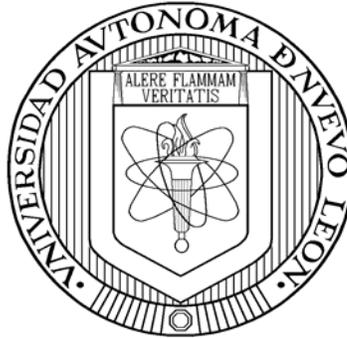


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**SÍNTESIS DE SiC VÍA LA REDUCCIÓN CARBOTÉRMICA DE LA
SÍLICE EMPLEANDO MICROONDAS COMO FUENTE DE
ENERGÍA**

PRESENTA:

LUIS ALBERTO URUETA HERNÁNDEZ

TESIS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

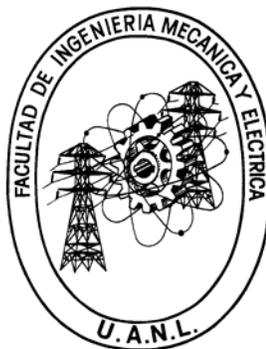
CD UNIVERSITARIA

FEBRERO 2006

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**SÍNTESIS DE SiC VÍA LA REDUCCIÓN CARBOTÉRMICA DE LA
SÍLICE EMPLEANDO MICROONDAS COMO FUENTE DE
ENERGÍA**

PRESENTA:

LUIS ALBERTO URUETA HERNÁNDEZ

TESIS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

CD UNIVERSITARIA

FEBRERO 2006

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

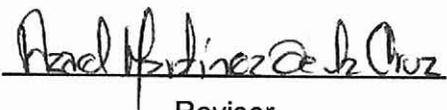
Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "Síntesis de SiC vía la reducción carbotérmica de la sílice empleando microondas como fuente de energía" realizada por el alumno LUIS ALBERTO URUETA HERNÁNDEZ, con número de matrícula 0983504, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El comité de tesis



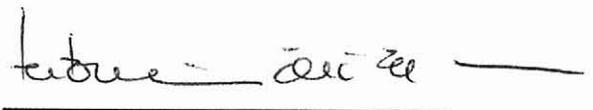
Asesor

Dr. Juan Antonio Aguilar Garib



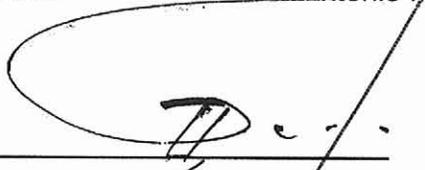
Revisor

Dr. Azael Martínez de la Cruz



Revisor

Dr. Antonio Fernández Fuentes



Vo. Bo.

Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez

División de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, N.L., Febrero de 2006

Dedicatoria

A Dios

Por prestarme vida y salud para llegar a este momento.

A mi madre

Marilú Hernández Rosas, que siempre me ha apoyado a que continúe mis estudios y ha estado conmigo en todo momento.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y tecnología (CONACYT), a la Universidad Autónoma de Nuevo León y al Doctorado de Ingeniería de Materiales de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (DIMAT), por su apoyo en la realización de este trabajo.

Al Dr. Juan A. Aguilar, por brindarme la oportunidad de trabajar con él, gracias por su apoyo, confianza y por que siempre ha tenido tiempo para orientarme.

Al Dr. Zarel Valdez por sus consejos, ayuda incondicional y enseñanzas.

A los profesores del DIMAT, cuya guía ha sido invaluable para mi desarrollo personal.

A la M.C. Anabel Alvarez de la Facultad de Ciencias Químicas, por su ayuda en la caracterización e interpretación de muestras mediante difracción de rayos X.

Al Dr. Enrique López por su apoyo durante el desarrollo experimental.

Al Dr. Alejandro Torres por su ayuda en la caracterización mediante Microscopía Electrónica de Transmisión.

A mis compañeros del DIMAT, raza gracias por brindarme su amistad.

Prólogo

En alguna ocasión platicando con un colega, tratamos de definir el objetivo de una tesis de maestría. No logramos ponernos totalmente de acuerdo, pero hay ciertos elementos básicos que surgieron en dicha plática que siempre busco cuando leo una tesis. Algo que parece ser indiscutible es que el objetivo de una tesis en cualquier nivel debe ser generar conocimiento nuevo, en consecuencia, contestar una pregunta. La forma, el método y las condiciones que se siguen para plantearse dicha pregunta y resolverla; parecen ser incontables, puesto que cada investigador adopta y transforma estrategias a lo largo de su formación.

La tesis de licenciatura constituye un primer ejercicio de investigación que parte de una pregunta ya hecha, en donde, el estudiante aprende principalmente las estrategias de solución de problemas. En cambio la tesis de maestría parece ser la primera oportunidad real para participar en todos los aspectos relacionados con la generación de conocimiento. Desde la selección de las preguntas básicas que llevan a la formulación de hipótesis y objetivos específicos, la aplicación de distintos métodos para resolver la pregunta, hasta la difusión de los resultados y su defensa pública. La tesis de doctorado implica la generación de preguntas que frecuentemente constituyen el germen de una o varias líneas de investigación.

Estoy seguro que para el autor, el presente trabajo constituyó una experiencia en la que le fue necesario empaparse con los paradigmas que existen en la investigación en materiales; para después formularse preguntas y buscar las respuestas acerca de lo que los fenómenos que ocurren en la interacción de las microondas con los materiales. El autor ha encontrado la manera de resumir todas estas experiencias y sintetizarlas en esta tesis de maestría, que contribuye al conocimiento sobre los fenómenos que ocurren cuando sintetizamos el carburo de silicio empleando microondas como fuente energética.

Espero que el autor decida continuar en esta búsqueda incesante de conocimiento, para expandir un poco o mucho, esa frontera que nos exige preguntas y a la vez nos promete respuestas.

Zarel Valdez Nava

Febrero 2006

El científico no estudia la naturaleza porque le es útil, la estudia porque se deleita con ello, y él se deleita con ella porque es maravillosa. Si la naturaleza no fuera maravillosa, no valdría la pena conocerla, y si no valiera la pena conocer la naturaleza, no valdría la pena vivir la vida.

Henry Poincaré

Índice

Índice	1
Resumen	4
Capítulo 1. Introducción general	5
Capítulo 2. Carburo de silicio	
2.1 Introducción.....	12
2.2 Estructura del SiC	13
2.3 Teorías de formación de politipos	18
2.4 Mecanismos de transformación politípica	19
2.5 Observación de transformaciones politípicas	20
2.5.1 La transformación $2H \rightarrow 3C \rightarrow 6H$	20
2.5.2 La transformación $3C \rightarrow 6H$	21
2.5.3 La transformación $6H \rightarrow 3C$	22
2.6 Obtención del carburo de silicio	22
2.7 Propiedades del SiC.....	24
2.7.1 Propiedades térmicas	24
2.7.2 Propiedades mecánicas	25
2.7.3 Propiedades eléctricas.....	25
2.8 Aplicaciones del SiC.....	26
Capítulo 3. Ingeniería de microondas	
3.1 Introducción.....	28
3.2 Definición	29
3.3 Interacción microondas-materia	29
3.4 Mecanismos de calentamiento mediante microondas.....	32
3.4.1 Rotación dipolar	32
3.4.2 Calentamiento magnético	34

3.4.3 Calentamiento resistivo	34
3.5 Características del calentamiento mediante microondas	35
3.5.1 Penetración de las ondas electromagnéticas	35
3.5.2 Distribuciones del campo eléctrico controlables	36
3.5.3 Calentamiento rápido	37
3.5.4 Calentamiento selectivo.....	37
3.5.5 Calentamiento auto-limitante	38
3.6 Procesamiento de materiales cerámicos mediante microondas	38
3.7 Procesamiento de SiC mediante microondas	39

Capítulo 4. Experimentación

4.1 Introducción.....	42
4.2 Descripción de la síntesis vía la reducción carbotérmica de la sílice.....	42
4.3 Síntesis de SiC mediante la pirólisis polimérica	45
4.4 Preparación del gel polimérico	46
4.5 Pirólisis del gel polimérico en un horno convencional	50
4.6 Pirólisis del gel polimérico en una fuente de microondas.....	51

Capítulo 5. Resultados y discusión

5.1 Introducción.....	53
5.2 Análisis de la materia prima para la reducción carbotérmica	53
5.2.1 Grafito (reactivo)	53
5.2.2 SiO ₂	56
5.3 Materia prima para la síntesis por sol-gel.....	60
5.4 Resultados de la síntesis mediante la reducción carbotérmica de la sílice	60
5.5 Mecanismos de formación del SiC	67

5.6 Resultados de la pirólisis polimérica en horno convencional.....	70
5.7 Resultados de la pirólisis polimérica en una fuente de microondas	72
Capítulo 6. Conclusiones	76
Referencias bibliográficas	78
Índice de Tablas y Figuras	85

Resumen

El SiC existe en un número diferente de formas politípicas entre las cuales solamente una pertenece al sistema cristalino cúbico (SiC- β), y todas las demás pertenecen al sistema cristalino hexagonal y también al romboédrico. Es difícil sintetizar polvos que contengan un politipo específico y con frecuencia en los procesos comerciales se obtienen polvos con una mezcla de los diferentes politipos. Además, pueden ocurrir transformaciones de un politipo a otro, las cuales tienen una influencia perjudicial en la microestructura y propiedades obtenidas en la fabricación de productos de SiC para su uso en ingeniería.

Las microondas como método de calentamiento han sido ampliamente utilizadas en la síntesis y procesamiento de los materiales. Debido a que en trabajos anteriores se ha logrado sintetizar SiC empleando microondas como fuente de energía y el único politipo encontrado fue el cúbico, se planteo la hipótesis que el mecanismo de formación de SiC mediante microondas permite solamente el crecimiento del SiC- β .

Para conocer la posible influencia de las microondas en el mecanismo de formación del politipo cúbico, se sintetizo SiC mediante la reducción carbotérmica de la sílice y mediante la pirólisis polimérica. Se tomaron en cuenta aspectos cinético-termodinámicos de la formación de SiC en ambos métodos y se plantearon las posibles causas por la cuales se obtuvo únicamente el SiC- β .

Después de los resultados obtenidos tanto vía la reducción carbotérmica de la sílice como mediante la pirolisis polimérica se concluye que las microondas no favorecen el crecimiento del SiC- β y se atribuye su crecimiento a las condiciones cinético-termodinámicas que también se pueden proporcionar en un procesamiento convencional.

Capítulo 1. Introducción general

En las últimas décadas el uso de cerámicos avanzados para aplicaciones tecnológicas se ha incrementado conforme las propiedades de los materiales son expuestas a exigencias más severas. Esto ha llevado a un fortalecimiento de las líneas de investigación y desarrollo para optimizar las propiedades de estos materiales.

El carburo de silicio (SiC) es un material cerámico de gran importancia tecnológica debido a su combinación de propiedades físico-químicas, las cuales se aprovechan en la industria refractaria, abrasiva y electrónica. La propiedad que permite al carburo de silicio ser comercializado como abrasivo es su dureza, después del diamante y el nitruro de boro es de los materiales más duros que se conocen ¹. La aplicación como refractario del SiC se debe a propiedades como su alto punto de fusión, a una buena conductividad térmica y un bajo coeficiente de expansión térmica lo que le da una excelente resistencia al choque térmico. Su amplia brecha de energía y alta conductividad térmica se aprovechan en la fabricación de dispositivos electrónicos.

El SiC es el único compuesto binario de silicio y carbono que existe en fase sólida bajo condiciones estándar de presión y temperatura. Los primeros cristales de SiC fueron obtenidos por Acheson en 1891 ². Acheson fundió una masa de carbono y silicato de aluminio y encontró unos pequeños cristales azules a los cuales llamó carborundum derivado del corundum Al_2O_3 , porque creyó que consistían de aluminio y carbono.

En 1912, fue descubierta la existencia de diferentes estructuras cristalinas en el SiC ³. Este fenómeno fue llamado después politipismo. El politipismo es una variante del polimorfismo en la cual la periodicidad a lo largo del eje de crecimiento del cristal varía, lo que origina diferentes estructuras cristalinas. Más de 170 politipos son mencionados en la literatura ⁴, entre los cuales

solamente hay una estructura cúbica (C), varias hexagonales (H) y romboédricas (R). El politipo cúbico 3C-SiC es llamado SiC- β , mientras que al resto se les conoce como SiC- α . Aunque hay un gran número de estructuras politípicas conocidas, muy pocas son termodinámicamente estables. Estas estructuras son la 2H, 3C, 4H, 6H y 15R ⁵.

Muchos politipos α como el 4H, 6H, 15R son térmicamente estables arriba de 2000°C ⁶. Algunos como el 2H y el 3C son térmicamente inestables en estas temperaturas y se transforman a politipos estables como el 4H, 6H y 15R. Se han observado varias transformaciones entre estos diferentes politipos $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$; por ejemplo las transformaciones 2H \rightarrow 3C, 2H \rightarrow 3C \rightarrow 6H y 3C \rightarrow 6H ⁷. Sin embargo la transformación de $\alpha \rightarrow \beta$ también es posible bajo condiciones de alta presión de nitrógeno ⁸. La transformación politípica más común en el carburo de silicio es la de $\beta \rightarrow \alpha$ ⁵.

El carburo de silicio fue reconocido por sus buenas propiedades mecánicas para su uso como material abrasivo. Ahora el SiC es un material avanzado que tiene muchas aplicaciones prometedoras en diversos campos. Politipos como el 3C, 4H y 6H son empleados en la industria electrónica para el desarrollo de dispositivos electrónicos que pueden operar en alta frecuencia, alta potencia y altas temperaturas ⁹⁻¹². Monocristales en forma de filamentos de SiC- β son utilizados para el refuerzo de materiales compósitos de matrices cerámicas y metálicas ¹³.

Una dificultad que envuelve el uso del SiC como un cerámico de ingeniería es el control del politipismo. Mucho del SiC producido comercialmente, contiene mezclas de politipos β y α , es decir, existe una heterogeneidad estructural. La transformación de $\beta \rightarrow \alpha$ puede resultar en una microestructura con placas elongadas que limitan la densidad del producto final y degradan sus propiedades mecánicas. El desarrollo de dispositivos de SiC en la industria electrónica, requiere grandes monocristales de muy buena calidad y puesto que

cada politipo exhibe diferentes propiedades eléctricas, es necesario un control sobre la estructura obtenida durante el crecimiento. Entonces la síntesis de politipos específicos es de vital importancia para cualquier aplicación tecnológica del SiC.

La síntesis y procesamiento de polvos de SiC es un área tecnológica clave que repercute en el desarrollo de este material. Durante la fabricación de productos de alta calidad, las características de los polvos iniciales tales como composición, tamaño, estructura y homogeneidad afectan fuertemente la sinterización, la evolución microestructural, las propiedades y por lo tanto la confiabilidad del producto final. Por esta razón hay un esfuerzo continuo para el desarrollo de nuevos procesos que puedan proveer polvos de SiC que reúnan las nuevas demandas tecnológicas.

La síntesis de materiales cerámicos empleando microondas como fuente de energía es un área de desarrollo reciente. El interés fundamental de la utilización de microondas como fuente de energía es que a diferencia de los procesos convencionales, la energía se deposita en el material y esto evita calentar todo un horno para procesarlo.

La tecnología de microondas inició con el desarrollo de radares durante la segunda guerra mundial. En ese tiempo fue descubierto que la energía de microondas de los radares podía secar grandes piezas cerámicas. Los esfuerzos para procesar cerámicos con energía de microondas no aparecieron hasta los años 60's y principios de los 70's. En años recientes se ha estudiado el procesamiento de cerámicos a alta temperatura vía microondas en procesos de síntesis, sinterización, unión y fusión, alcanzándose en algunos casos temperaturas del orden de 1000°C a 2000°C ¹⁴. La motivación inicial para estos esfuerzos fueron los posibles beneficios sobre el horno convencional. Algunos de los posibles beneficios que se menciona con frecuencia en la literatura son:

un calentamiento volumétrico, rápido y selectivo, ahorro de energía, disminución en el tiempo de procesamiento y una mejora en las propiedades ^{15, 16}.

Se han hecho varios estudios de la síntesis de SiC empleando microondas como fuente de energía, mediante la reducción carbotérmica de la sílice, donde se ha obtenido SiC- β y no se ha encontrado evidencia de la formación de otros polítipos. Rodríguez ¹⁷ obtuvo SiC utilizando un horno de microondas casero operando a 2.45 GHz y hasta de 800 Watts de salida, observando que el grado de pureza de la sílice y el tamaño de la mezcla influyeron en la cantidad de SiC formado. No hubo reporte de las temperaturas alcanzadas y sugirió que la reacción se llevaba a cabo en estado sólido. Aguilar et al. ¹⁸, variaron la potencia de procesamiento hasta 2000 Watts de salida. Las temperaturas logradas con la mitad de potencia fueron del mismo rango que utilizando la potencia máxima, lo que cambió fue que el tiempo en alcanzarlas fue mayor. Además hicieron mediciones de la potencia aplicada donde observaron un descenso de la absorción del material después de alcanzar la temperatura máxima. Las temperaturas reportadas fueron del orden de los 1700°C a 2100°C.

Por otra parte Dai et al. ¹⁹ utilizaron polvos de sílice de alta pureza y diferentes fuentes de carbono irradiándolos con microondas a una frecuencia de 2.45 GHz en una atmósfera de nitrógeno. Observaron un incremento de la velocidad de reacción con el incremento del área de contacto entre los reactivos. Las temperaturas obtenidas fueron desde 1100°C hasta 1350°C. Reportaron la formación de SiC- β con una pequeña cantidad de SiC- α en 20 minutos de procesamiento. Sin embargo, la caracterización por difracción de rayos X no está fundamentada correctamente, ya que los picos que ellos caracterizan como SiC- α , de acuerdo con el centro de difracción (ICDD, 29-1129)²⁰ pertenecen al SiC- β y a fallas de apilamiento presentes en esta estructura ²¹⁻²³. En ninguno de los trabajos anteriores hacen un análisis de la cinética de la reacción. Otro aspecto interesante es que la medición de temperatura en estos trabajos se realizó mediante pirometría óptica, que

presenta la desventaja de que se requiere acceso a la superficie de la muestra lo cual resulta en pérdida de calor de la superficie que está siendo medida. Adicionalmente, la malla necesaria para evitar fugas de radiación interfiere en la medición, por lo que las temperaturas observadas son menores que las reales.

En estos trabajos se ha demostrado que la producción de carburo de silicio a partir de la reducción carbotérmica de la sílice empleando microondas como fuente de energía es factible. Además se encontró que los reactivos utilizados absorben la suficiente cantidad de energía para llevar a cabo el proceso sin el uso de auxiliares térmicos. El producto obtenido fue únicamente SiC- β alcanzándose temperaturas alrededor de 2000°C.

De acuerdo a la literatura la transformación de SiC- β a SiC- α ocurre en temperaturas superiores a 2000°C ⁵, y a pesar de existir evidencias de que estas temperaturas se alcanzaron en algunos de los trabajos anteriores, no se observa dicha transformación. Esto puede llevar a pensar que es posible que el mecanismo presente en la formación de carburo de silicio empleando microondas como fuente de energía permite solamente la síntesis de SiC- β . Por lo que el objetivo del presente trabajo es determinar las condiciones y mecanismos de formación del SiC a partir de la reducción carbotérmica de la sílice utilizando microondas como fuente de energía.

Las causas por las cuales durante la formación de SiC empleando microondas como fuente de energía se presenta solo la formación de la fase β pueden ser:

- a) Debido a que el calentamiento de un material mediante microondas depende de sus propiedades dieléctricas, las cuales cambian con la temperatura, este puede pasar de absorbedor a no absorbedor o viceversa. Además en el procesamiento de materiales mediante microondas estas propiedades no se mantienen constantes cuando se presentan reacciones de descomposición

o transformaciones de fase en estado sólido ²⁴. De ahí que durante la síntesis de cerámicos, los productos obtenidos pueden ser no absorbedores, inclusive las propiedades de absorción pueden disminuir tanto que las pérdidas de calor excedan la energía absorbida por microondas y aparentemente los materiales puedan dejar de absorber microondas. Entonces el proceso al llegar a cierta temperatura se autocontrola; por lo que se plantea la hipótesis de que la reacción para la formación de SiC sea un proceso autorregulado.

- b) En muchos trabajos se le atribuyen al calentamiento por microondas efectos catalíticos ²⁴, como una reducción aparente de la temperatura de sinterización, un cambio en la cinética en cerámicos, reducción de las energías de activación y aumento de la difusión de ciertas especies químicas, por lo que se plantea que de alguna forma las microondas no favorezcan el crecimiento del SiC- α .
- c) La transformación de SiC- β a SiC- α depende de varios factores como presión, temperatura, tiempo. Entonces es posible que mediante el calentamiento con microondas no se logren alcanzar las condiciones termodinámicas para transformar SiC- β a SiC- α .

Para determinar si las microondas influyen en el mecanismo de formación de SiC primero es necesario confirmar la síntesis que ha sido reportada, pero de la que se requieren datos complementarios mediante la reducción carbotérmica de la sílice, buscando alcanzar las temperaturas en las que ocurre la transformación de SiC- β a SiC- α . Luego, con la finalidad de observar la influencia de las microondas se analiza la reacción de síntesis de SiC empleando precursores diferentes a los que se han utilizado hasta el momento como lo son los precursores obtenidos mediante la pirólisis polimérica, lo que permitirá además observar la influencia de estos en la síntesis de SiC al comparar los resultados de la pirólisis convencional y mediante microondas con

el fin de conocer si la formación de SiC- β se debe a las condiciones cinético-termodinámicas que no son proporcionadas exclusivamente por las microondas.

Capítulo 2. Carburo de silicio

2.1 Introducción

El carburo de silicio es un material fascinante desde muchos puntos de vista; su combinación única de propiedades físico-químicas ha sido aprovechada ampliamente en la industria moderna. Sin embargo, a pesar del gran interés desde su descubrimiento hay muchas propiedades del SiC que no están bien estudiadas, tales como detalles del diagrama de fases, la causa del politipismo y los mecanismos de transformación politípicas.

La ocurrencia del desorden en una dimensión permitiendo muchas estructuras con diferentes secuencias de apilamiento es uno de los fenómenos más interesantes que ocurre en el SiC y fue descubierto a principios del siglo pasado (Baumhauer 1912)³ y se conoce como politipismo. Hasta ahora más de 170 politipos han sido reportados⁴. Sólo uno de estos pertenece al sistema cúbico (C), todos los demás pertenecen al sistema cristalino hexagonal (H) y también al romboédrico (R). Las causas de su formación, así como los mecanismos que gobiernan la transformación de uno a otro no han sido completamente establecidas.

El control microestructural y los cambios de propiedades, que ocurren como resultado de estas transformaciones, es de particular interés para el uso del SiC en aplicaciones tecnológicas. Así, por ejemplo, la transformación cúbica a hexagonal puede resultar en una microestructura formada por grandes laminillas que no solamente limitan la densidad del producto final sino que también pueden degradar las propiedades mecánicas.

Por otra parte, el SiC (Cúbico) es uno de los cerámicos más importantes para aplicaciones estructurales. Es duro, tiene gran resistencia a la erosión, a la

corrosión y al desgaste, mantiene sus excelentes propiedades mecánicas a altas temperaturas. Es por eso que es uno de los refuerzos más utilizados en compósitos estructurales. El desarrollo de productos de SiC (Cúbico y hexagonal) como semiconductor se ha incrementado en los últimos años debido a la necesidad de dispositivos electrónicos capaces de operar en altas potencias y temperaturas. Por lo que el desarrollo de nuevos procesos de producción será de vital importancia para la aplicación del SiC en las exigencias tecnológicas futuras.

2.2 Estructura del SiC

Los materiales que pueden tener diferentes formas cristalinas de una misma composición química son llamados polimorfos. El polimorfismo se refiere a un cambio tridimensional debido a un completo reordenamiento de la estructura cristalina o a un ligero cambio en los ángulos de los enlaces. En general, cada forma es termodinámicamente estable en un régimen dado de temperatura y presión. El politipismo es un caso especial de polimorfismo donde la estructura cristalina exhibe un número de secuencias de apilamiento unidimensional sin una variación estequiométrica.

La unidad estructural fundamental de todos los politipos del SiC es un tetraedro con enlace covalente (SiC_4 ó CSi_4). Las diferentes estructuras tienen capas de estos tetraedros apilados para formar sistemas en los cuales todos los tetraedros tienen un ápice fuera del plano de la capa (Fig. 1). Los tetraedros están ligados a través de sus esquinas para satisfacer la cuádruple coordinación en cualquier punto de la estructura y ocupar un arreglo de posiciones análoga a aquella ocupada por los átomos en estructuras compactas. De esta forma, la secuencia de apilamiento puede ser descrita por la notación ABC. Dos operaciones de apilamiento son posibles; traslaciones de capas adyacentes con o sin rotaciones en π (Fig. 2), dando en casos extremos

la estructura cúbica de la blenda de zinc, o la estructura hexagonal de la wurzita.

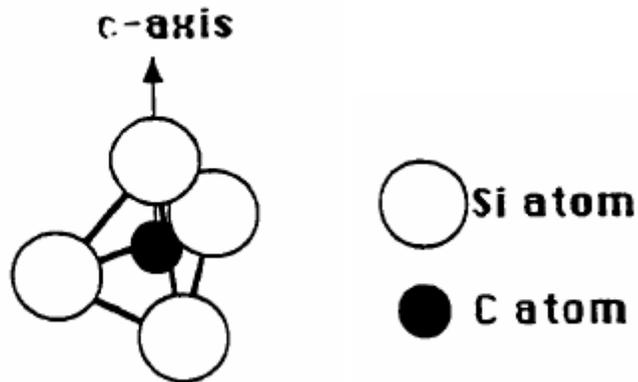


Figura 1. Unidad estructural fundamental del SiC

Para indicar la rotación en π , a la notación de las capas le pueden ser sobrepuestos apóstrofes, así por ejemplo las capas designadas como A y A' tienen un registro espacial exacto pero son rotados en π . De esta manera, el politipo común de alta temperatura tiene una celda unitaria hexagonal y 6 capas repetidas en la dirección c (elegida perpendicular a las capas) y se describe C'ABCB'A'C'. La secuencia de apilamiento resulta en un zig-zag de tres capas en una orientación seguidas por tres capas rotadas en π (Fig. 3 b).

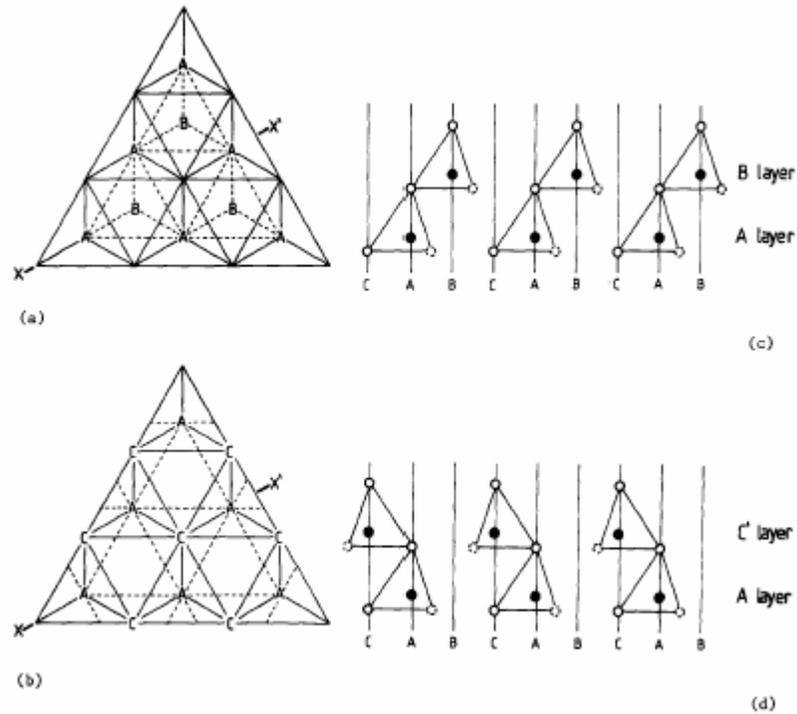


Figura 2. Secuencia de apilamiento en el SiC. En (a) y (b) se muestra el apilamiento de capas con únicamente traslación. En (b) y (d), se demuestra la secuencia de apilamiento con traslación y rotación.

La notación más utilizada y la cual adoptaremos en este trabajo; a menos que se especifique lo contrario; fue propuesta por Ramsdell ⁸ donde las letras C, H y R son usadas para representar las estructuras cúbica, hexagonal y romboédrica respectivamente, y los números especifican la cantidad de capas de la celda unitaria. Así para la secuencia de apilamiento de las seis capas con secuencia de apilamiento C'ABCB'A'C' la notación Ramsdell es 6H.

Una alternativa para la descripción de las estructuras politípicas fue visualizada por Zhdanov ⁸ y se refiere al número de capas consecutivas sin rotación. De esta manera la estructura 6H se representa por el símbolo Zhdanov (33), indicando que la secuencia cúbica se interrumpe por rotación

cada tres capas. Similarmente todos los politipos pueden ser representados usando esta notación: el politipo hexagonal 2H (AB'AB'), con dos capas en la celda unitaria, tiene una estructura representada por (11) donde cada capa está rotada con respecto a la anterior.

Mientras hay un número infinito de posibles variantes de apilamiento, los politipos con periodos mayores pueden ser considerados como secuencias de una o más de las unidades periódicas más pequeñas 4H (22), 6H (33), 15 R (32)₃ y 21R(34)₃. Por ejemplo la secuencia 39H puede ser representado (33)₂32(33)₂(32)₂. Además, han sido encontradas ciertas familias de estructuras, por ejemplo las secuencias (33)_n32 con n=1,2,3,4,5,6,7,13,16,21 han sido identificadas.

En un punto final sobre la nomenclatura; se ha aceptado como convención referirse al politipo cúbico como SiC-β y a las otras estructuras no-cúbicas como SiC-α³. En la Fig. 3 se muestran modelos estructurales de 4 politipos; la secuencia de apilamiento puede ser visualizada considerando la secuencia de zig-zag de las caras tetraédricas de los planos no basales. La notación 'ABC', los símbolos Ramsdell y Zhdanov para estas secuencias de apilamiento son:

- (a) 3C ABCABC (∞)
- (b) 6H ABCB'A'C'A (33),
- (c) 4H ABA'C'A (22),
- (d) 15R ABCB'A'BCAC'B'CABA'C'A (32)₃

Aunque hay un gran número de estructuras politípicas conocidas del SiC, muy pocas son termodinámicamente estables. Las 5 estructuras que se encuentran con mayor frecuencia tienen periodo pequeño [2H(11), 3C(α), 4H (22), 6H (33), 15R (32)₃]⁵. En la Tabla 1 se muestran los politipos más comunes con sus respectivos parámetros de red.

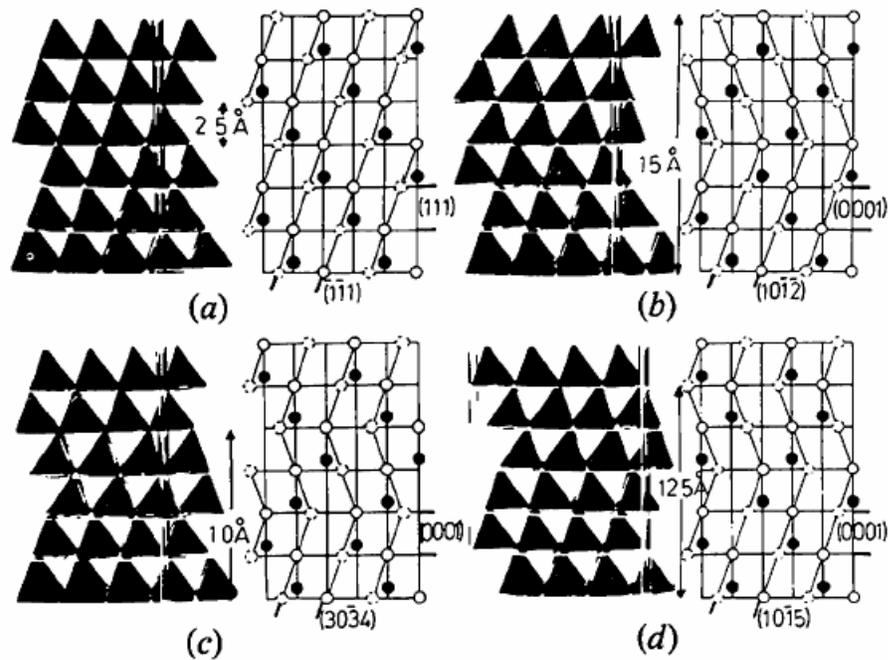


Figura 3. Modelos estructurales, con su correspondiente diagrama de secuencia de apilamiento para las 4 estructuras politípicas

Politipo	Grupo espacial	Parámetros de red (Å)	
2H	$P6_3mc$	$a_0=3.0763$	$c_0=5.048$
3C	$F43m$	$a_0=4.349$	$c_0=4.349$
4H	$C6mc$	$a_0=3.073$	$c_0=10.053$
6H	$C6mc$	$a_0=3.073$	$c_0=15.079$
15R	$R3m$	$a_0=3.073$	$c_0=37.7$

Tabla 1. Parámetros de red de algunos politipos ^{8, 25}.

2.3 Teorías de la formación de politipos

La teoría de dislocación de tornillo del politipismo, inicialmente propuesta por Frank ²⁶ y desarrollada por otros ⁸, atribuye el crecimiento de politipos de grandes periodos a un crecimiento en espiral alrededor de las dislocaciones de tornillo con la repetición del politipo siendo determinada por la altura de la espiral en crecimiento. Las observaciones de la presencia de espirales en gran número de cristales de SiC, así como mediciones de las alturas de paso de las dislocaciones de tornillo correspondientes a las dimensiones de la celda unitaria de una gran cantidad de politipos, soportan esta teoría. Lo atractivo de este mecanismo es que permite generar casi cualquier politipo. Sin embargo, es difícil de explicar la existencia de cristales politípicos los cuales no despliegan espirales de crecimiento sobre sus superficies. El mecanismo de crecimiento en espiral debería llevar a la generación de politipos bien ordenados pero frecuentemente éstos exhiben una considerable concentración de fallas de apilamiento aleatorias en sus estructuras.

A causa de las objeciones de la teoría de crecimiento en espiral, Jagodzinski ²⁶ propuso una teoría basada sobre el equilibrio termodinámico. Él supuso que el SiC- β era el politipo más estable y que los otros politipos se forman del ordenamiento de fallas de apilamiento dentro de esta estructura. Es decir que se lleva a cabo una transformación después del crecimiento. También supuso que la energía interna de los politipos sería similar y consideró la contribución de la entropía vibracional a la energía libre, afirmando que este término provee la fuerza motriz para el ordenamiento de fallas de apilamiento y la subsecuente observación de politipos. Sin embargo, predice que la formación de estructuras con grandes periodos es improbable lo cual no concuerda con el reporte de la existencia de politipos bien ordenados con grandes periodos. Además observaciones mediante el TEM muestran que las fallas de apilamiento no estaban uniformemente distribuidas.

Aunque se han propuesto otros mecanismos de formación de politipos como los de Lundqvist, Zhdanov y Minervina ⁸ ninguno de ellos ha sido generalmente aceptado ya que ninguna de las teorías puede explicar todos los aspectos del politipismo.

2.4 Mecanismos de transformación politípica.

Las transformaciones politípicas son consideradas transformaciones en estado sólido para lo cual se han propuesto dos mecanismos básicos: a) deslizamiento periódico y b) ordenamiento difusional. El mecanismo de deslizamiento periódico fue propuesto por Powell y Will ²⁷ quienes sugirieron que la transformación podría resultar del deslizamiento de una dislocación parcial sobre el plano basal; con la periodicidad a lo largo de la dirección de apilamiento causada por la rotación de esta dislocación alrededor de una segunda dislocación con un vector de Burgers paralelo al eje c.

El mecanismo de ordenamiento difusional fue propuesto por Jagodzinski ⁵ y requiere nucleación y expansión de las fallas de apilamiento sobre el plano basal. Se considera que las fallas de apilamiento pueden extenderse por un proceso térmicamente activado en la interfaz matriz/falla, llevando a un intercambio o “desplazamiento” de capas.

En adición a los mecanismos en estado sólido, otro mecanismo llamado “transporte rápido de materia” a través de vapor y/o flujo superficial (vapor-liquido-sólido) fue propuesto por varios autores ⁵ para explicar las altas velocidades de transformación y los cambios estructurales en polvos policristalinos. Este mecanismo envuelve la separación de átomos o grupos de átomos de la superficie del cristal seguida de su subsiguiente deposición como un cristal de una diferente estructura politípica.

Por último una combinación de los mecanismos de estado sólido y de transporte rápido de materia fueron sugeridos por Jeeps et al. ⁵ en donde se explica las transformaciones que ocurren en polvos policristalinos de SiC.

2.5 Observación de transformaciones politípicas

La transformación politípica más comúnmente reportada es de cúbica a hexagonal. Aunque por razones cinéticas ²⁸ el 3C es frecuentemente el primer politipo formado en muchos procesos éste se transforma a otros politipos en temperaturas arriba de 2000°C. El politipo más común a alta temperatura es el 6H y la transformación reportada es la 3C a 6H arriba de los 2000°C ⁵. Otras transformaciones $\beta \rightarrow \alpha$ y $\alpha \rightarrow \alpha$ también han sido reportadas (ejemplo, 3C \rightarrow 4H, 3C \rightarrow 15R, 4H \rightarrow 6H) ⁵. Las transformaciones politípicas en el SiC no solamente están relacionadas a un cambio de temperatura, como en las transformaciones polimórficas, sino también a los cambios de esfuerzos, presión e impurezas. Además, las transformaciones entre politipos son con frecuencia no reversibles. Por ejemplo, el politipo 3C se transforma a menudo a 6H en temperaturas superiores a 2000°C, pero el 6H no se transforma nuevamente a 3C en temperaturas debajo de 2000°C.

2.5.1 La transformación 2H \rightarrow 3C \rightarrow 6H

La transformación 2H \rightarrow 3C fue reportada por primera vez por Krishna et al. ⁵ quienes calentaron monocristales 2H en un rango de temperatura de 1400°C-1800°C. Usaron difracción de rayos X para observar la transformación y propusieron que se llevaba a cabo mediante un mecanismo de desplazamiento de capas. Casi al mismo tiempo, Bootsma et al. ⁵ reportaron la transformación 2H \rightarrow 3C \rightarrow 6H a partir de monocristales 2H. Después Powell y Hill ²⁷ nuevamente reportaron esta transformación basada en difracción de rayos X y microscopía óptica de monocristales. Ellos al principio detectaron un incremento en la densidad de fallas de apilamiento de los cristales 2H en temperaturas arriba de

400°C, vía sucesiva transformación a 3C y después a 6H en un rango de temperatura de 400 a 1600°C

Se encontró que la velocidad de transformación era dependiente de la densidad de los defectos y cristales los cuales habían sido desgastados intencionalmente, o aquellos que tenían altas densidades de dislocaciones, llevando a una transformación en tasas más altas. Observaron que los cristales transformados tenían cierto grado de torsión con bordes sobre la superficie y en consecuencia ellos sugirieron que la transformación era en estado sólido ocurriendo por deslizamiento periódico de los planos.

Krishna y Marshall ⁵, estudiaron la misma transformación en monocristales, llegando a la conclusión que no cambiaban en forma y que la transformación en estado sólido estaba precedida por la inserción de fallas de apilamiento seguidas por su crecimiento y subsecuente ordenamiento (mecanismo difusional).

2.5.2 La transformación 3C →6H

La transformación $\beta \rightarrow \alpha$ fue observada por Baumann ⁸ en el crecimiento de SiC en un horno tipo Acheson. Por difracción de rayos X él estableció que todo el material inicialmente formado era SiC- β , pero a temperaturas mayores a 2100°C, éste cambiaba lentamente a SiC- α y que la transformación se completaba a los 2200°C.

De mediciones mediante rayos X del grado de transformación de muestras en polvos, Witney y Bootsma ⁵ concluyeron que era probable un transporte rápido de materia y una recristalización a SiC- α . Ellos también observaron un cambio de forma como se mencionó anteriormente. Jagodzinski ⁵ usando difracción de rayos X observó la transformación 3C→6H sin un cambio en la forma del cristal. Entonces él propuso un mecanismo en estado sólido basado en el desplazamiento de capas debido a un arreglo difusional. En general el 6H

es considerado el politipo del SiC más estable en temperaturas mayores a 2000°C.

2.5.2 La transformación 6H →3C

Esta transformación solamente ha sido observada en muestras calentadas a altas presiones de nitrógeno. Slack y Scace⁸ convirtieron SiC-α a SiC-β a 2450°C y una presión de 35 atmósferas de nitrógeno. Kieffer et al.⁵ reportaron la transformación en polvos calentados arriba de 2500°C y con 10 a 30 atmósferas de nitrógeno.

2.6 Obtención del carburo de silicio

Aunque se pueden encontrar ocasionalmente minerales de SiC en meteoritos, no existen yacimientos para su extracción, es por eso que se busca sintetizarlo a partir de otros materiales. Gran parte del SiC disponible comercialmente es producido mediante el proceso Acheson a través de la reducción carbotérmica de la sílice utilizando como fuente de carbono coque y grafito en un horno de arco eléctrico de acuerdo a la siguiente reacción (2-1):



Esta reacción requiere alrededor de 528 KJ/mol y tiene lugar a temperaturas entre los 1600°C y 2500°C. Para completar la reacción se requieren más de 36 horas²⁹. Este proceso tiene la desventaja de proporcionar polvos con una mezcla de politipos α.

Una mejora al proceso Acheson fue desarrollado por Lely en 1955⁴. En donde fragmentos de SiC se comprimen entre dos tubos concéntricos de grafito. Posteriormente el tubo interior es retirado dejando los fragmentos dentro del tubo exterior (crisol). El crisol es tapado con una capa de grafito ó SiC, puesto dentro de un horno y calentado aproximadamente a 2500°C en una atmósfera de argón a presión atmosférica. En esta temperatura el SiC

sublima³⁰ y pequeñas laminillas de SiC empiezan a formarse en las partes más profundas del cilindro. Estas laminillas empiezan a crecer mediante un calentamiento prolongado y se van adheriendo sobre los bordes de los fragmentos originales de SiC. Además en la parte superior e inferior del tubo se forma una capa gruesa de SiC. La calidad de estos cristales puede ser muy alta, la forma de los cristales son normalmente hexagonales pero existe la desventaja de que no hay un control sobre los politipos producidos.

A pesar de la alta calidad cristalina que puede obtenerse con el método de Lely, esta técnica nunca ha sido considerada importante para una futura explotación comercial a causa de la poca producción y los tamaños irregulares de los cristales. En el proceso Lely modificado (Transporte físico de vapor)⁴, los cristales de SiC son puestos dentro de un crisol cilíndrico de grafito. El crisol es cerrado con una tapa de grafito sobre la cual es puesta una película de SiC. Entonces se calienta hasta aproximadamente 2000°C normalmente en una atmósfera de argón con una presión menor que la presión atmosférica. Un gradiente de temperatura se mantiene a lo largo del crisol, de manera que los polvos de SiC en el fondo se encuentran en una temperatura mayor que en la película. El gradiente de temperatura es mantenido en el orden de 20-40°C/cm. Los polvos de SiC subliman a alta temperatura y entonces se forman vapores de diferentes moléculas de carbono y silicio tales como: Si₂C, SiC₂, Si₂ y Si^{6, 31}. Se trata de controlar el gradiente de temperatura de manera que la parte más fría sea donde se encuentra la película, entonces el vapor condensa sobre la película y el cristal crece. La tasa de crecimiento está gobernada por la temperatura, la presión y el gradiente de temperatura. También ha sido confirmado experimentalmente que diferentes temperaturas de crecimiento y la orientación del monocristal da lugar a diferentes politipos³². Esta técnica es muy usada para la fabricación de sustratos. Cristales de 50 a 100 mm de diámetro se encuentran disponibles comercialmente^{33, 34}.

Los polvos de SiC- β pueden ser producidos por la carburización del silicio, esta reacción es exotérmica y una vez que se ha suministrado la energía para iniciarla se puede mantener por sí misma. Otros de los métodos que han sido utilizados para la síntesis de carburo de silicio son además: deposición química de vapor (CVD) ^{35, 36}, crecimiento epitaxial por medio de un haz molecular (MBE) ³⁷, deposición química de vapor inducido por láser (LICVD) ³⁸ y pirólisis polimérica ³⁹.

2.7 Propiedades del SiC

El carburo de silicio (SiC) es un cerámico avanzado de gran importancia para aplicaciones estructurales, abrasivas y electrónicas debido a la excelente combinación de propiedades físico-químicas que presenta. Estas propiedades dependen considerablemente del método específico usado para producirlo. Los 5 tipos de SiC disponibles comercialmente son obtenidos mediante prensado en caliente, sinterizado, siliconizado, transporte físico de vapor y deposición química de vapor ⁴⁰.

2.7.1 Propiedades Térmicas

El SiC tiene buena conductividad térmica y bajo coeficiente de expansión térmica lo que le da una excelente resistencia al choque térmico. Sin embargo, la presencia de impurezas en la estructura cristalina afecta desfavorablemente su conductividad térmica. Mientras que el carburo de silicio de alta pureza tiene una conductividad térmica de 490 W/mK, en la práctica valores por arriba de 100 W/mK son raramente alcanzados ⁴¹, esto se debe a la dificultad para obtener productos de SiC sin el uso de auxiliares en la sinterización. Los monocristales (sin elementos adicionales) poseen las mejores propiedades térmicas del SiC ⁴⁰, pero son muy costosos y difícil de producir en grandes cantidades.

2.7.2 Propiedades Mecánicas

El carburo de silicio sinterizado es uno de los materiales cerámicos con mejor resistencia a la compresión, aunque ésta se ve limitada por la presencia de defectos, aglomerados cristalinos, tamaño de granos y porosidad ⁴¹. Asimismo, las propiedades mecánicas del SiC son fuertemente influenciadas por la composición politípica de los polvos iniciales. Aunque este material tiene un gran potencial, la economía en su procesamiento no ha sido óptima para que pueda ser utilizado en aplicaciones mecánicas críticas. La principal desventaja del SiC es su modesta tenacidad a la fractura, misma que puede ser mejorada por varias rutas de procesamiento y mediante refuerzos. Recientemente el procesamiento de un SiC monolítico con adiciones de Al, B y C (llamado ABC-SiC) ⁴² ha sido desarrollado, exhibiendo una tenacidad a la fractura y propiedades mecánicas que están entre las más altas reportadas para el SiC.

2.7.3 Propiedades Eléctricas

El carburo de silicio pertenece a los semiconductores con una amplia brecha de energía. A pesar que todos los politipos del SiC consisten químicamente de 50% de átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes con 50% de átomos de silicio, debido a los diferentes arreglos de los mismos dentro de la red cristalina cada politipo exhibe diferentes propiedades eléctricas. Aun dentro de un politipo dado, algunas propiedades eléctricas son anisotrópicas y son función de la dirección cristalográfica del flujo de corriente y del campo eléctrico aplicado ⁴³. Por ejemplo la brecha de energía varía desde 2.3 eV para el carburo de silicio cúbico hasta 3.3 para el politipo hexagonal 2H ⁴⁴; estos valores son dos veces mayores al que presenta el silicio.

2.8 Aplicaciones del SiC

El carburo de silicio es uno de los cerámicos de tipo no-óxido más utilizados. Fue el primer abrasivo producido sintéticamente y actualmente es uno de los más importantes en esta industria. Entre sus aplicaciones más importantes destacan: herramientas de corte para desbaste y rectificación, ruedas y formas diversas para máquinas abrasivas, como cepillos abrasivos, en lijas abrasivas para pulir superficies antes del análisis microestructural, en maquinado ultrasónico, entre muchas otras. Debido a las propiedades de resistencia al desgaste el SiC es utilizado en componentes automotrices y sellos mecánicos, cojinetes, en partes de válvulas, dados cerámicos y chumaceras. Asimismo para protección de las partes de trabajo de sistemas de equipo y tubos en la minería, procesamiento de minerales e industrias relacionadas ⁴⁵.

Una de las principales aplicaciones como refractario es en las cámaras de combustión de las calderas de tubo de agua (acuatubulares), donde forma un relleno muy resistente y altamente conductor entre los tubos de la caldera. También ha sido empleado en los corazones de los altos hornos, en crisoles para metales no ferrosos, en tubos calentadores de inmersión para aluminio y zinc fundido, en la construcción de bombas para manejar metales fundidos, en equipos para hornos de recalentamiento ⁴¹.

En años recientes el SiC ha atraído un gran interés como un material semiconductor para una amplia variedad de mecanismos electrónicos que pueden operar en alta potencia, alta temperatura, alto voltaje y alta frecuencia, tales como diodos, diodos de unión p-n, tiristores y diferentes tipos de transistores de efecto de campo ^{9-11, 46-48}. La demostración de que estos mecanismos tienen rendimientos superiores comparados con el Si ha permitido al SiC establecerse como un importante material semiconductor. Se piensa que estas características llevarán a una mejora importante a un amplio rango de

sistemas y aplicaciones. Estas mejoras involucran aviones, automóviles, naves espaciales, suministros de energía, comunicaciones y radares.

Capítulo 3. Ingeniería de microondas

3.1 Introducción

La etapa inicial en el desarrollo de la tecnología en microondas fue impulsada por las necesidades militares durante la Segunda Guerra Mundial. El esfuerzo notable en el desarrollo tecnológico de radares generó un gran cuerpo de conocimiento sobre sus propiedades. A mediados del siglo pasado fue descubierto el uso de la energía de microondas para la generación de calor ⁴⁹. A partir de entonces iniciaron las investigaciones sobre las características de calentamiento de materiales mediante el uso de microondas como fuente de energía.

La aplicación de las microondas al procesado de cerámicos tiene su origen durante los años 60's orientada al secado de los mismos. Asimismo, se reportan trabajos de calentamiento de cerámicos a mediados de los 70's y en las dos décadas pasadas se han dedicado numerosos esfuerzos para explorar nuevas rutas de procesamiento de acuerdo a la aplicación de los materiales cerámicos; principalmente en alta temperatura. Actualmente el estudio se centra en la investigación de nuevas aplicaciones, así como en la síntesis y desarrollo de nuevos materiales.

La síntesis y procesamiento de polvos es el área clave que afecta el futuro desarrollo de los cerámicos avanzados. La necesidad de tener un control preciso de la microestructura para lograr el control de las propiedades del producto final ha llevado al desarrollo de nuevos procesos. En este aspecto el procesamiento de materiales mediante microondas es una tecnología que por sus características proporciona muchas ventajas para mejorar y/o controlar las propiedades físico-químicas de los materiales cerámicos. Ofrece alternativas para procesar materiales que son muy difíciles de procesar por métodos

convencionales, así como provee oportunidades de obtener microestructuras que no pueden ser logradas por otros métodos.

3.2 Definición

“Microondas” es un término popular descriptivo empleado para identificar ondas electromagnéticas que se encuentran ubicadas en la región del espectro electromagnético comprendido entre las ondas de radio e infrarrojo y cuya frecuencia se encuentra situada en el intervalo de los 300 MHz a los 300 GHz. En la Fig. 4 se presenta el esquema del espectro electromagnético, mostrando el intervalo de frecuencias correspondiente a las microondas.

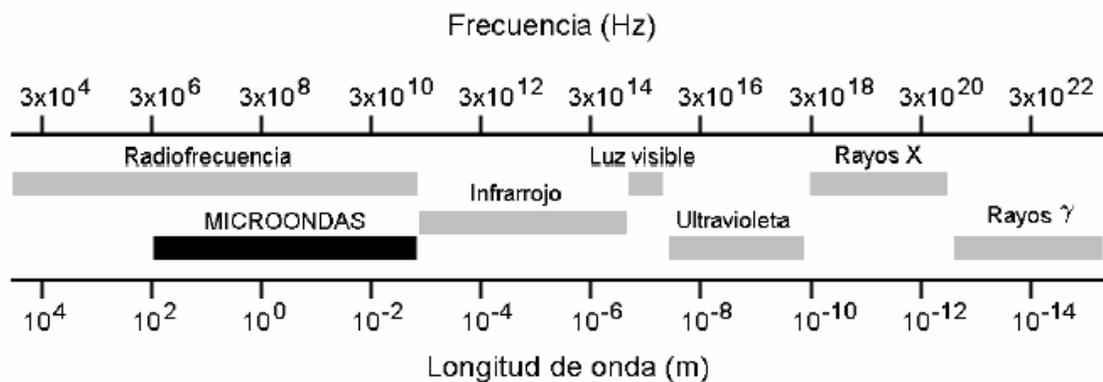


Figura 4. Esquema del espectro electromagnético

3.3 Interacción microondas-materia

Hay una diferencia fundamental entre la naturaleza del calentamiento por microondas cuando se compara a los métodos convencionales de calentamiento de materiales. En el calentamiento convencional la energía térmica se transfiere dentro del material mediante conducción. Primeramente la energía se deposita en su superficie y el gradiente de temperatura resultante establecido en el material genera la transferencia de calor hacia el interior.

En el calentamiento mediante microondas, las ondas interactúan con el material, pero también penetra al núcleo. La energía del campo electromagnético es transformada en energía térmica a través del volumen del material que es penetrado por la radiación.

Debido a que esta conversión ocurre mediante la interacción específica de las ondas electromagnéticas con la materia, no todos los materiales pueden ser calentados mediante microondas. Las propiedades dieléctricas, la frecuencia de las microondas, la distribución del campo eléctrico y la profundidad de penetración determinan el efecto del campo electromagnético en el material. Las propiedades dieléctricas de un material son discutidas por muchos autores en términos de la constante dieléctrica ϵ' y la tangente de pérdida $\tan \delta$. Estos parámetros describen el comportamiento de un material dieléctrico bajo la influencia de un campo eléctrico. La constante dieléctrica puede pensarse como una medida de la polarizabilidad de un material en un campo eléctrico. Mientras que la tangente de pérdida es una medida de la absorción de microondas por un material. Una ecuación que describe la potencia que un material puede absorber de las Microondas es la siguiente ¹⁵:

$$P = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon' \tan \delta E^2 \quad (2-1)$$

Donde:

P: Potencia absorbida por unidad de volumen (Watts/cm³)

f: Frecuencia (Hz)

ϵ_0 : Permitividad del aire (F/m)

ϵ' : Constante dieléctrica (parte real)

$\tan \delta$: Factor de disipación

E= Campo eléctrico (V/m)

Esta ecuación muestra que la potencia absorbida varía linealmente con la frecuencia, la constante dieléctrica y la $\tan \delta$; y varía al cuadrado del campo eléctrico. La ecuación 2-1 describe el caso ideal de un calentamiento volumétrico que causaría un campo homogéneo de microondas en un material isotrópico e infinito.

Hay tres formas cualitativas para catalogar a un material de acuerdo con su interacción con las microondas: absorbedor, transparente y opaco ¹⁴, ver Fig. 5.

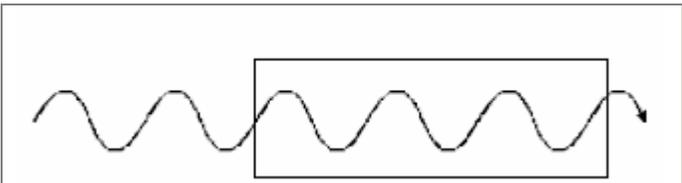
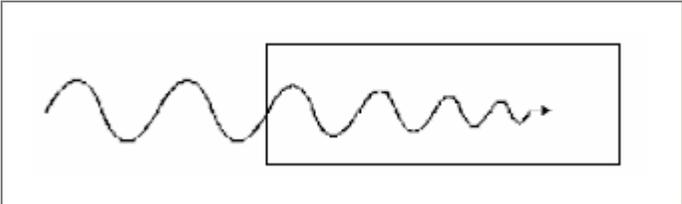
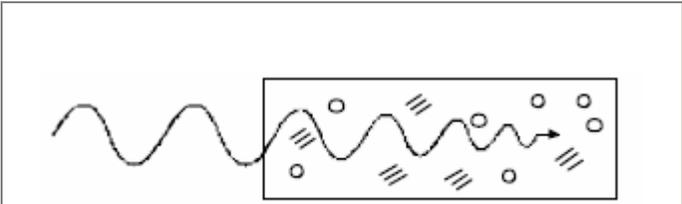
	Tipo de material	Penetración
	Transparente Materiales con baja pérdida dieléctrica	Total
	Opaco Conductor	Ninguna (Reflejado)
	Absorbedor Materiales con alta pérdida dieléctrica	Parcial a total
	Absorbedor Mezcla Matriz= Aislante con baja pérdida dieléctrica Partículas= Materiales absorbentes	Parcial a total

Figura 5. La interacción de las microondas con diferentes materiales

3.4 Mecanismos de calentamiento mediante microondas

Existen varios mecanismos físicos mediante los cuales se explica el calentamiento de los materiales cuando son expuestos al campo electromagnético de las microondas. Entre ellos se encuentran: la rotación dipolar, calentamiento resistivo, calentamiento magnético. Dependiendo del material su calentamiento puede deberse a uno o más de los mecanismos mencionados. La teoría de la interacción entre las microondas con los materiales es capaz únicamente de dar información cualitativa de las propiedades de los materiales y su dependencia con la frecuencia. La razón es que los mecanismos de interacción son fuertemente dependientes de la estructura de los materiales, del tipo de los enlaces químicos entre átomos ¹⁶. Algunas de estas teorías se plantean a continuación.

3.4.1 Rotación dipolar

La rotación dipolar consiste en la redistribución de las cargas eléctricas en un material. Cuando un campo eléctrico interactúa con un material dieléctrico se produce un cambio en la orientación de la carga de la partícula, esta desviación de las cargas induce dipolos que a su vez responden al campo aplicado. A este fenómeno se le conoce como polarización. Existen varias formas de polarización, entre las cuales se encuentran la polarización electrónica, la polarización iónica o atómica, la polarización de las cargas espaciales ⁵⁰. En la Fig. 6 se muestran los diferentes tipos de polarización.

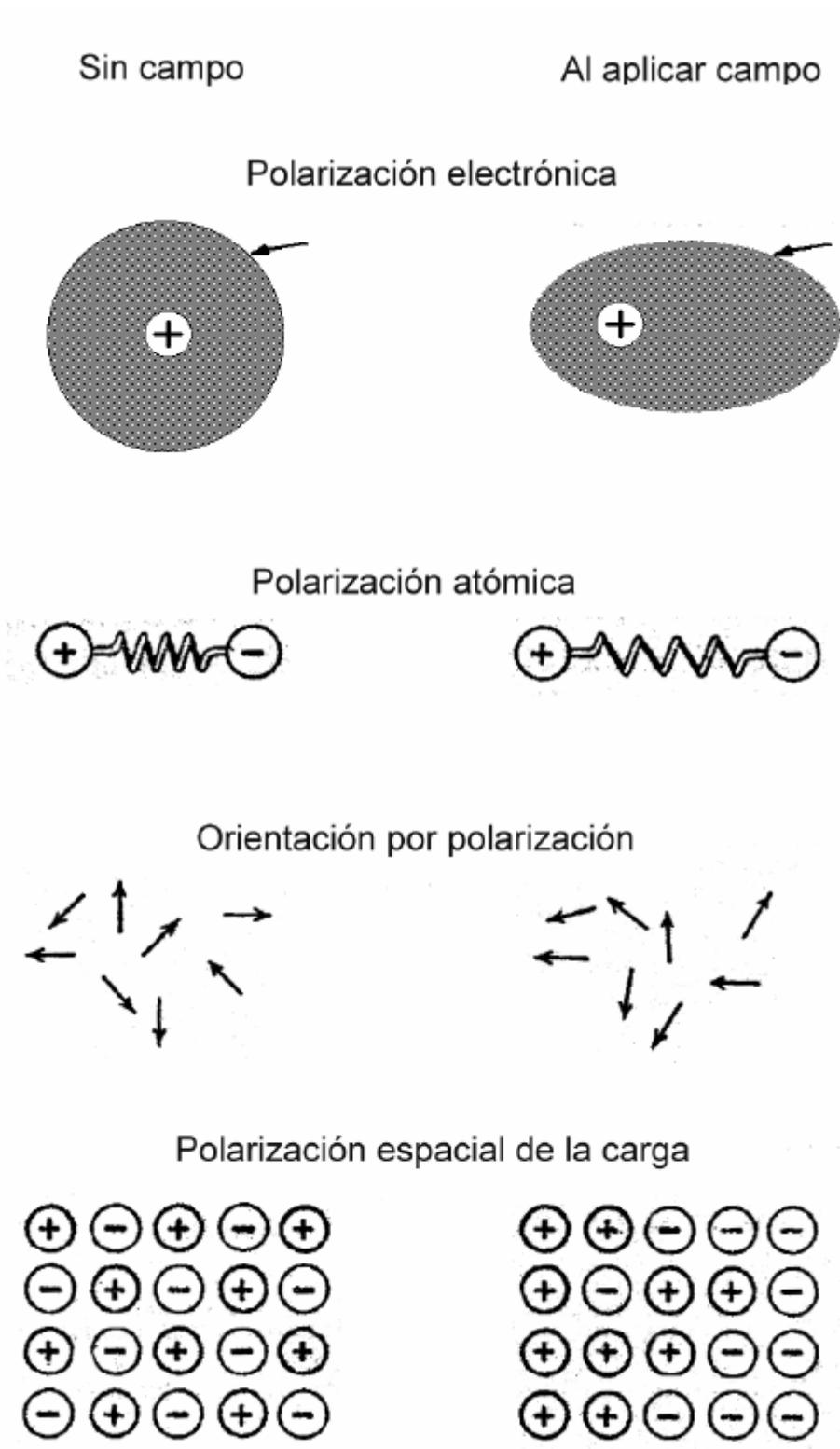


Fig. 6. Distintos tipos de polarización que se presentan en los materiales

El calentamiento se produce cuando la polarización se efectúa mediante un campo eléctrico fluctuante y los dipolos inducidos, que a veces dependiendo del material y sus propiedades dieléctricas, no son capaces de regresar a su posición original durante la inversión del campo eléctrico, de manera que la polarización de los dipolos se retrasa con respecto al campo eléctrico aplicado, y como consecuencia la energía se transfiere al material en forma de calor ⁵¹.

3.4.2 Calentamiento Magnético

Esta teoría explica el calentamiento de los materiales por microondas mediante la interacción de los campos magnéticos y la materia. Debido al movimiento orbital de los electrones alrededor del núcleo y por el giro sobre su propio eje se originan campos magnéticos en torno al átomo. En ciertos materiales, que son de gran susceptibilidad magnética, estos átomos pueden comportarse como dipolos magnéticos. De forma análoga al calentamiento por rotación de dipolos eléctricos, al aplicar un campo magnético oscilante se inducirá una rotación en los átomos magnetizados, el resultado es que la energía se transfiere al material en forma de calor ⁵².

3.4.3 Calentamiento resistivo

Este mecanismo de calentamiento se manifiesta en conductores o semiconductores con resistividades eléctricas altas. Cuando estos materiales son sometidos a un campo eléctrico muy intenso, las cargas libres pueden generar un flujo de corriente produciéndose calentamiento en el material. Este tipo de calentamiento se le conoce como efecto Joule. Debido a que generalmente los materiales son no-conductores y que las microondas tienen una profundidad de penetración muy pequeña en los materiales conductores este mecanismo sólo es aceptado para algunos casos específicos ⁵¹.

3.5 Características del calentamiento mediante microondas

El calentamiento mediante microondas posee varias características que no son comparables con los métodos convencionales de procesamiento de materiales. Algunas de las características clave de la interacción de las microondas con los materiales son: penetración de las ondas electromagnéticas, distribución del campo eléctrico controlable, calentamiento rápido, calentamiento selectivo, calentamiento auto-limitante. Estas características, solas o en combinación, presentan oportunidades y beneficios que no se encuentran disponibles en otros métodos de calentamiento o procesamiento, y proveen alternativas para el procesamiento de una amplia variedad de materiales, incluyendo caucho, polímeros, cerámicos, compósitos, minerales, desechos, químicos y polvos.

3.5.1 Penetración de las ondas electromagnéticas

Las microondas pueden penetrar varios metros en materiales eléctricamente aislantes, tales como cerámicos, polímeros y ciertos materiales compósitos. La profundidad de penetración depende de varios factores, incluyendo la longitud de onda de la radiación y las propiedades dieléctricas del material.

Durante el tiempo que un material está expuesto a la radiación de las microondas, parte de la energía es absorbida, lo cual genera calor dentro de su volumen. Este calentamiento volumétrico, incrementa la temperatura de tal forma que las partes interiores llegan a estar más calientes que la superficie a causa de las pérdidas de calor a los alrededores. Esto provee un gradiente de temperatura inverso al calentamiento convencional; no obstante el calentamiento volumétrico depende de la distribución del campo eléctrico en la muestra.

En un material donde las microondas penetren un pequeño espesor en comparación con el tamaño de la muestra presentará el mismo perfil térmico que si fuera calentado por conducción. En la Fig. 7 se muestran los perfiles de calentamiento convencional y volumétrico.

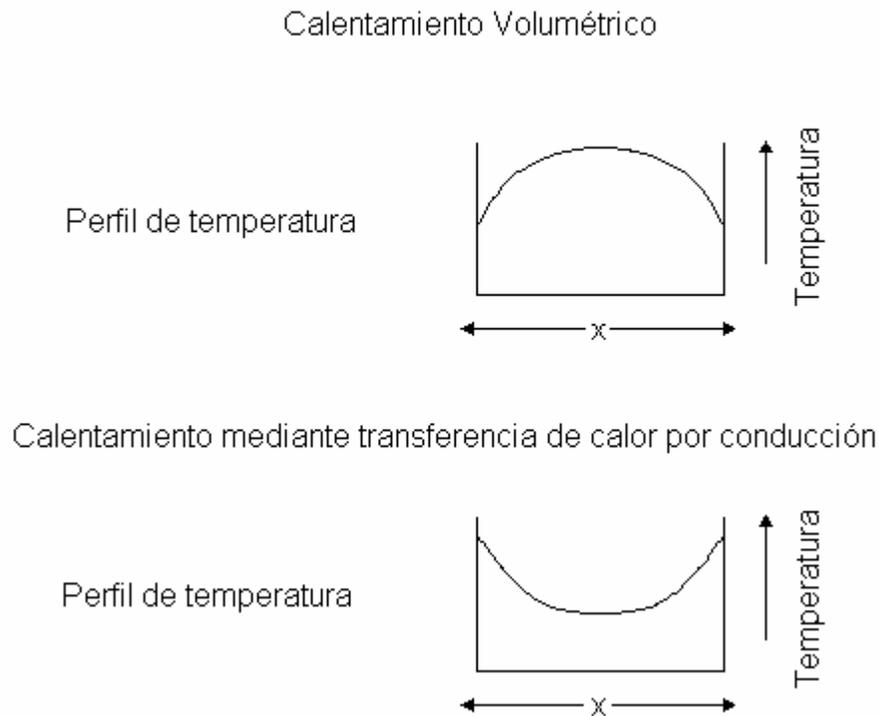


Figura 7. Comparación de perfiles térmicos en el calentamiento volumétrico y el calentamiento por conducción térmica

3.5.2 Distribuciones del campo eléctrico controlables

En una cavidad de un horno de microondas doméstico no existe una distribución homogénea del campo eléctrico, sino que hay sitios con máximos y mínimos de potencia; esta es la razón por la cual los alimentos se giran al calentarlos.

Sin embargo, la distribución del campo eléctrico puede ser enfocada y controlada para proveer un campo eléctrico de alta potencia. Esto proporciona un medio para calentar materiales que no son buenos absorbedores en

temperaturas bajas; materiales de forma irregular; regiones seleccionadas entre dos materiales para promover su unión, o para generar plasmas para la sinterización asistida por microondas o la deposición química de vapor.

3.5.3 Calentamiento rápido

Para muchos materiales expuestos a las microondas existe una temperatura crítica sobre la cual la velocidad de calentamiento y la absorción de energía se vuelven tan elevadas que parece que no se pueden controlar. A este fenómeno se le conoce como corrimiento térmico. Esta alta velocidad de calentamiento no solamente puede llevar a la reducción del tiempo de procesamiento sino también a una mejora del proceso. Por ejemplo, muchos procesos térmicamente activados incluyen secuencias de varias etapas las cuales son reemplazadas mutuamente con el incremento de la temperatura y que son caracterizadas por diferentes valores de la energía de activación. Algunas de estas etapas pueden tener una influencia negativa sobre las propiedades del producto final. En tales casos un calentamiento rápido puede ser vital para reducir el papel que desempeñan etapas intermedias no deseadas en los procesos. Un ejemplo de este tipo de procesos es la sinterización de cerámicos ¹⁶.

3.5.4 Calentamiento selectivo

Una de las características más extensamente empleadas en el procesamiento mediante microondas es debido a que la potencia depositada en un material depende de sus propiedades de absorción. Por ejemplo, el agua es fuertemente absorbedor de microondas en diferentes frecuencias. Esta característica es ampliamente utilizada en el calentamiento selectivo para el procesamiento y calentamiento de comida, en el secado o deshidratación de un amplio rango de productos de madera, químicos y muchos otros materiales.

El calentamiento mediante susceptores de microondas es otro ejemplo donde se ha aprovechado la ventaja del calentamiento selectivo. Este calentamiento fue desarrollado para calentar otros materiales en el intervalo de temperaturas en los que éstos no son fuertemente absorbedores de microondas y llevarlos a la temperatura en la cual si lo sean eficientemente.

3.5.5 Calentamiento auto-limitante

En varios casos, el calentamiento por microondas cesa una vez que la fuente de absorción, tal como el agua, ha sido removida o alterada durante un cambio de fase en un material durante su procesamiento. La absorción auto-limitante puede también ocurrir cuando dos materiales con diferentes características de absorción, tales como el SiC y el ZrO₂ son irradiados simultáneamente con microondas. Otras aplicaciones incluyen reacciones donde los productos no son buenos absorbedores ²⁴.

Así, por ejemplo, el nitruro de silicio que es formado por medio de la reacción de síntesis (2-2) en una temperatura cercana a los 1600°C:



tiene una baja absorción de energía de microondas, por esta razón no es calentado ni es oxidado en el transcurso de la reacción, en contraste a la síntesis por auto propagación a alta temperatura (SHS) llevada cabo por calentamiento convencional ¹⁶.

3.6 Procesamiento de materiales cerámicos mediante microondas

La aplicación de microondas al procesamiento de cerámicos avanzados ha recibido mucho interés durante los últimos años. Una de las características más importantes de estos materiales es la capacidad de retener sus propiedades estructurales a altas temperaturas, presentan alto punto de fusión, lo que hace

difícil su procesamiento; algunas veces teniendo que alcanzar temperaturas superiores a 2000°C.

El procesamiento de cerámicos mediante microondas es relativamente un nuevo desarrollo, y es fundamentalmente diferente de los procesos de calentamiento tradicionales usados en la industria cerámica. Mientras que en el calentamiento convencional es necesario calentar todo un horno para alcanzar la temperatura de procesamiento; en el calentamiento con microondas es posible calentar solamente el material que se desea procesar. Sin embargo, el calentamiento depende de las propiedades dieléctricas del cerámico, que a su vez dependen de la temperatura. Algunos materiales que son buenos absorbedores pueden absorber la cantidad necesaria de energía para llevar a cabo un proceso completo.

El tipo de procesamiento que se busca mediante el calentamiento por microondas es la síntesis, la sinterización o algún tratamiento térmico. Muchos estudios del procesamiento por microondas de cerámicos avanzados han sido reportados en la literatura ^{14, 53}. En los cuales se ha observado reducciones en el tiempo de procesamiento, mejoras en el rendimiento y uniformidad del producto, así como cambios sustanciales en la microestructura, cuando se comparan los resultados con los métodos convencionales de procesamiento

3.7 Procesamiento de SiC mediante microondas

El SiC es un material que es buen absorbedor de microondas a temperatura ambiente, por eso es utilizado como susceptor de calentamiento de microondas ⁵⁴⁻⁵⁷. Los susceptores de calentamiento son materiales cuyas propiedades dieléctricas son tales que permiten calentar otros materiales en el intervalo de temperaturas en los que éstos no son fuertemente absorbedores de microondas. Uno de los primeros trabajos que se han reportado sobre el calentamiento de SiC mediante microondas fue reportado por Tian et al. ⁵³,

quienes lograron calentar barras de SiC a 1700°C en argón a una presión de 0.4 MPa. y 2200°C en nitrógeno con una presión de 0.8 Mpa.

Peelamedu et al. ⁵⁴ utilizaron partículas de SiC-β para sinterizar materiales cerámicos. Reportaron que estas partículas alcanzaron temperaturas cercanas a los 1700°C a una potencia de 450 W, las cuales tuvieron un corrimiento térmico después de 90 minutos de exposición. Las mediciones de temperatura se realizaron por medio de termopares. Además, al calentar polvos de SiC-β parcialmente oxidados no observaron un corrimiento térmico, incluso a mayores potencias, la temperatura no superó los 1300°C. La profundidad de penetración de las microondas en el SiC disminuyó con el incremento de la temperatura. Goldstein et al. ⁵⁸ sinterizaron polvos de SiC con ayuda de una fase líquida. Ellos hicieron pruebas calentando polvos puros de SiC compactados en tiempos que superaban una hora, con potencias que iban desde los 2.8 KW hasta 4.5 KW. Las temperaturas alcanzadas fueron de 1950°C, medida mediante pirometría óptica. Un posterior aumento en la potencia hasta 6KW no resultó en un incremento en la temperatura.

Se han reportado varios estudios de la síntesis de SiC vía la reducción carbotérmica de la sílice empleando microondas como fuente de energía. Utilizando un horno casero con una potencia de 800 Watts de salida Rodríguez ¹⁷ obtuvo SiC-β en tiempos de procesamiento de 30 a 90 minutos; pero no hubo un reporte de las temperaturas alcanzadas. Por otra parte Aguilar et al ¹⁸, variaron la potencia hasta 2000 Watts alcanzando temperaturas del orden de los 1700°C a 2100°C, observando un descenso de la absorción del material después de alcanzar la temperatura máxima. Identificaron la presencia de monocristales de SiC-β que presentaban un crecimiento preferencial con morfología de pequeños filamentos los cuales fueron identificados como *whiskers*, pero ningún mecanismo fue propuesto para su formación.

Dai et al.¹⁹ sintetizaron SiC- β en temperaturas desde 1100°C hasta 1350°C medidas mediante pirometría óptica. Además fue observada la presencia de whiskers de SiC- β y se atribuyó su formación a un proceso vapor-sólido (VS)⁵⁹.

Capítulo 4. Experimentación

4.1 Introducción

El objetivo de este trabajo es conocer las condiciones y mecanismos de formación del SiC utilizando microondas como fuente de energía.

En la introducción general se definieron las posibles causas de la formación de SiC- β únicamente, la primera de ellas tiene que ver con las propiedades dieléctricas, de modo que la absorción de energía disminuye considerablemente o cesa una vez que la reacción sea completada, la segunda se refiere a posibles efectos catalíticos de las microondas comúnmente llamados “efecto microondas”, mientras que el tercero plantea que sea debido a razones termodinámicas.

Por lo cual se proponen estudiar dos casos específicos donde se consideran los aspectos cinéticos-termodinámicos de la formación de SiC, mediante la reducción carbotérmica de la sílice y mediante la pirólisis polimérica. En el presente capítulo se expone el procedimiento experimental seguido en ambos métodos.

4.2 Descripción de la síntesis vía la reducción carbotérmica de la sílice

Todas las pruebas realizadas en la experimentación siguen el procedimiento que se describe a continuación, únicamente lo que varía es el tiempo de procesamiento mediante microondas. Las pruebas para producir carburo de silicio fueron llevadas a cabo en una cavidad multimodo utilizando una fuente de microondas operando a 2.45 GHz y hasta 2500 Watts de salida. Los

precursores de los cuales se partió para la síntesis de SiC fueron la sílice (SiO_2) y el grafito (C) en polvo, ambos ($> 95\%$). Los reactivos fueron secados durante 12 horas en una mufla y pesados posteriormente, siguiendo una relación estequiométrica de 1:3 SiO_2/C . El siguiente paso fue su mezclado y molido en un mortero para lograr un mayor contacto entre las partículas, ya que en trabajos anteriores se reporta que la producción de SiC se ve afectado por el tamaño de partícula de la mezcla ¹⁷.

Una vez molidas las muestras fueron colocadas en un crisol de alta alúmina que se pueden utilizar hasta temperaturas entre 1850°C y 1950°C sin ningún problema. Los crisoles fueron aislados térmicamente mediante lana mineral para evitar pérdidas de calor y se colocaron en el interior de la cavidad multimodo. Las muestras en polvo entonces fueron irradiadas por tiempos de hasta 1 hora y con una potencia máxima de 2500 Watts. En la fig. 8 se muestra el arreglo de la mezcla en el crisol.

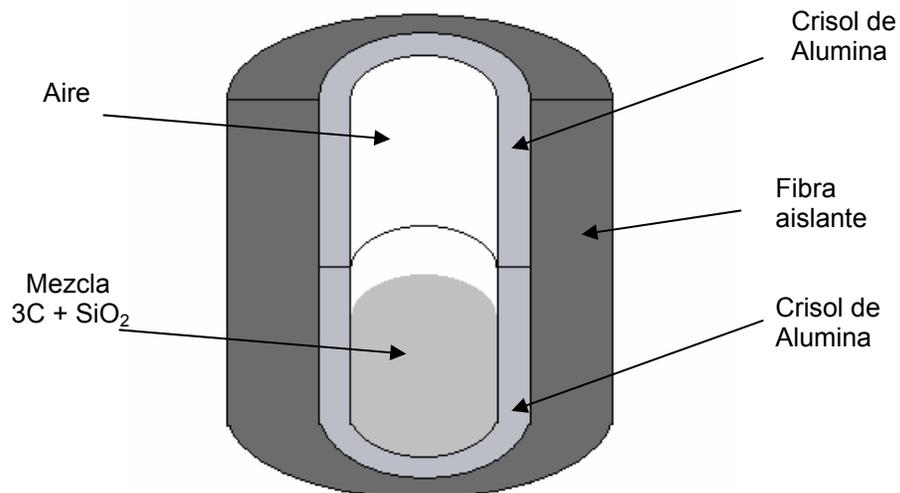


Fig. 8. Esquema del arreglo de la mezcla en el crisol. Las dimensiones del crisol son 50 mm de diámetro exterior x 35 mm de altura x 7mm de espesor.

La velocidad de calentamiento mediante microondas depende de las propiedades dieléctricas de los reactivos, principalmente su permitividad. La sílice y la alúmina no son buenos absorbedores de microondas en temperatura ambiente pero esta última mejora su absorción arriba de los 600°C⁶⁰. Sin embargo el grafito es buen absorbedor de microondas en estas condiciones. Se ha reportado que el grafito se calienta hasta una temperatura superior a 1000°C⁶¹. En las pruebas realizadas se logró alcanzar la temperatura necesaria para que se llevara a cabo el proceso sin la necesidad de utilizar un auxiliar térmico.

La medición de temperatura dentro de un campo electromagnético es una práctica sumamente compleja, pues el uso de termopares provoca distorsión del campo, además de que las temperaturas alcanzadas en este experimento son superiores a 1500°C, por lo que la pirometría óptica resultó ser la opción más viable, pero su desventaja es que solamente se puede medir la temperatura en la superficie de la muestra. La temperatura fue medida a través de un orificio hecho al crisol que contenía la muestra, aunque entre el pirómetro y la muestra existía una malla de acero ya que la cavidad era cubierta con ésta para evitar fugas de radiación. Todo esto dio como resultado que la temperatura medida fuera menor que la real. El arreglo experimental se puede observar en la Fig. 9.

Las muestras fueron expuestas a las microondas por tiempos que iban desde 30 a 60 minutos, limitados únicamente por el sobrecalentamiento de la cavidad. Después de lo cual se dejaron enfriar solas. Una vez enfriadas fueron molidas en un mortero con un pistilo.

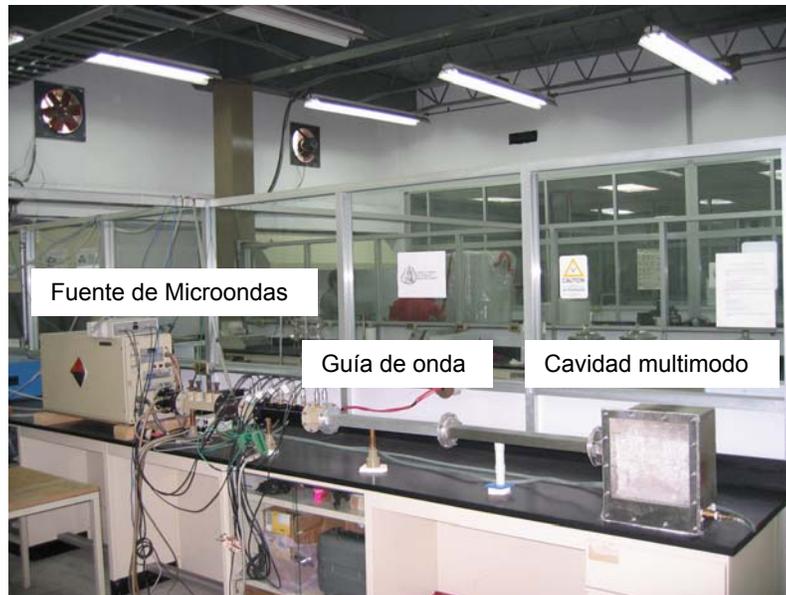


Fig. 9. Fotografía del arreglo experimental

4.3 Síntesis de SiC mediante la pirólisis polimérica

El método sol-gel representa una buena oportunidad para producir y consolidar polvos cerámicos puros excepcionalmente finos. Consiste en preparar una solución coloidal líquida, que contenga iones metálicos disueltos. Las reacciones de hidrólisis forman una solución órgano-metálica o sol, compuesta por cadenas de tipo polimérico de iones metálicos y oxígeno. De la solución se forman partículas de óxido amorfo, las cuales producen un gel rígido. Un gel es un sólido consistente de al menos dos fases donde una fase sólida forma una red rígida e interconectada con poros, que atrapa e inmoviliza a una fase líquida. El gel se seca y se hornea para la compactación de la pieza cerámica.

Otro método para preparar cerámicos es mediante precursores poliméricos inorgánicos. Con frecuencia no se hace una distinción entre estos dos métodos, una diferencia importante es que los polímeros inorgánicos contienen todos los elementos necesarios para la síntesis del cerámico deseado en la misma molécula. Por otro lado, en la ruta sol-gel diferentes precursores moleculares

pueden incorporarse, cada uno como fuente de un elemento diferente, en el gel de inicio. White et al.^{62, 63} utilizaron una ruta modificada sol-gel para sintetizar polímeros de fórmula idealizada $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ y los pirolizaron para producir SiC. La manera en que estos polímeros inorgánicos se producen a través de una fase gel durante su síntesis combina rasgos de los dos métodos anteriormente mencionados.

Este método para producir SiC difiere de las rutas convencionales de sol-gel en que estas últimas emplean una fuente externa de carbono como resina fenólica, brea, carbón negro o sacarosa. En los geles poliméricos preparados por White et al. utilizan una fuente interna de carbono; dicho en otras palabras, el carbono y el silicio necesarios para la formación del SiC están presentes en la misma molécula. Por lo que la descomposición del gel polimérico $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ en una atmósfera inerte o al vacío proporciona una mezcla íntima de C/SiO₂, permitiendo la síntesis de SiC a temperaturas alrededor de 1400°C. Debido a estas razones se eligió esta vía para la síntesis de SiC mediante la pirólisis del gel utilizando microondas como fuente de energía.

4.4 Preparación del Gel polimérico

La mezcla SiO₂/C necesaria para la obtención de SiC fue preparada mediante un líquido precursor que es convertido a bajas temperaturas en un sólido, a través de reacciones químicas (hidrólisis y condensación), obteniéndose un gel y su posterior pirólisis a altas temperaturas. En la Tabla 2 se muestran los reactivos empleados para la reacción.

Tabla 2. Reactivos químicos empleados en la obtención de polímeros inorgánicos

	Químico	Fórmula química	Concentración/ pureza/Fabricante
Precursor	Feniltrimetoxisilano	PhSi(OCH ₃) ₃	97%, grado reactivo, Sigma Aldrich
Agua	Agua	H ₂ O	Agua bidestilada, CTR
Solvente	Metanol	CH ₃ OH	Grado reactivo, CTR
Base	Hidróxido de amonio	NH ₄ OH	7.8M, grado reactivo, CTR
Acido	Acido clorhídrico	HCl	1 M, grado reactivo, CTR

En la Tabla 3 se muestra las relaciones molares y cantidades de los reactivos utilizadas para la obtención de los polímeros inorgánicos.

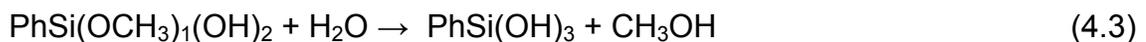
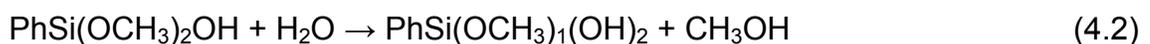
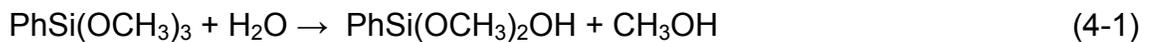
Tabla 3. Cantidades y relación molar de los Reactivos

Químico	Cantidad	Relación molar precursor/ químico
Feniltrimetoxisilano	10 g.	1:1
Agua	2.72 mL.	1:3
Metanol	4.12 mL.	1:2
Acido clorhídrico	1 mL.	-----
Hidróxido de amonio	3 mL.	-----

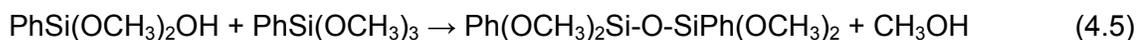
El precursor, el agua y el metanol, fueron agregados respectivamente a un vaso limpio de precipitado. La reacción de hidrólisis ocurre cuando el precursor y el agua se mezclan en un disolvente común, en este caso fue el metanol. El metanol es empleado para proporcionar un mayor contacto entre el precursor y el agua por lo que aumenta la velocidad de reacción y de esta manera completar la hidrólisis, lo que en realidad no ocurre ya que una vez que empiezan a aparecer las moléculas hidrolizadas, se inicia el proceso de condensación.

El precursor puede reaccionar con 3 moléculas de agua para formar feniltrihidroxisilano con separación de tres moléculas de metanol. Las moléculas hidrolizadas pueden combinarse y eliminar una molécula de agua/metanol en reacciones de condensación, que pueden continuar hasta formar una arreglo tridimensional teniendo uniones Si-O-Si. La ecuación general de estos polímeros puede ser escrita como $[\text{PhSiO}_{1.5}]_n$ donde Ph es el grupo fenil. Las reacciones esperadas se muestran a continuación:

Reacciones de Hidrólisis



Reacciones de Condensación



Para catalizar la reacción de hidrólisis se agregó 1 mL de HCl y entonces se permitió que la reacción de hidrólisis progresara durante 30 minutos con una agitación continua mediante un agitador magnético. Una vez concluida se agregó la base para la coagulación de las partículas precursoras hidrolizadas

en la solución. La formación del gel tomó alrededor de 5 minutos. La Fig. 10 muestra un esquema general del proceso de obtención del carburo de silicio.

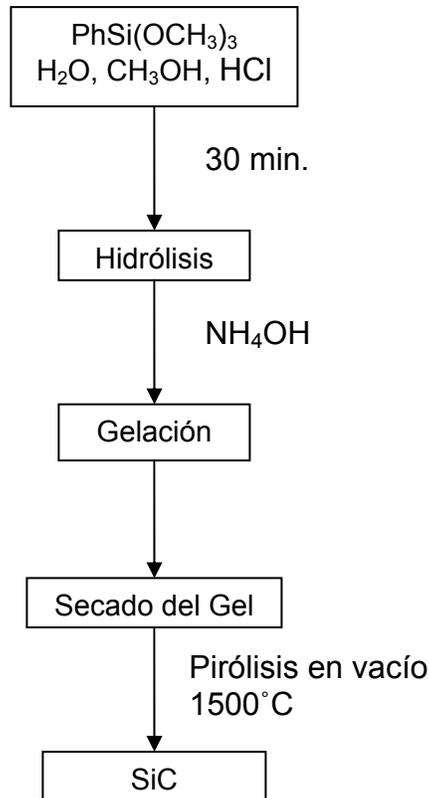


Figura 10. Esquema general de la obtención de SiC vía una ruta modificada sol-gel para la síntesis de SiC

Antes de que los geles fueran sometidos a la pirólisis, se lavaron con agua para remover el exceso de ácido/base/metanol y posteriormente fueron secados durante 24 h. en una estufa a una temperatura de 80°C. Los sólidos que se obtuvieron eran de color blanco y estaban aglomerados, por lo que se molieron en un mortero para obtener un polvo fino. Las muestras fueron almacenadas en bolsas de plástico y guardadas hasta su posterior pirólisis.

Las muestras fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X y mediante un análisis termogravimétrico, donde se conocieron las condiciones para la descomposición de los productos inorgánicos de los polvos. Aunque el propósito era obtener carburo de silicio mediante la pirólisis del gel mediante microondas; también se hizo una prueba con un horno convencional para verificar que efectivamente se obtuviera carburo de silicio.

4.5 Pirólisis del gel polimérico en un horno convencional

Las reacciones de pirólisis se llevaron a cabo en un horno tubular horizontal con temperatura controlada. Las muestras fueron puestas en un tubo de cuarzo de 70 cm. de largo y con un diámetro exterior de 10 mm, sellado en uno de sus extremos.

El otro extremo del tubo fue conectado a una bomba de vacío para evitar la oxidación del gel. La Fig. 11 muestra el arreglo experimental correspondiente.

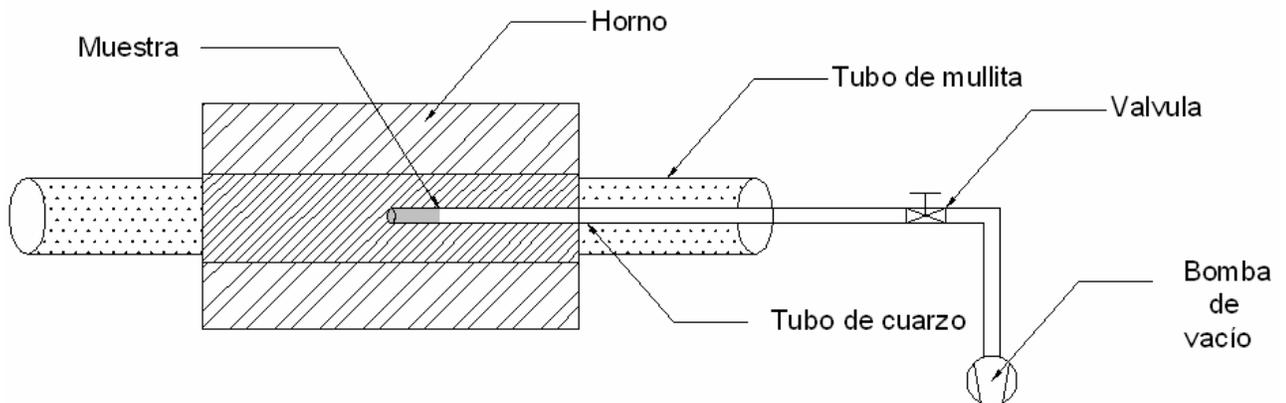


Figura11. Esquema del arreglo experimental para la pirólisis en el horno convencional

El programa de calentamiento consistió en incrementar la temperatura en 20°C/min. hasta 700°C, seguido por 10°C C/min. hasta 1100°C y entonces 5°C

/min. hasta alcanzar 1500°C. El gel entonces fue mantenido en 1500°C durante 2 horas, después de lo cual se dejó enfriar el horno. El vacío generado en el interior del tubo de cuarzo se mantuvo hasta que finalizó la prueba.

4.6 Pirólisis del gel polimérico en una fuente de microondas

Las pruebas se llevaron a cabo empleando la fuente de microondas ya antes mencionada en la síntesis de SiC por la reducción carbotérmica de la sílice. En experimentos preliminares se observó que la muestra no absorbía microondas a temperatura ambiente por lo que se utilizó un auxiliar térmico (susceptor) para calentar la muestra. En trabajos anteriores se ha utilizado con éxito el grafito como auxiliar térmico, por lo que se decidió utilizarlo en estas pruebas ⁶¹.

La pirólisis se llevó a cabo en un tubo de cuarzo al que fue conectado en un extremo una bomba de vacío, y el otro se encontraba cerrado. La muestra fue colocada en el extremo cerrado del tubo y adentro de la cavidad multimodo, para lo que fue necesario hacer un agujero a la malla protectora de la cavidad. Mediante un medidor de radiación se aseguró que no hubiese fugas durante la prueba.

Las muestras fueron calentadas por tiempos de 60 y 90 minutos. La rampa de calentamiento no fue controlada y únicamente dependió de la absorción de microondas del grafito y de la muestra. El arreglo experimental se muestra en la Fig. 12.

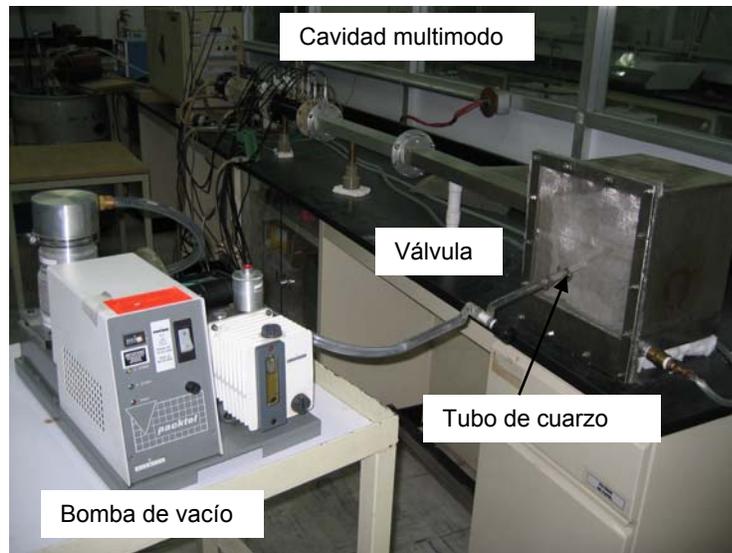


Figura 12. Fotografía del arreglo experimental para la pirólisis en la fuente de microondas

Capítulo 5. Resultados y discusión

5.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados de la síntesis de carburo de silicio empleando microondas como fuente de energía, tanto vía la reducción carbotérmica de la sílice, como mediante la pirólisis polimérica. La metodología está diseñada para tomar en cuenta aspectos cinéticos-termodinámicos de la formación de SiC mediante los dos métodos, y en consecuencia determinar las condiciones y mecanismos de formación del SiC.

En la síntesis mediante la reducción carbotérmica se pretendieron alcanzar las temperaturas en las que se ha reportado que ocurre la transformación $\beta \rightarrow \alpha$. Para la síntesis de SiC vía la pirólisis polimérica se empleó como precursor un alcoxilano que pudiera aportar la relación estequiométrica SiO_2/C necesaria para la formación de SiC. La síntesis de SiC mediante este método se llevó a cabo utilizando dos procesos distintos, la síntesis convencional y mediante microondas, caracterizando el tipo de SiC obtenido en ambos procesos.

5.2 Análisis de la materia prima para la reducción carbotérmica

5.2.1 Grafito (reactivo)

Es importante en este trabajo conocer la pureza de la materia prima ya que se ha reportado que impurezas como B, Al, N, Be, Fe pueden ser un factor importante en la estabilización de algunos politipos de SiC⁶⁴. El grafito empleado como reactivo es utilizado para la fabricación de electrodos y fue proveído por Ucar Carbón Mexicana. Para verificar que el carbono utilizado como materia prima para la síntesis de SiC fuera de alta pureza, se le hizo un análisis termogravimétrico. Este fue realizado con tamaño de muestra de 5-20

mg, empleando un Shimadzu TGA-50. En este análisis se observó que aproximadamente a 700°C, se presenta la formación de CO₂. La pérdida de peso total fue de aproximadamente 98.5% (Fig. 13).

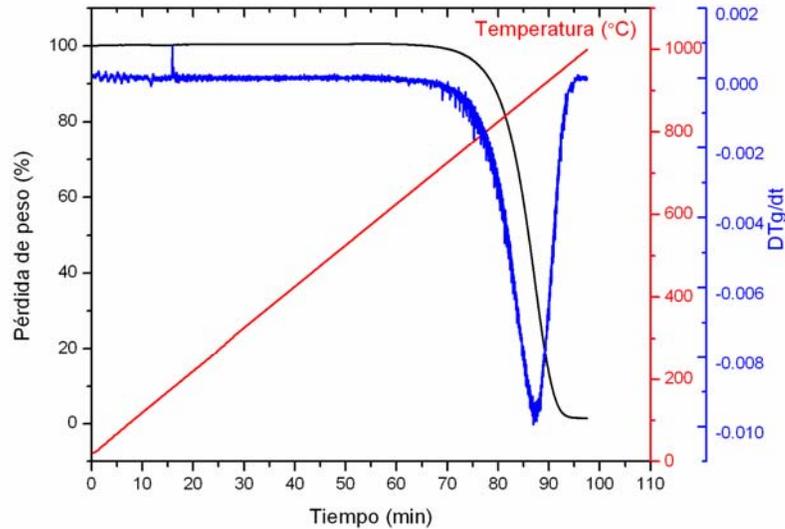


Figura 13. Resultado del análisis termogravimétrico del grafito

Los resultados del análisis termogravimétrico indican que existe una temperatura alrededor de los 700°C ante la cual existe cambio de masa. Con el propósito de identificar la pérdida de peso, se graficó la derivada del cambio de peso con respecto al tiempo. El pico en la derivada indica la temperatura donde ocurre la máxima velocidad de descomposición. En la Fig. 13 se puede apreciar el pico que corresponde a la reacción $C+O_2 \rightarrow CO_2$ y donde la máxima velocidad de descomposición ocurre aproximadamente a los 895°C.

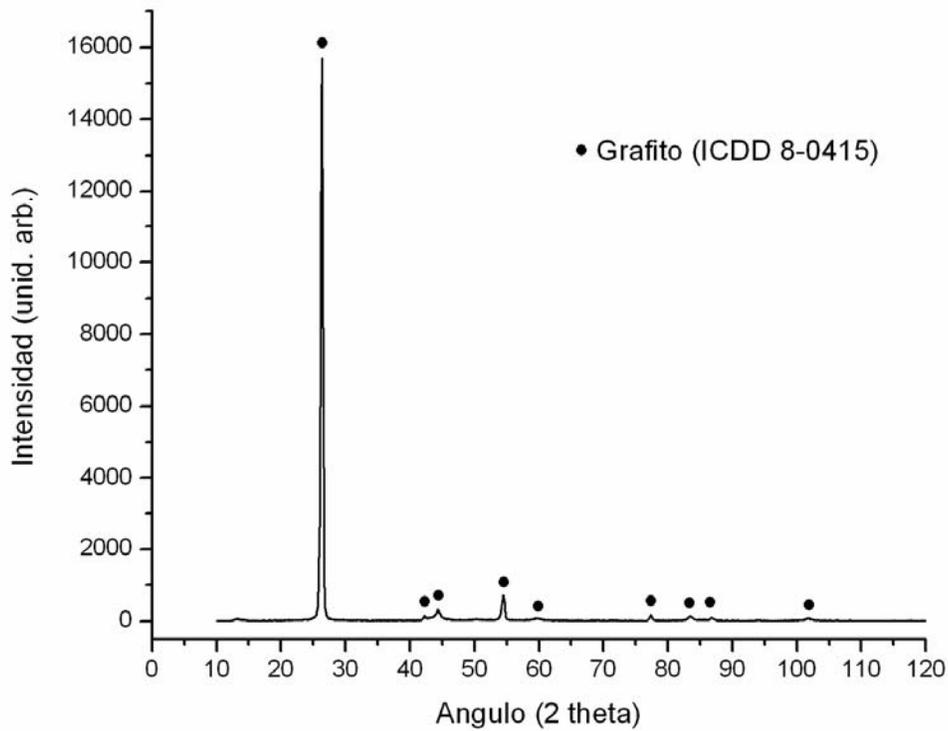


Figura 14. Difracción de rayos X del grafito

En la Fig. 14 se presenta el espectro de difracción de la muestra de grafito en donde se observan sus picos característicos en ángulos 2θ de 26.42° , 42.35° , 44.46° , 54.51° , 59.98° y 77.39° . No se detectó ninguna impureza, lo cual concuerda con el análisis termogravimétrico del grafito mostrando la pureza del reactivo Fig. 13.

5.2.2. SiO₂

La sílice empleada como reactivo fue proveída por Serfunsa. Mediante el análisis de difracción rayos-X se verificó que la sílice no tuviera impurezas presentes. En la Fig. 15 se muestra su difractograma donde se puede observar su alta cristalinidad y no se encuentra evidencia de impurezas. Los picos característicos corresponden al cuarzo, la cual es la fase estable a bajas temperaturas del SiO₂.

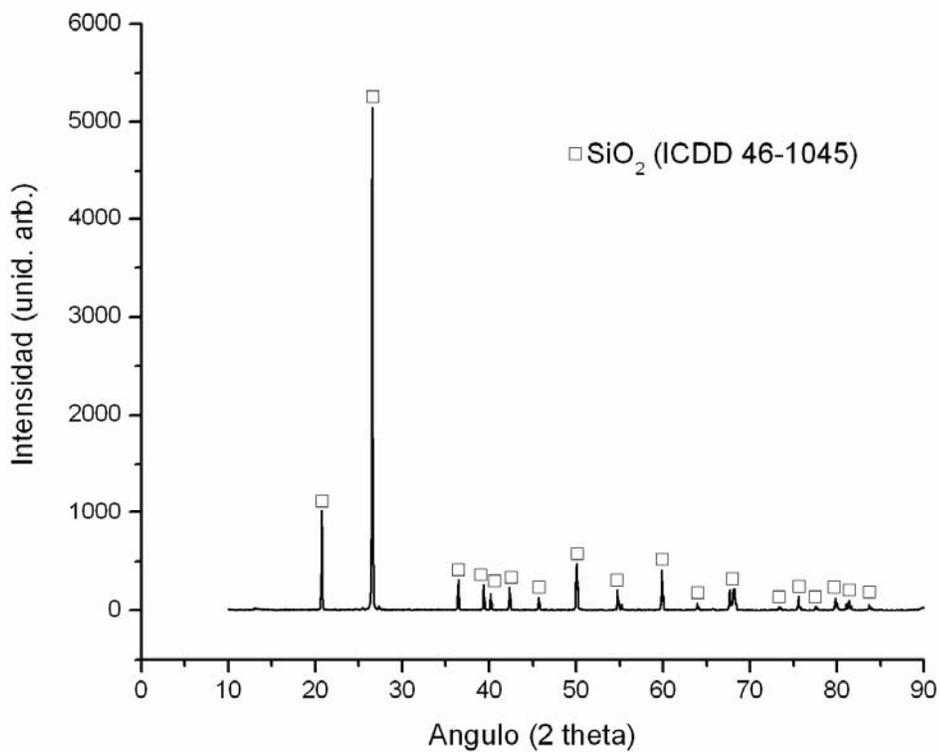


Figura 15. Difracción de rayos X de la sílice

5.3 Materia prima para la síntesis por sol-gel

Como se mencionó en la introducción, uno de los objetivos es la síntesis mediante la pirólisis polimérica por lo que a continuación se describe la caracterización del gel obtenido para dicho método.

Una de las ventajas de la síntesis de cerámicos y vidrios empleando la ruta sol-gel y la de los polímeros inorgánicos es la homogeneidad que ofrece el precursor a un nivel microscópico. Los geles fueron preparados por reacciones de hidrólisis/condensación empleando un alcoxisilano como material de inicio. El uso de este precursor con tres grupos hidrolizables permitió obtener geles altamente enlazados con la fórmula ideal ($\text{RSiO}_{1.5}$).

La caracterización del gel fue realizada mediante difracción de rayos X y mediante análisis termogravimétrico. La Fig. 16 representa el análisis mediante difracción de rayos X realizado al gel secado durante 12 horas, en el cual se observa que la muestra tiene una estructura amorfa, debido a la observación de un cúmulo de intensidades (sin llegar a la cristalización), aproximadamente en $2\theta = 22^\circ$.

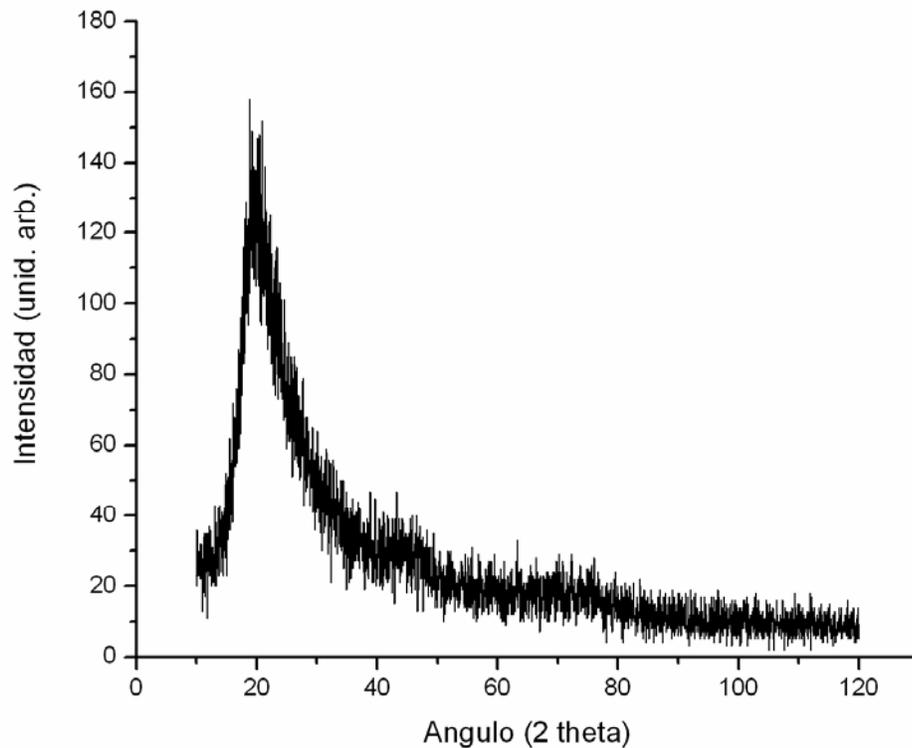
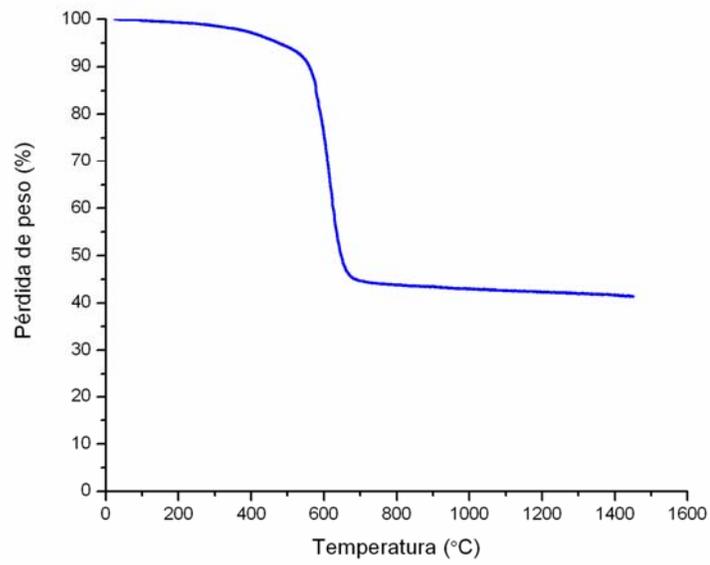
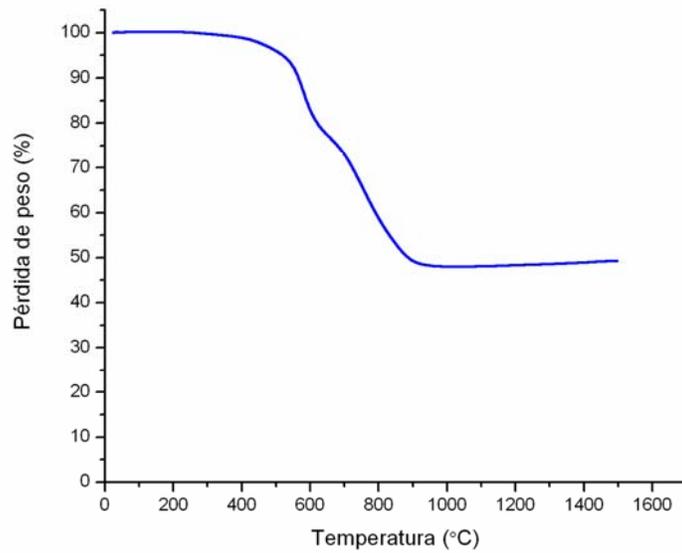


Figura 16. Análisis de Difracción de rayos X del gel polimérico

La estabilidad térmica del gel precursor fue examinada mediante un análisis termogravimétrico. En la Fig. 17 (a) se muestra un análisis termogravimétrico del gel calentado a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. hasta 1450°C en atmósfera de argón. Los resultados son similares a los reportados en la literatura⁶², donde se observa poca pérdida de peso debajo de 400°C lo que indica que la muestra contenía poca agua y/o metanol atrapado. Arriba de 400°C empezó a ocurrir un evento, extendiéndose hasta aproximadamente 700°C con una pérdida de peso total de 55%. Al cambiar a una atmósfera oxidante entre 700°C y 900°C resultó en pérdidas de peso asociadas con la pérdida de carbono (Fig. 17 (b)), estos resultados indican que los residuos en este punto consistieron en una mezcla de carbono y sílice.



a)



b)

Fig. 17. Análisis termogravimétrico del gel polimérico a) en argón b) en aire.

Los resultados de TGA demuestran que durante la pirólisis del gel ocurre una etapa en baja temperatura entre los 400°C y 700°C donde el gel se descompone en una mezcla íntima de carbono y sílice. Además existe una segunda etapa donde ocurre la reducción carbotérmica a una temperatura de 1400°C⁶³ aproximadamente para producir SiC mediante la ecuación 5-1.



5.4 Resultados de la síntesis mediante la reducción carbotérmica de la sílice.

La parte central de este trabajo es la síntesis de SiC mediante la reducción carbotérmica de la sílice empleando microondas como fuente de energía. Una vez que los experimentos fueron completados, las muestras se dejaron enfriar dentro de la cavidad. La caracterización de los polvos obtenidos en el centro del crisol fue realizada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X, lo cual confirmó la formación de carburo de silicio. En la Fig.18 se presentan los reactivos en el crisol antes y después del procesamiento respectivamente.



Fig. 18. Fotografía del crisol conteniendo la muestra a) Mezcla de SiO_2+C
b) Producto obtenido después del procesamiento

Los resultados del análisis mediante difracción de Rayos-X en todas las muestras que fueron sintetizadas revelan la formación de únicamente SiC- β . Todos los productos procesados presentaban el color verde característico del SiC- β ⁴¹ variando la tonalidad de acuerdo al contenido de grafito como residuo de la muestra. La máxima temperatura medida en los experimentos fue de 1723°C, sin embargo debido a la interferencia de la malla la temperatura real que alcanza la muestra es mayor, se ha estimado en 1900°C. Esto se confirmó al encontrar una capa de cristobalita en la superficie de una muestra donde la temperatura máxima medida fue alrededor de 1300°C; ya que cuando esta transformación ocurre es arriba de 1470°C ⁶⁵.

En temperaturas medidas arriba de 1600°C las muestras presentaron una superficie formada por sílice fundida debido a que la mezcla estuvo en contacto directo con el aire. En la Tabla 4 se muestran los experimentos realizadas y en la Fig. 19 los análisis mediante difracción de rayos X.

Tabla 4. Temperaturas máximas alcanzadas por las muestras expuestas a 2500 Watts.

Nombre de la muestra	Temperatura máxima	Observaciones
M15	1720°C	1 hora de exposición a las microondas
M05	1657°C	1 hora de exposición a las microondas
M04	1657°C	40 minutos de exposición a las microondas
M06	1575°C	1 hora de exposición a las microondas

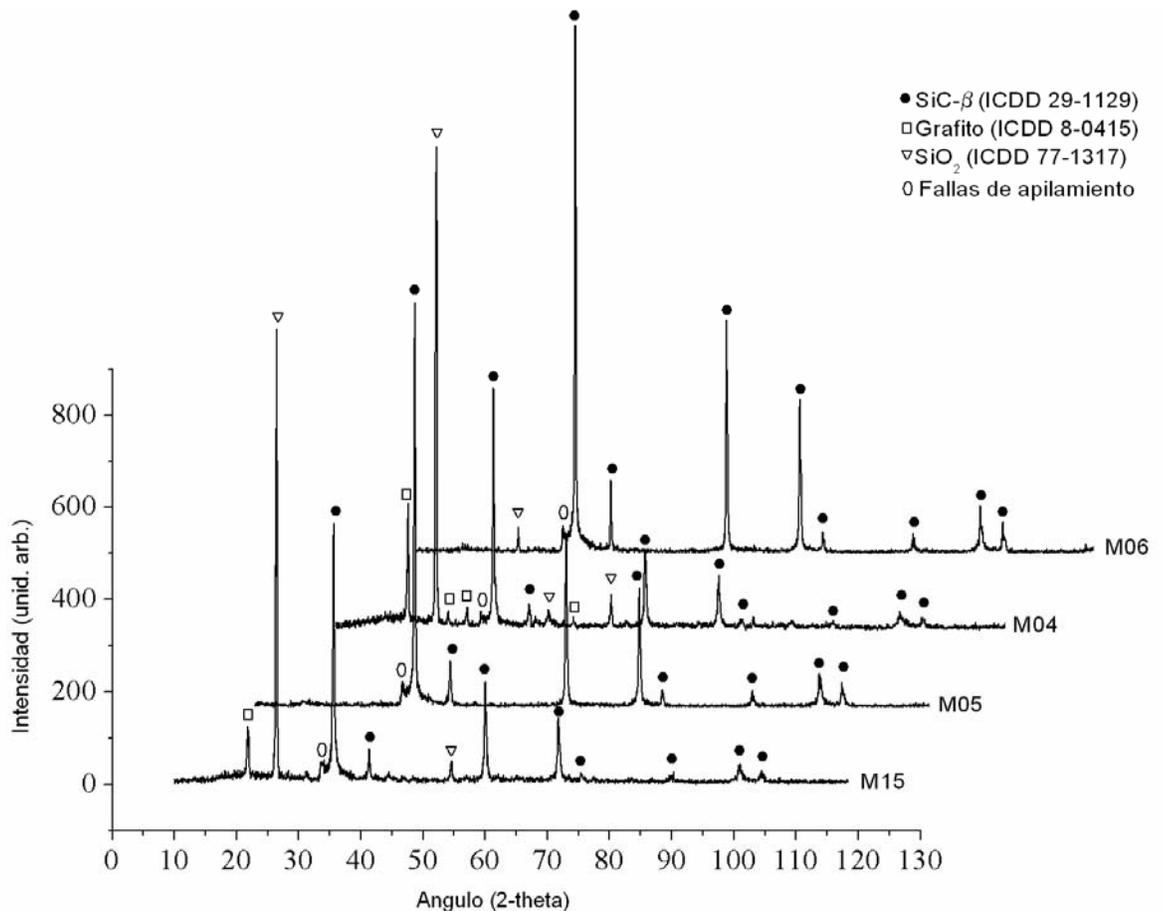


Figura 19. Difracción de rayos X de la síntesis mediante la reducción carbotérmica de la sílice

En muchos casos como en los experimentos M04, M06, M15 la muestra no reaccionó completamente y se encontraron cristobalita y carbono libres. Excepto para el caso de la muestra M05, donde solo se encontró los picos característicos del SiC, lo que indica una reacción total y que el único producto formado, es precisamente el SiC.

Como ya se había mencionado el carburo de silicio existe en un número de diferentes formas polimórficas. Los diferentes polimorfos son todas estructuras compactas, pero consisten de diferentes combinaciones periódicas de secuencias de apilamiento cúbica y hexagonal. Como es esperado para un material el cual presenta polimorfismo, el SiC exhibe una baja energía de falla de apilamiento y todos los polimorfos de SiC comúnmente exhiben una moderada

densidad de defectos de apilamiento. Además, los errores de apilamiento de los politipos ocurren en secuencia de planos cristalográficos ²². En este sentido, todos los politipos son estructuras 3C que presentan fallas de apilamiento periódicas. Así, por ejemplo, una secuencia de apilamiento 3C con un error de apilamiento en cada capa es equivalente al politipo 2H, una con un error de apilamiento cada dos capas corresponde al 4H y así sucesivamente. Es muy importante tener en cuenta esto cuando se analizan los resultados de XRD de un politipo de SiC.

En todos los difractogramas presentados en la Fig. 19 se puede observar un pequeño pico al lado izquierdo del pico principal del politipo β cerca del ángulo 2θ 33.5° . Dai et al. ¹⁹ sintetizaron polvos de SiC empleando microondas y atribuyeron la aparición de este pico a que los polvos contenían una pequeña cantidad de SiC- α . Además relacionaron este pico para su identificación con otros dos picos en los ángulos 2θ de 41.774° y 75.446° . En la caracterización que se realizó en el presente trabajo, se muestra que estos últimos picos corresponden a picos característicos del politipo SiC- β (ICDD 29-1129)²⁰, por lo que este trabajo no está de acuerdo con la caracterización que realizaron Dai et al.

De acuerdo a los resultados de simulación por computadora calculados por Pujar et al. ²¹⁻²³, el pico adicional que es observado por Dai et al. y en el presente trabajo resulta de fallas de apilamiento en los planos (111) del SiC- β . Hay otro punto de vista, Inomata et al. ⁶⁶ señalan que el pico observado en el ángulo 2θ 33.5 corresponde a la existencia del politipo 2H. Sin embargo, si el politipo 2H estuviera presente, un pico mucho más fuerte sería observado cerca del ángulo 2θ 38.18° (ICDD 29-1128)²⁰.

La presencia de estos defectos también inducen la aparición de un fondo atípico alrededor del pico principal, un ensanchamiento de las reflexiones Bragg y otro pico de menor intensidad a la derecha del pico (111) ⁶⁷. La periodicidad

de las fallas de apilamiento conllevan a la existencia de politipos SiC- α , pero en este trabajo no hubo evidencia de tal periodicidad. La evidencia anterior demuestra que el pico adicional se debe a la presencia de fallas de apilamiento, en donde la estructura fundamental es SiC- β .

El 2H y 3C son los politipos del SiC que son térmicamente estables a bajas temperaturas. El 2H fue sintetizado por descomposición pirolítica del metiltriclorosilano (gas, CH_3SiCl_3) sobre superficies de grafito ³ cerca de 1400°C . Recientemente se reportó el crecimiento de *whiskers* de 2H por la reacción de monóxido de silicio con metano en temperaturas de 1300°C ⁶⁸. Otros politipos tales como el 4H, 6H, 15R se forman por procesos de condensación (Proceso Lely) en un rango de temperaturas de 2300° a 2700°C .

La estructura cúbica crece en un rango de temperaturas de 1200°C a 2500°C por una variedad de técnicas incluyendo la reducción carbotérmica de la sílice ⁶⁹⁻⁷². Se acepta generalmente que 3C es la estructura estable en la etapa de nucleación ²⁸. Pero en temperaturas cercanas a 2000°C esta estructura se transforma a otros politipos.

Así por ejemplo, Koumoto et al. ⁷³ calentaron polvos SiC- β a temperaturas de 1750°C a 2200°C durante 3 horas y mediante difracción de rayos X encontraron que hubo una transformación parcial de $\beta \rightarrow \alpha$ en muestras calentadas arriba de los 2000°C . Jeeps y Page ⁵ hicieron una serie de experimentos para seguir la transformación de compactos de SiC- β en diferentes tiempos y temperatura en los cuales ocurrió la transformación de β a α en temperaturas cercanas a los 1900°C en tiempos mínimos de 1 hora. En muestras calentadas a 1630°C no se observó ninguna transformación aun en tiempos de calentamiento de 2 horas. En estos trabajos se demuestra que el tiempo y la temperatura son un factor clave para que ocurra la transformación $\beta \rightarrow \alpha$.

Sin embargo los defectos planares presentes en los polvos iniciales pueden ser un factor importante en la transformación de SiC- β a SiC- α debido a que la única diferencia entre una estructura SiC- β con una alta concentración de fallas de apilamiento y la estructura de los diferentes politipos es la periodicidad de las fallas de apilamiento. De aquí que se piense que un factor central para que ocurra la transformación $\beta \rightarrow \alpha$ es la nucleación de laminillas SiC- α en los defectos planares del SiC- β porque estos defectos ya poseen la configuración de los politipos SiC- α ⁷⁴. Se ha observado que los politipos formados mediante la transformación $\beta \rightarrow \alpha$ se encuentran insertados entre envolturas beta. También se ha demostrado que una baja densidad de fallas de apilamiento retarda la transformación β a α ⁶⁷. De acuerdo a lo anterior, la observación de fallas de apilamiento en la síntesis mediante la reducción carbotérmica de la sílice empleando microondas es indicativo que la transformación a los politipos alfa es posible, ya que se formaron politipos alfa locales en la estructura beta.

En la síntesis de SiC empleando microondas como fuente de energía aunque se lograron alcanzar temperaturas cercanas a las que ocurre la transformación a α , no se logró mantener el tiempo necesario para que se llevara a cabo, debido a la disminución de temperatura de la muestra después de alcanzar una temperatura máxima. Entonces las condiciones cinético-termodinámicas que se obtienen durante la síntesis de SiC vía la reducción carbotérmica de la sílice empleando microondas como fuente de energía permiten únicamente la obtención del politipo cúbico. La razón de lo anterior es que el calentamiento mediante microondas depende de las propiedades dieléctricas del material que a su vez dependen de la temperatura. Estas propiedades no se mantienen constantes en grandes intervalos de temperatura, por lo que un material puede pasar de absorbedor a no absorbedor y viceversa.

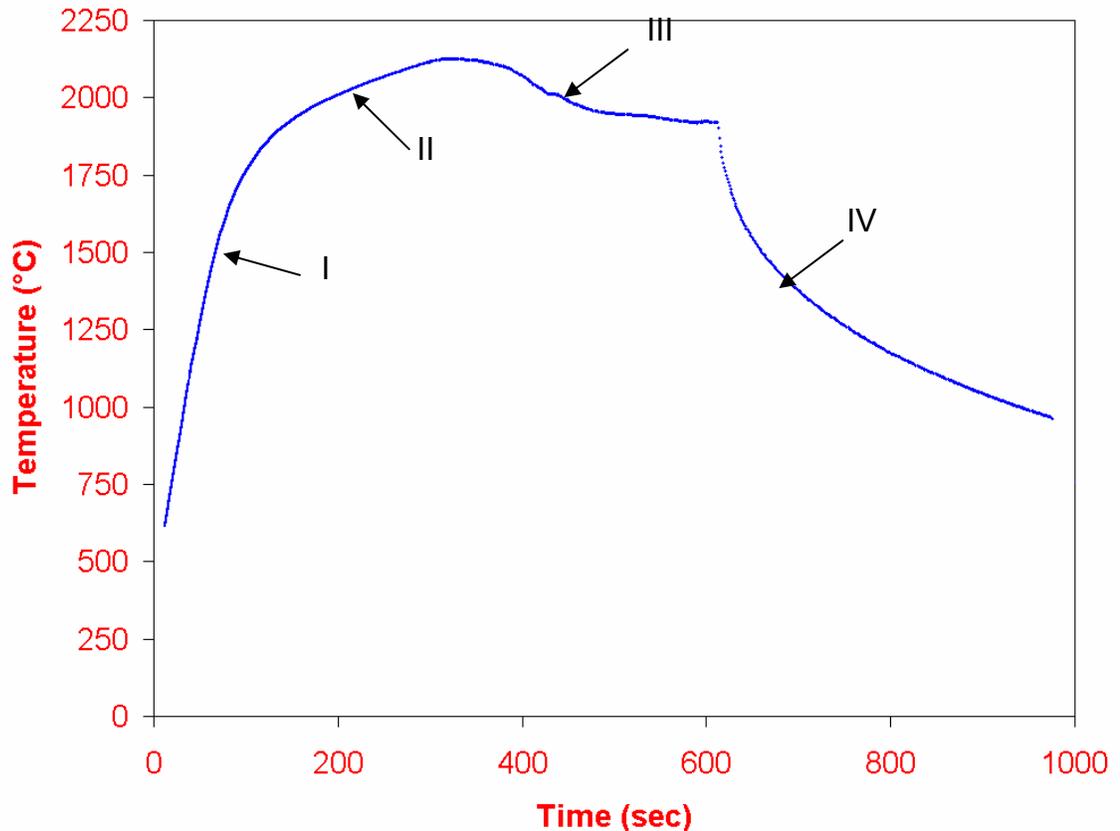


Fig. 20. Gráfica de temperatura contra tiempo del calentamiento de la mezcla $\text{SiO}_2/ 3\text{C}^{18}$.

En la Fig. 20 se muestra la evolución de la temperatura durante el procesamiento de microondas. Al exponer la mezcla de grafito y sílice al campo electromagnético de las microondas, se observó que al principio conforme transcurría la prueba la potencia reflejada iba disminuyendo hasta que la potencia absorbida era igual a la suministrada, mientras que la temperatura empezaba a aumentar rápidamente alcanzando temperaturas arriba de 600°C . Esto se puede apreciar en I (Fig. 20) donde se presenta un calentamiento casi lineal hasta 1500°C . Posteriormente la potencia reflejada empezaba a aumentar y la rapidez de calentamiento disminuía como se observa en la parte II (Fig. 20) de la gráfica, pero continuaba el calentamiento hasta alcanzar temperaturas cercanas a los 2000°C . Una vez que la temperatura alcanzaba su máximo esta no se mantenía y la temperatura empezaba a disminuir muy lentamente como

se muestra en la parte III (Fig. 20). Finalmente en la parte IV (Fig. 20) se aprecia el enfriamiento de la muestra debido a que la fuente fue apagada.

Al alcanzar temperaturas cercanas a los 2000°C, la absorción de energía se redujo tanto que las pérdidas de calor excedieron la energía absorbida por microondas de la muestra y como consecuencia hubo una disminución de la temperatura, de esta forma el proceso se autocontroló y no se pudieron alcanzar las condiciones cinético-termodinámicas para la transformación SiC- β a SiC- α .

5.5 Mecanismos de formación de SiC

Además de las condiciones cinético-termodinámicas mencionadas anteriormente es importante analizar las múltiples reacciones que participan en la formación de SiC para describir la microestructura que se obtiene como consecuencia de la reducción carbotérmica de la sílice. Se acepta normalmente que cuando se mezcla la sílice con el carbono o con alguna fuente de carbono y se calienta a altas temperaturas el carburo de silicio se forma vía la reacción 5-1.

Esta reacción requiere alrededor de 528 KJ/mol y tiene lugar a temperaturas entre los 1400°C y 2500°C. En los trabajos realizados anteriormente empleando microondas como fuente de energía solamente se ha propuesto que la reacción (5-1) se efectúa en estado sólido pero sin evidencia experimental ¹⁷.

Si la reacción (5-1) se llevara a cabo en estado sólido esto llevaría a la formación de una interfase de SiC entre los puntos de contacto de la sílice y el grafito. Donde el tiempo t , estimado para la transferencia de masa del silicio y carbono en el SiC puede ser estimado por la expresión ⁷⁵:

$$X = 2 \sqrt{Dt} \quad (5-2)$$

Donde X es el espesor de la capa de SiC y D es el coeficiente de difusión. La velocidad de formación del SiC está limitada por la velocidad de difusión del C y Si a través de la interfase de SiC. De acuerdo con estudios realizados por Houg et al.⁷⁶ el coeficiente de difusión del carbono en el SiC es $D_C \approx 1.38 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ en 1600°C , mientras que el coeficiente del silicio es $D_{Si} \approx 1.25 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$. Por lo que se requerirían varias horas para la formación de espesores de 1 micra. La producción de volúmenes mayores hace claro que la síntesis de SiC mediante la reducción carbotérmica de la sílice no se puede explicar únicamente mediante una reacción en estado sólido.

Hay muchas investigaciones^{71, 77} las cuales indican que especies en fase vapor juegan un papel importante en la formación de SiC mediante la reducción carbotérmica de la sílice. Se ha demostrado que el SiO es formado durante la reacción SiO_2/C ^{78, 79}; entonces la reacción (5-1) puede ser mejor explicada mediante dos reacciones consecutivas.

En el primer paso la sílice sólida reacciona con el grafito formando monóxido de silicio (SiO) y monóxido de carbono (CO):



En el segundo paso, es la reacción entre el vapor de SiO y el carbono para formar SiC y CO de acuerdo a la siguiente reacción gas-sólido:



En cualquier caso es difícil comprender completamente el mecanismo de formación de SiC vía la reducción carbotérmica de la sílice, a causa de que la reacción total (5-1) incluye varias reacciones elementales (5-3) y (5-4) y son

dependientes de las condiciones ambientales como la presión de CO y SiO⁷⁶ pero inclusive se sugiere que otras reacciones pueden llevarse a cabo simultáneamente⁸⁰.

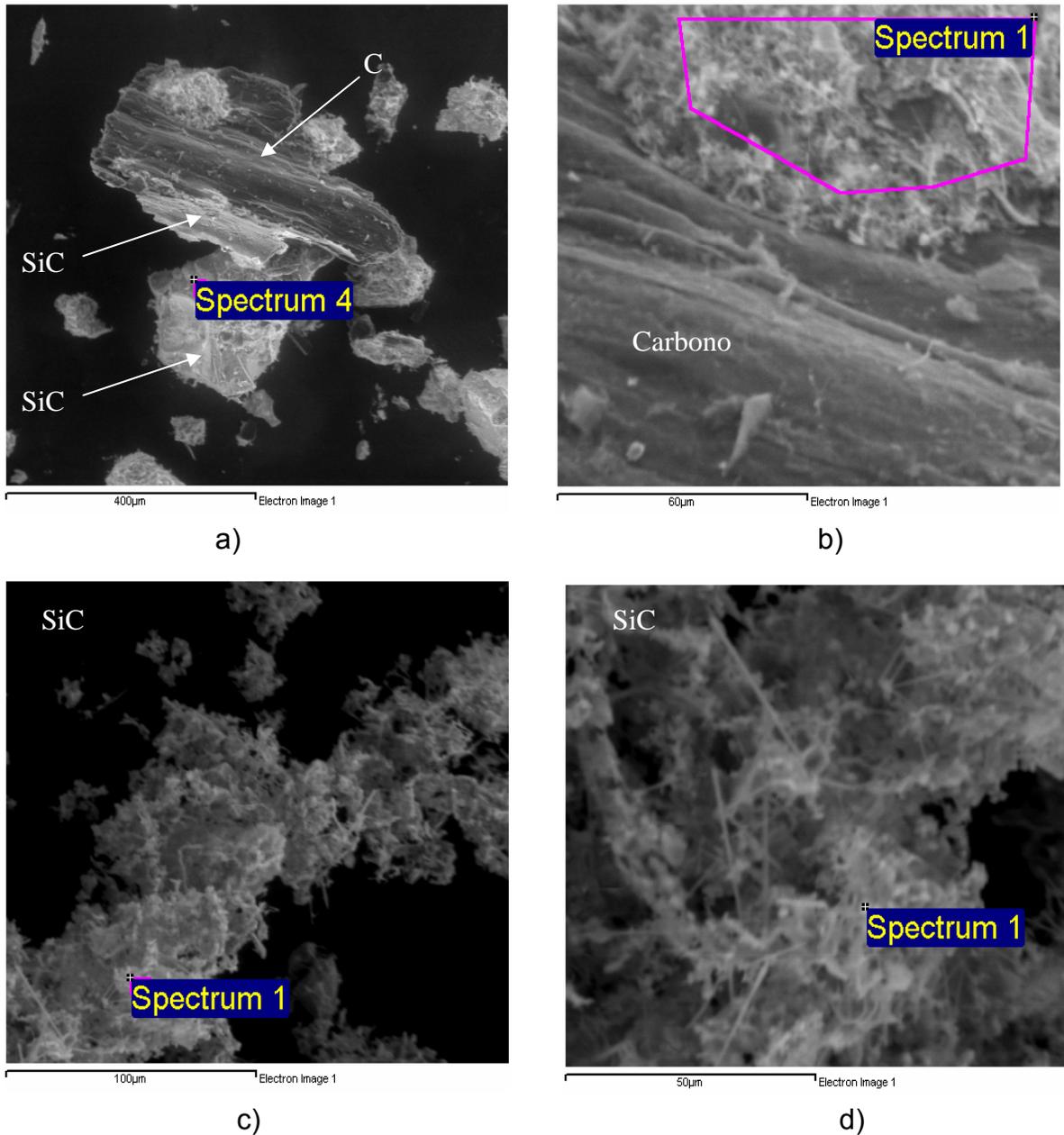


Fig. 21. Micrografía de MEB de muestras sintetizadas mediante la reducción carbotérmica de la sílice empleando microondas como fuente de energía. a) y b) Formación de SiC sobre una partícula de grafito, c) y d) Morfología del SiC sintetizado

En la Fig. 21(a) y (b) se muestra una micrografía tomada por microscopía electrónica de barrido a la muestra M04 donde se puede observar la formación de carburo de silicio sobre las partículas de grafito y donde no se aprecia la formación de una interfase C–SiC–SiO₂. Asimismo las micrográficas de la muestra M06 presentadas en (c) y (d) muestran la formación de unos pequeños filamentos de SiC. Los filamentos presentan un crecimiento preferencial, por su morfología es difícil imaginar una reacción sólido-sólido para su formación ya que es necesario un mecanismo que aporte la suficiente cantidad de materia para su crecimiento, lo que hace que se proponga otro mecanismo, al menos complementario como la participación de fase vapor. En un trabajo anterior estos filamentos han sido identificados como *whiskers*¹⁸, así mismo también se ha reportado su presencia en el procesamiento mediante reducción carbotérmica convencional⁸⁰, esto es un indicativo que la forma como se da la reacción no debe ser diferente en estos dos métodos de procesamiento.

Existen varios mecanismos mediante los cuales se explica la formación de *whiskers*; entre los cuales están vapor-sólido-liquido, vapor sólido, vapor-vapor^{70, 77, 81, 82}. Estos trabajos sugieren que el SiC que se forma vía gas-sólido produce una morfología *whisker*.

5.6 Resultados de la pirólisis polimérica en horno convencional

Aunque uno de los propósitos de este trabajo fue es la síntesis de SiC mediante la pirólisis polimérica empleando microondas como fuente de energía, se realizaron pruebas mediante un horno convencional para conocer las condiciones de síntesis y comprobar que mediante este método se podía obtener efectivamente SiC, además determinar el politipo de SiC y compararlo con el obtenido empleando microondas.

La masa obtenida después de la pirólisis del gel en vacío fue un sólido quebradizo, brillante y poroso de color negro. En la superficie de contacto entre

el gel y el tubo de cuarzo se pudo observar una capa de color azul, la cual es atribuida a que hubo una reacción entre el cuarzo y el carbono lo que provocó que se redujera silicio. En la Fig. 22 se muestra el difractograma obtenido de una muestra de gel pirolizada durante 2 h. a 1500°C en vacío.

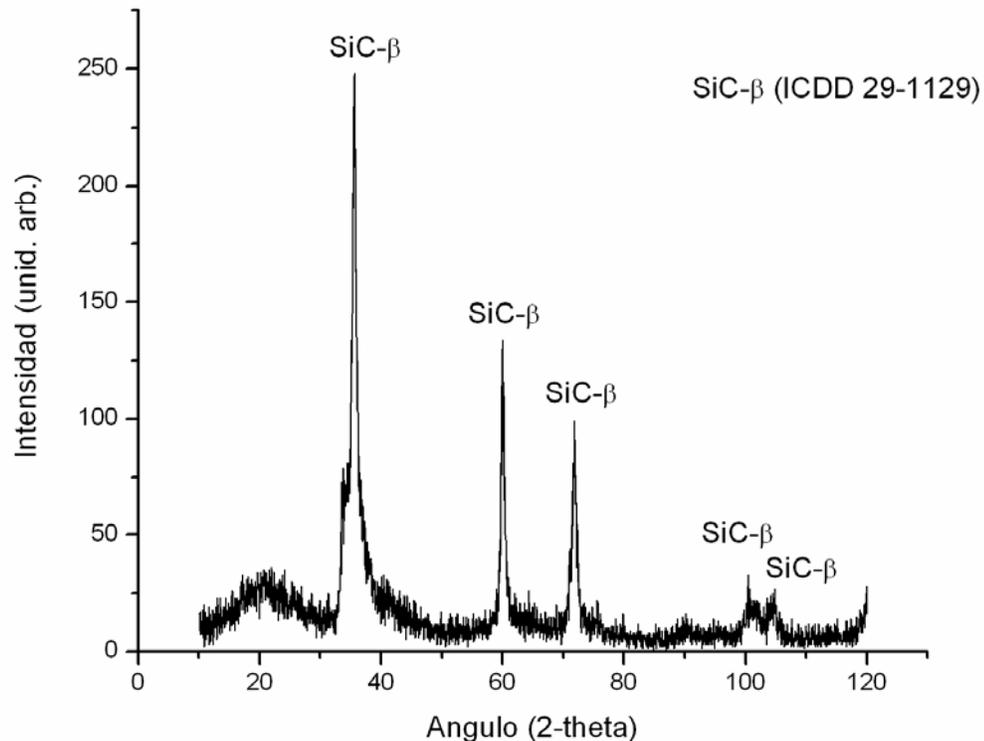


Figura 22 Difracción de rayos X de la pirolisis del gel en el horno convencional

El patrón de difracción indica que la muestra es SiC-β cristalino aunque con un importante grado de amorfización de la muestra. No existe evidencia de otras fases cristalinas tales como sílice o carbono, lo que implica que sí están presentes, tales materiales están en cantidades pequeñas o son amorfos. Debido a que en el difractograma se aprecian claramente los picos del SiC-β y cuya síntesis era el propósito del experimento, no fue necesario caracterizar la muestra mediante un análisis de IR.

Se determinó el tamaño de cristales promedio a partir de la ecuación de Debye-Scherrer ⁸³ midiendo el ancho a la altura media del pico máximo de la línea de difracción de rayos-X (β).

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5-5)$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, y corresponde a 1.5418 Å, y θ es el ángulo de difracción del pico principal (rad.). El valor de β fue calculado siguiendo un ajuste de Lorentz del pico principal (111). El tamaño de los cristales fue alrededor de 14 nm.

5.7 Resultados de la pirólisis polimérica en una fuente de microondas

Una parte importante de este trabajo es la síntesis de SiC vía la pirólisis del gel polimérico empleando microondas como fuente de energía. Se ha comprobado que mediante la pirólisis convencional se obtiene SiC, además la estructura formada fue la cúbica.

Los productos de la pirólisis empleando microondas fueron analizados mediante difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja. La espectroscopía infrarroja constituye una buena técnica para el estudio y caracterización de materiales no cristalinos, ya que nos permite de acuerdo a la posición y ancho de las bandas, interpretar la estructura del material. Debido a que el número de parámetros estructurales es muy grande, para obtener una información más precisa de la estructura del material se requiere utilizar técnicas complementarias tales como microscopía Raman y difracción de rayos X.

En la Fig. 23 se muestran los espectros infrarrojos de los geles pirolizados mediante microondas. En ellos se observa la presencia de una banda de

absorción en los 810 cm^{-1} la cual coincide con la banda atribuida para el SiC en la literatura ^{84, 85}. Además en la muestra P03 se puede observar un pequeño pico en los 612 cm^{-1} el cual algunos investigadores también lo atribuyen a los enlaces Si-C ⁸⁶. La intensidad de absorción del SiC depende del tamaño de los cristales y además del contenido residual de carbono. También se observa una fuerte banda de absorción característica del Si-O entre 1000 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} ⁶² y O-H en una banda ancha en el intervalo de 3200 cm^{-1} a 3600 cm^{-1} . En el espectro se aprecian claramente las bandas de estiramiento C-H en el intervalo de 2840 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} ⁸⁷.

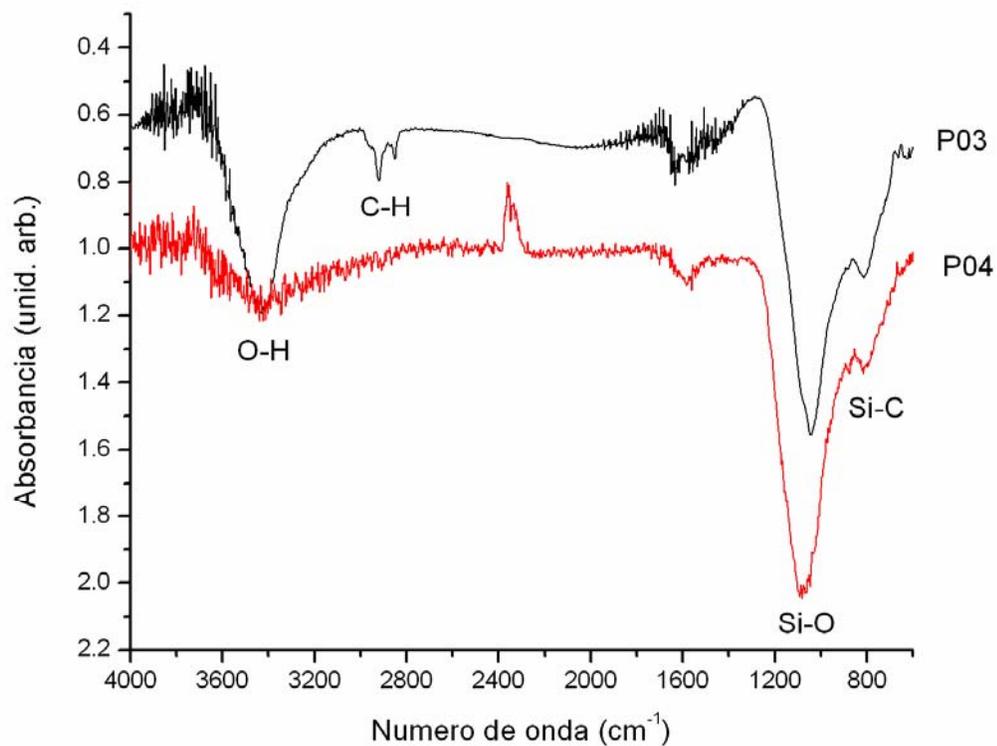


Figura 23 Análisis de Espectroscopia Infrarroja de los geles pirolizados mediante energía de microondas

Las muestras analizadas mediante espectroscopia infrarrojo también se sometieron a un análisis mediante difracción de rayos X. En la Fig. 24 se muestran los difractogramas de dos muestras de gel calentadas mediante microondas, P03 y P04 en tiempos de 60 y 90 minutos respectivamente. Se puede observar la presencia de picos que demuestran la formación de SiC lo cual concuerda con los espectros infrarrojos vistos anteriormente. Los picos y sus intensidades en ángulos 2θ de 35.6° , 60.03° y 71.8° corresponden a SiC- β y no muestra evidencia de otras fases cristalinas. La diferencia en cristalinidad de las dos muestras se puede explicar debido a la diferencia en la temperatura alcanzada.

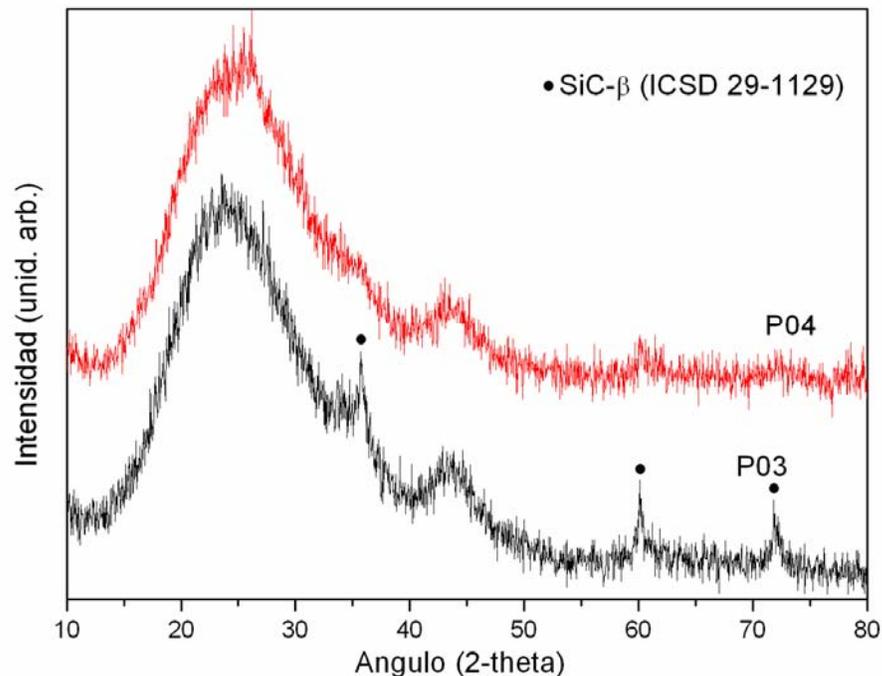


Figura 24. Difracción de rayos X de los geles pirolizados mediante energía de microondas

En las muestras pirolizadas mediante microondas no se observan picos de difracción correspondientes a la cristobalita o al carbono. Se ve la presencia de una cantidad significativa de fase amorfa. Podemos notar que la cristalinidad de

las muestras es menor comparado con la obtenida en la pirólisis en el horno convencional.

En el análisis mediante TEM de las muestras pirolizadas mediante microondas se observó la formación de partículas con un tamaño entre los 50 nm a 150 nm. La difracción de electrones de estas partículas no muestra la formación de policristales de SiC. Los *spots* de difracción analizados pertenecen a diferentes monocristales tanto de SiC como de residuos de componentes orgánicos e inorgánicos de la muestra que tienen un arreglo de corto alcance.

Capítulo 6. Conclusiones

En este trabajo se analizó la formación de SiC empleando microondas como fuente de energía mediante la síntesis vía la reducción carbotérmica de la sílice y mediante la pirólisis polimérica.

Se han hecho varios trabajos de la síntesis de SiC mediante la reducción carbotérmica de la sílice empleando microondas como fuente de energía; en donde únicamente se ha obtenido la fase cúbica del SiC. Debido a muchas investigaciones donde se hace referencia a los efectos que las microondas puedan tener sobre las reacciones, los experimentos fueron diseñados para conocer si las microondas pudieran tener un efecto para que únicamente se sintetizara SiC- β . Por lo que la metodología fue diseñada para tomar en cuenta aspectos cinéticos-termodinámicos de la formación de SiC mediante la síntesis vía la reducción carbotérmica de la sílice y mediante la pirólisis polimérica, y en consecuencia determinar las condiciones y mecanismos de formación del SiC.

De los resultados de ambos métodos se concluye que:

- El carburo de silicio sintetizado fue identificado como SiC- β y no hubo evidencia de la formación de otros politipos.
- Las condiciones cinético-termodinámicas que se presentaron en la síntesis mediante la reducción carbotérmica permitieron la formación de SiC- β únicamente: una temperatura aproximada a 1723°C, tiempo de 1 hora, a una presión atmosférica.
- La formación de SiC- β en los dos métodos de procesamiento se atribuye a las condiciones cinético-termodinámicas que se proporcionan en ambos métodos, por que no se deben exclusivamente a las microondas.
- No se encontró evidencia de que las microondas favorezcan el crecimiento de SiC- β .

- Se encontraron residuos de compuestos organometálicos por lo que no fue posible la descomposición completa del gel polimérico con microondas.
- Las propiedades dieléctricas de la muestra cambiaron a alta temperatura, de tal forma que fue disminuyendo la absorción de energía y como consecuencia la temperatura de la muestra, por lo que se observó un proceso autorregulado.
- La morfología encontrada en la microestructura por MEB sugiere que el mecanismo de formación de SiC involucra la participación de una fase vapor como complemento a la difusión en estado sólido.
- Whiskers de SiC pueden ser producidos mediante la reducción carbotérmica de la sílice empleando microondas como fuente de energía.

Referencias bibliográficas

1. Soukiassian P. Cubic silicon carbide surface reconstructions and Si (C) nanostructures at the atomic scale. *Materials Science and Engineering* 2002; B96:115-31.
2. Fissel A. Artificially layered heteropolytypic structures based on SiC polytypes: molecular beam epitaxy, characterization and properties. *Physics Reports* 2003; 379:149-255.
3. Daulton TL, Bernatowicz TJ, Lewis RS, Messenger S, Stadermann FJ, Amari S. Polytype distribution of circumstellar silicon carbide: microstructural characterization by transmission electron microscopy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 2003; 67(24):4743-67.
4. Masri P. Silicon carbide and silicon carbide-based structures. The physics of epitaxy. *Surface Science Reports* 2002; 48:1-51.
5. Jepps NW, Page TF. Polytypic transformations in silicon carbide. *Progress in Crystal Growth and Characterization* 1983; 7(1-4):259-307.
6. Feng X, Chen Z, Ma J, Zan X, Pu H, Lu G. Epitaxial growth of cubic silicon carbide on silicon by sublimation method. *Optical Materials* 2003; 23:39-42.
7. Yoo WS, Nishino S, Matsunami H. Single crystal growth of hexagonal SiC on cubic SiC by intentional polytype control. *Journal of Crystal Growth* 1990; 99:278-83.
8. Shaffer PTB. A review of the structure of silicon carbide. *Acta Crystallographica. Materials Science and Engineering* 1969; B25:477-88.
9. Carter Jr. CH, Tsvetkov VF, Glass RC *et al.* Progress in SiC: from material growth to commercial device development. *Materials Science and Engineering* 1999; B61-62:1-8.
10. Casaday JB, Johnson RW. Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: a review. *Solid State Electronics* 1996; 39:1409-22.
11. Brylinski C. Silicon carbide for microwave power applications. *Diamond and Related Materials* 1997; 6:1405-13.

12. Boo J-H, Ustin SA, Ho W. Supersonic jet epitaxy of single crystalline cubic SiC thin films on Si substrates from *t*-Butyldimethylsilane. *Thin Solid Films* 1998; 324:124–128.
13. Ishikawa T, Kohtoku Y, Kumagawa K, Yamamura T, Nagasawa T. High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2,200°C. *Letters to Nature* 1998; 391:773-4.
14. Sutton WH. Microwave processing of ceramic materials. *American Ceramic Society Bulletin* 1989; 68:376-86.
15. Clark DE, Folz DC, Jon K. West. Processing materials with microwave energy. *Materials Science and Engineering* 2000; A287:153-8.
16. Bykov YV, Rybakov KI, Semenov VE. High-temperature microwave processing of materials. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2001; 34:R55-R75.
17. Rodríguez CA. Obtención de β -SiC mediante una fuente alterna de energía como las microondas. Universidad Autónoma de Nuevo León. FIME, 1999.
18. Aguilar J, Rodríguez J, Hinojosa M. Microwaves as an energy source for producing β -SiC. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy* 2001; 36:169-77.
19. Dai C, Zhang X, Zhang J, Yang Y, Cao L, Xia F. The synthesis of ultrafine SiC powder by the microwave heating technique. *Journal of Materials Science* 1997; 32:2469-72.
20. JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 1998.
21. Pujar VV, Cawley JD. Effect of stacking faults on the X-ray diffraction profiles of SiC- β powders. *Journal of the American Ceramic Society* 1995; 78:774-82.
22. Pujar VV, Cawley JD. Computer simulations of diffraction effects due to stacking faults in β -SiC: I, simulation results. *Journal of the American Ceramic Society* 1997; 80:1653-62.
23. Pujar VV, Cawley JD. Computer simulations of diffraction effects due to stacking faults in β -SiC: II, simulation results. *Journal of the American Ceramic Society* 2001; 84:2645-51.
24. Clark DE, Sutton WH. Microwave processing of materials. *Annual Reviews in Materials Science* 1996; 26:299-331.

25. Goehlert K, Irmer G, Michalowsky L, Monecke J. Polytype analysis of SiC powders by raman spectroscopy. *Journal of Molecular Structure* 1990; 219:135-40.
26. Jagodzinski H. Polytypism in SiC crystals. *Acta Crystallographica* 1954; 7:300.
27. Powell JA, Will HA. Low-temperature solid-state phase transformations in 2H silicon carbide. *Journal of Applied Physical* 1972; 43:1400-7.
28. Heine V, Cheng C, Needs RJ. The preference of silicon carbide for growth in the metastable cubic form. *Journal of the American Ceramic Society* 1991; 74:2630-3.
29. Ault NN, Crowe JT. Silicon carbide. *American Ceramic Society Bulletin* 1989; 68:1062.
30. Committee on Materials for High-Temperature Semiconductor Devices. *Materials for high-temperature semiconductor devices*. Washington D.C.: National Academy of Sciences, 1995.
31. Ma R, Zhang H, Prasad V, Dudley M. Growth Kinetics and thermal stress in the sublimation growth of silicon carbide. *Crystal Growth & Design* 2002; 2 (3):213-20.
32. Fissel A. Thermodynamic considerations of the epitaxial growth of SiC polytypes. *Journal of Crystal Growth* 2000; 212:438-50.
33. Chen Q-S, Gao P, Hu WR. Effects of induction heating on temperature distribution and growth rate in large-size SiC growth system. *Journal of Crystal Growth* 2004; 266:320-6.
34. Augustine G, Balakrishna V, Brandt CD. Growth and characterization of high-purity SiC single crystals. *Journal of Crystal Growth* 2000; 211:339-42.
35. Meziere J, Ucar M, Blanquet E, Pons M, Ferret P, Di Cioccio L. Modeling and simulation of SiC CVD in the horizontal hot-wall reactor concept. *Journal of Crystal Growth* 2004; 267:436-51
36. Stoldt CR, Carraro C, Ashurst WR, Fritz MC, Gao D, Maboudian R. Novel low-temperature CVD process for silicon carbide MEMS. *The 11th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators* 2001:1-4.
37. Fissel A. Relationship between growth conditions, thermodynamic properties and crystal structure of SiC. *International Journal of the Inorganic Materials* 2001; 3:1273-5.

38. Nájera JJ, Cáceres JI, Ferrero JC, Lane. S. I. Production of silicon containing particles by laser induced reaction of silane with methane, ethane and acetylene. *Journal of the European Ceramic Society* 2002; 22:2371-8.
39. Gupta P, Wang W, Fan L-S. Synthesis of high surface-area SiC through a modified sol-gel route: Control of the pore structure. *Industrial Engineering & Chemistry Research* 2004; 43:4732-9.
40. Mussler BH, Venigalla S, Johnson WC, Rudolph S. Advanced materials & powders. *American Ceramic Society Bulletin* 2000 79:45-56.
41. *Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses*, ASM International, 1991.
42. Cao JJ, MoberlyChan WJ, De Jonghe LC, Gilbert CJ, Ritchie RO. *In Situ Toughened silicon carbide with Al-B-C additions*. *Journal of the American Ceramic Society* 1996; 79:461-9.
43. Neudeck PG. *SiC Technology*. NASA Lewis Research Center, 1998.
44. Chalker PR. Wide bandgap semiconductor materials for high temperature electronics. *Thin Solid Films* 1999; 343-344:616-22.
45. Medvedowsky E. Silicon carbide-based wear-resistant ceramics. *InterCeram* 2001; 50(2):1-5.
46. Buniatyan VV, Aroutiounian VM, Zekentes K, Camara N, Soukiassian P. Silicon carbide TUNNETT diodes. *Solid State Electronics* 2004; 48:1569-78.
47. Na H, Kim H, Adachi K *et al.* High-quality Schottky and Ohmic Contacts in Planar 4H-SiC metal semiconductor field-effect transistors and device performance. *Journal of the Electronic Materials* 2004; 33(2):89-93.
48. Harris CI, Savage S, Konstantinov A, Bakowski M, Ericsson P. Progress towards SiC products. *Applied Surface Science* 2001; 184:393-8.
49. Sutton WH. Microwave processing of ceramics. An overview. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 1992; 269:3-20.
50. Von Hippel A. *Dielectrics and Waves*. New York: Wiley, 1954.
51. Valdez Nava Z. Sinterización de manganitas Ni-Fe empleando microondas como fuente de energía. Universidad Autónoma de Nuevo León. FIME, 2005.

52. García Cavazos FR. Análisis del calentamiento de un material semiconductor mediante microondas. Universidad Autónoma de Nuevo León. FIME, 2005.
53. Katz JD. Microwave sintering of ceramics. *Annual Reviews in Materials Science* 1992; 22:153-70.
54. Ramesh PD, Brandon D, Schachter L. Use of partially oxidized SiC particle bed for microwave sintering of low loss ceramics. *Materials Science and Engineering A* 1999; 266(1-2):211-20.
55. Zhao C, Vleugels J, Groffils C, Luypaert PJ, Van Der Biest O. Hybrid sintering with a tubular susceptor in a cylindrical single-mode microwave furnace. *Acta Materialia* 2000; 48:3795-801.
56. Xie Z, Yang J, Huang X, Huang Y. Microwave processing and properties of ceramics with different dielectric loss. *Journal of the European Ceramic Society* 1999; 19:381-7.
57. Roy R, Agrawal D, Cheng J, Gedevisanishvili S. Full sintering of powdered-metal bodies in a microwave field. *Letters to Nature* 1999; 399:668-70.
58. Goldstein A, Kaplan WD, Singurindi A. Liquid assisted sintering of SiC powders by MW (2.45 GHz) heating. *Journal of the European Ceramic Society* 2002; 22:1891-6.
59. Dai C, Zhang X, Zhang J, Yang Y, Cao L, Xia F. Microwave Synthesis of Ultrafine Silicon Carbide Whiskers. *Journal of the American Ceramic Society* 1997; 80(5):1274-6.
60. Aguilar JA, Pearce JA. Measurement of dielectric properties of alumina at high temperature while exposed to microwaves. *British Ceramic Transactions* 2003; 102:1-5.
61. Aguilar J, Salazar S. Producción de $MgAl_2O_4$, utilizando grafito como auxiliar en el calentamiento. XX Encuentro de Investigación Metalúrgica y V Congreso Internacional en Materiales, Instituto Tecnológico de Saltillo 1998; 544-55.
62. White DA, Oleff SM, Boyer RD, Budinger PA, Fox JR. Preparation of Silicon Carbide from organosilicon gels: I, synthesis and characterization of precursor gels. *Advanced Ceramic Materials* 1987; 2:45-52.
63. White DA, Oleff SM, Fox JR. Preparation of silicon carbide from organosilicon gels: II, gel pyrolysis and SiC characterization. *Advanced Ceramic Materials* 1987; 2:53-9.

64. Suzuki H. Preparation of [beta]-silicon carbide sintered ceramics. *Materials Chemistry and Physics* 1995; 42(1):1-5.
65. Askeland Donald R. *The Science and Engineering of Materials*, Boston: PWS Publishing, 1994.
66. Inomata Y, Inoue Z. Wurtzite-type SiC whiskers obtained by sublimacion method and the thermal stability of the basic polytypes of SiC. *Journal of Ceramic Society of Japan* 1979; 78:133-8.
67. Deshpande SA, Bhatia T, Xu H, Padture NP, Ortiz AL, Cumbreira FL. Microstructural evolution in liquid-phase-sintered SiC: part II, effects of planar defects and seeds in the starting powder. *Journal of the American Ceramic Society* 2001; 84:1585-90.
68. Yao Y, Lee ST, Li FH. Direct synthesis of 2H-SiC nanowhiskers. *Chemical Physics Letters* 2003; 381:628-33.
69. Rambo CR, Martinelli JR, Bressiani AHA. Synthesis of SiC and Cristobalite from rice husk by microwave heating. *Materials Science Forum* 1999; 299-300:63-69.
70. Wu YJ, Wu JS, Qin W, Xu D, Yang ZX, Zhang YF. Synthesis of β -SiC nanowhiskers by high temperature evaporation of solid reactants. *Materials Letters* 2004; 58:2295-8.
71. Vix-Guterl C, Alix I, Ehrburger P. Synthesis of tubular silicon carbide (SiC) from a carbon-silica material by using a reactive replica technique: mechanism of formation of SiC. *Acta Materialia* 2004; 52(6):1639-51.
72. Kavecky S, Janekova B, Madejova J, Sajgalik P. Silicon carbide powder synthesis by chemical vapour deposition from silane/acetylene reaction system. *Journal of the European Ceramic Society* 2000; 20(12):1939-46.
73. Koumoto K, Takeda S, Pai CH, Sato T, Yanagida Hiroaki. High-resolution electron microscopy observations of stacking faults in β -SiC. *Journal of the American Ceramic Society* 1989; 72:1985-7.
74. Ortiz AL, Sánchez-Bajo F, Cumbreira FL, Guiberteau F. X-ray powder diffraction analysis of a silicon carbide-based ceramic. *Materials Letters* 2001; 49:137-45.
75. Porter DA, Easterling KE. *Phase transformations in metals and alloys*. Chapman and Hall, 1992.

76. Krstic VD. Production of fine, high-purity beta silicon carbide powders. *Journal of the American Ceramic Society* 1992; 75(1):170-4.
77. Seo WS, Koumoto K, Aria S. Morphology and stacking faults of β -silicon carbide whisker synthesized by carbothermal reduction. *Journal of the American Ceramic Society* 2000; 83(10):2584-92.
78. Filsinger DH, Bourrie DB. Silica to silicon: Key carbothermic reactions and kinetics. *Journal of the American Ceramic Society* 1990; 73(6):1726-32.
79. Biernacki JJ, Wotzak GP. Stoichiometry of the C + SiO₂ Reaction. *Journal of the American Ceramic Society* 1989; 72(1):122-9.
80. Chrysanthou A, Grieveson P, Jha A. Formation of silicon carbide whiskers and their microstructure. *Journal of Materials Science* 1991; 26:3463-76.
81. Hu JQ, Lu QY, Tang KB *et al.* Synthesis and characterization of SiC nanowires through a reduction-carburization route. *Journal of Physical Chemistry B* 2000; 104:5251-4.
82. Chaussende D, Ferro G, Monteil Y. Vapour-liquid-solid mechanism for the growth of SiC homoepitaxial layers by VPE. *Journal of Crystal Growth* 2002; 234:63-9.
83. Cullity BD. *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, INC., 1978.
84. Han W, Fan S, Li Q, Liang W, Gu B, Yu D. Continuous synthesis and characterization of silicon carbide nanorods. *Chemical Physics Letters* 1997; 265:374-8.
85. Zhao Q, Li JC, Zhou H, Wang H., Wang B, Yan H. Parameters determining crystallinity in β -SiC thin films prepared by catalytic chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth* 2004; 260:176-80.
86. Xie E, Zhang Z, Ma Z, Lin Hongfeng , He D. Epitaxial growth of β -SiC by rf sputtering on silicon substrates and its porosity by electrochemical anodization. *Optical Materials* 2003; 23:157-61.
87. Silverstein RM, Webster FX. *Spectrometric identification of organic compounds*, John Wiley & Sons, Inc., 1998.

Índice de Tablas y Figuras

Tabla 1. Parámetros de red de algunos politipos del SiC	17
Tabla 2. Reactivos químicos empleados en la obtención de polímeros inorgánicos	47
Tabla 3. Cantidades y relación molar de los reactivos químicos.....	47
Tabla 4. Máximas temperaturas logradas por las muestras sintetizadas vía la reducción carbotérmica de la sílice	61
Figura 1. Unidad estructural fundamental del SiC.....	14
Figura 2. Secuencias de apilamiento en el SiC.....	15
Figura 3. Modelos estructurales con su correspondiente diagrama de secuencia de apilamiento para las 4 estructuras politípicas más comunes.	17
Figura 4. El espectro electromagnético.....	29
Figura 5. Interacción de la microondas con diferentes materiales.	31
Figura 6. Distintos tipos de polarización que se presentan en los materiales.	33
Figura 7. Comparación de perfiles térmicos en el calentamiento volumétrico y el calentamiento por conducción térmica.....	36
Figura 8. Esquema del arreglo de la mezcla SiO ₂ /C en el crisol.....	43
Figura 9. Fotografía del arreglo experimental para la síntesis vía la reducción carbotérmica de la sílice.	45
Figura 10. Esquema general de la obtención de SiC vía la pirólisis polimérica.....	49
Figura 11. Esquema del arreglo experimental en el horno convencional.....	50
Figura 12. Fotografía del arreglo experimental del gel polimérico en la fuente de microondas.	52
Figura 13. Resultado del análisis termogravimétrico del grafito.....	54
Figura 14. Resultado de difracción de rayos X del grafito.....	55

Figura 15. Resultado de difracción de rayos X de la sílice	56
Figura 16. Análisis de difracción de rayos X del gel polimérico... ..	58
Figura 17. Análisis termogravimétrico del gel polimérico... ..	59
Figura 18. Fotografía de la mezcla SiO ₂ /C en el crisol antes y después de su procesamiento	60
Figura 19. Resultados de difracción de rayos X de la síntesis mediante la reducción carbotérmica de la sílice.....	62
Figura 20. Gráfica de temperatura contra tiempo del calentamiento de la mezcla SiO ₂ /3C	66
Figura 21. Micrografía de MEB de muestras sintetizadas mediante la reducción carbotérmica de la sílice	69
Figura 22. Difracción de rayos X de la pirolisis del gel en el horno convencional	71
Figura 23. Resultados de espectroscopía infrarroja de los geles pirolizados mediante energía de microondas.....	73
Figura 24. Resultados de difracción de rayos X de los geles pirolizados mediante energía de microondas.....	74