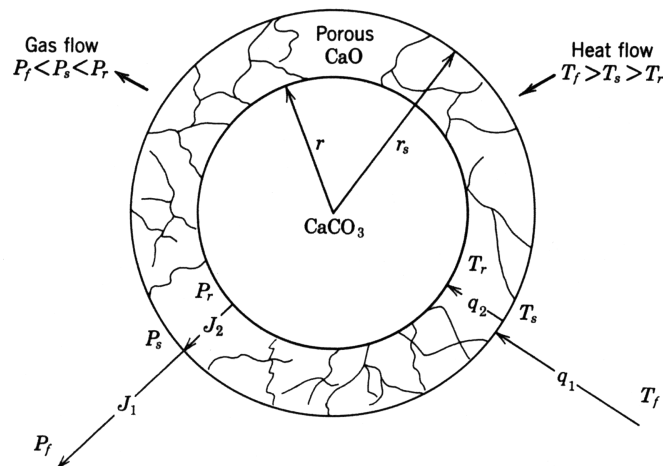


Fig. 4.13 Representació esquemàtica del mecanisme de descarbonatació del $CaCO_3$



El flux de CO₂ a través de la capa d'òxid depèn de diversos paràmetres, alguns d'ells controlables i altres intrínsecs del sistema.

$$J = 4\pi \frac{D_{CO_2} (P_r - P_s) r \cdot r_s}{(r - r_s)}$$

J : flux de CO₂.

r_s : radi de l'esfera.

r : radi reactius.

$(r_s - r)$: gruix de la capa d'òxids.

P_r : pressió parcial CO₂ a la superfície de reacció.

P_s : pressió parcial CO₂ a la superfície exterior de l'esfera.

De la mateixa manera s'estableix una equació per al flux de calor a través de la capa d'òxid.

$$q = \frac{4\pi K (T_s - T_r) r \cdot r_s}{(r - r_s)}$$

q : flux de calor.

K : conductivitat tèrmica. r_s : radi de l'esfera.

r_s : radi de l'esfera.

r : radi reactius.

$(r_s - r)$: gruix de la capa d'òxids.

T_r : temperatura a la superfície de reacció.

T_s : temperatura a la superfície exterior de l'esfera.



En ambdós casos el flux depèn tant del gradient de P_{CO_2} o T , com del gruix de la capa d'òxid, que va augmentant a mesura que la reacció evoluciona. Per tant el fet de que la grandària inicial de les partícules sigui gran farà que el temps necessari per a que la reacció assoleixi el 100% sigui major que no pas si les partícules fossin de menor grandària.

La cinètica de descomposició per al cas de partícules de geometria cilíndrica ve donada per l'equació:

$$(1 - \alpha) = 1 - \left(\frac{KT}{r_0} \right)$$

on α és el grau d'avenç, K la constant cinètica i r_0 el radi inicial de la partícula. D'aquí es dedueix que la reacció serà més ràpida quan la constant cinètica sigui més gran, que recordem, involucra que la temperatura del sistema sigui elevada.

A baixes temperatures la grandària de les partícules afecta de forma important a la velocitat de descomposició. Però a temperatures més elevades, a mesura que la difusió i la cinètica de reacció augmenten, la grandària de les partícules deixa de ser un factor important, mentre que la transferència de calor passa a ser el factor determinant de la velocitat.

A continuació es mostra la figura 4.14, on s'il·lustra l'efecte de la pressió parcial de CO_2 en la velocitat de descomposició a diferents temperatures. Per a una mateixa temperatura, en disminuir la pressió parcial de CO_2 la velocitat de descomposició augmenta exponencialment, que és el que succeirà també en el $BaCO_3$. En augmentar la temperatura del sistema la constant cinètica K augmenta exponencialment, la qual cosa provoca també un augment en la velocitat de descomposició.



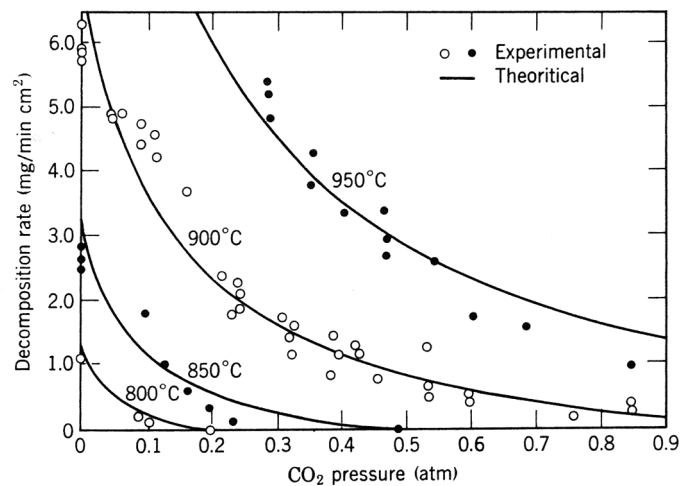


Fig. 4.14. Diagrama de velocitat de descomposició per al CaCO₃, en funció de la pressió parcial de CO₂, a diferents temperatures.

4.5. 'Coarsening' de partícules

En sistemes en els que existeix una dispersió de grandàries de partícula pot tenir lloc el fenomen de 'coarsening' a causa de la diferent activitat química de cadascuna de les partícules. En un sistema de partícules de grandària variable que es trobin en un medi en el que les partícules tinguin una certa solubilitat o bé si les condicions permeten el procés d'evaporació-condensació, les partícules de major grandària creixen a expenses de les més petites (fig. 4.15). La força motriu d'aquest procés és la reducció de l'energia lliure interfacial (reducció de l'àrea superficial) [10].



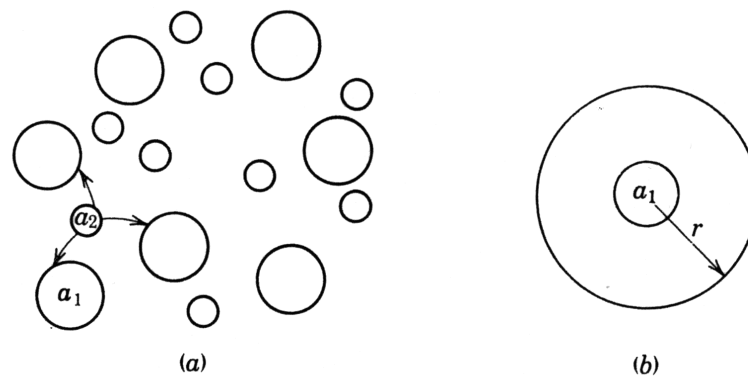


Fig. 4.15 Representació esquemàtica del procés de creixement de partícules, on les partícules de major grandària creixen a expenses de les de menor grandària.

Considerant el sistema més simple format per dues partícules de grandària a_1 i a_2 respectivament ($a_1 > a_2$), la partícula a_2 és més soluble en la matriu, a_2 aleshores tendeix a dissoldre's per passar a formar part de la partícula a_1 (fig. 4.15), a causa de la força motriu.

$$(c_{a1} - c_{a2}) = 2M$$

Mitjançant la primera llei de Fick es pot determinar la velocitat de augment de massa (dQ/dt) d'aquestes partícules, suposant que el procés està controlat per difusió.

$$\frac{dQ}{dt} = -D \left(\frac{A}{x} \right) (c_{a1} - c_{a2})$$

on A/x és la relació àrea/longitud per a la difusió entre partícules diferents. Com es pot veure la quantitat de matèria 'absorbida' per la partícula a_1 és proporcional al coeficient de difusió. Es tracta d'un procés tèrmicament activat, per tant depèn fortament de la temperatura. A més, com tots els processos difusius, també depèn del temps.

La velocitat de creixement depèn també de la grandària mitjà de les partícules que formen el sistema. Com més petita és la grandària de les partícules més ràpid és el creixement de les partícules, tal com s'il·lustra a la figura 4.16.



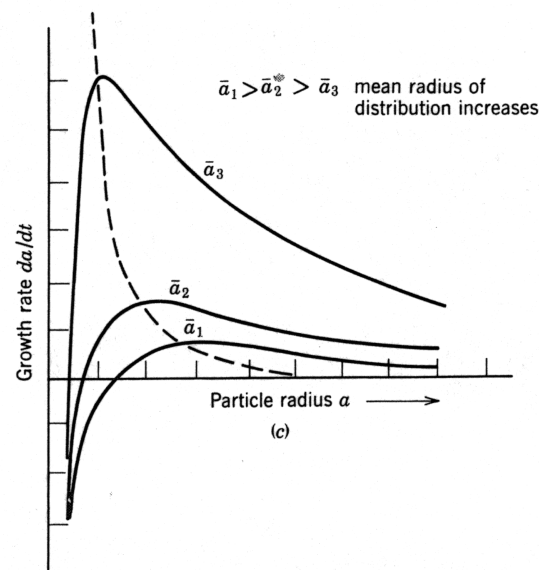


Fig. 4.16 Evolució de la velocitat de creixement en funció del radi de les partícules per a diferents distribucions de grandària de partícula.

Aquest creixement ve regit per una equació, en la que s'obté la grandària de les partícules per a cada temps, i que depèn de la grandària inicial de les partícules (a_i) que formen el sistema.

$$\left(\frac{a(t)^3}{a_i} \right) = 1 + \frac{t}{\tau}$$

on,

$$\tau \propto \frac{a_i^3}{D}$$

Per tant, com és d'esperar, en augmentar el coeficient de difusió D (que augmenta exponencialment amb la temperatura) augmenta la velocitat de creixement. Però, veiem també, que la velocitat de creixement augmenta potencialment en disminuir la grandària de partícula inicial.

En representar la grandària de les partícules a en funció del temps t veiem que el creixement és més ràpid (pendent major) en augmentar la temperatura (fig. 4.17).



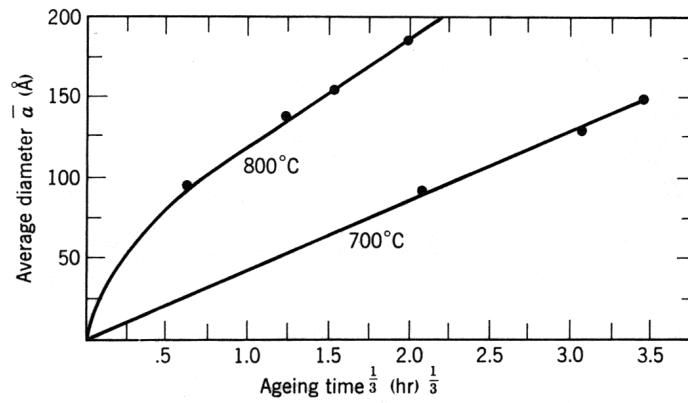


Fig. 4.17. Dependència de la grandària de les partícules, durant el procés de creixement, amb temps per a diferents temperatures.

4.6. Sinterització.

A alta temperatura, els composts formats per partícules tendeixen a densificar-se, tot reduint la grandària dels porus i augmentant la superfície de contacte entre dues partícules, tal i com s'il·lustra a continuació (fig. 4.18) [10].

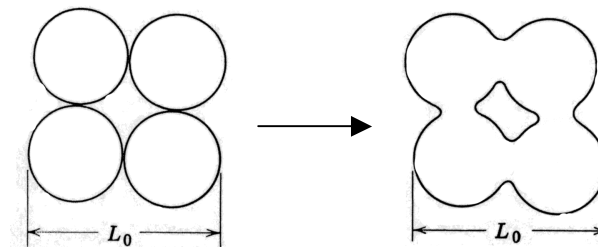


Fig. 4.18. Unió de partícules mitjançant el procés de sinterització.

La força conductora que promou el fenomen de sinterització és la disminució de l'energia lliure que el sistema experimenta en disminuir l'àrea de la superfície sòlid-vapor.

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma$$

σ :tensió superficial



Així doncs, el que succeeix és un transport de matèria des de diferents punts de la partícula cap al coll d'unió de les partícules. Aquest transport d'àtoms succeeix mitjançant diferents processos que tenen lloc simultàniament. Per exemple evaporació-condensació, flux viscos, difusió superficial o difusió granular o intergranular.

A continuació es mostra una figura 4.19 en la que s'aprecien els mecanismes de transport que intervenen en la sinterització.

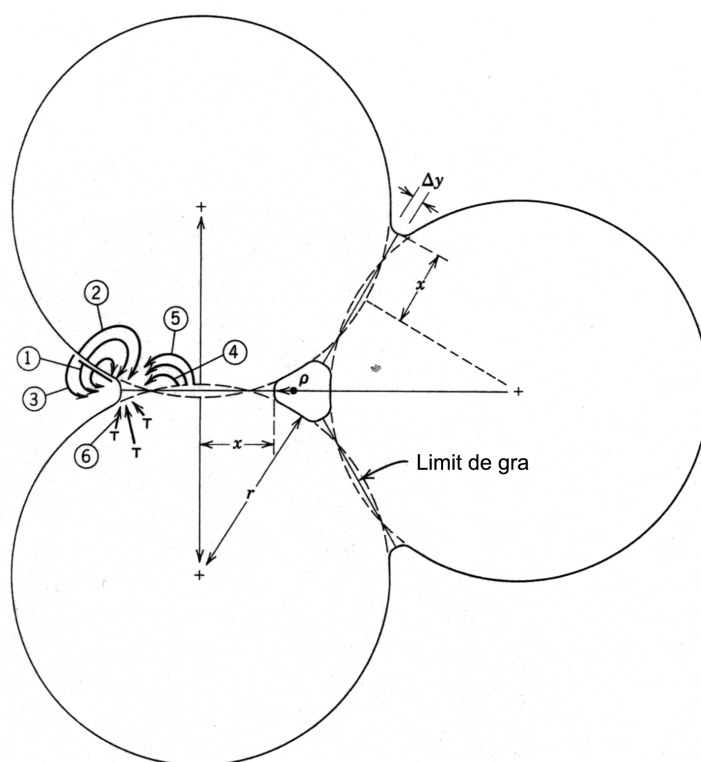


Fig. 4.19 Representació esquemàtica dels mecanismes que donen lloc al procés de sinterització.

Com es pot veure a la figura 4.19, els àtoms que difonen per formar el coll, poden tenir diferents orígens. Mitjançant els mecanismes 1, 2 i 3 la matèria prové de la superfície i contribueix a consolidar el coll. Però són els mecanismes 4 i 5 els que permeten que hi hagi un apropament de les partícules, ja que el que succeeix en aquests dos casos és una evacuació de matèria de la junta de les partícules cap al coll. Per tant són els mecanismes 4 i 5 els que fan possible la densificació.



Nombre del mecanisme	Via de transport	Origen del material	Destí del material
1	Difusió superficial	Superfície	Coll
2	Difusió intragranular	Superfície	Coll
3	Evaporació-condensació	Superfície	Coll
4	Difusió intergranular	Límit de gra	Coll
5	Difusió intragranular	Límit de gra	Coll
6	Difusió intragranular	Dislocacions	Coll

Taula 4.1

Com es pot veure a la taula 4.1 la majoria dels processos que tenen lloc són processos difusius en estat sòlid, i per tant estan regits pels principis termodinàmics i relacions cinètiques tractades a l'apartat de difusió (capítol 4.1). Si la pressió de vapor és alta, el transport per vapor (procés d'evaporació-condensació) esdevé un mecanisme important.

Aquest mecanisme es basa en que durant el procés de sinterització hi ha un transport de matèria de la superfície cap al coll degut a les diferències en la corbatura de la superfície, i consegüentment degut a les diferències de pressió de vapor a diferents punts del sistema.

Segons il·lustra la figura 4.20, a la zona del coll, on l'angle és menor i de valor negatiu, la pressió de vapor és menor que a la superfície de la partícula. D'aquesta forma els àtoms s'evaporen a la superfície, i en arribar al coll, condensen.



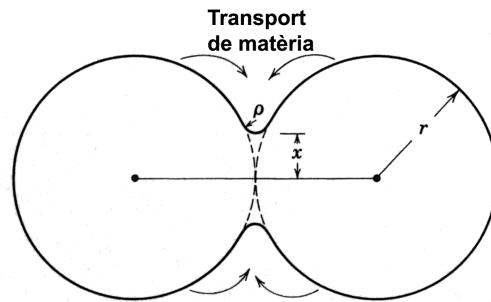


Fig. 4.20. En el transport de matèria la condensació té lloc en la zona en la que l radi de corbatura és negatiu, és a dir, el coll d'unió de les partícules.

La cinètica del procés de sinterització ve descrita per l'equació:

$$\alpha = K \left(\frac{t^{1/n}}{r^{2/3}} \right)$$

on α és el grau d'avenç, K és una constant cinètica que depèn del coeficient de difusió D , r és el radi de les partícules, i t és el temps on n pren un valor d'entre 2 i 3. És important destacar que el grau d'avenç depèn de la grandària de les partícules. Com menor siguin les partícules, més ràpida és la sinterització (sobretot si les partícules són molt petites: notem que la dependència de r no és lineal sinó potencial). Sembla evident que el procés és proporcional a la constant cinètica, que depèn del coeficient de difusió, per tant la velocitat del procés de sinterització augmenta exponencialment amb la temperatura.

Si es representa el grau d'avenç α respecte del temps t (fig. 4.21), veiem que inicialment el procés de sinterització és molt ràpid, i a mesura que avança es fa més lent (α proporcional a $t^{1/3}$).



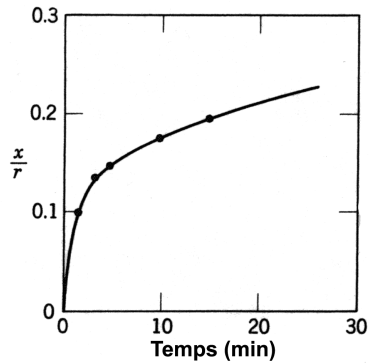


Fig. 4.21. Representació del quocient entre el grau d'avenç del procés de sinterització i el radi de la partícula, en funció del temps, per al NaCl.

Cal recordar, que quan es desitja la sinterització es dugui a terme s'acostuma a compactar les partícules mitjançant l'aplicació d'un esforç. D'aquesta forma les partícules estaran més unides i sotmeses a esforços de compressió, la qual cosa fa que la sinterització sigui un procés encara més afavorit.

4.6.1. Sinterització en presència d'un reactant líquid.

Un altre procés que condueix a la unió de partícules és la sinterització en presència d'una fase líquida. Aquest procés té lloc en sistemes en els que hi ha coexistència d'una fase sòlida i una líquida. En comparació amb la sinterització en fase sòlida, la presència d'una fase líquida accelera el procés, ja que proporciona força capil·lar i un medi de transport per a la matèria [11].

El procés de sinterització en fase líquida consta de tres etapes [12]. Inicialment, quan la pols compactada s'escalfa fins a una temperatura en la que es forma una fase líquida. Aquesta fase es dispersa i mulla les partícules de fase sòlida, provocant que les partícules es reordenin, donant lloc a un sistema més compacte. La segona etapa consisteix en una solució-reprecipitació, en la que les partícules de menor grandària es dissolen, la matèria difon fins a les partícules de major grandària, on finalment hi precipita, provocant un creixement d'aquestes partícules. Així, es forma un esquelet sòlid. A la última etapa hi té lloc un procés de sinterització en estat sòlid convencional.



En alguns casos, per provocar la sinterització en fase líquida convencional, cal afegir un component de baix punt de fusió. En el procés de sinterització mitjançant un líquid reactant, les reaccions químiques que tenen lloc en el propi sistema fan que aquest descomposi en una fase líquida i una sòlida. El sistema Y-Ba-Cu-O, en assolir una temperatura de 930-940°C, descomposa en una fase líquida de composició BaO-CuO i en una fase sòlida rica en Y₂O₃, la qual cosa fa possible el procés de sinterització en fase líquida en aquest sistema [13].



5. MÈTODE DE SÍNTESI

El mètode ceràmic convencional, consistent en la barreja mecànica dels reactius i posterior reacció en estat sòlid a alta temperatura, no permetria obtenir pols de grandària nanomètrica del producte final, ja que la difusió en estat sòlid comporta grandàries de partícula grans. Per tal de disminuir la grandària d'aquestes partícules es podria procedir a moldre, però, a part de ser costós energèticament, es poden incorporar impureses. Per tant, per poder assolir l'objectiu d'aquest treball es necessari utilitzar mètodes de síntesi més avançats [6].

5.1. MÈTODE DE COMBUSTIÓ DE GELS.

El terme *síntesi per sol-gel* designa la preparació de material inorgànic a partir d'un estat líquid i via polímers. Existeixen dues categories per diferenciar els precursors a utilitzar en aquest tipus de síntesi:

1. Precursors inorgànics: són sals metàl·liques on el lligant és un grup inorgànic (nitrat, clorur, sulfat, etc.). S'utilitzen en medi aquós.
2. Precursors metal·lorgànics: són els més utilitzats per a procediments sol-gel: són alcòxids, que presenten diferents grups -OR enllaçats al metall. Les reaccions es duen a terme en medi orgànic, i consten de dues etapes: l'hidròlisi i la posterior condensació.

Es tracta d'una via de síntesi en solució, àmpliament utilitzada per a la síntesi de composts multicomponents (com és el cas del sistema Y-Ba-Cu-O), que assegura un barrejat a nivell atòmic dels diferents cations que conformen el material. Aquest mètode permet la síntesi de pols nanocristal·lines a baixes temperatures.

El procés de síntesi sol-gel (fig. 5.1) consta de diferents etapes: 1: dissolució dels precursors, 2: polimerització, 3: assecat, i 4: posterior formació dels productes desitjats mitjançant tractaments tèrmics.



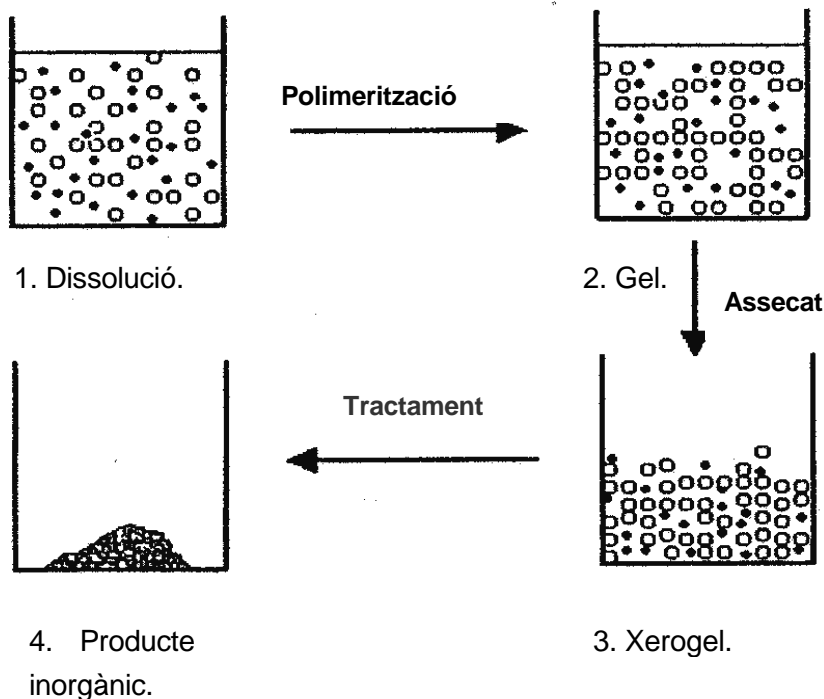


Figura 5.1 Etapes del procés de síntesi Sol-Gel tradicional, el metal·lorgànic.

5.1.1. Gelificació

És la primera etapa en el procés de síntesi una vegada s'han dissolt els materials de partida. Mitjançant reaccions d'hidròlisi/condensació, es formen les cadenes polimèriques que posteriorment s'aniran ramificant. D'aquesta manera, els 'clusters' formats seran cada vegada majors, arribant al que es coneix com a punt de gelificació, reconegut per l'augment sobtat de la viscositat de la solució. El producte és un gel que conté un esquelet polimèric, més o menys rígid, que conté una fase líquida continua.

5.1.2. Assecat

Es un tractament que consisteix en la extracció del dissolvent del gel format. Els tractaments utilitzats en aquest treball han estat l'assecat mitjançant estufa i assecat mitjançant microones. En el mètode de combustió de gels, utilitzat en el present projecte,



s'ha aplicat un assecat seguit d'autocombustió en una placa calefactora a una temperatura relativament baixa ($T < 300^\circ\text{C}$).

El producte resultant es denomina "xerogel" i no conté, en principi, dissolvent. Es freqüent que per les forces capil·lars algunes restes de dissolvent queden adherides al xerogel. Aquest consisteix en una xarxa polimèrica en la que s'hi troben retingudes les sals dissoltes finament disperses.

5.1.3. Combustió

Per tal d'obtenir el producte inorgànic a partir del xerogel és necessari assolir temperatures suficientment elevades per que el polímer es degradi, i sobretot per que hi hagi un aport d'energia al sistema suficient per activar la difusió, i per tant, la reacció química que doni lloc al producte desitjat.

Per una banda existeixen dos mètodes que es basen en provocar l'autocombustió del gel. D'aquesta forma la calor de reacció alliberada provoca la propagació de la combustió a les zones adjacents amb la qual cosa la reacció de combustió s'activa per ella mateixa (pel propi sistema). Les dues formes d'induir l'autocombustió del gel que han sigut provades en aquest treball per irradiació amb microones, i sotmetent la mostra a un flux d'aire suficientment calent com per activar la reacció de combustió.

D'altre banda, existeix el mètode basat en aportar la calor des d'una font externa per tal de generar la combustió del gel i, sobretot, la reacció que doni lloc a la formació del Y_2BaCuO_5 . En aquest cas la font de calor és un forn.

5.2. SÍNTESI PER POLIMERITZACIÓ AMB ACRILAMIDA.

Els gels de poliacrilamida són àmpliament utilitzats en el camp de la bioquímica per a la separació de molècules per electroforesi. Els principals avantatges d'aquesta via de síntesi són la solubilitat total del monòmer en aigua i l'elevada velocitat de polimerització.

L'esquelet format és totalment orgànic i conté retinguts els elements metàl·lics en solució. Difereix molt de les síntesi mitjançant precursors de base alcòxids, on la reactivitat del metall controla la reacció de polimerització i el propi metall es part integrant de la cadena polimèrica. Aquest mètode presenta diversos avantatges. La polimerització de l'acrilamida



és un procés ràpid i en el que no s'utilitzen dissolvents. A més el fet d'utilitzar precursors inorgànics fa que el procés sigui més simple i econòmic.

5.2.1. Polimerització de l'acrilamida

L'acrilamida és un monòmer orgànic de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$, on el doble enllaç carboni-carboni $\text{C}=\text{C}$ és el responsable de la reactivitat bis a bis a la reacció de polimerització. L'acció d'un iniciador, en forma radicalària, sobre el doble enllaç terminal d'una altre molècula permet la formació d'un dímer. Aquest procés es propaga mitjançant una reacció en cadena per formar grups polimèrics lineals.

La solució de poliacrilamida obtinguda és viscosa. L'obtenció d'una xarxa tridimensional a partir de les cadenes llargues d'acrilamida s'aconsegueix mitjançant l'ajut d'un agent reticulant, la bis-acrilamida (N,N'-metilendiacrilamida), que s'il·lustra a la figura 5.2. Consisteix en dos unitats acrilamida unides pels grups amida $-\text{CONH}_2$ mitjançant un grup metilè $-\text{CH}_2-$ sense que la seva reactivitat es vegi afectada.

La polimerització de l'acrilamida s'efectua generalment en medi aquós, a pH neutre, encara que existeix un interval de pH's vàlid per a la polimerització: 3-10. La reacció es pot iniciar simplement per activació tèrmica o per irradiació ultraviolada. Es coneixen com termopolimerització i fotopolimerització-UV respectivament. En el primer cas, l'iniciador α,α' -azoisobutironitril inicia la polimerització quan la temperatura de la solució assoleix els 80 °C. Pel que fa al segon cas, la irradiació amb UV de la 2,2-dietoxiacetofenona indueix una gelificació homogènia a temperatura ambient. Aquesta etapa de gelificació té lloc en uns 15 minuts, la qual cosa la fa atractiva des del punt de vista industrial (ja que és molt més ràpida que qualsevol dels mètodes sol-gel més comuns).

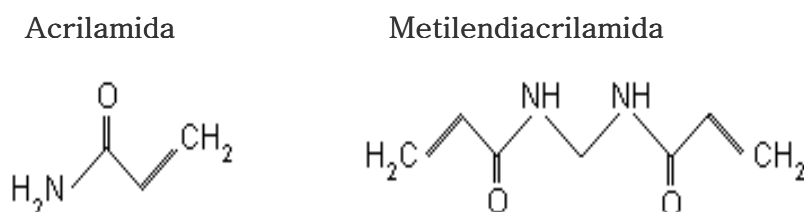


Fig. 5.2 Fórmula desenvolupada de l'acrilamida i metilendiacrilamida, agents utilitzats en aquest treball.



La natura de l'iniciador afecta principalment a la velocitat de polimerització, i tant la quantitat d'acrilamida com la relació acrilamida/bis-acrilamida controlarà la grandària dels porus continguts en el gel, la seva elasticitat i la seva homogeneïtat. Experiments anteriors demostraven que amb una relació acrilamida/bis-acrilamida de 8/1 i utilitzant α, α' -azoisobutironitril com a iniciador s'obtenien bons resultats experimentals en la síntesi de ceràmiques electròniques avançades. La totalitat de las mostres sintetitzades s'obtenen sota les condicions descrites anteriorment.

A la figura 5.3 es mostra un esquema del procés de gelificació de l'acrilamida i bis-acrilamida.

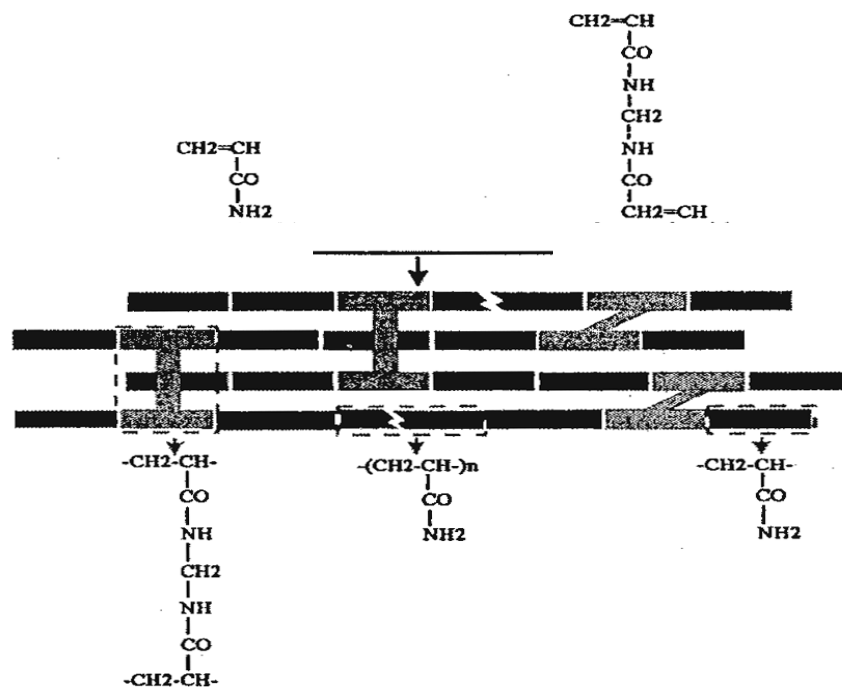


Fig. 5.3 Esquema del reticle acrilamida-bisacrilamida. Després de la gelificació, els cations metàl·lics es troben en el seu interior en forma de la sal corresponent (no representats).



Un efecte particularment important a considerar en la síntesi d'òxids ceràmics és que existeix una varietat de cations metàl·lics que inhibeixen la polimerització. Els elements de transició tals com Cu, Ni, Mn, l'itri i els elements metal·loides del grup del bismut impedeixen la formació del gel, formant complexes estables amb l'acrilamida mitjançant el grup amina. S'utilitzen dos mètodes per evitar-ho: 1) treballar amb concentracions de cations extremadament baixes, o, 2) essent el més utilitzat, afegir un agent quelant. D'aquesta manera, es formarà un complex estable amb el catió metàl·lic i s'evitaran reaccions paràsites durant la polimerització. El més utilitzat és l'àcid etilendiaminatetraacètic, $H_4(EDTA)$. El metall forma enllaços semi-covalents amb els àtoms de nitrogen i oxigen de la molècula d'EDTA (fig. 5.4), permetent treballar amb grans concentracions de cations en solució, que augmentaran la relació pols/orgànic, i per tant el rendiment.

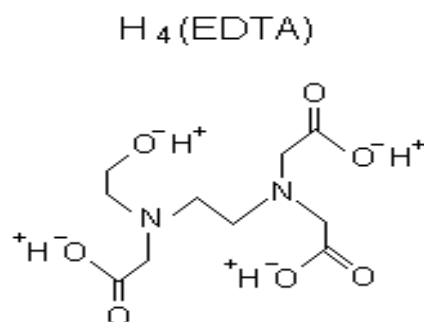


Fig. 5.4 Estructura química de l'EDTA.



6. EXPERIMENTAL

6.1. Equipament

Per a la realització d'aquest treball ha estat necessari l'ús de diversos instruments, que es resumeixen a la taula 6.1. En primer lloc, per a la síntesi de la fase verda, s'ha utilitzat un instrument diferent per a cadascuna de les tres vies de síntesi. Per a l'autocombustió induïda per microones s'ha utilitzat un aparell de microones domèstic de marca "Team" i model "WP700P17". Per a la síntesi induïda per aire calent s'ha utilitzat una pistola d'aire de marca "Black & Decker" model "KX1688". Finalment, per a la tercera via de síntesi, els cicles tèrmics, s'ha utilitzat un forn "Carbolite 215ELF11/14/201" que incorpora un controlador "Fuji PXW-4".

Per a la caracterització dels productes de la síntesi s'han utilitzat dos instruments. En primer lloc, un difractòmetre de raigs X "Siemens D-500", per a fer el seguiment de l'evolució de les reaccions generades en les síntesis. Les mesures de la grandària de partícula s'han dut a terme a partir de les observacions de microscòpia electrònica de rastreig (SEM) "Hitachi H-4100FE".

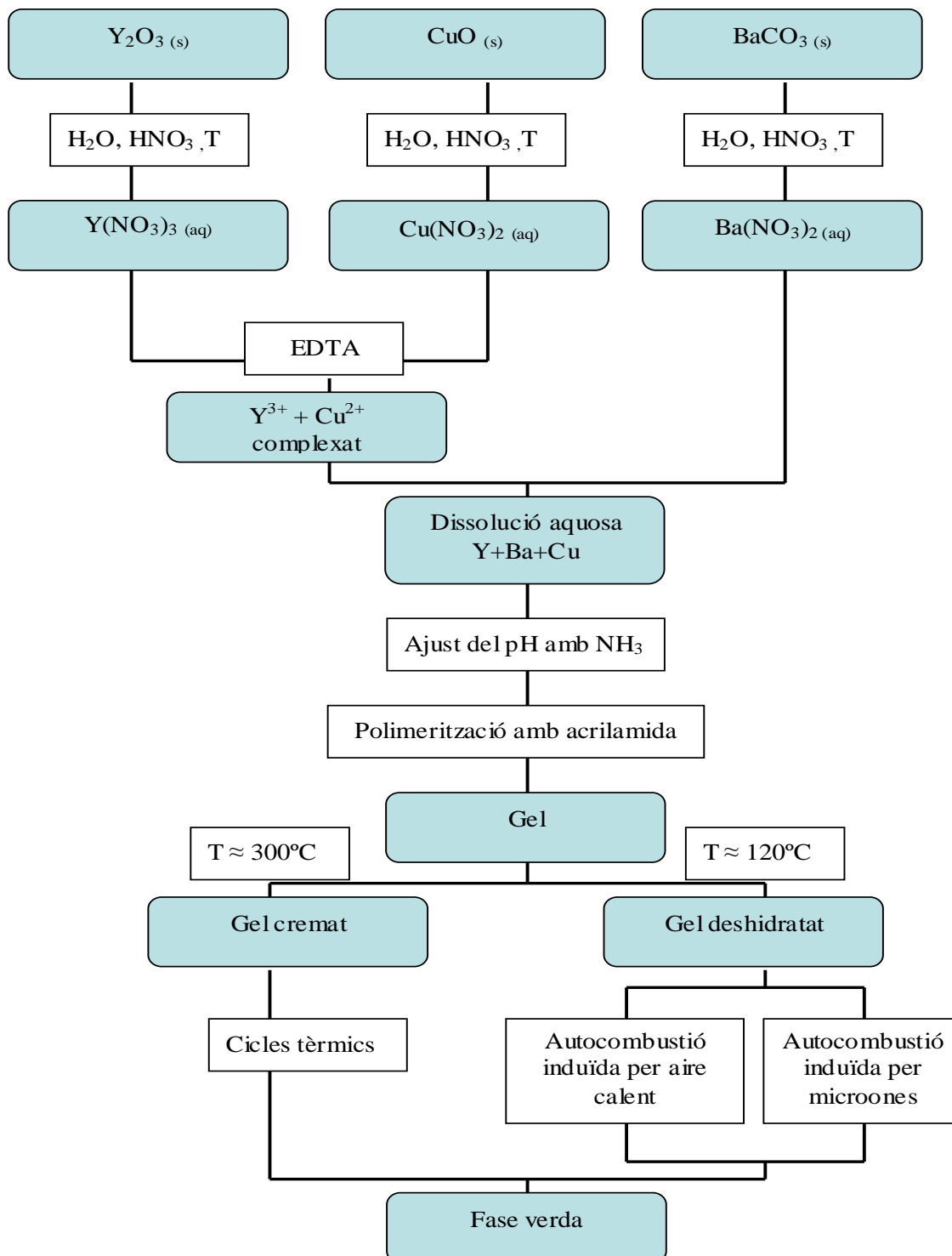
Instrument	Marca	Model	Potència
Microones	Team	WP700P17	700 W
Pistola d'aire calent	Black & Decker	KX1688	1600 W
Forn	Carbolite	215ELF11/14/201	---
Controlador del forn	Fuji	PXW-4	---
SEM	Hitachi	H-4100FE	---
DRX	Siemens	D-500	---

Taula 6.1



6.2. Disseny d'experiments. Diagrama de flux

A continuació es mostra, mitjançant un diagrama de flux, el treball experimental que s'ha seguit en l'elaboració d'aquest projecte.

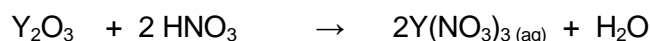
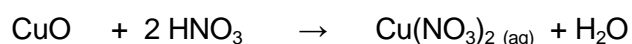


6.3. Experimental

Com s'ha vist al diagrama de flux el procés de síntesi per combustió en gels consta de dues grans etapes. La primera és la preparació del xerogel a partir de les dissolucions aquoses, i la segona la formen els diferents processos de combustió utilitzats per tal d'obtenir la fase (211).

6.3.1. Preparació del gel

Es pesen les quantitats estequiomètriques per a 100 g de fase verda de cadascun dels precursors, BaCO₃ 99,99 %, CuO 99,99 %, i Y₂O₃ de puresa 99,9%. A continuació es dissolen les sals per separat, en aigua destil·lada i la quantitat estequiomètrica d'àcid nítric més un petit excés (per a provocar un pH àcid, evitant així la hidròlisi dels cations), i escalfant. Els volums associats a aquest procés han de ser els mínims possibles per tal d'evaporar d'una forma més ràpida el gel.



Es ben sabut els cations Cu²⁺ i Y³⁺ (cations divalents metàl·lics i trivalents, en general) inhibeixen la polimerització de l'acrilamida. Per evitar-ho es complexen mitjançant l'addició d' EDTA a la solució de coure i itri. La quantitat d' EDTA afegida serà l'estequiomètrica assumint la formació d'un complex 1:1, i el pH s'ajustarà a ≅ 3. La complexació dels dos cations està fortament afavorida, per la qual cosa la reacció estarà desplaçada cap a la formació dels respectius complexos.

Una vegada afegida la solució de bari, es neutralitza el medi afegint amoníac, fins a arribar a pH=5. A continuació es gelifica la dissolució de la següent manera: la concentració d'acrilamida és d'un 10% pes/volum respecte del volum total, i la del reticulant (N,N'-metilenbisacrilamida) un 12,5% pes/pes respecte de la acrilamida. A continuació s'afegeix una punta d'espàtula d'iniciador (α-azoisobutironitril). A 80 °C aproximadament es produeix la polimerització.



Una vegada obtingut el gel, es varen calcinar a una temperatura de uns 200 °C. En aquesta etapa té lloc la pèrdua de l'aigua retinguda al gel i la combustió parcial de la matèria orgànica. El resultat és una cendra esponjosa negra totalment homogènia, que anomenarem *cendra*. Una vegada calcinat es va moldre fins a obtenir una pols fina i de grandària homogènia.

6.3.2. Combustió dels gels.

Arribat aquest punt, s'han establert tres possibles vies per a aconseguir la combustió del gel i, simultàniament, amb la calor generada, la reacció química que doni lloc a la fase verda.

Per una banda existeixen dos mètodes que es basen en generar l'autocombustió del gel. D'aquesta forma amb la calor alliberada pel propi sistema hi ha suficient energia com per activar la reacció dels òxids per donar lloc a la fase verda. Les dues formes d'induir l'autocombustió del gel són per irradiació amb microones i sotmetre la mostra a un flux d'aire suficientment calent com per activar la reacció de combustió.

D'altre banda, existeix el mètode basat en aportar la calor des d'una font externa per tal de generar la combustió del gel i, sobretot, la reacció que doni lloc a la formació del Y_2BaCuO_5 . En aquest cas la font de calor és un forn.

6.3.3. Autocombustió induïda per microones.

Per fer aquest experiment es va partir del gel hidratat (Fig. 6.1), i no pas del gel cremat (cendres). Això és degut a que aquest cas l'estratègia es basa en obtenir energia de la combustió de la part orgànica, i en el gel cremat se n'ha eliminat bona part. A més, en estar deshidratat, s'estalvia l'energia necessària per a evaporar l'aigua present. D'aquesta forma el sistema assolirà temperatures molt elevades durant un període de temps molt curt, per tant el creixement de les partícules estarà molt limitat.





Fig. 6.1. Imatge del gel hidratat utilitzat en la via de síntesi d'autocombustió induïda per microones.

Posteriorment es va repetir l'experiment partint del gel deshidratat (Fig. 6.2). Es varen pesar 102 g de gel hidratat i es va deixar assecat a l'estufa a 110°C durant tres dies. La massa del gel deshidratat va ser de 79 g.



Fig.6.2. Imatge del gel deshidratat.



Per dur a terme aquest experiment es va construir un recipient d'alúmina porosa (material resistent a elevades temperatures). Es tractava d'un recipient de base quadrada de 8x8 cm per la part interior, amb unes parets de 1.5 cm d'alçada i obert per la part superior.

Es va posar 30g del gel hidratat el recipient d'alúmina. Es va protegir la cambra de l'aparell de microones (domèstic) amb plaques de kowool, que es suposa transparent a la radiació de microones (Figura 6.3).

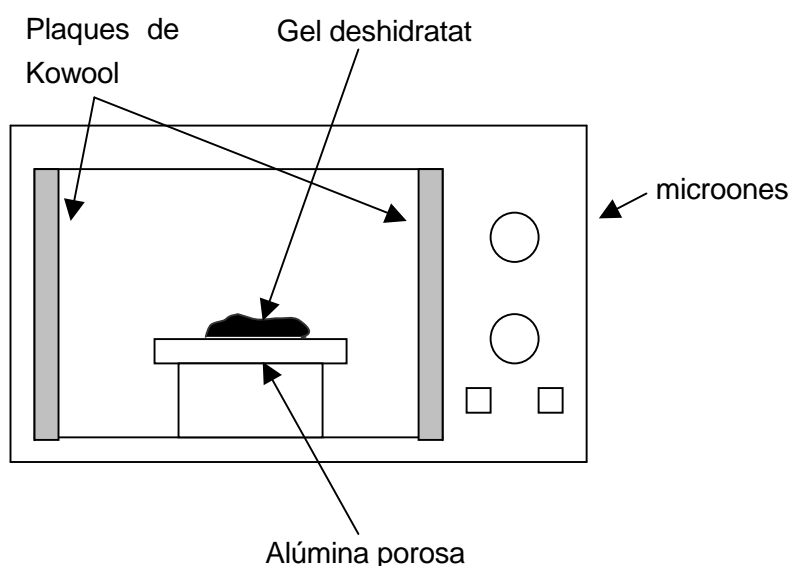


Fig. 6.3. Representació esquemàtica de l'instrument utilitzat en la síntesi per irradiació de microones.

El primer fenomen que es va observar després de començar a irradiar va ser la deshidratació del gel. A mesura que s'irradiava el material s'anava escalfant, fins que va assolir una determinada temperatura a la qual es va produir l'autocombustió amb formació de flama. Per això, a partir d'aquest moment es va deixar d'irradiar de forma contínua, i es va anar irradiant de forma intermitent per tal de mantenir el procés. En determinats moments la temperatura que assolía el sistema era tant elevada que s'arribava a generar plasma. En aquest moment es va creure convenient posar fi a l'experiment. El resultat d'aquest experiment va ser la carbonització del gel (Fig. 6.4).





Fig. 6.4. Imatge del producte final obtingut via autocombustió induïda per microones.

6.3.4. Autocombustió induïda per aire calent

Per fer aquest experiment també es va partir del gel hidratat, i no pas del gel cremat. Això és degut a que, al igual que l'autocombustió induïda per microones, l'estratègia es basa en obtenir energia de la combustió de la part orgànica, i en el gel cremat se n'ha eliminat bona part.

El dispositiu en el que es va fer l'experiment es basa en un tub d'acer de 1.6 cm de diàmetre intern i de 100 cm de longitud col·locat de forma vertical (Fig. 6.5). A la part inferior s'hi col·loca una pistola d'aire calent, que genera aire a una temperatura de 300-350 °C. En l'extrem del tub s'hi va col·locar una reixeta metàl·lica que servia com a suport per a la mostra (a l'extrem inferior) i per retenir les partícules impulsades pel corrent d'aire (a l'extrem superior). El sistema de recollida de partícules es preveia que no tindria un bon rendiment, però que es pretenia millorar si els resultats de l'experiment eren òptims.



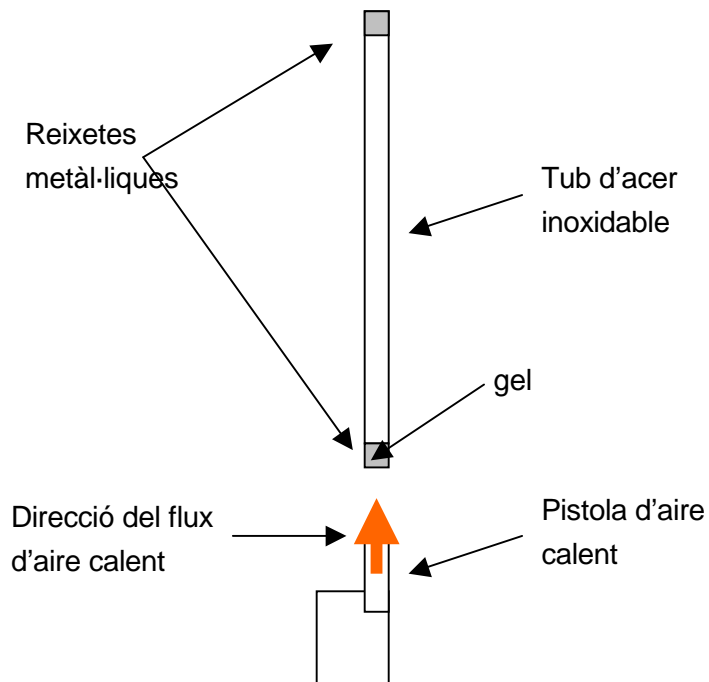


Fig. 6.5 Representació esquemàtica de l'instrument utilitzat per a la síntesi per autocombustió induïda per aire calent.

Per fer l'experiment es varen introduir 14 g de gel hidratat a l'interior del tub. En escalfar es va veure com s'iniciava l'autocombustió i com el tub es posava al roig. L'operació va durar uns 6 minuts. En acabar l'experiment es va observar que a la reixeta de l'extrem superior no hi havia restes de la pols del producte, de forma que es va recollir el gel cremat de la part inferior. S'obtingueren uns conglomerats de diferents tonalitats entre marró i negre, segons els graus de combustió (no homogeni arreu del producte). A continuació es va moldre (Fig. 6.6).





Fig. 6.6. Producte final obtingut per autocombustió per aire calent.

Es va considerar que la gran quantitat d'aigua retinguda en el gel dificultava el procés, ja que en primer lloc s'havia d'evaporar i després s'iniciava la combustió. Per això es va decidir repetir l'experiment, però en aquest cas amb gel deshidratat.

Es varen pesar 130 g de gel hidratat i es varen deixar tres dies a l'estufa a una temperatura de 110 °C. El pes del gel deshidratat va ser de 102 g. Se'n va pesar 15 g per fer l'experiment seguint les mateixes pautes que en el cas anterior. L'experiment va durar 4min 30 seg. En aquest cas també ha tingut lloc l'autocombustió del gel.

6.3.5. Calcinació. Cicles tèrmics

Per tenir uns primers resultats a partir dels quals es puguin treure unes primeres conclusions, es va establir una taula d'experiments a realitzar. Per dissenyar aquest quadre d'experiments es varen considerar diferents variables: la temperatura del 'plateau' i l'atmosfera de reacció.



Experiment	Material de partida	T / °C	Rampes / °C	Temps de 'plateau'	Atmosfera
1	Cendres	700	300 °C/h	4h	Aire
2	Cendres	800	300 °C/h	4h	Aire
3	Cendres	900	300 °C/h	4h	Aire
4	Cendres	700	300 °C/h	4h	O ₂
5	Cendres	800	300 °C/h	4h	O ₂
6	Cendres	900	300 °C/h	4h	O ₂
7	Cendres	950	300 °C/h	4h	Aire

Taula 6.2

Per dur a terme aquests experiments, es va utilitzar una càpsula de porcellana com a recipient per a les cendres. Aquesta càpsula de secció rectangular (35x25mm) i de parets molt baixes (≈ 4 mm). Es va considerar adequat l'ús d'un recipient d'aquestes característiques, ja que permet un fàcil bescanvi de l'atmosfera, i per tant facilita la cinètica de la reacció. Els cicles tèrmics en un forn, programant el perfil de les rampes i el temps de plateau, segons s'especifica a la taula anterior (taula 6.2).

A partir dels resultats obtinguts en aquests primers experiments es va continuar amb cicles tèrmics entre 900 i 950 °C amb diferents temps de plateau (en els que s'obtingué la fase verda, Fig. 6.7), amb l'objectiu d'optimitzar el procés.





Fig. 6.7. Imatge de la fase verda, Y211, obtinguda mitjançant calcinació a 950°C durant 4 hores.

Finalment es varen fer les anàlisi de composició per DRX de tots aquests darrers productes obtinguts. Una vegada conegudes les composicions (l'abast de la reacció) es varen seleccionar algunes mostres per a observar amb el microscopi electrònic de rastreig (SEM), per tal de poder fer mesures de la grandària de les partícules obtingudes.





7. RESULTATS I DISCUSSIÓ

7.1. Autocombustió induïda per microones.

El diagrama de DRX, fet a partir de les cendres seleccionades a partir del producte obtingut a (fig. 7.1), mostra una banda que posa de manifest la presència de fase orgànica, la qual cosa significa en que la combustió no ha estat complerta. D'altra banda, apareixen pics que corresponen a $BaCO_3$ i Y_2O_3 i a una menor proporció de $Cu_2Y_2O_5$. Aquesta composició presenta una semblança considerable amb la que s'obté aplicant un cicle tèrmic a $700^\circ C$ durant 4 hores, la qual cosa fa pensar que la temperatura assolida no és gaire més elevada.

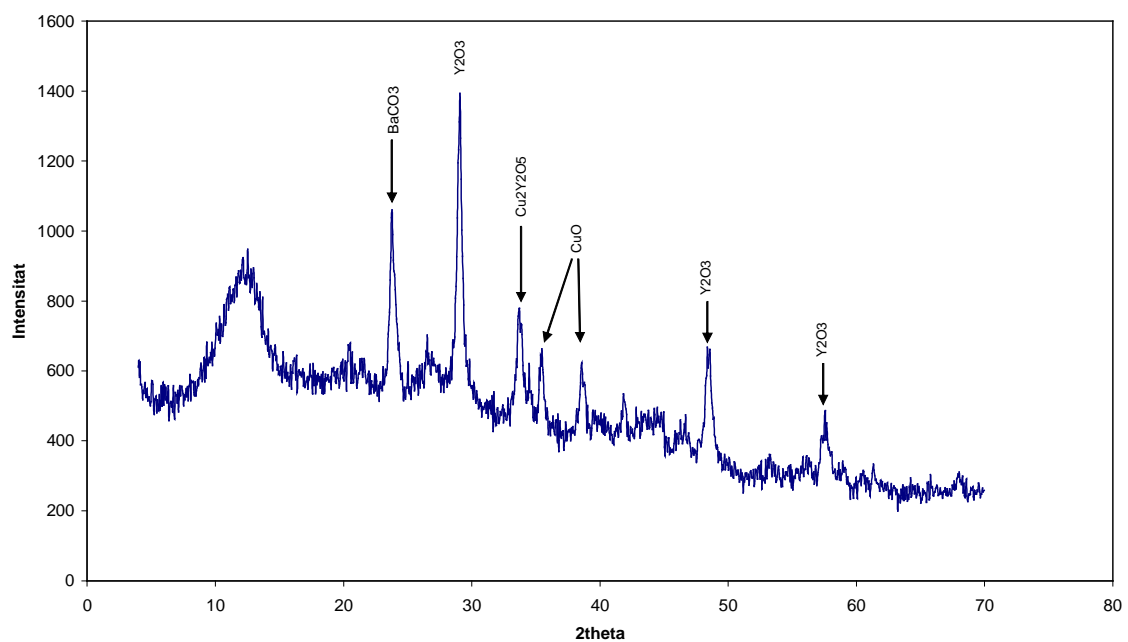


Fig. 7.1 Diagrama de difracció de raigs X del producte obtingut per autocombustió induïda per microones (FM-25).

Una vegada analitzats, es pot dir que els resultats obtinguts mitjançant aquest mètode no són del tot satisfactoris. En primer lloc, per que no s'ha obtingut el producte desitjat, és a dir, la fase verda. Si ens fixem en un dels productes obtinguts, $Y_2Cu_2O_5$, veiem que no



conté Ba, ja que no hi ha hagut un aport d'energia suficient per que la descarbonatació fos possible. Això significa que la temperatura assolida per el sistema, provinent de l'autocombustió del gel, no ha estat suficient per activar totalment la formació de Y_2BaCuO_5 . Però, des d'un punt de vista composicional, es destacable el fet que mitjançant aquest mètode s'ha obtingut, en tant sols uns minuts, resultats similars a calcinar les cendres a 700 °C durant 4 hores.

Cal destacar que el mètode d'autocombustió induït per microones la reproduïbilitat és millorable. Això és deu a que la temperatura assolida i el temps de combustió (el perfil de temperatures amb el temps) depèn totalment de les característiques del gel, no es pot controlar. Cal recordar també, que durant l'experiment s'anava apagant i encenent el microones de forma intermitent, degut al perill que causa la formació de plasma. D'aquesta forma, la intensitat de la radiació no era constant i, ni molt menys, controlada, per tant, impossible de reproduir. A més a més, degut a la formació de flama o plasma durant el procés, la temperatura no és constant a tot el sistema.

D'altre banda, cal recordar que l'instrument utilitzat –microones domèstic- genera un camp electromagnètic inhomogeni, la qual cosa condueix a la formació de plasma. Amb aparells de microones de laboratori, que generen un camp homogeni, s'evitaria aquest problema, de forma que, possiblement, es podrien millorar els resultats obtinguts.

7.2. Autocombustió induïda per aire calent.

El diagrama corresponent a la mostra FM-11 (fig. 7.2), realitzat a partir de gel hidratat, mostra uns pics nets sense bandes que indiquen que no hi ha restes de fase amorfa (que en aquest cas es tradueix en fase orgànica). Això significa que la combustió del gel ha estat completa. D'altra banda, si s'analitzen els pics, s'observa que corresponen a Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO i a una menor proporció de $YBa_2Cu_3O_6$. Aquesta composició presenta una semblança considerable amb la que s'obté aplicant un cicle tèrmic a 800°C durant 4 hores, la qual cosa fa pensar que la temperatura assolida no és gaire més elevada.



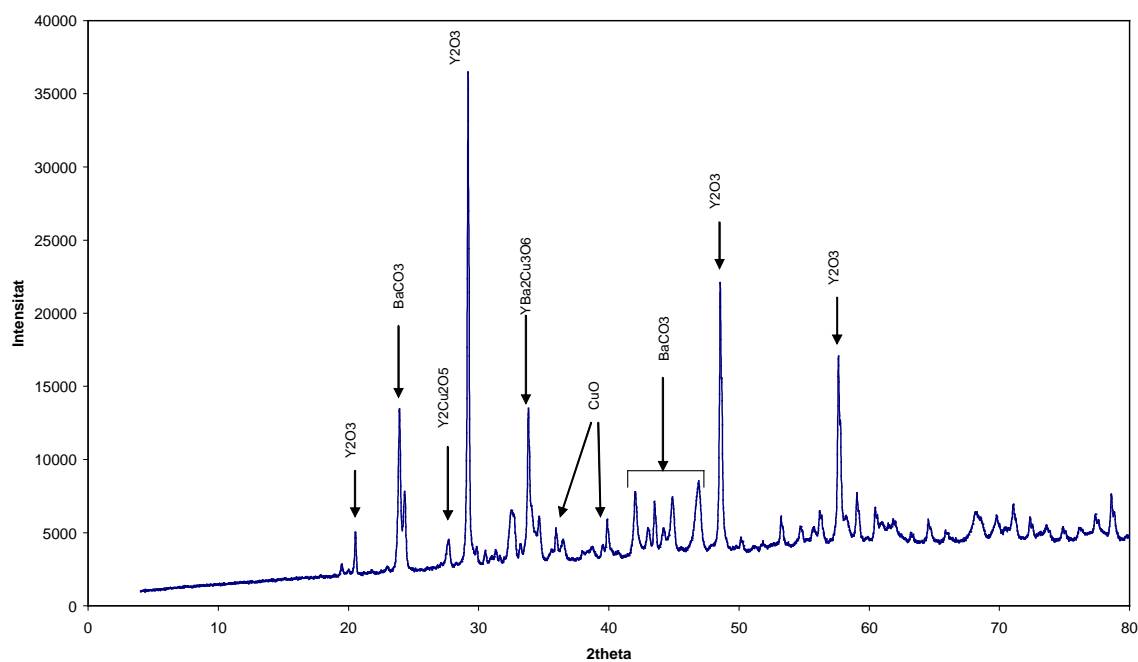


Fig. 7.2 Diagrama de difracció de raigs X del producte obtingut per autocombustió induïda per aire calent a partir del gel hidratat (FM-11).

El diagrama corresponent a la mostra FM-26 (fig. 7.3), realitzat a partir de gel deshidratat, mostra una gran banda que pot indicar dues possibilitats. La primera, que hi ha una gran quantitat de fase amorfa, la qual cosa significa que la combustió del gel no ha estat completa. L'altre possibilitat és que, tot i haver hagut difusió dels cations, no s'hagin formats cristalls, és a dir, la cristal·lització no sigui completa. D'altra banda, es poden observar els pics corresponents a Y_2O_3 i $BaCO_3$. El diagrama no permet saber si s'ha format $Y_2Cu_2O_5$ o bé $YBa_2Cu_3O_6$, és a dir, no permet saber si hi ha hagut reacció.



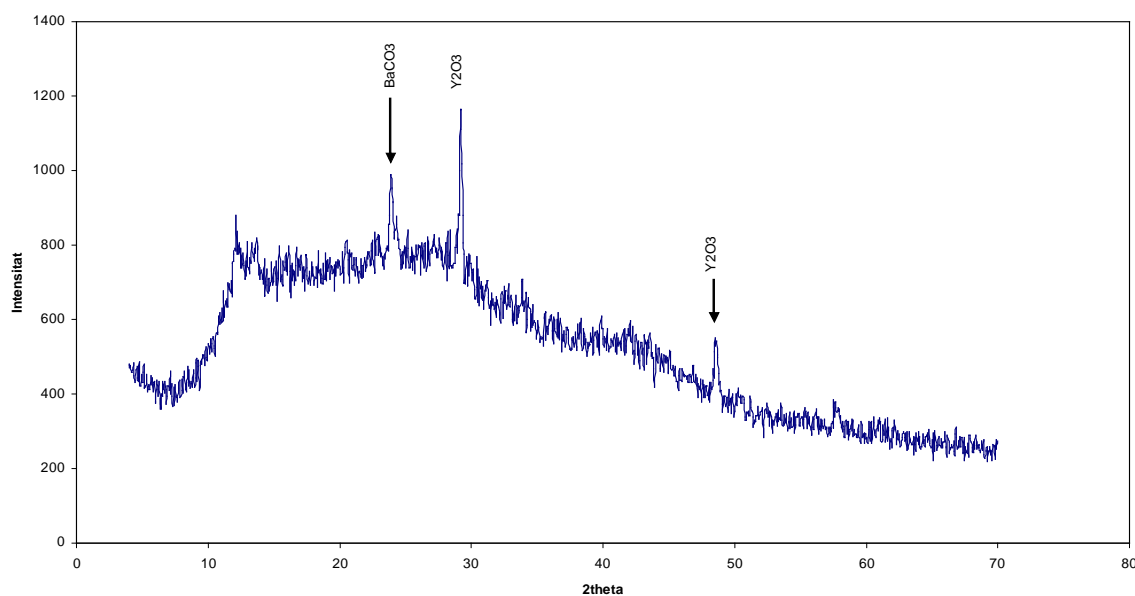


Fig. 7.3 Diagrama de difracció de raigs X del producte obtingut per autocombustió induïda per microones a partir del gel deshidratat (FM-26).

Una vegada analitzades les cendres, es pot dir que els resultats obtinguts mitjançant aquest mètode tampoc són del tot satisfactoris. Sembla que no s'ha obtingut el producte desitjat -la fase verda-, o bé, la quantitat obtinguda és massa petita per a poder ser detectada. Però és destacable el fet que s'han pogut induir determinades reaccions que tenen lloc a temperatures d'uns 800 °C

Si ens fixem en el producte obtingut en la mostra FM-11 (és la millor de les dues mostres obtingudes per aquest mètode) veiem que és pobre en Y i Ba, ja que no hi ha hagut un aport d'energia suficient. Això significa que la temperatura assolida per el sistema, provinent de l'autocombustió del gel, no ha estat suficient per activar, de forma clara, la formació de la fase verda Y_2BaCuO_5 . Cal destacar, però, que millorant les condicions de treball, com per exemple optimitzant la relació combustible-comburent (que permeti assolir la temperatura màxima) s'assolirien temperatures més elevades que permetrien, tal vegada, obtenir fases de més alta temperatura -fase verda-.



7.3. Calcinació. Cicles tèrmics

Els resultats de tots els experiments fets es resumeixen a la taula 7.1 que es presenta a continuació. En aquesta, s'hi indiquen les variables de l'experiment, així com els resultats de l'anàlisi per DRX i la grandària de partícula mesurada a partir de les imatges de SEM (només en les tres mostres seleccionades).



Mostra	T / °C	Temps de 'plateau'	Atm	Resultat	Grandària
FM-2	700	240 min	aire	No reacció	
FM-3	800	240 min	aire	No reacció	
FM-4	800	240 min	aire	No reacció	
FM-5	900	240 min	aire	Reacció parcial	
FM-6	950	240 min	aire	Fase verda	
FM-7	900	480 min	aire	Fase Verda	
FM-8	700	240 min	O ₂	No reacció	
FM-9	800	240 min	O ₂	No reacció	
FM-10	900	240 min	O ₂	Reacció parcial	
FM-12	950	120 min	aire	Fase verda	
FM-13	950	60 min	aire	Fase verda	
FM-14	950	30 min	aire	Fase verda	
FM-15	950	15 min	aire	Fase verda	
FM-16	950	5 min	aire	Fase verda	<300 nm
FM-17	935	60 min	aire	Fase verda	<400 nm
FM-18	925	60 min	aire	Reac. casi total	
FM-19	925	120 min	aire	Fase verda	<600 nm
FM-20	910	120 min	aire	Fase verda	
FM-21	910	60 min	aire	Reac. casi total	
FM-22	910	45 min	aire	Reac. casi total	
FM-23	935	30 min	aire	Reac. casi total	
FM-24	925	80 min	aire	Fase verda	
FM-27	917	100 min	aire	Fase verda	
FM-28	955	1 min	aire	Fase verda	
FM-29	945	10 min	aire	Fase verda	
FM-30	945	15 min	aire	Fase verda	

Taula 7.1



Dels primers experiments fets permeten treure unes primeres conclusions. De la mateixa manera permeten avaluar les reaccions que tenen lloc a cada temperatura.

En el diagrama de difracció de raigs X corresponent a l'experiment realitzat en aire a 700 °C durant 4 hores (fig. 7.4) es pot veure que a aquesta temperatura tant sols té lloc una reacció parcial entre el CuO i el Y_2O_3 per formar $Cu_2Y_2O_5$. El $BaCO_3$ no ha assolit una temperatura suficient per a descomposar. A més, es pot observar una petita banda, que indica que el gel no s'ha descompost totalment. Així doncs, aquesta temperatura és insuficient per a obtenir fase verda.

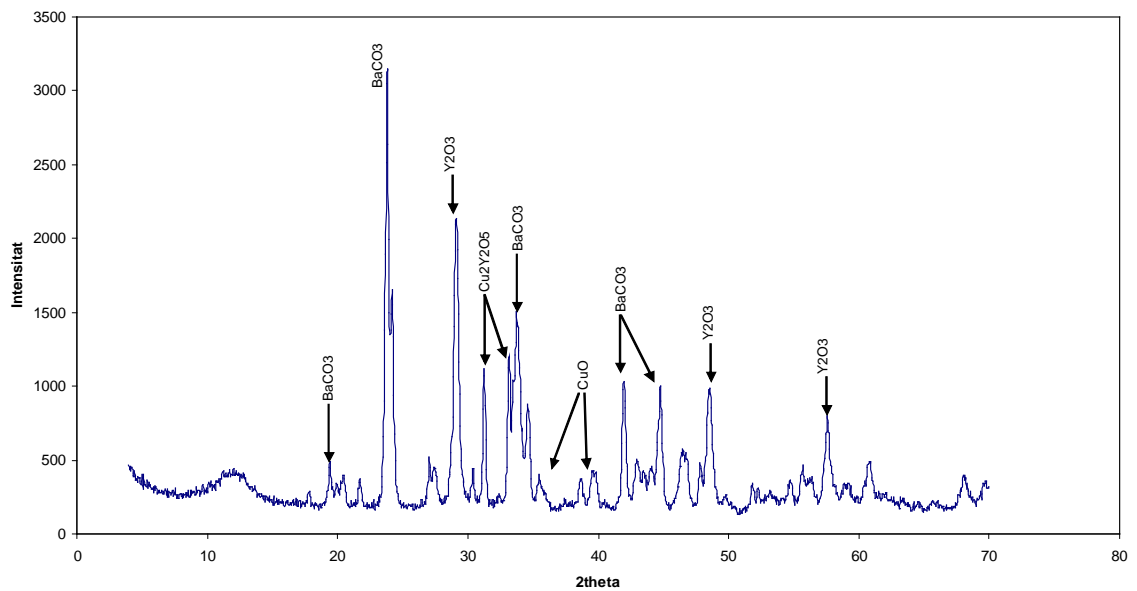


Fig. 7.4 Diagrama de difracció de raigs X del producte obtingut mitjançant un cicle tèrmic a 700°C durant 240 minuts (FM-2).



En el diagrama de difracció de raigs X de l'experiment fet a 800 °C en aire durant 4 hores (fig. 7.5) continua apareixent el $Y_2Cu_2O_5$. A més, es mostra la formació d'un nou compost, el $YBa_2Cu_3O_6$, format a partir de les tres sals. Això significa que a aquesta temperatura ja hi té lloc la descomposició del $BaCO_3$. Tot i així, la temperatura no és suficient per a descomposar majoritàriament el carbonat de bari, i per tant, per a que es formi la fase verda.

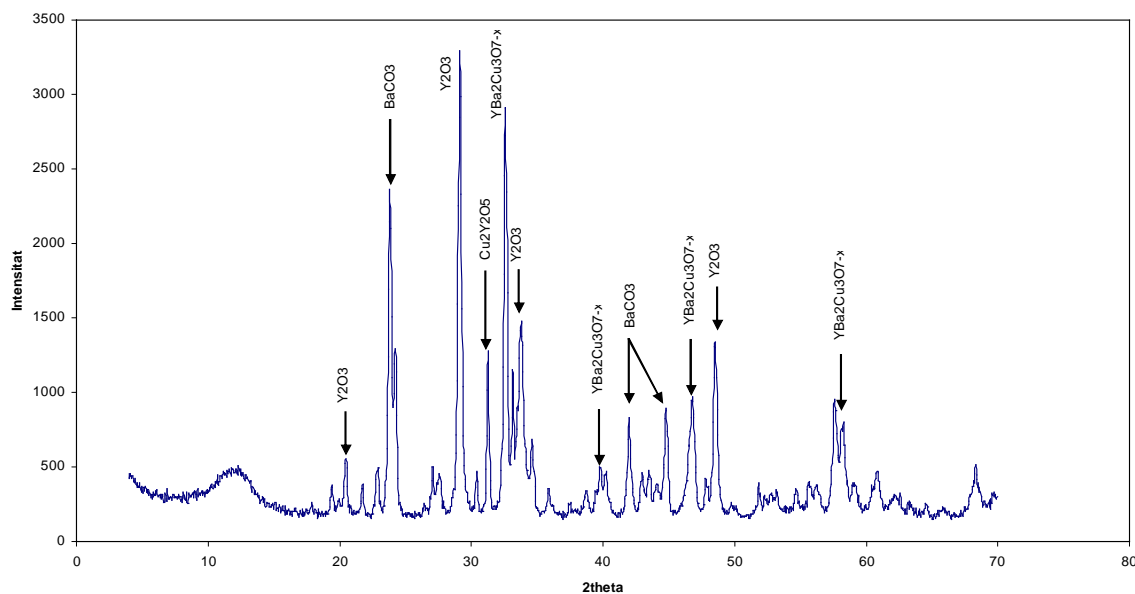


Fig. 7.5. Diagrama de difracció de raigs X del producte obtingut mitjançant un cicle tèrmic a 800°C durant 240 minuts (FM-4).

A 900 °C en aire durant 4 hores (fig. 7.6), ja s'observa la formació de la fase verda, Y_2BaCuO_5 , i no s'observa cap altre producte de reacció (com el $Y_2Cu_2O_5$ o el $YBa_2Cu_3O_5$). Però la reacció de formació de fase verda no és completa, ja que queden petites quantitats de els precursors de partida. En un experiment fet en les mateixes condicions però amb un temps de plat de 8 hores (mostra FM-7) es veu, novament, que s'obté la fase verda i on la reacció és gairebé completa, encara que continuen quedant algunes restes de els òxids/carbonats de partida. Així doncs, a la temperatura de 900°C es comença a formar la fase verda, però és insuficient per a completar la reacció fins i tot per a temps excessivament llargs per a poder obtenir partícules de petita grandària.



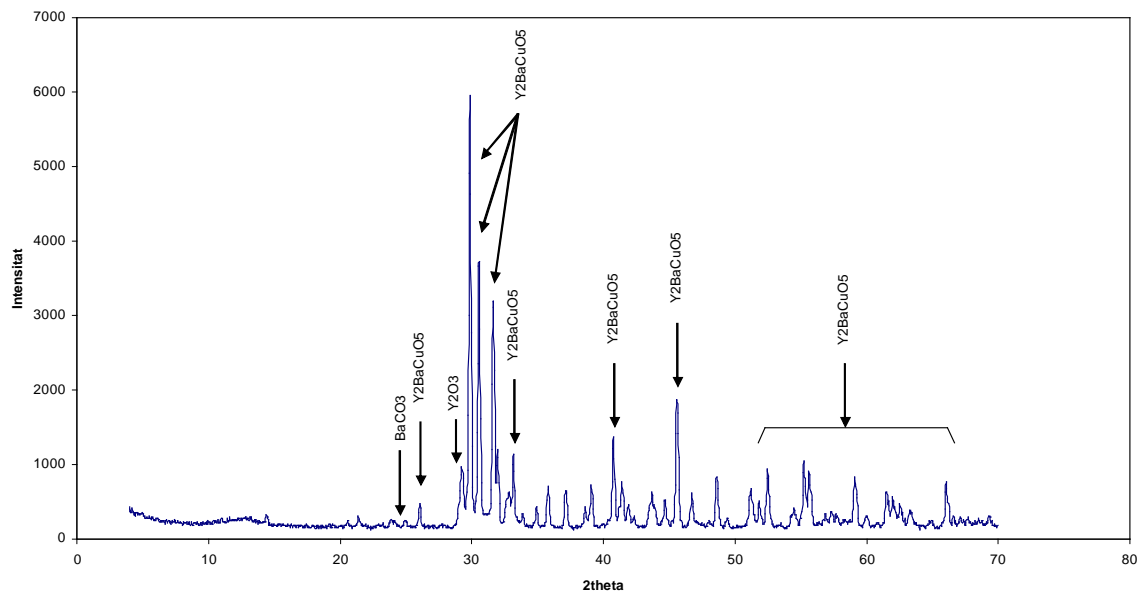


Fig. 7.6 Diagrama de difracció de raigs X del producte obtingut mitjançant un cicle tèrmic a 900°C durant 240 minuts (FM-5).

Fent l'experiment a 950 °C durant 4 hores (fig. 7.7) la reacció ja es dona en tota la seva extensió donant un únic producte: la fase verda. Tal i com es pot veure a la figura 7.7 mostra el difractograma, no apareix cap altre producte i tampoc queden restes dels reactius de partida.

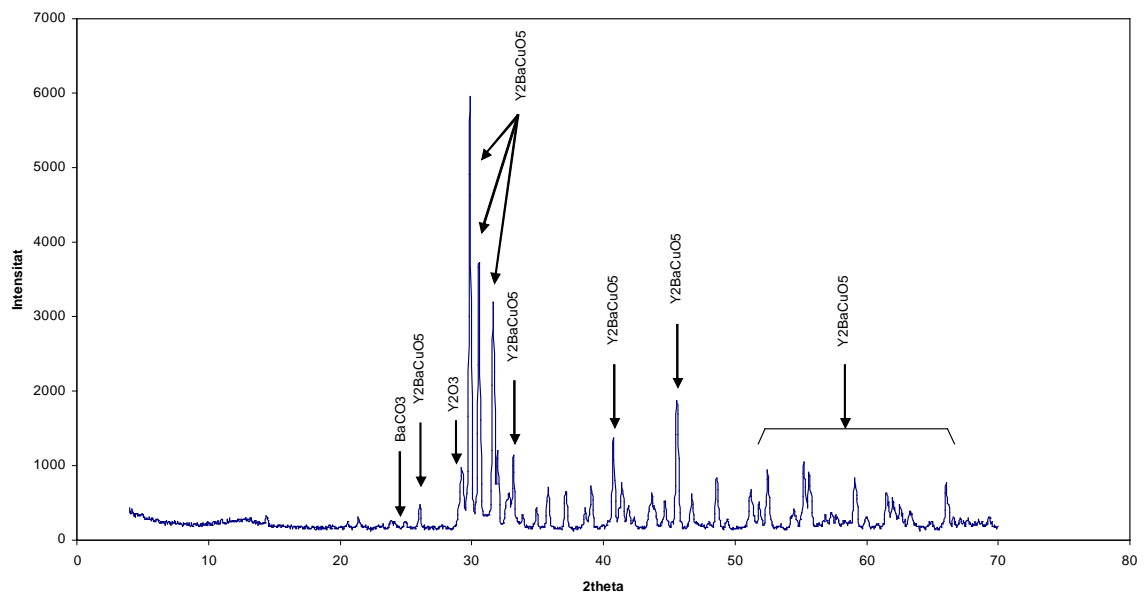


Fig. 7.7 Diagrama de difracció de raigs X del producte obtingut mitjançant un cicle tèrmic a 950°C durant 240 minuts (FM-6).



En els mateixos experiments utilitzant O_2 com a atmosfera de reacció, els resultats de difracció de raigs X són idèntics als obtinguts utilitzant aire com a atmosfera de reacció, per a cadascuna de les temperatures.

Atesos els resultats, no es continua experimentant amb O_2 com a atmosfera, ja que s'obtenen els mateixos resultats que utilitzant aire com a atmosfera i, a més, suposa una complicació a l'hora de dur a terme l'experiment. Pel que fa a les temperatures, només a partir de 900°C s'observa la formació de fase verda i només 950°C s'obté una total formació de la fase verda. Així doncs, només es segueix experimentant utilitzant aire com a atmosfera de reacció i a temperatures superiors a 900°C (entre 900 i 950°C), i amb temps de 'plateau' inferiors a les 4 hores.

Seguidament, es continuen fent cicles tèrmics a 950°C , però reduint el temps del plateau, amb l'objectiu de saber quin és el temps mínim de plateau necessari per obtenir la fase verda (211). Veiem que fins i tot per a temps molt curts de plateau (5 min.) s'obté la fase verda.

Posteriorment, s'han dut a terme cicles tèrmics a temperatures intermitjes i amb diferents temps de plateau. Els resultats de tots els cicles tèrmics fets a temperatures entre 900 i 955°C i amb diferents temps de plateau (taula 7.1) ens permet representar un diagrama temperatura-temps (fig. 7.8). Els punts negres corresponen als 'plateaus' als quals la reacció és completa, i els quadres corresponen als 'plateaus' als quals, tot i que s'ha obtingut fase (211), no s'ha aconseguit completar la reacció, si no una reacció parcial.



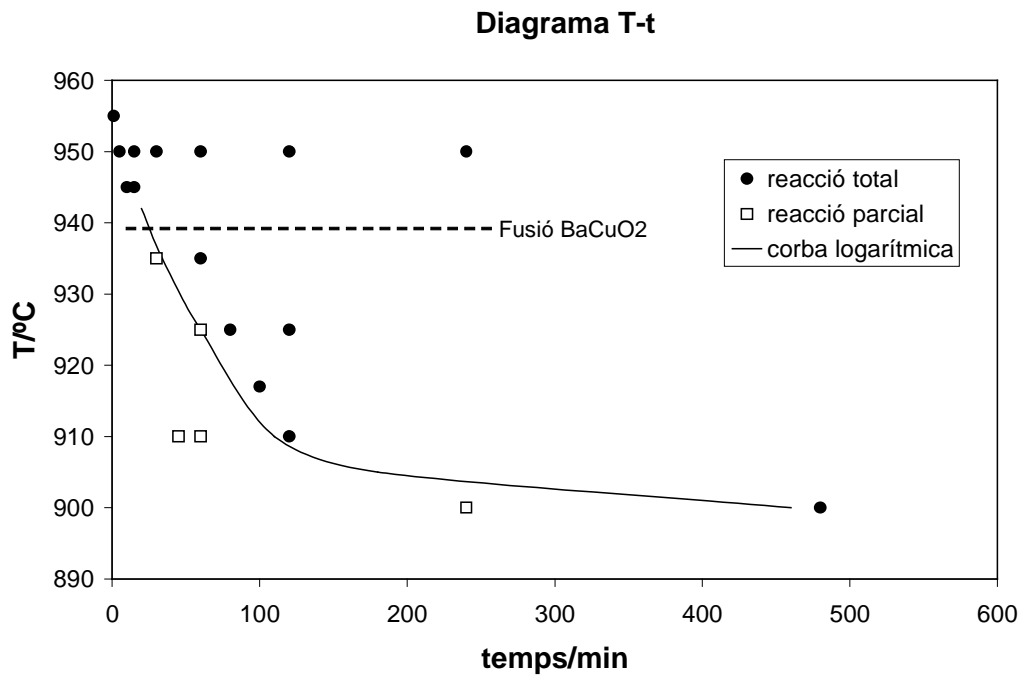


Fig. 7.8. Resultats dels diferents cicles tèrmics per a cada condició de temperatura-temps de 'plateau'. Els punts negres representen les condicions en les que la formació de fase verda és total, mentre que als quadres, la formació de fase verda és parcial.

Això permet dibuixar una corba que separi la regió en la que la reacció és completa de la regió en la que la reacció és parcial. Aquesta corba té una forma logarítmica, i respon a l'equació:

$$T = \frac{ctn}{Ln t}$$

que és el producte d'igualar les equacions del grau d'avenç:

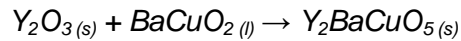
$$\alpha = kt^{1/2}$$

i de la constant cinètica en funció de la temperatura:

$$K = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$



A la figura 7.8, s'observa que a temperatures superiors a 940 °C els temps necessaris per a completar la reacció són molts curts, probablement degut a que el mecanisme de reacció es diferent en comparació amb temperatures inferiors. Com s'havia vist al capítol de reactivitat del sistema Y-Ba-Cu-O, a 930-940 °C té lloc la fusió de la fase BaCuO₂ (com s'indica a la figura 7.8). Així per sobre d'aquesta temperatura, la reacció de formació de la fase verda:



té lloc entre una fase líquida (BaCuO₂) i una sòlida (Y₂O₃). La presència d'una fase líquida millora la difusió, i per tant, accelera la reacció.

Així doncs, La corba de tipus logarítmica de la figura 7.8 descriu quin és el temps mínim de 'plateau' per cadascuna de les temperatures per obtenir fase verda amb un 100% de transformació. Per tant ara cal esbrinar quina combinació de T-t (T elevades i t curts, o bé T baixes i t més llargs) dona lloc a partícules de menor grandària (considerant els punts més propers a la corba dins la regió de 100% de reacció).

La observació per microscòpia electrònica de rastreig (SEM) de tres mostres (950°C/5min, 935°C/60min i 925°C/120min) permet avaluar l'efecte de la combinació T-t sobre la grandària i la forma de les partícules de fase verda.

La següent imatge (fig. 7.9) correspon a les partícules obtingudes a partir del cicle tèrmic a 950°C durant 5minuts. La grandària d'aquestes és d'entre 200 i 300nm.



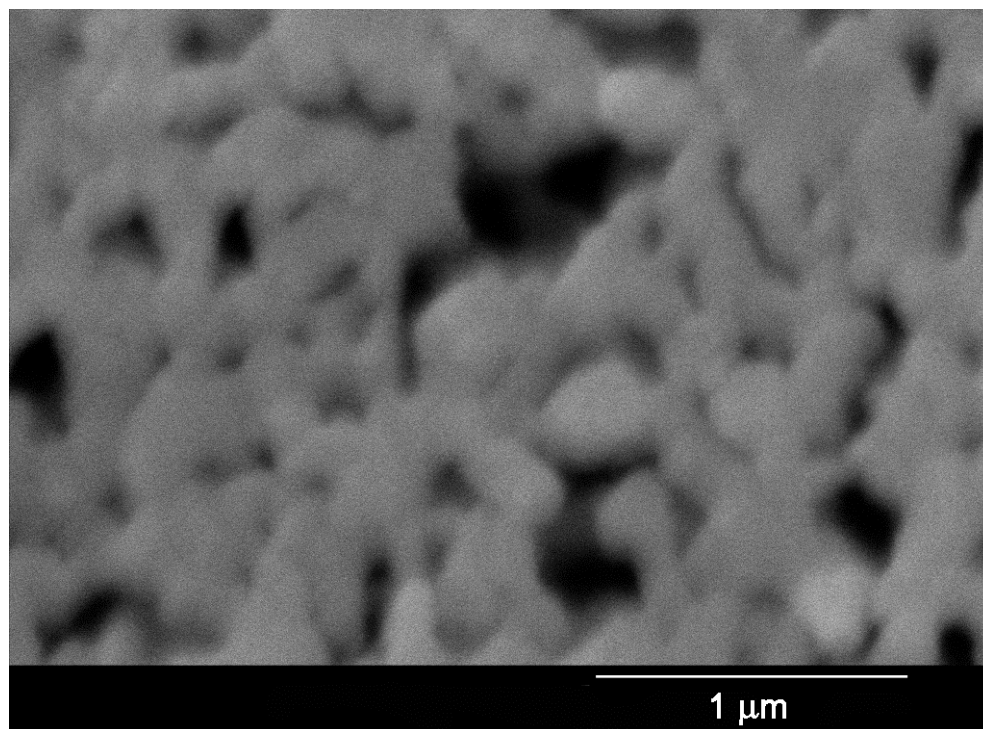


Fig. 7.9. Imatge de SEM de les partícules obtingudes amb el cicle tèrmic de 5 minuts a 950°C.

Les partícules queden unides entre sí mitjançant petits colls, la qual cosa significa un inici de sinterització. Es remarcable el fet que les partícules es mantenen unides formant elipsoids, com mostra la figura 7.10. Això es deu a que el producte es forma a la superfície entre el gel calcinat que conté els ions i les bombolles generades durant l'assecat del gel previ a la combustió.



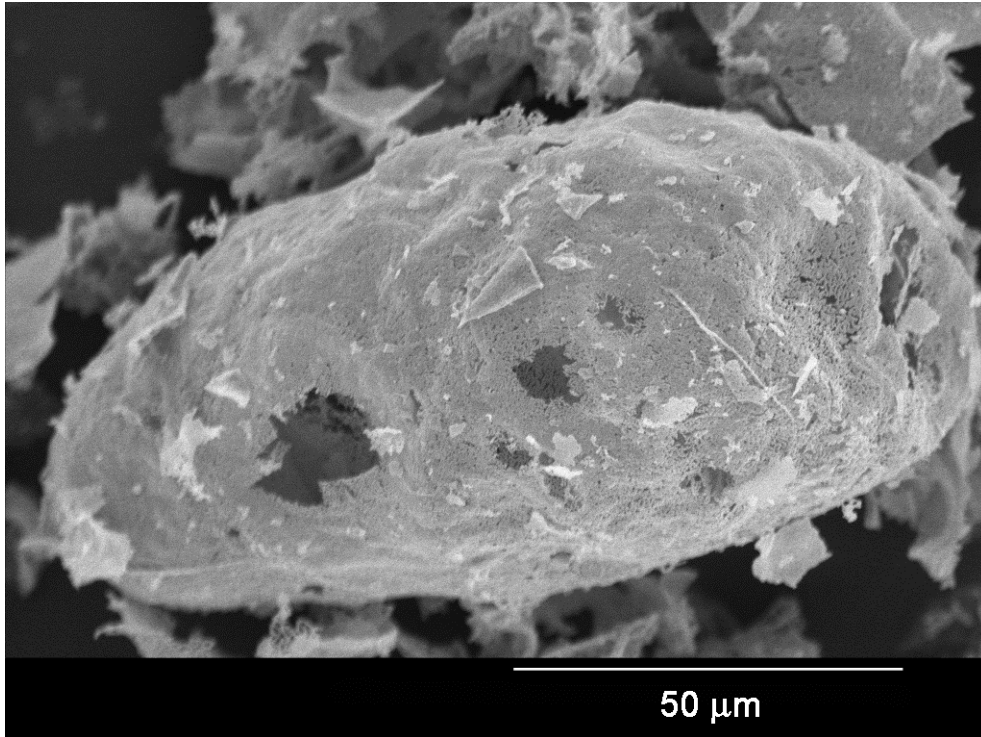


Fig. 7.10 Imatge de SEM d'una esfera buida formada per partícules de fase verda obtingudes amb el cicle tèrmic de 5 minuts a 950 °C.

Tal i com es mostra a la següent imatge (fig. 7.11), corresponent al producte calcinat a 935°C durant 1 hora, l'efecte de la sinterització és important. Degut a aquest fenomen, les partícules prenen una forma allargada (el·líptica) , ja que hi ha un transport de matèria cap al coll d'unió entre partícules. D'aquí que les partícules siguin de uns 700-800 nm en una direcció i de uns 300-400 nm en l'altre.



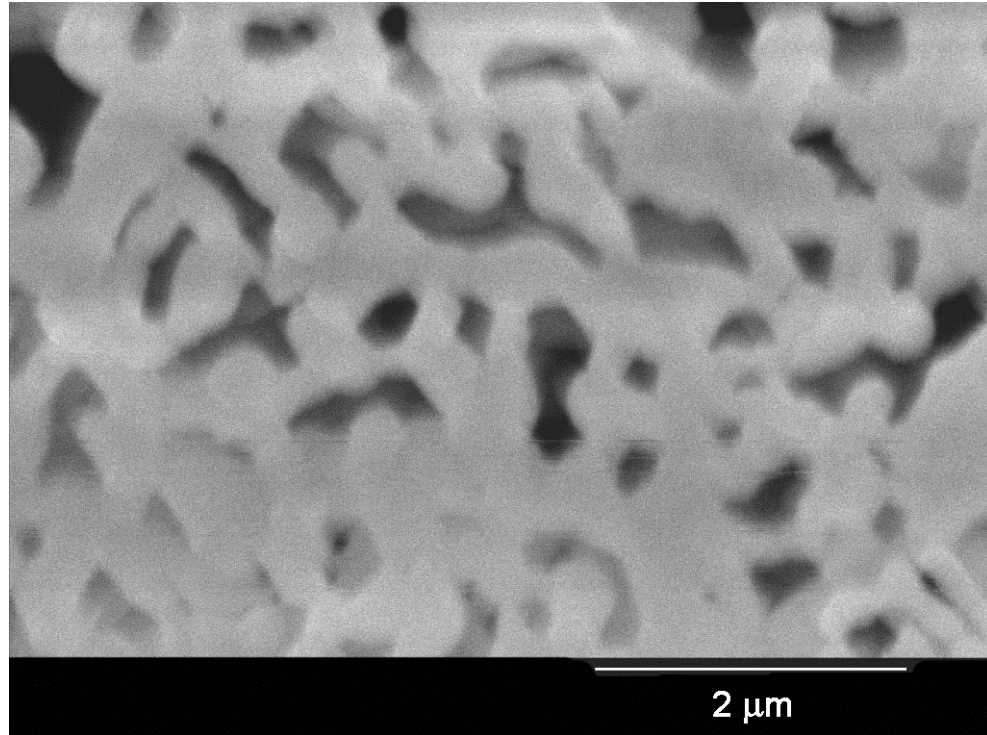


Fig. 7.11. Imatge de SEM de les partícules obtingudes amb el cicle tèrmic de 60 minuts a 935°C.

A la figura 7.12, corresponent al producte de la calcinació a 925°C durant 2 hores, es fa evident l'efecte de la sinterització per a temps de reacció llargs. Com es pot veure, les diferents partícules són difícilment distingibles, ja que el coll que les uneix té pràcticament la mateixa secció que les pròpies partícules. La secció d'aquestes cadenes de partícules és de uns 500- 600nm.



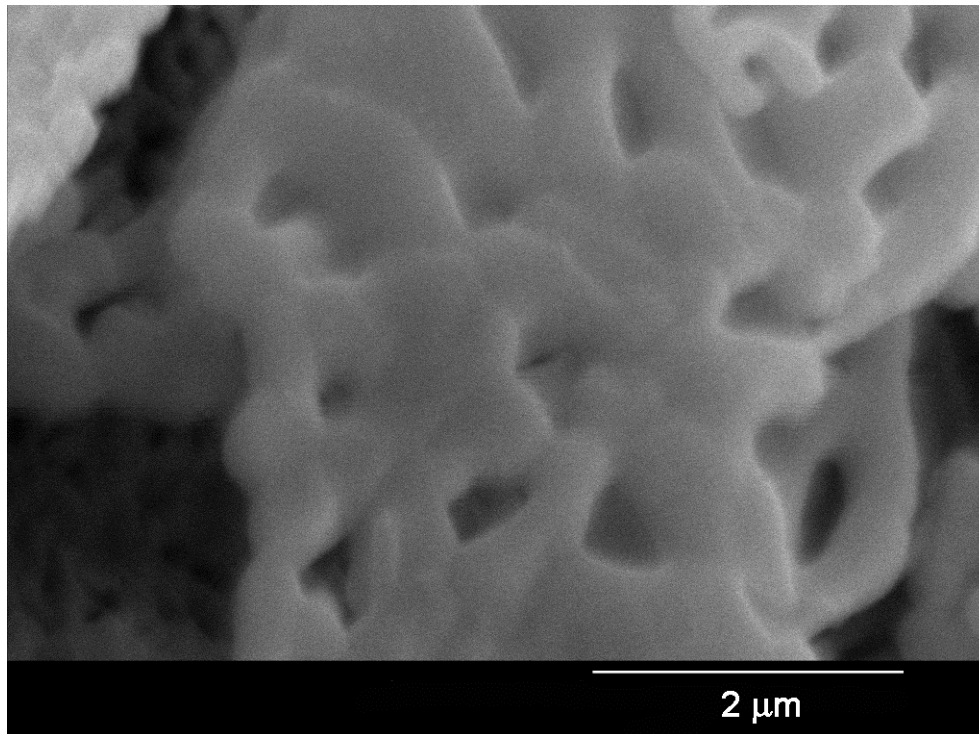


Fig. 7.12. Imatge de SEM de les partícules obtingudes amb el cicle tèrmic de 120 minuts a 925°C.

Pel que es pot veure en comparar les imatges dels tres productes, es podria dir que el creixement de les partícules no té un efecte molt destacable, tot i que evidentment existeix. De fet, si es compara els diàmetres de les partícules en uns casos i altres, es pot veure que tots són del mateix ordre. El que sí és destacable és la unió entre partícules degut al fenomen de la sinterització, que fa que quedin formant una cadena a la que pràcticament no es poden distingir les partícules unes de les altres.



Conclusions

Els mètodes d'autocombustió induïda per microones o bé per aire calent no permeten obtenir la fase verda, ja que la temperatura que assoleix el sistema no és suficientment elevada. A més, la temperatura no és constant a tot el sistema, i ambdós són processos difícilment controlables (sobretot irradiant amb microones). Per tant són dos mètodes difícilment reproduïbles. Tot i així, en ambdós casos es formen fases binàries i, fins i tot, ternàries, la qual cosa significa que s'arriben a assolir temperatures força elevades. A més, encara hi ha marge de millora d'aquests mètodes pel que fa a la part instrumental.

Mitjançant la calcinació de gels amb cicles tèrmics, només a partir de 900°C es comença a formar la fase verda. A 700°C es forma el compost binari $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$, ja que el BaCO_3 encara no comença a descomposar. A 800°C ja s'obté un compost ternari, el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. El fet de substituir l'aire per O_2 com a atmosfera de reacció no aporta cap diferència en els productes obtinguts per a una determinada temperatura.

Els resultats dels cicles tèrmics entre 900 i 950°C permeten construir un diagrama T-t, a partir del qual es pot interpolar una corba que separa la regió en la que s'obté un 100% de reacció de la regió en la que la reacció de formació de fase verda és parcial. Aquesta corba, al mateix temps, determina quin és el temps mínim de reacció a cadascuna de les temperatures per tal d'assolir un 100% de formació de fase verda (fig. 3.8). Per sobre de 940°C , la fusió de la fase BaCuO_2 accelera la reacció de formació de la fase verda, escurçant així el temps necessari per a completar la reacció.

Les observacions amb SEM de tres productes obtinguts a diferents T permeten concloure que per minimitzar la grandària de partícula convé temperatures elevades i temps reduïts degut al fenomen de 'coarsening'. A més a més, si el temps de plat és llarg, la sinterització entre partícules es fa notori.

Mitjançant el mètode de combustió en gels aplicant un cicle tèrmic de 950°C durant 5 minuts (amb rampes de $5^\circ\text{C}/\text{min}$) s'aconsegueix obtenir partícules de fase verda de grandària nanomètrica ($<300\text{nm}$).





Presupost

PERSONAL

Personal

Operari laboratori	8 €/hora
Microscòpia scanning	150 €/hora
Enginyer responsable del pr	25 €/hora

Treball laboratori

	Dedicació/h	Cost/ (€/h)	
Preparació de gels	6	8	48.00 €
Combustió per microones	5	8	40.00 €
Combustió per aire calent	9	8	72.00 €
Cicles tèrmics	30	8	240.00 €

Caracterització

SEM	3 mostres	3 hores	150€/hora	450.00 €
DRX	31 mostres		35 €/mostra	1,085.00 €

Desenvolupament del projecte

	Dedicació/h	Cost/ (€/h)	
Planificació i supervisió del treball	10	25	250.00 €
Anàlisi de resultats	6	25	150.00 €
Redacció del projecte	40	25	1,000.00 €

Total personal 3,335.00 €

MATERIAL

Material laboratori

	Cost/(€/Kg)	Quantitat/Kg	Preu/€
Acrilamida	24	2	48.00 €
bis-acrilamida	38	0.5	19.00 €
Y ₂ O ₃	25	0.6	15.00 €
BaCO ₃	12	0.5	6.00 €
CuO	10	0.3	3.00 €
Iniciador (α-azoisobutironitril)			20.00 €

Material fungible

Paper, llibretes, impressió, enquadernació, etc	175.00 €
---	----------

Total material 286.00 €

Total sense IVA 3,621.00 €

Total (16% IVA) 4,200.36 €





Bibliografia

Referències bibliogràfiques

- [1] E.S. Reddy, G. J. Schmith. *Superconducting foams*. Superconductor science and technology. 15 (2002) L21-L24.
- [2] E.S. Reddy, M. Herweg, G. J. Schmith. *Processing of Y_2BaCuO_5 foams*. Superconductor science and technology. 16 (2003) 608-612.
- [3] F. Tancret, I Monot, F. Osterstock. *Toughness and thermal shock resistance of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ composite superconductors containing Y_2BaCuO_5 or Ag particles*. Mat. Sci & Eng. A 298 (2001) 268-283.
- [4] M. Kambara, M. Yoshizumi, U. Umeda, et al. *Role of the primary phase particles during the peritectic solidification of Y-123 superconducting oxides*. Journal of Material Research, Vol 16, No 8, (2001) 2229-2238.
- [5] M. Chopra, SW Chan, et al. *Y_2BaCuO_5 addition and its effects on critical currents in large grains of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$: A quantitative microstructural study*. Journal of Material Research, Vol 11, No 7, (1996) 1616-1626.
- [6] Ignacio García Serradilla. *Tesis Doctoral: Superconductores de Y-Ba-Cu-O texturados mediante técnica Bridgman vertical para su uso en limitadores de corriente*.(2003)
- [7] L. Wang, F. Licci. *Effect of Barium-precursors on reactions kinetics in Y-Ba-Cu-O system*. Journal of rare earths 19 4 (2001) 241-245
- [8] Chu, Peir-Yung; Buchanan, Relva C. *Reactive liquid phase sintering of solution-derived $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconducting thin films: I. ambient and precursor effects on BaO-CuO liquid phase formation*. Journal of Materials Research 89 (1993) 2134-2142
- [9] W. Wong-Ng, L.P. Cook, J. Suh. *Subsolidus phase relationship of the BaO- Y_2O_3 -CuO_x system under carbonate-free conditions*. Physica C 377 (2002) 107-113.
- [10] W. David Kingery, H. K. Bowen, Donald R. Uhlmann. *Introduction to ceramics*. 2nd edition. Ed. Wiley (1976) New York.
- [11] A. Tiwari. *Liquid phase sintering in microgravity*. Current Science. Vol 79 3 (2000) 334-335.



[12] J. Liu, R. German. *Rearrangement densification in Liquid-phase sintering*. Metallurgical and materials transactions A. Vol. 32 A (2001) 3125.

[13] Chu, Peir-Yung; Buchanan, Relva C. *Reactive liquid phase sintering of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconducting thin films: Part II. Sintering mechanism and film properties*. Journal of Materials Research 9 4 (1994) 844-851



Bibliografia complementària

[ref] A. Sin, B. Montaser, P. Odier, F. Weiss. *Síntesis and sintering of large batches of $BaZrO_3$ nanopowders*. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 85 N 8 (2002) 1928-1932.

[ref] A. Calleja et al. *Up-scaling of superconductor powders by the acrilamide polymerization method*. Physica C, Volume 372, (2002) 1115-1118.

[ref] A. Calleja et al. *Exploring the polyvinyl alcohol method for preparing cuprates and manganites*. Journal of the European Ceramic Society, Vol. 23, N 9, (2003) 1369-1373.

[ref] I.G. Serradilla et al. *Synthesizing the Y-123/Y- 211 composite by the PVA method*. Superconductor science and technology 15 (2002) 566-571.

[ref] A. Sin, P. Odier, F. Weiss, M. Nuñez-Regueiro. *Síntesis of (Hg,Re-1223) by Sol-Gel technique*. Physica. C. Superconductivity and its applications. Vol. 341-348 (IV) (2000) 2459-2460.

