

1	INTRODUCCIÓ	1
1.1	ANTECEDENTS	1
1.2	OBJECTE	1
1.3	ABAST	2
2	FONAMENTS TEÒRICS.....	2
2.1	SUPERCONDUCTIVITAT	2
2.1.1	TIPUS DE SUPERCONDUCTORS I EFECTE MEISSNER	4
2.1.2	ÒXIDS SUPERCONDUCTORS D'ALTES TEMPERATURES	5
2.1.3	TEORIA BCS	7
2.1.4	APLICACIONS DELS SUPERCONDUCTORS	10
2.2	ESTRUCTURES CRISTAL·LINES.....	11
2.2.1	LES XARXES ESPACIALS I LA CEL·LA UNITAT	12
2.2.2	SISTEMES CRISTAL·LINS I XARXES DE BRAVAIS	13
2.2.3	POSICIONS DE L'ÀTOM EN CEL·LES UNITÀRIES CUBIQUES	15
2.2.4	DIRECCIONS CRISTAL·LOGRÀFIQUES	15
2.2.5	PLANS CRISTAL·LOGRÀFICS	16
2.2.6	ÍNDEX O NOMBRE DE COORDINACIÓ	18

2.2.7	FACTOR D'EMPAQUETAMENT	19
2.2.8	PRINCIPALS ESTRUCTURES CRISTAL·LINES CERÀMIQUES	19
2.3	YBCO.....	25
2.3.1	ESTRUCTURA.....	27
2.3.2	DESCOMPOSICIÓ TÈRMICA.....	32
3	TÈCNiques EXPERIMENTALS	34
3.1	ANÀLISI TÈRMICA	34
3.1.1	INTRODUCCIÓ.....	34
3.1.2	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE RASTREIG.....	34
3.1.3	TERMOGRAVIMETRIA	37
3.2	ESPECTRÒMETRE DE MASSES.....	40
3.3	EQUIP SETSYS	42
3.3.1	CALIBRATGE DE LA SONDA D'ALTA TEMPERATURA DEL SETSYS	45
4	DETERMINACIÓ DE LA PRESSIÓ PARCIAL D'OXIGEN (PO2).....	51
4.1	OBJECTIU	51
4.2	ESPECIFICACIONS DEL MÈTODE	51
4.3	PROVES D'OBTENCIÓ DE DIFERENTS PO2.....	56
4.4	RESUM RESULTATS.....	61

5	RESULTATS PRELIMINARS AMB YBCO	62
5.1	TEMPERATURA DE DESCOMPOSICIÓ YBCO	62
5.2	ASSAJOS AMB DIFERENTS PRESSIONS PARCIALS D'O ₂	63
5.3	RESUM I CONCLUSIONS DEL CAPITOL.....	78
6	DETERMINACIÓ DEL MÈTODE EXPERIMENTAL: CUO.....	80
6.1	TEMPERATURA DE DESCOMPOSICIÓ DE L'ÒXID DE COURE (CUO).....	80
6.2	ASSAJOS AMB DIFERENTS PRESSIONS PARCIALS D'O ₂	81
6.2.1	MÈTODE ALTERNATIU PER DETERMINAR LA TEMPERATURA DE DESCOMPOSICIÓ.....	86
6.3	RESUM I CONCLUSIONS CAPITOL	92
7	APLICACIÓ A L'YBCO	94
7.1	RESUM I CONCLUSIONS CAPITOL	103
8	RESUM PRESSUPOST	104
9	CONCLUSIONS.....	105
10	BIBLIOGRAFIA.....	107
A.	FUSIÓ DE SUBSTÀNCIES PATRÓ	109
A.1	ALUMINI.....	109
A.2	PLATA	111
B.	PRESSUPOST	113

B.1	QUADRE DE PREUS UNITARIS	113
B.2	COSTOS PARCIALS	113
B.3	COST TOTAL	114

1 INTRODUCCIÓ

1.1 Antecedents

Un dels descobriments físics més sorprenents de la ciència moderna es la superconductivitat. Fins fa poc, els materials superconductors coneguts només mostraven aquesta propietat refredant-los a temperatures extremadament baixes. Per aquest fet, la descoberta de materials superconductors d'alta temperatura està generant molts estudis i investigacions. L'YBCO és un dels materials amb aquestes propietats més importants degut a que té l'avantatge que es pot obtenir de forma barata i senzilla per mètodes químics i es pot dipositar com a capa fina formant cintes superconductores. Per tant, l'estudi i el coneixement de la seva descomposició tèrmica és molt rellevant ja que durant la seva síntesi s'ha d'escalfar a una temperatura prou elevada per promoure la reacció dels òxids constituents (Y_2O_3 , CuO i BaO) però no massa perquè aquest es descompongui. Aquest tipus d'òxids metàl·lics no descomponen sempre a la mateixa temperatura, sinó que, aquesta depèn de la concentració d'oxigen que hi ha en l'atmosfera en què es troben. Com que el CuO té una descomposició ben coneguda ens servirà de referència per analitzar correctament la descomposició de l'YBCO.

1.2 Objecte

L'objecte d'aquest projecte és determinar la temperatura de descomposició de l'YBCO per un rang de diferents pressions parcials d'oxigen en l'atmosfera que es troba. Per obtenir aquests resultats, en primer lloc, hem d'aconseguir generar de forma sistemàtica diverses pressions parcials dins del forn i, en segon lloc, buscar quin és el mètode experimental més adequat que ens doni els resultats més fiables utilitzant com a referència la descomposició del CuO. A més de realitzar els calibratges necessàries dels aparells utilitzats per poder obtenir uns bons resultats.

1.3 Abast

Per determinar la temperatura en què descompon l'YBCO es realitzaran assajos de calorimetria diferencial i termogravimetria amb l'aparell SETSYS. Els gasos que s'utilitzaran per generar les diverses atmosferes amb diferent concentració d'oxigen seran aire i N₂. Per saber quines quantitats d'aquests gasos s'ha d'introduir al forn per aconseguir generar el rang esmentat de pressions parcials d'oxigen farem servir un espectròmetre de masses que ens indicarà la composició dins d'aquest. Els calibratges necessaris de l'aparell SETSYS es faran a partir de la fusió de substàncies patró com són AL, Ag i Cu.

2 FONAMENTS TEÒRICS

2.1 Superconductivitat

S'anomena superconductivitat a la propietat intrínseca que posseeixen alguns materials per conduir corrent elèctric sense resistència ni pèrdua d'energia en determinades condicions.

A mesura que molts metalls d'alta puresa són refredats fins a temperatures properes a 0K, la resistivitat elèctrica disminueix gradualment, arribant a un valor petit però finit que és característic del material.

No obstant això, hi ha alguns materials en els quals la resistivitat a molt baixes temperatures cau bruscament des d'un valor finit a un que és virtualment zero i roman en aquest valor en refredar més el material.

Els materials que presenten aquest comportament es denominen superconductors i la temperatura a la qual arriben a la superconductivitat s'anomena temperatura crítica T_c . La temperatura crítica varia d'un superconductor a un altre però està compresa entre valors inferiors a 1K i 20K, aproximadament, per a molts metalls i aliatges. Recentment s'ha demostrat que alguns òxids ceràmics complexos tenen temperatures crítiques properes a 100K.

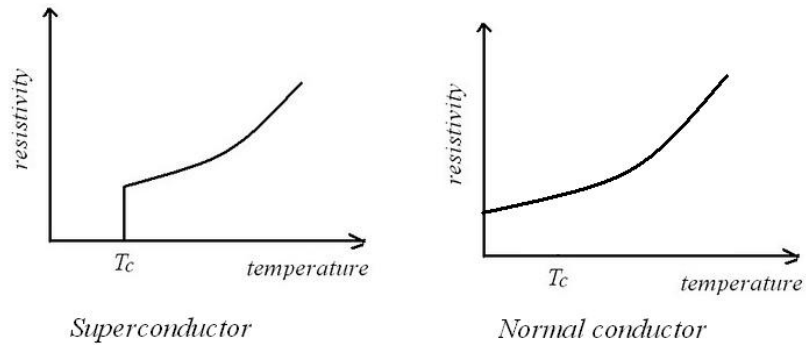


Figura 1 – Comparació de la resistència elèctrica d'un material superconductor i un normal

A temperatures inferiors a la crítica, l'estat superconductor és eliminat si s'aplica un camp magnètic prou intens, denominat camp crític H_c . Aquest camp crític depèn de la temperatura, disminuint quan aquesta augmenta. El mateix passa amb la densitat de corrent, és a dir, hi ha una densitat de corrent J_c per sota de la qual un material és superconductor.

Els estats normal i superconductor són separats per una frontera en l'espai temperatura-camp magnètic-densitat de corrent. La posició d'aquesta frontera dependrà del material. A la figura 2 es mostra com quedaria limitat gràficament l'estat superconductor.

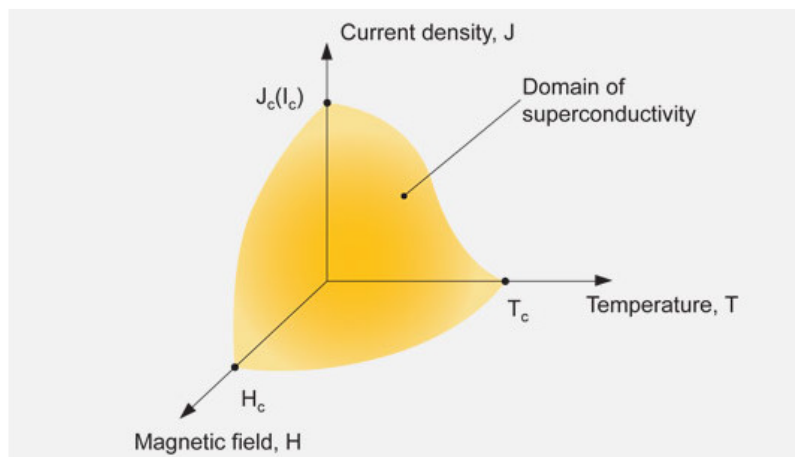


Figura 2 - Delimitació de l'estat superconductor

Per als valors de temperatura, camp magnètic i densitat de corrent que estan entre l'origen i aquesta frontera, el material serà superconductor, fora de la frontera és normal.

2.1.1 Tipus de superconductors i efecte Meissner

Segons la seva resposta magnètica, els materials superconductors es poden classificar en dos tipus, els denominats de tipus I i els de tipus II.

Els materials de tipus I, mentre estan en l'estat superconductor, són completament diamagnètics, és a dir, qualsevol camp aplicat serà expulsat del cos del material, un fenomen que s'anomena efecte Meissner.

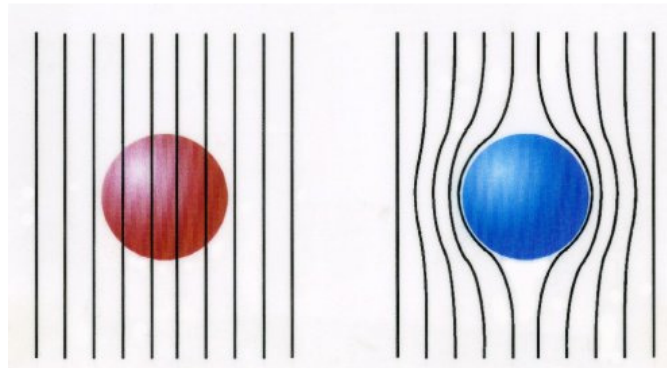


Figura 3 - Diferència entre l'estat diamagnètic (dreta) i normal (esquerra)

A mesura que H augmenta, el material roman diamagnètic fins que s'arriba al camp crític H_c . En aquest moment la conducció es fa normal i el flux magnètic penetra completament en el cos. Diversos elements metàl·lics com ara l'alumini, plom, estany i mercuri pertanyen al grup de tipus I.

Els superconductors de tipus II són completament diamagnètics per camps aplicats petits i l'exclusió del camp és total. No obstant això, la transició de l'estat superconductor a l'estat normal és gradual i passa entre un camp crític inferior, H_{c1} i un camp crític superior, H_{c2} .

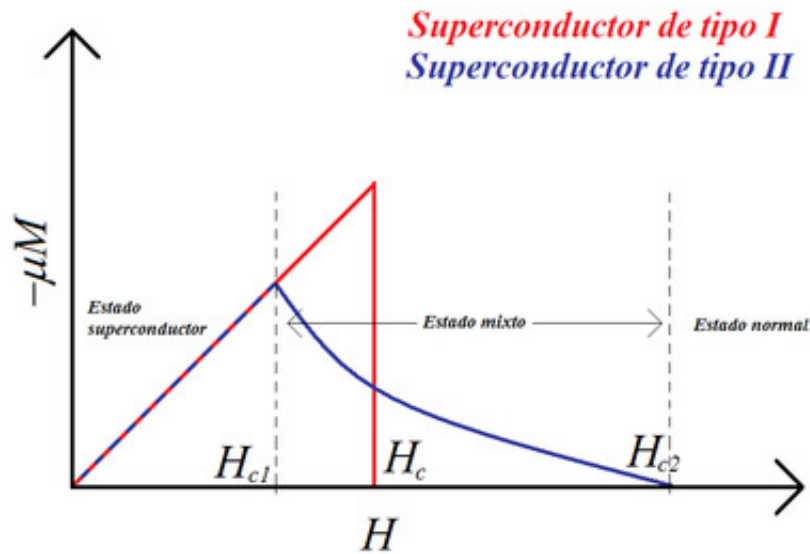


Figura 4 - Transició de l'estat superconductor al normal per superconductors de tipus I i de tipus II

Las línies del flux magnètic comencen a penetrar dins el cos del material al camp crític inferior, i la penetració continua augmentant a mesura que el camp magnètic aplicat augmenta, en el camp crític superior la penetració del camp és completa. Per camps compresos entre el crític inferior i el superior, el material està en un estat que s'anomena mixt: hi ha regions del material en estat normal i altres en estat superconductor.

Es prefereixen els superconductors de tipus II als de tipus I en moltes aplicacions pràctiques en virtut de les seves temperatures i camps magnètics més alts.

2.1.2 Òxids superconductors d'altres temperatures

Des de que la superconductivitat va ser descoberta al 1911 i fins a 1986 no s'havia aconseguit trobar T_c elevades (la major era de 23°K), el que exigia els materials fossin refredats a la temperatura de l'heli líquid (4.2°K), la qual cosa era molt car i necessitava d'una tecnologia molt sofisticada.

Però en 1986 es descobreix un compost a base d'òxids de Coure, Lantani i Bari (BaLaCuO) que es torna superconductor a 35°K. Això va provocar una febre d'estudis en tres direccions preferentment.

La primera va ser la recerca de nous compostos per tal d'obtenir una T_c cada vegada més elevada. El 1987 es va superar la temperatura del Nitrogen líquid (77 ° K) amb un compost a base de Itri, Bari i Coure que segueix sent el més estudiat ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$). Va ser un pas important perquè ja es comença a pensar en les seves aplicacions a gran escala, ja que el Nitrogen líquid és deu vegades més barat que l'Heli líquid.

La segona direcció és la millora dels mètodes per sintetitzar aquests materials. La tercera és la comprensió de les seves propietats físiques (elèctriques, magnètiques i òptiques). La síntesi d'aquests materials i el seu estudi segueix sent un camp important d'investigacions.

Les observacions de plans atòmics successius en microscòpia electrònica han rellevat sovint, l'existència de noves fases i s'especula amb la possibilitat de sintetitzar-les. També es correlaciona cada vegada millor els defectes en sentit ampli (diferències estequiomètriques, impureses) amb el desordre i les propietats dels diferents compostos.

Les estructures cristal·logràfiques d'aquestes famílies d'òxids de Coure han resultat ser bastant properes i es caracteritzen per la presència de plans Coure-Oxigen anomenats plans CuO_2 .

Hem de fer constar que també s'han sintetitzat òxids d'estructures cúbiques sense coure o compostos a base de carboni, l'estructura tridimensional i composició química no s'assemblen a les dels òxids a base de coure, és a dir, hi ha diverses classes de superconductors d'alta temperatura crítica.

Els nous compostos més prometedors vénen en forma de pel·lícules primes, a causa que en els cristalls usals es poden observar nombrosos defectes de tota mena i a totes les escales susceptibles d'influir fortament en les propietats físiques i en canvi en les capes primes es poden aïllar a un defecte específic, estudiar-lo i fins i tot treure-li profit.

La investigació inicial s'ha centrat en l'òxid d'itri, bari i coure, $YBa_2Cu_3O_7$, el qual té l'estructura cristal·lina complexa del tipus de la perovskita i una temperatura crítica al voltant dels 95K. A la figura 5 es pot veure l'estructura cristal·lina del compost.

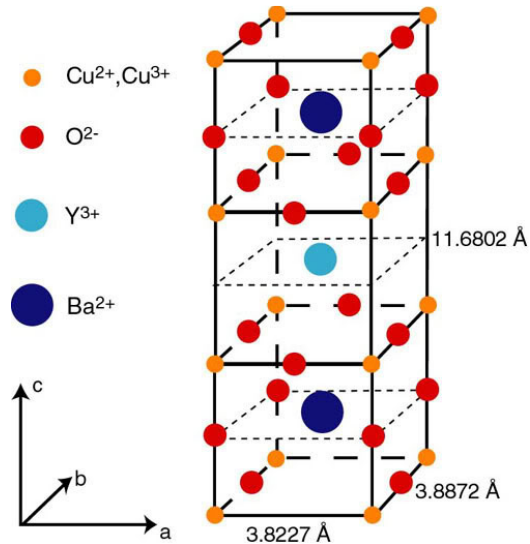


Figura 5 - Estructura cristal·lina del compost YBCO

Més endavant s'explicaran amb detall les estructures cristal·lines i en concret la de la perovskita.

Aquests nous superconductors ceràmics tenen els seus desavantatges, el principal és la seva naturalesa fràgil. Aquesta característica limita la capacitat d'aquests materials per ser fabricats en formes útils com ara fils i cables.

2.1.3 Teoria BCS

En aquest apartat explicarem de forma qualitativa quin és l'origen de la superconductivitat i de la necessitat d'una estructura cristal·lina amb molt pocs defectes.

La resistència elèctrica depèn de la temperatura. La temperatura no és més que la mesura de la vibració de l'estructura atòmica i a menor vibració menys xocs tindran els electrons

que hi circulen. Però, és una temperatura relativament baixa condició necessària i suficient com per garantir una resistència nul·la? La resposta és: necessària si, suficient no. És a dir, hi ha materials, com per exemple el coure, que mai són superconductors encara que la temperatura s'acosti al zero absolut. Per altre banda hi han materials en els que la superconductivitat es dona a temperatura relativament alta (160 K). Per tant, el fenomen de la superconductivitat no es pot explicar com la desaparició de la resistència elèctrica per la desaparició de les vibracions de la xarxa d'àtoms.

Els electrons són fermions i per tant, pel principi d'exclusivitat de Pauli, alguns estaran ocupant nivells energètics superiors al nivell energètic més baix cosa que implica que es produeixi dispersió i per tant que es tingui una resistència elèctrica diferent de 0. Llavors, quin és l'origen de la resistència elèctrica nul·la? la creació de parells de Cooper [1] descrit per la teoria BCS en referència al nom dels autors(John Bardeen, Leon N Cooper i J. Robert Schrieffer) i per la qual van rebre el premi Nobel en Física el 1972.

Quan un electró passa a través del material, la corresponent atracció elèctrica provoca un desplaçament dels ions de l'estructura. Si seguidament un altre electró arriba en sentit contrari, una força d'atracció provocada per l'ió de l'estructura el desplaçada i el redirigeix. Aquest moviment ondulatori (harmònic) de l'estructura davant del pas dels electrons provoca que parells d'electrons quedin units i que el seu moviment no sigui independent gràcies als fonons de la xarxa d'ions (quantum dels moviments harmònics).

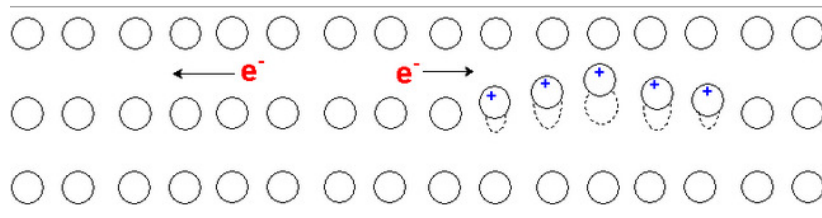


Figura 6 - Dos electrons s'aparellen gràcies a les desviacions de la xarxa cristal·lina

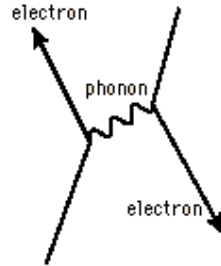


Figura 7 - Interacció de dos electrons mitjançant un fonó

En produir-se aquest aparellament entre electrons fa que ambdues partícules passin de comportar-se com dos fermions per a comportar-se com un bosó i per tant ara si poden ocupar tots els electrons els nivells energètics més baixos evitant la dispersió. Deduïm doncs que només aquells materials capaços de crear parells de Cooper aconseguiran a una temperatura més o menys baixa comportar-se com a superconductors.

Si volem tenir una estructura capaç de transmetre fonons entre electrons i a on no es produeixen xocs necessitem tenir una estructura perfectament orientada y regular, si no els fonons no es podran transmetre correctament. L'efecte dels defectes de la xarxa cristal·lina serà dificultar la formació de parells de Cooper.

Aquesta teoria està suportada per l'increment energètic associat a la transició superconductora en relació a la massa dels isòtops de mercuri [9]. Si analitzem la figura 8 veiem que una menor massa de l'isòtop involucra un augment de la temperatura crítica. Tenim una dependència evident del moviment harmònic de l'estructura amb el fenomen de la superconductivitat. Això es degut a que part de l'energia necessària és utilitzada en el moviment harmònic de l'estructura, que evidentment necessitarà més energia per produir aquestes vibracions quan més massic sigui d'isòtop. D'aquí es dedueix la importància d'aquest moviment harmònic.

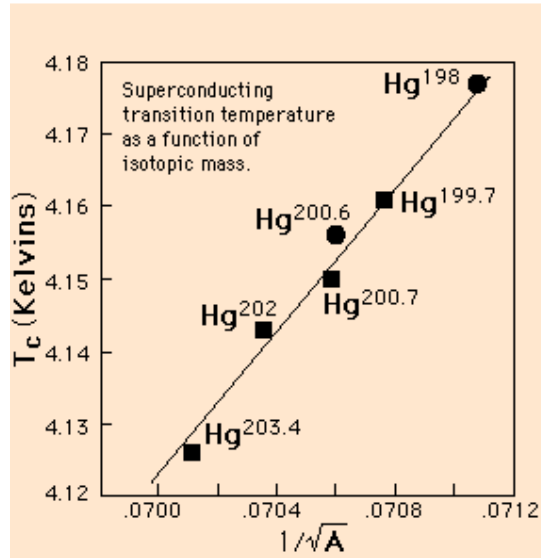


Figura 8 - Temperatura crítica en funció de la massa de cada isòtop

2.1.4 Aplicacions dels superconductors

El fenomen de la superconductivitat té importants aplicacions pràctiques. Imants superconductors capaços de generar alts camps amb poc consum de potència s'utilitzen actualment en equips científics i d'investigació. També s'utilitzen en la producció d'imatges per ressonància magnètica (MRI) en el camp mèdic com a eina de diagnòstic. Anormalitats en els teixits i òrgans del cos poden ser detectats sobre la base de la producció d'imatges de seccions transversals. L'anàlisi química dels teixits del cos és també possible usant espectroscòpia de ressonància magnètica (MRS).

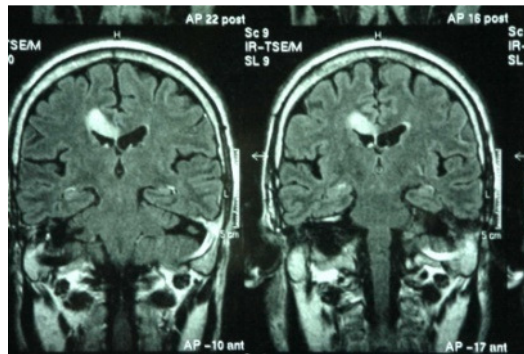


Figura 9 - Imatge d'una ressonància magnètica

A més, també hi ha nombroses aplicacions potencials dels materials superconductors. Algunes de les àrees que estan sent explorades són:

- 1) Transmissió de potència elèctrica a través de materials superconductors, ja que les pèrdues de potència serien extremadament petites i l'equip operaria a nivells de baix voltatge.
- 2) Imants per acceleradors de partícules d'alta energia.
- 3) Connectors d'alta velocitat i transmissió de senyals per a ordinadors.
- 4) Trens d'alta velocitat levitats, sent la levitació el resultat de la repulsió de camps magnètics.



Figura 10 - Tren d'alta velocitat levitat

El principal obstacle a la utilització àmplia d'aquests materials superconductors és, per descomptat, la dificultat en assolir temperatures extremadament baixes. És d'esperar que aquest problema sigui solucionat amb el desenvolupament de la nova generació de superconductors amb temperatures crítiques raonablement altes.

2.2 Estructures cristal·lines

Els materials sòlids es poden classificar segons la regularitat amb què es situen, uns respecte altres, els àtoms o ions. En un material cristal·lí, els àtoms es situen amb una disposició repetitiva o periòdica al llarg de moltes distàncies atòmiques, es a dir, existeix un ordre de llarg abast tal que, al solidificar el material, els àtoms es situen segons un patró

tridimensional repetitiu. Els metalls, moltes ceràmiques i alguns polímers adquireixen estructures cristal·lines en condicions normals de solidificació.

Els materials amorfs, en canvi, no tenen un ordre atòmic sistemàtic i regular a distàncies atòmiques relativament grans.

Algunes propietats dels sòlids cristal·lins depenen de l'estructura cristal·lina del material, es a dir, de l'ordenació espacial de àtoms, ions i molècules. Hi ha molts de tipus d'estructures cristal·lines diferents, aquestes varien des de les relativament simples dels metalls a les excessivament complexes dels materials ceràmics i polimèrics.

2.2.1 Les xarxes espacials i la cel·la unitat

L'ordenament atòmic en els sòlids cristal·lins es pot descriure representant als àtoms en els punts d'intersecció d'una xarxa tridimensional. Aquesta xarxa s'anomena xarxa espacial i es pot descriure com un ordenament tridimensional infinit de punts. Cada punt en la xarxa espacial té un entorn idèntic.

Cada xarxa espacial es pot descriure especificant la posició dels àtoms en una cel·la unitària repetitiva, com la que es mostra a la figura 11.

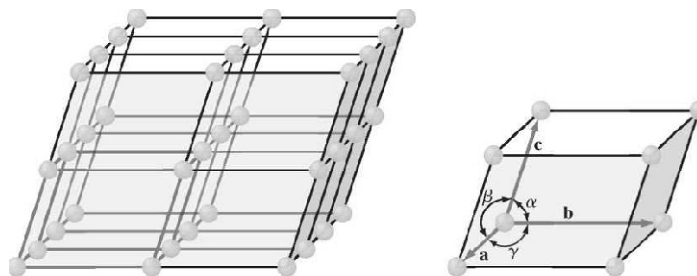


Figura 11 - Xarxa espacial (esquerra) i cel·la unitària repetitiva (dreta)

Un grup d'àtoms organitzats en una disposició determinada en relació uns amb altres i associats amb punts de la xarxa, constitueix un motiu o base.

L'estructura del cristall podria ser llavors definida com la col·lecció de xarxes espacials i bases.

La mida i forma d'una cel·la es pot descriure per tres vectors de la xarxa a , b i c , amb origen en un vèrtex de la cel·la unitària. Les longituds axials a , b i c i els angles entre eixos α , β i γ són les constants de la xarxa de la cel·la unitària.

2.2.2 Sistemes cristal·lins i xarxes de Bravais

Assignant els valors específics per a les longituds axials i els angles interaxials, es poden construir cel·les unitàries de diferents tipus. Els cristal·lògrafs han demostrat que tan sols es necessiten set tipus diferents de cel·les unitàries per crear totes les xarxes. Aquests sistemes cristal·lins es detallen a la taula 1.

Sistema cristalino	Longitudes axiales y ángulos interaxiales	Redes espaciales
Cúbico	Tres ejes iguales en ángulos rectos $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cúbico sencillo Cúbico centrado en el cuerpo Cúbico centrado en las caras
Tetragonal	Tres ejes en ángulos rectos, dos iguales $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetragonal sencillo Tetragonal centrado en el cuerpo
Ortorrómbico	Tres ejes distintos en ángulos rectos $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ortorrómbico sencillo Ortorrómbico centrado en el cuerpo Ortorrómbico centrado en las bases Ortorrómbico centrado en las caras
Romboédrico	Tres ejes iguales, inclinados por igual $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Romboédrico sencillo
Hexagonal	Dos ejes iguales a 120° y un tercero en ángulo recto $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Hexagonal sencillo
Monoclínico	Tres ejes distintos, dos de ellos no forman ángulo recto $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Monoclínico sencillo Monoclínico centrado en las bases
Triclínico	Tres ejes desiguales con distinta inclinación y ninguno en ángulo recto $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Triclínico sencillo

Taula 1 - Descripció dels set tipus diferents de cel·les unitàries (wiliam d. callister)

Molts dels set sistemes cristal·lins tenen variacions de la cel·la unitària bàsica.

A.J.Bravais va demostrar que amb 14 cel·les unitàries estàndard es poden descriure totes les xarxes possibles. Aquestes xarxes de Bravais es presenten a la figura 12. Hi ha quatre tipus bàsics de cel·les unitàries: 1) senzilla, 2) centrada en el cos, 3) centrada en les cares i 4) centrada en les bases.

En el sistema cúbic hi ha tres tipus de cel·les unitàries: cúbica senzilla, cúbica centrada en el cos i cúbica centrada en les cares.

En el sistema ortoròmbic es troben els quatre tipus.

En el sistema tetragonal n'hi ha només dos: simple i centrat en el cos. La cel·la unitària tetragonal centrada en les cares no existeix però es pot construir amb quatre cel·les unitàries tetragonals centrades en el cos.

El sistema monoclínic té cel·les unitàries simples i centrades en la base, i els sistemes romboèdric, hexagonal i triclínic tenen només cel·les unitàries simples.

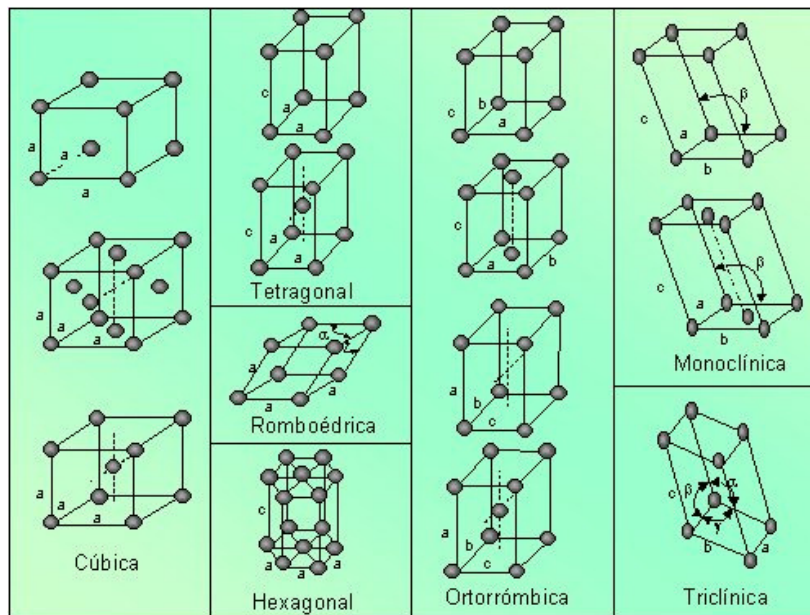


Figura 12 - Formes cristal·lines (william d. callister)

2.2.3 Posicions de l'àtom en cel·les unitàries cúbiques

Per situar les posicions atòmiques en les cel·les unitàries cúbiques s'utilitzen els eixos cartesianes x , y i z . En cristal·lografia, la zona positiva de l'eix x és generalment la situada cap a fora del paper, la zona positiva de l'eix y és la situada cap a la dreta del paper, i la zona positiva de l'eix z és la situada cap amunt del paper (figura). Les zones negatives són les oposades a les que s'han descrit.

Les posicions dels àtoms en la cel·la unitària es localitzen mitjançant distàncies unitàries al llarg dels eixos x , y i z , com s'indica a la figura 13.

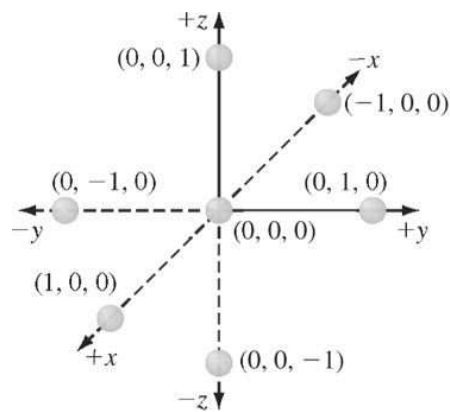


Figura 13 - Posicions dels àtoms dins la cel·la unitària

2.2.4 Direccions cristal·logràfiques

En treballar amb materials cristal·lins sol ser necessari fer referència a direccions concretes a la xarxa.

Una direcció cristal·logràfica de la xarxa ve definida per un vector director que uneix dos punts de la xarxa cristal·lina. Com el cristall és el resultat de la translació, paral·lelament a si mateixa, de la cel·la unitària, totes les direccions paral·leles entre si són iguals des del punt de

vista cristal·logràfic, y de fet es considera que són la mateixa direcció, tractant-se com vectors lliscants.

El procediment per trobar els índexs de Miller $[uvw]$ d'una determinada direcció cristal·logràfica és el següent:

- Es trasllada el vector director de manera que passi per l'origen de coordenades, ja que totes les direccions cristal·logràfiques paral·leles tindran la mateixa notació.
- Es determina la projecció del vector en cada un dels tres eixos de coordenades y s'expressen les coordenades de l'extrem del vector en funció dels paràmetres de xarxa a , b i c .
- A partir d'aquestes coordenades, s'han de multiplicar o dividir els tres números obtinguts per un factor comú, de manera que s'obtinguin tres nombres enters que siguin els menors possibles.
- La notació d'aquesta direcció de la xarxa s'escriu amb els tres valors obtinguts entre claudàtors i sense separar-los per comes, de la forma $[u v w]$. Aquests tres nombres, u, v, w , són els índexs de Miller de la direcció considerada.

L'obtenció dels índexs de Miller de la forma indicada és vàlida per a qualsevol tipus de xarxa. En qualsevol de les catorze xarxes de Bravais, les direccions positives dels eixos cristal·logràfics són $[100]$, $[010]$ y $[001]$, per als eixos x , y i z respectivament.

Si una de les components del vector director es projecta a la part negativa d'un eix, l'índex corresponent es representa amb una barra situada sobre aquest índex.

2.2.5 Plans cristal·logràfics

Els plans cristal·logràfics es defineixen mitjançant tres índexs de Miller, de la manera (hkl) . Es defineix un sistema de plans com el conjunt de plans paral·lels i equidistants, que presenten la mateixa separació entre dos adjacents que el primer d'ells respecte de l'origen.

Tots els plans paral·lels i equidistants tenen índexs de Miller idèntics.

El procediment per trobar els índexs de Miller (hkl) d'un sistema de plànols és el següent:

- Es tria el pla més proper a l'origen de coordenades que no passi per ell.
- Es determinen els punts en què el pla intercepta als eixos, expressant aquests punts d'intersecció del pla amb cada un dels eixos, en termes dels paràmetres de xarxa.
- Es troben els inversos de cada un d'aquests nombres i s'obtenen els valors mínims sencers, multiplicant, si cal, els tres índexs pel mateix valor.
- La notació va entre parèntesi, sense separar els índexs amb comes i amb una barra situada sobre l'índex corresponent quan aquest índex és negatiu (és a dir, quan el pla talla els eixos en $-x$, $-y$ o $-z$).

Quan un índex de Miller és igual a 0, el pla és paral·lel a l'eix corresponent, és a dir, interceptaria a aquest eix en l'infinit. A la figura 14 es poden veure uns exemples.

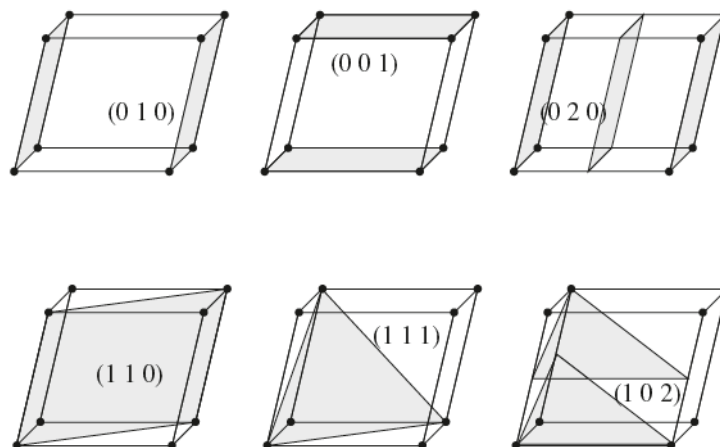


Figura 14 - Representació de plans cristal·logràfics (wiliam d. callister)

En primer lloc, no importa que els eixos no siguin ortogonals. D'altra banda, els índexs de Miller defineixen un pla i tot un seguit de plans paral·lels a aquest pla, i equidistants entre si.

De la mateixa manera, dos plans amb tots índexs de Miller iguals i canviats de signe, són el mateix pla.

Donat un sistema de plans (hkl), la distància que separa aquests plans equidistants s'anomena distància o espaiat entre plans. En el cas de xarxes cúbiques, la distància entre plans, d, es pot obtenir a partir del paràmetre de xarxa, a (aresta del cub) segons:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (\text{Eq 1})$$

En aquest punt cal indicar que no es pot considerar que qualsevol sistema de plans, geomètricament viable, es pugui considerar pla de la xarxa. Perquè un sistema de plans sigui de la xarxa (és a dir, perquè el conjunt de plans d'aquest sistema reproduïxi el cristall en la seva totalitat), el sistema ha de contenir tots els punts reticulars i no hi ha d'haver plans buits.

A continuació es considera necessari definir una sèrie de conceptes que permeten quantificar i comparar la forma en què els àtoms o ions s'empaqueten en l'interior de la cel·la unitat de les diferents xarxes de Bravais.

2.2.6 Índex o nombre de coordinació

En una xarxa cristal·lina, l'índex o nombre de coordinació és el nombre d'àtoms o ions (de diferent signe) que envolten a un àtom donat, i que estan a la mateixa i mínima distància. Dóna una idea de l'empaquetament de la xarxa.

Quan tots els àtoms són iguals (cas de les estructures metàl·liques), el nombre de coordinació més alt és 12, és a dir, que com a màxim pot haver-hi dotze àtoms envoltant a un àtom concret. En aquest cas la xarxa cristal·lina té el màxim empaquetament possible i es diu que es tracta d'una xarxa compacta. Uns exemple de xarxes compactes són la xarxa cúbica centrada en les cares o la hexagonal compacta.

Si els àtoms o ions són de diferent grandària, poden existir índexs de coordinació superiors a 12.

2.2.7 Factor d'empaquetament

El factor d'empaquetament és la fracció de l'espai de la cel·la unitat ocupada pels àtoms o ions, suposant que aquests són esferes sòlides. S'empra per indicar la compacitat de la xarxa.

En metalls, el factor d'empaquetament atòmic (FEA) s'obté com el quocient entre el nombre d'àtoms que hi ha a la cel·la unitat, multiplicat pel volum atòmic, i el volum total de la cel·la unitat.

$$FEA = \frac{n^{\circ} \text{ atoms} * \text{volum atòmic}}{\text{volum de la cel·la unitat}} \quad \text{Eq(2)}$$

En cristalls iònics es defineix el factor d'empaquetament iònic (FEI).

$$FEI = \frac{n^{\circ} \text{ cations} * \text{volum catió} + n^{\circ} \text{ anions} * \text{volum anió}}{\text{volum de la cel·la unitat}} \quad \text{Eq(3)}$$

La màxima fracció de volum que es pot ocupar en una estructura ordenada, formada per apilament d'esferes rígides de la mateixa mida és 0,74 (el que significa que el 26% de l'estructura està buit). El factor d'empaquetament atòmic en metalls és 0,74 per les xarxes compactes (cúbica centrada en les cares i hexagonal compacta).

2.2.8 Principals estructures cristal·lines ceràmiques

Les propietats dels materials ceràmics varien molt a causa de diferències en els enllaços. En general, els materials ceràmics són típicament durs i fràgils amb baixa tenacitat i ductilitat. Els materials ceràmics es comporten usualment com bons aïllants elèctrics i tèrmics a causa de l'absència d'electrons conductors, normalment tenen temperatures de fusió relativament altes i, així mateix, una estabilitat relativament alta en la majoria dels mitjans més agressius a causa de l'estabilitat dels seus forts enllaços. A causa d'aquestes propietats els materials ceràmics són indispensables per a molts dels dissenys en enginyeria.

En general, els materials ceràmics usats per a aplicacions en enginyeria es poden

classificar en dos grups: materials ceràmics tradicionals i materials ceràmics d'ús específics en enginyeria.

Normalment els materials ceràmics tradicionals estan constituïts per tres components bàsics: argila, sílice (pedernal) i feldspat. Exemples de ceràmiques tradicionals són les rajoles i teules utilitzats en les indústries de la construcció i les porcellanes elèctriques d'ús en la indústria elèctrica.

Les ceràmiques de l'enginyeria, per contra, estan constituïdes, típicament, per compostos purs o gairebé purs com ara òxid d'alumini (Al_2O_3), carbur de silici (SiC), i nitrur de silici (Si_3N_4). Uns exemples d'aplicacions de les ceràmiques de l'enginyeria en tecnologia punta són el carbur de silici en les àrees d'alta temperatura de la turbina del motor de gas, i l'òxid d'alumini a la base del suport per als circuits integrats dels xips en un mòdul de conducció tèrmica.

La majoria de les ceràmiques són compostos formats per elements metàl·lics i no metàl·lics en els que els seus enllaços interatòmics poden ser de caràcter totalment iònic, de caràcter predominantment iònic amb algun caràcter covalent, de caràcter predominantment covalent amb algun caràcter iònic o de caràcter totalment covalent.

Com que l'enllaç atòmic en els materials ceràmics és parcialment o totalment iònic, moltes estructures cristal·lines dels materials ceràmics poden ser pensades com compostes de ions elèctricament carregats en lloc d'àtoms.

Per acabar dir que hi ha dos característiques dels ions que componen els materials ceràmics cristal·lins que determinen l'estructura cristal·lina:

- El valor de la carrega elèctrica dels ions components
- Les mides relatives dels cations i els anions

Respecte a la primera característica, el cristall ha de ser elèctricament neutre, o sigui, totes les càrregues positives dels cations han de ser equilibrades per un número igual de càrregues negatives dels anions.

El segon criteri depèn de la mida dels radis iònics dels cations i els anions, r_C i r_A , respectivament. Com que els elements metàl·lics proporcionen electrons al ser ionitzats, normalment hi ha menys cations que anions, per tant el quocient r_C/r_A és menor que l'unitat. Les estructures estables dels materials ceràmics es formen quan els anions que envolten un catió estan tots en contacte amb el catió, tal com es veu a la figura 15.

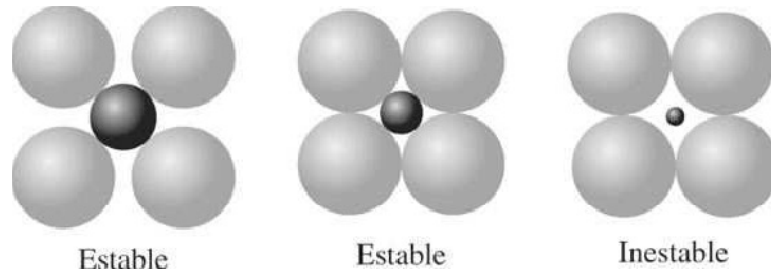


Figura 15 - Configuracions estables i inestables de la coordinació entre anions i cations

El nombre de coordinació està relacionat amb el quocient entre els radis dels cations i els anions. Per un numero de coordinació específic, existeix un valor crític o mínim de r_C/r_A per el qual aquest contacte entre anió i catió s'estableix, i aquest quocient pot ser determinat a partir de consideracions simplement geomètriques.

A continuació s'explicaran breument les estructures ceràmiques ternàries ja que aquestes inclouen l'estructura de la perovskita, la qual és d'interès en aquest projecte.

2.2.8.1 Estructures ceràmiques ternàries

La fórmula química d'aquests materials es pot representar com $A_mB_nX_p$, on A i B són cations i X és l'anió.

Una estructura ceràmica ternària consisteix, generalment, en un ordenament de ions (en general d'anions), compacte o pròxim al compacte, amb dos cations de diferents mides o càrregues, que s'ajusten a les posicions intersticials apropiades. Moltes ceràmiques comercials importants amb estructures ternàries tenen composicions amb més de tres elements on més d'un element de grandària comparable ocupa un tipus de posició estructural.

Així, quan s'exploren estructures ternàries, es farà èmfasi en les posicions estructurals més aviat que en la composició química. Les estructures ternàries són summament importants per a la tecnologia de ceràmica avançada. Moltes de les composicions de materials usats com dielèctrics avançats, magnètics, refractaris, estructurals i òptics tenen estructures ternàries. A més, la major part de l'escorça de la terra està composta de materials ceràmics amb estructures ternàries.

Structure name	General name	Coordination formula	Examples
[Spinel]	AB_2X_4	$A^{14}B_2^{6}X_4^{4}$	$FeAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$
[Inverse spinel]	AB_2X_4	$B^{14}A^{6}B^{6}X^{14}$	$FeMgFeO_4$, Fe_3O_4 , $MgTiMgO_4$
[Phenacite]	A_2BX_4	$A_2^{14}B^{4}X^{13}$	Be_2SiO_4 , Zn_2SiO_4 , $\beta-Si_3N_4$, Li_2MoO_4
[β - K_2SO_4]	A_2BX_4	$A^{10}A^{9}B^{4}X_4^{6}X^{15}$	Rb_2SO_4 , K_2WS_4 , Ba_2TiS_4 , $NaYSiO_4$
[Olivine]	A_2BX_4	$A_2^{6}B^{4}X_4^{4}$	Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 , Al_2BeO_4 , Mg_2SnSe_4
[Barite]	ABX_4	$A^{12}B^{4}X_4^{4}$	$BaSO_4$, $KMnO_4$, $CsBeF_4$, $PbCrO_4$, $BaFeO_4$
[Zircon]	ABX_4	$A^{8}B^{4}X_4^{3}$	$ZrSiO_4$, YVO_4 , $TaBO_4$, $CaBeF_4$, $BiVO_4$
[Ordered SiO_2]	ABX_4	$A^{4}B^{4}X_4^{2}$	$AlPO_4$, $AlAsO_4$, $FePO_4$
[Calcite]	ABX_3	$A^{6}B^{3}X_3^{3}$	$CaCO_3$, $MgCO_3$, $FeCO_3$, $MnCO_3$
[Ilmenite]	ABX_3	$A^{6}B^{6}X_3^{4}$	$FeTiO_3$, $NiTiO_3$, $CoTiO_3$
[Perovskite]	ABX_3	$A^{12}B^{6}X_6^{6}$	$BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $SrZrO_3$, $SrSnO_3$, $SrHfO_3$

Taula 2 - Resum d'algunes estructures ternàries (wiliam d. callister)

Com es pot veure a la taula 2 hi ha molts tipus d'estructures ternàries, en aquest projecte, però, ens centrarem a explicar l'estructura de la Perovskita que és de la forma ABC_3 .

2.2.8.1.1 Estructura del tipus perovskita

La perovskita ($CaTiO_3$) és un mineral escàs en l'escorça terrestre que cristal·litza de manera ortoròmbica. El seu nom, però, també s'utilitza per descriure un grup de cristalls que prenen la seva mateixa estructura. Per tant, les perovskites són ceràmiques que tenen la disposició atòmica del $CaTiO_3$.

Els materials amb estructura tipus perovskita, generalment, formen estructures cúbiques i presenten comportaments des de aïllants fins a superconductors passant per semiconductors i conductors metàl·lics.

Les estructures perovskita ideal es descriuen amb l'expressió generalitzada AB_3O_7 . Aquestes consten de cubs formats per tres elements químics diferents A, B i C presents en una proporció de 1:1:3. Els àtoms A i B són cations metàl·lics (ions amb carrega positiva) i els àtoms C són anions no metàl·lics (ions amb càrrega negativa, generalment oxigen).

Com es pot apreciar a la figura 18, el catió A (és el que té el radi atòmic més gran) es troba al centre del cub, el catió B ocupa els vuit vèrtexs i al centre de les arestes de la cel·la cubica es troben els anions C (en blau a la figura 16).

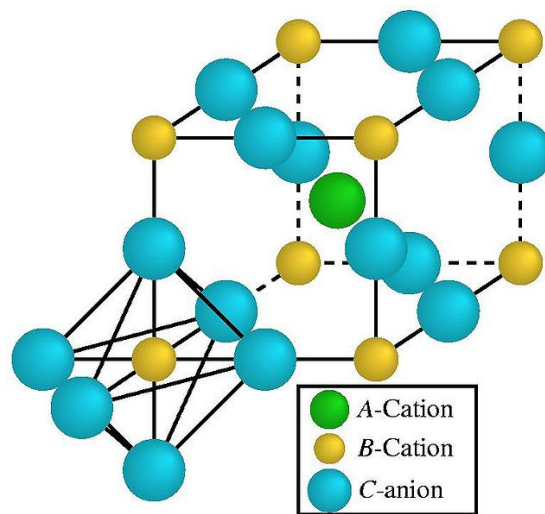


Figura 16 –Cel·la cubica de l'estructura ideal tipus perovskita AB_3O_7

Cada catió B, que defineix el vèrtex dels cubs veïns, està fortament unit als sis anions que el rodegen i que pertanyen a les arestes que van a parar al vèrtex. D'aquestes arestes, com es veu a la figura 16, n'hi ha tres del mateix cub i tres de cubs veïns.

El catió A s'uneix als 12 anions C en un ordenament cúbic compacte i per tant té un nombre de coordinació igual a 12.

Els anions, per tant, defineixen els vèrtexs d'un octaedre. El catió A, fa un moment vist com el centre del cub, ara es pot considerar com rodejat per vuit octaedres amb vèrtex compartits, cada un dels quals amb un catió B al centre, figura 17.

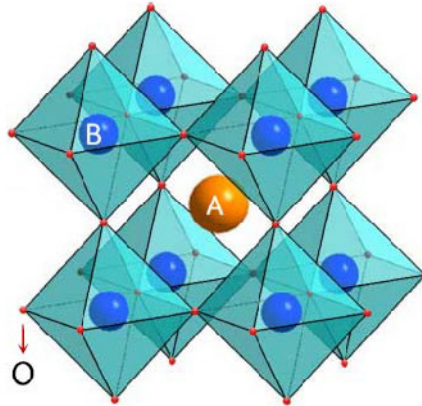


Figura 17 - Estructura tipus perovskita

Fins ara s'ha explicat com s'ordena l'estructura de la perovskita ideal. A vegades, però, algunes perovskites difereixen d'aquesta, ja que el catió central A és massa petit comparat amb els cations B dels vèrtex, el que provoca un desplaçament de les posicions d'equilibri dels anions C i els cations B. Aquests moviments fan que la cel·la unitària no es pugui representar com un cub senzill.

A la figura 18 es pot veure la diferència entre l'estructura d'una perovskita ideal i una que pateix les deformacions comentades.

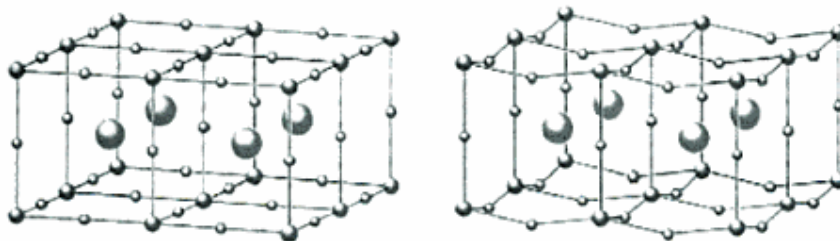


Figura 18 - Perovskita ideal (esquerra) i perovskita amb deformacions (dreta)

Les perovskites ideals tenen una forma ortoròmbica, en canvi les perovskites amb deformacions poden tenir estructures tetragonals, monoclíiques, romboèdriques o ortoròmbiques.

Depenent dels ions que s'ubiquin en els llocs A i B de la cel·la es poden obtenir un gran nombre de propietats físiques diferents.

En els llocs dels cations A, normalment s'hi ubiquen elements que pertanyen al grup dels metalls alcalins (elements del grup 1 de la taula periòdica), en el lloc dels cations B si ubiquen generalment metalls de transició (Fe, Mn, Cr, Mo...). Les posicions C poden ser ocupades per la família dels 15 halògens (fluor, clor, brom...), però normalment són ocupats per oxigen.

A vegades, però, s'efectuen substitucions parcials dels cations A i B, formant perovskites complexes. Algunes d'aquestes, tenen propietats superconductores d'alta temperatura.

Fins aquí s'ha explicat les estructures tipus perovskita per a continuació poder descriure amb detall l'estructura i les propietats del compost sobre el que tracta el projecte: l'YBCO.

2.3 YBCO

El $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ va ser descobert el 1987 per C.W.Chu i té una T_c de l'ordre de 92 K. El seu descobriment suposava un impacte social i tecnològic ja que la T_c superava per primer cop la temperatura d'ebullició del nitrogen líquid. Va ser el primer òxid superconductor d'alta temperatura.

Degut a la alta T_c d'aquest òxid, que es pot obtenir de forma barata i senzilla per mètodes químics i es pot dipositar com a capa fina formant cintes superconductores és un superconductor molt estudiat.

El $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ generalment es fabrica a partir d'una reacció en estat sòlid dels òxids bàsics Y_2O_3 , CuO i BaO . Aquesta reacció a alta temperatura dels òxids dona lloc a una sèrie de fases d'acord com el diagrama de fases de la figura 19. La fase superconductora té una estícometria a prop de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, on x és el contingut d'oxigen.

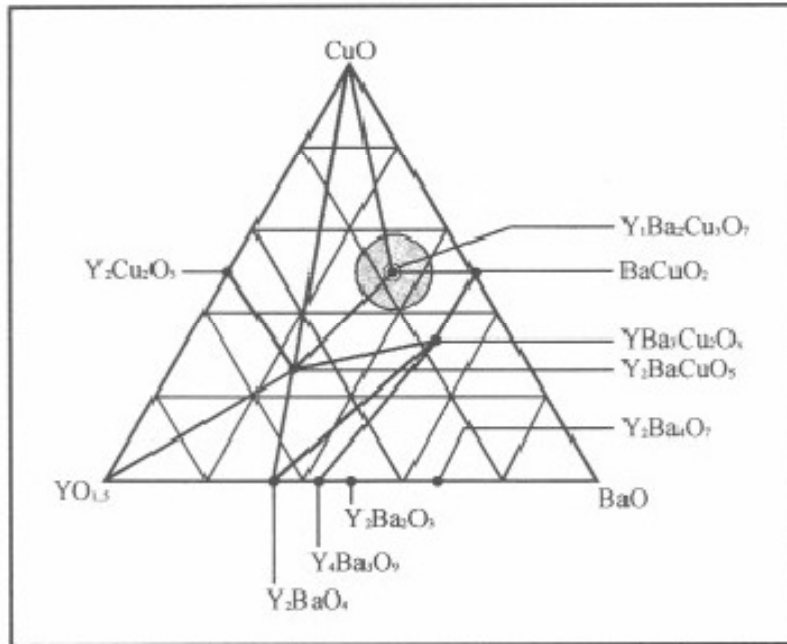


Figura 19 - Fases presents durant la fabricació del $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ a partir del Y_2O_3 , BaO i CuO a $950^\circ C$

Com s'ha dit, durant la síntesi de l' $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ s'ha d'escalfar a una temperatura prou elevada per promoure la reacció dels òxids constituents però no massa perquè aquest es descompongui. Per tant, conèixer la seva descomposició tèrmica i la temperatura que es produeix és un aspecte rellevant a estudiar.

Aquests tipus d'òxids metàl·lics no descomponen sempre a la mateixa temperatura, sinó que, aquesta depèn de la concentració d'oxigen que hi ha en l'atmosfera que es troben.

En aquest projecte es vol analitzar mostres de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ amb tècniques de calorimetria diferencial i termogravimetria per determinar les temperatures de descomposició en funció del contingut en oxigen.

Per entendre la influència que té el contingut d'oxigen en les propietats de l' $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ i en la seva descomposició tèrmica és convenient saber com és i quins canvis experimenta l'estructura cristal·lina quan x varia entre 0 i 1.

2.3.1 Estructura

L'YBCO té la mateixa estructura cristal·lina que la perovskita, per això es diu que té estructura de perovskita.

S'ha de tenir en compte, però, que la perovskita és un òxid de titani i calci (), per tant, la seva composició no té res a veure amb la de l'YBCO. Només s'assemblen amb la posició relativa en la que estan col·locats els àtoms uns respecte altres.

Comparant amb l'estructura de la perovskita, es pot observar que la cel·la unitària és el resultat de l'apilament de tres cel·les cubiques, en les quals, els àtoms de Itri i Bari ocupen els llocs del catió A i els àtoms de Coure els del catió B. En les posicions de l'anió B hi trobem els àtoms d'oxigen. A la figura 20 es mostra la disposició dels àtoms en la cel·la unitària formada per les tres cel·les cubiques.

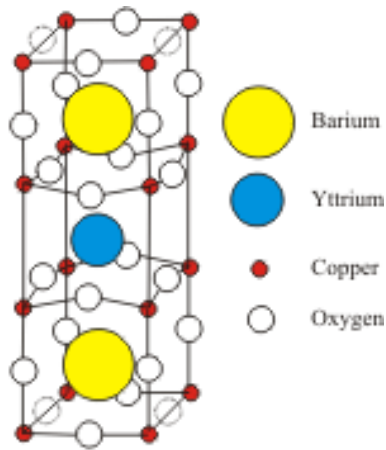


Figura 20 - Disposició dels àtoms en la cel·la unitària del compost YBCO

Com es pot apreciar, les cel·les no són cubs perfectes, sinó que pateixen les deformacions comentades en l'apartat de l'estructura de la perovskita.

A més a més, a diferència de la coordinació octaèdrica de l'estructura de la perovskita, 2/9 parts dels llocs d'oxigen estan desocupats, donant lloc a nombres de coordinació de 5 i 4

per als dos diferents llocs de Cu respectivament. A la figura 21 es poden veure (marcades amb una x blau fosc) les vacants d'oxigen respecte de l'estructura de la perovskita.

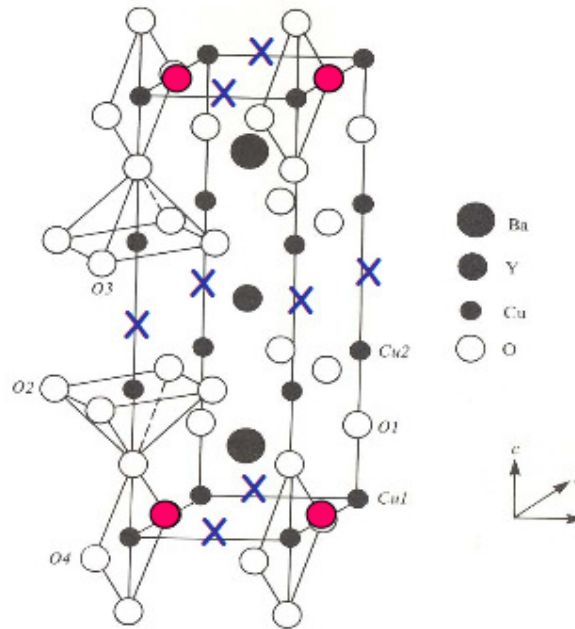


Figura 21 - Estructura cristal·lina del compost $YBa_2Cu_3O_7$ indicant les vacants d'oxigen respecte l'estructura de la perovskita.

Com es pot observar, les coordinacions en forma de piràmide estan compostes per un àtom de Cu envoltat per 5 àtoms d'oxigen (en comptes de 6 en les estructures tipus perovskites). Si ens fixem, en canvi, en els àtoms de Cu dels plans basals, podem veure que estan envoltats per 4 àtoms d'oxigen.

Els àtoms de color vermell simbolitzen els àtoms d'oxigen que desapareixen quan variem el contingut en oxigen del compost $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ des de x igual a 0 fins a x igual a 1.

Per tant, s'ha d'explicar que l'estructura presenta considerables diferències per els valors extrems de x (0 i 1). Per $x=1$ i $x=0$ tenim $YBa_2Cu_3O_6$ i $YBa_2Cu_3O_7$ respectivament.

La figura 22 representa l'estructura de l' $YBa_2Cu_3O_6$ on es pot apreciar que els àtoms d'oxigen en la base (marcats en vermell) han desaparegut. Aquest fet comporta que es destrueixin les cadenes de Cu-O que existien en l' $YBa_2Cu_3O_7$ al llarg de l'eix b.

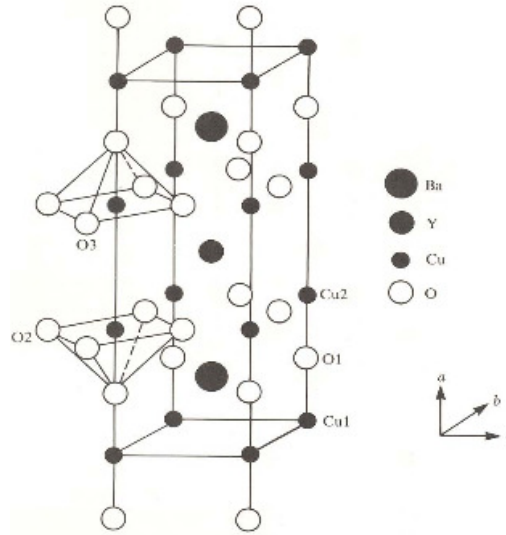


Figura 22 - Estructura cristal·lina del compost $YBa_2Cu_3O_6$

Si analitzem les dues estructures a la vegada, a part de veure les diferències en el contingut d'oxigen, podem distingir els plans de CuO_2 (els quals són responsables del fenomen de la superconductivitat) i una capa de CuO_x (anomenada pla basal) en la qual pot variar el contingut d'oxigen com s'ha explicat.

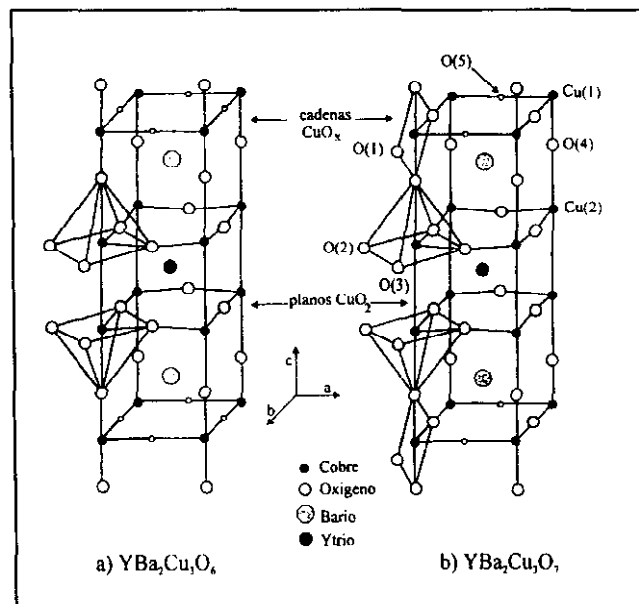


Figura 23 - Estructures cristal·lines del $YBa_2Cu_3O_6$ i $YBa_2Cu_3O_7$ respectivament

Com es pot veure, en l' $YBa_2Cu_3O_6$ tot l'oxigen ha sigut extret de les capes de CuO_x . Aquesta fase és tetragonal i no superconductora.

El $YBa_2Cu_3O_7$, en canvi, és superconductor i en els plans de CuO_x , els Cu estan en una direcció tal que crea cadenes de Cu-O paral·leles al paràmetre de xarxa b, el que fa que aquest paràmetre sigui més gran que l'a i per tant l'estructura sigui ortoròmbica.

Les propietats electròniques de l'YBCO depenen, per tant, del contingut en oxigen en els plans basals CuO_x (on es té la reserva de càrrega), en els plans de CuO_2 , en canvi, es troben els portadors de càrrega responsables de la superconductivitat.

En les cadenes de CuO_x els àtoms estan envoltats de 2 a 4 àtoms d'oxigen segons x. En afegir oxigen en les cadenes de CuO_x els plans de CuO_2 cedeixen electrons per tal de conservar l'equilibri de càrregues. D'aquesta manera es creen forats (de càrrega electrònica) als plans *ab* que permetran transportar la càrrega. A continuació es mostra a la figura 24 l'estructura de l' $YBa_2Cu_3O_7$ en perspectiva on es distingeixen més clarament els plans de CuO_2 i les cadenes de CuO.

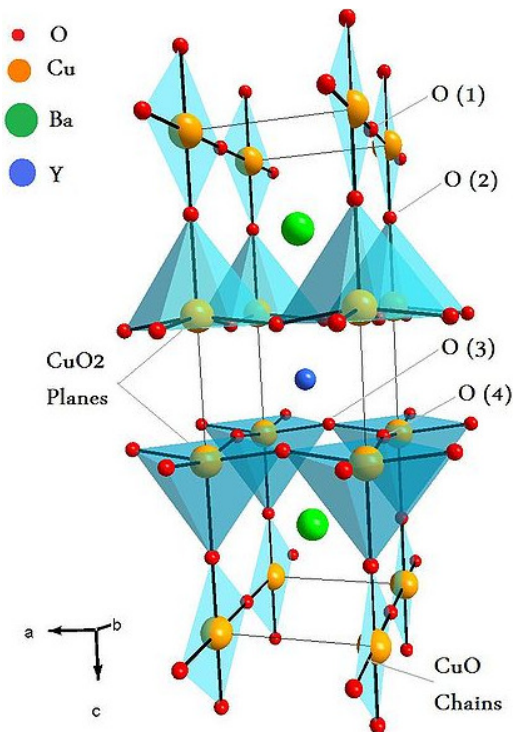


Figura 24 - Vista en perspectiva de l'estructura de l' $YBa_2Cu_3O_7$ on es distingeixen els plans de CuO_2 i les cadenes de CuO.

La figura 25 mostra el diagrama de fases electrònic de l'YBCO, on es pot observar la transició de la seva estructura de tetragonal a ortorròmbica a partir d'un cert contingut en oxigen. La fase tetragonal presenta propietats d'aïllant ferromagnètic, en canvi la fase ortorròmbica és superconductora quan x està entre 0 i 0.6.

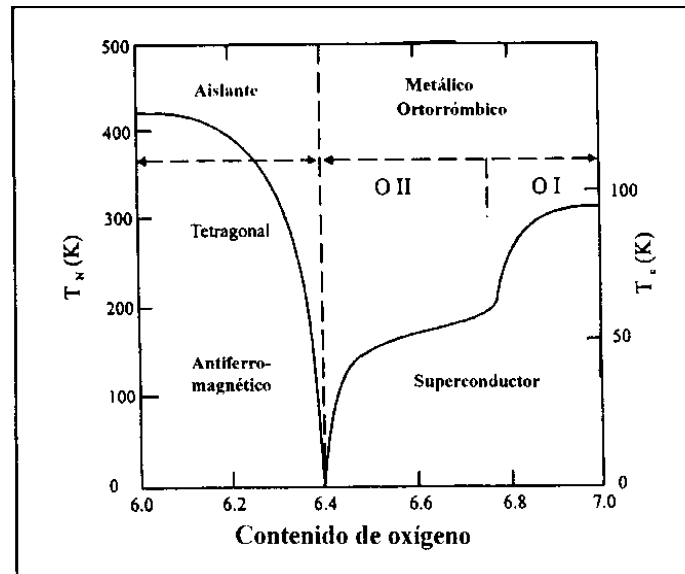


Figura 25 - Diagrama de fases del $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

Degut al decreixement del contingut en oxigen, disminueixen els àtoms d'oxigen en les cadenes i el nombre de forats als plans de CuO_x augmenten comportant una disminució dràstica de les propietats superconductores. D'aquí que la temperatura crítica de l'YBCO disminueixi amb el contingut d'oxigen des de aproximadament 90K per $x=0$ fins a un comportament semiconductor per $x=0.6$.

A la figura 26 es pot observar la relació dels paràmetres de malla amb el contingut d'oxigen. A mesura que augmenta l'oxigen, a i c augmenten mentre b decreix. Això comporta que hi hagi un valor de x a partir del qual $a=b$.

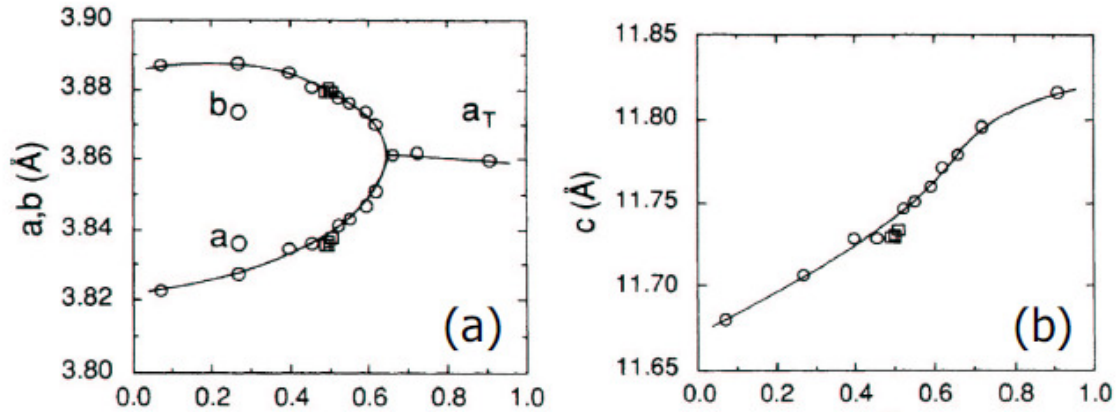


Figura 26: (a) Paràmetres de malla a i b pel compost $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ en funció de x , (b) paràmetre de malla c pel compost $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ en funció de x

En definitiva, l'estructura cristal·lina de l'YBCO és laminar i amb la presència de plans de CuO_2 al llarg de l'eix b . Les propietats superconductores estan pràcticament lligades als plans bidimensionals de CuO_2 mentre que les cadenes de CuO transfereixen la càrrega als plans controlant d'aquesta manera la T_c .

2.3.2 Descomposició tèrmica

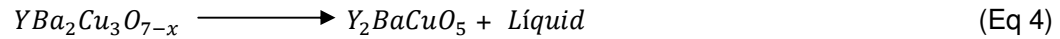
Per complir amb l'objectiu del projecte de determinar a quina temperatura descompon l'YBCO segons el seu contingut en oxigen, em d'entendre a què ens referim quan parlem de descomposició tèrmica.

Que un compost es descompongui tèrmicament significa que aquest s'ha separat com a mínim en dos compostos més degut a un augment de la temperatura.

En el cas de l'YBCO, a mesura que li augmentem la temperatura es va desprenent oxigen del compost cap a l'atmosfera del forn fins que s'arriba una temperatura en la qual la massa experimenta una caiguda dràstica. Aquesta temperatura és la de descomposició.

S'ha de tenir en compte que segons la pressió parcial d'oxigen en l'atmosfera del forn, el compost descompon a més alta o més baixa temperatura.

La pèrdua de massa que es produeix en la descomposició va lligada a que l'YBCO experimenta una fusió peritèctica. Aquest tipus de fusions passen d'un compost sòlid a un altre sòlid i un líquid. En l'YBCO, la reacció que té lloc és la següent:



Partint d'una fase estable de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, la reacció peritèctica té lloc en unes determinades condicions de temperatura i pressió parcial d'oxigen en l'atmosfera del medi en que es troba. En aquest projecte es vol determinar la relació entre la pressió parcial d'oxigen i la temperatura que apareix la reacció.

3 TÈCNIQUES EXPERIMENTALS

3.1 Anàlisi tèrmica

3.1.1 Introducció

L'anàlisi tèrmic i calorimètric es fonamenta en la mesura i control tant de calor com de la temperatura, així com dels canvis que aquests factors provoquen en els materials. És útil per estudiar propietats físiques de substàncies que són sensibles als canvis tèrmics i absorbeixen o cedeixen calor. Les diferents tècniques calorimètriques es diferencien en la manera d'operar, el paràmetre de mesura i el disseny de l'instrument calorimètric.

L'anàlisi tèrmic de les pólvores de YBCO del present Projecte s'ha realitzat amb dues tècniques: la calorimetria diferencial d'escombrada (DSC) i la termogravimetria (TGA).

3.1.2 Calorimetria diferencial de rastreig

La calorimetria diferencial de rastreig és una tècnica que mesura els canvis d'energia que experimenta una mostra amb la temperatura. Com tots els canvis físics o químics d'una substància van associats a un canvi d'energia, amb aquesta tècnica es poden determinar, entre altres, les temperatures a les que es produeix un canvi d'estat, un canvi estructural o un procés degradatiu. A més, permet determinar la magnitud energètica d'aquest canvi.

Els anàlisis tèrmics s'han efectuat en un calorímetre diferencial integrat a l'aparell SETSYS. L'instrument, que opera amb una purga de nitrogen, consta de dues cel·les. En una d'elles es col·loca un gresol amb el material a assajar i en l'altra una gresol igual, però buit, que serveix com a referència. A la figura 27 es pot veure un esquema de l'instrument.

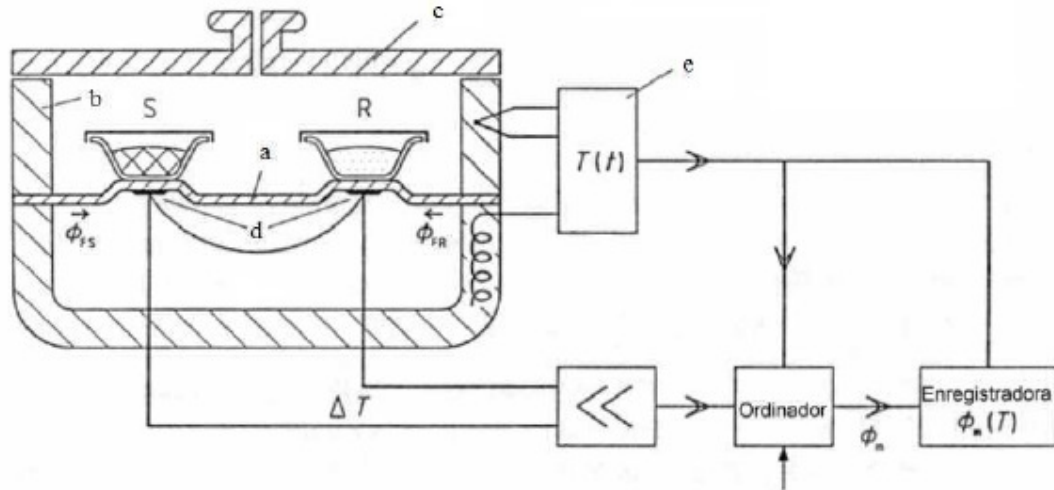


Figura 27 - Esquema d'un calorímetre DSC amb les seves diferents parts

El gresol de la mostra correspon al marcat amb una "S" a la figura 27, i el de la referència el que està marcat amb una "R", com es pot veure ambdós estan situats sobre el disc ceràmic "a" i tot seguit hi apareixen les sondes de temperatura "d". Tot plegat es troba dins d'una cavitat "b" i cobert per la tapa "c". Com a elements perifèrics es troba l'element "e", encarregat d'executar la història tèrmica que s'haurà marcat amb anterioritat. També es pot apreciar l'ordinador que farà el tractament de les dades i un últim aparell com a enregistrator del flux de calor en funció de la temperatura de referència. Es pot apreciar que la informació que serà introduïda per l'usuari correspon a la fletxa que indica un flux d'informació cap a l'ordinador.

El principi teòric de la tècnica és el següent:

L'aparell rep la història tèrmica a seguir des de l'ordinador. Per tant a partir d'un controlador intern es regularà la temperatura del forn, el qual és de baixa resistència tèrmica, cosa que el farà ràpidament adaptable als canvis de temperatura que marquin la història tèrmica.

Tal i com s'ha vist a l'apartat anterior, hi ha un disc ceràmic entre el forn i les dues mostres. Aquest disc ceràmic té una resistència (R a partir d'ara) determinada que proporciona el gradient de calor que s'acabarà utilitzant per mesurar les variacions de calor de la mostra.

La calor per unitat de temps que absorbeix/cedeix la referència és la següent:

$$\dot{Q}_{ref} = \frac{T_{ref} - T_f}{R} \quad (\text{Eq 5})$$

On: T_{ref} correspon a la temperatura de la referència (gresol buit).
 T_f correspon a la temperatura del forn.

I de la mateixa manera es pot deduir la calor per unitat de temps que absorbeix/cedeix la mostra:

$$\dot{Q}_m = \frac{T_m - T_f}{R} \quad (\text{Eq 6})$$

On: T_m correspon a la temperatura de la mostra.

A continuació és necessari fer dues apreciacions:

- El contacte tèrmic entre mostra i gresol ha de ser molt bo, per tal que es pugui suposar aproximadament la mateixa temperatura.
- El paràmetre \dot{Q}_m serà la suma de la calor absorbida/cedida pel gresol i per la mostra.

Si se suposa que la constant calorífica del gresol és pràcticament constant dins la diferencia de temperatures entre la mostra i la referència, es pot escriure correctament:

$$\dot{Q} \approx \dot{Q}_m - \dot{Q}_{ref} = \frac{T_m - T_{ref}}{R} \equiv DSC \quad (\text{Eq 7})$$

On \dot{Q} correspon a el calor que absorbeix/cedeix la mostra.

Com que la resistència R no sol ser coneguda s'acostuma a fondre substàncies patró per poder convertir la diferencia de temperatures en una potència calorífica.

Hi ha una sèrie de factors que afecten una corba DSC, que es poden classificar en tres categories:

- Factors instrumentals: els més destacables són la velocitat d'operació, la naturalesa i estat de les càpsules i el tipus de sensors de temperatura que utilitza l'aparell.
- Factors deguts a la mostra: la mida de partícula i el seu empaquetament, a més dels pretractaments als quals pot sotmetre una mostra abans de efectuar el registre.
- Factors deguts al material de referència: en aquest cas no existeixen ja que la referència consisteix en una càpsula buida.

3.1.3 Termogravimetria

La termogravimetria (TGA) és una tècnica que permet fer un seguiment de la variació d'una massa de mostra en funció de la temperatura i/o el temps. La mostra que s'ha d'analitzar ha de generar compostos volàtils, originats per canvis físics o químics en el procés, que impliquin una variació de la massa.

En aquest projecte s'escalfaran mostres fins a descompondre-les i per tant, s'haurà d'apreciar un baixada brusca de la massa deguda als gasos que se'n van de la mostra (ja que s'han separat en la descomposició).

Cada experiment s'avalua en funció de les corbes TG (massa versus temperatura) i DTG (derivada de la massa respecte el temps versus temperatura). La figura 28 mostra un exemple de corbes termogravimètriques per a un assaig qualsevol.

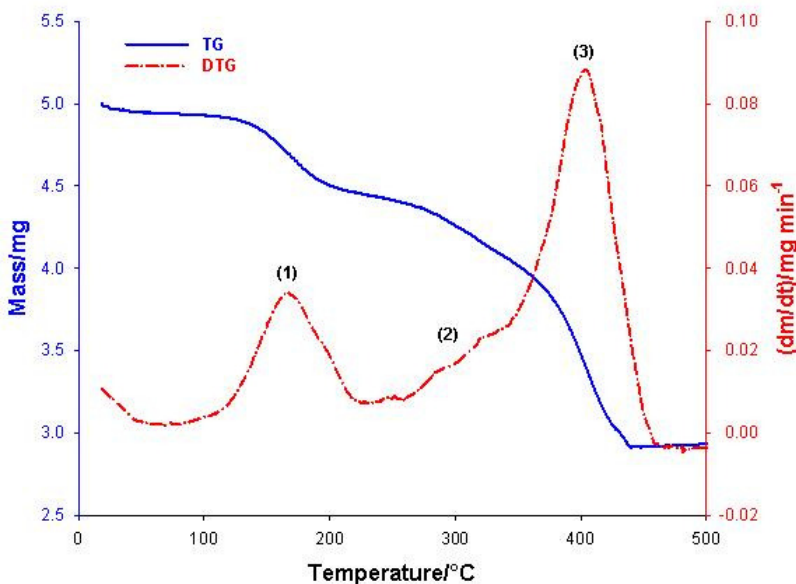


Figura 28 - Corbes TG i DTG d'un assaig qualsevol

La corba TG ens indica la pèrdua de massa de la mostra, amb la corba DTG, en canvi, podem saber si la pèrdua de massa és molt brusca, on comença a perdre massa...

Els resultats experimentals obtinguts en una termobalança depenen de factors inherents a l'equip instrumental i a la mostra:

- Factors instrumentals

Geometria del forn: Cada forn té unes característiques constructives determinades que depenen del seu disseny. Un mal disseny pot originar principalment dos problemes:

- a) Reducció de l'homogeneïtat tèrmica.
- b) Aparició de pertorbacions (amb la consegüent pèrdua de resolució) en el moment que el flux gasós travessa la zona del gresol porta mostres.

Velocitat d'escalfament: Aquesta variable està condicionada a les prestacions de l'equip instrumental, és a dir, al rang de velocitats d'escalfament a les quals l'equip pot operar. En general, les termobalances convencionals limiten aquesta variable a un valor màxim de

100K/min. Una velocitat d'escalfament elevada porta associat un augment del gradient tèrmic instrumental (diferència entre la temperatura de l'interior del gresol i la temperatura mesurada pel termoparell de l'equip). És per aquest motiu que els estudis cinètics s'acostumen a fer a baixes velocitats d'escalfament.

- Factors inherents a la mostra

Massa de mostra: Una massa elevada implica una major influència dels fenòmens de transport de calor i, per tant, augmenta la incertesa en la mesura i control de la temperatura de la mostra.

Dimensions de les partícules: En el cas de pólvores, la dimensió de les partícules està lligada també als fenòmens de transport de calor així com a la superfície efectiva de reacció i als fenòmens de difusió de matèria.

Calor de reacció: El caràcter exotèrmic o endotèrmic d'una reacció pot originar, sobre la mostra, gradients de temperatura no desitjats.

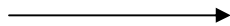
Conductivitat tèrmica: Influeix en la transferència de calor i, per tant, pot condicionar la mesura real de la temperatura.

Mesura real de la temperatura: Un altre factor que cal tenir molt en compte és l'anomenat efecte de l'empenyiment. Consisteix en l'error de pesada de la mostra provocat per la variació de la densitat de l'aire amb la temperatura i per tant la variació de la força d'empenyiment. Per minimitzar els errors sistemàtics com l'efecte de l'empenyiment, convé realitzar proves en blanc (amb el gresol buit i amb les mateixes condicions experimentals amb les quals es pretén treballar). En restar a una experiència la prova de blanc corresponent s'aconsegueix reduir de forma significativa els errors sistemàtics com ara l'empenyiment, les derives tèrmiques o la dilatació del elements de la balança.

3.2 Espectròmetre de masses

Un espectre de masses és un registre que s'obté quan s'ha injectat una quantitat molt petita d'un compost en un aparell que s'anomena espectròmetre de masses. Permet fer anàlisis de compostos de naturalesa diversa, ja sigui orgànica, inorgànica o biològica, amb l'únic requisit que puguin ser ionitzats. L'espectrometria de masses no és una tècnica espectroscòpica, ja que no comporta un procés d'absorció de radiació electromagnètica.

La mostra s'introdueix en una càmera d'alt buit en la qual es vaporitza, i només una part passa a la càmera d'ionització. En aquesta càmera les molècules del compost neutres (M) travessen un feix d'electrons d'alta energia (70 eV). El bombardeig d'electrons causa la pèrdua d'un electró de la molècula i provoca que es formi un catió radical que s'anomena ió molecular (M^+). La molècula del compost que s'analitza s'ha ionitzat.



Eq(8)

Una vegada s'han convertit en un catió radical, les molècules ionitzades són accelerades a altes velocitats per acció d'un camp elèctric (les que no han estat ionitzades són evacuades per una bomba de buit) i es condueixen a continuació per un camp magnètic que desvia la trajectòria de les molècules segons la seva relació massa/càrrega (m/z). Com que la majoria dels ions que es formen a l'espectròmetre de masses tenen una única càrrega positiva, es pot dir que la separació que es produeix és, en realitat, d'acord amb la massa.

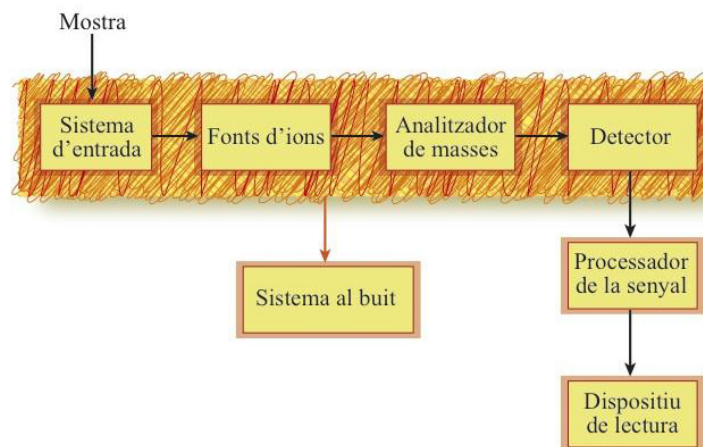


Figura 29 - Esquema de les parts d'un espectròmetre de masses

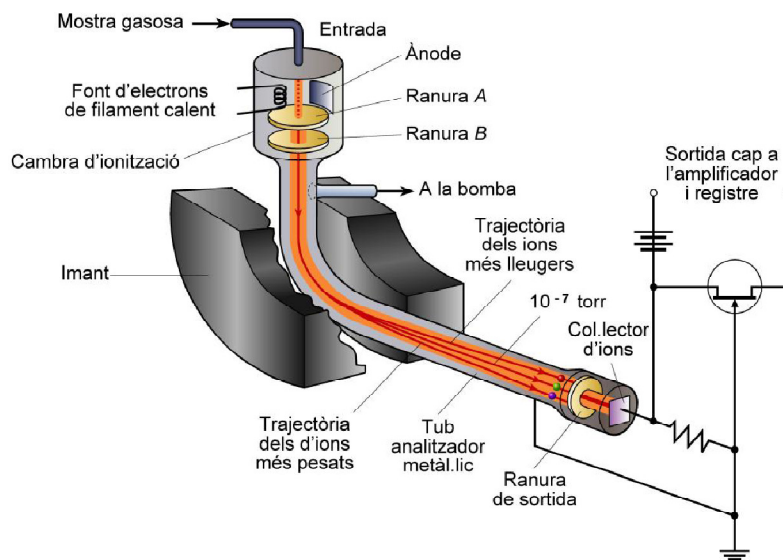


Figura 30 - Espectròmetre de masses

Donada una intensitat de camp magnètic, només els ions de certa massa passen finalment per una esclatxa cap al col·lector; la resta col·lideix amb les parets de l'espectròmetre. Les diferents arribades al col·lector es detecten, s'amplifiquen amb un multiplicador electrònic i es tradueixen en senyals de l'espectròmetre que un ordinador registra i processa. La calibració de l'instrument permet conèixer les masses dels ions registrats i el nombre relatiu de cada tipus.

L'ordinador del laboratori utilitza el programa *Process Eye Professional* per processar els senyals de l'espectròmetre. Aquest té una base de dades amb els elements més comuns per poder identificar-los. A més de indicar-nos quins gasos hi ha, també ens diu quina pressió parcial té cada un en *mbar*.

Per analitzar l'atmosfera del forn, connectarem un capil·lar a la sortida d'aquest que conduirà els gasos cap a l'espectròmetre de masses. En aquest projecte s'utilitzarà l'espectròmetre de masses per saber quines quantitats de cada gas que introduïm dins el forn hi ha, i per tant, poder calcular la pressió parcial dins d'aquest. A la figura 31 es mostra una imatge del masses del laboratori.

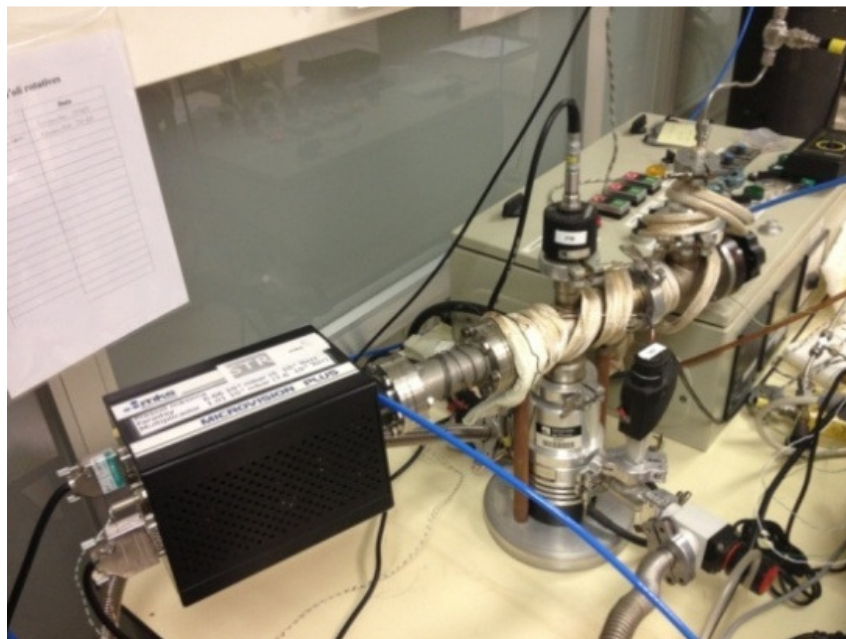


Figura 31 - Espectròmetre de masses del laboratori

3.3 Equip SETSYS

Aquest aparell de la marca *Setaram* disposa de diferents mòduls de mesura (DTA, DSC, TGA i TMA) que es poden intercanviar al voltant d'una estructura comú formada pel forn, el control de l'atmosfera i els circuits dels gas.

Com que el compost que volem estudiar (YBCO), descompon a més alta o més baixa temperatura segons la pressió parcial d'oxigen del forn, s'ha utilitzat aquest aparell per el control que es pot tenir de l'atmosfera d'aquest.

Per controlar els gasos que hi ha dins l'atmosfera, el SETSYS disposa de dos entrades de gas; *carrier* i *auxiliar*. El gas que entra pel *carrier* se li regula el cabal des del mateix programa del SETSYS i la seva principal funció és escombrar els gasos del forn perquè aquests no entrin a la balança, ja que la podrien malmetre (per la balança només hi poden passar gasos inerts i secs). L'entrada de gas *auxiliar*, en canvi, se li ha de regular el cabal a partir d'un cabalímetre extern al SETSYS com el que es veu a la figura 32.

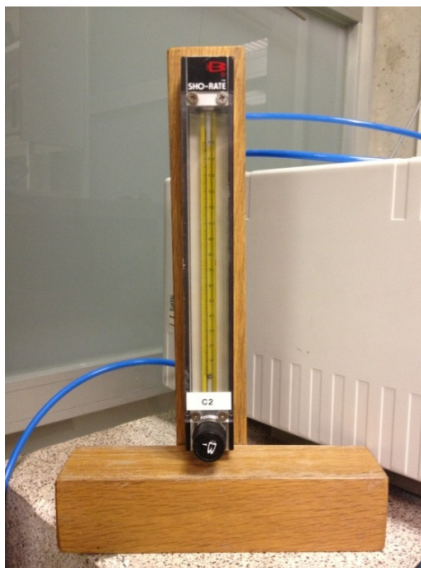


Figura 32 - Cabalímetre del laboratori

Com s'ha comentat, en aquest projecte es vol realitzar assajos calorimètrics amb diferents pressions parcials d'oxigen, és per això, que és de gran utilitat una bomba de fer el buit dins el forn per poder extreure tot l'oxigen que s'hagi quedat a dins d'experiments anteriors o en obrir i tancar el forn.

A la figura 33 es pot veure l'aparell del laboratori de l'udg.

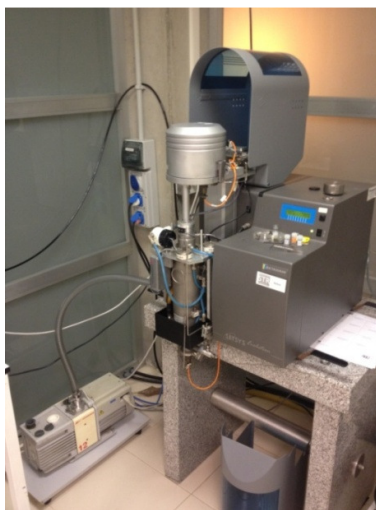


Figura 33 - Foto de l'equip SETSYS del laboratori

L'esquema en detall de l'aparell es mostra en la figura 34:

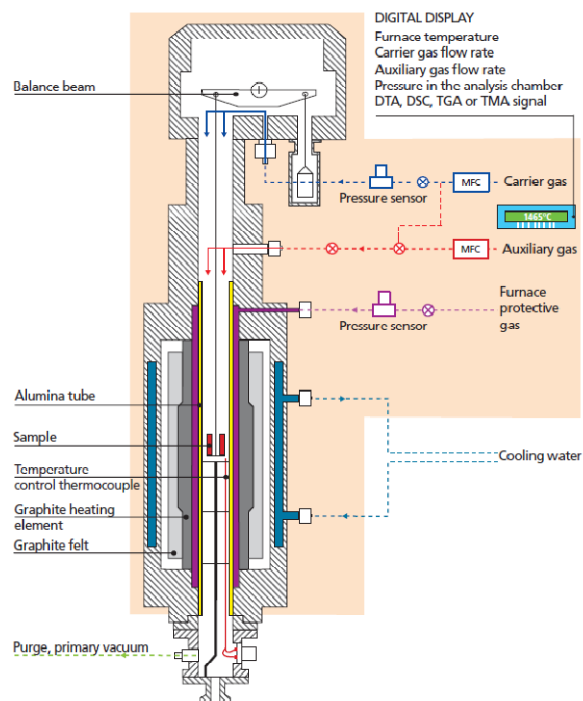


Figura 34 - Esquema detallat del SETSYS Evolution

Com s'observa el disseny correspon al d'un forn vertical. A diferència del TG no utilitza un sistema de single DTA, sinó que utilitza un sistema DTA típic simètric. L'aparell és més precís que els altres aparells de la casa Mettler-Toledo i permet un control de l'atmosfera molt més acurat. Les especificacions d'aquest aparell pel mòdul TGA són:

Rang de temperatura: fins 2400°C

Mida màxima de la mostra: 20 mm de llarg per 14 mm de diàmetre

Resolució: 0.3 µg

Soroll específic RMS: 0.2 µg/ml

Rang de mesura: ±2 g

Es tracta d'un aparell de gran precisió però amb un temps d'estabilització molt elevat. El motiu és el seu disseny en forn vertical. El portapeces té un braç molt llarg i a l'hora de col·locar els gresols s'inicia un moviment pendular que es veu agreujat amb les petites vibracions que es produeixen al introduir el portapeces dins el forn.

Per últim, comentar que té un sistema de refrigeració amb un circuit d'aigua al voltant del forn i que utilitza argó com a gas protector.

L'instrument s'ha calibrat en temperatura i energia mitjançant la fusió de patrons metàl·lics com són AL, Pb i Ag. En el següent apartat s'explica com s'ha realitzat el calibratge.

3.3.1 Calibratge de la sonda d'alta temperatura del SETSYS

Per tal de calibrar tant la temperatura que mesura el termoaparell del braç del SETSYS com el senyal DTA(μ V) fondrem tres patrons (Al, Ag, i Cu) amb punt de fusió i entalpia coneguts.

Cada patró el fondrem amb quatre velocitats d'escalfament diferents (5, 10, 20 i 40K/min) per veure la dependència de la temperatura a mesura que incrementem la velocitat d'escalfament.

Utilitzem tres patrons per tenir tres rangs diferents de temperatures calibrats:

	Alumini	Plata	Coure
Temperatura de fusió ($^{\circ}$ C)	660	962	1084
Entalpia de fusió (J/g)	396	104	206,18
Massa (mg)	12,25	126,418	83,872

Taula 3 – Valors teòrics de la fusió dels tres patrons i la massa que es fondrà d'aquests

A part de la temperatura d'onset de cada fusió, també es calcularà l'àrea de cada pic per comparar-la amb l'entalpia de fusió de cada element i poder obtenir una sensibilitat per cada rang de temperatures.

Començarem fonent a les quatre velocitats comentades el patró d'alumini.

3.3.1.1 Alumini

Si representem gràficament la temperatura del començament de cada fusió en funció de la velocitat d'escalfament, i ajustem els punts a una recta obtenim el gràfic de la figura 35.

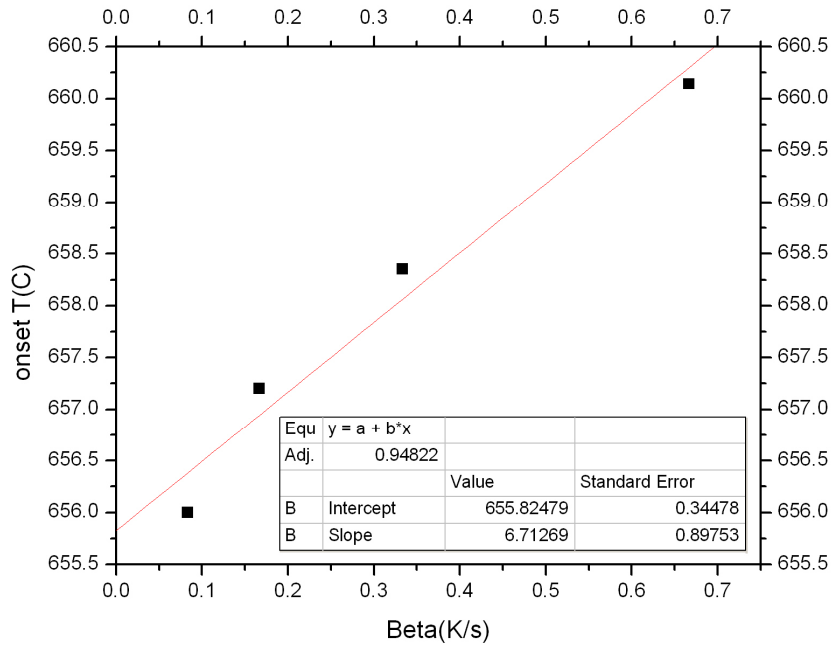


Figura 35 - Representació de les temperatures de fusió de l'alumini en funció de la velocitat d'escalfament

Amb la representació de les diferents temperatures en funció de cada velocitat d'escalfament i sabent la temperatura real de la fusió de l'alumini, es pot calcular una expressió que corregeixi la temperatura que dona l'aparell.

Com es pot veure a la figura l'expressió ha de tenir un terme constant ja que quan la Beta (β) és zero, el valor de la temperatura no coincideix amb el valor teòric de la temperatura de fusió. L'equació que corregeix la temperatura que ens dona l'aparell per un rang de temperatura al voltant dels 660°C és:

$$T = T_{mostra} + 4.175 - 6.71 * \beta \tag{Eq(9)}$$

A la taula 4 es mostren els valors de les temperatures de fusió i de les àrees dels pics que s'han obtingut a partir del senyal DTA de les fusions fetes. Els gràfics d'aquestes fusions es mostren a l'annex A.

Beta (K/min)	T onset(°C)	Area (µV*s)
5	656	1114
10	657,2	1068
20	658,35	1070
40	660,14	1019

Taula 4 - Valors de la temperatura d'onset i l'àrea dels pics de les fusions d'alumini

La sensibilitat la calcularem com la relació entre la mitjana de les àrees dels pics de fusió i el valor real de l'entalpia de fusió de l'alumini. La mitjana de les àrees és;

$$\bar{A}rea_{mitjana} = \frac{\sum Areas}{4} = \frac{1114 + 1068 + 1070 + 1019}{4} = 1067.75 \mu V * s$$

Com s'ha explicat la sensibilitat es pot calcular amb la següent expressió;

$$S = \frac{\bar{A}rea_{mitjana} [\mu V*s]}{\frac{Massa mostra [mg]}{Entalpia de fusió [J/g]}} \quad Eq(10)$$

llavors:

$$S = \frac{1067.75}{\frac{12.25}{396}} = 0.22 \mu V/mW$$

Amb l'expressió que corregeix la temperatura i la sensibilitat calculada, prosseguim a fer el mateix amb el patró de plata.

3.3.1.2 Plata

Igual que amb l'alumini, es fon el patró de plata quatre cops amb velocitats d'escalfament diferents (5, 10, 20 i 40K/min). Els valors de les temperatures en què comencen les quatre fusions es representen gràficament en funció de la velocitat d'escalfament i s'ajusten a una recta.

A la figura 36 es pot veure la regressió lineal dels punts.

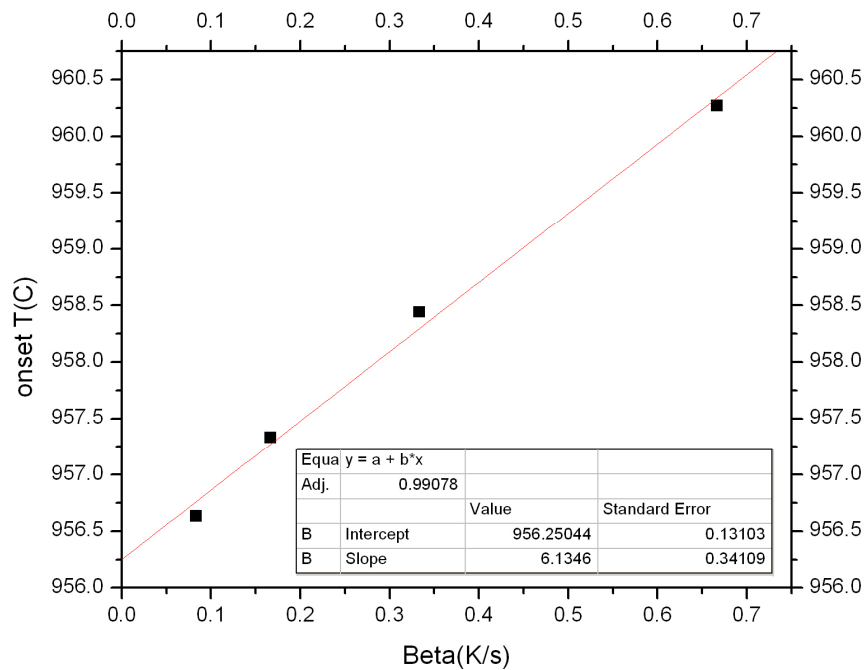


Figura 36 – Representació de les temperatures de fusió de la plata en funció de la velocitat d'escalfament

A partir de la recta que ens indica la dependència de la velocitat d'escalfament en la temperatura, i sabent la temperatura real de fusió de la plata, podem calcular una expressió que ens corregeixi la temperatura que ens indica l'aparell.

Igual que en l'alumini, l'expressió ha de tenir un terme constant ja que la temperatura per una Beta igual a zero no coincideix amb la temperatura real de la fusió de la plata. Per tant, per temperatures al voltant dels 960°C l'expressió que ens corregeix la temperatura és:

$$T = T_{mostra} + 5.749 - 6.13 * \beta \quad \text{Eq(11)}$$

A la taula 5 es mostren els valors de les temperatures de fusió i de les àrees dels pics que s'han obtingut a partir del senyal DTA de les fusions fetes. Els gràfics d'aquestes fusions es mostren a l'annex A.

Beta (K/min)	T onset(°C)	Area (µV*s)
5	956.63	1741
10	957.33	1737
20	958.44	1743
40	960.27	1501

Taula 5 - Valors de la temperatura d'onset i l'àrea dels pics de les fusions de plata

Per calcular la sensibilitat, primer calculem l'àrea mitjana.

$$\hat{A}rea_{mitjana} = \frac{\sum Areas}{4} = \frac{1741 + 1737 + 1743 + 1501}{4} = 1680.5 \mu V * s$$

La sensibilitat es calcularà igual que s'ha fet amb l'alumini (aplicant l'Eq 10):

$$S = \frac{\hat{A}rea_{mitjana} [\mu V * s]}{Massa mostra [mg]} = \frac{1680.5}{126.418} = 0.127 \mu V / mW$$

3.3.1.3 Coure

Amb el coure no s'han pogut obtenir bons resultats ja que els valors tant de la temperatura de fusió com de les àrees dels pics no seguien un a relació lògica segons variàvem la velocitat d'escalfament.

Una de les possibles causes d'aquests mals resultats, era que el patró de coure s'oxidés durant l'escalfament previ a la fusió i una part d'aquest es transformés en òxid de coure(II).

Per tant, es va fer un experiment per comprovar aquest fet escalfant el patró de coure fins a 1200°C. Si pesem la massa inicial i la final podrem saber quina quantitat s'ha oxidat d'aquest. A la figura 37 es mostra el senyal de massa de l'experiment indicant la massa pesada abans d'escalfar i després.

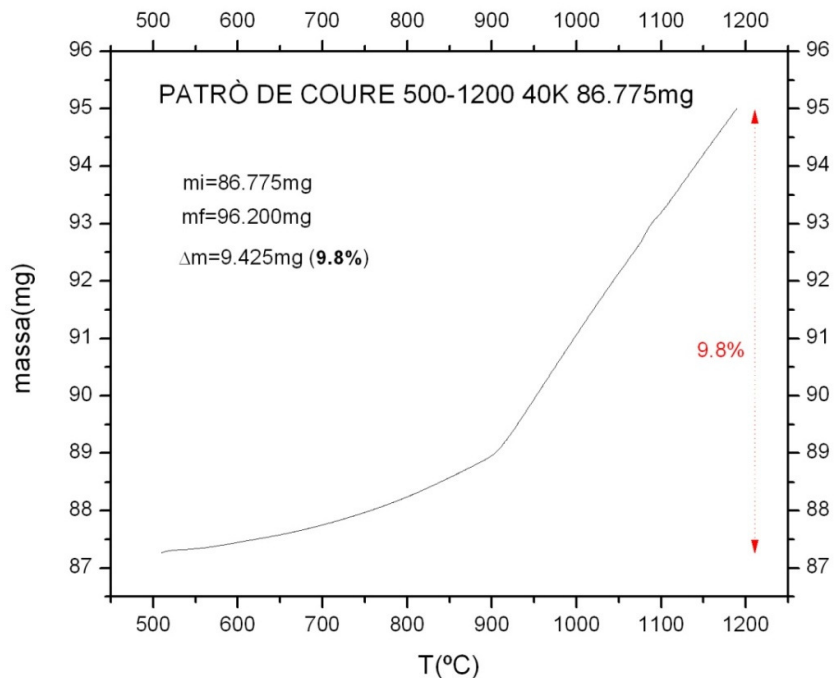


Figura 37 – Escalfament del patró de coure per saber si s'oxida

Com veiem que la massa del coure s'incrementa un 9.8%, podem pensar que el coure s'està oxidant i una part d'aquest està passant a òxid de coure (II). Per tant, és normal que els resultats no surtin coherents ja que no estem fonent només coure pur.

4 DETERMINACIÓ DE LA PRESSIÓ PARCIAL D'OXIGEN (PO₂)

4.1 Objectiu

En aquest apartat s'explicarà el procediment seguit per obtenir diferents pressions parcials d'oxigen a dins el forn del SETSYS.

L'objectiu és determinar quins cabals de gas s'han de fer entrar al forn per el *carrier* i l'*auxiliar* perquè l'atmosfera del forn tingui una determinada pressió parcial d'oxigen. Per saber quins gasos i quines quantitats d'aquests hi ha dins el forn hem utilitzat un espectròmetre de masses com el que s'ha descrit.

La finalitat d'aquest primer capítol és obtenir un rang de diferents pressions parcials d'oxigen per poder-los utilitzar en els posteriors assajos de la descomposició de l'YBCO.

En començar les proves l'objectiu era aconseguir les següents pressions parcials d'oxigen; 20%, 10%, 5%, 2%, 0.1%, 0.05% i 0.01%.

4.2 Especificacions del mètode

Primer de tot, comentar que la pressió parcial d'un gas dins un volum determinat va relacionada directament amb la quantitat que hi ha del gas en qüestió en front a les quantitats dels altres gasos dins el volum. Dit d'una altre manera, va en funció de la fracció molar del gas. Aquesta ens expressa la proporció de mols de solut respecte als mols totals de la dissolució;

$$x_i = \frac{n_i}{n_{total}} \quad \text{Eq(12)}$$

on x_i és la fracció molar del gas "i", n_i són els mols de del gas "i" dins la dissolució i n_{total} són la suma de tots els mols de tots els gasos de la dissolució.

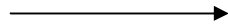
Per tant, la pressió parcial es pot expressar com;

$$Eq(13)$$

on p_i és la pressió parcial del gas "i" i p_{total} és la pressió total que fan tots els gasos de la dissolució.

Com que hem dit que la pressió parcial d'un gas ens acaba indicant la quantitat que hi ha d'aquest en front el total, acabem expressant-la com un percentatge. Per exemple, si diem que la pressió parcial d'oxigen dins l'aire és de un 20.9%, ens estem referint a que de tots els mols que componen l'aire, un 20.9% són d'oxigen.

Dit això, comentar que dins el forn del SETSYS treballarem a pressió atmosfèrica, per tant, com que la pressió total és 1 atm, podem parlar de fracció molar com si fos la mateixa pressió parcial;



Durant el projecte, però, acostumarem a parlar amb percentatge;

A continuació ja ens podem centrar en el volum del forn del SETSYS i en les dos entrades de què disposa per emplenar-lo; el *carrier* i l'*auxiliar*. Ens podem imaginar un sistema com el de l'esquema:



Figura 38 - Representació esquemàtica dels gasos que entren dins el forn del SETSYS

El cabal que surt per sota del forn no ens interessa a l'hora de calcular els mols de gas que hi ha a dins el volum. Dic això, perquè aquest cabal de sortida treu la mateixa proporció de mols de cada gas com la que hi ha dins el forn, i per tant, no afecta en la fracció molar d'aquests a l'interior del forn.

En conclusió, la quantitat de cada gas dins el forn depèn dels cabals d'entrada Q_{carrier} i Q_{auxiliar} .

Per aconseguir emplenar el forn amb diferents pressions parcials d'oxigen hem utilitzat barreges de aire i N_2 . Vam creure adequats aquests dos gasos per la seva disponibilitat al laboratori i perquè els dos són gasos inerts que poden passar per la balança sense danyar-la. A més, utilitzarem l'aire per posar l'oxigen que creiem adequat en cada cas, ja que, sabem que un 20.9 % dels mols d'aire són d'oxigen.

Dit això, necessitem tenir una relació teòrica que ens indiqui quin cabal de N_2 i aire hem de barrejar (mitjançant les entrades del *carrier* i l'auxiliar) per aconseguir generar una determinada pressió parcial dins el forn.

Abans de res, s'ha de veure si un volum de N_2 conté aproximadament els mateixos mols que el mateix volum d'oxigen, ja que si no fos així, el càlcul de la fracció molar d'oxigen (pressió parcial) seria una mica més llarg. Hem de tenir en compte, per tant, quina densitat i quin pes molecular té cada gas;

	O_2	N_2
Densitat (Kg/m^3)	1.429	1.2506
Pes molecular (g/mol)	15.9994	14.0067

Taula 6 - Valors de la densitat i pes molecular de l'oxigen i el nitrogen

Per exemple, podem calcular quina diferencia de mols hi ha en un mil·lilitre de nitrogen comparat en un d'oxigen;

$$1 \text{ mL } d'O_2 * \frac{1 \text{ m}^3 \text{ d}'O_2}{10^6 \text{ mL } d'O_2} * \frac{1.429 \text{ Kg } d'O_2}{1 \text{ m}^3 \text{ d}'O_2} * \frac{1000 \text{ g } d'O_2}{1 \text{ Kg } d'O_2} * \frac{1 \text{ mol } d'O_2}{15.9994 \text{ g } d'O_2} = 8.9 * 10^{-5} \text{ mols } d'O_2$$

$$1 \text{ mL } N_2 * \frac{1 \text{ m}^3 N_2}{10^6 \text{ mL } N_2} * \frac{1.2506 \text{ Kg } N_2}{1 \text{ m}^3 N_2} * \frac{1000 \text{ g } N_2}{1 \text{ Kg } N_2} * \frac{1 \text{ mol } N_2}{14.0067 \text{ g } N_2} = 8.9 * 10^{-5} \text{ mols } N_2$$

Com es pot veure, els dos gasos tenen la mateixa densitat molar (els mols ocupen el mateix espai en els dos gasos). Per arribar a aquesta conclusió també ens podem fixar amb la llei dels gasos ideals:

$$PV = nRT \quad (\text{Eq 14})$$

que també es pot expressar com:

$$\left(\frac{n}{V}\right) = \frac{P}{RT} \quad (\text{Eq 15})$$

on tant la pressió com la temperatura com la constant dels gasos ideals (R) són iguals per els gasos dins el forn.

Aquest fet ens simplifica els càlculs de la pressió parcial d'oxigen ja que podem considerar les proporcions de volum entrants com la mateixa fracció molar.

Per tant, la pressió parcial d'oxigen que hi hauria d'haver en emplenar el forn amb per exemple A ml/min de nitrogen i B ml/min d'aire és;

$$PO_2 = \frac{B*0.209}{B+A} * 100 \quad \text{Eq(16)}$$

On el numerador hi ha el volum d'oxigen (ja que sabem que un 20.9% del volum d'aire és oxigen) i al denominador hi ha el volum total de gas que entra al forn. Amb aquesta relació obtenim el valor teòric de la pressió parcial d'oxigen que hi hauria d'haver en introduir aquestes quantitats de gasos.

El procediment que s'ha seguit en aquest apartat és calcular teòricament (de la manera que s'acaba d'explicar) quins cabals de d'aire i N_2 s'han d'introduir dins el forn per aconseguir tenir una determinada PO_2 i mitjançant l'espectròmetre de masses ajustar els valors d'aquests cabals perquè la PO_2 sigui el més exacte possible i amb la repetibilitat més gran possible.

Primer de tot, s'ha d'explicar com es calculen les pressions parcials d'oxigen a partir de les dades que hem dona l'espectròmetre de masses. El programa que processa la informació des de l'ordinador mostra una pantalla com la de la figura 39.

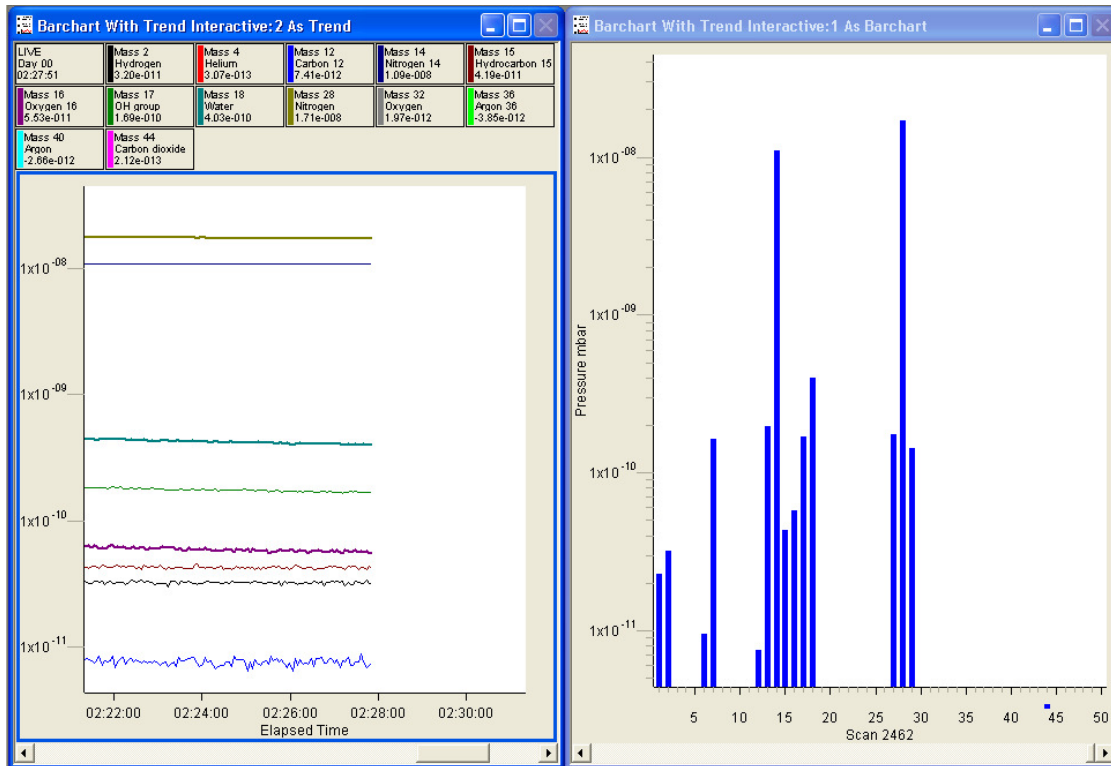


Figura 39 - Foto de pantalla del programa *Process Eye Professional*

En aquesta pantalla podem veure tan numèricament com gràficament la quantitat que hi ha de cada gas (que el programa té dins la base de dades). Per calcular la pressió parcial d'oxigen, només hem de trobar la proporció que hi ha d'aquest en front a tots els altres que hi ha dins l'atmosfera del forn. Com que normalment treballarem amb aire i nitrogen, i sabem que l'aire es compon en la major part d'oxigen i nitrogen, les quantitats d'altres compostos són mínimes i no influeixen en el càlcul de la pressió parcial. Per tant ens centrarem amb les pressions d'oxigen i N₂ que ens dona el programa:

$$PO_2 = \frac{\text{Pressió } O_2 \text{ (mbar)}}{\text{Pressió } O_2 \text{ (mbar)} + \text{Pressió } N_2 \text{ (mbar)}} * 100 \quad \text{Eq(17)}$$

En el cas que es mostra a la pantalla queda de la forma següent:

$$PO_2 = \frac{1.97 * 10^{-12} (mbar)}{1.97 * 10^{-12} (mbar) + 1.71 * 10^{-8} (mbar)} * 100 = 0.01519\% d'O_2$$

4.3 Proves d'obtenció de diferents PO2

En aquest apartat s'explicarà les proves que s'han fet i els problemes tècnics que s'han solucionat per poder emplenar el forn amb els percentatges d'oxigen indicats.

Com s'ha explicat, l'objectiu és determinar els cabals d'oxigen i aire que s'han de fer entrar al forn perquè dins d'aquest hi hagi una pressió parcial determinada.

En començar a fer proves d'emplenar el forn amb continguts d'oxigen diversos s'ha vist que els valors de la pressió parcial d'oxigen que ens indica l'espectròmetre de masses no coincideixen amb els resultats esperats.

Aquest fet té dues explicacions:

- El cabalímetre (C3) que s'utilitza per fer entrar nitrogen per l'entrada auxiliar no indica correctament el cabal que està regulant. I per tant, quan ens pensem que estem introduint un a quantitat determinada de nitrogen, realment estem fent-ne entrar un valor més gran o més petit.
- L'existència de fuites tant en el forn com en la instal·lació de l'espectròmetre de masses. En el cas que hi hagin fuites en el forn del SETSYS, entraria oxigen i la pressió parcial d'aquest pujaria per sobre del valor que volem aconseguir. Si les fuites són a la instal·lació de l'espectròmetre, tot i que dins el forn hi haurà la quantitat esperada, l'espectròmetre ens indicarà que hi ha més oxigen del que hem posat.

Per solucionar el problema del cabalímetre, s'ha vist que fent entrar un cabal total relativament gran (150 ml/min) l'error disminueix significativament.

Respecte el tema de les fuites, s'ha d'aclarir que només ens influeixen en la pressió parcial del forn quan estem intentant d'obtenir uns continguts en oxigen mínims.

Per tant, s'han de tapar les fuites tant al forn com a l'espectròmetre. El mètode per analitzar si hi ha fuites és molt senzill; com que el més probable és que les fuites estiguin a les juntes dels cargols, hem de tirar un gas el qual normalment l'espectròmetre de masses noti poc i en el cas que hi hagi una fuga, es veurà clarament al programa de l'espectròmetre que la quantitat del gas que estem tirant augmenta substancialment.

S'han utilitzat dos gasos: Argó i Heli. Amb l'Argó no s'ha trobat cap fuga, en canvi amb l'heli, com que aquest té els àtoms més petits s'ha pogut detectar i tapar dues fuites; una a un cargol de la instal·lació de l'espectròmetre de masses i una altre a una junta del forn del SETSYS.

Amb les fuites tapades i l'error del cabalímetre minimitzat, els valors de la pressió parcial d'oxigen que ens indica l'espectròmetre coincideixen amb els valors que es pretenen obtenir.

A continuació es mostraran els càlculs dels cabals de cada gas que s'ha de fer entrar al forn per obtenir els continguts en oxigen desitjats, així com el valor que realment hi ha dins el forn en fer-los entrar.

En el cas de voler tenir un 20% d'oxigen dins el forn, només hem d'introduir aire (ja que aquest té un 20.9% d'oxigen). Com que hem estipulat el cabal màxim a 150ml/min, emplenarem amb:

	Cabal (mL/min)	Gas
<i>Carrier</i>	150	aire
<i>Auxiliar</i>	-	-

Taula 7 – Cabals dels gasos que entren pel *carrier* i l'*auxiliar*

El resultat obtingut és el que es mostra a la taula 8 (també indica quin resultat es volia obtenir).

PO_2 teòrica (%)	20.9
PO_2 experimental (%)	21

Taula 8 - Valors de les pressions parcials teòrica i experimental

Si es vol tenir una pressió parcial dins el forn de un 10% d'oxigen amb un cabal total de 150ml/min, s'ha de calcular quin cabal d'aire i nitrogen fer entrar per el *carrier* i l'auxiliar respectivament. Per tant utilitzem l'equació 16:

$$PO_2 = \frac{B * 0.209}{B + A} * 100$$

Substituint la pressió parcial per un 10% i el cabal total per 150ml/min:

$$10 = \frac{B * 0.209}{150} * 100$$

Solucionant l'equació queda A=78.2 ml/min i B=71.7 ml/min. A continuació es mostren els cabals que s'han introduït dins el forn i el resultat que ens indica l'espectròmetre de la pressió parcial d'oxigen dins el forn.

	Cabal (mL/min)	Gas		
<i>Carrier</i>	71.7	Aire	⇒	PO_2 teòrica (%)
Auxiliar	78.2	N ₂		PO_2 experimental (%)
				10
				10.25

Taula 9 - Cabals dels gasos que entren al forn i els valors teòric i experimental de la pressió parcial obtinguda

Com es pot veure, no es pot aconseguir generar una pressió parcial d'oxigen de exactament un 10%. Per tant, durant els assajos posteriors s'ha de ser conscient d'aquest error.

Per obtenir un 5% d'oxigen, es prossegueix igual que s'ha fet fins ara (substituïm a l'equació 16 el valor del cabal total i del percentatge d'oxigen desitjat):

$$5 = \frac{B * 0.209}{150} * 100$$

Solucionant l'equació s'obté: $A=114.1$ ml/min i $B=35.8$ ml/min

Els resultats de la prova s'indiquen a la taula 10.

	Cabal (mL/min)	Gas
<i>Carrier</i>	35.8	Aire
Auxiliar	114.1	N ₂

 \Rightarrow

PO_2 teòrica (%)	5
PO_2 experimental (%)	5.77

Taula 10 - Cabals dels gasos que entren al forn i els valors teòric i experimental de la pressió parcial obtinguda

Si es vol que l'atmosfera del forn tingui un 2% d'oxigen, realitzem el càlcul dels cabals d'entrada mitjançant l'equació 16:

$$PO_2 = \frac{B * 0.209}{B + A} * 100$$

Substituint la pressió parcial per un 2% i el cabal total per 150ml/min:

$$2 = \frac{B * 0.209}{150} * 100$$

Solucionant l'equació s'obté: $A=135.6$ ml/min i $B=14.3$ ml/min

Els resultats de la prova s'indiquen a la taula 11.

	Cabal (mL/min)	Gas
<i>Carrier</i>	14.3	Aire
Auxiliar	135.6	N ₂

⇒

PO_2 teòrica (%)	2
PO_2 experimental (%)	1.93

Taula 11 - Cabals dels gasos que entren al forn i els valors teòric i experimental de la pressió parcial obtinguda

En la següent prova s'introduirà un cabal de 150 ml/min de nitrogen per veure fins a quin contingut mínim d'oxigen es pot arribar. S'ha de comentar que si el forn i les juntes d'aquest fossin perfectament hermètiques no hi hauria oxigen dins d'aquest. Per tant, podem associar la quantitat d'oxigen que noti l'espectròmetre de masses al que entra per les minúscules fuites que no s'han pogut detectar ni, per tant, tapar.

Els valors del cabal i els resultats de la prova es mostren a la taula 12.

	Cabal (mL/min)	Gas
<i>Carrier</i>	150	N ₂
Auxiliar	-	-

⇒

PO_2 teòrica (%)	mínima
PO_2 experimental (%)	0.0124

Taula 12 - Cabals dels gasos que entren al forn i els valors teòric i experimental de la pressió parcial obtinguda

Fins ara s'ha aconseguit emplenar el forn amb repetibilitat amb les següents pressions parcials: 0.01%, 2%, 5%, 10% i 20%. Per tenir totes les que ens havíem proposat només ens falta el 0.1% i el 0.5%.

Com s'ha comentat abans, l'entrada "*carrier*" serveix per escombrar els possibles gasos del forn que vagin cap a la balança, per tant, per aquesta entrada hi ha d'haver un cabal mínim, ja que sinó no podria fer d'escombra.

Això suposa un problema per obtenir pressions parcials entre la mínima (0.01%) i l'1%, ja que fent entrar el màxim de cabal de N₂ a l'auxiliar (per diluir al màxim l'O₂) i amb el mínim de cabal d'aire al *carrier* per no danyar la balança i tenir el mínim d'O₂, només es pot arribar fins a un 0.67% d'O₂.

Arribat aquest punt es va provar de barrejar aire i N₂ abans d'entrar pel *carrier* i limitar-ne el cabal a 5ml/min perquè així hi hauria encara menys oxigen i més nitrogen diluint-lo. El problema que es va tenir va ser que al moment de fer la barreja amb dos cabalímetres, no es va poder controlar les proporcions d'aire i nitrogen que es feien entrar ja que els cabalímetres necessiten treballar amb la sortida lliure i amb aquesta disposició no ho estava.

4.4 Resum resultats

A continuació mostro un resum de quins cabals s'han d'introduir al forn per el *carrier* i l'auxiliar per obtenir una determinada pressió parcial d'oxigen.

A la taula 13 també s'indiquen els valors en percentatge del possible error en funció dels resultats que hem anat obtenint. Aquests valors ens serviran per tenir constància en experiments futurs de la possibilitat que les pressions parcials que estiguem emplantant no siguin exactament les desitjades.

$Q_{carrier}$ [ml/min]	$Q_{auxiliar}$ [ml/min]	Pressió parcial d'O ₂ [%]	Pressió parcial d'O ₂ [atm]	Possible error [%]
150 Aire	-	20.9	0.209	0.4
71.78 Aire	78.2 N ₂	10	0.1	2.5
35.8 Aire	114.1 N ₂	5	0.05	15.4
14.3 Aire	135.6 N ₂	2	0.02	3.5
150 N ₂	-	0.01	0.0001	-

Taula 13 – Taula resum dels cabals que s'han de fer entrar pel *carrier* i l'auxiliar per obtenir una determinada pressió parcial dins el forn.

Amb els cabals que s'han de fer entrar al forn per obtenir cada pressió parcial calculats, podem començar a realitzar els assajos de la descomposició de l'YBCO.

5 RESULTATS PRELIMINARS AMB YBCO

5.1 Temperatura de descomposició YBCO

En aquest apartat es realitzaran assajos de calorimetria diferencial i termogravimetria amb l'aparell SETSYS de pólvores d'YBCO. L'objectiu és calcular a quina temperatura descompon el compost YBCO. Com ja es sap, la temperatura de descomposició d'aquest superconductor varia en funció de quina pressió parcial d'O₂ hi ha dins l'atmosfera del forn en el moment de descompondre's.

A l'apartat anterior s'han fet una sèrie de proves amb la finalitat de ser capaços de generar un determinat percentatge d'O₂ dins el forn.

Per contrastar els valors de les temperatures de descomposició que s'obtidran en cada una de les pressions parcials dels assajos que es facin, es prendrà de referència el següent estudi: *Decomposition of YBCO7-x and YBCO8 for PO₂ ≤ 0.1MPa*[4].

Els valors que han obtingut en l'estudi mencionat es poden veure en el gràfic de la figura 40.

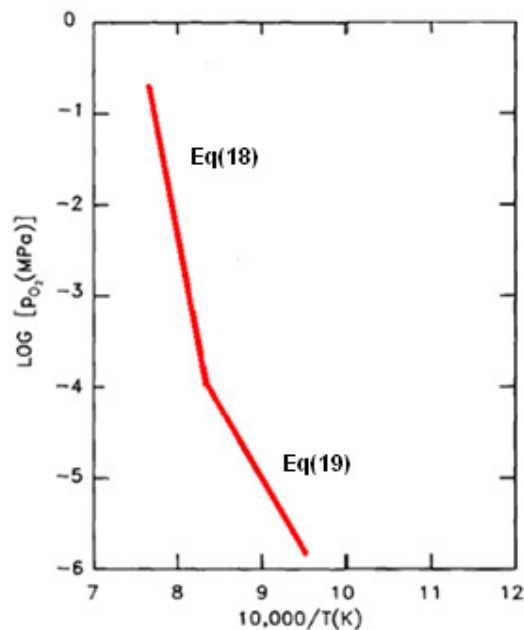


Figura 40 – Gràfica que indica la relació de la pressió parcial d'oxigen en funció de la temperatura de descomposició de l'YBCO. *Decomposition of YBCO7-x and YBCO8 for PO₂ ≤ 0.1MPa*.

Aquestes dues rectes (Eq(18) i Eq(19)) indiquen a quina temperatura es descompon l'YBCO depenent de la pressió parcial d'O₂ en l'atmosfera del forn. Per valors de PO₂ ≥ 94 Pa la temperatura de descomposició la marca l'Eq(18) i per valors de PO₂ ≤ 94 Pa la Eq(19). Les dos rectes es poden expressar com:

$$\log(PO_2) = 36.576 - \frac{48615}{T} \quad \text{Eq(18)}$$

$$\log(PO_2) = 9.244 - \frac{15890}{T} \quad \text{Eq(19)}$$

on PO₂ va en MPa i la T en Kelvins.

A continuació es mostraran els assajos amb diferents pressions parcials d'O₂.

Abans de res, comentar que l'aparell SETSYS permet programar fins a quina velocitat es volen escalfar les mostres i a quina velocitat. A més d'aquests paràmetres, també s'haurà de triar de quina massa posem les pólvores. Per tant, els elements a decidir en cada experiment seran:

- Rang de temperatura [°C]
- Velocitat d'escalfament (β) [K/min]
- Massa mostra [mg]
- Pressió parcial d'O₂ en l'atmosfera del forn [%]

5.2 Assajos amb diferents pressions parcials d'O₂

El primer experiment que s'ha fet és amb una atmosfera d'aire dins el forn, amb una massa d'YBCO de 8.998mg, amb un rang de temperatura de 700-1000°C i una velocitat d'escalfament de 20 K/min . Els resum d'aquestes dades es pot veure a la taula 14.

YBCO 700-1000 20K aire 8.998mg(1 i 2)			
Rang de temperatura [°C]	β [K/min]	Massa mostra [mg]	Pressió parcial d'O ₂ [%]
700-1000	20	8.998	20.9

Taula 14 – Paràmetres de temperatura, velocitat d'escalfament, massa de la mostra i pressió parcial d'oxigen dins el forn

Depenent de què ens interessa, val la pena realitzar un segon escalfament a la mateixa mostra perquè la massa que registra l'aparell té una deriva deguda a pressions que exerceixen els gasos de dins la balança en variar la temperatura. Amb el segon escalfament obtenim un blanc d'aquesta deriva i restant-lo als valors de la massa del primer escalfament tenim la pèrdua de massa real de la mostra.

El gràfic de la pèrdua de massa i del senyal DTA de l'assaig es mostren a la figura 41.

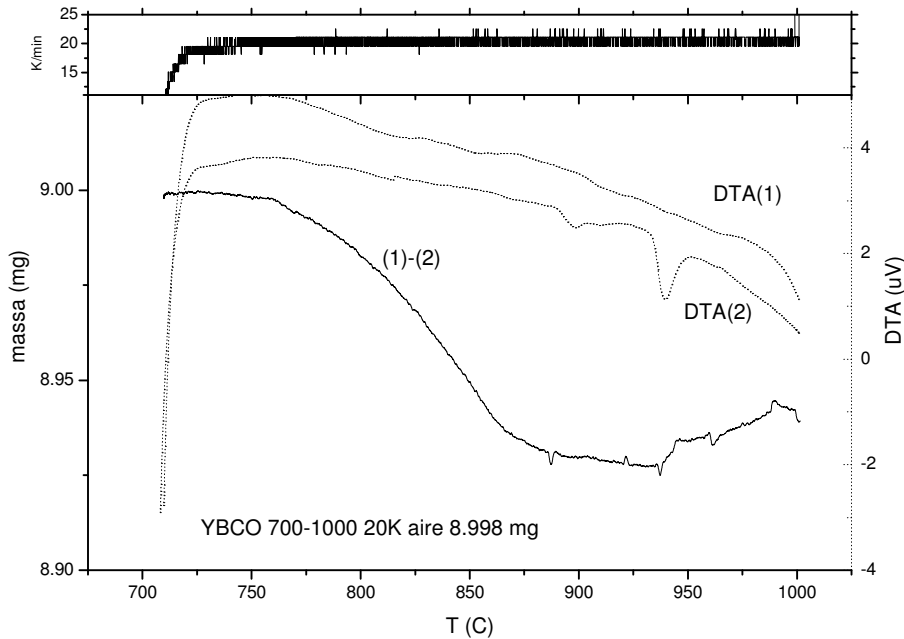


Figura 41 – Gràfica del senyal DTA i la massa del primer i el segon escalfament de pólvores d'YBCO en aire

La corba de color negre continu de la figura 41 és la massa en mg i les dues corbes a punts són el senyal DTA del primer i el segon escalfament.

Com es pot veure, a mesura que puja la temperatura, la mostra va perdent massa. Aquesta massa perduda és deguda a la pèrdua d'O₂.

En aquest experiment, però, no es pot apreciar la descomposició ja sigui perquè no s'ha arribat a una temperatura prou alta perquè descompongui o perquè hi ha massa poca massa perquè el senyal DTA es pugui apreciar, ja que en la descomposició tèrmica s'ha de veure un canvi bruscat de la pèrdua de massa i sobretot un pic en el senyal DTA de la calor absorbida per la reacció de descomposició.

Per aquestes raons s'ha repetit l'experiment però amb una massa més gran per poder apreciar el pic endotèrmic de la descomposició.

Per tant, les condicions del següent experiment són les de la taula 15.

YBCO 700-1000 20K aire 47.994mg(1 i 2)			
Rang de temperatura [°C]	β [K/min]	Massa mostra [mg]	Pressió parcial d'O ₂ [%]
700-1000	20	47.994	20.9

Taula 15 - Paràmetres de temperatura, velocitat d'escalfament, massa de la mostra i pressió parcial d'oxigen dins el forn

Al següent gràfic de la figura 42 es poden veure els resultats dels dos escalfaments de l'assaig.

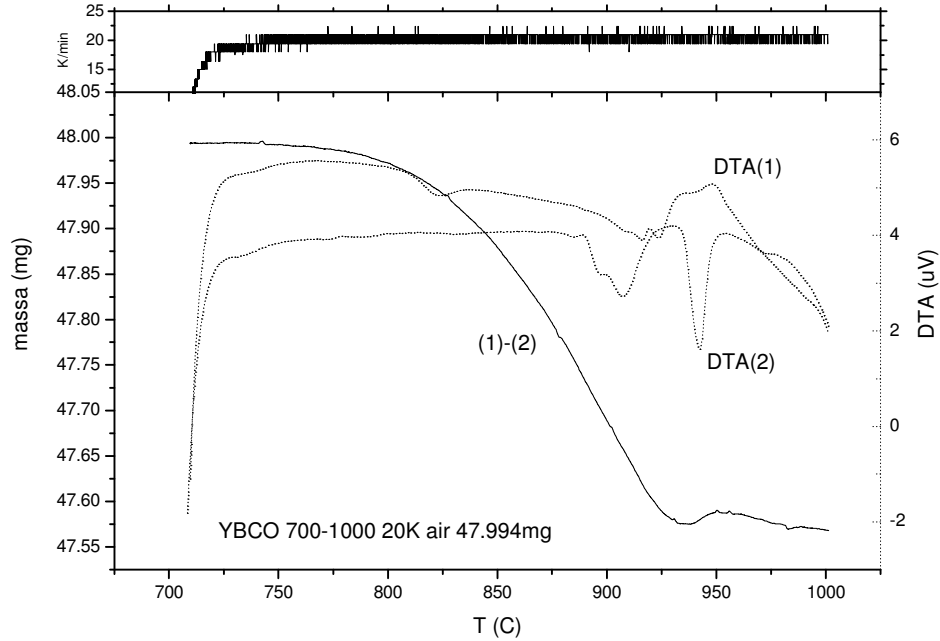


Figura 42 - Gràfica del senyal DTA i la massa del primer i el segon escalfament de pólvores d'YBCO en aire

Igual que en l'experiment anterior, no s'aprecia el pic de la descomposició. El pic que es veu correspon al segon escalfament (DTA(2)) i no es pot associar amb la descomposició perquè el material que ha quedat després d'escalfar-lo un cop ja no és 100% YBCO. Per tant, la conclusió que es treu és que amb experiments amb aire s'haurà d'escalfar fins temperatura més alta per poder apreciar el pic de la descomposició del senyal DTA.

A continuació, es farà un altre experiment canviant l'atmosfera a N_2 . Amb aquest gas, la pressió parcial del forn és la deguda només a l' O_2 que entra per les fuites, i com s'ha vist a l'apartat anterior és de l'ordre de 0.01%. Amb aquest percentatge d'oxigen, com es pot veure a la gràfica de la figura 40, la temperatura de descomposició és més baixa que amb el 20.9% de l'aire i per tant l'YBCO descompon abans. És per això que es provarà d'escalfar fins la mateixa temperatura que els assajos anteriors per veure si aquest cop es pot veure el pic de la descomposició.

Els paràmetres de l'experiment són els de la taula 16.

YBCO 700-1000 20K N2 10.534mg(1 i 2)			
Rang de temperatura [°C]	β [K/min]	Massa mostra [mg]	Pressió parcial d'O ₂ [%]
700-1000	20	10.534	≈ 0.01

Taula 16 - de temperatura, velocitat d'escalfament, massa de la mostra i pressió parcial d'oxigen dins el forn

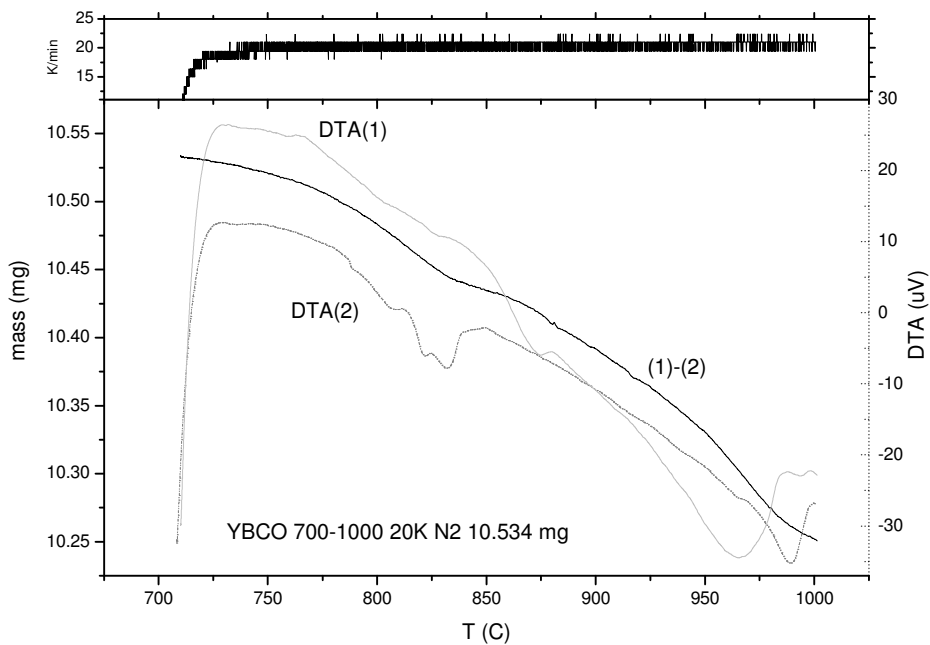


Figura 43 - Gràfica del senyal DTA i la massa del primer i el segon escalfament de pólvores d'YBCO en nitrogen

En aquest experiment, com s'ha comentat abans, la temperatura de descomposició és més baixa i és degut a això que es veu un pic en el primer escalfament. Aquest pic però, surt bastant poc definit i no es pot obtenir-ne amb exactitud la temperatura en la qual comença a descompondre's. Per tant, igual que en els experiments anteriors ens adonem que hem d'escalfar a temperatura més alta per poder veure el pic complet.

Vist això, es fa un experiment amb aire amb les mateixes condicions que els anteriors però escalfant fins a 1200°C (taula 17).

YBCO 700-1200 20K aire 10.892mg(1 i 2)			
Rang de temperatura [°C]	β [K/min]	Massa mostra [mg]	Pressió parcial d'O ₂ [%]
700-1200	20	10.892	20.9

Taula 17 - Paràmetres de temperatura, velocitat d'escalfament, massa de la mostra i pressió parcial d'oxigen dins el forn

Els resultats són els de la gràfica de la figura 44.

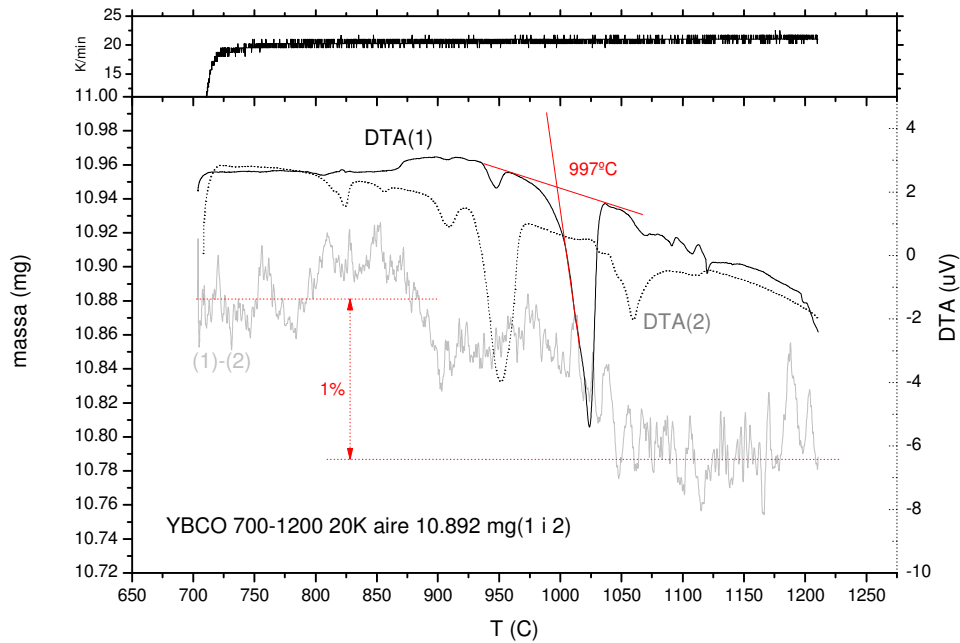


Figura 44 - Gràfica del senyal DTA i la massa del primer i el segon escalfament de polvres d'YBCO en aire

Com es pot veure, aquest cop sí que es pot apreciar tot el pic de la descomposició en el senyal DTA(1). La massa no ha sortit bé degut a que el soroll de l'aparell és massa gran.

Tot i això es pot calcular que el percentatge de massa perdut durant la descomposició és aproximadament de l'1%.

Per saber a quina temperatura descompon, ens hem de fixar en quan comença la reacció de descomposició. La manera per determinar el principi d'aquesta, a partir del pic de la calor absorbida (senyal DTA), és traçant dues rectes com les que es poden veure de color vermell en el gràfic i agafant el valor de la temperatura a la intersecció d'aquestes.

En aquest experiment, l'YBCO descompon a 997°C. Tot seguit s'ha de calcular quins resultats han obtingut a l'estudi comentat al principi d'aquest projecte (figura 40), ja que ens serviran de referència. Com que la pressió parcial que hi ha a l'atmosfera del forn quan aquest està ple d'aire és un 20.9% d'O₂, es pot utilitzar l'Eq(18).

La pressió parcial amb MPa és:

$$P_{O_2} = 20.9\% O_2 = 0.209 \text{ atm} * \frac{101325 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} * \frac{1 \text{ MPa}}{10^6 \text{ Pa}} = 0.021 \text{ MPa}$$

Per tant:

$$\log(P_{O_2}) = 36.576 - \frac{48615}{T} \longrightarrow \log(0.021) = 36.576 - \frac{48615}{T}$$

$$T = 1270 \text{ K} = 997.8 \text{ }^\circ\text{C}$$

Com es pot apreciar, la temperatura obtinguda i la seva són pràcticament iguals (997°C), per tant, es pot donar com a bo aquest resultat. Fins aquí, es pot dir que per pressions parcials altes l'YBCO descompon a on li toca.

Amb la temperatura de descomposició d'aquesta pressió parcial (20.9% d'O₂) calculada, ja es pot passar a altres pressions parcials.

El pròxim experiment es farà amb una atmosfera que contingui un 2% d'O₂. Segons l'estudi de referència (figura 40), la temperatura de descomposició hauria de ser la calculada tot seguit:

$$PO_2 = 2\% O_2 = 0.02 \text{ atm} * \frac{101325 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} * \frac{1 \text{ MPa}}{10^6 \text{ Pa}} = 0.002 \text{ MPa}$$

Es pot utilitzar l'Eq(18) ja que $PO_2 = 2000 \text{ bar}$ i per tant $PO_2 \geq 94 \text{ Pa}$.

$$\log(PO_2) = 36.576 - \frac{48615}{T} \longrightarrow \log(0.002) = 36.576 - \frac{48615}{T}$$

$$T = 1237 \text{ K} = 964.8 \text{ }^\circ\text{C}$$

La temperatura en què hauria de descompondre l'YBCO a l'experiment és 964.8°C . Els paràmetres de l'assaig són:

YBCO 700-1200 20K 2%O2 10.003mg(1 i 2)			
Rang de temperatura [$^\circ\text{C}$]	β [K/min]	Massa mostra [mg]	Pressió parcial d' O_2 [%]
700-1200	20	10.003	2

Taula 18 - Paràmetres de temperatura, velocitat d'escalfament, massa de la mostra i pressió parcial d'oxigen dins el forn

Aquest cop no enregistrarem la pèrdua de massa, ja que com s'ha vist a l'experiment anterior, el soroll de l'aparell ens impedeix apreciar-la amb exactitud.

Les corbes del senyal DTA del primer i el segon escalfament són les de la gràfica de la figura 45.

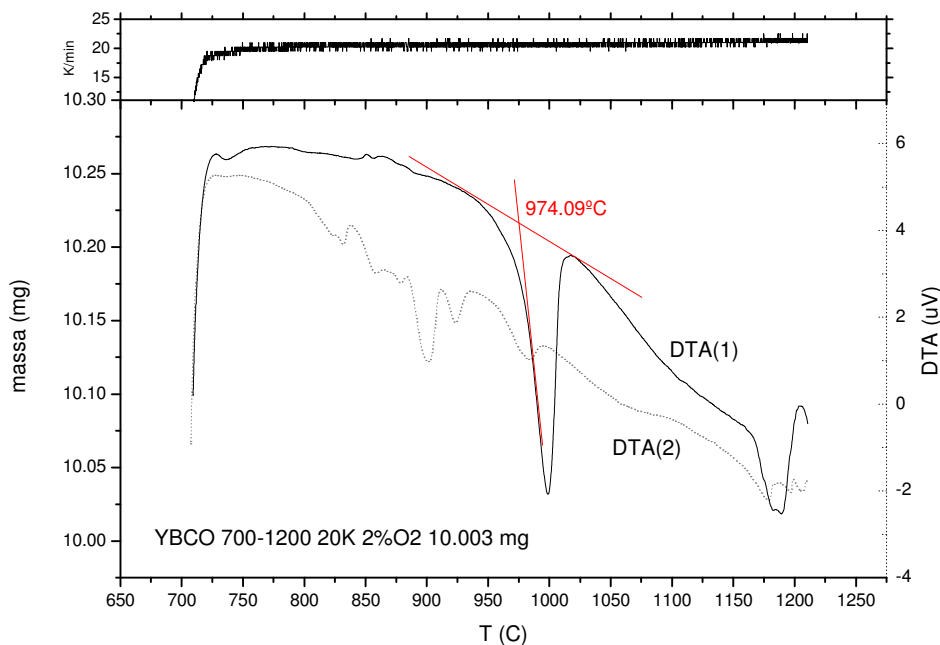


Figura 45 - Gràfica del senyal DTA del primer i el segon escalfament de pólvores d'YBCO en un 2% d'O₂

La reacció de descomposició apareix als 974.09°C, aproximadament deu graus per sobre de la temperatura que li tocava degut a la pressió parcial del 2% d'O₂. Aquesta discrepància fa pensar que la pressió parcial que hi ha al moment de la descomposició no és exactament un 2% d'O₂, sinó que és més alta.

Vist això, i pensant com pot ser que augmenti el percentatge d'O₂ a l'atmosfera del forn, ens vam adonar que a mesura que es va desprenent oxigen de la mostra, aquest es suma a l'atmosfera local (al voltant del gresol) i fa augmentar la pressió parcial. Per tant, ens trobem en un problema greu per poder obtenir les temperatures de descomposició ja que aquestes depenen del percentatge d'O₂ i aquest va augmentant a mesura que escalfem l'YBCO.

Com més gran és la pressió parcial d'O₂, menys influeix aquesta massa d'oxigen que es va afegint a l'atmosfera. Això es pot entendre fàcilment pensant que aquest oxigen que es desprèn de la mostra té una massa molt petita i aquesta només pot fer variar el percentatge d'O₂ en el cas que aquest també sigui molt petit.

El següent experiment que es farà és pujant el percentatge d'O₂ fins al 10%. Així es veurà si la pressió parcial varia menys del valor de referència que en l'experiment anterior. Els altres paràmetres de l'assaig són iguals que els experiments anteriors (taula 19).

YBCO 700-1200 20K 10%O ₂ 10.003mg(1 i 2)			
Rang de temperatura [°C]	β [K/min]	Massa mostra [mg]	Pressió parcial d'O ₂ [%]
700-1200	20	10.007	10

Taula 19 - Paràmetres de temperatura, velocitat d'escalfament, massa de la mostra i pressió parcial d'oxigen dins el forn

Com que la quantitat d'oxigen en l'atmosfera és del 10%, la temperatura de descomposició segons l'estudi de referència (figura 40) és la calculada:

La PO_2 en MPa és:

$$PO_2 = 10\% O_2 = 0.1 \text{ atm} * \frac{101325 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} * \frac{1 \text{ MPa}}{10^6 \text{ Pa}} = 0.0101 \text{ MPa}$$

$$\log(PO_2) = 36.576 - \frac{48615}{T} \longrightarrow \log(0.0101) = 36.576 - \frac{48615}{T}$$

$$T = 1260 \text{ K} = 987 \text{ °C}$$

Com s'ha vist als experiments anteriors, la corba del segon escalfament no interessa per calcular la temperatura de descomposició, és per això que només es farà un escalfament. A la figura 46 es mostra la gràfica dels resultats.

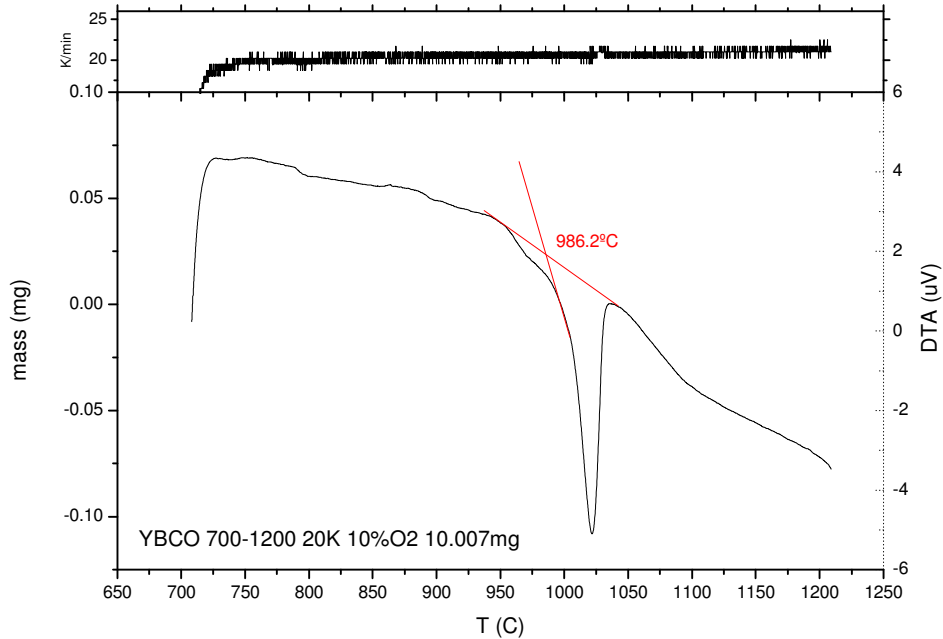


Figura 46 - Gràfica del senyal DTA del primer escalfament de pólvores d'YBCO en un 10% d'O₂

Igual que en l'assaig amb aire, la temperatura de descomposició coincideix amb la de referència (987°C). Per tant, es confirma que en les atmosferes amb un alt percentatge d'O₂, la influència de l'O₂ que es desprèn de la mostra en l'atmosfera del forn és mínima.

Els següents experiments es faran amb el mínim contingut d'oxigen que ens permet l'aparell. Emplenarem l'atmosfera del forn amb només N₂. Com s'ha vist a l'apartat de l'obtenció de pressions parcials, el percentatge mínim d'O₂ és aproximadament de el 0.01%.

Per saber a quina temperatura li tocaria començar a descompondre's, ens fixem en l'estudi de referència (figura 40). Primer de tot, s'ha de saber quina equació utilitzar:

$$PO_2 = 0.01\% O_2 = 0.0001 \text{ atm} * \frac{101325 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} * \frac{1 \text{ MPa}}{10^6 \text{ Pa}} = 0.0000101 \text{ MPa} = 10.1 \text{ Pa}$$

Per tant, hem d'utilitzar l'Eq(19) ja que $PO_2 \leq 94 \text{ Pa}$.

$$\log(\text{PO}_2) = 9.244 - \frac{15890}{T} \longrightarrow \log(0.0000101) = 9.244 - \frac{15890}{T}$$

$$T = 1115 \text{ K} = 842 \text{ }^\circ\text{C}$$

Les condicions del pròxim experiment són les de la taula 20. Es farà un únic escalfament per els mateixos motius que s'han comentat als experiments anteriors.

YBCO 700-1200 20K N2 9.930mg			
Rang de temperatura [°C]	β [K/min]	Massa mostra [mg]	Pressió parcial d'O ₂ [%]
700-1100	20	9.930	≈ 0.01

Taula 20 - Paràmetres de temperatura, velocitat d'escalfament, massa de la mostra i pressió parcial d'oxigen dins el forn

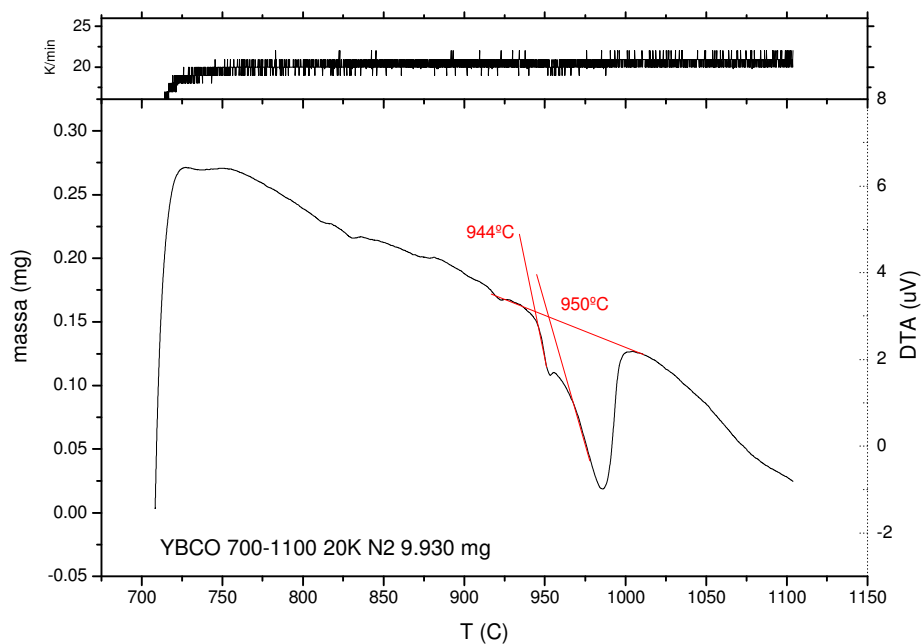


Figura 47 - Gràfica del senyal DTA del primer escalfament de pólvores d'YBCO en nitrogen

En aquest experiment el pic de la descomposició no és perfecte i degut a això no es pot determinar amb exactitud la temperatura en que comença la reacció. El que sí que es pot saber segons el resultat d'aquest experiment és que la temperatura està entre els 944 i els 950°C.

Es veu clarament que la discrepància amb la temperatura de referència és molt gran ja que aquesta està al voltant dels 842°C. Com que aquest pic no és gaire clar, es vol intentar de determinar amb més exactitud la temperatura de descomposició a partir de la pèrdua de massa. Per reduir l'oxigen que es desprèn de la mostra i altera la pressió parcial del forn es reduirà la massa de les mostres a la meitat.

Una altre manera de determinar la temperatura de descomposició és a partir de la pèrdua de massa, ja que en el moment de la descomposició el senyal de la massa pateix un canvi bruscat en el seu pendent.

El pròxim experiment és per això. Per tenir dos senyals en els quals fixar-nos. A més, ja s'ha vist que no fa falta escalfar fins tant amunt, ja que en l'experiment anterior l'YBCO descompon al voltant dels 945°C. Per tant, les condicions de l'experiment són les de la taula 21.

YBCO 700-1100 20K N2 4.872mg (1 i 2)			
Rang de temperatura [°C]	β [K/min]	Massa mostra [mg]	Pressió parcial d'O ₂ [%]
700-1100	20	4.872	≈ 0.01

Taula 21 - Paràmetres de temperatura, velocitat d'escalfament, massa de la mostra i pressió parcial d'oxigen dins el forn

El senyal DTA i la pèrdua de massa es veuen al gràfic de la figura 48.

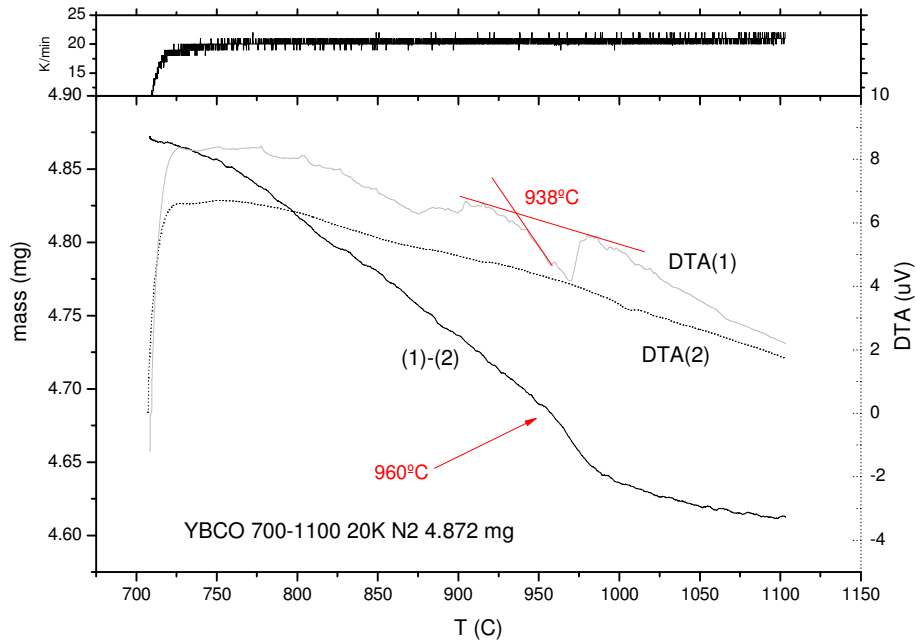


Figura 48 - Gràfica del senyal DTA i la massa del primer i el segon escalfament de pólvores d'YBCO en nitrogen

El pic DTA s'ha desplaçat respecte de l'experiment previ indicant que, ara, la PO₂ local és menor. En aquest cas, però, les temperatures determinades a partir del senyal DTA i de la massa no coincideixen, tot sembla indicar que el pic de la calor absorbida no és del tot correcte. Per tant, s'agafarà com a bona la temperatura determinada per la massa. En tot cas, es veu que la temperatura que descompon és molt més alta de la que tocaria (842°C).

Un altre aspecte a tenir en compte és la velocitat d'escalfament. A velocitats més baixes, l'oxigen que es desprèn de la mostra i altera la pressió parcial de l'atmosfera té més temps de marxar de l'atmosfera local i per tant influir menys en el moment de la descomposició. Un altre manera de dir-ho és que l'atmosfera local té més temps de renovar-se escalfant a velocitats baixes que a altes.

Per comprovar aquest fet, l'experiment següent es farà escalfant a 10 [K/min]. La resta de paràmetres són els de la taula 22.

YBCO 700-1000 10K N2 9.983mg (1 i 2)			
Rang de temperatura [°C]	β [K/min]	Massa mostra [mg]	Pressió parcial d'O ₂ [%]
700-1000	10	9.983	≈ 0.01

Taula 22 - Paràmetres de temperatura, velocitat d'escalfament, massa de la mostra i pressió parcial d'oxigen dins el forn

S'escalfa fins a 1000°C per estalviar temps.

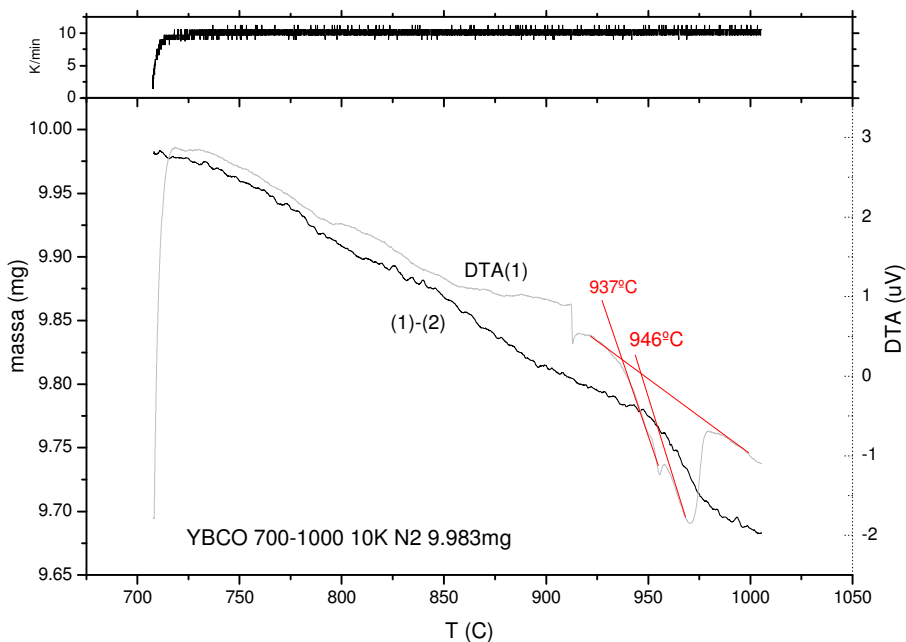


Figura 49 - Gràfica del senyal DTA i la massa del primer i el segon escalfament de pólvores d'YBCO en nitrogen

Com es pot observar, el pic de la calor absorbida no està gaire ben definit. Aquest fet impedeix determinar amb exactitud la temperatura de l'inici de la descomposició. Com que es té el senyal de la pèrdua de massa, podem fixar-nos a on li canvia el pendent i determinar, així, la temperatura de descomposició. A la figura 50 es mostra una ampliació de l'experiment anterior.

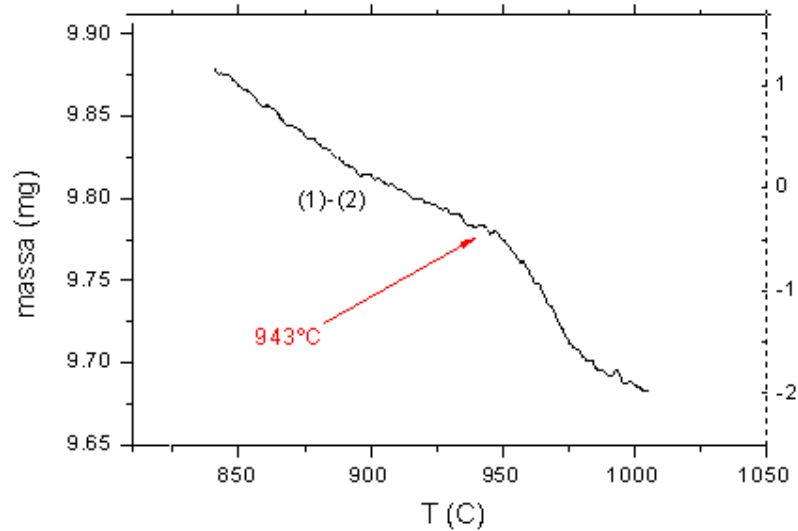


Figura 50 - Ampliació del senyal de la massa per poder distingir el canvi de pendent que implica el començament de la descomposició

Per tant, si s'agafa com a bona la temperatura determinada a partir de la massa, ens adonem que escalfant a $10 [K/min]$ l'error causat per l' O_2 que es desprèn de la mostra i es va sumant a l'atmosfera del forn disminueix; escalfant a $20 [K/min]$ hem obtingut una temperatura de $960^\circ C$ i en canvi a $10 [K/min]$ la temperatura és $943^\circ C$. De tota manera encara ens trobem molt lluny de la temperatura de descomposició trobada a la bibliografia. Sembla, doncs, que hem de cercar un mètode alternatiu per a analitzar correctament la descomposició de l'YBCO.

5.3 RESUM I CONCLUSIONS DEL CAPITOL

En aquest capítol s'han realitzat assajos amb mostres de YBCO per determinar-ne la temperatura de descomposició. Els experiments realitzats han sigut amb mostres de aproximadament de 10 mg i amb diferents pressions parcials d'oxigen. Els assajos que s'han fet consisteixen en escalfar les mostres fins a una temperatura prou alta perquè descompongui i enregistrar els senyals de massa i DTA. Per determinar la temperatura en què descompon, ens hem fixat amb quina temperatura comença el pic de la calor absorbida per la reacció de descomposició (senyal DTA) o a on es distingeixi un canvi de pendent en

el senyal de la massa. Les temperatures que s'han mesurat han sigut contrastades amb l'estudi representat a la figura 40.

Als primers experiments s'han realitzat amb pressions parcials altes (20%, 10%) i les temperatures de descomposició mesurades han sigut molt properes als valors de referència. En canvi, al fer assajos amb pressions parcials més baixes s'ha vist que les temperatures que mesurem són molt més altes que les de l'estudi de referència. Aquest fet ens indica que la pressió parcial d'oxigen del forn augmenta degut a que la mostra desprèn oxigen cap a l'atmosfera d'aquest. Es pot entendre fàcilment que per pressions parcials altes aquest oxigen després no afecta tant al percentatge d'oxigen del forn.

Una de les formes de menystenir aquest problema que s'ha provat és disminuir la massa de les mostres a la meitat per consegüentment tenir menys oxigen després de la mostra cap al forn, però els resultats no han millorat. La majoria de experiments que s'han fet han sigut escalfant a una velocitat constant de 20K/min. S'ha comprovat que escalfant a velocitats més lentes, la discrepància entre la temperatura mesurada i la de referència és més petita. L'explicació d'aquest fet és que com més a poc a poc sigui l'escalfament més temps tindrà l'atmosfera del forn per renovar-se (deixar marxar l'oxigen provinent de la mostra) i per tant, menys oxigen no desitjat hi haurà al moment de la descomposició. Aquest fet indica que si escalféssim a velocitat molt baixa, cada cop l'error seria més petit.

Per altra banda, en aquest capítol ens em adonat que no podem determinar amb exactitud les temperatures de descomposició amb atmosferes amb poc contingut d'oxigen. Per tant, el següent objectiu és trobar un mètode adequat per poder determinar aquestes temperatures de descomposició. Per determinar aquest mètode s'utilitzarà CuO , ja que la descomposició d'aquest és ben coneguda i servirà de referència.

6 DETERMINACIÓ DEL MÈTODE EXPERIMENTAL: CUO

6.1 Temperatura de descomposició de l'òxid de coure (CuO)

A aquest capítol s'utilitzarà el CuO per determinar un mètode experimental que permeti mesurar a quina temperatura descompon l'YBCO en funció de la pressió parcial d'O₂. A l'apartat 5.2 del capítol anterior s'ha vist que a mesura que s'escalfen les mostres, l'oxigen que es desprèn d'aquestes es suma a l'atmosfera i falseja la pressió parcial que s'ha generat dins el forn.

El *CuO* té una descomposició ben coneguda, transformant-se a *Cu₂O*. La relació entre la pressió parcial d'oxigen de l'atmosfera dins el forn amb la temperatura en la qual apareix la descomposició es pot veure a la figura 51.

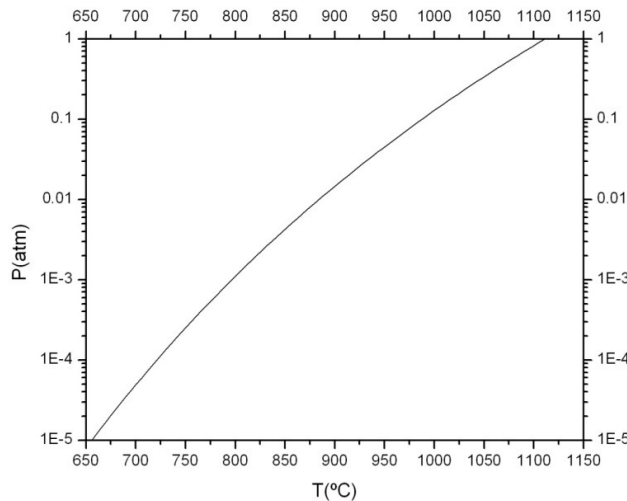


Figura 51 – Relació entre la pressió parcial d'oxigen en l'atmosfera del forn i la temperatura de descomposició de CuO a Cu₂O. Gràfica generada teòricament a partir de l'energia lliure de Gibbs (ΔG^0).

La corba de la figura 51 ha sigut calculada amb les expressions següents:

$$\Delta G^0 = -270 + 0.195 * T \quad (\text{en KJ i K}) \quad \text{Eq(20)}$$

$$PO_2 = e^{\frac{\Delta G^0}{RT}} \quad (\text{on } PO_2 \text{ [atm], } T \text{ [K] i } R=8.31 \text{ [J/(K*mol)]}) \quad \text{Eq(21)}$$

Tenint la relació entre la pressió parcial d'oxigen i la temperatura en què descompon, es poden fer els assajos convenients i comparar-los amb els valors de la gràfica. Els assajos següents serviran per veure si amb les mostres de CuO la descomposició apareix a la temperatura que correcte.

6.2 Assajos amb diferents pressions parcials d'O₂

Els primers experiments es faran amb aire ja que aquest té una pressió parcial relativament alta (20.9%) i, tal com s'ha comentat al capítol anterior, la influencia de l'oxigen després a l'atmosfera del forn és molt petita. Els paràmetres que descriuen l'experiment són els resumits a la taula 23.

CuO 50-1150 20K aire 4.752mg			
Rang de temperatura [°C]	β [K/min]	Massa mostra [mg]	Pressió parcial d'O ₂ [%]
50-1150	20	4.752	20.9

Taula 23 - Paràmetres de temperatura, velocitat d'escalfament, massa de la mostra i pressió parcial d'oxigen dins el forn

La gràfica del senyal DTA i de la pèrdua de massa es mostren a la figura 52.

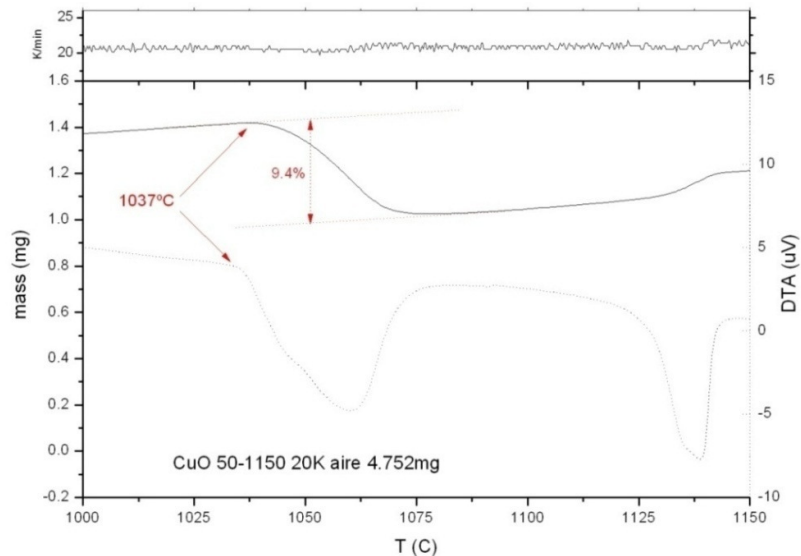


Figura 52 - Gràfica del senyal DTA i la massa del primer escalfament de pólvores de CuO en aire

La corba en negre del gràfic de la figura 52 correspon a la pèrdua de massa i es pot distingir clarament on comença la reacció de descomposició. A la corba del senyal DTA (en puntets) també es veu amb claredat a quina temperatura comença el pic de la calor absorbida.

Si ens fixem amb el gràfic de referència (figura 51), per una pressió parcial de 20.9%, el CuO hauria de descompondre als 1030°C. Per tant, l'error que ocasiona l'oxigen que s'afegeix a l'atmosfera a mesura que es va desprenent de la mostra, és de 7 graus.

Com que es té el mateix problema que amb l'YBCO, es prosseguirà de la mateixa manera: es provarà d'escalfar a una velocitat més baixa per donar més temps a l'atmosfera del forn que es renovi i pugui deixar que l'oxigen que s'ha sumat a l'atmosfera se'n vagi.

El següent experiment, per tant, s'escalfarà a 2 [K/min] amb les condicions de la taula 24.

CuO 1000-1090 2K aire 4.524mg			
Rang de temperatura [°C]	$\beta \text{ [K/min]}$	Massa mostra [mg]	Pressió parcial d'O ₂ [%]
1000-1090	2	4.524	20.9

Taula 24 - Paràmetres de temperatura, velocitat d'escalfament, massa de la mostra i pressió parcial d'oxigen dins el forn

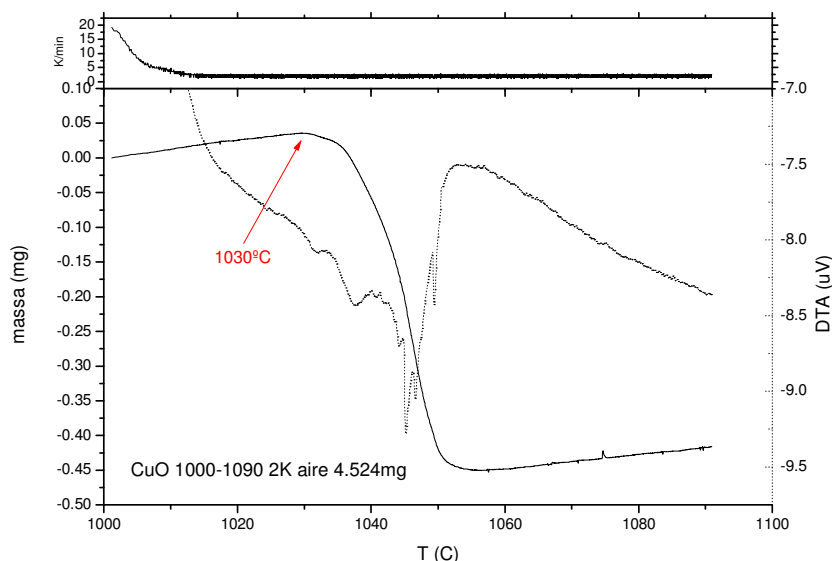


Figura 53 - Gràfica del senyal DTA i la massa del primer escalfament de pólvores de CuO en aire

Com que el senyal DTA no ha sortit bé, s'utilitzarà el senyal de la massa per determinar a quina temperatura comença a descompondre. La temperatura són 1030°C, aquest cop coincideix exactament amb la que li tocava segons els valors teòrics de la figura 51 al principi del capítol.

Com que s'ha vist que amb aire, baixant la velocitat d'escalfament s'arriba a obtenir els mateixos valors que els teòrics, es prosseguirà a provar-ho amb un tant per cent més baix d'oxigen (2%). El primer experiment es farà a 20K/min per veure si estem molt lluny del valor esperat i s'anirà baixant la velocitat progressivament en cada experiment.

La taula 25 indica els paràmetres de l'experiment.

CuO 850-980 20K 2%O2 4.574mg			
Rang de temperatura [°C]	β [K/min]	Massa mostra [mg]	Pressió parcial d'O ₂ [%]
850-980	20	4.574	2

Taula 25 - Paràmetres de temperatura, velocitat d'escalfament, massa de la mostra i pressió parcial d'oxigen dins el forn

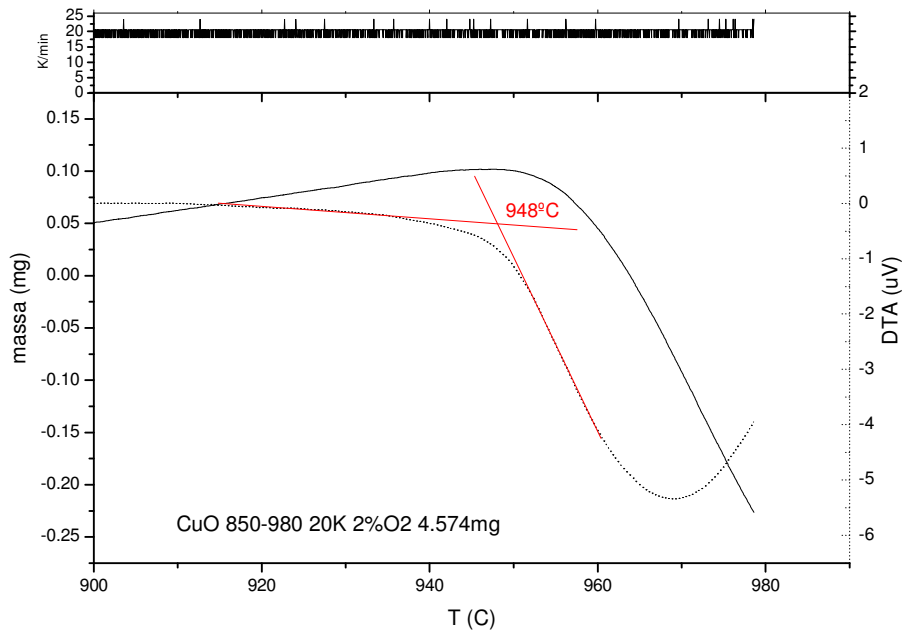


Figura 54 - Gràfica del senyal DTA i la massa del primer escalfament de pólvores de CuO en un 2% d'O₂

Es veu clarament que no s'ha arribat a temperatura prou alta per poder veure completament la descomposició del CuO, tot i això, és possible determinar-ne la temperatura en què comença la reacció; 948°C.

Basant-nos amb els resultats teòrics que s'han mostrat al principi del capítol (figura 51), per una pressió parcial del 2% d'oxigen, la reacció de descomposició hauria d'aparèixer als 910°C. Es veu, doncs, que l'error és considerable.

A continuació, es farà un altre experiment baixant la velocitat d'escalfament fins a $2 [K/min]$ per veure si ens acostem més als 910°C als que hauria de començar la descomposició.

Les dades de l'experiment s'indiquen a la taula 26.

CuO 880-950 2K 2%O2 4.914mg			
Rang de temperatura [°C]	$\beta [K/min]$	Massa mostra [mg]	Pressió parcial d'O ₂ [%]
880-950	2	4.914	2

Taula 26 - Paràmetres de temperatura, velocitat d'escalfament, massa de la mostra i pressió parcial d'oxigen dins el forn

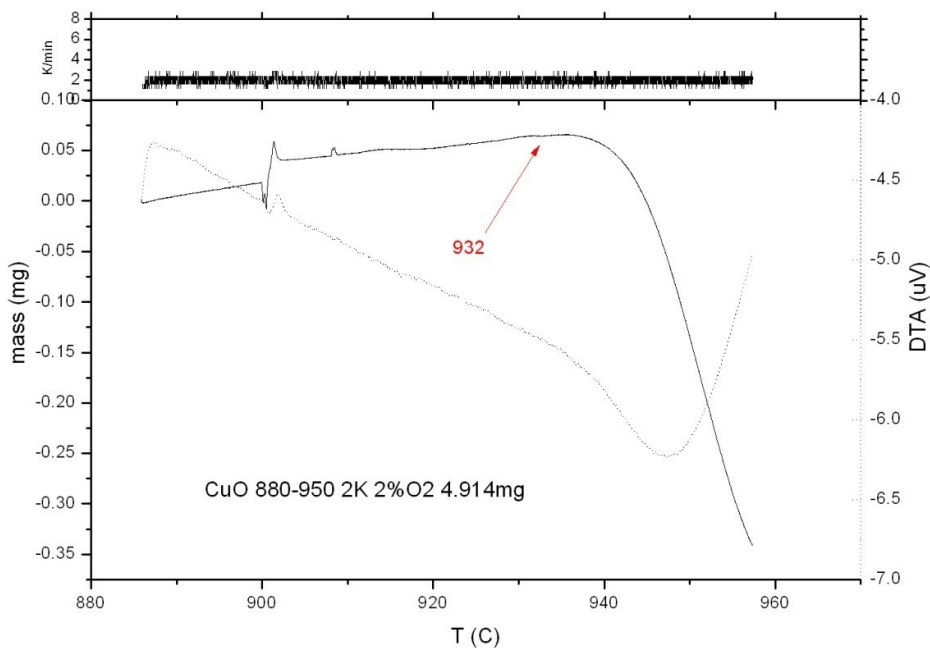


Figura 55 - Gràfica del senyal DTA i la massa del primer escalfament de pólvores de CuO en un 2% d'O₂

En aquest experiment (figura 55) tampoc s'ha escalfat a prou temperatura per poder apreciar la reacció de descomposició completament. A més, la corba del senyal DTA no ha sortit bé. A partir de la corba de la pèrdua de massa, però, es pot determinar, com es veu a la figura 55, el principi de la descomposició.

Com es veu, 932°C s'apropen molt més als 910°C en que hauria de descompondre. Ja que s'està veient que a mesura que es baixa la velocitat en què s'escalfen les mostres, cada cop ens acostem més als 910°C, es farà un experiment a una velocitat molt baixa amb l'objectiu que la temperatura en la que descompongui sigui la que correspon per aquesta pressió parcial.

Havent escalfat a 20 i 2 [K/min], es proposa de baixar la velocitat fins a 0.2[K/min]. El següent experiment es descriu a la taula 27.

CuO 910-945 0.2K 2%O2 5.231mg			
Rang de temperatura [°C]	β [K/min]	Massa mostra [mg]	Pressió parcial d'O ₂ [%]
910-945	0.2	5.231	2

Taula 27 - Paràmetres de temperatura, velocitat d'escalfament, massa de la mostra i pressió parcial d'oxigen dins el forn

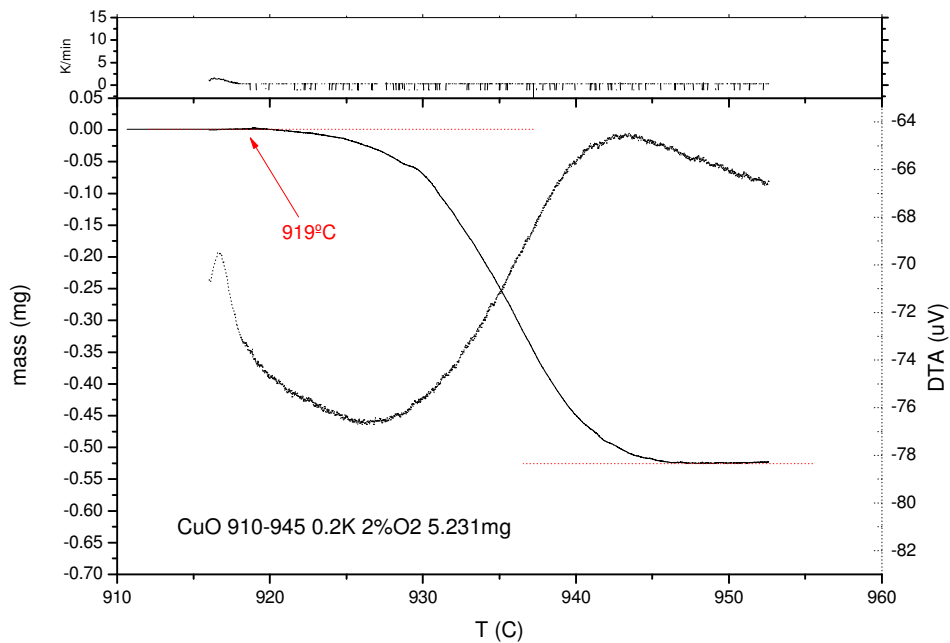


Figura 56 - Gràfica del senyal DTA i la massa del primer escalfament de pólvores de CuO en un 2% d'O₂

Igual que en l'experiment anterior, el senyal DTA no ha sortit bé. Aquest cop, en canvi, es pot veure la pèrdua de massa completa i determinar a partir d'aquesta la temperatura de descomposició. Aquest experiment, és en el que ens hem acostat més a la temperatura teòrica; la descomposició ha començat als 919°C, només 9°C per sobre de la temperatura que li tocava per aquesta pressió parcial.

Com s'ha vist, però, tot i escalfant a una velocitat molt baixa, l'oxigen que es desprèn de la mostra i falseja l'atmosfera local del forn, continua impedit de determinar amb exactitud la temperatura de descomposició.

Tot indica, que si s'escalfés a velocitats encara més baixes, ens aniríem acostant a la temperatura teòrica en què hauria de descompondre. Com que no es té aquesta opció degut a que necessitaríem molt de temps per fer cada experiment, s'ha de pensar un altre mètode per aconseguir-ho.

6.2.1 Mètode alternatiu per determinar la temperatura de descomposició

El mètode que es proposa és el següent; per saber si hi ha descomposició a una temperatura determinada, es farà una isoterma d'una hora; tot seguit, es refredarà la mostra uns 30°C i es tornarà a escalfar fins per sobre de la temperatura de la isoterma. Observant si durant el posterior escalfament hi ha pèrdua de massa associada a la descomposició, es podrà saber si la mostra s'havia descompost o no durant la isoterma.

El que s'aconsegueix amb aquest mètode és donar molt de temps (una hora) a l'oxigen que es desprèn de la mostra perquè se'n vagi de l'atmosfera del forn, i així, assegurar que el percentatge d'oxigen dins el forn en el moment de la descomposició és el que hem posat nosaltres.

L'idea, per tant, és determinar a una temperatura per sota de la que hauria de descompondre que no hi ha hagut descomposició en l'isoterma, i en canvi, a la temperatura teòrica de la descomposició si. Com s'ha explicat, per saber si la mostra s'ha descompost durant l'isoterma, ens haurem de fixar si apareix descomposició en el senyal de la massa del posterior escalfament.

Per tant, per determinar la temperatura en què descompon el CuO amb una pressió parcial del 2%, es prosseguirà de la següent manera; com que se sap que el CuO hauria de descompondre als 910°C, es farà la isoterma uns graus per sota d'aquesta temperatura (890°C) per assegurar que encara no hi ha descomposició. Si en fer l'isoterma en la temperatura en què li tocava descompondre, el CuO es descompon, s'haurà demostrat que la descomposició és en aquesta temperatura.

A continuació es mostraran els experiments que s'han fet per determinar la temperatura de descomposició del CuO amb una atmosfera amb un contingut d'oxigen del 2%.

S'ha de comentar que en refredar la mostra (per poder fer el posterior escalfament) no es pot baixar la temperatura per sota dels 860°C, ja que a aquesta temperatura el CuO es reoxida. S'ha d'evitar aquest fet perquè quant la mostra s'oxida guanya massa i el senyal de la massa enregistrat en l'escalfament posterior queda falsejat.

El primer experiment que es farà serà una isoterma a 890°C per veure si el CuO ha descompost. L'història tèrmica de la temperatura que s'ha programat al forn i per la qual passarà la mostra es pot veure a la figura 57.

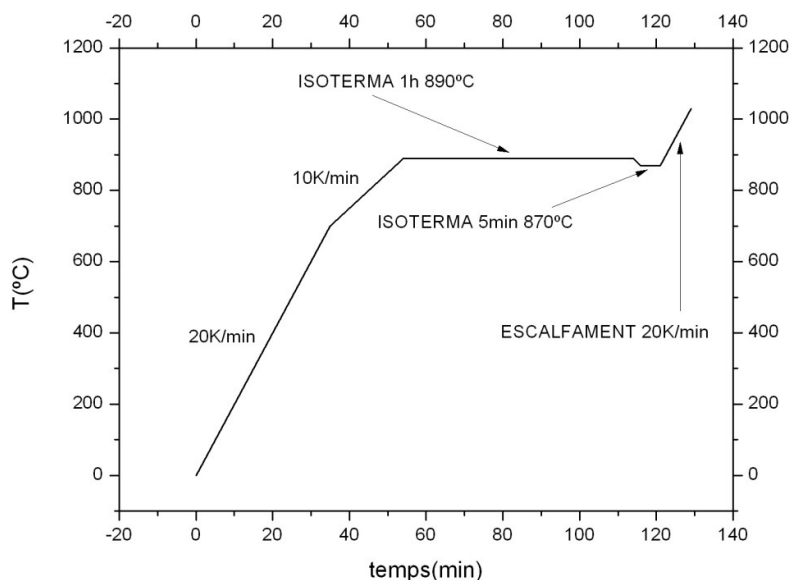


Figura 57 – Història tèrmica programada al SETSYS per la qual passarà la mostra

Com es pot apreciar, l'escalfament posterior es farà a $20 [K/min]$ i com en els experiments anteriors les masses de les mostres estaran al voltant dels 5 mg. Les corbes de la massa i el senyal DTA de la isoterma a $890^{\circ}C$ es mostren a la figura 58.

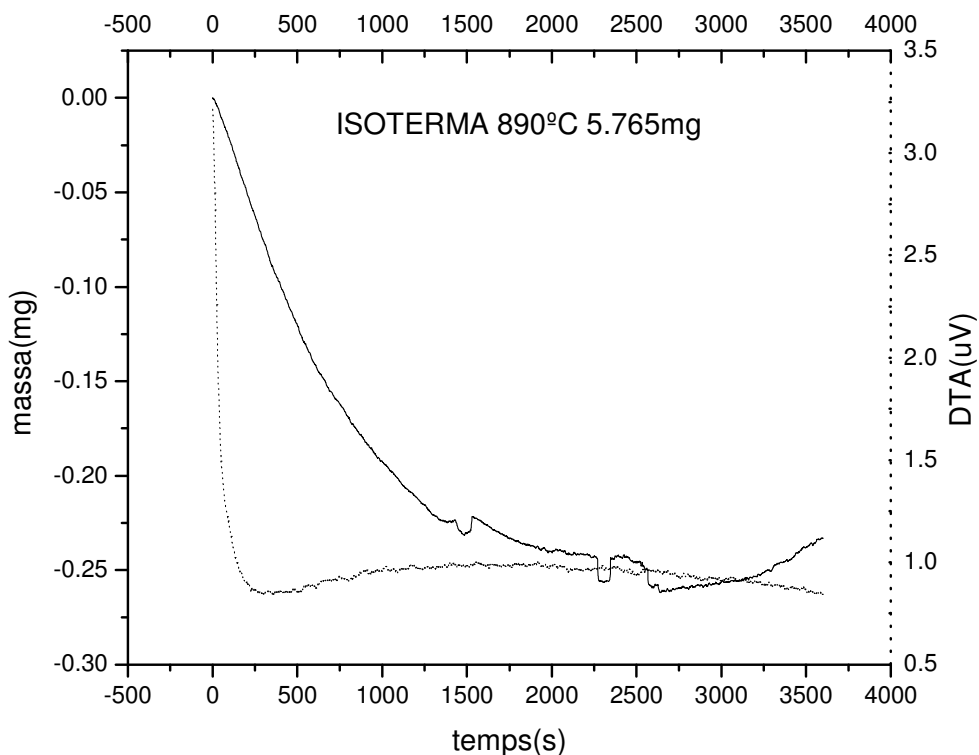


Figura 58 - Gràfica del senyal DTA i la massa de la isoterma a $890^{\circ}C$ de polvres de CuO amb un 2% d' O_2

Al gràfic de l'isoterma, s'observa una pèrdua de massa de aproximadament 0.25 mg. Una altra manera de saber, a partir del senyal de massa, si hi ha hagut descomposició en l'isoterma, és observar quin percentatge de la massa de la mostra inicial s'ha perdut.

Sabent quin percentatge perd el CuO quan es descompon completament, es podrà saber si ha aparegut la reacció de descomposició o no. Al primer assaig amb CuO, com que s'observa la descomposició completament, s'ha determinat el percentatge de massa perdut i és un 9.4%. Si es calcula el percentatge perdut en aquesta isoterma, es podrà saber, fins i tot abans de fer el segon escalfament si hi ha hagut descomposició.

El percentatge de massa perdut en l'isoterma és:

$$\% \text{ perdut de massa} = \frac{0.25 \text{ mg}}{5.765 \text{ mg}} * 100 = 4.3 \%$$

Per tant, sembla que no s'ha descompost completament durant la isoterma ja que està molt lluny de perdre el 9.4% de la massa que es perd durant la descomposició completa. Per corroborar aquest fet es mostra l'escalfament posterior a l'isoterma a la figura 59.

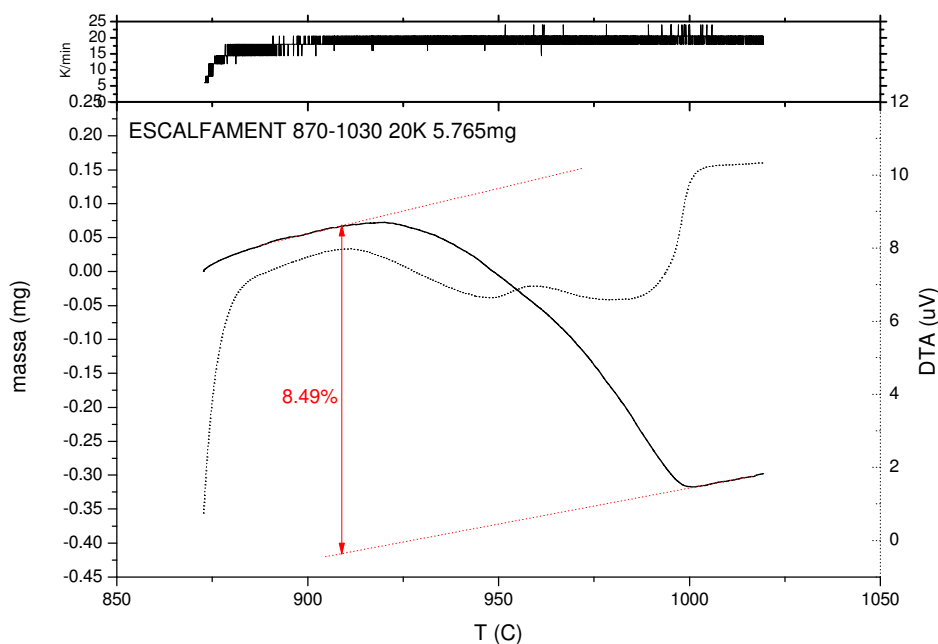


Figura 59 – Gràfica del senyal DTA i la massa de l'escalfament posterior a la isoterma de 890°C de pólvores de CuO

Fixant-nos amb l'escalfament que s'ha fet després de l'isoterma, es veu que s'hi pot apreciar la descomposició del CuO. Aquest fet, significa que durant l'isoterma feta a 890°C no hi ha hagut descomposició, ja que si n'hi hagués hagut no es veuria en l'escalfament.

Per tant, com s'esperava, el CuO no descompon als 890°C. A continuació, es farà la mateixa prova però aquest cop a la temperatura que li tocava descompondre (910°C). En el

cas que la descomposició no apareix-hi a l'escalfament posterior a l'isoterma, voldrà dir que la descomposició ha tingut lloc durant aquesta. I per tant la temperatura en què descompon és 910°C.

A la figura 60 es pot veure l'història tèrmica del pròxim experiment.

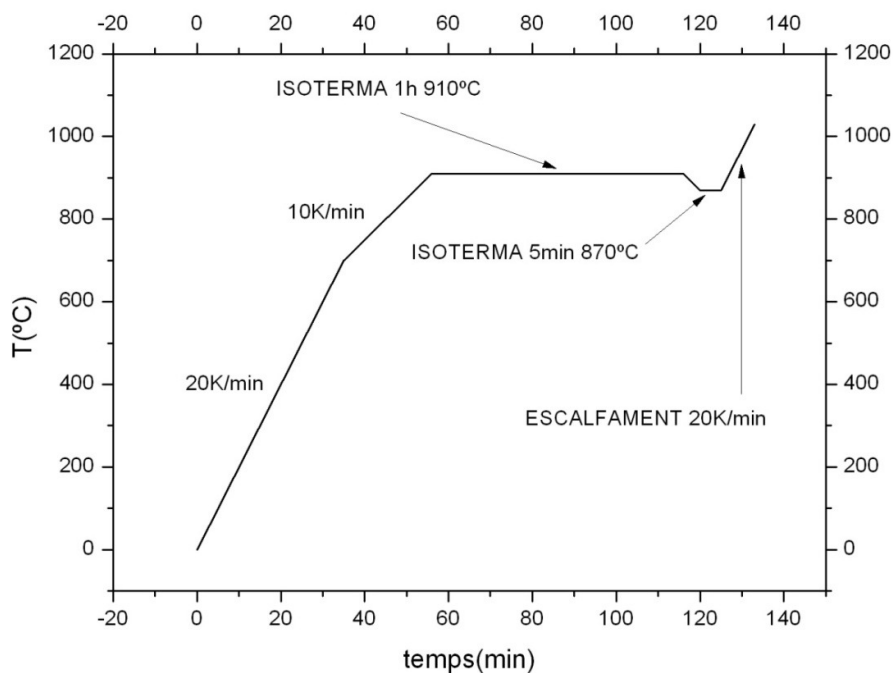


Figura 60 - Història tèrmica programada al SETSYS per la qual passarà la mostra

Les condicions de l'experiment són iguals que en l'últim, però aquest cop fent l'isoterma a 910°C. Les corbes de la massa i el senyal DTA de l'isoterma es mostren a la figura 61.

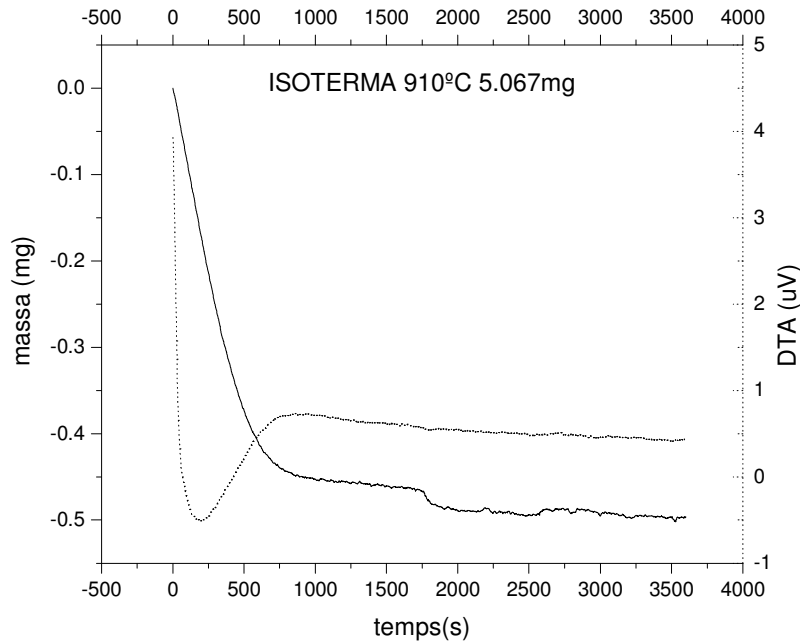


Figura 61 - Gràfica del senyal DTA i la massa de la isoterma a 910°C de pólvores de CuO amb un 2% d'O₂

Durant aquesta isoterma s'ha perdut aproximadament 0.5 mg. El percentatge de massa perdut, per tant, és:

$$\% \text{ perdut de massa} = \frac{0.5 \text{ mg}}{5.067 \text{ mg}} * 100 = 9.8 \%$$

Si es compara aquest percentatge amb el perdut en l'isoterma de 890°C, ens adonem que és més o menys el doble. Per tant, ja es pot intuir que hi ha hagut canvis significatius en comparació amb l'experiment anterior.

Com s'ha explicat, quan el CuO descompon completament, perd al voltant d'un 9.4% de la massa. Com que durant l'isoterma a 910°C es perd un percentatge molt semblant, tot sembla indicar que durant l'isoterma el CuO s'ha descompost. Per confirmar aquest fet, es mostren les corbes del senyal DTA i la massa de l'escalfament fet un cop l'isoterma ha finalitzat (figura 62).

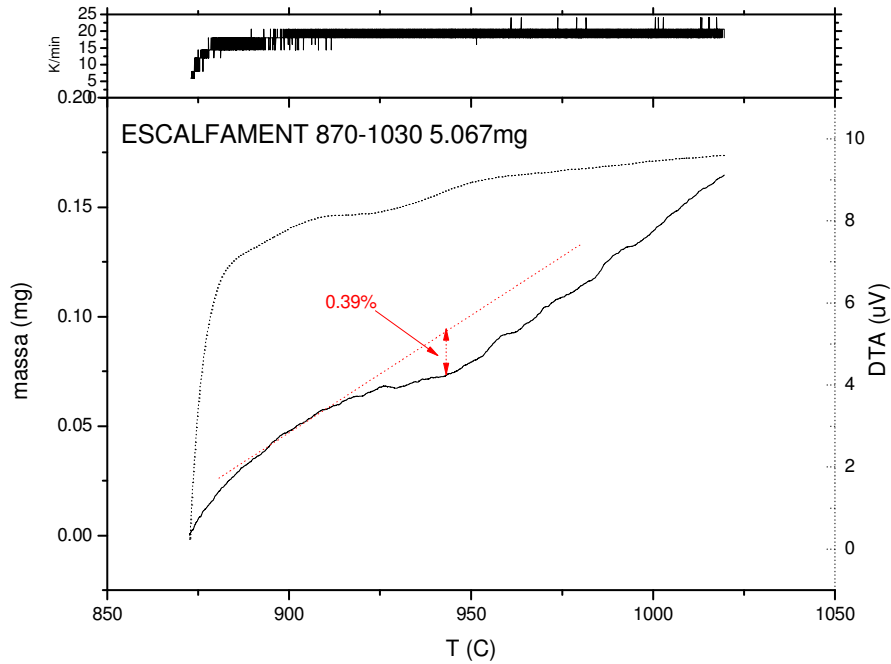


Figura 62 - Gràfica del senyal DTA i la massa de l'escalfament posterior a la isoterma de 910°C de pólvores de CuO

Aquest cop, durant l'escalfament no s'observa la descomposició, per tant, aquesta s'ha produït durant l'isoterma prèvia a 910°C. D'aquesta manera es pot demostrar que a 910°C el CuO es descompon.

6.3 RESUM I CONCLUSIONS CAPITOL

En aquest capítol s'han realitzat assajos amb mostres de aproximadament 5 mg d'òxid de coure per determinar-ne la temperatura en què descomponen. S'ha començat fent experiments amb un percentatge d'oxigen del 20% i s'ha vist que com en el cas de l'YBCO les temperatures mesurades per pressions parcials altes són correctes. Els valors de les temperatures de descomposició mesurats s'han comparat amb els valors teòrics de la figura 51.

Com en el capítol 5, ens hem adonat que no podem determinar les temperatures de descomposició correctes per pressions parcials d'oxigen petites (es desprèn oxigen de la mostra durant l'escalfament i s'altera el percentatge d'oxigen el qual es vol saber la temperatura de descomposició). Amb l'objectiu de poder mesurar les temperatures de descomposició correctes per una pressió parcial d'oxigen baixa (2%) s'ha provat de baixar la velocitat d'escalfament des de 20K/min fins a 0.2K/min. La evolució ha sigut clara; a menys velocitat d'escalfament menys error en la mesura de la temperatura. Aquest fet l'hem associat a que com més a poc a poc escalfem més temps té l'oxigen no desitjat a marxar de l'atmosfera del forn i per tant la pressió parcial al moment de la descomposició està menys alterada.

Com que s'ha vist que a velocitats d'escalfament baixes l'oxigen que modifica l'atmosfera disminueix, s'ha trobat un mètode (fer una isoterma d'una hora i un posterior escalfament per veure si la mostra s'ha descompost durant la isoterma) que deixa prou temps perquè l'oxigen després de la mostra cap a l'atmosfera tingui suficient temps per desaparèixer i no modificar la pressió parcial en el moment de la descomposició.

S'ha vist que els les proves fetes amb aquest mètode permeten determinar a quina temperatura descompon el CuO, per tant, podem utilitzar-lo per calcular la temperatura de descomposició de l'YBCO.

7 APLICACIÓ A L'YBCO

En aquest capítol es posarà en pràctica el mètode determinat amb el CuO per mesurar la temperatura de descomposició de l'YBCO.

Al capítol 5 d'aquest projecte, s'ha provat de determinar aquestes temperatures i ens hem adonat que per pressions parcials d'oxigen relativament baixes (per sota el 10%), l'oxigen que es desprèn de la mostra mentre és escalfada per arribar a la temperatura de descomposició, s'afegeix a l'atmosfera del forn i incrementa el percentatge d'oxigen que prèviament s'havia posat.

També s'ha vist que com més a poc a poc s'escalfa la mostra, es deixa més temps a l'atmosfera del forn perquè es renovi amb els cabals que es fan entrar en tot moment. S'ha vist que aquest fet, si es portés a l'extrem (escalféssim a velocitats molt baixes), es podria obtenir la temperatura de descomposició correcte segons la seva pressió parcial.

Com s'ha explicat, però, no es disposa de temps per escalfar les mostres a velocitats extremadament petites, és per això, que per simular una velocitat d'escalfament molt baixa s'ha decidit de fer isoterms en les temperatures de prova i analitzar si hi ha hagut descomposició.

Perquè aquest mètode sigui vàlid, s'ha de poder veure una transició en els resultats dels assajos entre fer l'isoterma per sobre de la temperatura de descomposició i per sota.

Per utilitzar aquest mètode amb l'YBCO, s'emplenarà el forn amb un percentatge d'oxigen conegut; el 2% ja que al capítol 5 s'ha calculat que amb aquesta pressió parcial teòricament ha de descompondre als 964.8°C (s'ha de recordar que hi havia discrepàncies quan mesuràvem la temperatura de descomposició d'aquesta pressió parcial a velocitat constant).

Per tant, es començarà fent un experiment amb una isoterma als 970°C amb una massa d'YBCO de aproximadament 10 mg. En l'història tèrmica que es mostra a la figura 63 es poden veure les condicions de l'isoterma i de l'escalfament posterior.

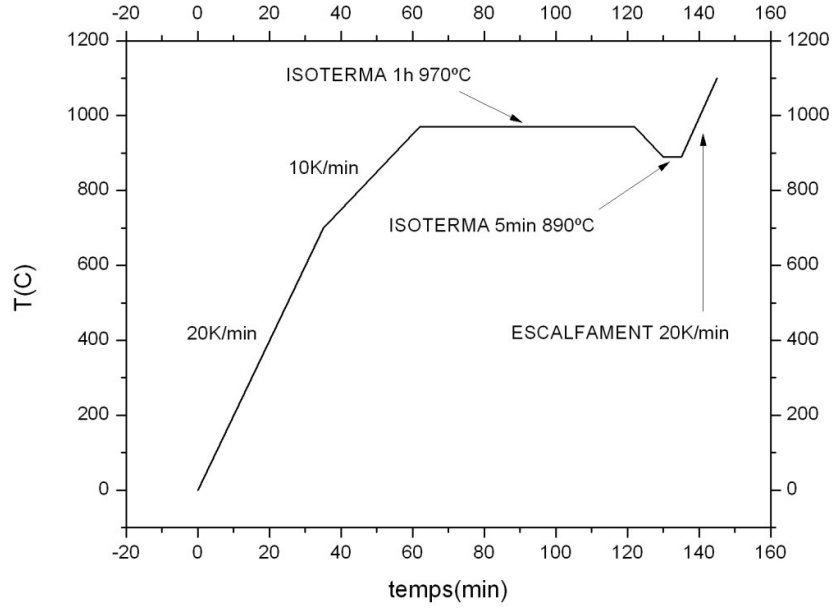


Figura 63 - Història tèrmica programada al SETSYS per la qual passarà la mostra

A la figura 64 es mostra la corba del senyal DTA i de la massa de l'isoterma feta a 970°C.

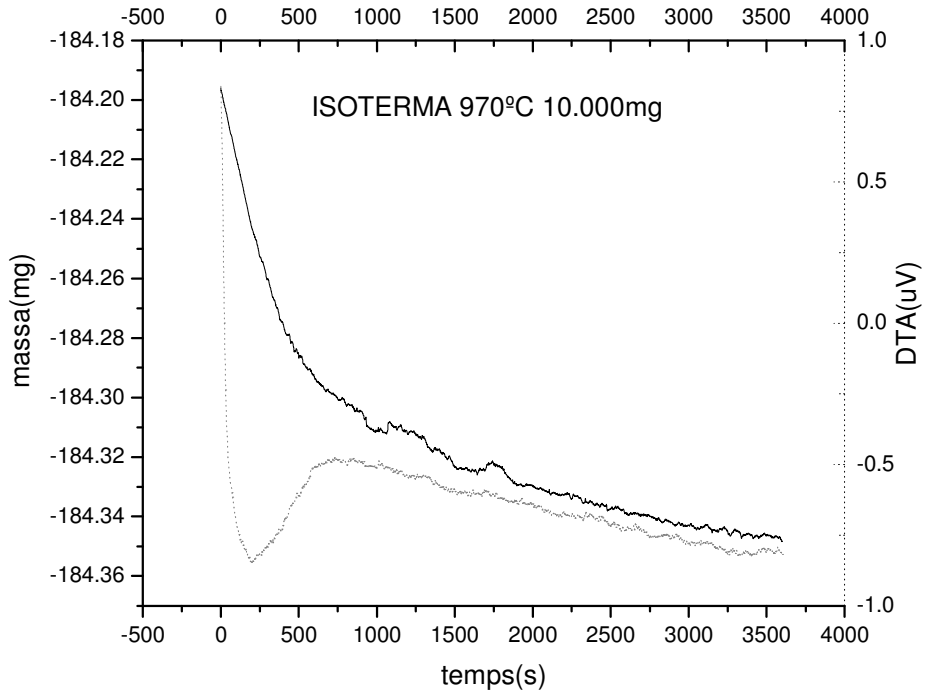


Figura 64 - Gràfica del senyal DTA i la massa de la isoterma a 970°C de polvres d'YBCO amb un 2% d'O₂

Per determinar si durant l'isoterma l'YBCO descompon, a part de fixar-nos amb l'escalfament posterior, també es pot comparar el percentatge de la massa de la mostra que s'ha perdut amb el que es perd quan l'YBCO descompon completament. Aquest valor s'ha calculat a un experiment del capítol 5 (figura 44) en què es veu la descomposició completament i és aproximadament d'un 1%.

Durant aquesta isoterma a 970°C es veu que la massa perd al voltant de 0.14 mg. Es calcula el percentatge perdut de la massa de la mostra:

$$\% \text{ perdut de massa} = \frac{0.14 \text{ mg}}{10.000 \text{ mg}} * 100 = 1.4 \%$$

Com es veu, en l'isoterma la pèrdua de massa és semblant a la de la descomposició completa i per tant, tot sembla indicar que hi ha hagut descomposició durant l'isoterma a 970°C. Per comprovar aquest fet, l'escalfament posterior a l'isoterma es mostra a la figura 65.

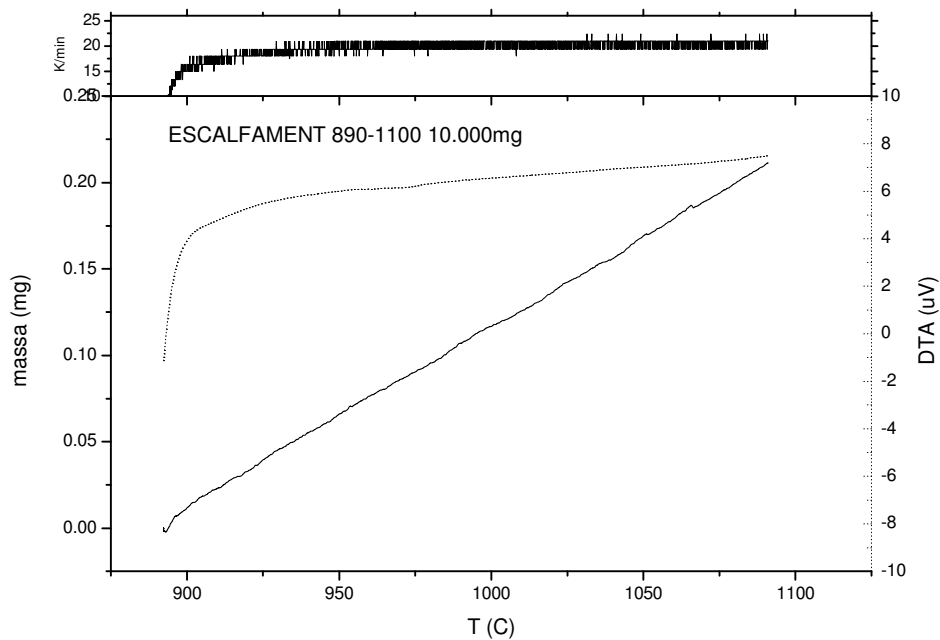


Figura 65 - Gràfica del senyal DTA i la massa de l'escalfament posterior a la isoterma de 970°C de pólvores d'YBCO

Com tot indicava, en l'escalfament no es veu cap pèrdua de massa associada a la descomposició. Això significa que la descomposició ha tingut lloc durant l'isoterma de 970°C.

A continuació, es vol veure una transició clara entre fer l'isoterma per sota la temperatura de descomposició teòrica i per sota. És per això, que es farà una isoterma a 950°C per assegurar que l'YBCO no descompon i així poder veure amb claredat la diferència entre els resultats de fer l'isoterma per sobre i per sota dels 964.8°C.

Per tant, es realitzarà un experiment amb les mateixes condicions que a l'anterior excepte en la temperatura de l'isoterma. L'història tèrmica que es programa a l'aparell és la que es mostra a la figura 66.

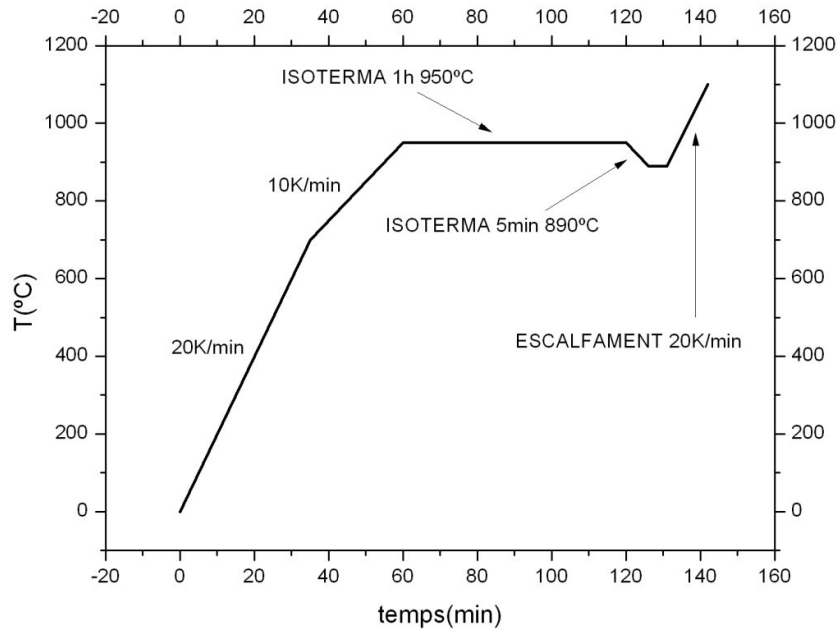


Figura 66 - Història tèrmica programada al SETSYS per la qual passarà la mostra

Els resultats de l'isoterma es poden veure a la gràfica de la figura 67.

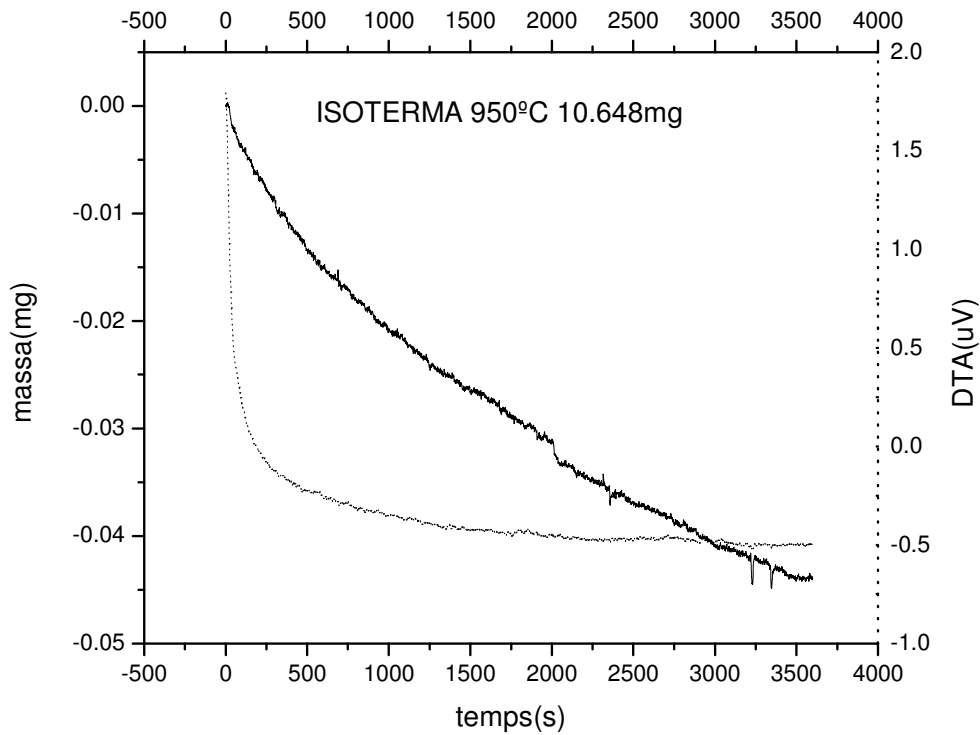


Figura 67 - Gràfica del senyal DTA i la massa de la isoterma a 950°C de pólvore d'YBCO amb un 2% d'O₂

Durant aquesta isoterma A 950°C es perd aproximadament 0.04mg. Es calcula el percentatge total que es perd de la massa inicial:

$$\% \text{ perdut de massa} = \frac{0.04 \text{ mg}}{10.000 \text{ mg}} * 100 = 0.4\%$$

Ens adonem que estem molt per sota de l'1% de la massa que es perd en la descomposició de l'YBCO. Per tant, sembla que durant l'isoterma no ha tingut lloc la descomposició. Per saber-ho amb seguretat s'ha fet l'escalfament posterior.

Depenent de si durant l'escalfament s'observa la descomposició es podrà dir amb seguretat que a la isoterma de 950°C l'YBCO no s'ha descompost.

A la figura 68 es mostren els resultats de l'escalfament.

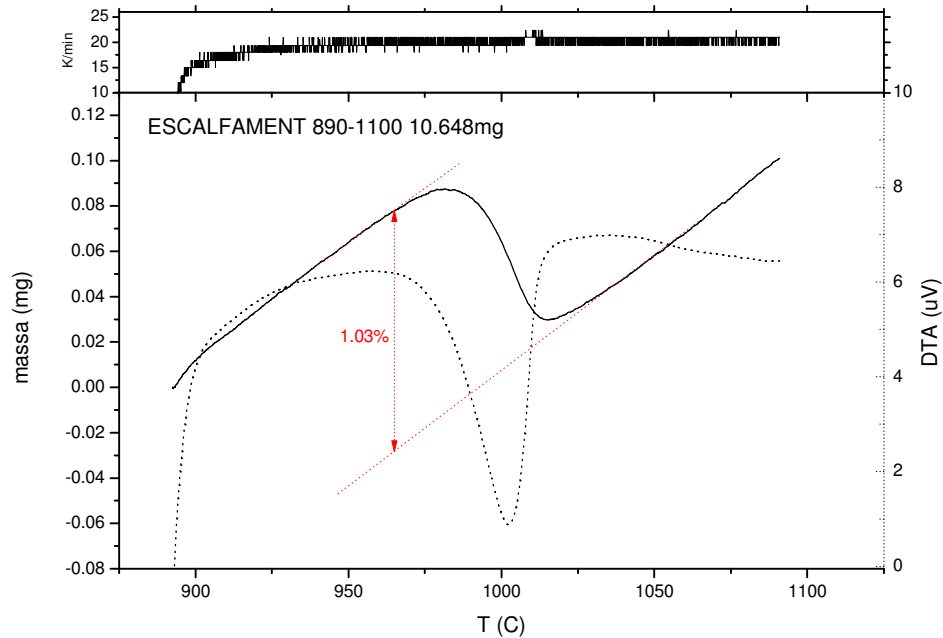


Figura 68 - Gràfica del senyal DTA i la massa de l'escalfament posterior a la isoterma de 950°C de pólvores d'YBCO

Com que es pot veure clarament tant la pèrdua de massa corresponent a la descomposició de l'YBCO com el pic del senyal DTA que representa la calor absorbida per la reacció de descomposició, es pot dir que durant l'isoterma a 950°C l'YBCO no s'ha descompost.

Comparant els resultats de l'experiment amb isoterma a 970°C i amb aquest, es pot veure que hi ha una clara diferència quan es fa la isoterma per sota i per sobre de la temperatura de descomposició teòrica.

Per ara, podem assegurar que la temperatura de descomposició està entre els 950 i els 970°C.

Per ser més acurats, però, hauríem d'anar provant isoterms per sota els 970°C, per veure en quina temperatura observem que el pic de la calor absorbida per la reacció de descomposició de l'escalfament posterior es fa visible. Quan això passi, voldrà dir que l'YBCO ja no es descompon completament a l'isoterma i per tant hem traspassat la temperatura de descomposició.

Per tant, el pròxim experiment es farà amb una isoterma a 960°C. Si observem algun pic o pèrdua de massa associada a la descomposició en l'escalfament posterior, significarà que la temperatura de descomposició és més gran que 960°C.

Es programa una història tèrmica com la de la figura 69.

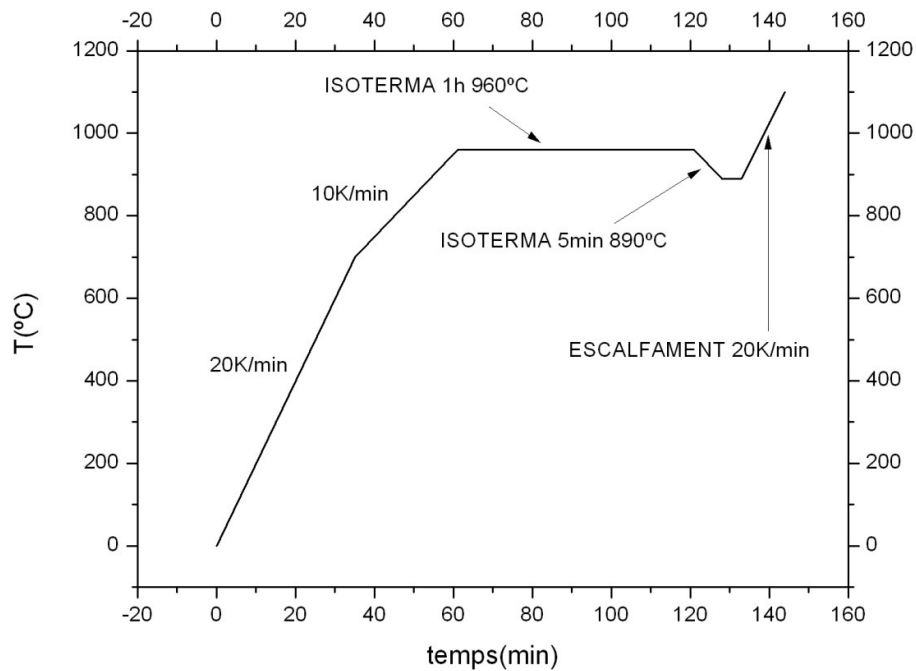


Figura 69 - Història tèrmica programada al SETSYS per la qual passarà la mostra

El senyal DTA de l'isoterma es mostra a la figura 70.

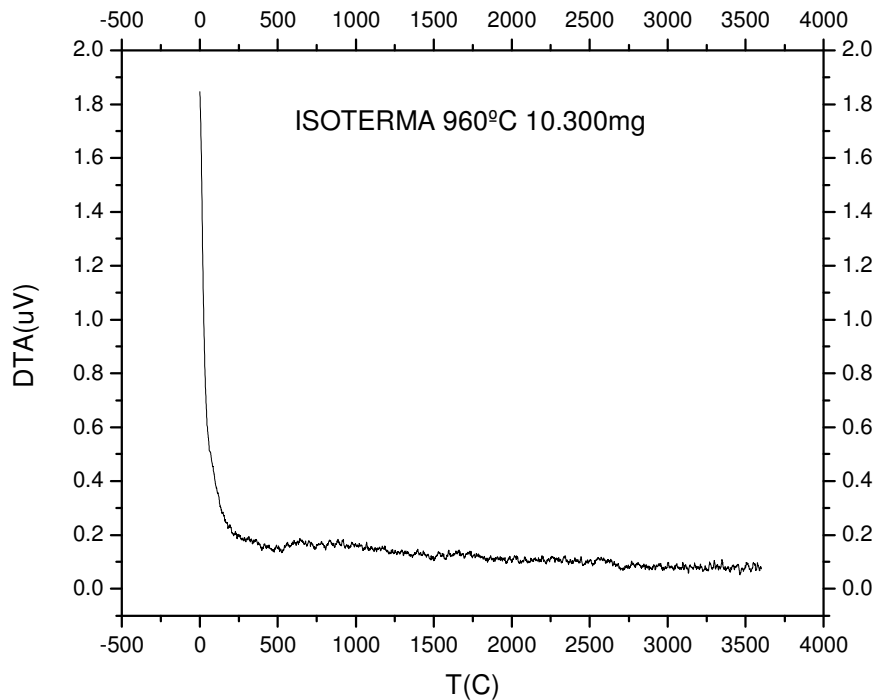


Figura 70 - Gràfica del senyal DTA de la isoterma a 960°C de pólvores d'YBCO amb un 2% d'O₂

En aquest experiment no s'ha pogut obtenir el senyal de la massa per problemes de l'aparell.

Tot i això, en el cas que es vegi un pic petit en el senyal DTA de l'escalfament, ja es pot dir que s'ha anat per sota de la temperatura de descomposició de l'YBCO. Ja que si estiguéssim per sobre, no es veuria res en l'escalfament posterior (com ha passat en el cas de l'isoterma a 970°C) perquè la descomposició hauria succeït tota durant l'isoterma.

La gràfica del senyal DTA de l'escalfament es presenta a la figura 71.

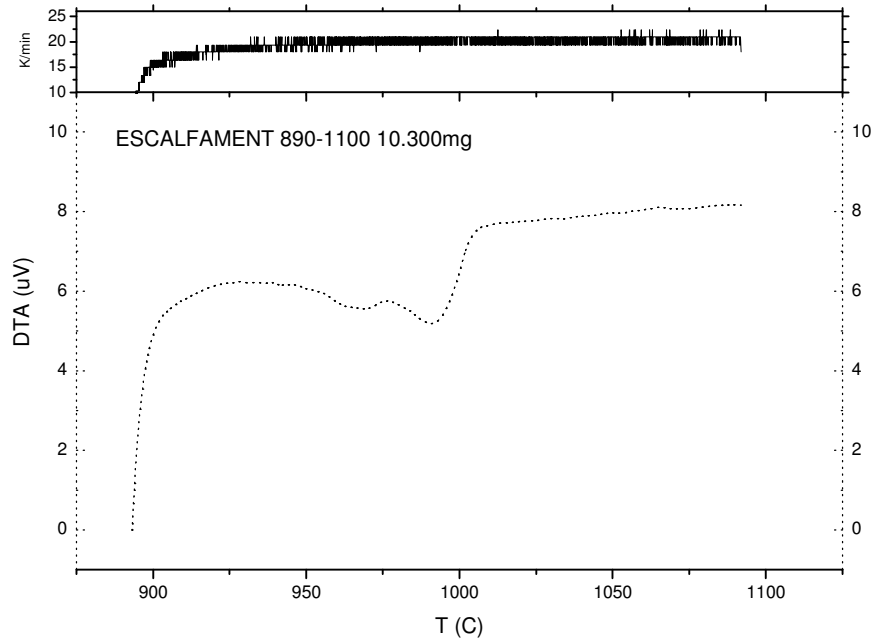


Figura 71 - Gràfica del senyal DTA de l'escalfament posterior a la isoterma de 960°C de pólvores d'YBCO

Es veu un pic associat a la calor de la reacció de la descomposició. Com es comentava, que s'apreciï aquest pic significa que a 960°C ja estem molt a prop de la temperatura de descomposició de l'YBCO. Ja que si estiguéssim per sobre no veuríem cap pic de calor associat a la descomposició perquè aquesta hauria aparegut completament durant l'isoterma.

Per tant, podem dir que la temperatura en què descompon l'YBCO amb una pressió parcial del 2% d'oxigen està entre els 960 i els 970°C. Si en comptes d'haver fet directament l'isoterma de 960°C, s'hagués anat fent isoterms per sota de 970°C baixant només un grau en cada una, s'hagués determinat que la primera temperatura en la que es notaria un pic seria a 964°C. Ja que seria la primera temperatura en què la descomposició no succeeix completament durant la isoterma. S'ha de comentar que quan estem molt a prop de la temperatura de descomposició, pot ser que una hora no sigui suficient temps per provocar la descomposició completa.

7.1 RESUM I CONCLUSIONS CAPITOL

En aquest capítol s'ha utilitzat el mètode determinat al tema del CuO (capítol 6) per poder mesurar a quina temperatura descompon l'YBCO amb una atmosfera d'oxigen del 2%. S'ha vist que fent una isoterma per sobre de la temperatura de descomposició, no s'aprecia la pèrdua de massa en l'escalfament posterior (la descomposició succeeix durant la isoterma). En canvi, fent la isoterma per sota la temperatura de descomposició, en l'escalfament posterior es pot veure la pèrdua de massa total per la descomposició de l'YBCO (durant la isoterma no descompon). Per tant, s'ha trobat un mètode que permet donar el temps necessari perquè descompongui l'YBCO (i es renovi l'atmosfera del forn per tenir la pressió parcial correcte) i es pugui saber si la descomposició ha sigut completa o no. Així doncs, per saber quina és la temperatura real de descomposició, només s'ha de poder apreciar una temperatura en la qual fent una isoterma per sobre i per sota es vegi la transició (passar de no veure descomposició a veure'n) en els escalfaments posteriors. A la figura 72 es pot veure la transició comentada entre fer la isoterma per sobre i per sota de la temperatura de descomposició. Als senyals DTA es pot apreciar la diferencia entre la descomposició completa (950°C), quan no descompon (970°C) i quan la descomposició només ha començat (960°C) en els escalfaments posteriors a les isoterme.

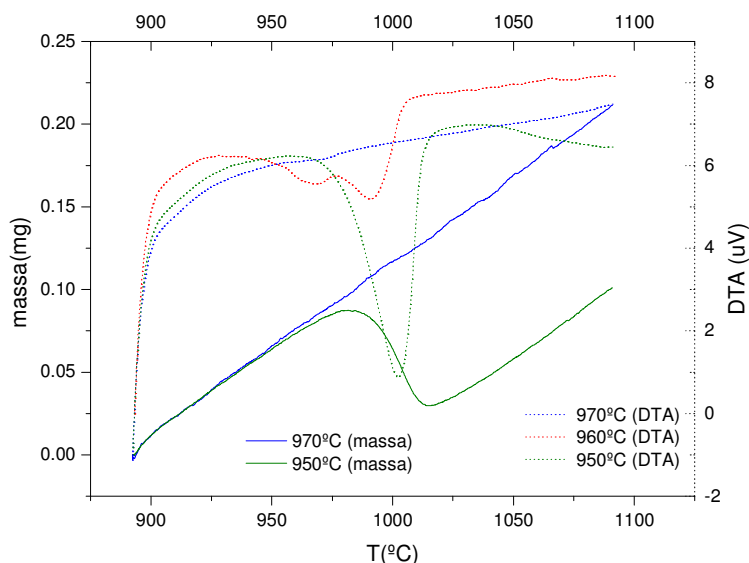


Figura 72 – Gràfica on es mostra la transició en els escalfaments posteriors a les isoterme per sobre i per sota la temperatura de descomposició (964°C).

8 RESUM PRESSUPOST

L'import total del pressupost ascendeix a cinc mil cinc cents quaranta-dos euros amb trenta-vuit cèntims (5542,38€) per els experiments amb l'aparell SETSYS, la utilització de l'espectròmetre de masses, el tractament de les dades i la redacció del projecte.

9 CONCLUSIONS

- Mitjançant la introducció de cabals d'aire i N_2 dins el forn del SETSYS s'ha aconseguit generar un rang de pressions parcials d'oxigen des de l'1% fins el 20%. Aquestes pressions parcials han estat verificades mitjançant un espectròmetre de masses i s'ha vist que l'error entre els valors mesurats i els que es pretenien introduir és acceptable.
- Fent entrar només un cabal de N_2 dins el forn i evitant totes les fuites s'ha aconseguit arribar fins a una pressió parcial mínima del 0.01% d' O_2 . Ens hem adonat que amb l'aparell SETSYS i el sistema de cabalímetres que disposàvem no és possible controlar un rang de pressions parcials des de la mínima (0.01%) fins a l'1%.
- S'ha determinat que per pressions parcials altes (20% i 10%) l'YBCO descompon a la temperatura prevista segons la bibliografia.
- La descomposició de mostres d'YBCO amb pressió parcial d' O_2 relativament baixa (2% i 0.01%) apareix a una temperatura més alta que el valor esperat. S'ha observat que aquest fet és degut a què la mostra desprèn oxigen mentre s'escalfa, i aquest oxigen es suma a l'atmosfera del voltant d'aquesta, incrementen així la pressió parcial d'oxigen a l'atmosfera local.
- S'ha observat que la velocitat en què s'escalfen les mostres en els assajos de descomposició de l'YBCO influeix significativament en la quantitat d'oxigen que s'ha sumat a l'atmosfera (i es manté en ella) en el moment de la descomposició. Com més baixa és la velocitat d'escalfament, més temps té l'atmosfera de renovar-se deixant marxar l'oxigen provinent de la mostra, i en conseqüència, en el moment de la descomposició hi ha menys oxigen no desitjat que modifica la pressió parcial del forn.
- La descomposició de mostres de CuO amb un percentatge d'oxigen alt (20%) s'acosta molt al valor de la temperatura que li correspon escalfant a 20K/min i esdevé a la temperatura correcta quan escalfem a 2K/min.

- En realitzar assajos amb mostres de CuO amb una pressió parcial del 2% s'ha vist que la descomposició no apareix a la temperatura que li correspon degut a l'oxigen que es desprèn de les mostres i altera la concentració d'oxigen a l'atmosfera del forn. S'ha observat que igual que amb l'YBCO, com més a poc a poc escalfem les mostres menys error tenim al determinar la temperatura de descomposició ja que l'oxigen després cap a l'atmosfera del forn té més temps a marxar.
- S'ha determinat un mètode per determinar experimentalment a quina temperatura descomponen òxids com els estudiats (YBCO i CuO) a pressions parcials baixes. El mètode consisteix en fer una isoterma d'una hora de duració a una temperatura determinada i tot seguit fer un escalfament en el que s'observi la descomposició completa. En cas que a l'escalfament posterior no es vegi pèrdua de massa, significarà que tota la descomposició ha succeït durant la isoterma. A continuació, s'ha d'anar fent isoterms a temperatures per sota la primera i en aquella en la que s'observi pèrdua de massa en el seu escalfament posterior, voldrà dir que no s'ha descompost tot en l'isoterma i que per tant estem molt a prop de la temperatura de descomposició.
- El mètode determinat pot ser molt útil per mesurar temperatures de descomposició de compostos com els estudiats ja que l'efecte de l'oxigen després de la mostra cap a l'atmosfera del forn en pressions parcials baixes influeix molt i no permet determinar amb exactitud les temperatures de descomposició sense haver de escalfar a velocitats extremadament baixes.

10 BIBLIOGRAFIA

[1] BARDEEN, J., COOPER, L. N., I SCHRIEFFER, J.R. Theory of Superconductivity. Phys. Rev. Vol.108. p.1175-1204. 1957.

[2] BENAVIDES VEGA, O., LANDÍNEZ TÉLLEZ, D. A., ROA-ROJAS, J. Structure And Magnetic Properties Of YBa₂Cu₃O₇/BaZrO₃ Composites. Revista Colombiana de Física, vol. 43, No. 3. 2011.

[3] BENZI, P., BOTTIZZO, E., RIZZI, N. Oxygen determination from cell dimensions in YBCO superconductors. Journal of Crystal Growth, vol. 269, issue 2-4. pp. 625-629. 2004.

[4] LINDEMER T.B., WASHBURN F.A., MACDOUGALL C.S., et al. Decomposition of YBa₂Cu₃O_{7-x} and YBa₂Cu₄O₈ for Po₂ <0.1 MPa. Physica C, vol. 178, pp. 93-104. 1991.

[5] MENDOZA GOMEZ, E. Obtenció i optimització de ceràmiques texturades de YBCO per l'aplicació de limitació de corrent. Tesis Doctoral. Departament de Física Aplicada i Òptica. Universitat de Barcelona. 2002.

[6] MORATA CAMPAIS, D. Cinètica de la descomposició tèrmica del propionat de ceri pur i dopat amb Zr i Gd. Treball Fi de Carrera. Enginyeria Industrial. Escola Politècnica Superior. Universitat de Girona. Setembre 2010.

[7] OHNISHI, T., Huh, J-U., HAMMOND, R.H. and JO, W. High Rate in situ YBa₂Cu₃O₇ Film Growth Assisted by Liquid Phase. Journal of Materials Research, 19, pp. 977-981. 2004.

[8] OSORIO, J., GIRATÁ, D., PRIETO, P. Fotorrespuesta en superconductores de alta temperatura crítica. Rev. Acad. Colomb. Cienc, pp. 261-269. 1999.

[9] REYNOLDS, C.A. et al. Superconducting transition temperatura as a function of isotopic mass Phys. Rev. Vol 78. p.487. 1950

[10] SÁNCHEZ RODRÍGUEZ, D. Estudi de la síntesi de capes també per a la fabricació de cintes superconductores de segona generació. Treball Fi de Carrera. Enginyeria Industrial. Escola Politècnica Superior. Universitat de Girona. Setembre 2010.

[11] WARLIMONT, W. Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data (W. Martienssen y H. Warlimont, eds.). Berlin : Springer, 2005.

[12] WILIAM D. CALLISTER, Jr. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, vol. 1 (en castellà traduït de l'anglès). Barcelona : Reverté, 1995.

[13] WIKIPEDIA (<http://wikipedia.org>, 10 de Abril de 2013)

A. FUSIÓ DE SUBSTÀNCIES PATRÓ

A.1 Alumini

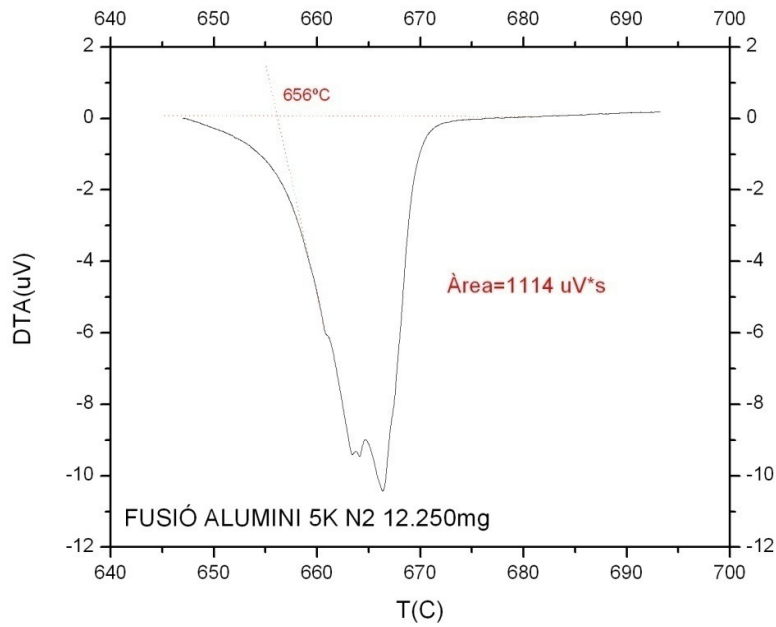


Figura 73 – Fusió del patró d'alumini a 5 K/min

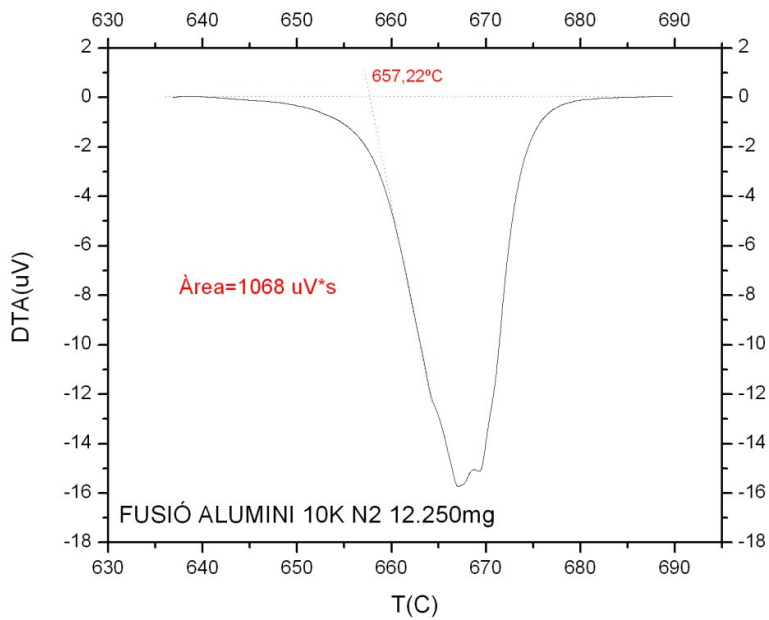


Figura 74 - Fusió del patró d'alumini a 10 K/min

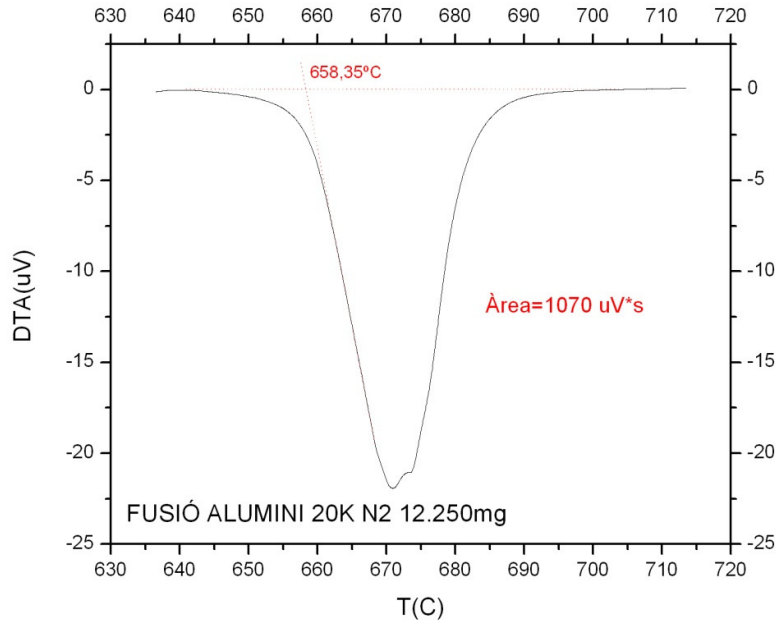


Figura 75 - Fusió del patró d'alumini a 20 K/min

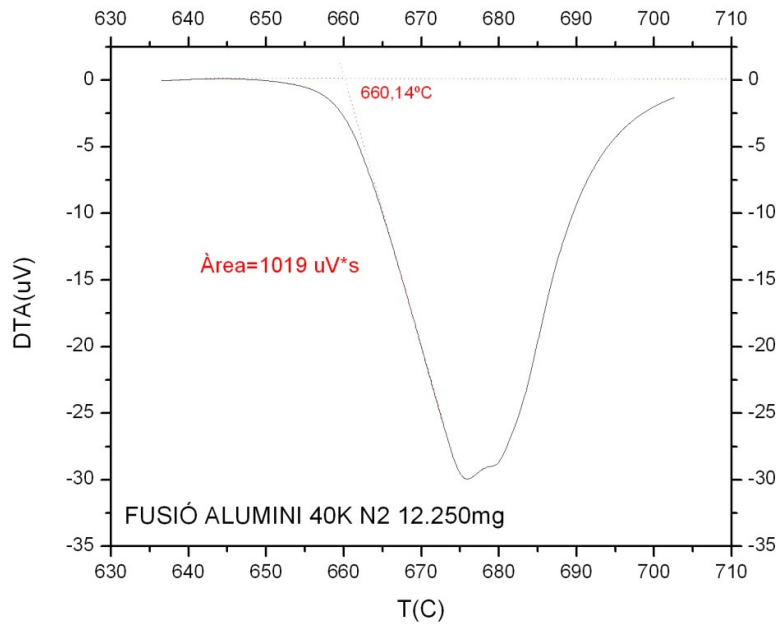


Figura 76 - Fusió del patró d'alumini a 40 K/min

A.2 Plata

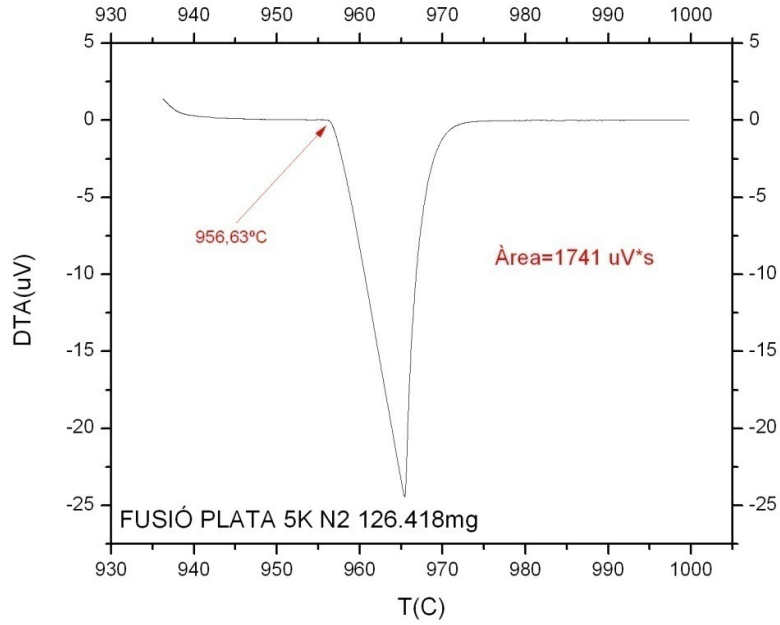


Figura 77 - Fusió del patró de plata a 5 K/min

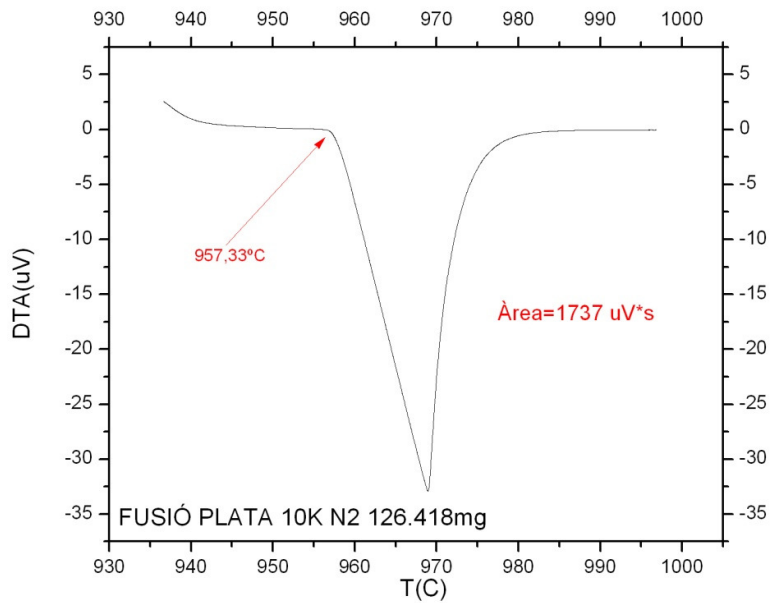


Figura 78 - Fusió del patró de plata a 10 K/min

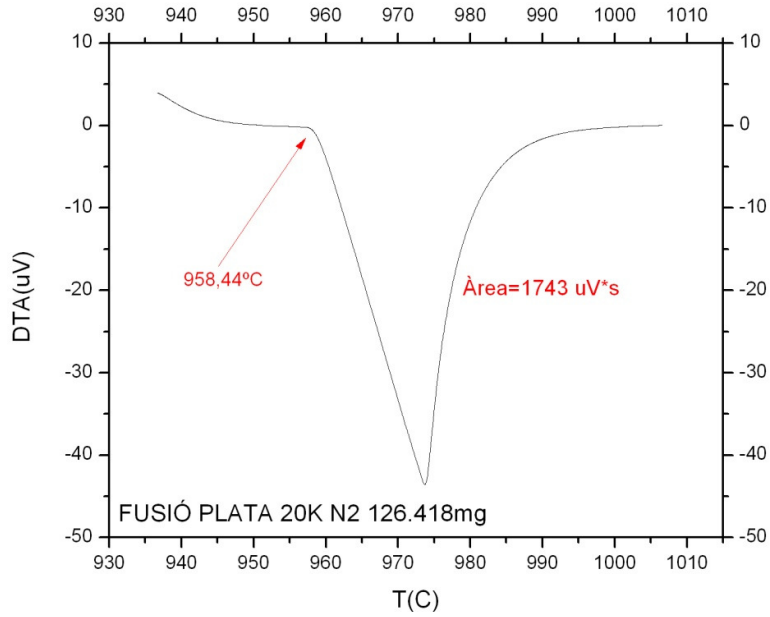


Figura 79 - Fusió del patró de plata a 20 K/min

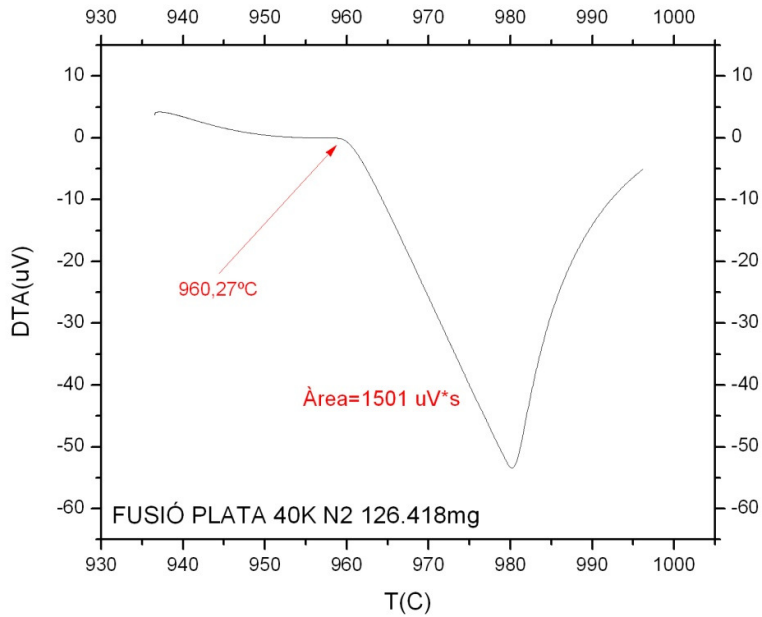


Figura 80 - Fusió del patró de plata a 40 K/min

B. PRESSUPOST

B.1 Quadre de preus unitaris

Concepte	Preu	Preu
Ús de l'aparell SETSYS	Quinze euros amb vuitanta-sis cèntims/hora	15,86 €/h
Ús de l'aparell MS + SETSYS	Vint-i-tres euros amb setanta-nou cèntims/hora	23,79 €/h
Tractament de dades i redacció del projecte	Quaranta euros/hora	40,00 €/h

B.2 Costos parcials

Ús de l'aparell SETSYS

Hores	Preu/hora (€/h)	Cost (€)
65	15,86	1030,9

Ús de l'aparell MS + SETSYS

Hores	Preu/hora (€/h)	Cost (€)
21,5	23,79	511,48

Tractament de dades i redacció del projecte

Hores	Preu/hora (€/h)	Cost (€)
100	40,00	4000

B.3 Cost total

Concepte	Preu (€)
Ús de l'aparell SETSYS	1030.9
Ús de l'aparell MS + SETSYS	511,48
Tractament de dades i redacció del projecte	4000
Total	5542,38