

## **LABORATORI DE TECNOLOGIA DE MATERIALS II: PREPARACIÓ i CARACTERITZACIÓ**

Coordinador: Javier Rodríguez Viejo C3-222 (Facultat de Ciències)

e-mail: [javirod@vega.uab.es](mailto:javirod@vega.uab.es); tel: 93 581 1769

Professorat pràctiques: Roger Doménech (93 581 1481, [roger@vega.uab.es](mailto:roger@vega.uab.es)), Gemma Garcia (93 581 1481, [gemma@vega.uab.es](mailto:gemma@vega.uab.es)), Javier Rodríguez

### **OBJECTIUS**

El treball efectuat en aquest laboratori pretén donar a l'estudiant una formació avançada en diferents tècniques de preparació i caracterització de materials. S'aborden experiments per créixer materials tant en volum com en forma de capa prima, mitjançant tècniques de diposició o tractaments variats. Els materials formats s'analitzaran mitjançant difracció de raigs X i microscòpia. Es treballa amb metalls, semiconductors i aïllants per obtenir una visió global dels diferents tipus de sòlids.

### **MISSIÓ**

La missió del laboratori consisteix en familiaritzar l'estudiant amb algunes tècniques de creixement i caracterització de materials.

### **CALENDARI CURS 2003/2004**

#### **Sessions Pràctiques:**

Horari:

Dimecres: 17-20h

Divendres: 15:30-19h

Inici: Dimecres 29 de març

Final: Divendres 19 de maig

**GRUPS de 4-5 alumnes. Cada grup haurà de fer les 3 pràctiques.**

### **PRÀCTIQUES**

- A. CREIXEMENT i CARACTERITZACIÓ DE MONOCRISTALLS MITJANÇANT CZOCHRALSKY. DIFRACCIÓ DE RAIGS X. (3 SESSIONS)
- B. RECOBRIMENTS DE COURE MITJANÇANT DIPOSICIÓ QUÍMICA (LP-OMCVD), SPUTTERING i ELECTRODEPOSICIÓ. CARACTERITZACIÓ. (3-4 SESSIONS)
- C. PULVIMETAL·LÚRGIA: SINTERITZACIÓ i TRACTAMENT AL VAPOR d'ACERS. (3 SESSIONS)

**Avaluació:** L'avaluació de l'assignatura es realitzarà promitjant les notes obtingudes en cadascuna de les pràctiques realitzades. Per aprovar l'assignatura és imprescindible realitzar totes les pràctiques assignades. Per cadascuna de les pràctiques es redactarà un informe i cada grup farà una presentació oral d'uns 15 min d'una pràctica a la resta de companys (aquesta presentació contarà per la nota final). La **data límit** per donar els informes és el 30 de juny. L'exposició oral es farà en una sessió acordada prèviament.

**Informes:** L'estructura bàsica que han de tenir els informes la podeu trobar al final d'aquest document. La longitud màxima és d' unes 10 pàgines per informe.

### RELACIÓ DE GRUPS

|               |   |
|---------------|---|
| <b>GRUP 1</b> | Carolina Blasco<br>Jordi Llobet<br>Felipe Pérez<br>Jordi Pons<br>Roberto Moreno |
| <b>GRUP 2</b> | Jordi Escaler<br>Jaume Figuls<br>Neus Forn<br>Pedro Marín<br>Lavinia Herrera    |
| <b>GRUP 3</b> | Laura Arias<br>Jordina Fornell<br>Iu Morales<br>Abel Roige                      |
| <b>GRUP 4</b> | Félix Castro<br>Jordi Sala<br>Carlos Ferriz<br>Bernat Faura                     |

### Calendari de Pràctiques

| GRUP/DIA | 1<br>29/3 | 2<br>31/3 | 3<br>5/4 | 4<br>7/4 | 5<br>19/4 | 6<br>21/4 | 7<br>26/4 | 8<br>28/4 | 9<br>3/5 | 10<br>5/5 |
|----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| 1        |           |           | B1       | B2       | B3        |           | C1        | C2        | C3       |           |
| 2        | A1        | A2        | A3       |          |           | B1        | B2        | B3        |          | C1        |
| 3        | C1        | C2        | C3       | A1       | A2        | A3        |           | SEM       | B1       | B2        |
| 4        |           |           |          | C1       | C2        | C3        | A1        | SEM       | A2       | A3        |

| GRUP/DIA | 11<br>10/5 | 12<br>12/5 | 13<br>17/5 | 14<br>19/5 | 15<br>24/5 | 16<br>26/6 |
|----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 1        | A1         | A2         | A3         | SEM        |            |            |
| 2        | C2         | C3         |            | SEM        |            |            |
| 3        | B3         |            |            |            |            |            |
| 4        |            | B1         | B2         | B3         |            |            |

# PRÀCTIQUES

## A. CREIXEMENT i CHARACTERITZACIÓ DE MONOCRISTALLS MITJANÇANT CZOCHRALSKY. DIFRACCIÓ DE RAIGS X.

### Objetivos:

Familiarización con los métodos de crecimiento de cristales y los conceptos de nucleación y crecimiento cristalino. Se crecerán monocristales de NaCl, KCl y/o LiNbO<sub>3</sub> mediante el método de Czochralski. La práctica se complementará con medidas de difracción de rayos X de los monocristales de NaCl o KCl obtenidos para determinar su perfección cristalina. Se analizará la presencia de dislocaciones en los cristales de NaCl.

### Introducción :

La obtención de materiales monocristalinos de gran perfección es una de las necesidades esenciales para poder utilizar estos materiales en aplicaciones tecnológicas. Entre los ejemplos más significativos figura el caso del Si. Este material se utiliza en numerosos dispositivos electrónicos y su fuerte desarrollo ha venido motivado por la capacidad de crecer monocristales de gran tamaño (diámetro de 20cm y unos 2 m de longitud), con una densidad de dislocaciones inferior a 100 mm<sup>-2</sup>. También el Ge y el AsGa utilizado en dispositivos semiconductores es monocristalino. Más recientemente se han obtenido monocristales de superconductores de YBaCuO.

La técnica principal de crecimiento de estos materiales es debida a Czochralski que en el año 1917 extraía filamentos monocristalinos de metales con puntos de fusión reducidos para poder determinar la velocidad máxima a la que pueden cristalizar. El desarrollo principal de esta técnica se debió a la aportación de Teal y Little [2] al crecer monocristales de Ge en los laboratorios Bell en 1949. El tipo de materiales que se puede crecer por el método de Czochralski (o variantes de éste) es bastante elevado, incluyendo : Si, Ge, InP, AsGa, GaP, LiNbO<sub>3</sub>, NaCl, KCl,...

El método consiste básicamente en la solidificación de un líquido utilizando un gradiente de temperatura bien controlado. Un crisol contiene el material que debe ser cristalizado. El crisol se sitúa en el interior de un horno capaz de fundir la carga y sobre el crisol se coloca una barra con una semilla monocristalina en su extremo. La barra desciende hasta que el extremo de la semilla contacta con la superficie líquida de la carga fundida. Una vez que se ha conseguido un régimen térmico estacionario la barra se hace rotar (para minimizar la influencia de gradientes térmicos) y se desplaza hacia arriba. Debido al gradiente de temperatura existente el líquido cristaliza en el extremo de la semilla obteniendo un pieza cilíndrica monocristalina. La velocidad de crecimiento puede variar, dependiendo del material, desde unas décimas de mm hasta unos pocos cm por hora. El diámetro del cristal depende básicamente del sobreenfriamiento impuesto al líquido, cuanto mayor sea éste mayor será el diámetro del monocristal.

### Fundamentos

De acuerdo con la teoría de la nucleación si tenemos un líquido sobreenfriado existe una fuerza conductora que puede producir la solidificación del líquido. Sin embargo, si el núcleo, que estaría en equilibrio con la fase líquida, es de tamaño demasiado elevado para formarse por fluctuaciones, el líquido puede permanecer en estado sobreenfriado. Sólo para valores importantes del sobreenfriamiento la fuerza conductora es lo suficientemente elevada como para inducir la cristalización del fundido. Pero si el líquido sobreenfriado lo ponemos en contacto con una muestra cristalina (semilla), se disminuye la energía necesaria para formar el núcleo cristalino y habrá un transporte de masa de la fase líquida hacia la sólida que hará crecer la muestra cristalina, (ver sección 6 de Termodinámica de Nucleación).

## Descripción

(a) Método de Czochralski para obtener NaCl o KCl :

- Horno : Cilindro de cerámica que sirve de soporte a una resistencia de Kanthal. El conjunto está aislado térmicamente con manta de alúmina.
- Motores : Permiten la rotación y extracción del cristal.
- Balanza : Para medir las variaciones de masa en el crisol.. Se observa una disminución de la masa cuando la semilla contacta con la superficie fundida debido a la tensión superficial y cuando la masa fundida cristaliza y es estirada hacia arriba para forzar el crecimiento. Si, por le contrario, la temperatura del fundido es demasiado alta el cristal fundirá y la masa del crisol aumentará.
- Controlador de potencia: Controla la potencia suministrada al horno para alcanzar la temperatura deseada.

Procedimiento :

1. Situar el crisol vacío en el interior del horno y centrado con respecto a las paredes.
2. Conectar la balanza. Añadir la carga de sal y anotar la masa de la carga. Desconectar la balanza.
3. Acoplar una semilla de NaCl en el extremo de la varilla cerámica utilizando el hilo de Kanthal. Sujetar la varilla al motor de rotación. Ajustar la altura de la semilla de manera que quede dentro del horno pero no demasiado cerca del crisol.
4. Conectar el horno y ejecutar el programa de calentamiento. El programa pondrá el horno a  $T_E=950^{\circ}\text{C}$  en 80 min. (Estos pasos se pueden hacer 1 1/2h antes de iniciar la práctica. Es decir mientras se realiza la parte de crecimiento del hielo).
5. Finalizado el programa de situar el punto de trabajo (SP) a  $950^{\circ}\text{C}$  i parar el programa. La temperatura en el interior ( $T_I$ ) puede ser entre  $100$  y  $150^{\circ}\text{C}$  inferior. Reajustar manualmente la Temperatura hasta que  $T_I>801^{\circ}\text{C}$  (temperatura de fusión del NaCl).
6. Una vez que la carga esté fundida disminuir la temperatura del horno hasta sobreenfriar el líquido en unos  $10-15^{\circ}\text{C}$ . Acercar progresivamente la semilla para evitar choques térmicos.
7. Acercar la semilla lentamente hasta contactar con el fundido. Si la semilla queda sumergida podría fundirse. Se observa una disminución de masa por tensión superficial. Conectar el motor de giro y esperar unos 5 min para reequilibrar térmicamente el conjunto. Controlar en todo momento la variación de masa con la balanza. Si la masa aumenta indica que la semilla se está fundiendo !!! Con lo cual se debería alejar la semilla de la superficie y disminuir un poco más la temperatura.

8. Si veis que la masa disminuye conectar el motor y anotar las variaciones de masa con el tiempo. Habrá que hacer ajustes sobre el sobreenfriamiento del líquido para encontrar las condiciones óptimas de crecimiento y del diámetro del cristal. El diámetro del cristal depende proporcionalmente del sobreenfriamiento. Ahora bien si éste es demasiado grande podría cristalizar todo el crisol !!!

### **Cuestiones.**

**i) Determinar la velocidad de crecimiento del monocristal a partir de la variación de masa y del cociente entre el radio del monocristal y el del crisol.**

**ii) Estudiar la perfección cristalina del monocristal obtenido mediante difracción de rayos X.**

Para obtener una superficie exfoliaremos el cristal realizando un corte con ayuda de una cuña y un mazo., mediante un golpe seco, ya que necesitamos que el corte se propague a lo largo de las direcciones cristalográficas, en este caso paralelo a los planos (100) que son los de menor compactación. Las medidas de rayos X se realizarán en el equipo instalado en el propio laboratorio (ver apéndice I) para indicaciones generales sobre el equipo.

**iii) Observación de dislocaciones en los monocristales de NaCl. Procedimiento**

Para poder realizar la observación necesitamos que la superficie del cristal esté limpia y no dañada. Como los cristales de haluros alcalinos son muy sensibles la preparación y observación tiene que hacerse poco después de crecer el monocristal. Para obtener una superficie limpia exfoliaremos el cristal. Para revelar las dislocaciones se ataca la superficie con agua oxigenada ( $H_2O_2$ ) durante un tiempo entre 15'' y 3 minutos. Posteriormente se lava con etanol durante 5' y se deja secar al aire (unos 10'). Finalmente, podemos observar el monocristal en el microscopio óptico donde las dislocaciones deberían observarse como pozos de ataque debido al ataque preferencial que se produce sobre ellas. También podemos observar la influencia de las tensiones sobre la formación de dislocaciones realizando una indentación sobre el cristal y atacándolo de nuevo y observando al microscopio.

**iv) Observación de centros de color en cristales iónicos**

Someter al cristal a irradiación mediante rayos X a 30 keV durante unos 15 minutos y observar el cambio de color en el cristal. Explicar este fenómeno.

## **B. RECOBRIMENTS DE COURE MITJANÇANT DIPOSIICIÓ QUÍMICA (LPOMCVD), SPUTTERING i ELECTRODEPOSIICIÓ. CARACTERITZACIÓ.**

L'objectiu es dipositar capes de coure mitjançant tres tècniques diferents: Deposició Química, Sputtering i Bany Electroquímic.

### **➤ Deposició química a partir fase vapor mitjançant CVD.**

#### *Preparació de capes primes de Coure a partir d'un precursor organometal·lic*

#### **Objectius:**

Conèixer un dels mètodes més importants de creixement de capes primes i comprendre la influència dels diferents paràmetres (temperatura, flux de gas precursor, temps de deposició,...) sobre les capes primes dipositades. En aquesta pràctica es dipositaran capes primes de coure sobre un substrat de vidre. Diferents mesures sobre les capes crescudes ens permetran determinar la seva qualitat.

#### **Introducció:**

#### **Dispositiu experimental:**

Hem dissenyat i muntat un petit equip CVD per poder dipositar capes primes. L'equip experimental es compon bàsicament de tres zones:

- la zona d'evaporació, on s'obté la fase vapor a partir del precursor organometal·lic. En el nostre cas es tracta de  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  [copper acetylacetonate II o  $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ].
- La zona de reacció: degut a la baixa pressió (uns quants Torr) existent dins del reactor aconseguirem tenir una reacció en fase heterogènia, és a dir sobre la superfície d'un substrat. La reacció s'activarà tèrmicament utilitzant un forn de resistències. Els dipòsits es realitzaran sobre substrat de vidre a temperatures entre 300 i 500°C.
- la zona de buit i control de gasos, que ens permet ajustar la pressió de treball així com el flux del gas de transport.

#### **Realització Pràctica**

Es realitzaran dipòsits sobre substrats diferents variant la temperatura de dipòsit i d'evaporació. Es caracteritzaran el gruix i la morfologia de les capes per relacionar-les amb els paràmetres experimentals. A tal efecte s'utilitzaran les tècniques de SEM i XRD.

Es faran també dipòsits a diferents temps de creixement per tal d'observar l'influència en la morfologia superficial del gruix de les capes.

#### **Resultats**

S'obtidran capes primes de coure dipositades mitjançant la tècnica MOCVD. S'hauran optimitzat els paràmetres experimentals, és a dir: temperatura de dipòsit, temperatura

d'evaporació, durada del creixement per tal d'obtenir capes adherents de morfologia controlada.

### ***Observació per microscopia òptica i/o electrònica***

### ***Mesura de resistivitat a temperatura ambient i en funció de la temperatura***

***Espctres de difracció de raigs X:*** Mesura del paràmetre de xarxa, grau de cristallinitat, orientacions preferencials i tensions residuals, ... En els Servei de Difracció de Raigs X es farà l'espectre de pols ( $\theta/2\theta$ ) de les capes primes dipositades.

## ➤ **Sputtering DC de coure**

### **Introducció**

El proceso de sputtering consiste en la extracción de átomos de la superficie de un electrodo debido al intercambio de momento con iones que bombardean los átomos de la superficie. El proceso de sputtering es básicamente un proceso de ataque, frecuentemente utilizado para la limpieza de superficies y la delineación de pistas (Reactive Ion Etching, RIE). Sin embargo, como en el proceso de sputtering se produce vapor del material del electrodo, es también un método utilizado en la deposición de películas, similar a la evaporación. Con el término deposición por sputtering se enmarcan una gran cantidad de procesos, pero todos tienen en común el empleo de un blanco del material que va a ser depositado como cátodo en la descarga luminosa. El material es transportado desde el blanco hasta el substrato donde se forma la película. De esta forma se depositan películas de metales puros o aleaciones utilizando descargas de gases nobles. Es también posible depositar materiales compuestos por sputtering utilizando blancos elementales con gases reactivos. Así se depositan óxidos y nitruros de metales en atmósferas reactivas de oxígeno y nitrógeno, respectivamente.

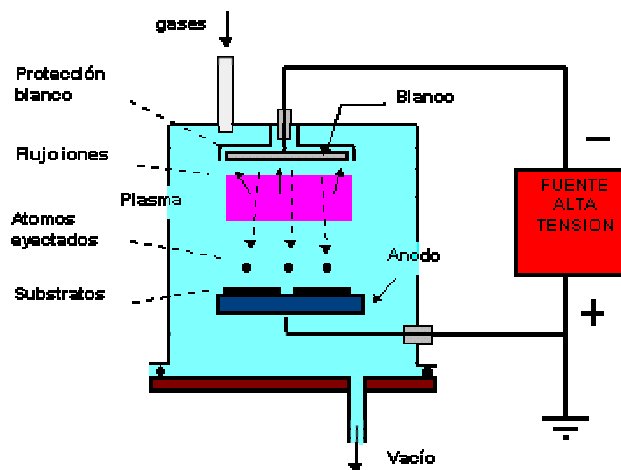


Figura 3. Esquema de un sistema de sputtering

El sputtering puede ser de diferentes tipos, básicamente podemos dividirlo en DC, RF, y magnetrón, dependiendo del tipo de alimentación. En el sputtering DC o catódico, la velocidad de deposición depende de la presión y la corriente. A bajas

presiones, el 'cathode sheath' es ancho y los iones se producen lejos del blanco, con lo cual la probabilidad de que choquen con las paredes y se 'pierdan' es alta. Además el recorrido libre medio de los electrones entre colisiones es largo y por tanto las eficiencias de ionización son bajas. De hecho, es difícil mantener descargas automantenidas a presiones inferiores a los 10 mTorr de Ar. Si la presión se incrementa, para un voltaje fijo, el recorrido libre medio de los electrones disminuye se generan más iones. Sin embargo, si la presión es demasiado elevada los átomos rrrancados sufren demasiadas colisiones y no se depositan de forma eficiente. Hace falta por lo tanto encontrar los parámetros adecuados. En general, la tasa de deposición es proporcional a la potencia consumida e inversamente proporcional al espaciado entre los electrodos.

## Mètode

- El substrat es col·loca sobre el suport metàl·lic amb ajuda d'una mica de pintura de plata.
- Tancar la cambra i fer el buit fins que arribi a  $1 \times 10^{-2}$  mbar (la pressió es pot mesurar amb ajuda del gauge pirani i la taula adjunta que relaciona voltatge/pressió). S'ha de tenir la precaució de buidar les línies de gasos.
- Fer circular una mica d'Argó per netejar les línies i amb ajuda de la vàlvula fixar una pressió a la cambra d'uns 80-100 mbars.
- Connexionat de cables de la font: cable vermell a l'ànode; cable negre: a terra.

Nota: aquesta font té una sortida de 400 V i uns 150 mA i quan el plasma s'inicia la diferència de potencial cau a uns 150 V. Cal tenir cura doncs de fer les connexions correctament.

- Una vegada fetes les connexions i amb la pressió adient (figura anterior) enxegar la font d'alimentació. Normalment s'hauria de veure la formació del plasma entre el blanc de coure i el substrat que és no conductor.
- Deixar el procés de diposició durant un període aproximat de 1 h.

## Resultats

Enraonar sobre la formació del plasma, el seu color i el procés de diposició.

Determina la resistivitat de la capa prima fent una mesura de quatre puntes.

Observar amb el microscopi òptic la microestructura de la capa prima dipositada.

Determinació mitjançant raigs X de l'estructura de la capa.

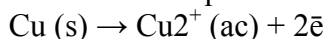
Podem dir alguna cosa sobre l'espesor? Com el podríem determinar?

## C. Deposición electroquímica

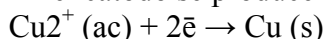
**Fundamento teórico:** la electrodeposición consiste en el depósito de una lámina fina de cobre sobre una superficie conductora eléctrica mediante un proceso de electrolisis. El metal que se quiere recubrir se coloca como cátodo y como ánodo se pone un electrodo de cobre. La disolución en que se sumergen ambos electrodos contiene una sal de  $\text{Cu}^{2+}$ , como puede ser  $\text{CuSO}_4$ .



En el ánodo se produce la semireacción de oxidación:



En el cátodo se produce la semireacción de reducción:



### **Objetivos de la práctica:**

- Provocar la electrodeposición de una capa de cobre para recubrir un objeto metálico de naturaleza distinta por electrolisis y cuantificar la cantidad depositada mediante gravimetría.
- Calcular la carga y la intensidad de corriente necesarias para provocar la deposición de una cantidad concreta del metal.

### **Procedimiento:**

- Se pesa el objeto que se quiere recubrir
- En el vaso de precipitados se introduce la disolución  $\text{CuSO}_4$  - 1M
- se pule la lámina de cobre, se limpia y seca. Se pesa la lamina de cobre
- Se conecta la lámina de cobre al polo positivo de la pila
- Se conecta el objeto a recubrir al polo negativo de la pila
- El objeto a recubrir y la lámina se introducen en la disolución de  $\text{CuSO}_4$
- Transcurridos 60 minutos se desconecta la pila
- Se retira el objeto recubierto de cobre, se limpia y se seca
- Se pesa y por diferencia se determina la cantidad de cobre que se ha depositado
- se pesa la lámina de cobre y por diferencia se determina la cantidad de cobre disuelta
- La disolución de cobre se recoge de nuevo en el recipiente
- Se lava el material

## D. PULVIMETAL·LÚRGIA: SINTERITZACIÓ i TRACTAMENT AL VAPOR D'ACERS.

Sinterització i anàlisi dilatomètric d'aquest procés per mostres de Fe i/o Fe/C. També s'analitzarà el tractament al vapor dels acers i les fases resultants.

### ➤ DILATOMETRIA: MESURES DE DILATACIÓ TÈRMICA *APLICACIÓ A MESURES D'EXPANSIÓ TÈRMICA DE SÒLIDS, CANVIS DE FASE I SINTERITZACIÓ.*

#### **Fundamento**

Toda sustancia sólida cuando es enfriada o calentada experimenta un cambio reversible en sus dimensiones. Esta variación recibe el nombre de dilatación térmica. Este proceso es consecuencia del movimiento térmico de los átomos o grupos de átomos que componen el sólido.

En los sólidos cristalinos los átomos ocupan ciertas posiciones dependiendo del tipo de estructura cristalina que tenga el material. En realidad, los átomos vibran alrededor de su posición de equilibrio con una amplitud que depende de la temperatura del sólido. Como es sabido, las fuerzas de enlace en los sólidos son el resultado de fuerzas de interacción tanto repulsivas como atractivas. Cuando ambas fuerzas están en equilibrio, la fuerza resultante es nula y por tanto el átomo se encuentra en la posición de equilibrio. A medida que la temperatura del sólido aumenta la amplitud de vibración también lo hace, y como las fuerzas de atracción y repulsión no son simétricas (ver figura), el centro de vibración se desplaza desde  $a$  hasta  $a+\Delta x$  y por tanto la distancia interatómica aumenta, es decir, el sólido se expande.

Para hacerse una idea de la magnitud de esta dilatación, la presión requerida para evitar la expansión de una pieza de MgO cuando se calienta desde  $T_{amb}$  hasta  $100^{\circ}C$  es del orden de  $70000lb/in^2$ . Esto nos indica las enormes fuerzas que tienen lugar durante la expansión (contracción) de los sólidos y por tanto la existencia habitual de deformaciones, cuando existen gradientes térmicos o variaciones importantes de temperatura.

#### **Coefficiente de expansión térmica**

La expansión térmica se define como la variación relativa de longitud cuando un cuerpo varía su temperatura, respecto a una temperatura de referencia  $T_0$ .

$$\Delta L|_{T_0}^T = \frac{L_T - L_{T_0}}{L_{T_0}} ; \quad \Delta V|_{T_0}^T = \frac{V_T - V_{T_0}}{V_{T_0}}$$

El coeficiente promedio de expansión térmica se define como

$$\alpha_L|_{T_0}^T = \frac{1}{T - T_0} \cdot \frac{L_T - L_{T_0}}{L_{T_0}} ; \quad \alpha_V|_{T_0}^T = \frac{1}{T - T_0} \cdot \frac{V_T - V_{T_0}}{V_{T_0}}$$

A partir de aquí la definición del coeficiente de expansión térmica se expresa de la siguiente forma

$$(\alpha_L)_T = \frac{1}{L} \cdot \frac{dL}{dT} \quad ; \quad (\alpha_V)_T = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dT}$$

Si el material es isótropo la relación entre el coeficiente de expansión térmica lineal y en volumen es

$$(\alpha_V)_T = 3 \cdot (\alpha_L)_T$$

En general el coeficiente de expansión térmica de una sustancia puede expresarse de forma analítica mediante una expresión del tipo

$$\alpha = A + BT + CT^2 + DT^3, \quad A, B, C, D \text{ ctes. positivas o negativas}$$

| Sustancia         | Estructura          | $\alpha_L \times 10^{-6} \text{ (C}^{-1}\text{)}$ |
|-------------------|---------------------|---|
| Al                | Cúbica (fcc)        | 23,1  |
| Cu                | “                   | 16,7  |
| Si                | Cúbico (diamante)   | 3,07  |
| Fe                | Cúbica (bcc)        | 11,7  |
| NaCl              | Cúbica (NaCl)       | 40  |
| MgO               |                     | 10  |
| CaF <sub>2</sub>  |                     | 19  |
| ZrO <sub>2</sub>  | Cúbica (ZnS)        | 4,5   |
| ZnS               |                     | 6,7   |
| MgF <sub>2</sub>  | Tetragonal (Rutilo) | 11  |
| SnO <sub>2</sub>  |                     | 3,4   |
| NaNO <sub>3</sub> |                     | Romboédrico (calcita)                             |

Tabla I. Coeficientes de expansión térmica de varios elementos y sustancias.

### Transformaciones polimórficas

Durante una transformación polimórfica (cambio de estructura atómica) se produce un cambio abrupto en el volumen, y por tanto es fácilmente observable mediante dilatometría. Dependiendo del tipo de transformación la anomalía dilatométrica puede corresponder a una contracción o una expansión.

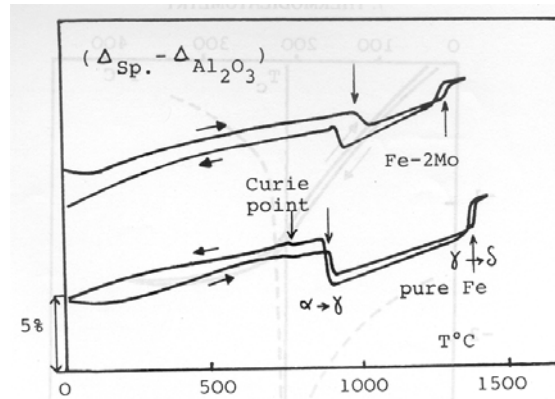


Figura. Curva de expansión térmica de una muestra de Fe donde se observa el punto de Curie y la transformación alotrópica bcc- $\rightarrow$  fcc.

### Dispositivo Experimental

El equipo de dilatometría, construido en la UAB, es de tipo mecánico, donde una varilla en contacto con la muestra se desplaza como consecuencia de la variación de longitud que experimenta esta. La variación de longitud es registrada por un transductor de desplazamiento tipo LVDT compuesto de un corazón de ferrita en el interior de un transformador. El voltaje registrado es proporcional a la variación de longitud de la muestra.

El sistema puede trabajar en atmósfera inerte y hasta temperaturas cercanas a los 1150°C. Pueden programarse rampas de temperaturas lineales en rangos variables de 1-50 K/min.

### Realización práctica

Para calibrar el sistema se medirá la dilatación de una pieza de alúmina. Posteriormente se realizará con una muestra sólida de Fe donde podrá observarse la temperatura de Curie y la transición bcc- $\rightarrow$  fcc, y en última instancia con la muestra en polvo prensada para determinar la variación dimensional durante el proceso de sinterización.

- **Oxidació de metalls (acers). Tractament al Vapor. (Condicions i caracterització)** (*Ubicació: LTM, Escola d'Enginyeria*).

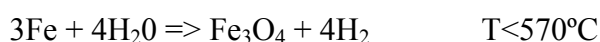
**Objectiu:** Es tracta de familiaritzar-se amb un mètode molt emprat a la indústria de l'acer (sobre tot en pulvimetal·lúrgia) com és el tractament al vapor per recobrir el material amb una capa d'òxid superficial.

### Introducció:

El tratamiento al vapor es un proceso bien conocido y tiene como función cubrir el material con una capa de óxido que lo protege frente a la corrosión. Otras ventajas importantes del recubrimiento son aumento de dureza, densidad y tenacidad, oclusión de porosidades interconectadas hasta conseguir impermeabilidad a fluidos (especialmente gases), preparación adecuada para tratamientos galvánicos y mejora de

aspecto. Entre los materiales susceptibles de este tratamiento están las aleaciones base hierro, aluminio y magnesio. El uso de esta técnica para mejorar las características de materiales ferrosos sinterizados se remonta a 1942. Actualmente, el tratamiento de oxidación en atmósfera de vapor de agua para componentes sinterizados base hierro se ha convertido en una práctica universalmente utilizada. El óxido de protección debe reunir ciertas propiedades, como buena adhesión al sustrato, poca porosidad, así como cierto espesor de capa que le permita afrontar con éxito el ataque de corrosión posterior del oxígeno, dióxido de carbono y humedad atmosférica.

El hierro forma tres óxidos diferentes: hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) con tres variedades cúbicas de tipo spinel ( $\alpha$ , romboédrica y  $\gamma$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) cúbica y wustita ( $\text{Fe}_{0.947}\text{O}$ , abreviado generalmente por  $\text{FeO}$ ) también cúbica. De ellas la magnetita es la fase deseable para recubrimiento de piezas sinterizadas base hierro. La reacción de oxidación en atmósfera de vapor de agua es



con una energía libre estándar de reacción  $\Delta G^\circ(\text{cal}) = -RT \ln K(T) = -25.17 + 22.35 \cdot T$  donde la constante de equilibrio depende del cociente de las presiones parciales:  $K(T) = (p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}})^4$ . En consecuencia, la reacción genera 25,2 cal (101 J) por mol de Fe, produciendo un calentamiento local del material. Para entender el proceso debe tenerse en cuenta que al formarse el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se desprende  $\text{H}_2$ . Ahora bien, la reacción se desacelera a medida que aumenta el espesor de la capa de óxido por la dificultad de los iones de hierro en difundir y combinarse con el oxígeno de la atmósfera y, viceversa, para los iones de oxígeno para llegar a la interfase del hierro. De esta manera la producción de  $\text{H}_2$  se reduce y el cociente de presiones parciales entre  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  se desplaza hacia el área rica en  $\text{H}_2\text{O}$ . En casos extremos después del crecimiento de una capa de óxido de suficiente espesor, el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  deviene inestable y se transforma en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . En cuanto a la formación de  $\text{FeO}$ , hay que tener en cuenta que la movilidad de los iones de hierro en esta fase es muy elevada. A  $600^\circ\text{C}$  el coeficiente de difusión del Fe en  $\text{FeO}$  es de  $10^{-8}$ - $10^{-9}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  mientras que el coeficiente de autodifusión del Fe en Fe es sólo cercano a  $10^{-16}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  a esta temperatura. Comparativamente el coeficiente de difusión del Fe en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  es 6 ordenes de magnitud inferior y todavía menor en el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , siempre a la misma temperatura.

## Material

Forn tubular d'alta temperatura.

Controlador de fluxe.

Oxígen i intercanviador

| Lectura caudalímetre | Fluxe (ml/min) |
|----------------------|----------------|
| 5                    | 10.0           |
| 10                   | 13.4           |
| 15                   | 17,5           |
| 20                   | 22,0           |
| 25                   | 27,7           |
| 30                   | 34,2           |
| 35                   | 41,7           |

|    |      |
|----|------|
| 40 | 49,5 |
| 45 | 59,2 |
| 50 | 69,0 |
| 60 | 91,5 |

Taula de correspondències lectura caudalímetre --- fluxe real

### **Mètode**

- Abans de fer l'experiment s'han de determinar les condicions de temperatura i presions parcials que faran òptim el creixement de la fase magnetita (veure dades adjuntes) així com el temps necessari per tenir un gruix suficient. Una vegada determinades les condicions s'ha de programar el forn i ajustar el cabdal d'oxigen a través de l'intercanviador que conté aigua a una temperatura elevada.

(Nota: El cabdal de vapor d'aigua es calcula a partir de la relació entre el flux d'oxigen i la presió de vapor d'aigua determinada a partir de la temperatura del bany d'aigua).

- Introducció de la mostra en el forn a temperatura ambient.
- Tancament del forn i fixar el cabdal d'oxigen adequat.
- Programació de la rampa de temperatura (pujada i temps d'oxidació a  $T_{\max}$ ).
- Una vegada el forn torna a T ambient es poden tancar els gasos i treure la mostra.

### **Resultats**

Observació del producte d'oxidació amb el microscopi òptic.

Anàlisi de la formació d'hematita, magnetita o wustita mitjançant raigs X.

Gruix d'òxid i interpretació dels mecanismes d'oxidació.

## INFORMES DEL LABORATORIO DE TECNOLOGIA DE MATERIALES II PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

Indicaciones generales y orientativas sobre la redacción de los informes correspondientes a las prácticas del Laboratorio de Tecnología de Materiales II.

El informe debe ser comprensible por personas con unos conocimientos de Ciencia de Materiales similares a los vuestros, pero sin especial conocimiento de la teoría y práctica del experimento que se describe.

El tipo de presentación no es único, pero es importante que se describan las experiencias realizadas y los resultados obtenidos interpretándolos de forma crítica. No basta con presentar los resultados sino que debe darse una opinión sobre como han sido obtenidos, el nivel de exactitud alcanzado, etc...

Puede ayudar en la redacción del informe el estructurarlo según un esquema global de este tipo: **Introducción, Fundamento teórico y/o montaje experimental, Discusión y resultados.** Dentro de cada apartado puede a su vez haber subapartados para clarificar más la presentación. Esta estructura puede variar aunque siempre manteniendo la misma idea de presentar y discutir los resultados después de haber introducido brevemente el tema a tratar y las técnicas utilizadas.

**Todos** los informes deben tener un resumen inicial donde describan de forma sucinta (menos de 100 palabras) el contenido del informe.

En la **Introducción** debe establecerse de forma general y breve el tema a tratar. En este apartado deben citarse y comentarse las referencias que se hayan consultado para la realización del trabajo, y en general los antecedentes más relevantes sobre el tema estudiado.

Posteriormente, se desarrollará el **Fundamento Teórico** en que se basa el estudio efectuado. La importancia de este apartado dependerá en cada caso del tipo de experiencia realizada. Evitar hacer grandes y largas demostraciones matemáticas; poner únicamente los pasos esenciales en las descripciones y citar los libros o artículos que justifiquen o desarrollen las expresiones utilizadas.

A continuación se incorporará un apartado titulado **Montaje Experimental** donde se describe brevemente el equipo utilizado y el tipo de muestras y medidas que se han llevado a cabo, así como las condiciones experimentales.

Seguidamente vienen las partes de **Resultados y Discusión**. Estas son las dos partes más importantes del trabajo y pueden escribirse en dos apartados diferentes o en uno solo. Siempre que sea posible, los resultados deben representarse en forma gráfica, tratando de sintetizar al máximo la información obtenida. La Discusión debe poner énfasis en los aspectos físicos y en las interpretaciones que se encuentran detrás de los resultados presentados. Cuando sea posible, comparar los resultados obtenidos (experimental) con datos reales (o de literatura) y comentar las posibles diferencias.

Para finalizar destacar los resultados más interesantes y destacables en un apartado de **Conclusiones**. Después de éste añadir las **referencias** bibliográficas citadas durante el texto.

**Las gráficas tienen por objeto simplificar la presentación de resultados, así que procurar que sean claras. No introducir demasiadas curvas en una misma gráfica. El pie de figura debe contener una información completa sobre los datos presentados en la figura.**

El tipo de letra 11-12pt con un espaciado simple de línea y una longitud máxima de 10-12 páginas. Siempre que sea posible los datos numéricos deben presentarse en tablas o en forma gráfica.

Toda medida experimental lleva asociado un error. Es importante pues efectuar un tratamiento de errores adecuado al problema en consideración. Por ello, no basta con incluir los errores estadísticos sino que deben analizarse todas las fuentes posibles de error e introducir las o describirlas, aunque ello implique niveles de error elevados.

### **Observaciones y deficiencias comunmente encontradas**

- **Procurar que las partes de Introducción y Fundamento teórico-Montaje experimental no ocupen más de 2-3 hojas en total y dedicar la mayor parte posible a Resultados y Discusión.**
- **No por más extenso significa que el trabajo sea mejor, al contrario es generalmente bueno desarrollar una buena capacidad de síntesis. Por ello, limita la extensión del informe a unas 10-12 páginas.**
- **Es interesante en alguna parte del trabajo generalizar los resultados obtenidos o la técnica utilizada para describir su utilidad general en cuanto a la obtención de otros materiales, ventajas e inconvenientes,....**