

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



SINTESIS Y SINTERIZACION DE SiC Y Si₃N₄ A PARTIR
DE LA CASCARILLA DE ARROZ

TESIS

QUE CON OPCION A TITULO DE MAESTRO EN CIENCIAS
CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA CERAMICA

PRESENTA:

BRENDA DRAIS TREVIÑO CARDONA

CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO DE
MATERIALES CERAMICOS

MONTERREY, N. L.

NOVIEMBRE DE 2001

TM

Z5521

FCQ

2001

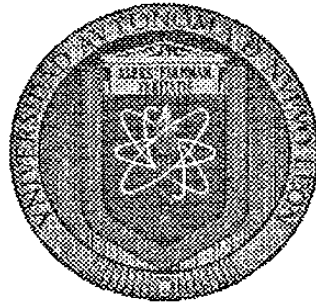
T7



1020146934

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS SUPERIORES



**SÍNTESIS Y SINTERIZACIÓN DE SiC Y Si₃N₄ A PARTIR DE
LA CASCARILLA DE ARROZ**

TESIS

QUE CON OPCIÓN A TÍTULO DE MAESTRO EN CIENCIAS CON
ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA CERÁMICA

PRESENTA

BRENDA IRAÍS TREVIÑO CARDONA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO DE
MATERIALES CERÁMICOS

MONTERREY, N. L., MÉXICO

NOVIEMBRE 2001

0150-78660

TH
Z5521
FCQ
2001
T7



FONDO
TESIS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

La Tesis presentada por Brenda Iraís Treviño Cardona
titulada:

**Síntesis y Sinterización de SiC y Si₃N₄ a partir de
la cascarilla de arroz**

Ha sido aceptada como requisito parcial para optar al grado de
Maestro en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Cerámica.

Dra. Ma. Idalia Gómez de la Fuente
Presidente y Asesor

Dr. Azael Martínez de la Cruz
Secretario

Dr. Ventura Rodríguez Lugo
Vocal y Co - Asesor

M.C. Lorena Leticia Garza Tovar
Suplente

Dra. Cecilia O. Rodríguez González.
Coordinadora de la Escuela de Graduados en Ciencias

Monterrey, N. L.

Noviembre del 2001



DEDICATORIAS

A Dios, por darme la vida y por poner en mi camino a tantas personas maravillosas.

A mi Mamá que ha sido el mejor ejemplo de superación y esfuerzo, porque ha luchado toda su vida para darnos lo mejor.

A mis hermanos Myriam, César y Quique que son mi motivo para ser cada vez mejor.....los amo chicos.

A mis abuelitos Ricardo y Santitos y a mi Tía Toña por quererme y cuidarme tanto, por siempre estar conmigo cuando más los necesito.

A Javier por toda la felicidad que me ha dado, por cruzarse en mi camino y ser un excelente compañero de vida y sobre todo por aguantarme y comprenderme tanto, TE AMO, Javichi.

Este trabajo va para ustedes

LOS QUIERO MAS QUE AYER.....PERO MENOS QUE MAÑANA !!!

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Leticia Myr'am Torres Guerra por iniciarme en el mundo de la ciencia, porque sin ella el CIDEMAC no existiría y yo no hubiese podido tener la oportunidad de una buena formación científica.

A la Dra. Idalia Gómez de la Fuente por permitirme formar parte de su equipo de trabajo, por ayudarme en mi formación investigadora, por darme este hermoso proyecto, pero sobre todo por su apoyo incondicional, por siempre compartir su alegría conmigo y por darme ánimos cuando todo parecía ir mal, en esos momentos difíciles siempre decía *lo vamos a lograr!!!*, y solo espero que ella haya quedado tan contenta de trabajar conmigo como yo con ella. MUCHAS GRACIAS!!!!!!!

Al Dr. Azael Martínez de la Cruz por su apoyo y ayuda en un tiempo en que parecía estar perdida, le dio la luz a mi camino para que pudiera seguir con mi investigación.

Al Dr. Ventura Rodríguez Lugo por las facilidades otorgadas para el uso de las instalaciones del ININ, por su asesoría y por el apoyo para el término de esta tesis.

A la M. C. Lorena Leticia Garza Tovar por compartir conmigo sus conocimientos, por ayudarme a afinar los detalles de esta tesis.

Toda investigación científica no podría llevarse a cabo sin el apoyo de proyectos e instituciones que creen en la capacidad de científicos mexicanos para obtener buenos resultados por lo tanto quiero

agradecer al CONACYT por darme la beca 144486, a los proyectos PAICYT CA387-00 Y CA540-01, Proyectos de la Red Nacional de Cerámica INFOTEC - CONACYT 600-3-1 y 600-2-1, Proyecto RI-600-2-2.

Al M. C. Fco. Enrique Longoria por siempre sacarme de problemas y sobre todo por ser un excelente amigo, gracias *Qui*.

Al Q.C.B. Hugo Fonseca Oviedo por su valiosa ayuda y paciencia para enseñarme a utilizar todos los equipos del laboratorio.

Al M. C. Isaías Juárez Ramírez por ayudarme en cualquier problema o duda que tuviera, por su disposición para siempre ayudar a los demás.

A la M. C. Aracely Hernández por su ayuda en la medición de área superficial.

Al Ing. José Luis Nerio Macías por su ayuda en la hermetización del horno tubular sin la cual esta historia que les contaré no hubiese llegado a un final feliz.

Al Ing. Omar Garza por su ayuda en la operación del Microscopio Electrónico de Barrido en el DIMAT de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.

A la Q. I. Lucía Martínez Ayala por haber hecho de mi estancia en el ININ Toluca muy placentera y darme apoyo moral en mi primer 10 de Mayo fuera de casa.

A la Q. Leticia Carapio por su tiempo y ayuda en la operación del Microscopio Electrónico de Barrido del ININ.

A la familia Cruz Cantú por quererme y cuidarme tanto, especialmente a Soco, Pancho y Paty.

A todos mis compañeros y amigos que hicieron de estos dos años una estancia muy agradable, especialmente a mis compañeritos de generación Silvi, Wen, Maggie, Geris y Paco; también quiero agradecer su amistad a Adri Govea, Maryangel y especialmente a mi gran amiga Lucy quienes me ayudaron como se dice por ahí a salir del cascarón, agradezco también por darle alegría a mis días a Arturo, Anabel, Bella, Massiel, y a los *chaneques* Gerardo Ramírez, Pablo e Hiram, todos ustedes tienen un lugar muy especial en mi corazón GRACIAS!!!!!!!

INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS.....	4
CAPÍTULO 1 LA CASCARILLA DE ARROZ SUS CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES	
1.1 El arroz.....	6
1.2 La cascarilla de arroz.....	8
1.3 Morfología y estructura de la cascarilla de arroz.....	9
1.4 Propiedades y características de la cascarilla de arroz.....	10
1.5 Composición química de la cascarilla de arroz.....	11
1.6 Usos y aplicaciones de la cascarilla de arroz.....	12
CAPÍTULO 2 CARBURO Y NITRURO DE SILICIO	
2.1 El carácter de los enlaces.....	15
2.2 El carburo de silicio.....	16
2.2.1 Descubrimiento.....	16
2.2.2 Métodos modernos de síntesis.....	17
2.2.3 Estructura cristalina, politipismo y defectos.....	18
2.2.4 Propiedades y aplicaciones.....	21
2.2.5 Procesos de producción.....	22
2.3 El nitruro de silicio.....	24
2.3.1 Polimorfos del nitruro de silicio.....	24
2.3.2 Procesos de producción.....	26
CAPÍTULO 3 PROCESOS DE SINTERIZACIÓN	
3.1 Sinterización.....	29
3.2 Rutas de fabricación de cerámicas.....	29
3.3 Sinterización en fase líquida.....	30
3.3.1 Factores termodinámicos y cinéticos clave.....	31
3.3.1.1 Conceptos de diagrama de fases.....	31

3.3.1.2	Energías interfaciales.....	31
3.3.1.3	Mojado, dispersión, penetración y segregación.....	32
3.3.1.4	Ángulo de contacto.....	32
3.3.1.5	Solubilidad.....	33
3.3.1.6	Fuerza de contacto.....	33
3.3.1.7	Contacto de formación.....	34
3.4	Etapa de calentamiento y fusión.....	34
3.4.1	Formación del fundido.....	35
3.4.2	Fragmentación de partícula.....	35
3.4.3	Rearreglo.....	35
3.5	Etapa de solución - precipitación.....	37
3.5.1	Acomodo de forma de grano.....	37
3.5.2	Densificación.....	38
3.5.3	Coalescencia.....	38
3.5.4	Llenado de poros.....	39
3.6	Unión microestructural.....	40
3.6.1	Etapa final de densificación.....	40
3.6.2	Crecimiento de grano.....	40
 CAPÍTULO 4 DESARROLLO EXPERIMENTAL		
4.1	Caracterización de la materia prima.....	42
4.1.1	Análisis químico.....	42
4.1.2	Densidad.....	42
4.1.3	Análisis térmico (ATG/ATD).....	43
4.1.4	Espectrometría de Infra - rojo (FTIR).....	44
4.1.5	Difracción de Rayos - X.....	44
4.1.6	Microscopía Electrónica de Barrido.....	45

4.1.7	Microdureza.....	46
4.2	Purificación de la cascarilla de arroz.....	47
4.3	Obtención de ceniza de la cascarilla de arroz.....	47
4.4	Obtención de carburo de silicio.....	48
4.5	Obtención de nitruro de silicio.....	48
4.6	Purificación de SiC y Si ₃ N ₄	49
4.7	Sinterización de SiC y Si ₃ N ₄	50
CAPÍTULO 5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS		
5.1	Obtención de ceniza de cascarilla de arroz.....	53
5.2	Análisis químico.....	55
5.2.1	Cascarilla de arroz.....	55
5.2.2	Ceniza de cascarilla de arroz.....	55
5.3	Densidad.....	56
5.4	Análisis térmico.....	56
5.4.1	Cascarilla de arroz.....	56
5.5	Espectrometría de Infra - rojo.....	58
5.5.1	Cascarilla de arroz.....	60
5.5.2	Ceniza de cascarilla de arroz.....	61
5.5.3	Carburo de silicio.....	62
5.5.4	Nitruro de silicio.....	63
5.6	Difracción de Rayos - X.....	64
5.6.1	Ceniza de cascarilla de arroz.....	64
5.6.2	Carburo de silicio.....	65
5.6.3	Nitruro de silicio.....	66
5.7	Microscopía Electrónica de Barrido.....	69

5.7.1	Cascarilla de arroz.....	69
5.7.2	Ceniza de cascarilla de arroz.....	70
5.7.3	Carburo de silicio.....	72
5.7.4	Nitruro de silicio.....	77
5.7.5	Sinterización con aditivos	83
5.7.5.1	Sinterización con $Y_2O_3 - Al_2O_3 = 0,5$ % en peso.....	83
5.7.5.2	Sinterización con $Y_2O_3 - Al_2O_3 = 1,0$ % en peso.....	88
5.7.5.3	Sinterización con $Y_2O_3 - Al_2O_3 = 2,5$ % en peso.....	95
5.7.5.4	Sinterización con $Y_2O_3 - Al_2O_3 = 5,0$ % en peso.....	98
5.7.5.5	Sinterización con $Y_2O_3 - Al_2O_3 = 10,0$ % en peso.....	101
5.8	Ensayos de Microdureza.....	106
CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES		109
BIBLIOGRAFÍA		111

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2,1	Carácter de los enlaces.....	15
Tabla 2,2	Datos cristalográficos de los polimorfos de SiC.....	21
Tabla 2,3	Propiedades físicas del SiC.....	21
Tabla 2,4	Datos cristalográficos de los polimorfos de Si ₃ N ₄	25
Tabla 2,5	Características físicas del Si ₃ N ₄	27
Tabla 4,1	Condiciones experimentales en el análisis térmico.....	43
Tabla 4,2	Composición de las mezclas para sinterizar.....	50
Tabla 5,1	Porcentajes de obtención de cenizas de cascarilla de arroz	54
Tabla 5,2	Análisis químico de la cascarilla de arroz.....	55
Tabla 5,3	Análisis químico de las cenizas de cascarilla de arroz.....	56
Tabla 5,4	Valores de densidad.....	56
Tabla 5,5	Bandas de absorción infrarroja.....	59
Tabla 5,6	Bandas de absorción IR de los productos de interés.....	59
Tabla 5,7	Valores de microdureza.....	107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1,1	Estructura de un grano de arroz.....	9
Figura 2,1	Estructura del β -SiC.....	19
Figura 2,2	Politipos del SiC.....	20
Figura 2,3	Estructura del α - S_3N_4	25
Figura 3,1	Diagrama de solución - precipitación.....	37
Figura 3,2	Pasos más importantes para el crecimiento de grano por coalescencia.....	38
Figura 3,3	Cuatro posibles mecanismos de coalescencia del contacto entre granos.....	39
Figura 5,1	Termograma de cascarilla de arroz en atmósfera de aire.....	57
Figura 5,2	Termograma de la cascarilla de arroz en atmósfera de argón.....	58
Figura 5,3	Espectro de Infrarrojo de la cascarilla de arroz.....	60
Figura 5,4	Espectro de Infrarrojo de las cenizas de cascarilla de arroz.....	61
Figura 5,5	Espectro infrarrojo de la ceniza tratada a 1400 ° C por 8 horas en argón.....	62
Figura 5,6	Espectro infrarrojo de las cenizas tratadas a 1400° C en nitrógeno por 6 horas.....	63
Figura 5,7	Difractograma de las cenizas de cascarilla de arroz resultantes de la primera pirólisis.....	64
Figura 5,8	Difractograma de evolución de las cenizas de cascarilla de arroz tratadas a 1400° C en atmósfera de argón.....	65
Figura 5,9	Difractograma de las cenizas tratadas a 6 horas en nitrógeno.....	67

Figura 5,10	Evolución de los difractogramas de las cenizas de cascarilla de arroz tratadas en atmósfera de nitrógeno por 6 horas.....	68
Figura 5,11	Micrografía de electrones retrodispersados de la cascarilla de arroz.....	69
Figura 5,12	Micrografía de la parte interna de la cascarilla de arroz después de ser sometida a la primera pirólisis.....	70
Figura 5,13	Vista transversal de las cenizas de la cascarilla de arroz.....	71
Figura 5,14	Micrografía de electrones secundarios de la ceniza a 1400 °C por 8 horas.....	72
Figura 5,15	Espectro de dispersión de energía de Rayos-X (EDS) de ceniza a 1400°C por 8 hrs.....	73
Figura 5,16	Micrografía de electrones secundarios de whiskers de carburo de silicio.....	74
Figura 5,17	Micrografía de electrones secundarios de la pared de la cascarilla de arroz pirolizada a 1400°C por 8 horas.....	75
Figura 5,18	Espectro de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) de la parte interna de la cascarilla de arroz pirolizada a 1400°C por 8 horas.....	76
Figura 5,19	Micrografía de la ceniza pirolizada a 1250°C por 6 hrs. en atmósfera de nitrógeno.....	77
Figura 5,20	EDS de la ceniza pirolizada en atmósfera de nitrógeno a 1250°C por 6 horas.....	78
Figura 5,21	Micrografía de electrones secundarios de diferentes morfologías obtenidas al pirolizar la ceniza a 1350°C por 6 horas en atmósfera de nitrógeno.....	79

Figura 5,22a	EDS del whisker 1 obtenido al pirolizar la ceniza a 1350°C por 6 horas en N ₂	80
Figura 5,22b	EDS del whisker 2 obtenido al pirolizar la ceniza a 1350°C por 6 horas en N ₂	81
Figura 5,22c	EDS del material aglomerado obtenido al pirolizar la ceniza a 1350°C por 6 horas en atmósfera de N ₂	81
Figura 5,23	Micrografía de electrones secundarios de whiskers de Si ₃ N ₄ aglomerados.....	82
Figura 5,24	EDS de whiskers aglomerados.....	82
Figura 5,25	Micrografía de la muestra sinterizada de composición x=0.5 % de Y ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃	84
Figura 5,26	EDS de partículas encontradas en la muestra sinterizada de composición x = 0,5 % de Y ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃ ...	84
Figura 5,27	Micrografía de placas de nitruro de silicio.....	85
Figura 5,28	EDS de placas de nitruro de silicio.....	86
Figura 5,29	Micrografía de electrones retrodispersados de gotas de fase líquida.....	87
Figura 5,30	EDS de gotas de fase líquida encontradas en la muestra sinterizada a 1400°C por 6 horas en atmósfera de nitrógeno agregando 0,5% en peso de Y ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃	87
Figura 5,31	Micrografía de la muestra sinterizada agregando 1% de los aditivos.....	88
Figura 5,32	EDS general de la muestra sinterizada con 1% de Y ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃	89
Figura 5,33	Partícula de material sinterizado en forma de hélice.....	90

Figura 5,34	EDS de la morfología en hélice.....	90
Figura 5,35	Micrografía de whisker en forma de barra con diversos tipos de defectos.....	91
Figura 5,36	EDS del whisker en forma de barra.....	92
Figura 5,37	Micrografía del whisker tipo cinta.....	93
Figura 5,38	EDS de whisker tipo cinta.....	93
Figura 5,39	Micrografía de una muestra sinterizada con $Y_2O_3 - Al_2O_3 = 1\%$ en peso en la zona de fase líquida.....	94
Figura 5,40	EDS de la zona de fase líquida de una muestra sinterizada con $Y_2O_3 - Al_2O_3 = 1\%$	95
Figura 5,41	Vista general de la muestra sinterizada con 2,5 % de $Y_2O_3 - Al_2O_3$	96
Figura 5,42	EDS general de la muestra sinterizada con 2,5% de $Y_2O_3 - Al_2O_3$	96
Figura 5,43	Micrografía de whiskers embebidos en la fase líquida.....	97
Figura 5,44	EDS de whiskers embebidos en la fase líquida.....	98
Figura 5,45	Vista general de la muestra sinterizada con 5% de $Y_2O_3 - Al_2O_3$	99
Figura 5,46	EDS de la muestra sinterizada con 5% en peso de $Y_2O_3 - Al_2O_3$	99
Figura 5,47	Micrografía de una muestra sinterizada con 5% en peso de $Y_2O_3 - Al_2O_3$	100
Figura 5,48	EDS de una muestra sinterizada con 5% en peso de $Y_2O_3 - Al_2O_3$	101
Figura 5,49	Vista general de la muestra sinterizada con 10% de los aditivos.....	102

Figura 5,50 EDS general de la muestra sinterizada con 10% de los
aditivos..... 102

Figura 5,51 Micrografía de placas de material uniéndose por los
extremos..... 103

Figura 5,52 EDS de placas de material uniéndose por los extremos.. 104

Figura 5,53 EDS de gotas en los extremos de los whiskers..... 104

Figura 5,54 Gráfico de microdureza vs. % de aditivos..... 107

INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo, el objetivo es sintetizar y sinterizar dos compuestos cerámicos de alta tecnología como son el Carburo de Silicio (SiC) y Nitruro de Silicio (Si₃N₄), cuyas aplicaciones ingenieriles a elevadas temperaturas debido a su elevado punto de disociación, alta dureza, inercia química, así como resistencia a los choques térmicos, los hacen compuestos de gran interés para la industria.

Se utilizará la cascarilla de arroz como fuente de silicio y carbón, sometiéndolo a diversos procesos de pirólisis en atmósferas controladas, el proceso es similar al proceso industrial denominado carbotérmico. Sin embargo, una de las diferencias del proceso que se utiliza en este trabajo con el proceso industrial son el bajo costo, además de obtener sílice y carbón en estado amorfo.

Por su importancia mundial entre los cereales, el arroz ocupa el segundo lugar y constituye la base del régimen alimenticio de casi la mitad de la población mundial.

Para que el arroz sea apto para el consumo humano tiene que ser sometido a una serie de operaciones industriales que constituyen el proceso de refinación. Todo lo que se obtiene del arroz cáscara después de la refinación puede ser aprovechado; entre los distintos subproductos, e menos utilizado por sus características, es la envoltura floral, el estuche que en la maduración recubre el grano, es decir la cascarilla. ⁽¹⁾

La cascarilla fue considerada durante muchos siglos como un subproducto sumamente útil del cultivo del arroz, incluso hoy día, en algunas de las sociedades menos opulentas, sigue recogiénndose y utilizándose cuidadosamente. Sin embargo, en las principales zonas cerealistas del mundo, la cascarilla pasó a ser considerada como una compañía mo esta del grano.

La producción de la cascarilla de arroz corresponde entre 20 al 23 % en peso de la producción bruta; lo que constituye una cantidad importante en la producción de este subproducto, que se convierte en un contaminante del medio, el cual puede ser transformado en materiales con un valor agregado a través de procesos adecuados.

La cascarilla de arroz tiene la propiedad de ser dura, leñosa, es voluminosa, tiene un bajo valor nutritivo y es difícil de reducir a pacas densas. Estas cualidades son las que la hacen un subproducto de poca importancia, convirtiéndose de esta forma en un material natural que se derrocha abundantemente, generalmente en perjuicio del medio ambiente, ya que al no tener una aplicación práctica y al generarse en grandes volúmenes, generalmente se tira a los ríos o se deposita al aire libre.

La cascarilla de arroz tiene grandes cantidades de silicio absorbido en su estructura celular, aproximadamente el 95% de las cenizas corresponde a la sílice.

En el capítulo 1 se describe a naturaleza de la cascarilla de arroz, sus propiedades, composición química y usos, donde se puede apreciar a a

cascarilla no sólo como un desecho agroindustrial; sino como una materia prima para la utilización en la industria cerámica.

En el capítulo 2 se presentan los orígenes físico - químicos de SiC y Si₃N₄, los diversos procesos de obtención, así como sus potenciales aplicaciones.

En el capítulo 3 se describen los diversos procesos de densificación aplicables a cerámicas como carburo de silicio y nitruro de silicio, con la finalidad de fundamentar el proceso de sinterización que se utilizará en este trabajo.

El capítulo 4 comprende los procesos de obtención utilizados en este trabajo, comenzando por la caracterización de la materia prima y los productos finales utilizando técnicas analíticas como la Absorción atómica, Difracción de Rayos X, Análisis Térmico, Espectrometría de Infrarrojo (FTIR), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microdureza.

En el capítulo 5 se presentan los resultados y la discusión de los mismos, para finalmente exponer las conclusiones obtenidas del presente trabajo de investigación en el capítulo 6.

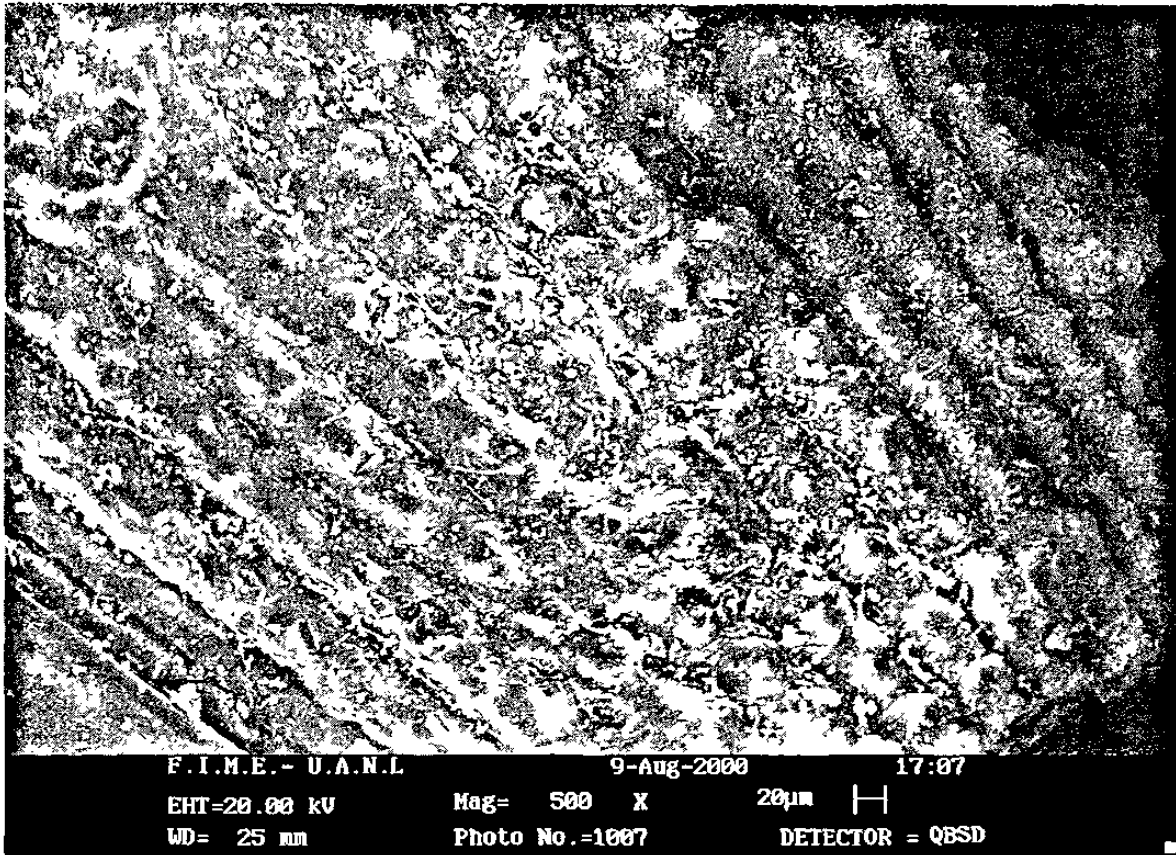
OBJETIVOS

- Obtener y caracterizar la sílice contenida en las cenizas de la cascarilla de arroz.
- Sintetizar el carburo de silicio y nitruro de silicio a partir de las cenizas obtenidas de la cascarilla de arroz.
- Sinterizar el SiC y Si₃N₄ utilizando aditivos de sinterización.

CAPÍTULO 1

LA CASCARILLA DE ARROZ

SUS CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES



1.1 EL ARROZ

Es uno de los cereales más populares, ya que aproximadamente en la mitad del mundo, incluyendo todo el Este y Sudeste de Asia, estas zonas son muy dependientes del arroz ya que lo consideran como un producto alimenticio de primera necesidad; e 95% de la producción mundial sirve de alimento a los humanos.

La planta de arroz cultivada *Oryza sativa*, es una especie de la familia de las *Gramineae*, crece alrededor de 1,2 m de altura, las hojas son largas y aplanadas, están hechas en forma de espigas y producen fruto o grano.

El origen de la cultura del arroz comenzó en la India en el año 3000 A.C. La cultura del arroz se extendió gradualmente hacia el oeste y fue introducida al Sur de Europa en la Era Medieval.

Con excepción de un tipo llamado arroz superficial, la planta crece sumergida en la tierra en el plano costero, en los deltas de la marea, y en las cuencas de los ríos tropicales, semitropicales y regiones templadas.⁽²⁾

Las semillas son sembradas en camas preparadas, y cuando las semillas tienen entre 25 y 50 días, son transplantadas al campo, y son sumergidas de 5 a 10 cm en agua, permaneciendo ahí durante la temporada de crecimiento que es alrededor de 120 días. La cosecha del grano de arroz, conocida como arrozal, está rodeada por la cascarilla.

El arroz es una planta que posee raíces fibrosas y delgadas, tallo erecto, cilíndrico y hueco, con 3 o 4 nudos; altura variable hasta de 1,40 m

o más; hojas lineales de 50 a 75 cm de longitud, por 1 a 2 cm de ancho; el fruto es una carióspside vestido (fruto seco vulgarmente llamado grano), tienen un color ocre o amarillo (arroz palay) que al pulirse queda blanco. La carióspside está envuelta por una lema y una palea que constituyen las estructuras que forman la cáscara, debajo de ésta se encuentra el pericarpio, la testa, que es la cubierta de la semilla, la capa de aleurona y el endospermo; el endospermo es la estructura más interna del grano, la disposición de sus células común a todas las variedades, es en forma enladrillada, radial, en torno al centro. Las células del centro, son casi isodiamétricas; el germen se encuentra en la concavidad de la región abdominal inferior del grano, está cubierta por la aleurona, el tegmen y el pericarpio.⁽³⁾

La molinda usualmente remueve la cascarilla y las capas de fibra del grano. El arroz que es procesado para remover únicamente la cascarilla, es llamado arroz café, contiene cerca del 8 % de proteínas y pequeñas cantidades de grasa y es una fuente de tiamina, niacina, riboflavina, hierro, y calcio.

La cascarilla es usada como combustible, empaque de material, en trituradoras, en la producción de fertilizantes y en la manufactura de un compuesto químico industrial llamado furfural. La paja es usada como alimento, camas de ganado, tejados de paja, colchonetas, prendas, material para empacar y escobas de paja.

Los principales países productores de arroz son China, India, Japón, Bangladesh, Indonesia, Tailandia, y Burma. Otros productores importantes son Vietnam, Brasil, Corea del Sur, Filipinas y Estados Unidos.

A finales del siglo XX, la cosecha de arroz a nivel mundial tuvo un promedio de producción entre 363,200,000 y 431,300,000 toneladas anuales y fue cultivado en 358,000,000 acres aproximadamente (145,000,000 hectáreas).⁽³⁾

Otra variedad de arroz, el llamado arroz Índico, o arroz de agua (especies *Zizania aquatica*), hierba áspera de la familia de las *Poaceae* cuyos granos, a menudo son considerados como deliciosos, han sido un alimento importante para los indios norteamericanos.

A pesar de su nombre, la planta no se relaciona al arroz (*Oryza sativa*). El arroz salvaje crece en aguas poco profundas en pantanos y a lo largo de las orillas de los lagos de Norteamérica.⁽²⁾

La cascarilla de arroz utilizado en el presente trabajo corresponde a una especie híbrida de arroz índico, obtenido especialmente para su producción en la zona Sur del Estado de Tamaulipas.

1.2 LA CASCARILLA DE ARROZ.

A partir de la transformación de la cascarilla de arroz, mediante los procesos adecuados, se obtienen productos de potencial aplicación y de bajo costo para la industria. Así mismo se contribuye a evitar la contaminación del medio ambiente, resultante de este tipo de productos que por lo regular son únicamente desechos de las cosechas y que, en el caso de la cascarilla de arroz, adquieren gran importancia debido a sus volúmenes.

1.3 MORFOLOGÍA Y ESTRUCTURA DE LA CASCARILLA DE ARROZ.^(1,3)

La cascarilla de arroz, se compone de dos mitades trabadas entre sí, la más grande se denomina *ema*, y la más pequeña, *pa ea*, la trabazón de las dos es lo que dificulta la separación de la cascarilla.

En la Figura 1,1 se puede observar que en la cascarilla se distinguen cuatro paredes; la cutícula cubre la epidermis externa, entre ésta y la epidermis interna se encuentran el esclerénquima y la parénquima. En a epidermis externa pueden observarse, las estructuras a las que por su morfología se les denomina "pelos", éstos aparecen de forma abundante en la variedad de la especie Japónica; en la subespecie Indica, los pelos están generalmente ausentes. La cutícula bastante gruesa, recubre la epidermis que está formada por células sinuosas, muy síceas y los pelos.

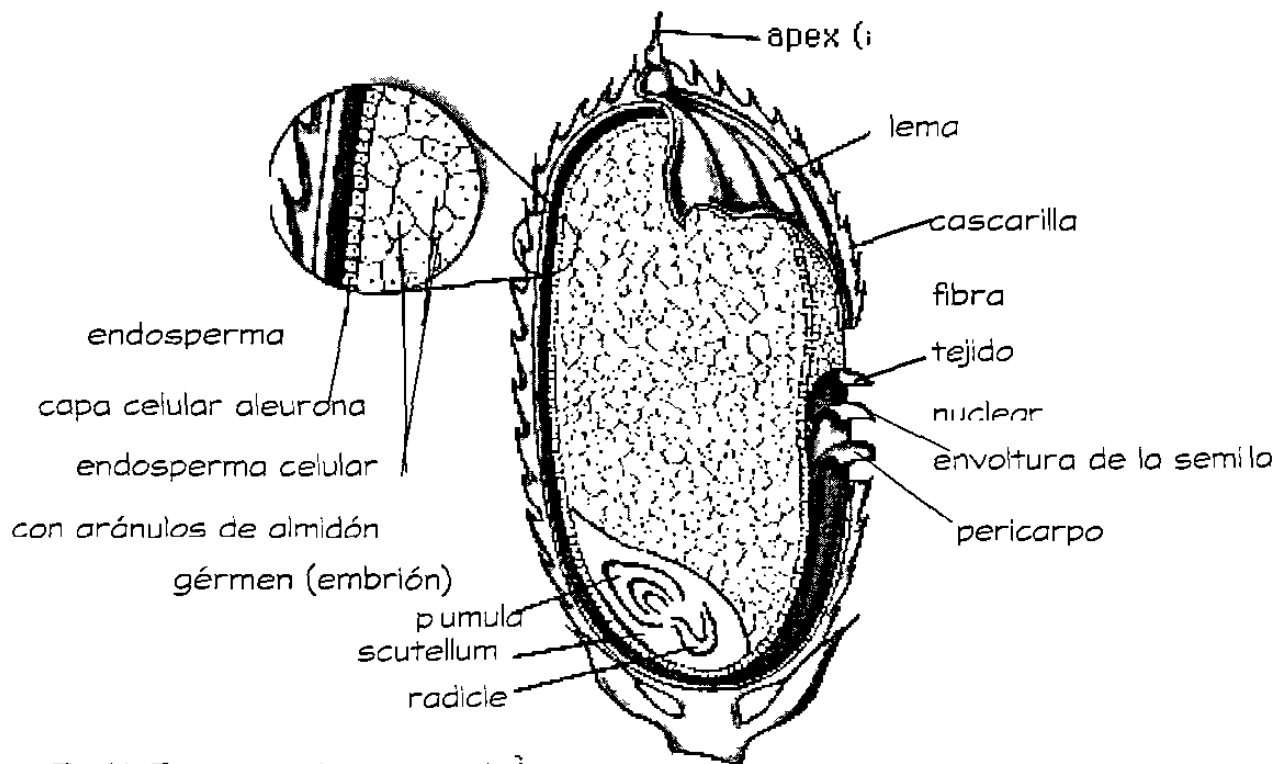


Fig. 1.1 Estructura de un grano de arroz.

1.4 PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DE LA CASCARILLA DE ARROZ ⁽¹⁾

Entre las características que presenta la cascarilla de arroz se encuentran:

- ✎ Bajas propiedades nutritivas menores al 10% en peso.
- ✎ El peso de la cascarilla representa aproximadamente un quinto del peso total del grano. En realidad varía entre el 16 y 26 % en peso. La variabilidad del peso está correlacionada con la variedad de cascarilla principalmente, pero también depende del grado de maduración del grano en el momento de la recolección; cuando la maduración es incompleta e imperfecta el peso porcentual de la cascarilla es superior. Las condiciones climáticas y las prácticas de cultivo también son causa de variaciones. En las variedades de la subespecie Indica, el peso porcentual de la cascarilla es de 16 a 17 % generalmente menor que en las variedades de la subespecie Japonesa.
- ✎ El color de la cascarilla de arroz es, según la variedad de arroz de la que procede, amarillo pajizo, oro, café, grisáceo o posee un ligero color rojo - cobrizo o púrpura oscuro o hasta negro. La dimensión mayor de las glumillas varía entre los 5 y 9 mm, paralelamente a las correspondientes dimensiones del grano de arroz.
- ✎ Naturaleza abrasiva, debida a la dureza de la cascarilla. Medida en función de la resistencia relativa al rayado según la escala de Mohs, su dureza oscila entre el 6 y 6,5; índices bastante próximos al valor 7 de la arena.

- ✎ *Grandes volúmenes de producción: aunque la densidad verdadera se considera $0,735 \text{ g/cm}^3$, su gran volumen le da una densidad aparente de $0,10 \text{ g/cm}^3$. La densidad de las cenizas de la cascarilla oscila entre los 100 y los 200 kg/m^3 , en relación con la intensidad y duración de la combustión realizada.*
- ✎ *Bajo poder calorífico de la cascarilla; éste oscila entre 3300 y 3600 Kcal/kg , valor próximo a la mitad de la capacidad calorífica del carbón natural.*

1.5 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA CASCARILLA DE ARROZ.^(1,4)

La composición química de la cascarilla de arroz es compleja, el porcentaje mayor de sus constituyentes corresponde a los carbohidratos, siendo entre éstos la celulosa y la hemicelulosa, los que se encuentran en mayor proporción. La celulosa, las pentosas, la lignina y la pectina son las sustancias principales constituyentes de las paredes celulares, que determinan la rigidez y consistencia de los tejidos orgánicos vegetales.

Debido al alto contenido de silicio en la cascarilla de arroz y sus usos potenciales como fuente de carbón activo, fuente de silicio y material puzolánico entre otros, se considera este desecho agro industrial como materia prima potencial en la obtención de compuestos cerámicos que tienen una diversidad de propiedades tanto químicas como físicas de gran utilidad industrial.

La absorción de la sílice por el arroz es activa, es decir el arroz absorbe más sílice que la cantidad calculada por la absorción de agua, siendo la cascarilla el depósito de gran parte de ella. Debido a la alta solubilidad de la sílice en medio ácido lo indicado es sembrar el arroz en suelos ácidos, para que la absorción sea más eficiente.

Los principales estados productores de arroz en la República Mexicana son: Sinaloa, Veracruz, Campeche, Morelos, Michoacán, Tabasco, Oaxaca y Nayarit. ^(5,6)

1.6 USOS Y APLICACIONES DE LA CASCARILLA DE ARROZ.⁽⁷⁾

- ☒ Abrasivos.
- ☒ Materiales refractarios.
- ☒ Materiales de construcción.
- ☒ Aditivos industriales.
- ☒ Materiales de aislamiento.
- ☒ Filtros para agua y combustibles.
- ☒ Alimento para el ganado.
- ☒ Fertilizantes.
- ☒ Correctores de suelo.
- ☒ Fuente de carbón activo.
- ☒ Fuente de silicio.
- ☒ Producción de silicato de sodio.
- ☒ Producción de carburo de silicio.
- ☒ Producción de nitruro de silicio.

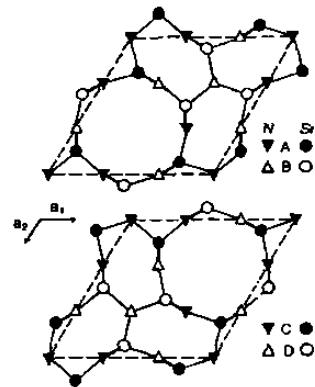
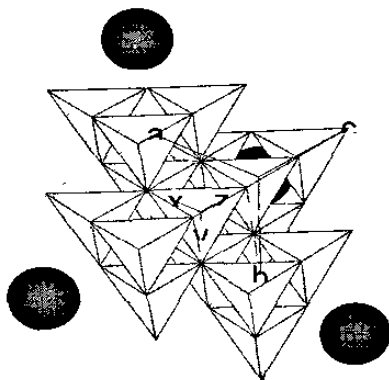
La necesidad de obtener cerámicas a bajo costo ha llevado a la búsqueda de materiales alternativos que permitan obtenerlas pero además optimizar los procesos, uno de estos materiales es la cascarilla de arroz que por su alto contenido de óxido de silicio y carbono se ha convertido en centro de muchas investigaciones.^(8,9,10,11) Se han obtenido resultados importantes en la síntesis de carburo de silicio y nitruro de silicio a partir de la cascarilla de arroz, someténdola a diversos tratamientos térmicos, utilizando diferentes atmósferas, lavados, adiciones de catalizadores, etc., todo esto con la finalidad de encontrar las condiciones óptimas de formación de las fases, la disminución en las temperaturas y los tiempos de reacción. Este trabajo se agrega a ésta línea de investigación para aportar más datos en la síntesis de estos compuestos utilizando una variedad de cascarilla híbrida del Estado de Tamaulipas.

CAPÍTULO 2

CARBURO DE SILICIO

Y

NITRURO DE SILICIO



2.1 EL CARÁCTER DE LOS ENLACES.

Cuando dos tipos diferentes de átomos comparten un par de electrones, un átomo asume una carga parcial positiva y el otro una carga parcial negativa entre sí, esta diferencia de cargas se presenta porque los dos átomos ejercen atracción desigual hacia el par de electrones compartidos esta fuerza se llama electronegatividad.⁽¹²⁾

Los átomos que poseen electronegatividades iguales, o casi iguales, tienen la tendencia a reaccionar compartiendo sus electrones. El par o los pares de electrones que se comparten constituyen un enlace covalente. La Tabla 2,1 presenta el carácter que adquieren los enlaces según su diferencia de electronegatividad.

Tabla 2,1 Carácter de los enlaces.

EL CARÁCTER DE LOS ENLACES ⁽¹²⁾

Dif. de electronegatividad	0,0	0,65	0,94	1,19	1,43	1,67	1,91	2,19	2,54	3,03
% carácter iónico	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
% carácter covalente	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10

La electronegatividad de los elementos de interés son las siguientes:

C: 2,56

N: 2,81

Si: 1,94

Por lo tanto la diferencia de electronegatividad de los compuestos a sintetizar es para Si - C de 0,62 y para Si - N 0,87 por lo tanto nuestros compuestos tienen un alto carácter covalente entre 80 y 90 %.

2.2 EL CARBURO DE SILICIO.

Es extremadamente duro, es un compuesto cristalino producido sintéticamente a partir de silicio y carbón. Su fórmula química es SiC . Desde el siglo XIX el carburo de silicio ha sido un material importante para lijas, ruedas de moler y herramientas de corte.⁽²⁾

Recientemente, se le ha encontrado aplicación en recubrimientos refractarios y elementos caloríficos en hornos industriales, en resistencia a la abrasión en bombas y artefactos de cohetes espaciales, además de substratos semiconductores para diodos de emisión de luz.

2.2.1 DESCUBRIMIENTO

El carburo de silicio fue descubierto por el científico americano Edward G. Acheson en 1891. Mientras intentaba producir diamantes artificiales, Acheson calentó una mezcla de arcillas y polvo de coque en una escudilla o palangana de fierro, con la palangana y un ordinario arco de carbón sirviendo como electrodo. El encontró cristales luminosos de color verde adheridos al electrodo de carbono y pensando que el había preparado un nuevo compuesto a base de carbón y alúmina de la arcilla; llamó al nuevo compuesto Carborundum, porque el mineral natural de la alúmina es llamado Corundum.⁽²⁾

El hallazgo de estos cristales casi tan duros como el diamante, da cuenta de la importancia de su descubrimiento. Su producto inicialmente se ofreció como pulidor de gemas y se vendió a un precio comparable con diamante natural. El nuevo compuesto, que fue obtenido a partir de

materias primas baratas y con buen rendimiento, pronto se convirtió en un importante abrasivo industrial.

Casi al mismo tiempo de que Acheson hiciera su descubrimiento, Henri Moissan en Francia produce un compuesto similar a partir de una mezcla de cuarzo y carbón; pero en su publicación de 1903, Moissan atribuye el descubrimiento original a Acheson.⁽²⁾

Algo de carburo de silicio natural se encontró en Arizona en el Cañón del Diablo donde cayó un meteorito y se le da el nombre mineralógico de moissanita.⁽²⁾

2.2.2 MÉTODOS MODERNOS DE SÍNTESIS.

El método moderno de manufactura de carburo de silicio para la industria de los abrasivos, metalurgia y los refractarios es básicamente el mismo desarrollado por Acheson.

Una mezcla de arena sílica pura y carbón en forma de coque finamente dividido es colocada en un conductor de carbono dentro de un horno de resistencias eléctricas. La corriente eléctrica pasa a través del conductor, causando una reacción química en la cual el carbón en el coque y el silicio en la arena se combinan para formar SiC y monóxido de carbono gaseoso.

En un horno común puede durar varios días, durante los cuales la temperatura varía de 2200 - 2700° C. La energía consumida excede los

100,000 Kilowatt/hr. El producto consiste de cristales negros y algo del material de partida.

Para aplicaciones especiales, el carburo de silicio es producido por numerosos procesos avanzados. El Reaction Bonding Silicon Carbide (RBSiC) es producido por una mezcla de polvo de SiC con carbón pulverizado y un plastificante, formando una mezcla dentro del molde deseado.

Capas de carburo de silicio resistentes a la abrasión pueden ser formadas por deposición química de vapor, un proceso en el cual los compuestos volátiles que contienen carbono y silicio, reaccionan a altas temperaturas en presencia de hidrógeno.

Para aplicaciones de electrónica avanzada, cristales grandes de SiC pueden hacerse crecer con vapor. Para reforzamiento de metales u otros cerámicos, fibras de SiC pueden ser producidas por diferentes caminos; ya sea por deposición química de vapor o quemado de fibras poliméricas que contengan silicio.⁽²⁾

2.2.3 ESTRUCTURA CRISTALINA, POLITIPISMO Y DEFECTOS. ⁽¹³⁾

Los elementos Si y C tienen cuatro electrones en los orbitales de enlace. Estos cuatro electrones son redistribuidos dentro de un nuevo nivel de energía, los orbitales sp^3 que se originan por la combinación de un orbital-s y tres orbitales-p. Esos orbitales sp^3 son arreglados en el espacio en un tetraedro. En el SiC los enlaces entre los átomos de Si y C tetraédricos ocurren cuando el orbital sp^3 de un átomo solapa el orbital

sp^3 de otro. Debido a la pequeña diferencia de electronegatividad entre C y Si el enlace característico es predominantemente covalente (88%) y esos enlaces altamente direccionados, son los responsables de a alta temperatura de descomposición y la dureza del SiC.

El SiC se presenta en dos formas cristalinas generales: el de baja temperatura β -SiC y el de alta temperatura α -SiC. El α -SiC tiene una forma especial de polimorfismo conocida como politipismo en el cual ocurren diferentes modificaciones, consiste en que dos de las capas tridimensionales permanecen constantes y la tercera capa es la que cambia de orientación, se han encontrado 176 politipos de SiC.

En el SiC los tetraedros de Si - C están conectados por los vértices y forman una doble capa de átomos, una capa comprende átomos de Si y otra átomos de C. Las dobles capas se apilan en la dirección normal - c a las capas que definen el politipo. En la figura 2,1 se presenta la estructura del SiC.

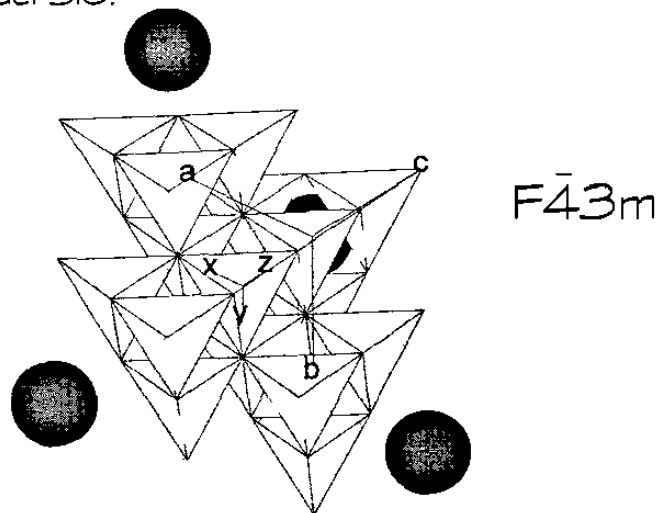


Fig. 2,1 Estructura del β - SiC.

Los politipos más comunes son el cúbico (3C), el cual es una estructura tipo blanda de zinc y uno de los numerosos tipos de estructura hexagonal es el 6H.

La notación de Ramsdell se utiliza para definir los politipos indicando la simetría del cristal y el número de capas en la secuencia de apilamiento. El 6H es una secuencia de apilamiento de 6 capas con simetría hexagonal; mientras 3C es una secuencia de apilamiento de 3 capas con simetría cúbica. La secuencia de la doble capa en 3C es ... ABCABC... mientras que para 6H es ... ABCACBABCACB... La figura 2,2 muestra las estructuras cristalinas de algunos politipos de SiC. En la tabla 2,2 se muestran los datos cristalográficos de los polimorfos del SiC.⁽¹³⁾

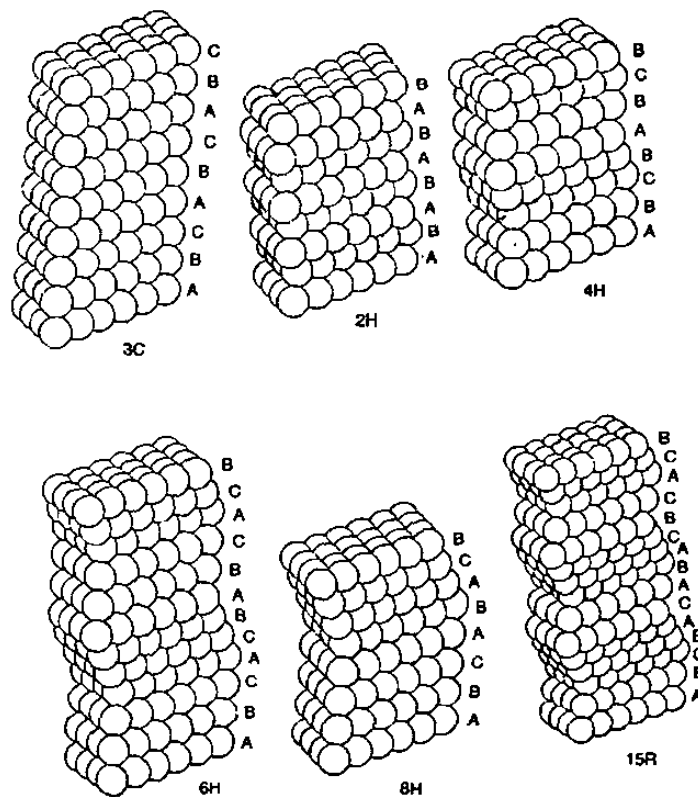


Fig. 2.2 Politipos del SiC.

Tabla 2.2 Datos cristalográficos de los polimorfos de SiC. ⁽¹⁴⁾

Estructura	Grupo espacial	Parámetros de celda (Å)	
Cúbica (3C)	F43m	a = 4,358	
Hexagonal (2H)	P6 ₃ mc	a = 3,0763	c = 5,0480
Hexagonal (6H)	P6 ₃ mc	a = 3,0806	c = 15,1173
Romboédrica (15R)	R3m	a = 3,082	c = 6,049

2.2.4 PROPIEDADES Y APLICACIONES.

El carburo de silicio es el material sintetizado más duro. En la escala de dureza de Mohs tiene un valor de 9, aproximado al valor del diamante. En cuanto a dureza, es bastante alta, los cristales del carburo del silicio tienen características de la fractura que los hacen sumamente útiles en ruedas para moler, cortar y como abrasivo. Su alta conductividad térmica, junto con su resistencia a altas temperaturas ($\approx 2000^\circ\text{C}$), baja expansión térmica, y resistencia a reacción química a los ácidos y la oxidación, hacen al carburo del silicio un material valioso en la fabricación de ladrillos de alta temperatura y refractarios. Está también clasificado como un semiconductor, tiene una conductividad eléctrica entre los metales y los materiales aislantes. Esta propiedad, en combinación con sus propiedades térmicas, hacen del SiC un suplente prometedor de semiconductores tradicionales tales como el silicio en aplicaciones de alta temperatura.⁽²⁾ En la tabla 2.3 se presentan algunas propiedades físicas del SiC ⁽¹³⁾.

Tabla 2.3 Propiedades físicas del SiC.

Propiedad	Valor
Densidad (g cm^{-3})	3,08 - 3,15
Dureza (GPa)	21 - 25
Tenacidad a la fractura, K_{IC}	3 - 5
Módulo de Young (GPa)	410
Coefficiente de expansión, $10^{-6}/^\circ\text{C}$	4,51 - 4,78
Conductividad Térmica a 600°C ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	55

2.2.5 PROCESOS DE PRODUCCIÓN.

El carburo de silicio ocasionalmente puede ser encontrado como un mineral natural, usualmente en meteoritos, pero no se encuentran extensos depósitos por lo que debe ser producido sintéticamente. El polvo de SiC está disponible en un amplio rango de politipos, puros y estequiométricos. En general se puede decir que el β - SiC (estructura cúbica) es obtenido por un mecanismo vapor - líquido - sólido mientras que el α - SiC (estructura hexagonal) se forma por el crecimiento de Si fundido.⁽¹³⁾

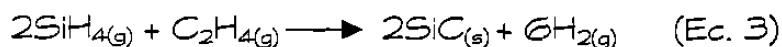
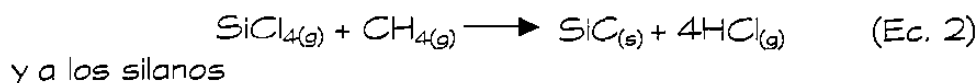
El β - SiC puede ser producido comercialmente por reducción carbotérmica⁽²⁾ de arena de cuarzo de alta pureza o cuar'cita triturada y petróleo de coque, grafito o ceniza de carbón libre de antracita en un horno de resistencias eléctricas (proceso Acheson) de acuerdo a la siguiente reacción:



La reacción es endotérmica ($\Delta H_f = +528$ kJ/mol) por lo tanto se requieren grandes cantidades de energía. La reacción toma lugar desde 1600 a 2500°C por más de 36 horas y es más compleja que la reacción donde se propone SiO y CO como intermediarios de formación en la fase vapor.

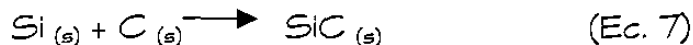
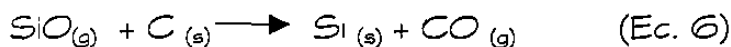
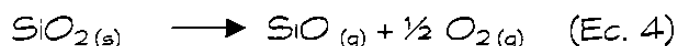
El SiC puede ser preparado por rutas de fase vapor usando calentamientos por plasma y láser⁽¹³⁾. Estas técnicas de calentamiento son

usadas para controlar el tamaño de la zona de reacción y así producir un polvo de distribución de partícula cerrada. Este tipo de reacción en fase vapor incluye al tetracloruro de silicio, como se muestra en las reacciones de las ecuaciones 2 y 3.



Las técnicas de fase vapor producen polvos puros, homogéneos y finos con tamaños de cristales de 10 - 20 nm. El alto costo y la volatilidad de los materiales de partida y la dificultad de separar los polvos de la gran cantidad de gases de salida limitan su explotación comercial.⁽¹³⁾

El objetivo de este trabajo es producir el carburo y nitruro de silicio, por el proceso de reducción carbotérmica; utilizando la cascarilla de arroz proveniente del Estado de Tamaulipas, la cascarilla será sometida a diversos procesos de pirólisis obteniendo así un producto más barato que el que actualmente está en el mercado, ocurriendo las siguientes reacciones según Lee y Cutler⁽⁸⁾:



Donde se obtiene la ecuación global:



2.3 NITRURO DE SILICIO.^(11,13,15)

El nitruro de silicio tiene muchas propiedades características que son muy atractivas, tales como fuerza, dureza (el β - Si_3N_4 es más duro que el α - Si_3N_4), resistente al uso, estable a altas temperaturas tales como 1800°C y, debido al bajo coeficiente de expansión y alta conductividad térmica, tiene una excelente resistencia al choque térmico.

La alta dureza, y la buena resistencia al ataque químico y a la alta temperatura, junto con la alta conductividad térmica, facilitan su uso en hornos, intercambiadores de calor y tubos de recubrimiento. Estas propiedades combinadas con su baja densidad (es menos de la mitad de la densidad del acero) y propiedades eléctricas satisfactorias lo hacen útil para la producción de materiales para válvulas, rotores turbo - cargadores, turbinas de gas, ruedas trituradoras, etc. Adicionalmente su buena resistencia al choque térmico lo hace idóneo para su uso en crisoles refractarios, recubrimiento para termopares, etc.

2.3.1 POLIMORFOS DEL NITRURO DE SILICIO

Los átomos de Si en el Si_3N_4 se encuentran en estado híbrido con configuración sp^3 produciendo un arreglo tetraédrico de los orbitales de los electrones de valencia enlazados covalentemente con 4 átomos de nitrógeno. Los enlaces entre los átomos son covalentes en un 70% y los bloques de construcción de los polimorfos de Si_3N_4 son tetraedros de SiN_4 similares a los tetraedros de SiO_2 en los silicatos. El nitruro de silicio tiene dos polimorfos, las formas α y β . Las estructuras pueden ser

acomodadas en capas de átomos de silicio y nitrógeno en la secuencia ABAB ... o ABCDABCD ... a lo largo del eje - c para el α y β respectivamente. La diferencia entre las estructuras α y β es que mientras las capas A y B se encuentran en la misma posición en ambas estructuras, las capas C y D se encuentran rotadas 90° en la estructura β . En la figura 2,3 se presenta la estructura cristalina del α - Si_3N_4 . En la Tabla 2,4 se presentan los datos cristalográficos de los polimorfos del Si_3N_4 .

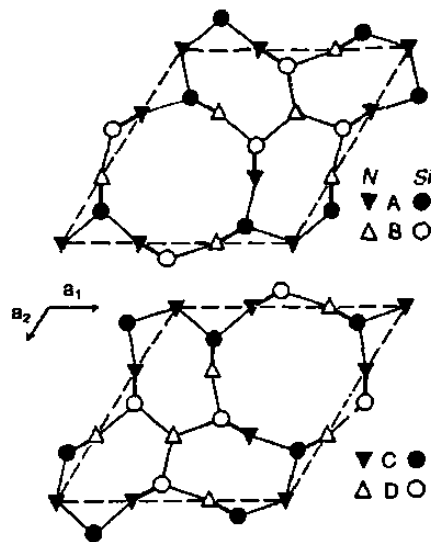


Fig. 2.3 Estructura del α - Si_3N_4 .

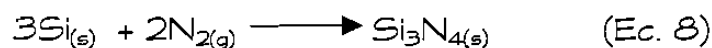
Tabla 2.4 Datos cristalográficos de los polimorfos de Si_3N_4 ⁽¹⁴⁾.

Polimorfo	Grupo espacial	Parámetros de red (Å)	
α - Si_3N_4	$P31c$	$a = 7,753$	$c = 5,618$
β - Si_3N_4	$P6_3/m$	$a = 7,595$	$c = 2,9023$

2.3.2 PROCESOS DE PRODUCCIÓN

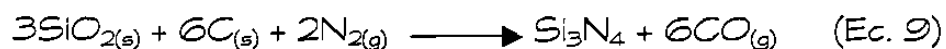
Las propiedades deseables de un polvo de Si_3N_4 para una buena sinterabilidad incluyen alta área superficial y morfología de partícula no aglomerada para un buen comportamiento de compactación en verde.

El polvo de Si_3N_4 puede ser sintetizado por diversas rutas tales como la nitruración del Si metálico, reducción carbotérmica de sílice en N_2 gaseoso o reacción en fase vapor de silano (SiCl_4) con amoníaco⁽¹³⁾. El polvo de Si_3N_4 es producido comercialmente por reacción de polvo de silicio y nitrógeno gaseoso a temperaturas de 1250 a 1400°C de acuerdo con la siguiente reacción.



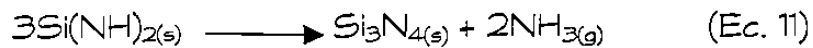
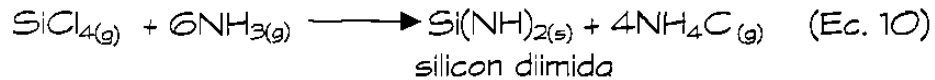
en general el polvo producido consiste en una mezcla de 90 : 10 de polimorfos de $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ y $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$. El polvo nitrurado contiene impurezas de Fe, Ca y Al originalmente presentes en el Si o por efectos de la molienda.

Un polvo de Si_3N_4 de alta pureza puede producirse directamente de la reducción de sílice en presencia de carbón y nitrógeno a altas temperaturas (1200 - 1550°C) de acuerdo con la siguiente reacción:



Este proceso deja al polvo con carbón y oxígeno residuales y produce además un polvo con alta área superficial con un alto contenido de fase α .

Polvos de alta pureza pueden producirse por reacción en fase vapor de la siguiente manera⁽¹³⁾:



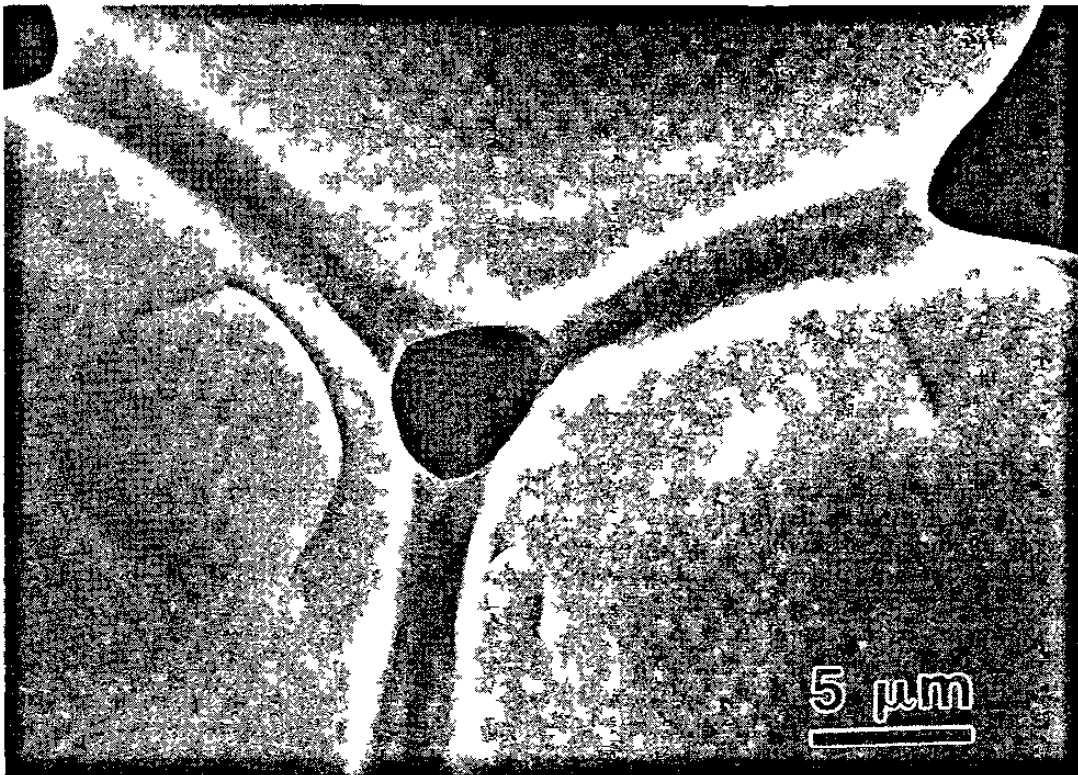
El polvo formado de estas reacciones es amorfo, pero el producto del calentamiento a 1400°C es mayormente α - Si_3N_4 . En la tabla 2,5 se muestran las propiedades físicas del Si_3N_4 .

Tabla 2,5 Características físicas del Si_3N_4 ⁽¹³⁾.

Propiedad	Valor
Densidad (g/cm^3)	3,11
Dureza (GPa)	14 - 18
Módulo de Young (GPa)	300
Coefficiente de expansión térmica ($\times 10^{-6}$ K)	3,3
Conductividad térmica (W/mK)	25

CAPÍTULO 3

PROCESOS DE SINTERIZACIÓN



3.1 SINTERIZACIÓN

Sinterización, es un tratamiento térmico para unir partículas, predominantemente una estructura sólida por medio de eventos de transporte de masa, que frecuentemente ocurren en escala atómica. Esta unión mejora el esfuerzo y disminuye la energía del sistema.

El proceso de sinterización ha sido conocido por cientos de años. Algunos de los primeros productos sinterizados fueron ladrillos calentados en hornos de pozo abierto para darle resistencia mecánica. Hoy en día la sinterización es una operación primaria en la producción de cerámicas más comunes; tales como pisos, azulejos, refractarios, ladrillos, abrasivos, porcelanas y materiales de construcción. La mayoría de estas estructuras cerámicas sinterizadas son conocidas en todo el mundo.⁽¹⁶⁾

3.2 RUTAS DE FABRICACIÓN DE CERÁMICAS

Se consideraran varias rutas de fabricación de cerámicas densas tales como *reacción de unión* (RBSiC), *prensado en caliente* (HPSiC) y *sinterizado sin presión* (SSiC).

Copola y colaboradores demostraron que tanto las fases α - SiC y β - SiC pueden densificarse a relativamente temperaturas bajas ($\approx 1400^\circ\text{C}$) con la adición de Al_2O_3 y Y_2O_3 , vía e mecanismo de sinterización en fase líquida.⁽¹⁷⁾

En el presente trabajo se utilizarán estos aditivos para la sinterización de los cerámicos de interés, por lo cual se profundizará en el mecanismo de densificación en fase líquida.

3.3 SINTERIZACIÓN EN FASE LÍQUIDA

Es un importante mecanismo de densificación de compuestos cerámicos a partir de polvos compactos. Algunos cerámicos tecnológicamente importantes, incluyendo substratos de alúmina, interruptores de carburo de silicio, partes estructurales de nitruro de silicio, capacitores de BaTiO_3 , componentes piezoeléctricos y composites, son producidos por sinterización en fase líquida (SFL).

Dos ventajas principales de la sinterización en fase líquida son:

- ☒ Mejorar las cinéticas de sinterización
- ☒ Propiedades mecánicamente deseables.

Algunas desventajas de la SFL son que las cerámicas densificadas por SFL son susceptibles a distorsiones de forma y se puede dificultar el control de los parámetros de sinterización debido a complicaciones adicionales desde la fase líquida (por ejemplo, la disolución y cristalización son dependientes de la temperatura).

Hay tres requisitos generales para la SFL:

- ☒ Se debe presentar el líquido a la temperatura de sinterización.
- ☒ Debe haber un buen mojado del líquido en el sólido (esto es, bajo ángulo de contacto).
- ☒ Debe haber una apreciable solubilidad del sólido en el líquido.⁽¹⁸⁾

Hoy en día muchos productos son procesados por sinterización en fase líquida, algunos son sinterizados utilizando una fase vítrea de baja viscosidad a temperatura de sinterización, llevando a una variante designada fase viscosa de sinterización.

La tensión superficial de la fase líquida es un factor determinante en el intervalo de sinterización, por lo que la solubilidad del sólido en el líquido, el mojado del líquido en los granos sólidos y la difusión de la fase sólida en el líquido lo son también.

3.3.1 FACTORES TERMODINÁMICOS Y CINÉTICOS CLAVE.⁽¹⁶⁾

3.3.1.1 CONCEPTOS DE DIAGRAMA DE FASES.

La sinterización en fase líquida comienza de una condición de no equilibrio involucrando polvos mezclados en diferentes composiciones. Una clave es la solubilidad del sólido en el líquido. Para la sinterización en fase líquida clásica, el sólido es soluble en el líquido, pero la solubilidad del líquido en el sólido es baja.

3.3.1.2 ENERGÍAS INTERFACIALES.

La energía superficial provee la energía para la densificación en sinterización de fase líquida. A fracciones altas de volumen del sólido, la eliminación final de porosidad y su energía de superficie asociada requiere del acomodo de forma de grano, el cual depende de la energía relativa de la interfase sólido-líquido.

3.3.1.3 MOJADO, DISPERSIÓN, PENETRACIÓN Y SEGREGACIÓN.

El mojado depende de una energía baja de superficie en comparación con las energías de superficie sólido-vapor y líquido-vapor. El mojado se lleva a cabo por una reacción química en la interfase sólido-líquido.

La dispersión es el proceso cinético asociado al mojado, depende de una reducción de la energía libre, dando un incremento en las áreas de superficie líquido-vapor y sólido-líquido y una disminución en el área de superficie sólido-vapor.

Después de la dispersión del líquido entre los granos, la película normalmente se descompone en regiones con microestructura de cuello. Esto ocurre por el incremento de energía superficial que acompaña la reacción a través de la interfase sólido-líquido. Las impurezas afectan la dispersión y puede inducir una dispersión rápida.⁽¹⁶⁾

3.3.1.4 ÁNGULO DE CONTACTO.

Cuando se forma un líquido, la microestructura consiste de sólido, líquido y vapor. El ángulo de contacto representa un balance metaestable entre las energías interfaciales. Para que un líquido moje a un sólido la energía libre total debe disminuir. El grado de mojado se caracteriza por el ángulo de contacto ϕ , el cual es el ángulo incluido en el líquido.

En la sinterización en fase líquida un mojado pobre causa un ensanchamiento del compacto y puede posiblemente sacar el líquido de la superficie de los poros.

3.3.1.5 SOLUBILIDAD.

Las dos solubilidades que conciernen a la sinterización en fase líquida son la solubilidad del líquido en el sólido y la solubilidad del sólido en el líquido. Una solubilidad alta del líquido en el sólido lleva a una fase líquida temporal, sensibilidad considerable del proceso, y ensanchamiento del compacto durante el calentamiento^(19,20). Alternativamente, la solubilidad del sólido en el líquido favorece la densificación. Probablemente la solubilidad del sólido típica en el líquido es de 1 a 2% del volumen. Los granos pequeños tienen una mayor solubilidad que los granos más grandes.

3.3.1.6 FUERZA DE CONTACTO.

Debido a la fuerza capilar, los contactos entre las partículas mojadas están bajo compresión. La magnitud de la presión de contacto varía con el tamaño de grano, energía superficial, y el tamaño de contacto. Durante la etapa inicial de la sinterización en fase líquida con pequeñas partículas, estas fuerzas de atracción causan rearrreglo de partículas.

Acompañando el rearrreglo hay un cambio del tamaño de poro, los poros más grandes crecen mientras los poros pequeños se encogen, debido a esto las regiones de alto empaquetamiento densifican preferentemente.

3.3.1.7 CONTACTO DE FORMACIÓN.

El rearrreglo lleva a la formación de contactos nuevos entre los granos sólidos. El contacto de formación es el precursor de la coalescencia y acomodo de forma.

A fracciones de volumen altas de sólido o altas densidades en verde, el movimiento de los granos en el líquido es posible una vez que la estructura del esqueleto se forma. Por otro lado, algo del contenido del sólido diluido es susceptible a la separación sólido-líquido. El intervalo de separación depende de la diferencia de densidad. La gravedad induce la formación de contactos nuevos a través de la sinterización y lleva progresivamente a gradientes de densidad en la microestructura sinterizada.

3.4 ETAPA DE CALENTAMIENTO Y FUSIÓN.

Un aspecto importante del calentamiento es la sinterización en estado sólido, ya que el calentamiento viene del exterior del compacto, la fusión inicial es en la superficie y el esfuerzo del encogimiento circunferencial puede llevar al componente a la fractura si el calentamiento es muy rápido. Una vez que se forma el fundido en la superficie del compacto, fluye hacia los poros y consecuentemente puede penetrar las fronteras de grano en las partículas.

3.4.1 FORMACIÓN DEL FUNDIDO.

Después del período de calentamiento, donde domina el efecto de la solubilidad, ocurre la formación del fundido. Las condiciones térmicas determinan los eventos de formación del líquido. Primero se forma en la superficie del compacto y se dispersa por capilaridad. La densificación por rearreglo ocurre en el momento en que se forma el fundido.

3.4.2 FRAGMENTACIÓN DE PARTÍCULA.

Una vez formado el líquido, penetra a través de los poros y la estructura del grano por una combinación de reacción y capilaridad. La estructura de la partícula sólida formada por sinterización en fase sólida durante el calentamiento es fragmentada. En la mayoría de los sistemas, el líquido no está inicialmente en equilibrio composicional. El líquido disperso penetra las interfaces sólido-sólido en pocos segundos después de la formación del líquido. Esto da un gran cambio inicial en dimensiones. La penetración del líquido de la estructura sólida puede ser manipulada por la densidad en verde, tamaño de poro y área superficial disponible.

3.4.3 REARREGLO.

Un líquido de mojado crea una fuerza de atracción entre partículas, poniendo la partícula de contacto en compresión. Las irregularidades de empaquetamiento producen corte en la partícula de contacto y ayuda al rearreglo. Consecuentemente, las partículas se reempaquetan instantáneamente a coordinaciones mayores, con la dispersión del fundido entre las partículas.

Normalmente el rearrreglo se compone de dos etapas. Un rearrreglo primario involucra las partículas individuales. El empaquetamiento al azar de polvos mezclados y la distribución desigual del líquido produce un proceso de aglomerado sucesivo. El líquido se forma en los sitios del aditivo. Se dispersa entonces para crear un aglomerado de partículas mojadas con un empaquetamiento más compacto. Los aglomerados continúan entonces comprimiéndose mientras se dispersa el líquido.

Un rearrreglo secundario involucra la desintegración de partículas en fragmentos y el subsecuente reempaquetamiento de esos fragmentos. Esto ocurre pocos minutos después de la formación del líquido, ya que depende de la penetración del líquido en las fronteras de grano.

La viscosidad del compacto y la capilaridad de interpartícula disminuye con el aumento del volumen del líquido. Dependiendo de cual factor domine la densificación, se podrá alcanzar una densificación óptima de un 10 a un 50% del volumen de líquido. En muchos sistemas con sinterización en fase líquida, las cantidades del líquido se mantienen bajo un 20% en volumen para evitar la distorsión de forma.

Con un ángulo dihedral bajo existe más penetración del líquido entre partículas en la formación del fundido, hay una mayor oportunidad para un rearrreglo secundario. Sin embargo, a altas densidades de empaquetamiento, esta misma penetración del fundido produce ensanchamiento debido a la separación de partícula.

3.5 ETAPA DE SOLUCIÓN-PRECIPITACIÓN.

Cuando el líquido se forma y se dispersa, los eventos de rearrreglo son dominantes. El rearrreglo termina y la solución-precipitación se vuelve dominante. La solución se refiere a la disolución del sólido en el líquido, y la precipitación se refiere al sólido dejando el líquido por precipitación en los granos existentes. Estos eventos requieren de solubilidad del sólido en el líquido y se caracterizan por disolución de los granos pequeños, densificación, crecimiento de grano, acomodo de forma de grano y desarrollo de un esqueleto rígido sólido.

3.5.1 ACOMODO DE FORMA DE GRANO.

En la mayoría de los sistemas de sinterización en fase líquida la cantidad de líquido es insuficiente para llenar el espacio de los poros en la formación del fundido y el rearrreglo. Como se indica en la figura 3,1 la solución-precipitación permite el crecimiento de granos sólidos para desviarse de una forma esférica (energía mínima) a una forma que llene mejor el espacio. Esto libera líquido en los poros remanentes. Para que la solución-precipitación sea activa, se necesita solubilidad del sólido en el líquido. Además de la solución-precipitación, la coalescencia de pequeños granos en contacto con granos más grandes contribuye a la unión de granos y al acomodo de forma.

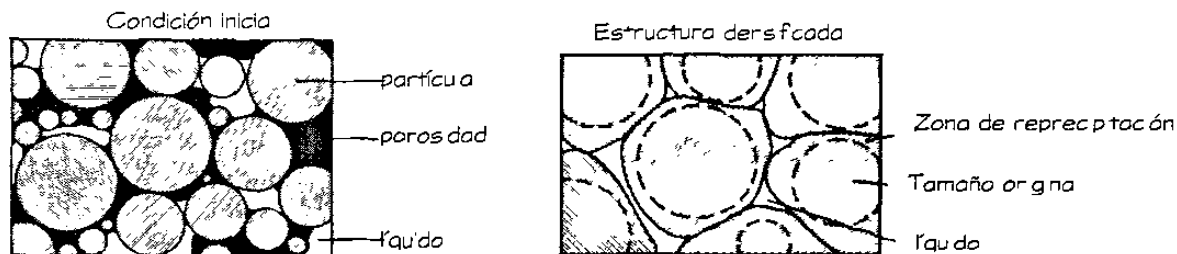


Fig. 3,1 Diagrama de solución - precipitación.

3.5.2 DENSIFICACIÓN.

Después del rearrreglo, los poros permanecen en el compacto si la fracción de volumen del líquido es baja. Adicionalmente, el rearrreglo puede ser contraído por enlaces sólido-sólido durante el calentamiento.

3.5.3 COALESCENCIA.

Los granos son puestos en contacto por el líquido de mojado, permitiendo la coalescencia en los puntos de contacto. El esquema de un posible mecanismo de coalescencia es mostrado en la figura 3,2.

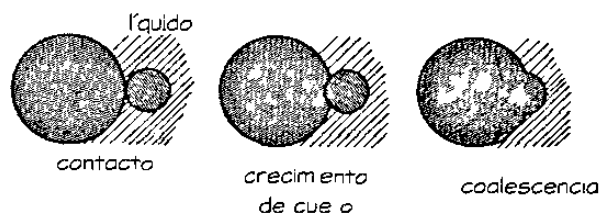


Fig. 3,2 Pasos más importantes para el crecimiento de grano por coalescencia de granos pequeños y grandes con una frontera de grano curvaada.

Para coalescer granos en contacto se ha encontrado la participación de varios mecanismos: migración de frontera de grano por difusión en estado sólido, por difusión a través de la capa de líquido intermedia, rotación del grano para eliminar la frontera de grano o solución-precipitación de los granos más pequeños a los más grandes, en la figura 3,3 se comparan estos mecanismos. Existe evidencia para la coalescencia por todo esto en sistemas solubles e insolubles, aunque solución-precipitación no es un requisito. La coalescencia es más fácil cuando la frontera de grano entre los granos de contacto tiene una baja misorientación.

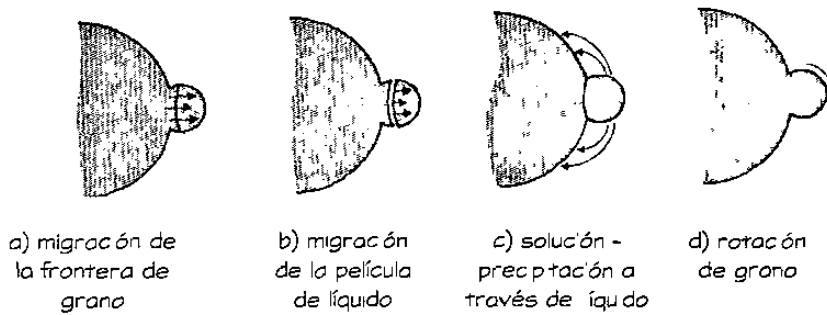


Fig. 3.3 Cuatro posibles mecanismos de coalescencia del contacto entre granos. a) movimiento de la frontera de grano en el estado sólido; b) migración de la película de líquido; c) solución - precipitación a través del líquido; d) rotación del grano a configuración de misorientación cero.

3.5.4 LLENADO DE POROS.

El acomodo de forma de grano contribuye al llenado de poros por el líquido en la etapa intermedia de la sinterización en fase líquida. Sin embargo, los poros grandes tienen una baja presión capilar y son estables a través de una porción considerable del ciclo de sinterización. Los poros grandes remanentes son difíciles de llenar. Una fuente de poros grandes es una partícula que se funde y fluye a los espacios entre partículas vecinas. A mayor tamaño de partícula mayor será el esfuerzo necesario para eliminar el poro residual, de ahí el beneficio de utilizar partículas pequeñas.

El llenado de poros grandes requiere crecimiento de grano y acomodo de forma de grano. Normalmente comienza cerca del centro del componente y se dispersa hacia fuera cuando la densidad de sinterizado llega al 80% teórico. A mayor ángulo de contacto mayor es la dificultad de remover poros residuales. Durante el crecimiento de grano el líquido alcanza una condición favorable para el relleno del poro como se determina por la curvatura en la interfase sólido-líquido-vapor.

3.6 UNIÓN MICROESTRUCTURAL.

3.6.1 ETAPA FINAL DE DENSIFICACIÓN.

En la etapa final ya se ha formado un esqueleto rígido sólido que inhibe la densificación. El esqueleto tiene una baja densificación por sinterización en estado sólido, pero hay solubilidad del sólido en el líquido. Durante la etapa final, los poros pueden ser tratados como esferas aisladas y la porosidad total es menor al 8%, dando una microestructura de granos sólidos, líquidos interlazados y poros aislados.

3.6.2 CRECIMIENTO DE GRANO.

Para la mayoría de los sistemas de sinterización en fase líquida, la unión de la microestructura ocurre en paralelo con la densificación y domina la etapa final. La fuerza impulsora para la unión es la disminución de la energía interfacial en la interfase líquido-sólido. Los granos de pequeñas dimensiones son más solubles en el líquido que los granos de grandes dimensiones. Con el tiempo el tamaño promedio de grano aumenta ya que los granos más grandes crecen y los más pequeños desaparecen, aún cuando la fracción de volumen del sólido permanece casi constante. Esto lleva a la disminución del área interfacial líquido-sólido.

CAPÍTULO 4

DESARROLLO

EXPERIMENTAL

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA.

La materia prima con la que se trabajó en esta investigación fue una especie híbrida de arroz índico, obtenido especialmente para su producción en la zona Sur del Estado de Tamaulipas. A continuación se describen los análisis fisicoquímicos realizados a la cascarilla y los productos de reacción.

4.1.1 ANÁLISIS QUÍMICO.

Con el fin de conocer la composición química de la materia prima se realizó un análisis químico por absorción atómica en un equipo de Absorción Atómica Perkin Elmer.

Se utilizaron 2 gramos de muestra que fueron lixiviados vía microondas con HNO_3 concentrado, la solución se aforó a 250 mL. Los elementos a analizar fueron Si, Ca, Mg, Na y K. Se calcularon además las pérdidas por ignición a 1000°C en una mufla de aire.

4.1.2 DENSIDAD

Para este análisis se utilizó la técnica de densidad por picnometría, en la cual se utilizó agua destilada como solvente, a temperatura del agua y del ambiente se mantuvo en 25°C .

Para obtener el valor de la densidad se utilizaron aproximadamente 3 gramos de muestra y se aplicó la ecuación 13.

$$\rho = \left[\frac{W_1 - W_0}{(W_3 - W_0) - (W_2 - W_1)} \right] \quad (\text{Ec. 13})$$

donde:

W_0 = peso del picnómetro

W_1 = peso de la muestra

W_2 = peso del agua + muestra

W_3 = peso del agua

4.1.3 ANÁLISIS TÉRMICO (ATG/ATD).

Se realizó un estudio térmico utilizando un Analizador Térmico Simultáneo SDT 2960 (TA - Instrument) para determinar la estabilidad térmica de la muestra y así poder establecer las condiciones de trabajo adecuadas, las cuales se presentan en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Condiciones experimentales en el análisis térmico.

CONDICIONES DE TRABAJO	
Intervalo de temperatura	20 - 1300°C
Rampa de calentamiento	20°C/min
Atmósferas	Aire o Argón
Flujo	100 mL/min
Cantidad de muestra	15 -20 mg

Mediante este análisis se puede encontrar la temperatura a la cual ocurren los cambios térmicos, ya sean de pérdidas en peso que son detectados por termogravimetría y análisis térmico diferencial así como

cambios energéticos, originados por transformaciones estructurales, fusión, etc. detectados por análisis térmico diferencial.

4.1.4 ESPECTROMETRÍA INFRA - ROJO (FTIR)

Esta técnica permitirá identificar los grupos funcionales que se encuentran en la materia prima y los productos, mediante la visualización de las bandas de absorción de los enlaces característicos de cada grupo funcional.

Se utilizaron dos espectrómetros, el Perkin Elmer Paragon 1000 y el Nicolet Nexus 670 FT - IR con accesorio Avarat diffuse reflectance, para estos análisis se hicieron pastillas de KBr preparando muestras en relaciones 1:50 para la ceniza de cascarilla de arroz y 1:20 para la cascarilla de arroz y los productos de reacción. Para hacer las pastillas se aplicó una presión de 5 toneladas por 3 minutos. Para obtener el espectro de cada muestra se realizó un barrido de 120 pasos, en números de onda de $4000 - 370 \text{ cm}^{-1}$.

4.1.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Se utilizó la difracción de Rayos X para determinar, en primera instancia la cristalinidad de los productos en la primera pirólisis y posteriormente la identificación o análisis cualitativo de fases cristalinas en los productos obtenidos en la segunda pirólisis. Esta técnica indicará si la muestra se encuentra en estado amorfo o cristalino, así como si los cristales son de un sólo tipo o se encuentran polimorfos. Se utilizó un Difractómetro de reflexión SIEMENS D - 5000. Se utilizaron diferentes

condiciones de trabajo, ya que se utilizaron diferentes tiempos de paso, de 1 a 5 segundos, así como el tamaño de paso que iban desde $0,01^\circ$ a $0,05^\circ$, lo que dió como resultado tiempos de exposición cortos y largos, estos tiempos de exposición diferentes fueron necesarios para poder observar una mejor definición de los picos de difracción de las fases presentes en las muestras y tener una mejor caracterización estructural; las condiciones del generador del difractorómetro fueron de 25mA y el voltaje 35kV. Radiación de $\text{CuK}\alpha$, con longitud de onda 1.5418 \AA , filtro de níquel, monocromador secundario con cristala de silicio.

4.1.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

La ventaja de utilizar esta valiosa herramienta de caracterización es observar la morfología de la materia prima y de los productos obtenidos a medida que la reacción va evolucionando, complementándose con microanálisis de espectrometría de difracción de Rayos X (EDS) con la finalidad de identificar los elementos presentes en las muestras observadas.

Para estos análisis se utilizaron dos microscopios, el Leica S440 equipado con detector de electrones secundarios y retrodispersados, cuenta con una sonda de rayos X para dispersión de energía y analizador de texturas; y el MEB de alto vacío Philips XL30 equipado con una sonda EDAX de análisis químico elemental EDS NEWXL30, que puede ser usado en el modo de electrones retrodispersados y electrones secundarios. Las muestras fueron soportadas en portamuestras de acero, colocando cinta adherente de carbono para las muestras de nitruro de

silicio y cinta de cobre para las muestras de cascarilla de arroz, ceniza de cascarilla y carburo de silicio. Para poder observar las muestras, se requirió de un recubrimiento de oro que fue depositado por evaporación. Posteriormente las muestras fueron observadas en magnificaciones de 50x hasta 12000x.

4.1.7 MICRODUREZA.

Este análisis se realizó como medida del grado resistencia mecánica de las muestras sinterizadas. Para este fin se utilizó un microdurómetro Shimadzu M 89187, se hizo una observación previa en el microscopio y posteriormente se colocaron cargas de 15 a 500 gramos, durante 45 segundos; se llevó a cabo una segunda observación al microscopio, para medir las diagonales de la pirámide de indentación; y así poder obtener el valor de dureza aplicando la ecuación 14.



$$H_v = 1,8544 \frac{P}{d_v^2} \quad (\text{Ec. 14})$$

donde d_v es la media de la diagonal de indentación en mm, y P es la fuerza aplicada en kgf.

4.2 PURIFICACIÓN DE LA CASCARILLA DE ARROZ.

Para eliminar de la cascarilla de arroz el polvo y disminuir la concentración de algunos iones solubles, se decidió lavar a cascarilla de acuerdo al método reportado por H. R. Riveros⁽²¹⁾:

- ▷ Lavar la cascarilla de arroz en una solución de HCl 1:1 hirviendo durante 2 horas.
- ▷ Lavar la muestra con agua destilada.
- ▷ Secar en mufla de aire a 100°C.

4.3 OBTENCIÓN DE LA CENIZA DE LA CASCARILLA DE ARROZ

Para la obtención de la ceniza de la cascarilla de arroz, se realizó la primera pirólisis, la cual tiene como objetivo eliminar la humedad y los compuestos orgánicos contenidos en la cascarilla.

Dicho tratamiento térmico, consiste en colocar la muestra en un horno tubular de resistencias eléctricas cuya máxima temperatura de trabajo es 1500°C, que cuenta con tubo de alta alúmina (98,9%) y dimensiones 1,50 m de largo por 37 mm de diámetro. La cascarilla previamente pesada y purificada, se colocó en un crisol de platino y se sometió a un programa de calentamiento de 20°C/min hasta 800°C, utilizando atmósfera de argón a una velocidad de 100 mL/min, durante tres horas.

Posteriormente se enfrió hasta temperatura ambiente conservando a atmósfera de argón. La ceniza se colocó en un desecador para evitar la

oxidación y posible absorción de humedad de la muestra, hasta su caracterización y posterior tratamiento térmico.

4.4 OBTENCIÓN DE CARBURO DE SILICIO.

Para la obtención del carburo de silicio se requieren condiciones más severas de reacción en cuanto a temperatura y tiempo de estancia en el horno.

Primero se hizo pasar una corriente de argón a través del tubo antes de empezar el tratamiento térmico para purgar y eliminar el oxígeno contenido en el interior del tubo.

Posteriormente comienza la etapa de precalentamiento que consistió en elevar la temperatura $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde la temperatura ambiente hasta 1000°C , seguido de un incremento de temperatura hasta 1400°C , mediante el cual se da a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, todo este tratamiento manteniendo el flujo de argón aproximadamente en $100\text{ mL}/\text{min}$.

En lo que respecta al tiempo de reacción, se monitoreó a evolución de la reacción cada 2 horas así es que las muestras se trataron de 2 - 24 horas, enfriando y manteniendo el flujo de gas argón.

4.5 OBTENCIÓN DE NITRURO DE SILICIO.

Se hizo pasar una corriente de nitrógeno a través del tubo antes de empezar el tratamiento térmico para purgar y eliminar el oxígeno contenido en el interior del tubo.

Posteriormente comenzó la etapa de precalentamiento que consistió en elevar la temperatura $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde la temperatura ambiente hasta 1000°C , posteriormente la temperatura se aumenta hasta 1400°C , utilizando una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, todo este tratamiento se llevó a cabo en presencia de un flujo de nitrógeno de $100\text{ mL}/\text{min}$ aproximadamente.

En lo que respecta al tiempo de reacción, se monitoreó la evolución de la reacción tratando las muestras se trataron de 2 - 6 horas, enfriando y manteniendo el flujo de gas nitrógeno.

4.6 PURIFICACIÓN DE CARBURO Y NITRURO DE SILICIO

Para eliminar el posible carbón que no haya reaccionado con el SiO_2 , se realizan las pérdidas por carbono que consisten en:

- ☒ Colocar la muestra en un crisol de alúmina.
- ☒ Pesar la muestra.
- ☒ Calentar en mufla de resistencias eléctricas a 900°C por 6 horas.
- ☒ Enfriar en un desecador.
- ☒ Pesar la muestra final.

El peso perdido corresponderá al carbón.

Para eliminar el SiO_2 en exceso se hizo un lavado con HF de a siguiente manera:

- ☒ Colocar la muestra en un vaso de teflón.
- ☒ Pesar la muestra.
- ☒ Agregar 50 mL de HF concentrado.

- ☒ Evaporar el ácido hasta la aparición de humos blancos.
- ☒ Lavar con agua destilada.
- ☒ Calentar en mufla de resistencias eléctricas a 900°C por 5 minutos.
- ☒ Enfriar en un desecador.
- ☒ Pesarse la muestra final.

4.7 SINTERIZACIÓN DE SiC Y Si_3N_4 .

Con la finalidad de densificar el material obtenido, se realizó la sinterización del mismo vía fase líquida. Para este experimento se utilizó la muestra de ceniza de cascarilla de arroz que fue tratada a 1400°C por 6 horas en atmósfera de nitrógeno, debido a que presentaba la combinación de fases de SiC y Si_3N_4 . Como aditivos de sinterización se utilizó una mezcla de Y_2O_3 y Al_2O_3 en relación 62,5:37,5; se escogió esta composición porque en el diagrama de fases binario $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ⁽²²⁾ existen tres puntos eutécticos y en la composición propuesta se presenta el punto eutéctico más bajo. Se prepararon diferentes proporciones de la mezcla de aditivos y la muestra, tal y como se indica en la tabla 4,2.

Tabla 4,2 Composición de las mezclas para sinterizar.

SiC - Si_3N_4	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$
99,5	0,5
99,0	1,0
97,5	2,5
95,0	5,0
90,0	10,0

Posteriormente, las mezclas fueron prensadas a una presión de 3 toneladas durante 5 minutos, con la finalidad de favorecer la densificación del material.

Para obtener el proceso de sinterización, los compactos fueron sometidos a un tratamiento térmico que consistió en un calentamiento a 1400°C por 8 horas en atmósfera de nitrógeno.

CAPÍTULO 5

DISCUSIÓN
DE
RESULTADOS

5.1 OBTENCIÓN DE CENIZA DE CASCARILLA DE ARROZ.

Para obtener la ceniza de cascarilla de arroz se realizó a primera pirólisis de la cascarilla de arroz en atmósfera de argón por 3 horas a una temperatura de 800°C, se registraron los pesos inicial y final para sacar el rendimiento de la reacción.

En la tabla 5,1 podemos observar los porcentajes de rendimiento de la ceniza de cascarilla de arroz obtenidos por gravimetría; en la primera columna se presenta la identificación de la muestra (solo se enlistan las más representativas), en la segunda columna se presenta el peso inicial de cascarilla de arroz, la tercera columna muestra el peso final después de la primera pirólisis; la cuarta columna representa los porcentajes en peso obtenidos de ceniza. El valor promedio de obtención de ceniza es de 33,8%.

Tabla 5.1 Porcentajes de obtención de cenizas de cascarilla de arroz.

Muestra	Peso inicial (g)	Peso final (g)	% ceniza
CA1	0,9543	0,3295	34,53
CA2	1,2545	0,4097	32,66
CA3	1,075	0,3668	34,12
CA4	0,8912	0,2848	31,96
CA5	2,6678	0,9853	36,93
CA6	2,4722	0,8216	33,23
CA7	2,8525	1,0994	38,54
CA8	2,7581	0,9512	34,49
CA9	2,9854	0,9041	30,28
CA10	2,8234	0,9802	34,72
CA11	2,7873	0,9408	33,75
CA12	1,2073	0,4385	36,32
CA13	1,4574	0,5215	35,78
CA14	2,082	0,6867	32,98
CA15	1,2014	0,3925	32,67
CA16	1,7172	0,5384	31,35
CA17	1,9317	0,6552	33,92
CA18	1,1443	0,3685	32,20
CA19	3,7678	1,2958	34,39
CA20	0,7543	0,2445	32,41

5.2 ANÁLISIS QUÍMICO.

Los análisis químicos se realizaron en un equipo de absorción atómica Perkin Elmer obteniendo los siguientes resultados:

5.2.1 CASCARILLA DE ARROZ.

En la Tabla 5,2 se puede observar que el contenido de SiO_2 en la cascarilla de arroz es bastante alto comparado con el resto de los componentes (42,16%), esto indica que esta variedad de cascarilla es apta para la obtención de los compuestos de interés.

Tabla 5,2 Análisis químico de la cascarilla de arroz.

Componente	Valor obtenido (%P)
SiO_2	42,16
K_2O	0,472
MgO	0,053
CaO	0,127

5.2.2 CENIZA DE CASCARILLA DE ARROZ.

La Tabla 5,3 muestra el análisis químico realizado a las cenizas de cascarilla de arroz resultantes de la primera pirólisis, en el cual se puede observar que el contenido de SiO_2 es bastante alto, lo cual hace de este material un buen candidato para ser tomado en cuenta para diversas aplicaciones industriales. Las pérdidas por ignición (PP) fueron realizadas a 1000°C en un horno eléctrico.

Tabla 5.3 Análisis químico de las cenizas de cascarilla de arroz.

Componente	Valor obtenido (%P)
SiO ₂	75,43
K ₂ O	1,591
MgO	0,165
CaO	0,322
PPI	21,9

5.3 DENSIDAD

Los valores de densidad fueron obtenidos por el método de pycnometría y calculados por la ecuación 13; en la tabla 5,4 se presentan los valores para la cascarilla de arroz y la ceniza de cascarilla de arroz.

Tabla 5,4 Valores de densidad

Muestra	Densidad (g/cm ³)
Cascarilla de arroz	1,138
Ceniza de cascarilla de arroz	0,786

5.4 ANÁLISIS TÉRMICO.

El análisis térmico se realizó debido a la necesidad de conocer a estabilidad térmica de las muestras obtenidas, así como de la materia prima de partida.

5.4.1 CASCARILLA DE ARROZ

El análisis se realizó en un TA Instruments Thermal Analyst 2100, bajo las siguientes condiciones: 20°C/min hasta 1300°C, utilizando atmósfera de argón cromatográfico (99,998%) y aire extra seco.

En la figura 5,1 se muestra el termograma (ATG) de la cascarilla de arroz en atmósfera de aire donde se observan tres eventos térmicos importantes, el primero ocurre aproximadamente a 80°C que está acompañado con una pérdida en peso de 7,25% que corresponde a pérdida de humedad de la muestra, un segundo evento térmico se presenta a 323°C en el que existe una pérdida del 39% en peso, que puede atribuirse a la degradación de los componentes orgánicos que comprenden principalmente celulosa, hemicelulosa y lignina; la tercera etapa representa una pérdida en peso del 29% debida a la oxidación de residuos de carbón aproximadamente a 454°C . Al final del tratamiento térmico nos queda un residuo de 24,66% en peso que representa el contenido de sílice e impurezas inorgánicas contenidos en la cascarilla de arroz.

80,14 °C
- 7,25%

323,4°C
- 39,04%

453,49 °C
- 29,05%

Residuo 24,66 %
SiO₂ + impurezas

Fig. 5,1 Termograma de cascarilla de arroz en atmósfera de aire.

La figura 5,2 muestra el termograma de la cascarilla de arroz analizado en atmósfera de argón, donde se observan dos cambios importantes; el primero ocurre aproximadamente a 81°C teniendo una pérdida en peso del 8,1 % que corresponde a la pérdida de humedad de la muestra. El segundo cambio ocurre a 357°C aproximadamente, corresponde a un 57,5 % de pérdida en peso y es debido a la descomposición de los compuestos orgánicos quedando un residuo de 34,3% correspondiente al contenido de sílice, carbón e impurezas.

80,59 °C
- 8,18 %

356,66 °C
- 57,48 %

Residuo 34,34 %
 $\text{SiO}_2 + \text{C} + \text{impurezas}$

Fig. 5,2 Termograma de la cascarilla de arroz en atmósfera de argón.

Para obtener la relación C/SiO_2 , la cual es importante conocer para poder elucidar si el carbono y silicio contenidos en la ceniza de cascarilla de arroz son suficientes para la formación de SiC y Si_3N_4 , es necesario determinar el número de moles de cada uno; el porcentaje de carbono es el resultado de la diferencia entre el residuo de la muestra tratada en argón

5.5.1 CASCARILLA DE ARROZ

En el espectro de infrarrojo presentado en la figura 5,3 se puede observar la presencia de bandas de absorción características de los grupos funcionales de compuestos orgánicos, la banda de 3515 cm^{-1} corresponde a OH que originan nitroxilos; en tanto la banda a 3347 cm^{-1} es consecuencia de la presencia de agua, así mismo la aparición de bandas a 2930 cm^{-1} , 1712 cm^{-1} , 1649 cm^{-1} y 1310 cm^{-1} corresponden a enlaces C=O, C=C y C-H característicos de materiales orgánicos tales como la celulosa, hemicelulosa y lignina, por otra parte el modo de vibración a 2365 cm^{-1} es característico del CO_2 en el ambiente. Así como también se observa la presencia de las bandas del enlace Si - O en 1082 cm^{-1} , 787 cm^{-1} y 657 cm^{-1} .

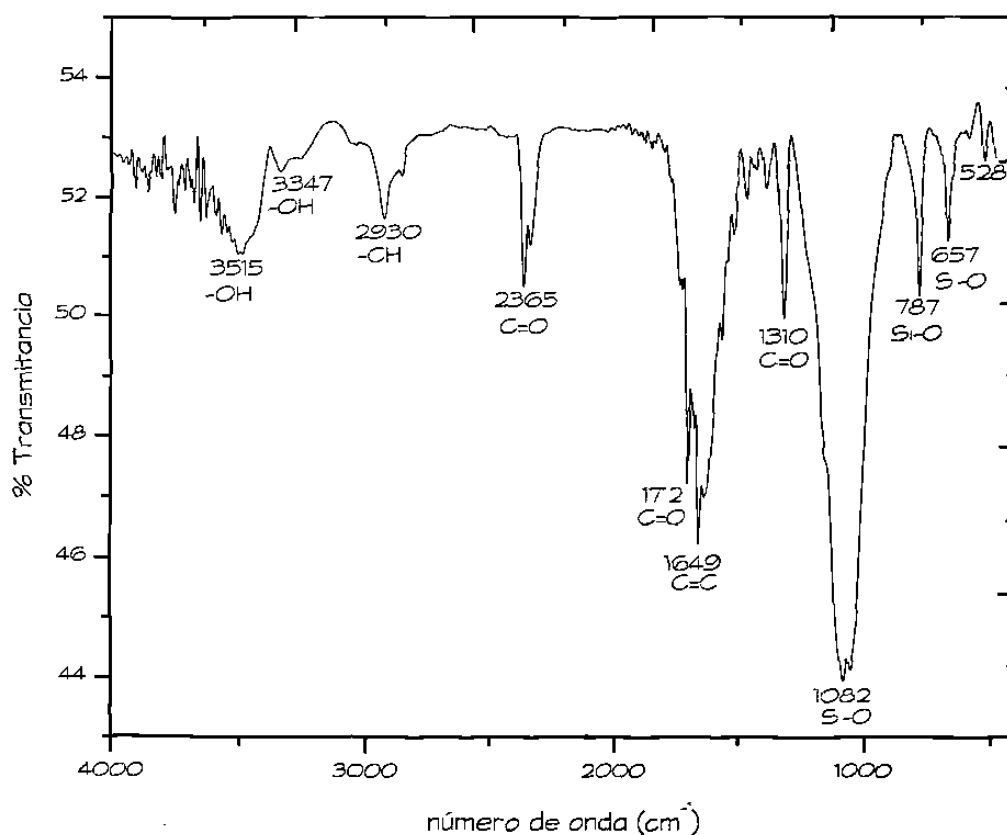


Fig. 5,3 Espectro de Infrarrojo de la cascarilla de arroz.

5.5.2 CENIZA DE CASCARILLA DE ARROZ.

En la Fig. 5,4 se muestra el espectro de absorción infrarroja de la cascarilla de arroz pirolizada a 800°C en atmósfera de argón por 3 horas, muestra la desaparición de las bandas de absorción de los compuestos orgánicos, quedando solamente las bandas de absorción características del enlace Si - O que se identifican a 1100 cm^{-1} , 792 cm^{-1} , y 465 cm^{-1} . Esto en clara concordancia con lo encontrado en el análisis térmico, pues a 800°C sólo se tiene la presencia de SiO_2 , C e impurezas. Las bandas de los enlaces C-C no se observan debido a que es una molécula no polar por lo que no presenta momento dipolo por lo tanto carece de absorción en el infrarrojo.⁽²⁶⁾

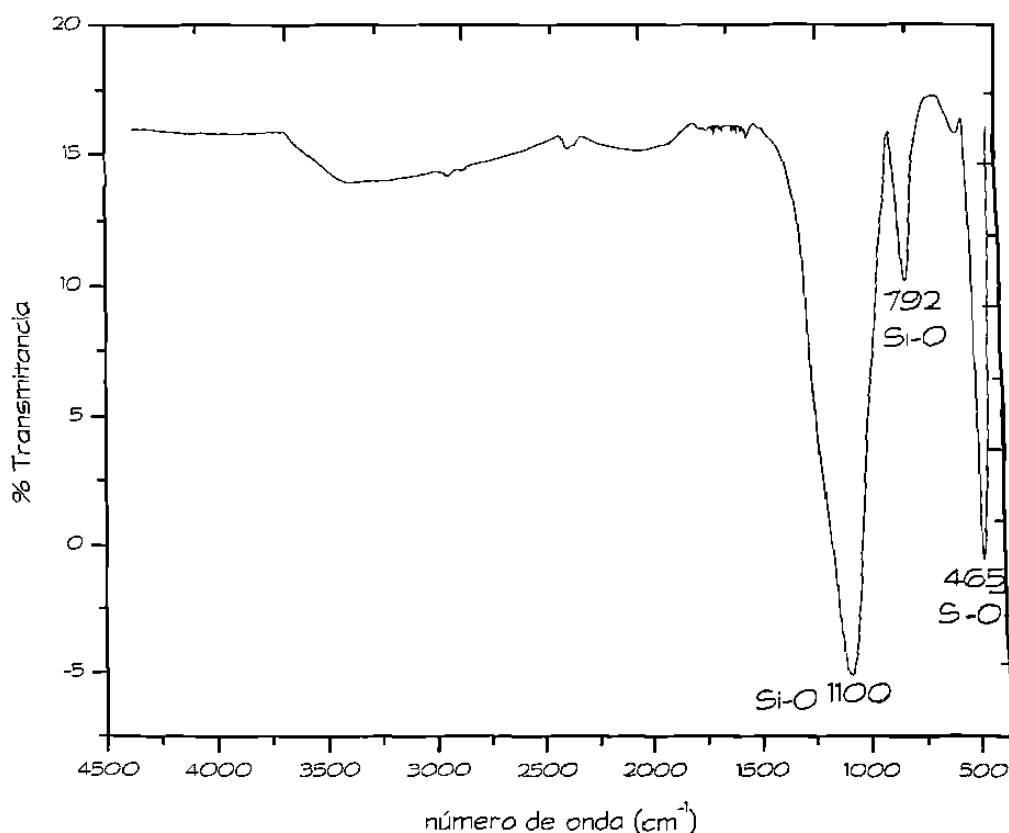


Fig. 5,4 Espectro de Infrarrojo de las cenizas de cascarilla de arroz.

5.5.3 CARBURO DE SILICIO.

La Fig. 5,5 presenta el espectro de la muestra de cascarilla de arroz después de la segunda pirólisis a 1400°C por 8 horas en atmósfera de argón, en el cual se observa la presencia de las bandas de absorción características del SiC tal y como se indicó en la tabla 5,6; cabe mencionar que la banda a 939 cm^{-1} tiene la apariencia de un hombro.

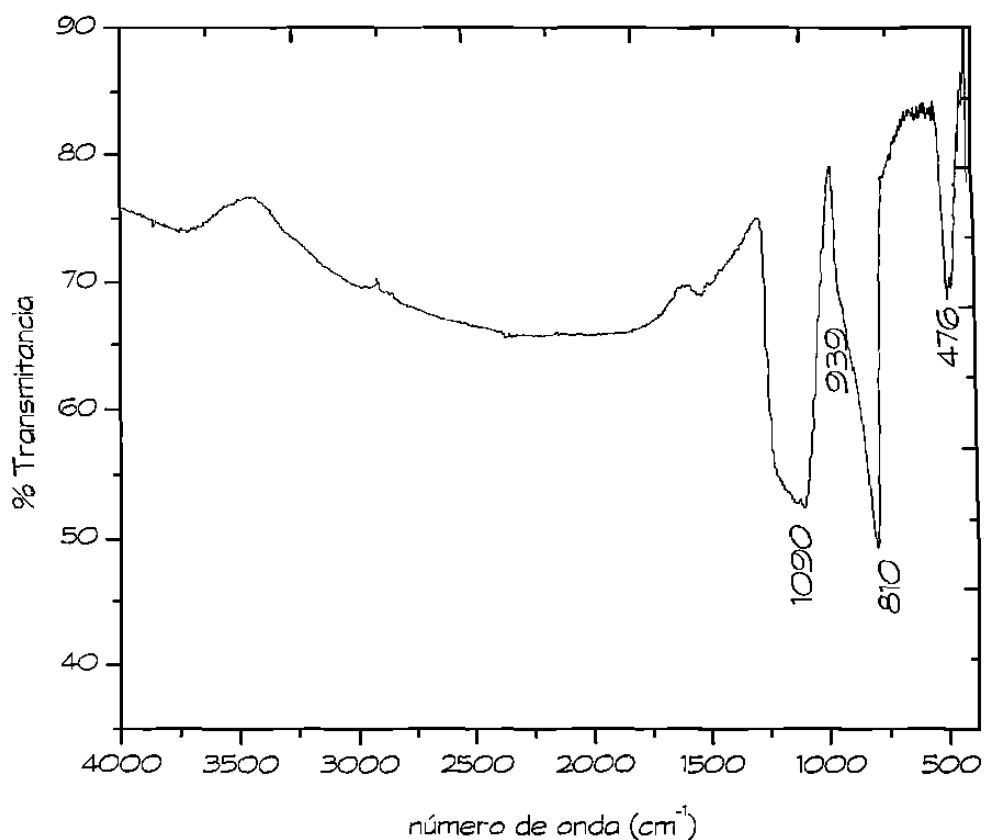


Fig. 5,5 Espectro infrarrojo de la ceniza tratada a 1400°C por 8 horas en argón.

5.5.4 NITRURO DE SILICIO.

La Figura 5,6 muestra que las bandas de absorción que resultan de enlaces Si - N, se encuentran entre 850 a 1000 cm^{-1} , as frecuencias de estiramiento asimétrico característico se encuentran en la región que va desde 900 a 1000 cm^{-1} , y las frecuencias de estiramiento simétrico para el mismo grupo es de 400 a 600 cm^{-1} .⁽²⁴⁾

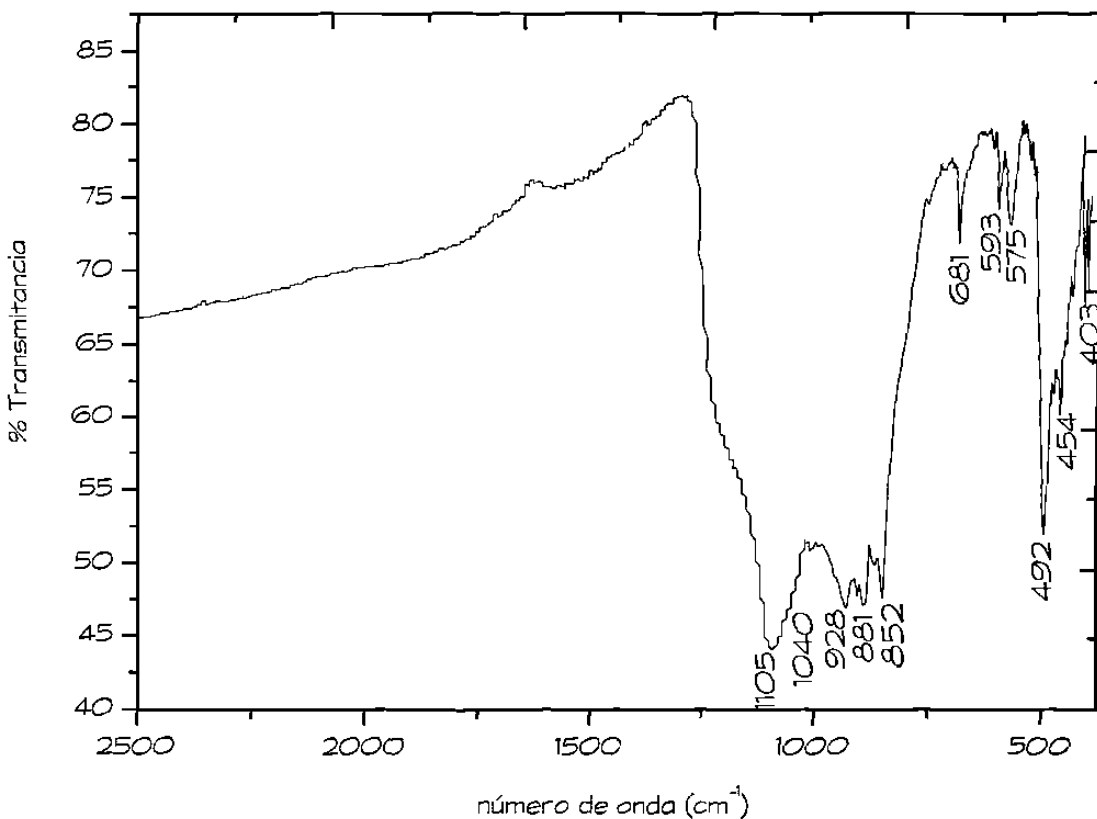


Fig. 5,6 Espectro infrarrojo de las cenizas tratadas a 1400°C en nitrógeno por 6 horas.

5.6 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

5.6.1 CENIZA DE CASCARILLA DE ARROZ.

En la figura 5.7 se presenta un difractograma para la ceniza de cascarilla de arroz; en el cual se puede observar que la muestra, después de la primera pirólisis, tiene una estructura amorfa, se observa un cúmulo de intensidades (sin llegar a la cristalización), aproximadamente en $2\theta = 22^\circ$ el cual corresponde a un reflexión característica de la sílice vítrea.⁽²⁷⁾ Esta falta de cristalinidad conlleva a tener un sólido con una energía de activación más baja, lo que puede resultar en un mejoramiento de las condiciones de reacción tanto cinéticas como termodinámicas para la producción de SiC y Si_3N_4 .

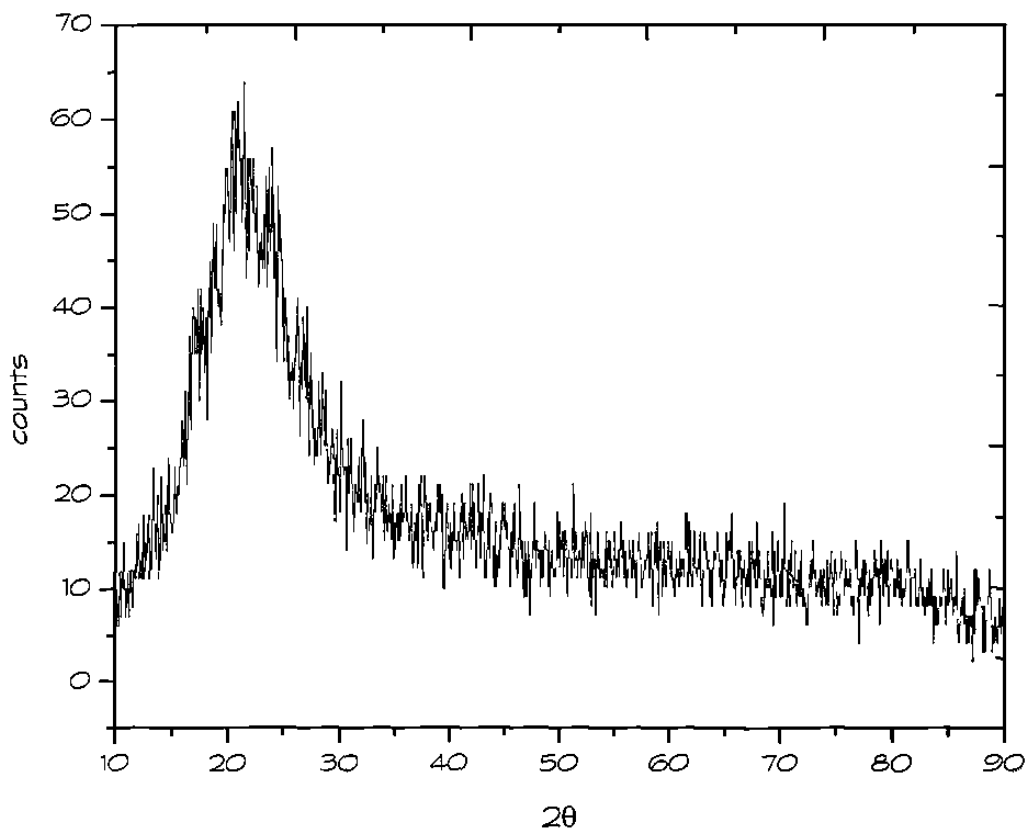


Fig. 5.7 Difractograma de las cenizas de cascarilla de arroz resultantes de la primera pirólisis.

5.6.2 CARBURO DE SILICIO

La figura 5,8 representa la evolución de la reacción en a segunda pirólisis de 3 a 8 horas en atmósfera de argón a un flujo de 100 mL/min a 1400°C, se puede observar que la fase de SiC - 3C, la cual corresponde a la fase β del arreglo cristalno cúbico; aparece desde las tres horas de tratamiento térmico, además no se observa la presencia de algún po morfo de SiO₂, que haya quedado sin reaccionar, por lo que se puede inferir que la reacción tiene un rendimiento superior al 90%. Los resultados arrojados muestran que sí se obtiene una buena optimación de la reacción con respecto a otros trabajos de investigación en los cuales se utilizó cascarilla de arroz en los que el tiempo mínimo de reacción fue de 8 horas con rendimientos de obtención muy bajos de menos del 15%.^(10,28)

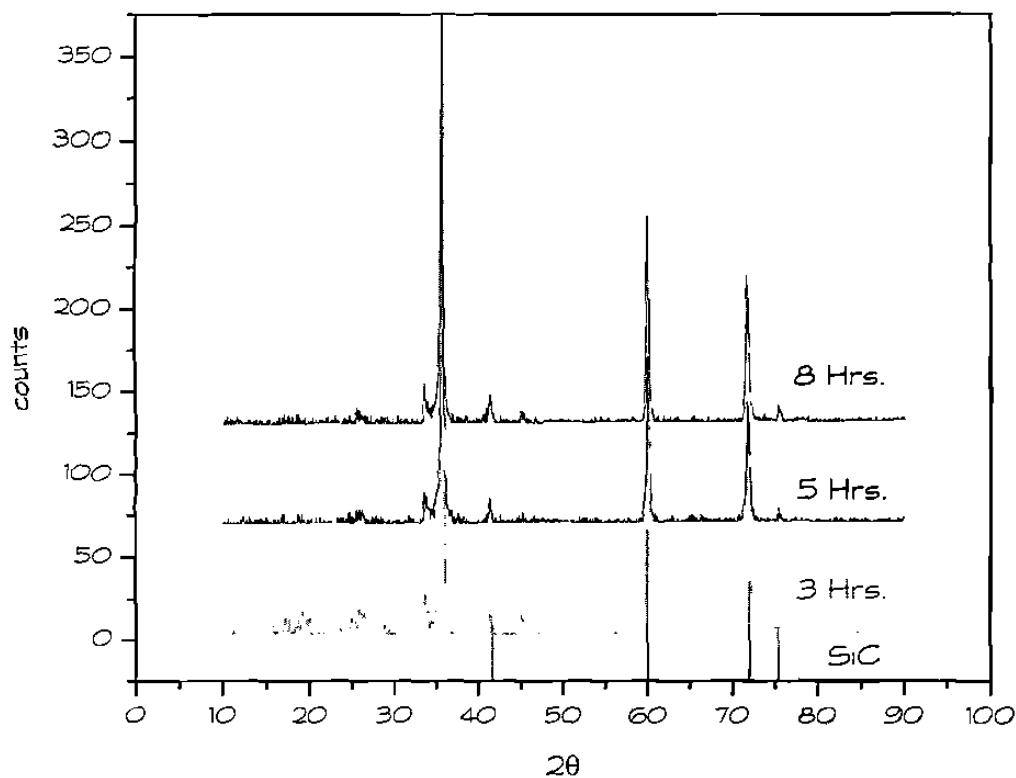


Fig. 5,8 Difractograma de evolución de las cenizas de cascarilla de arroz tratadas a 1400° C en atmósfera de argón.

5.6.3 NITRURO DE SILICIO

Para la obtención del nitruro de silicio, la ceniza fue tratada a 1400°C en atmósfera de nitrógeno a diferentes tiempos, la figura 5,9 presenta el difractograma de una muestra obtenida después de 6 horas de tratamiento térmico, donde se puede observar la presencia de 3 fases: $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$, que es la fase de interés en este experimento, otra fase de nitruro de silicio y la fase $\beta - \text{SiC}$, la cual no se esperaba encontrar en este proceso, debido a que el experimento está diseñado para la completa formación de nitruro de silicio, sin embargo la literatura reporta que cuando la relación molar C/SiO_2 es inferior a 3, se forma SiC incluso por debajo de los 1450°C ^(29,30) y cabe recordar que la relación C/SiO_2 para la variedad de cascarilla utilizada en este trabajo es de 2,61, por lo que esta referencia permite explicar la formación de $\beta - \text{SiC}$.

Se realizó la cuantificación de las fases utilizando el paquete Powder Cell 2,3⁽³¹⁾ obteniéndose que la fase $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ de grupo espacial $\text{P}\bar{3}1\text{c}$ se encuentra en un 72%, la fase $\beta - \text{SiC}$ en un 16% y la fase de Si_3N_4 de grupo espacial $\text{P}\bar{6}_3/\text{m}$ en un 12%.

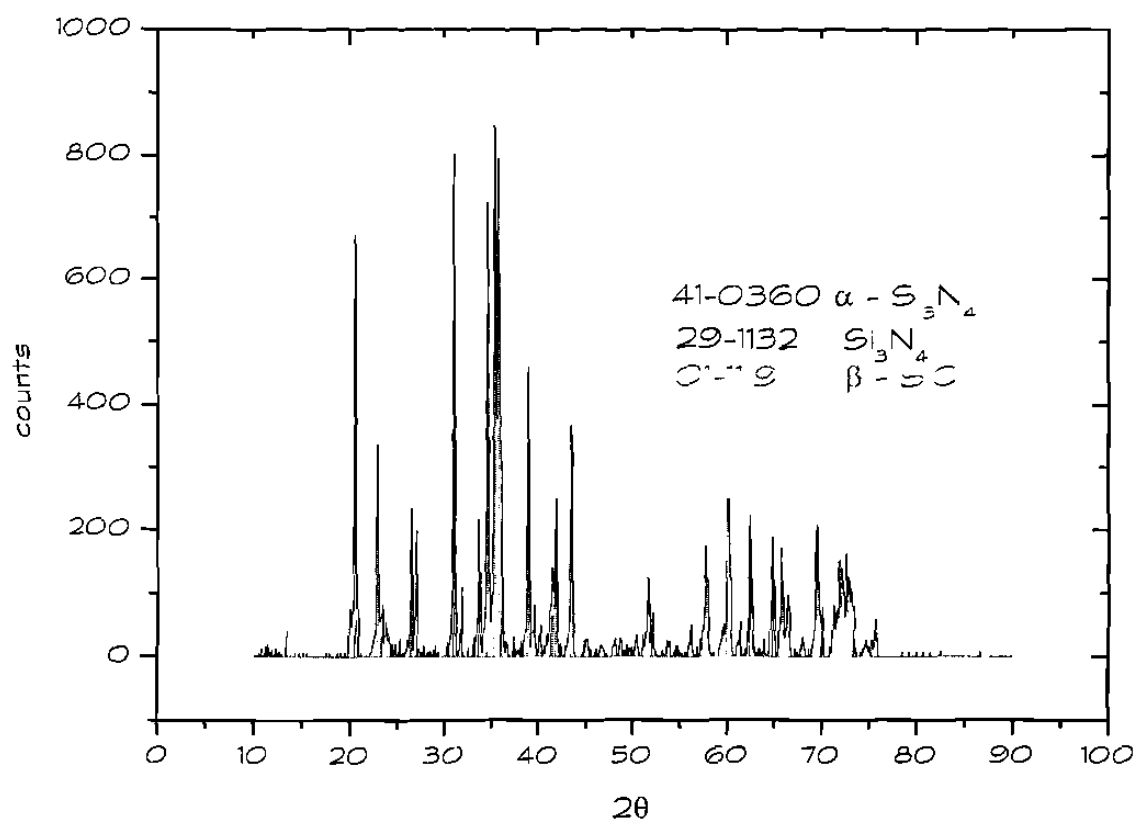


Fig. 5,9 Difractograma de las cenizas tratadas a 6 horas en nitrógeno.

Como la presencia de estas tres fases también fue encontrada en el experimento donde las cenizas fueron tratadas a 1400°C a un tiempo de 2 horas, se decidió llevar a cabo un experimento a diferentes temperaturas para determinar las condiciones a las cuales se obtiene fundamentalmente la fase α - Si_3N_4 , esto con la finalidad de establecer la frontera termodinámica y cinética de transformación entre SiC y Si_3N_4 .

La Fig. 5,10 muestra en forma comparativa los patrones de difracción de Rayos X de experimentos realizados a diferentes temperaturas, se puede observar que a 1250 y 1300°C aparece solamente la fase de α - Si_3N_4 , mientras que a 1350 y 1400°C ya aparece la mezcla de fases; todas las muestras fueron tratadas por 6 horas.

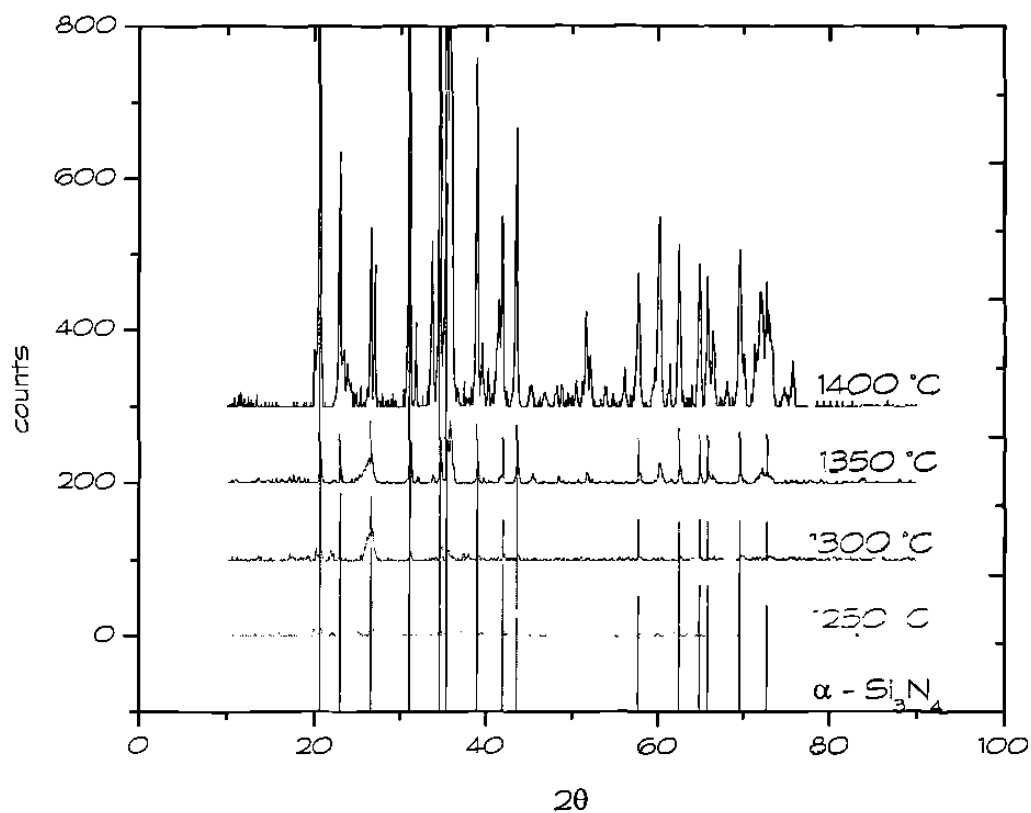


Fig. 5,10 Evolución de los difractogramas de las cenizas de cascarilla de arroz tratadas en atmósfera de nitrógeno por 6 horas.

5.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

5.7.1 CASCARILLA DE ARROZ.

La figura 5,11 muestra una micrografía en el modo de electrones retrodispersados de la parte externa de la cascarilla de arroz, donde se puede observar que está constituida por estructuras rectangulares de $75\mu\text{m}$ perfectamente alineadas, con los contornos ondulados y esponjosos, no se observa la presencia de "pelos" por lo que se asume que este híbrido de cascarilla corresponde a la especie índica.

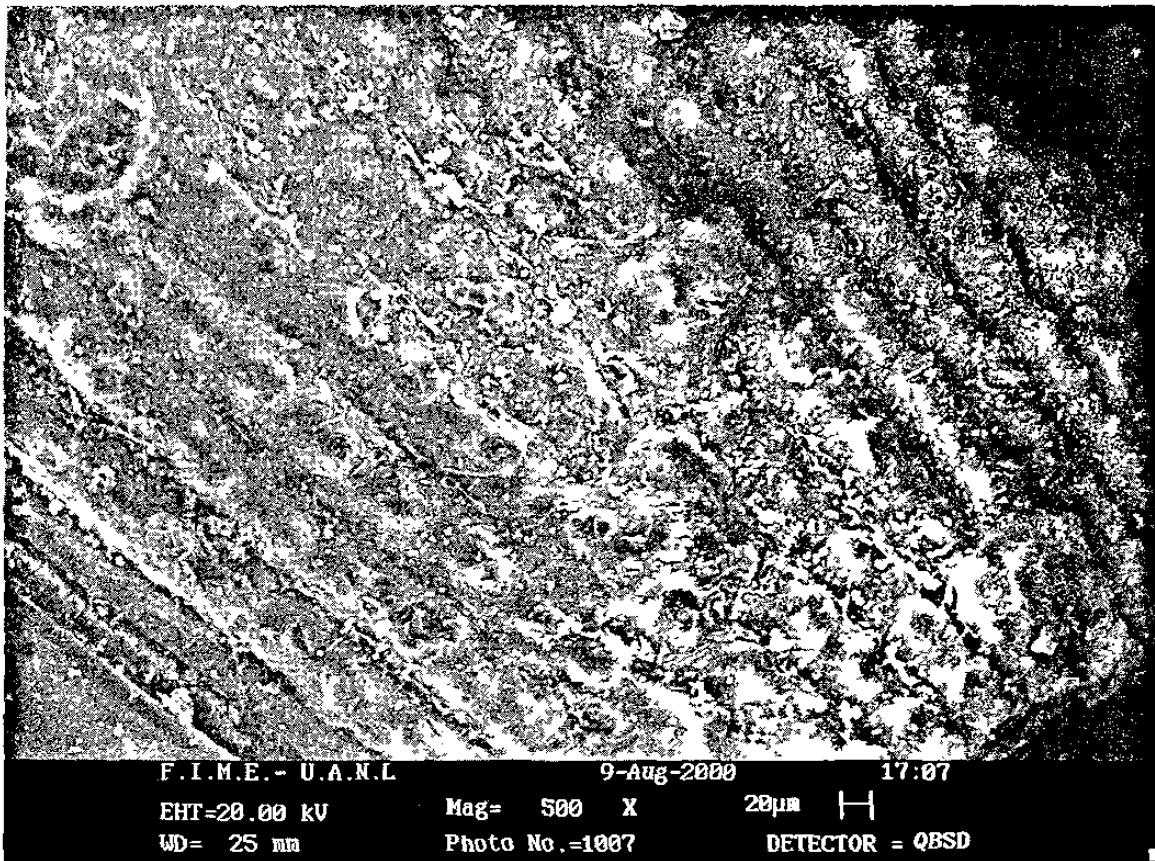


Fig. 5,11 Micrografía de electrones retrodispersados de la cascarilla de arroz.

5.7.2 CENIZA DE CASCARILLA DE ARROZ

En la Fig. 5,12 se muestra una micrografía en electrones retrodispersados de la parte interna de la cascarilla de arroz, después de haber sido sometida a la primera pirólisis, donde se pueden observar gran cantidad de conductos en forma de fibras con un diámetro de $1,5\mu\text{m}$ y longitudes de $92\mu\text{m}$ conformando una red de entrecruzados en forma de cuadros, sobre los cuales se observan estructuras en forma de aglomerados del orden de $30\mu\text{m}$.

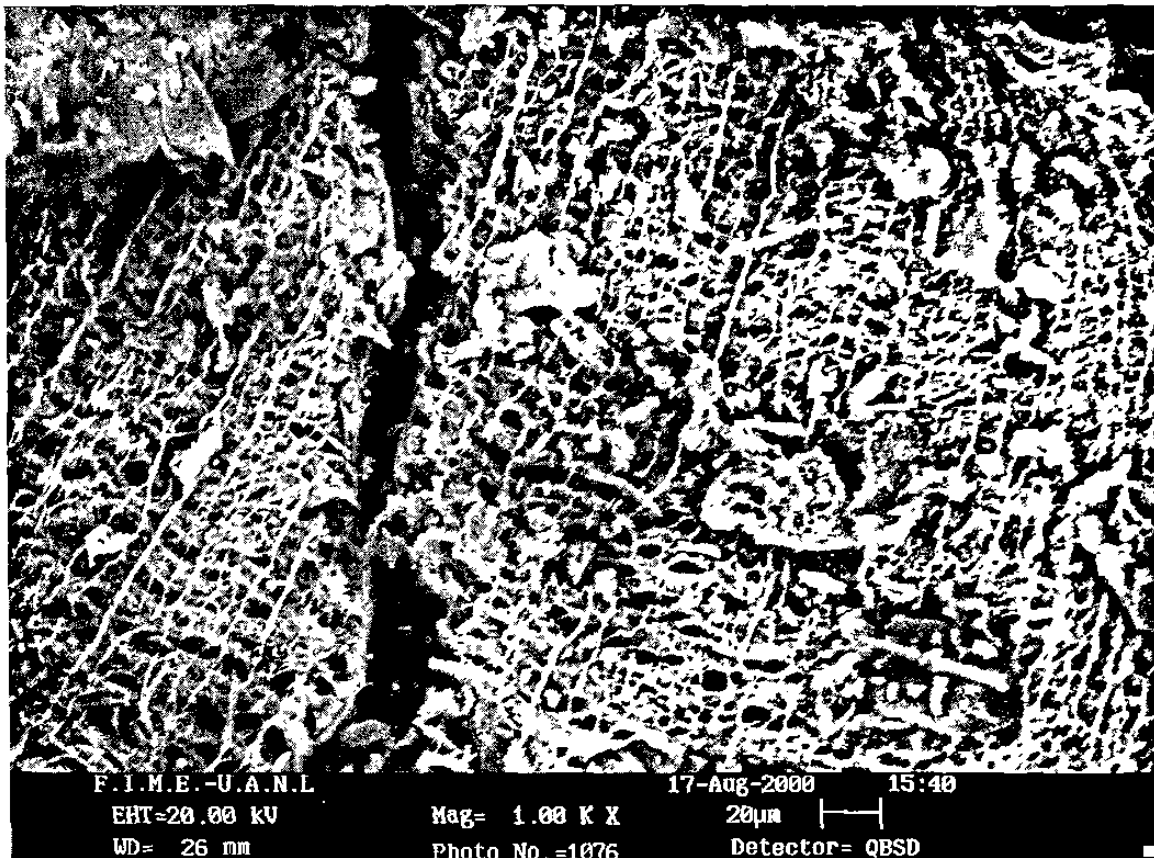


Fig. 5,12 Micrografía de la parte interna de la cascarilla de arroz después de ser sometida a la primera pirólisis.

La Fig. 5,13 muestra una micrografía en el modo de electrones retrodispersados de la ceniza de cascarilla de arroz, donde se observa que no es una estructura densa; es decir que tiene espacios ($\approx 65\mu\text{m}$) que dan oportunidad a la formación de conductos; además se observa que está formada de estructuras dentadas aproximadamente del mismo diámetro ($\approx 87\mu\text{m}$).

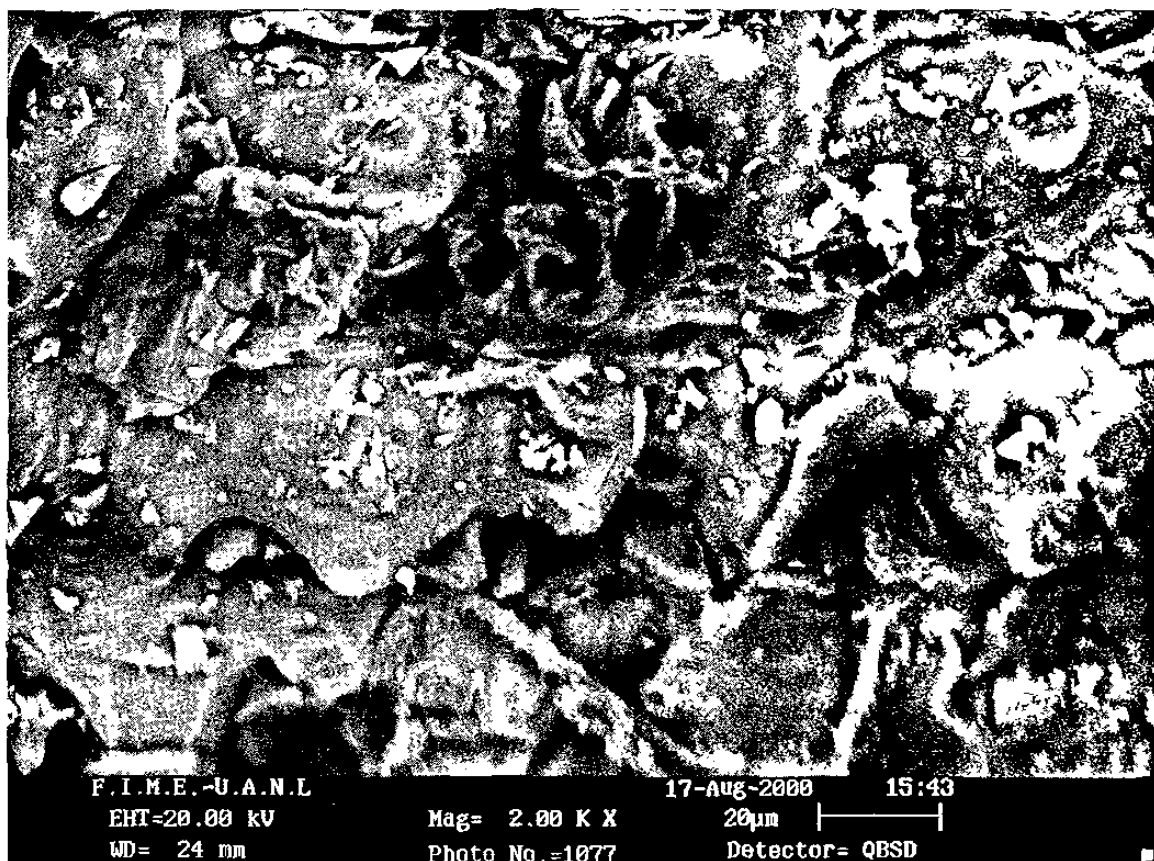


Fig. 5,13 Vista transversal de las cenizas de la cascarilla de arroz.

5.7.3 CARBURO DE SILICIO

La figura 5,14 presenta una la micrografía de una muestra de ceniza de cascarilla de arroz, tratada a 1400°C por 8 horas, en donde se observa el crecimiento de fibras con un diámetro de $0,16\mu\text{m}$ y de largo $3,52\mu\text{m}$, sobre una matriz en forma de conglomerados, formados por partículas menores de $0,5\mu\text{m}$ de diámetro, estas fibras que pueden ser catalogadas como whiskers, debido a la relación longitud - diámetro que guardan entre ellos, la cual es de 22 en este caso.

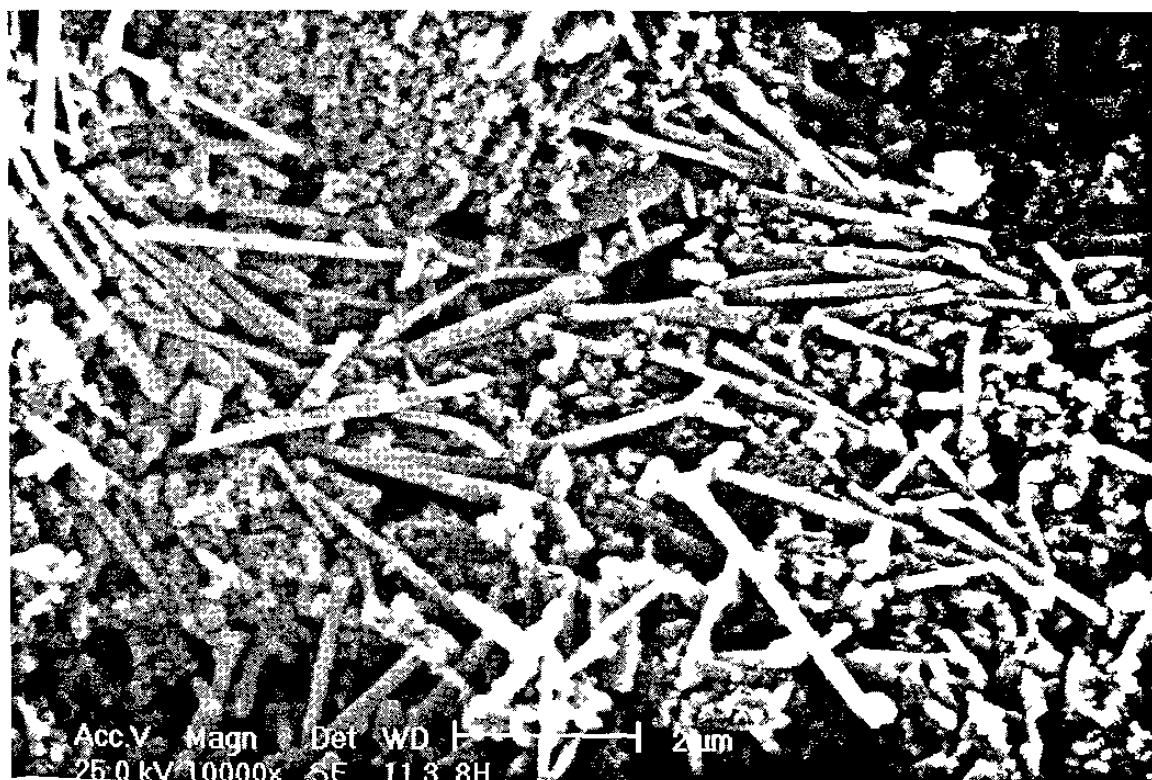


Fig. 5,14 Micrografía de electrones secundarios de la ceniza a 1400°C por 8 horas.

La figura 5.15 muestra el espectro de dispersión de energía de Rayos - X (EDS) de las cenizas de cascarilla de arroz tratadas a 1400°C por 8 horas en atmósfera de argón, que permite identificar que el material está constituido por Si, C, O y en cantidades menores por Fe y Ca.

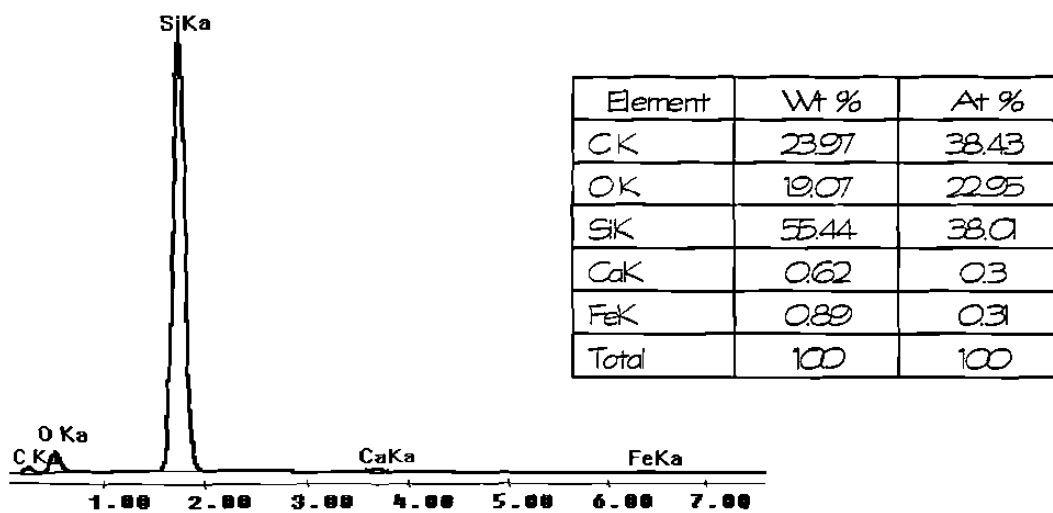


Fig. 5.15 Espectro de dispersión de energía de Rayos-X (EDS) de ceniza a 1400°C por 8 hrs.

La figura 5,16 muestra la formación de whiskers de carburo de silicio de $5,3\mu\text{m}$ de largo y $0,3\mu\text{m}$ de diámetro depositados sobre una matriz de aglomerados, en los que se puede observar que los whiskers no sólo tienen un crecimiento lineal, sino que también existe la posibilidad de crecimiento lateral como se muestra en los whiskers en forma de "Y", lo cual sucede siempre y cuando exista al menos una dislocación que permita este crecimiento.⁽³²⁾



Fig. 5,16 Micrografía de electrones secundarios de whiskers de carburo de silicio.

Al realizar un análisis más profundo en este tipo de muestra, se puede observar que la pared de la cascarilla de arroz pirolizada a 1400°C por 8 horas en atmósfera inerte de argón, actúa como agente nucleante para el crecimiento de whiskers de carburo de silicio, tal y como se muestra en la Fig. 5,17, donde se presenta una morfología en el modo de electrones secundarios, mostrando claramente cúmulos de granos pequeños ($\approx 2\mu\text{m}$) y de los cuales se ven las salientes de los whiskers.

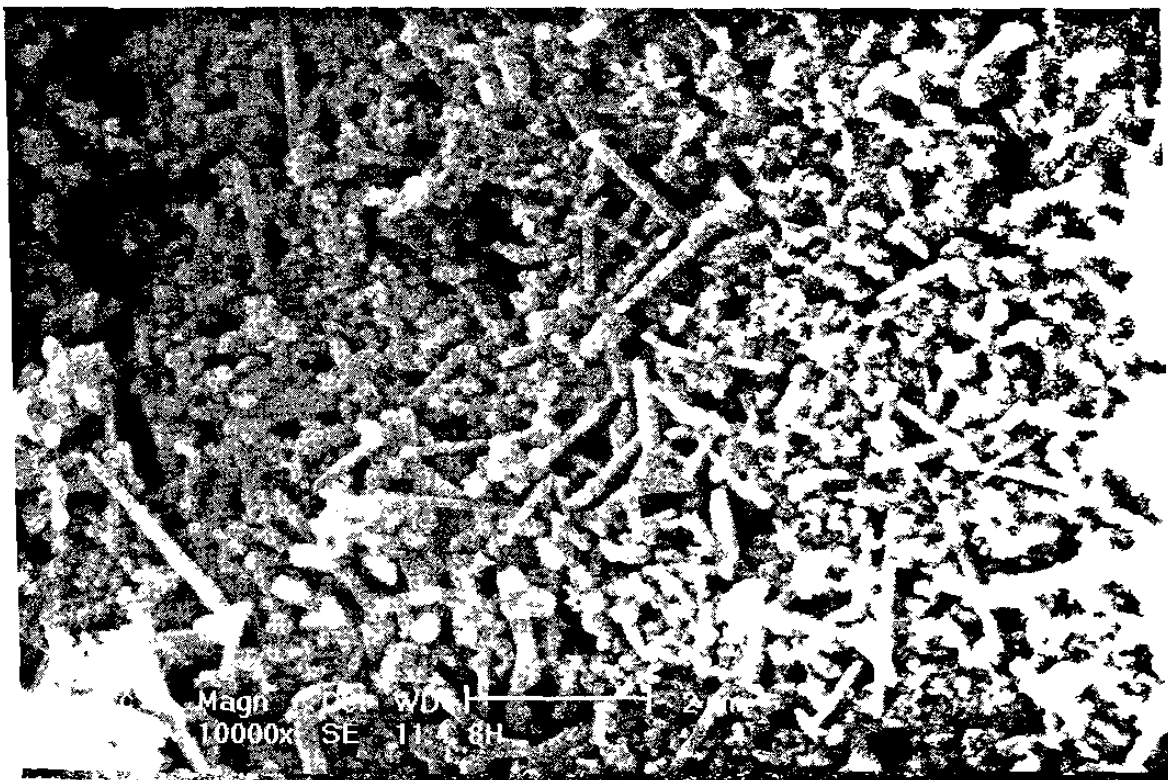
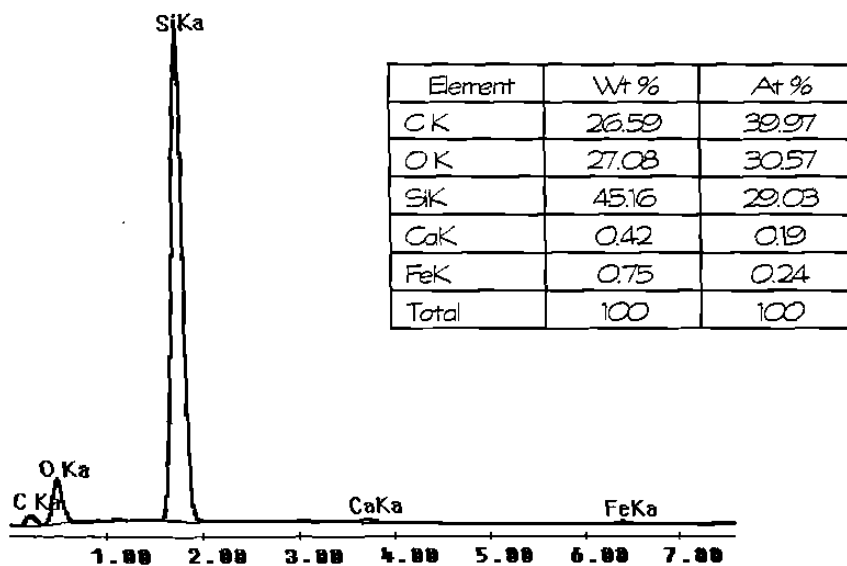


Fig. 5,17 Micrografía de electrones secundarios de la pared de la cascarilla de arroz pirolizada a 1400°C por 8 horas.

En la Figura 5,18 se muestra un espectro de dispersión de energía de Rayos X de la parte interna de la cascarilla de arroz pirolizada a 1400°C por 8 horas donde se puede observar que esta pared está constituida por C, Si y O principalmente y en cantidades menores Ca y Fe.



5,18 Espectro de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) de la parte interna de la cascarilla de arroz pirolizada a 1400°C por 8 horas.

5.7.4 NITRURO DE SILICIO.

La figura 5,19 muestra una micrografía en el modo de electrones retrodispersados de la ceniza de cascarilla de arroz pirolizada en atmósfera de nitrógeno por 6 horas a 1250°C, la cual contiene α - Si_3N_4 y SiO_2 residual (de acuerdo a lo presentado en el difractograma de la Fig. 5,10). El whisker que aparece en el centro en forma de barra de 26 μm de longitud y 4 μm de diámetro, está constituido mayormente de nitruro de silicio, los aglomerados que aparecen alrededor son de SiO_2 que quedó sin reaccionar.



Fig. 5,19 Micrografía de la ceniza pirolizada a 1250°C por 6 hrs. en atmósfera de nitrógeno.

El microanálisis de la Fig. 5,20 fue realizado de manera general sobre la muestra presentada en la Fig. 5,19 muestra que los componentes principales son el Si, N y el O, y trazas de Fe y Ca; apoyando lo presentado en el difractograma de la Figura 5,10 que muestra que a estas condiciones solo se identifica la presencia de α - Si_3N_4 y SiO_2 .

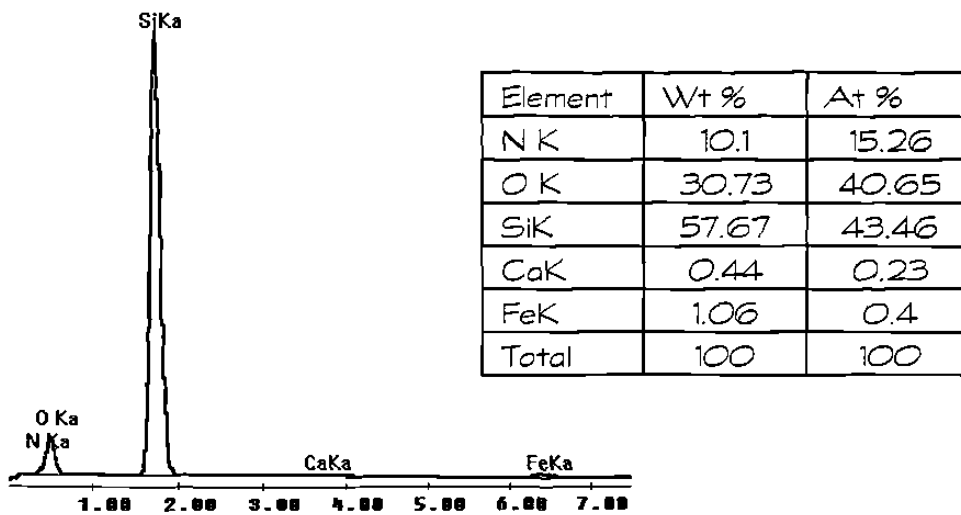


Fig. 5.20 EDS de la ceniza pirolizada en atmósfera de nitrógeno a 1250°C por 6 horas.

La figura 5,21 muestra una micrografía de electrones secundarios de la ceniza tratada a 1350°C por 6 horas en atmósfera de nitrógeno; en la cual se aprecian diferentes morfologías; existen whiskers muy delgados (1) con 9µm de longitud y 0,3µm de diámetro, se observan también whiskers en forma de placas (2) con 6µm de longitud y 1µm de diámetro; además se observa la presencia de material aglomerado (3) de 5,5µm.

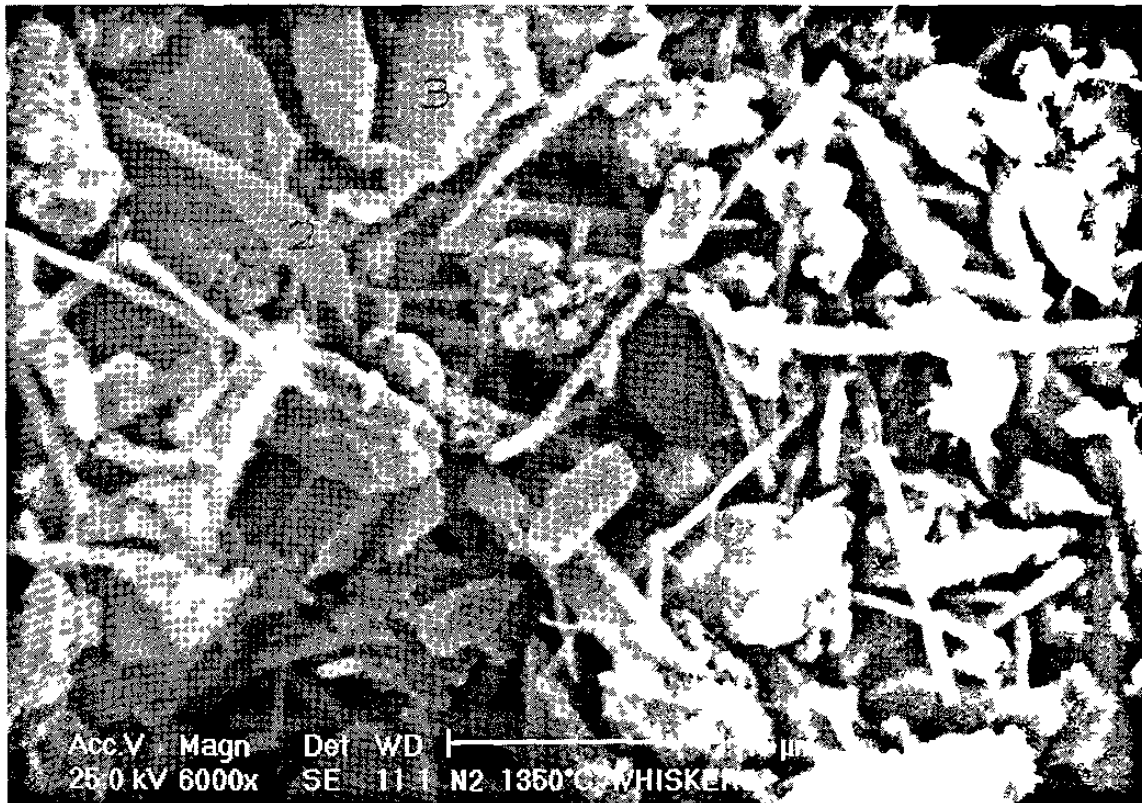


Fig. 5,21 Micrografía de electrones secundarios de diferentes morfologías obtenidas al pirolizar la ceniza a 1350°C por 6 horas en atmósfera de nitrógeno.

Con la finalidad de estudiar mejor las diferentes morfologías presentadas en esta muestra se realizó un análisis puntual de los diferentes whiskers en donde la figura 5,22a presenta el microanálisis del whisker 1 en el cual se observa que está constituido principalmente por C, Si y O, lo que nos permite asumir que este whisker es de SiC. La figura 5,22b muestra el microanálisis del whisker 2 cuyos componentes principales son Si, N y O y en cantidades menores Fe y Ca, lo que nos permite concluir que ésta morfología pertenece a nitruro de silicio. Por último la figura 5,22c muestra el microanálisis correspondiente al material aglomerado cuyos componentes principales son el C, Si, N y O, lo que indica que este material es una mezcla de carburo de silicio y nitruro de silicio. Cabe mencionar que la presencia de oxígeno en las muestras no es debida a SiO_2 sin reaccionar, sino que en este tipo de reacciones el oxígeno se queda adsorbido en la superficie del sólido⁽³³⁾ por lo cual es detectado en el EDS, lo que no sucede con la técnica de difracción de rayos X que no lo detecta por ser un gas.

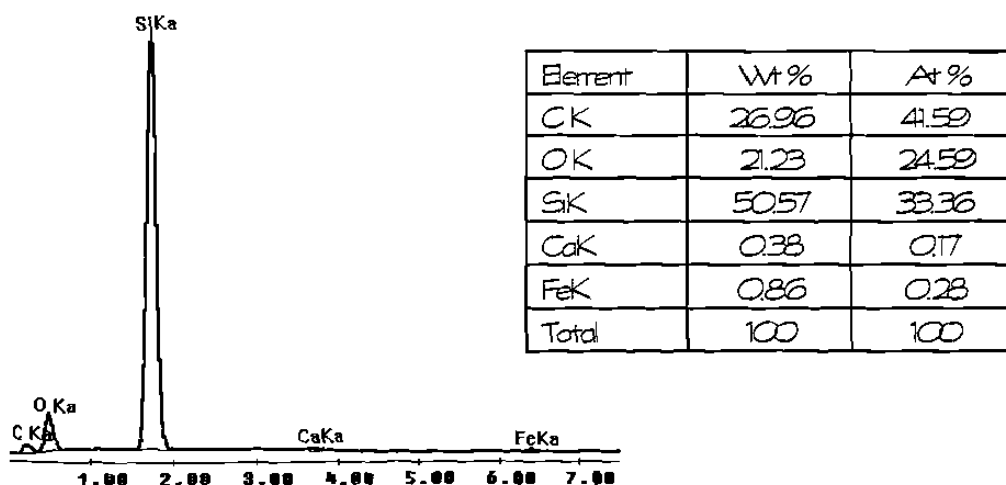


Fig. 5,22a EDS del whisker 1 obtenido al pirolizar la ceniza a 1350°C por 6 horas en N_2 .

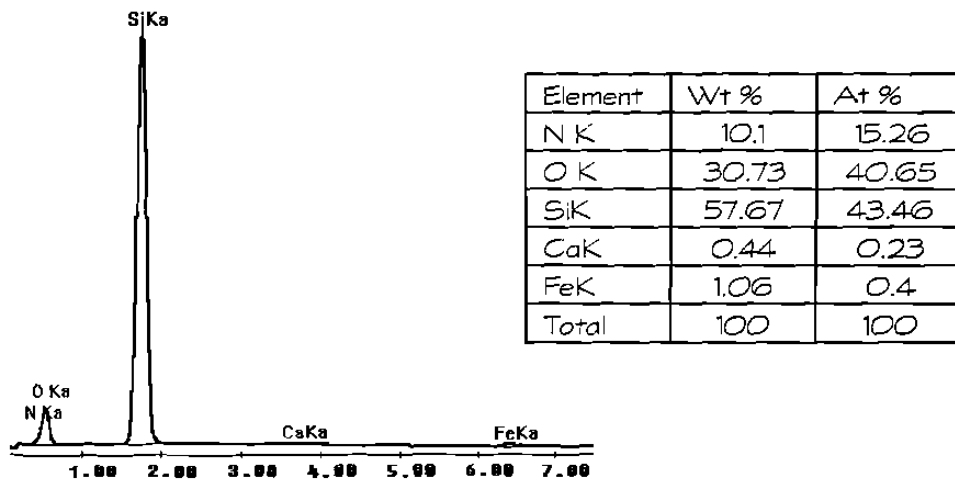


Fig. 5,22b EDS del whisker 2 obtenido al pirolizar la ceniza a 1350°C por 6 horas en N₂.

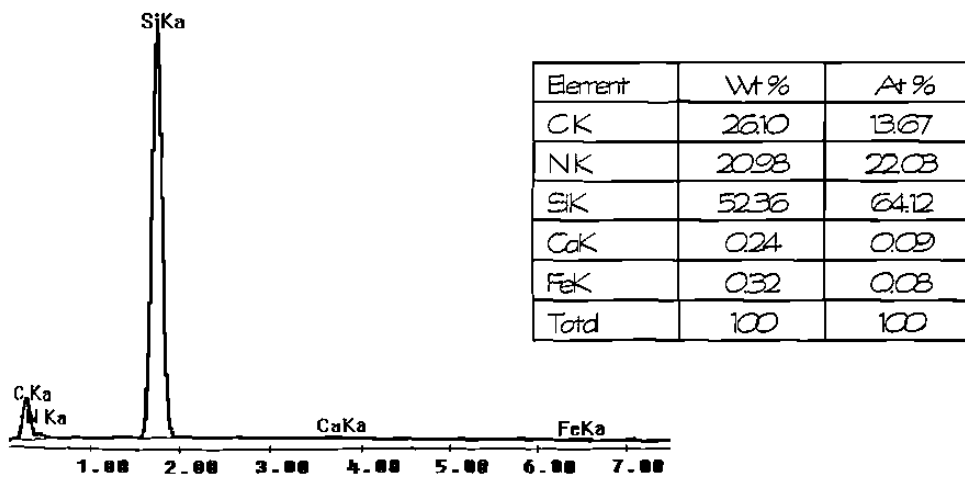


Fig. 5,22c EDS del material aglomerado obtenido al pirolizar la ceniza a 1350°C por 6 horas en atmósfera de nitrógeno.

En la figura 5,23 se puede observar que la ceniza que fue tratada a 1400°C por 6 horas en atmósfera de nitrógeno presenta morfología de whiskers de 2,3µm de longitud y 0,16µm de diámetro, pero en este caso aparecen aglomerados en una matriz constituida principalmente por Si, C, N y O, además de Fe y Ca como lo muestra la figura 5,24.

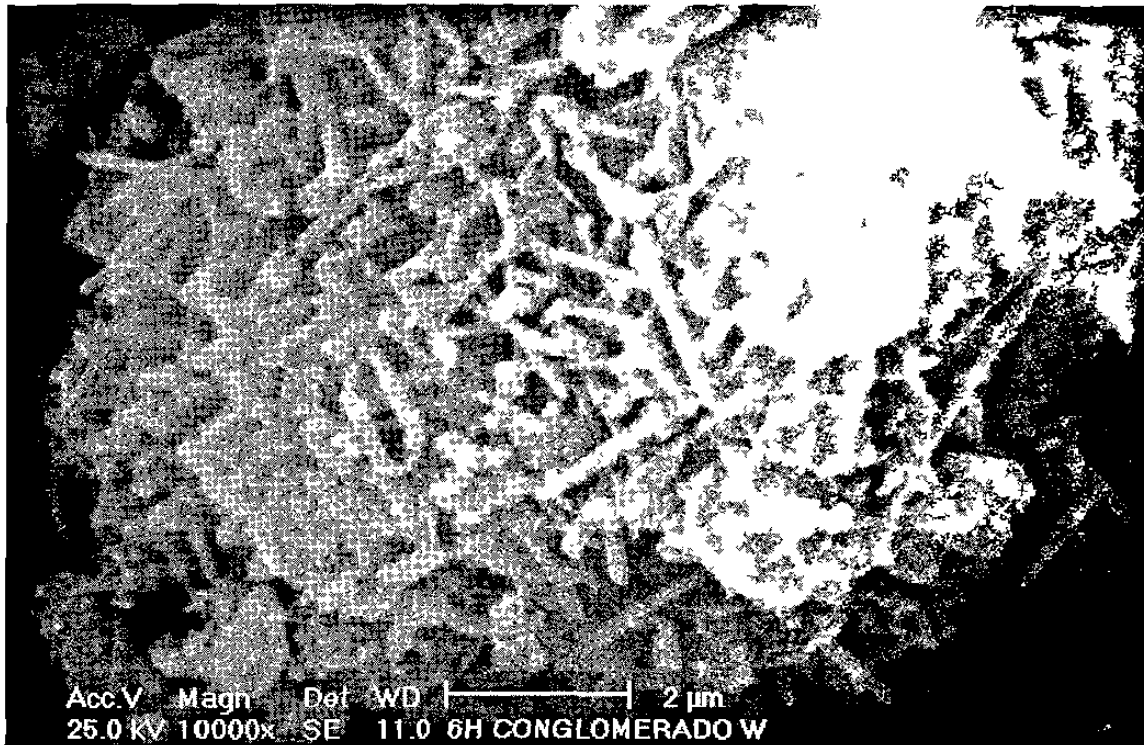


Fig. 5,23 Micrografía de electrones secundarios de whiskers de Si₃N₄ aglomerados.

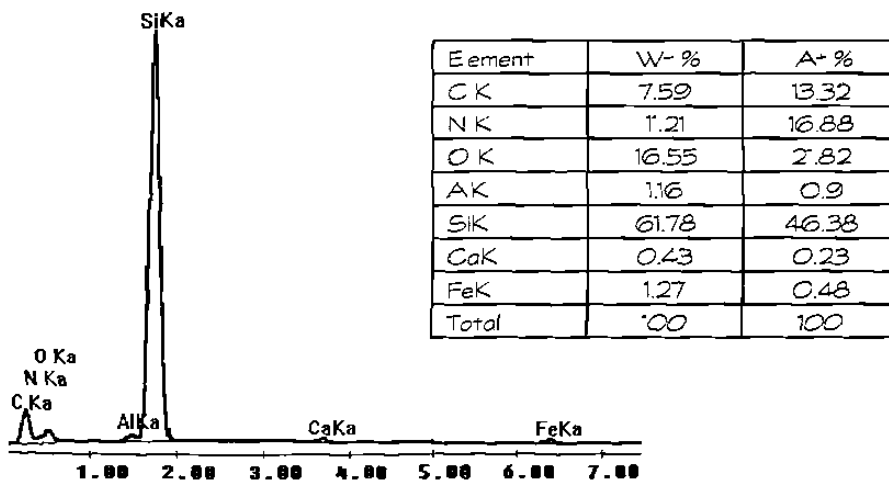
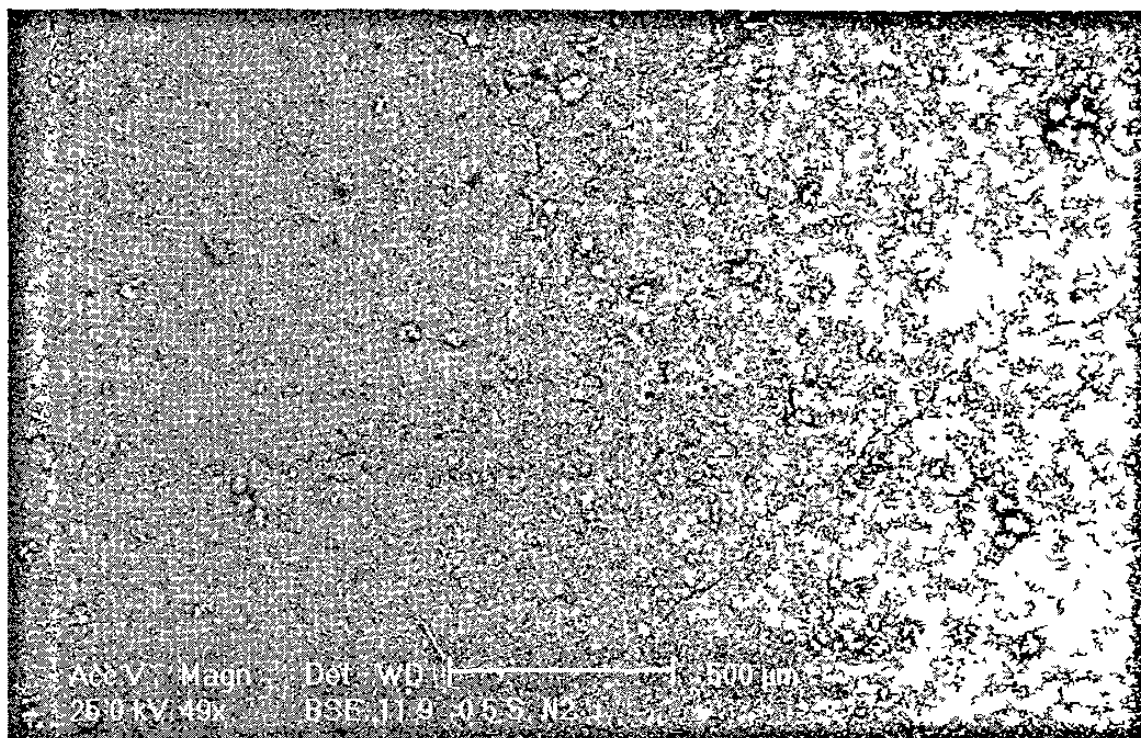


Fig. 5,24 EDS de whiskers aglomerados.



3. 5,25 Micrografía de la muestra sinterizada de composición $x = 0,5\%$ de $Y_2O_3 - Al_2O_3$.

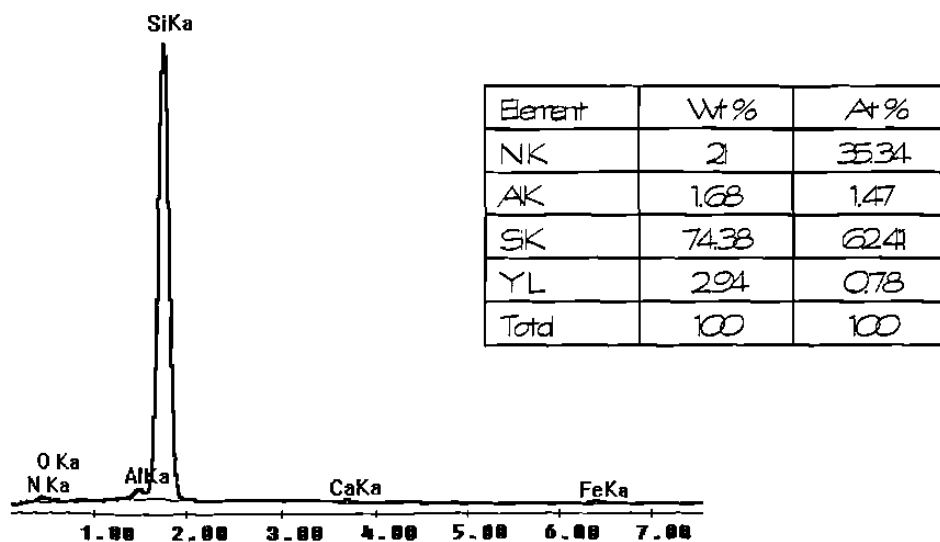


Fig. 5,26 EDS de partículas encontradas en la muestra sinterizada de composición $x = 0,5\%$ de $Y_2O_3 - Al_2O_3$.

La figura 5,27 muestra una micrografía de electrones retrodispersados realizado a 5000x de la muestra con 0,5% de la mezcla de aditivos después de la sinterización, esto con la finalidad de realizar un análisis microestructural más detallado en este tipo de muestras, notando una superficie irregular con una cantidad importante de poros del orden de 1,0 μ m, donde se observa como la formación de la fase líquida ayuda a disminuir el área superficial de los granos de $\alpha - Si_3N_4$ al rodearlos y formar estructuras tipo rosetas del orden de 4 μ m de diámetro y de un espesor de 0,3 μ m, cuya composición química consiste principalmente de Si, N, O, Al, Y y en cantidades menores Ca, como lo muestra el análisis puntual la Figura 5,28. Así también es posible apreciar que el líquido es soluble en el sólido.

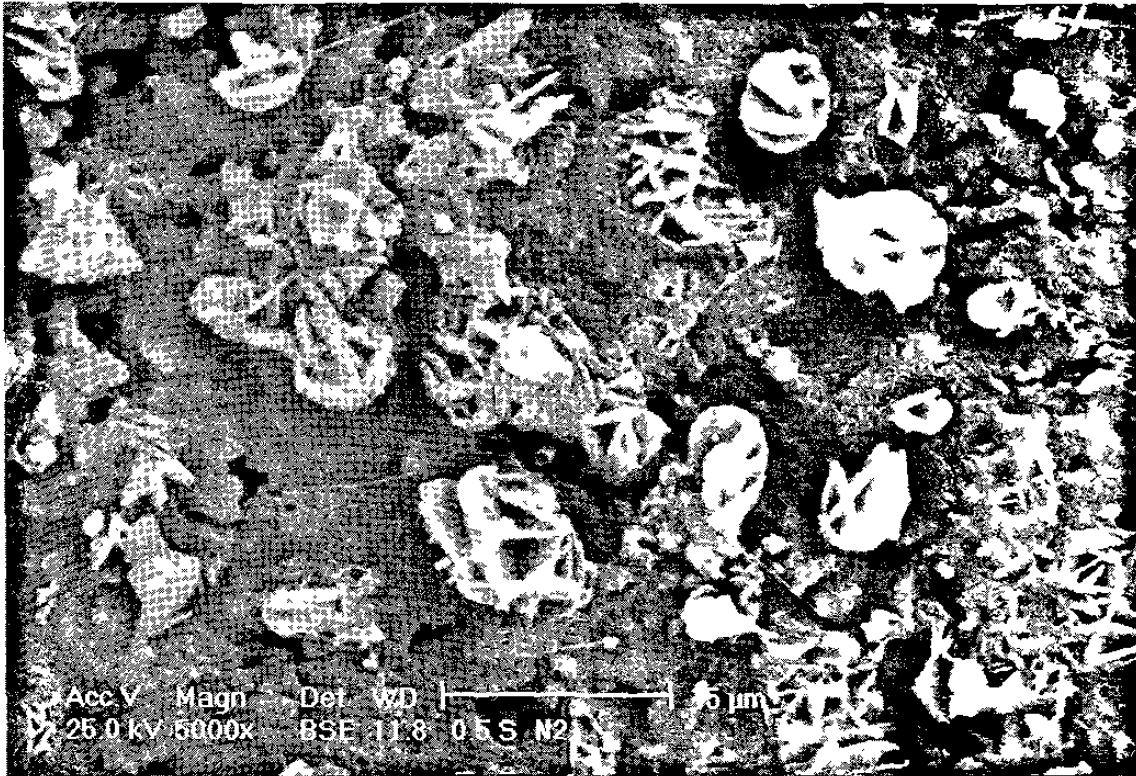


Fig. 5,27 Micrografía de placas de nitruro de silicio.

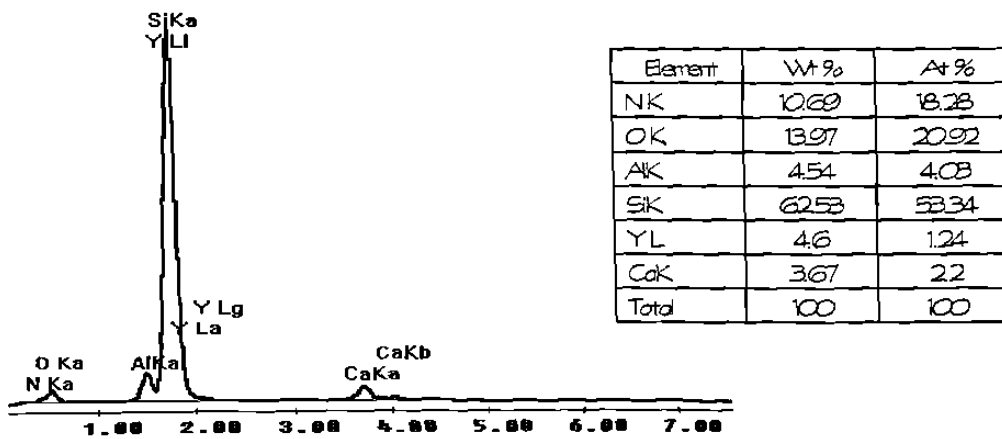


Fig. 5,28 EDS de placas de nitruro de silicio.

En la Fig. 5,29 se muestra una superficie irregular con gran cantidad de poros del orden de $2\mu\text{m}$ sobre la cual se aprecian whiskers de $7\mu\text{m}$ de longitud, que en sus puntas contiene gotas que son indicativas de mecanismo de sinterización en fase líquida, en cuya composición se encuentran como elementos principales Si, N y O y como elementos minoritarios Y, Al, Fe y Ca, como lo demuestra el microanálisis puntual de la figura 5,30.

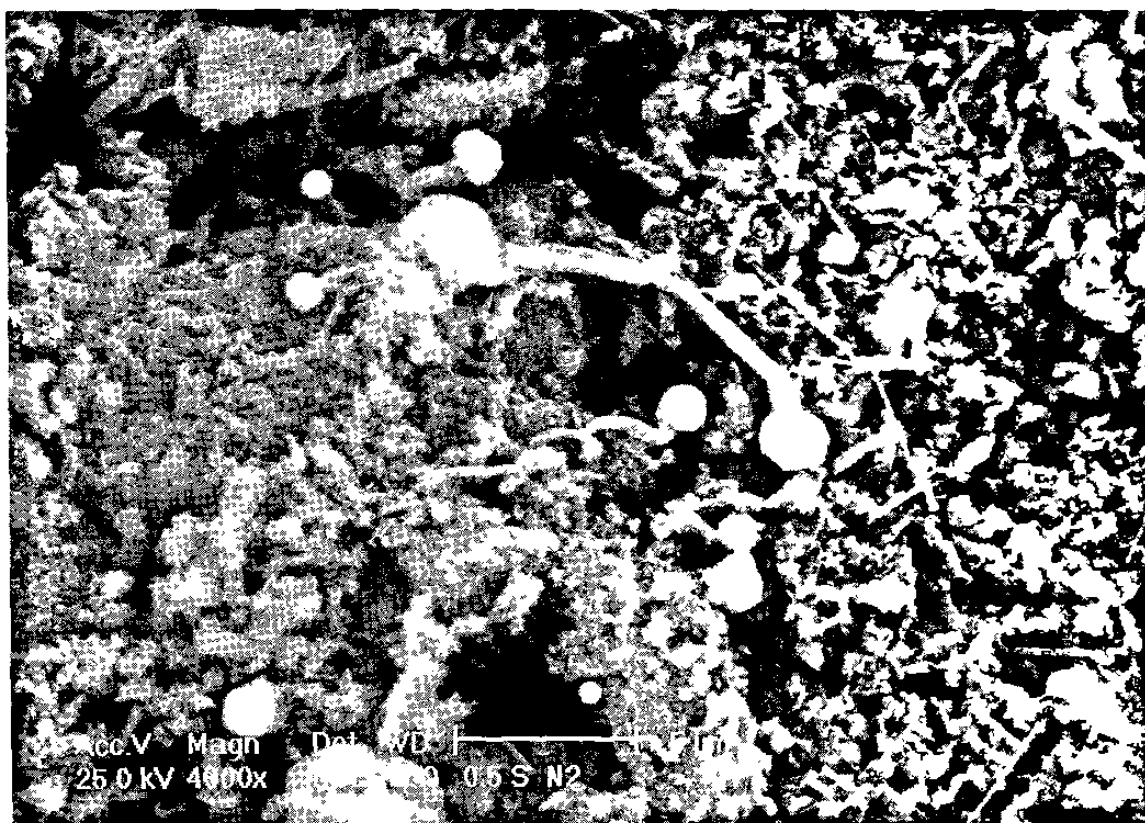


Fig. 5,29 Micrografía de electrones retrodispersados de gotas de fase líquida.

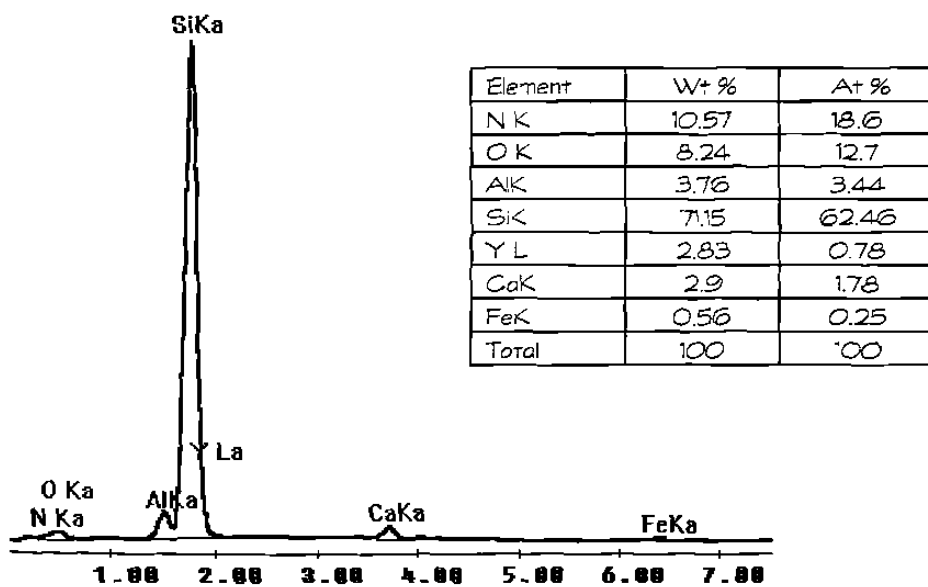


Fig. 5,30 EDS de gotas de fase líquida encontradas en la muestra sinterizada a 1400°C por 6 horas en atmósfera de nitrógeno agregando 0,5% en peso de $Y_2O_3 - Al_2O_3$.

5.7.5.2 Sinterización con $Y_2O_3 - Al_2O_3 = 1,0\%$ en peso.

En la Fig. 5,31 se presenta una micrografía de una muestra que contiene 1% en peso de la mezcla de aditivos, sinterizada por 6 horas a $1400^\circ C$ en atmósfera de nitrógeno, en esta imagen se puede observar un buen grado de densificación aunque los poros encontrados son de mayor tamaño ($\approx 50\mu m$) que los que contienen un 0,5% en peso de aditivos mostrados en la Fig. 5,25. Se realizó un microanálisis de manera general, determinándose que la muestra está constituida principalmente por C, N, Si, O y cantidades menores de Y, Al, Ca y Fe como lo muestra la figura 5,32.

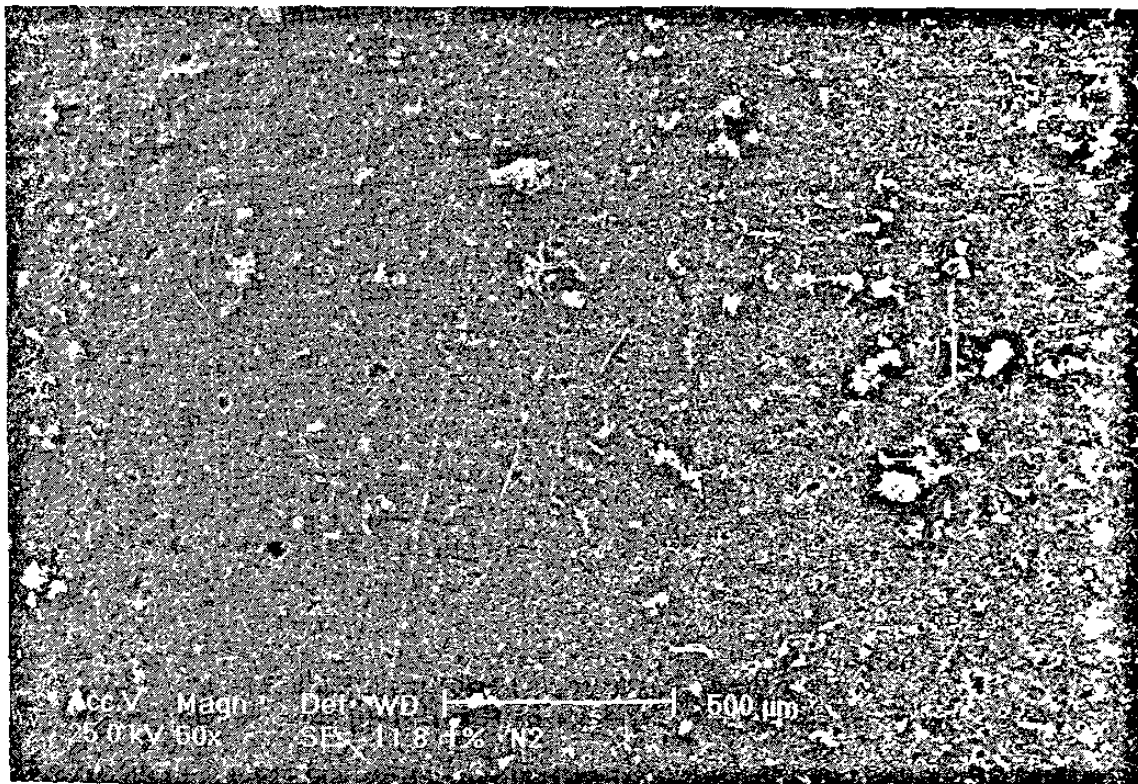


Fig. 5,31 Micrografía de la muestra sinterizada agregando 1% de los aditivos.

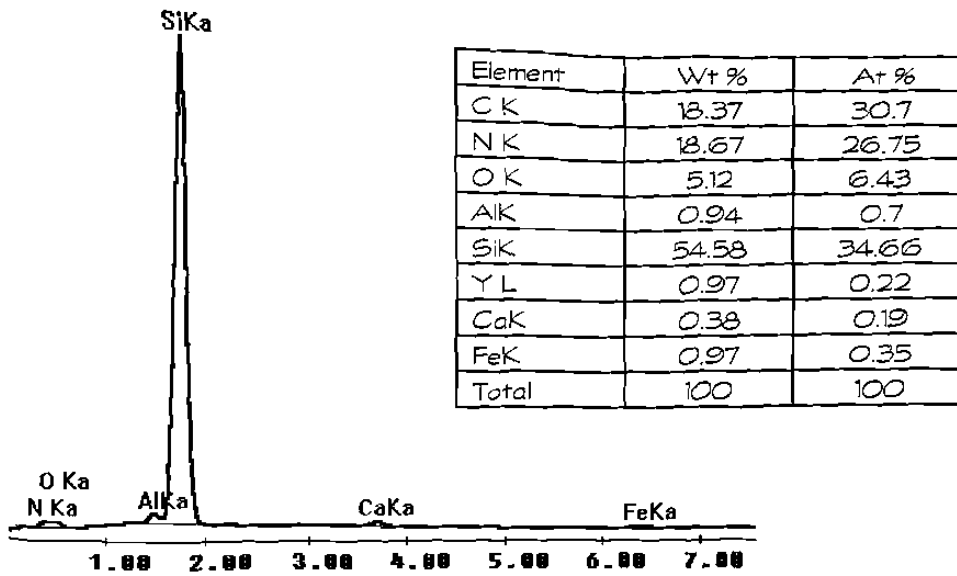


Fig. 5,32 EDS general de la muestra sinterizada con 1% de $Y_2O_3 - Al_2O_3$.

Se realizó un análisis en el modo de electrones retrodispersados, con la finalidad de identificar las morfologías de las distintas fases presentes y elucidar sobre el mecanismo de sinterización observado, en la Fig. 5,33 se pueden apreciar diversas morfologías microestructurales; siendo una de ellas la de una superficie suavizada en forma de hélice de $50\mu m$ de longitud y $8\mu m$ de diámetro, que se forma debido a que las placas del material sinterizado se unieron por los extremos, esta morfología corresponde a Si_3N_4 como lo muestra la figura 5,34; ésta se encuentra depositada sobre aglomerados de fibras delgadas y whiskers, siendo estos tanto de SiC como de Si_3N_4 , además se observa a presencia de fase líquida.

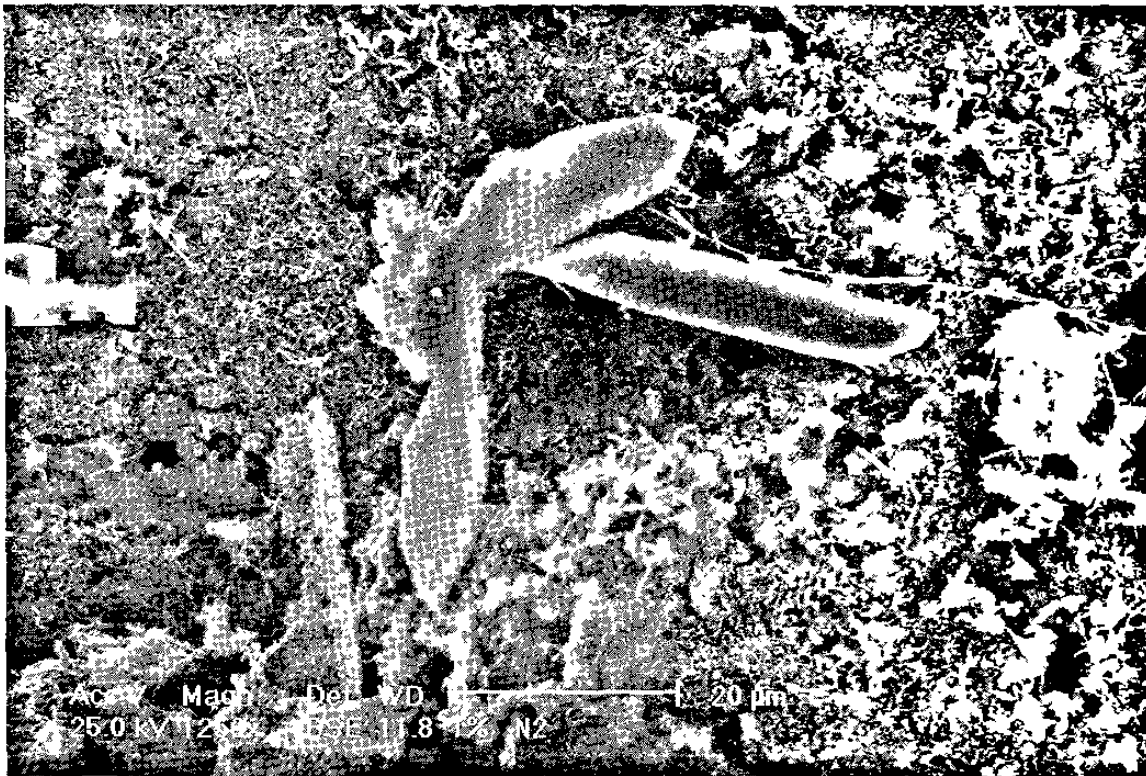


Fig. 5,33 Partícula de material sinterizado en forma de hélice.

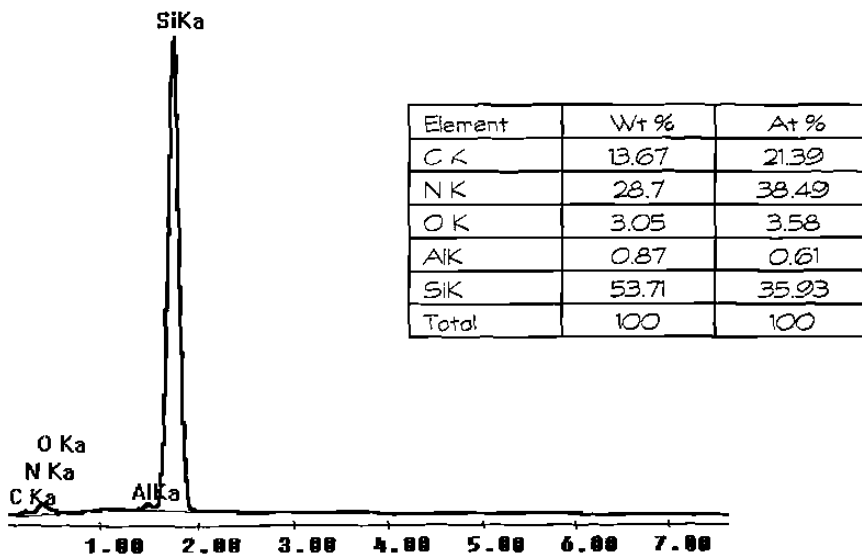


Fig. 5,34 EDS de la morfología en hélice.

En la Figura 5,35, se presenta una micrografía en el modo de electrones retrodispersados, en la cual se observa depositado sobre una superficie constituida por fase líquida y aglomerados de fibras, un whisker con morfología de barra de $70\mu\text{m}$ de longitud y $4\mu\text{m}$ de diámetro el cual presenta defectos triangulares ($< 2\mu\text{m}$) a lo largo de su superficie, los cuales actúan como zonas de alta energía propiciando el crecimiento de otros whiskers. También se puede observar que la forma del whisker es de tipo espina, la cual es característica de fenómenos de crecimiento en el mecanismo de vapor - condensación. Se observa además la presencia de granos en la superficie del whisker de $1,6\mu\text{m}$ de diámetro. La figura 5,36 muestra un EDS del whisker en forma de barra, que indica que éste está constituido principalmente por C, N, Si, O y Al.

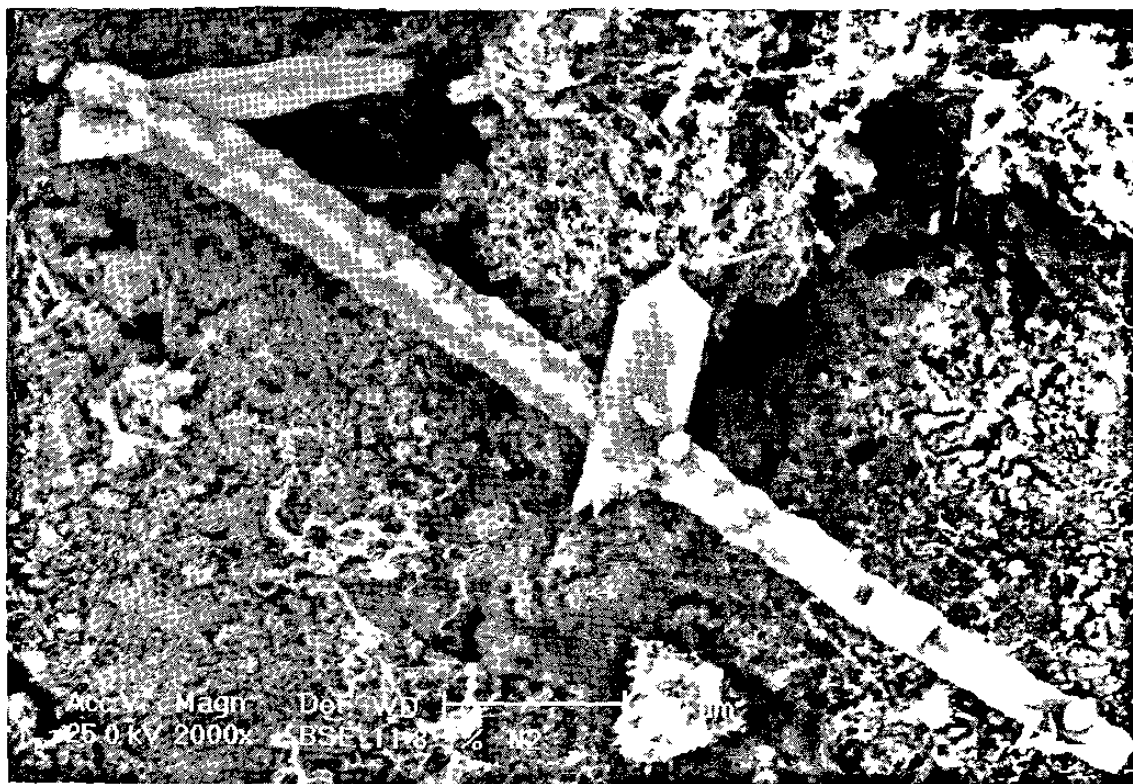


Fig. 5,35 Micrografía de whisker en forma de barra con diversos tipos de defectos.

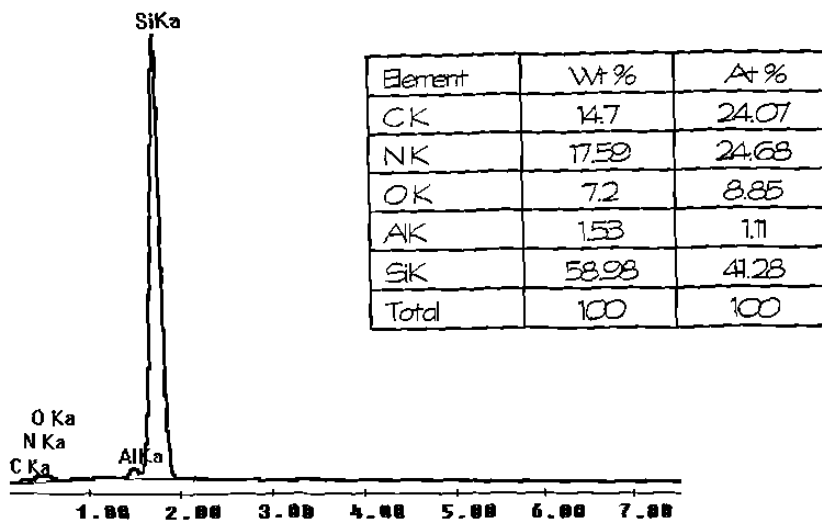


Fig. 5.36 EDS del whisker en forma de barra.

En la Figura 5.37, se presenta una micrografía en electrones secundarios donde se muestra un whisker con morfología tipo cinta ($>60\mu\text{m}$) que es largo y curvado, el crecimiento es irregular indicando que fue formado durante el crecimiento del whisker, debido al encuentro frontal del whisker con partículas sólidas de SiC y Si_3N_4 , alterando las direcciones de crecimiento del mismo. Así también se pueden observar una gran cantidad de pequeños cristales ($\approx 1\mu\text{m}$) emergiendo de él, esto debido a que los defectos denotados en la superficie actúan como núcleos para el crecimiento de nuevos cristales. La figura 5.38 muestra el microanálisis a lo largo de éste whisker en donde se puede observar que está constituido de Si, N y pequeñas cantidades de Al, Fe y Ca.

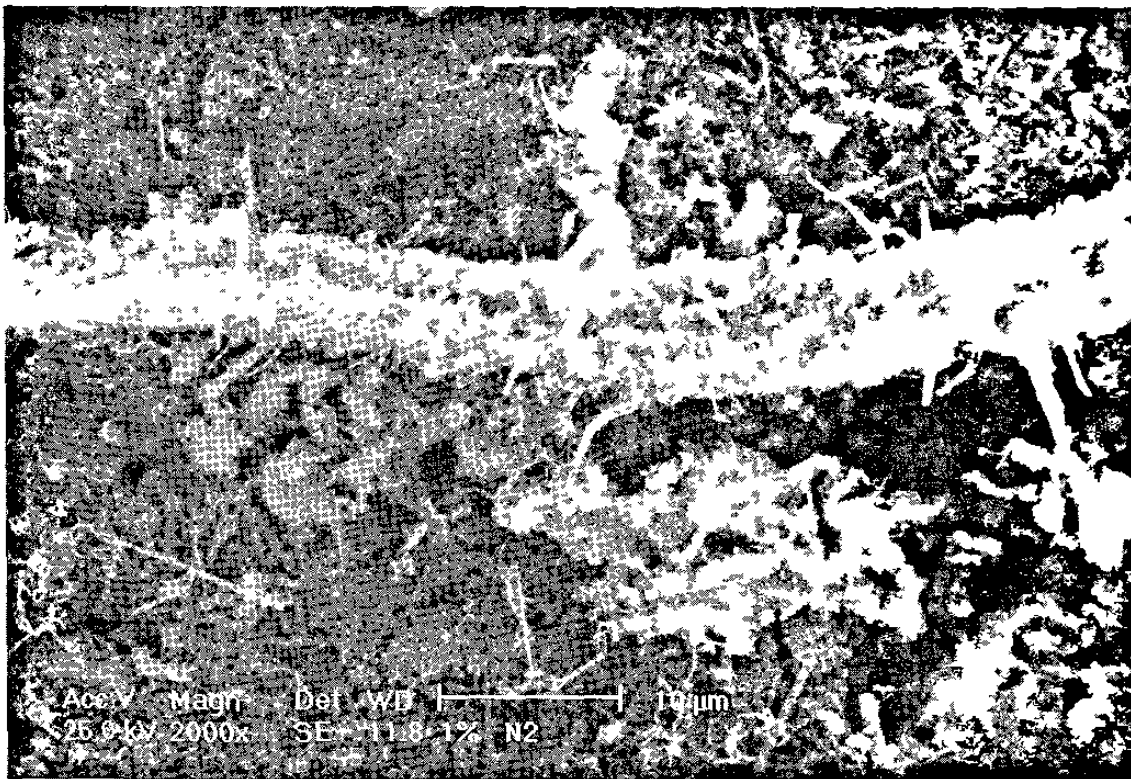


Fig. 5,37 Micrografia del whisker tipo cinta.

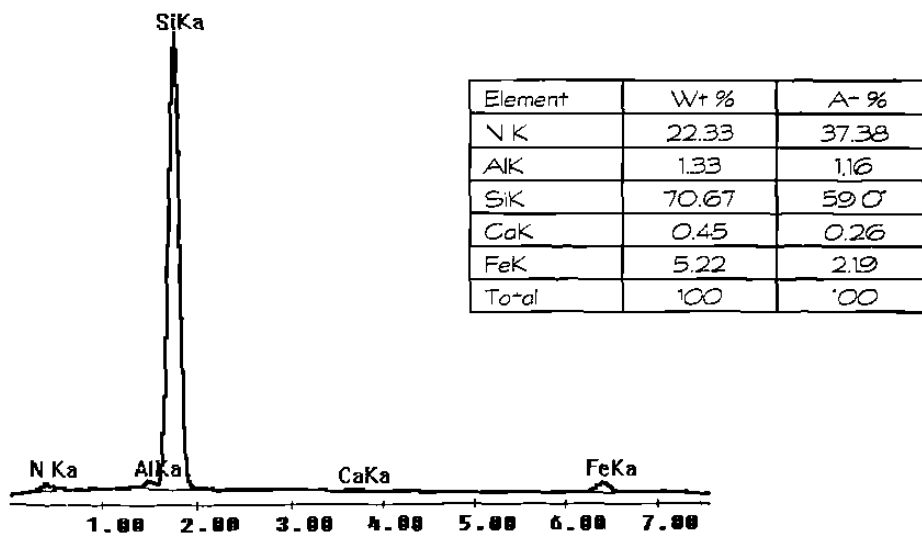


Fig. 5,38 EDS de whisker tipo cinta.

Al realizar un análisis de la fase líquida presente en la muestra se puede observar, tal como se presenta en la Figura 5,39, un aglomerado con una superficie irregular sobre la cual se observan placas de tamaño menor a $2\mu\text{m}$, en el que el proceso de densificación se da por la solubilidad del líquido en el sólido, siendo la fase sólida principalmente de Si_3N_4 como lo muestra el espectro de EDS presentado en la figura 5,40.

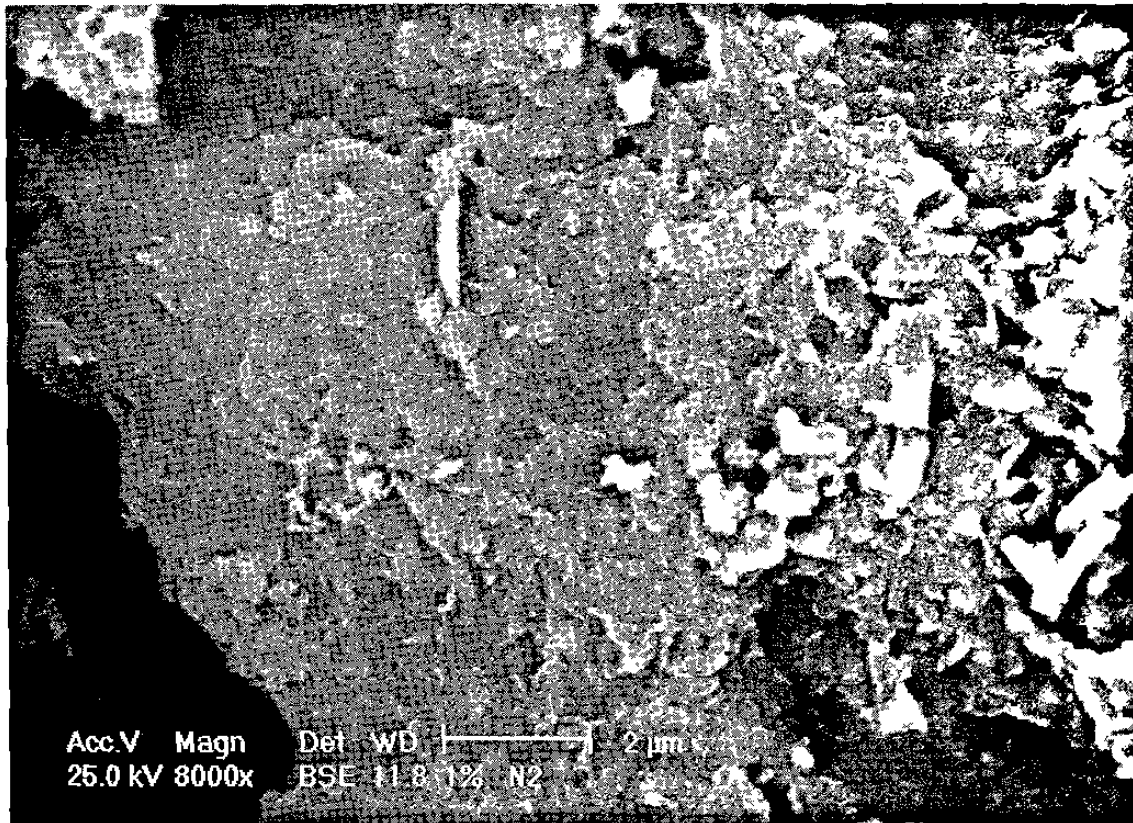


Fig. 5,39 Micrografía de una muestra sinterizada con $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 = 1\%$ en peso en la zona de fase líquida.

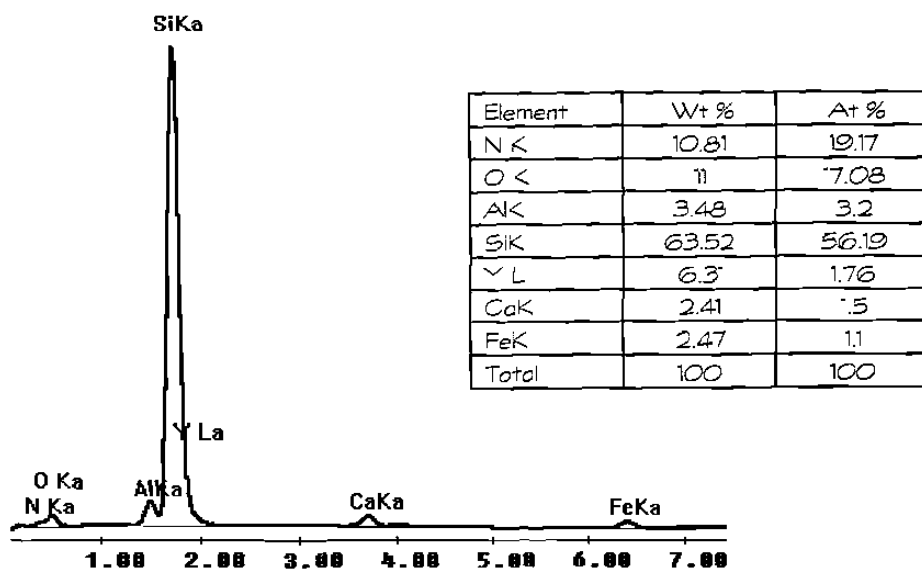


Fig. 5,40 EDS de la zona de fase líquida de una muestra sinterizada con $Y_2O_3 - Al_2O_3 = 1\%$.

5.7.5.3 Sinterización con $Y_2O_3 - Al_2O_3 = 2,5 \%$ en peso.

En la Fig. 5,41 se presenta una vista general de una muestra sinterizada con 2,5% de la mezcla de aditivos, en ésta se pueden apreciar mayores porcentajes de porosidad que los obtenidos en las anteriores composiciones (Fig. 5,24 y 5,28), notándose inclusive la formación de islas, lo cual es característico de la diferencia de solubilidades de sólido y líquido⁽¹⁶⁾. En la Figura 5,42 se muestra el microanálisis general de esta muestra, el cual indica que sus principales constituyentes son Si, N, C, O y en cantidades menores Al, Y, Fe y Ca.

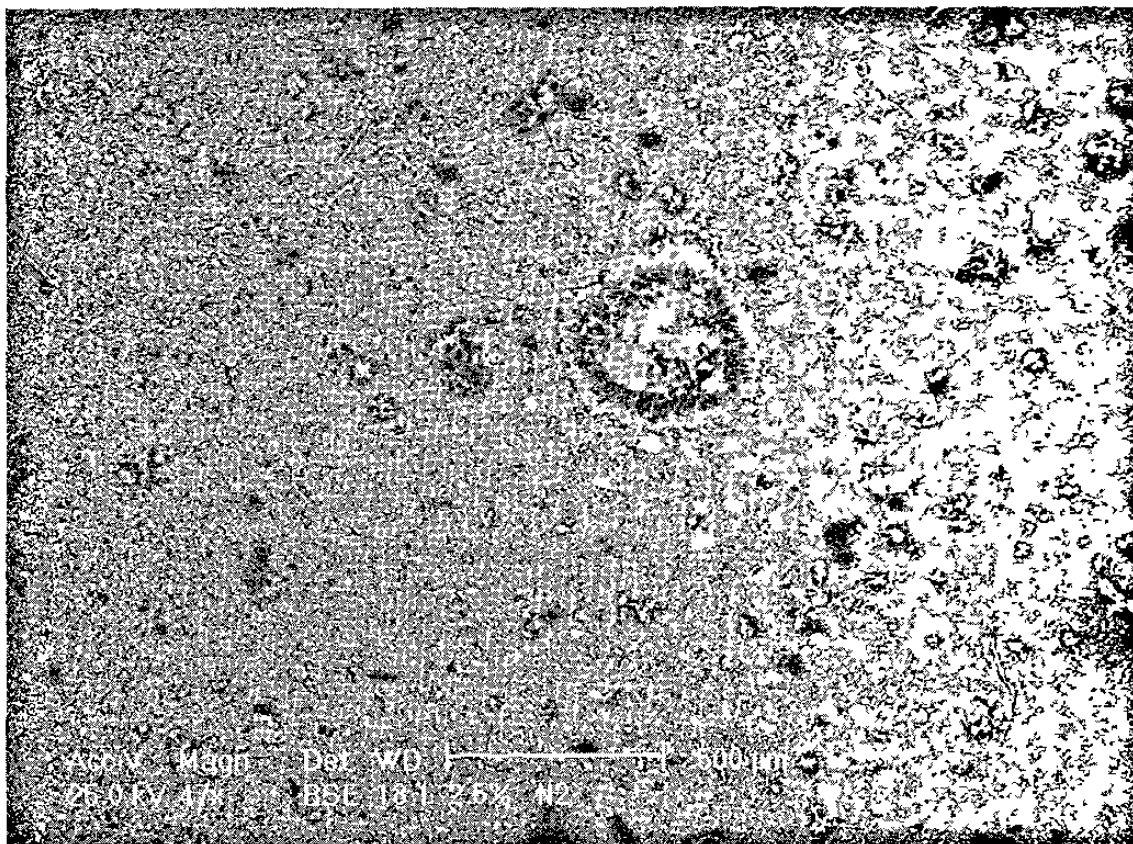


Fig. 5,41 Vista general de la muestra sinterizada con 2,5% de $Y_2O_3 - Al_2O_3$.

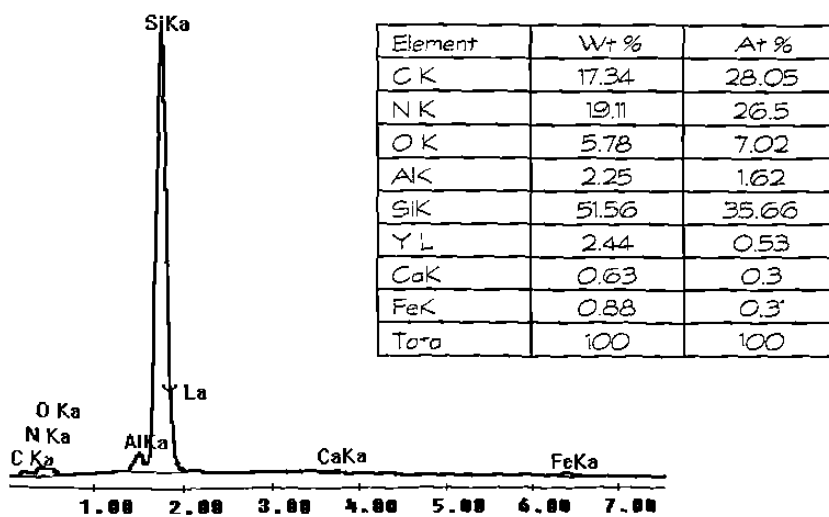


Fig. 5,42 EDS general de la muestra sinterizada con 2,5% de $Y_2O_3 - Al_2O_3$.

En la Figura 5,43 se presenta una micrografía en el modo de electrones retrodispersados donde se observa el proceso de fusión de los whiskers con una longitud del orden de $45\mu\text{m}$ y un diámetro de $2,5\mu\text{m}$ con un crecimiento epitaxial cuya composición es presentada en la figura 5,44; los cuales están siendo embebidos por la fase líquida. Así también se pueden observar pequeños aglomerados de fibras delgadas, notándose gotas en sus puntas lo cual es indicativo del inicio de fusión de los mismos.



Fig. 5,43 Micrografía de whiskers embebidos en la fase líquida.

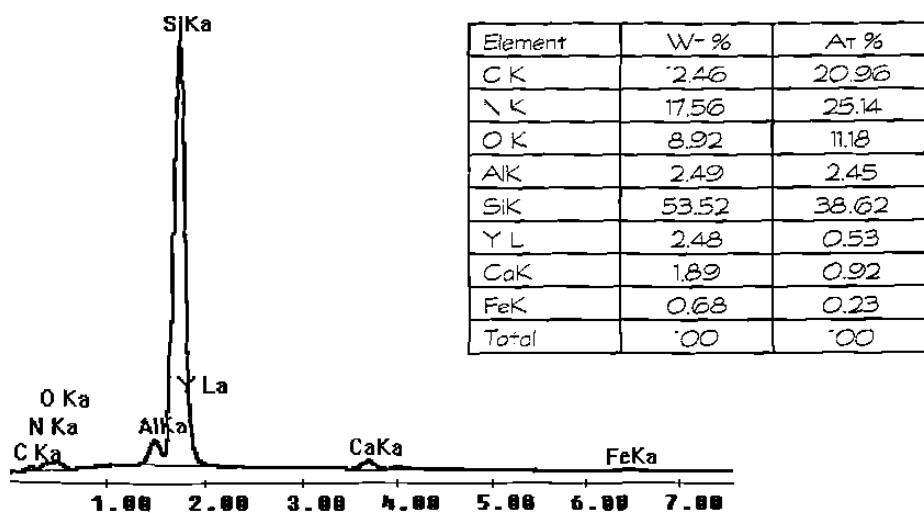


Fig. 5,44 EDS de whiskers embebidos en la fase líquida.

5.7.5.4 Sinterización con $Y_2O_3 - Al_2O_3 = 5,0\%$ en peso.

En la Fig. 5,45 se presenta una micrografía en el modo de electrones secundarios que corresponde a una muestra sinterizada con 5 % en peso de $Y_2O_3 - Al_2O_3$ como aditivos, en este se puede observar un mayor grado de densificación que la composición anterior (Fig. 5,41), aunque el tamaño de poros presentes es menor de $30\mu m$, se observa también la presencia de partículas depositadas en la superficie de la muestra de $50\mu m$ aproximadamente. En la figura 5,46 se muestra el microanálisis general de esta muestra indicando que está constituido por N, S, O principalmente, y Al, Y, Ca y Fe en cantidades menores.

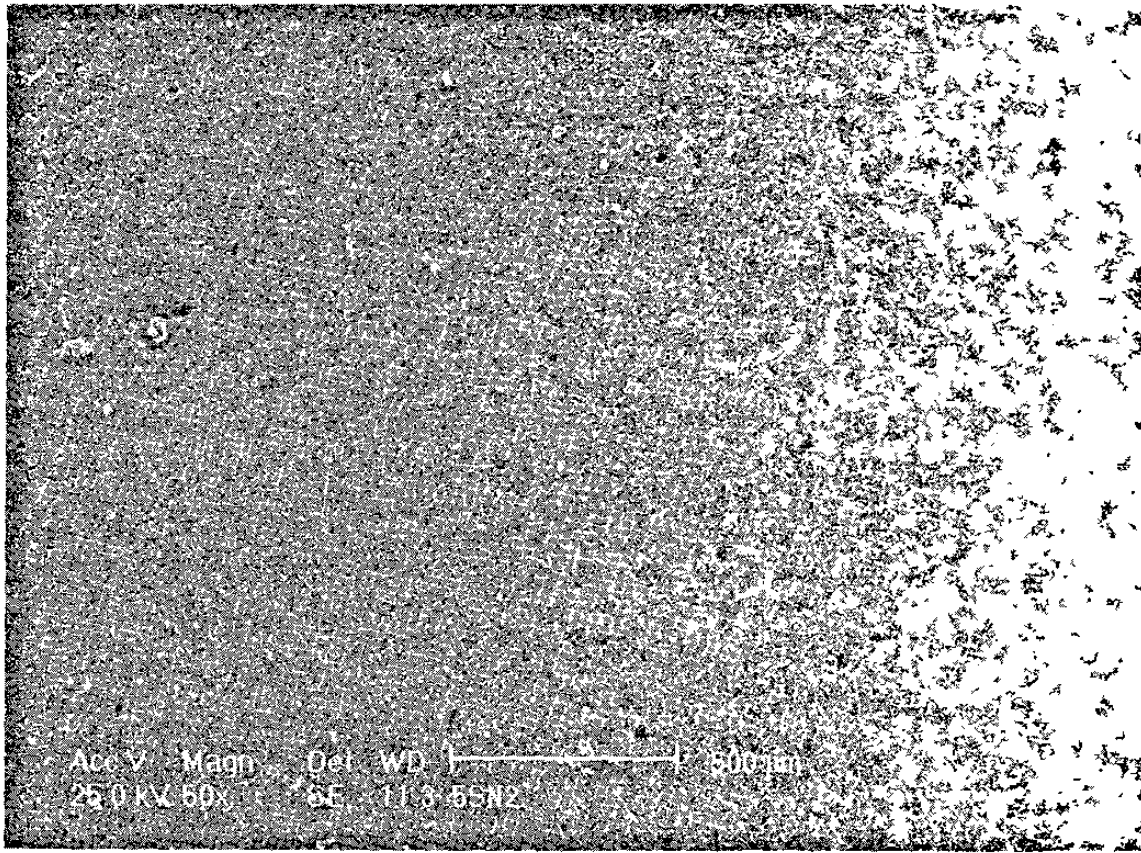


Fig. 5,45 Vista general de la muestra sinterizada con 5% en peso de $Y_2O_3 - Al_2O_3$.

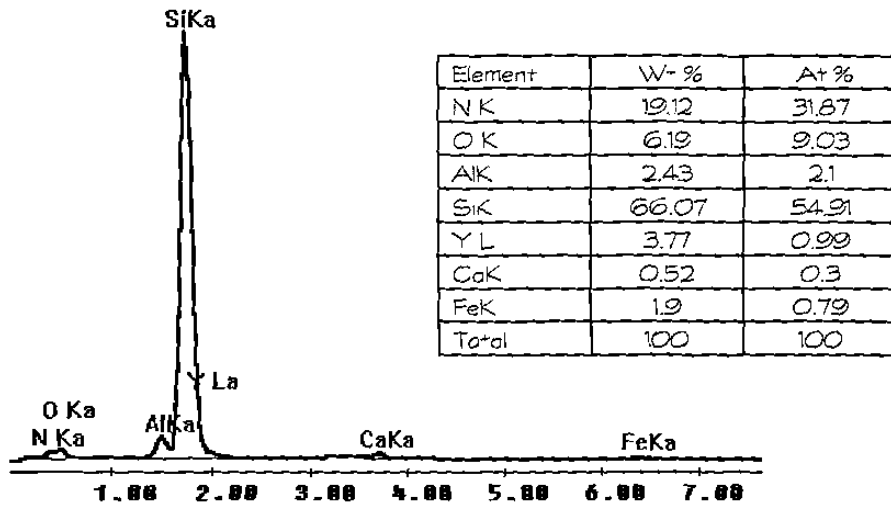


Fig. 5,46 EDS de la muestra sinterizada con 5% en peso de $Y_2O_3 - Al_2O_3$.

En la figura 5,47 se presenta una micrografía en el modo de electrones retrodispersados, donde se observan de nueva cuenta diversas morfologías y fases, entre estos se aprecia la formación de un whisker con morfología de prisma que tiene la superficie suavizada de $22\mu\text{m}$ de longitud, constituido por N, Si, O, Al y Fe como lo muestra la figura 5,48; se observa también que tanto en la punta inferior como en la parte donde el whisker cambia de dirección haciendo una especie de "L" se encuentran unos granos que son de Si_3N_4 , el cambio en la dirección se debe a que el whisker chocó con este grano de nitruro y creció un nuevo whisker con una ángulo de 90° , ésta morfología corresponde al Si_3N_4 . En esta misma micrografía se puede apreciar también la presencia de fibras, whiskers y aglomerados de Si_3N_4 en fase líquida.

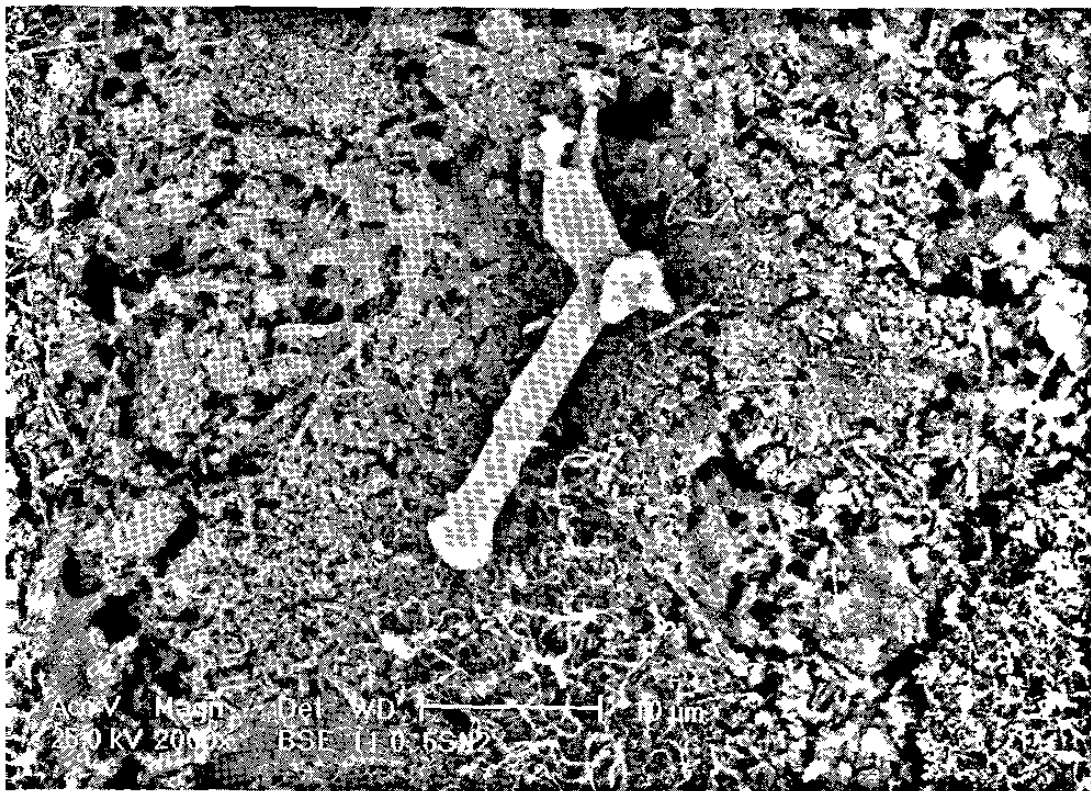


Fig. 5,47 Micrografía de una muestra sinterizada con 5% en peso de $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

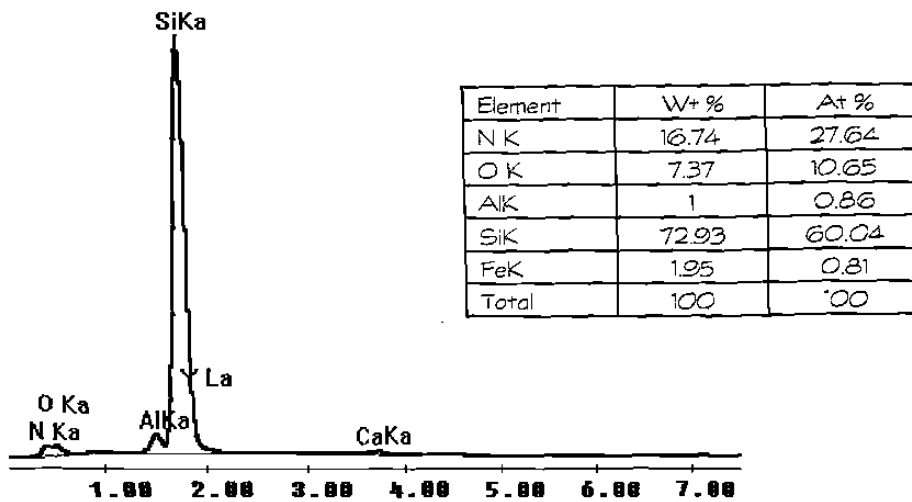


Fig. 5.48 EDS de una muestra sinterizada con 5% en peso de $Y_2O_3 - Al_2O_3$.

5.7.5.5 Sinterización con $Y_2O_3 - Al_2O_3 = 10,0$ % en peso.

En la Figura 5.49 se presenta una micrografía de una muestra sinterizada a $1400^\circ C$ por 6 horas en atmósfera de nitrógeno a la cual se le agregó 10% de los aditivos, observándose en mayor magnificación los efectos denotados en las anteriores composiciones (Figuras 5.25, 5.31, 5.41 y 5.45); porosidades del orden de 50 a $100\mu m$, y formación de islas de material, mostrando muy buen grado de compactación. Se realizó un microanálisis general de esta muestra (figura 5.50) encontrándose que el N, Si, O, Al e Y están en mayor proporción y Ca y Fe como elementos minoritarios.

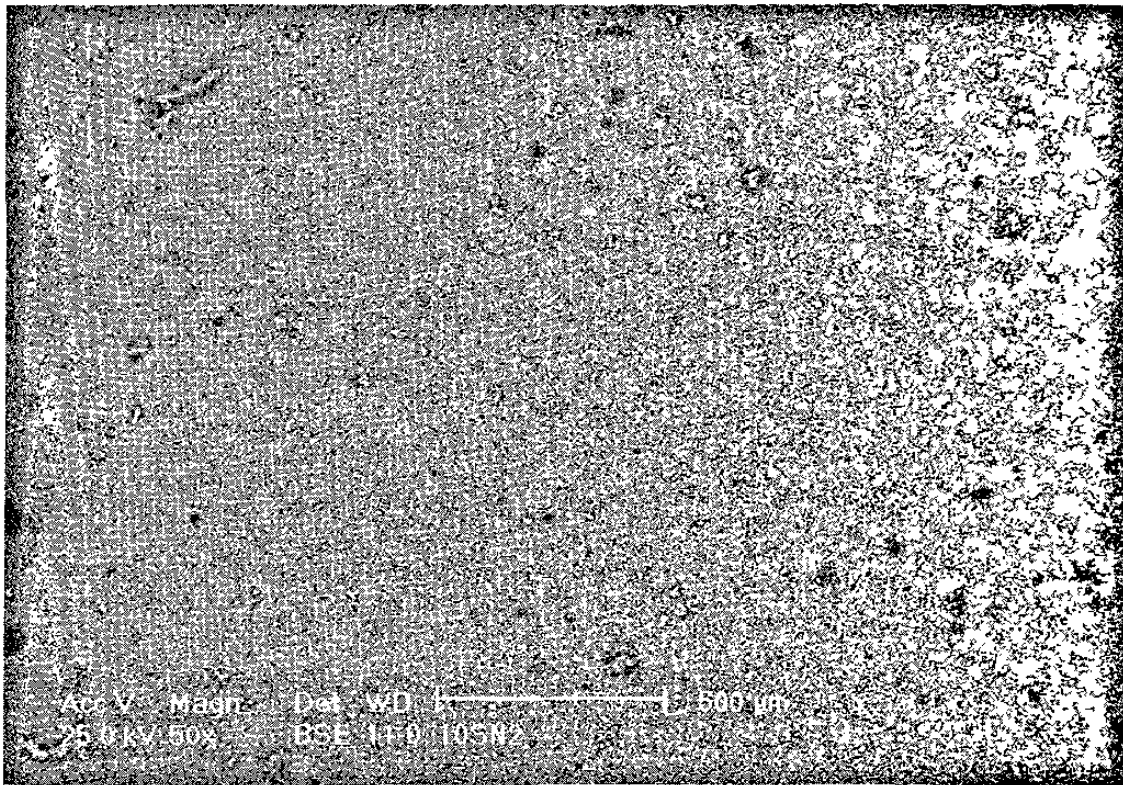


Fig. 5.49 Vista general de la muestra sinterizada con 10% de los aditivos.

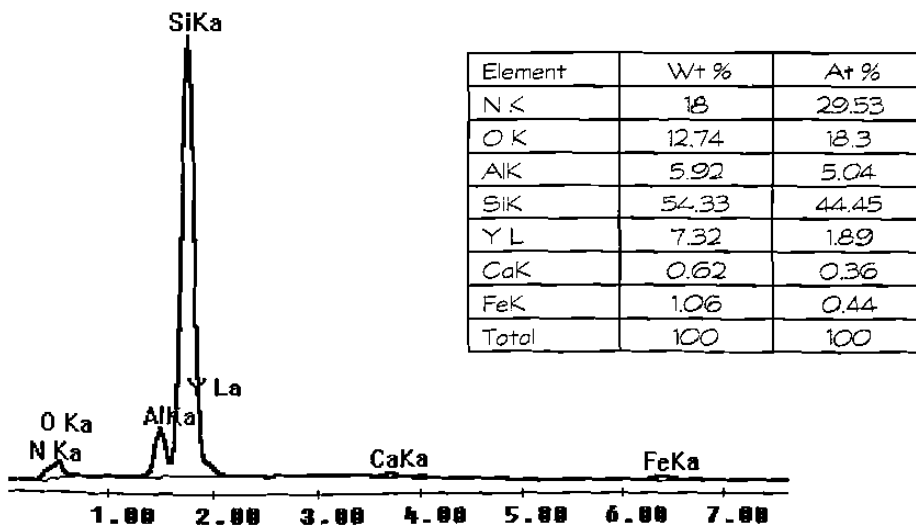


Fig. 5.50 EDS general de la muestra sinterizada con 10% de los aditivos.

En la micrografía de la figura 5,51 se muestran las placas de material de $9\mu\text{m}$ de longitud y $2\mu\text{m}$ de diámetro, compuestas por C, N, Si, O, Y, Al y Ca (figura 5,52), uniéndose a través de sus extremos; los cuales son zonas de alta energía que permiten la incorporación de nuevo material, éstos están depositados sobre una superficie irregular compuesta por material aglomerado por fase líquida, se observa además la presencia de gotas (la composición se muestra en la figura 5,53) en los extremos de los whiskers lo cual es indicativo del inicio de la fase líquida y se aprecian grandes porosidades de aproximadamente $4\mu\text{m}$.

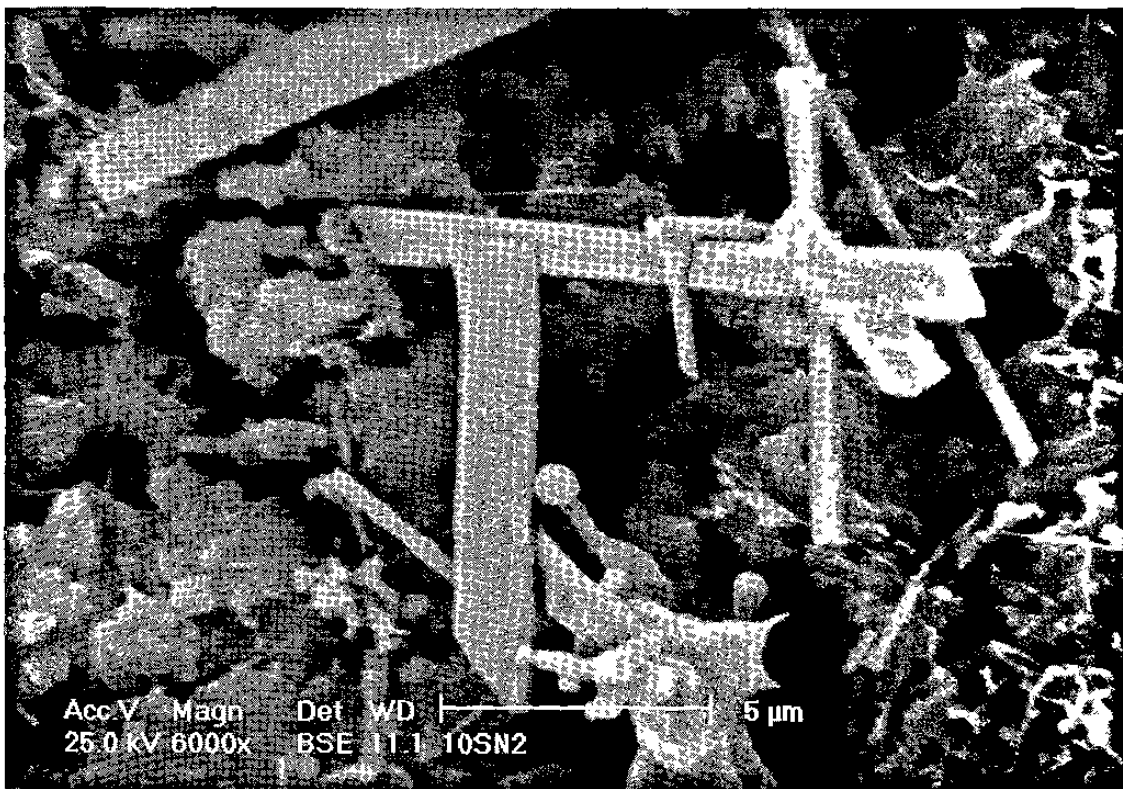


Fig. 5,51 Micrografía de placas de material uniéndose por los extremos.

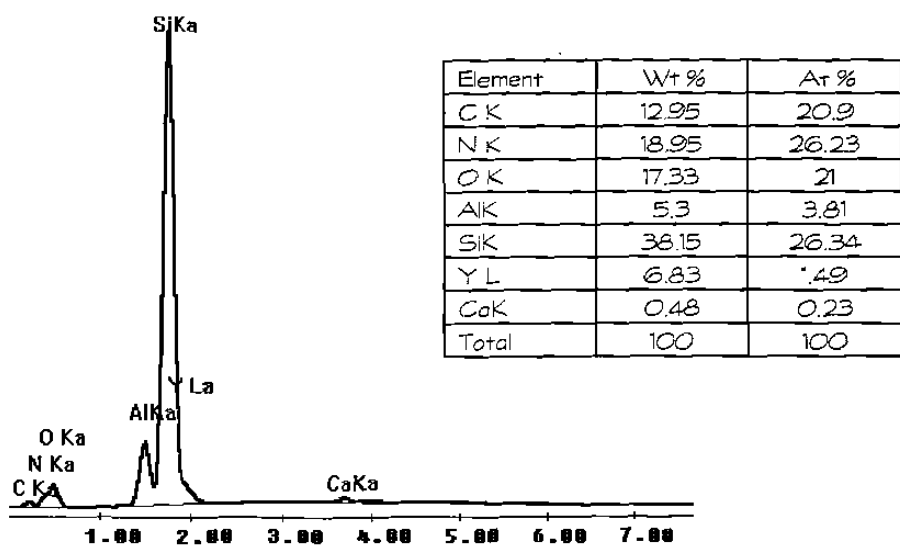


Fig. 5.52 EDS de placas de material uniéndose por los extremos.

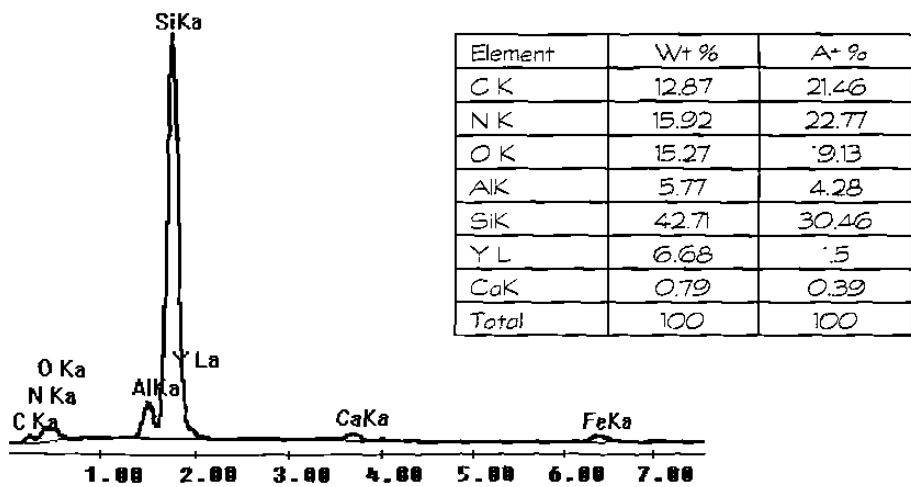
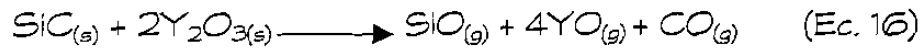


Fig. 5.53 EDS de gotas en los extremos de los whiskers.

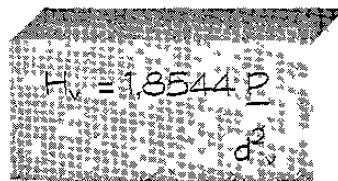
Se observó que las muestras presentan un alto grado de compactación, pero se observa la presencia de porosidades, esto debido a que se llevan a cabo las siguientes reacciones entre el SiC y los aditivos⁽¹⁷⁾:



El desprendimiento de especies gaseosas como SiO, Al₂O, YO, y CO durante la sinterización resulta en la formación de nuevos poros, dejando incompleta la densificación.

5.8 ENSAYOS DE MICRODUREZA

Estos ensayos se realizaron a las muestras aplicando cargas desde 15 gramos, pero las que lograron indentar fueron las cargas aplicadas a partir de los 200 gramos hasta 500 gramos. Obteniendo el promedio de la longitud de las diagonales de la pirámide de indentación y aplicando la ecuación 14 se obtuvieron los valores de microdureza que se muestran en la tabla 5,7 y la figura 5,54 presenta una gráfica que muestra la relación existente entre la microdureza y la cantidad de aditivos. En este caso se puede observar que existe una relación inversamente proporcional a la microdureza con respecto al incremento de los aditivos, lo cual se debe principalmente a que a medida que hay mayor cantidad de aditivos, se tiene una mayor formación de fase líquida la cual tiende a embeber los cristales del material, por lo que el valor global de microdureza tiende a disminuir pues la fase vítrea tiene la característica de disminuir las propiedades mecánicas del material; aún así los valores obtenidos son bastante aceptables comparados con los reportados en las tablas 2,3 y 2,5.


$$H_v = 1,8544 \cdot \frac{P}{d^2}$$

(Ec. 14)

Tabla 5,7 Valores de microdureza

% $Y_2O_3 - Al_2O_3$	Microdureza (GPa)
1	19,26
2,5	19,04
5	18,58
10	17,62

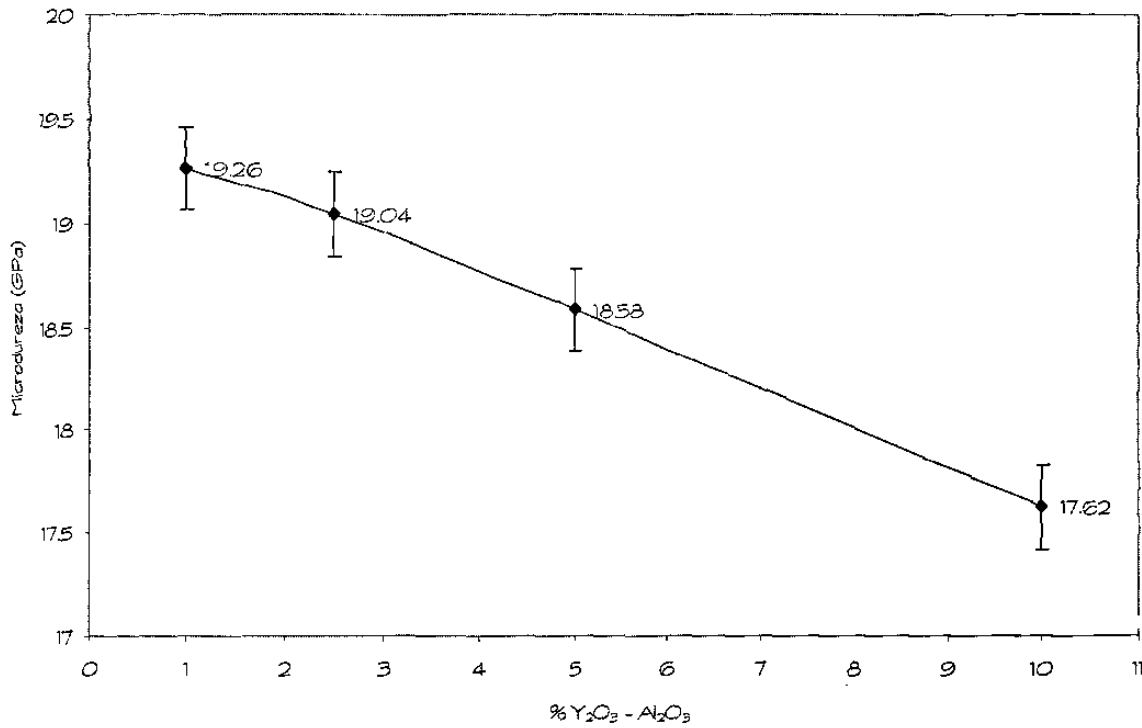


Fig. 5,54 Gráfico de microdureza vs. % de aditivos.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- ✶ La cascarilla de arroz utilizada en este trabajo contiene 42% de SiO_2 .
- ✶ Las cenizas de cascarilla de arroz contiene SiO_2 en un 75%.
- ✶ La cantidad de carbón contenido en la cascarilla de arroz es de 9,68% en peso, dando una relación C/ SiO_2 de 2,61.
- ✶ Las condiciones óptimas para la obtención del SiC son 1400°C en atmósfera de argón por 3 horas, optimizando la reacción en un 63%.
- ✶ Al utilizar atmósfera de nitrógeno a 1400°C por 6 horas se determinó la presencia de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, otra fase Si_3N_4 y $\beta\text{-SiC}$.
- ✶ La frontera termodinámica y cinética de formación entre el Si_3N_4 y SiC es 1250°C por 6 horas.
- ✶ La morfología del SiC obtenido fue de whiskers con una relación longitud - diámetro de 22.
- ✶ Las morfologías del Si_3N_4 obtenido fueron whiskers en forma de prisma, cinta, barra, espina, placas y hélice, además de granos de la misma composición.

- ✧ Ésta diversidad morfológica se debe a fluctuaciones de supersaturación de gas que alteran el crecimiento tanto de partículas como de whiskers.
- ✧ Se corroboró que el mecanismo de sinterización fue por fase líquida, mostrando además como el líquido era soluble en el sólido.
- ✧ Se determinó que las muestras presentan un alto grado de compactación, aunque se observa la presencia de porosidades, debido al desprendimiento de especies gaseosas, dejando incompleta la densificación.
- ✧ Los valores de microdureza de las muestras sinterizadas oscilan entre 17,6 - 19,3 GPa.
- ✧ Se determinó que la microdureza tiene un efecto inverso con respecto al contenido de aditivos.

1. Tiranelli, A., *El arroz*, Ediciones Mundi - prensa, Madrid, (1989).
2. www.britannica.com
3. Vásquez, S., *Monografía del arroz*. ENEP Aragón, UNAM, (1987).
4. Grist, O. H., *ARROZ*, Compañía Editorial Continental, México (1975).
5. Angladette, A., *El arroz (Técnicas agrícolas y producciones tropicales)*, Blume, (1696).
6. Hernández, A. L., *Nuevos Rumbos en el Cultivo del Arroz*, Cuadernos de nutrición, Vol. 15, Num. 6, 1992 y Vol. 16, Num. 1, (1993).
7. Beagle, E. C., *Basic and applied research needs for optimising utilization of rice husk*, Rice by Products Utilization Int. Conf., Valencia, España, (1977).
8. June-Gunn, L. & Cutler, B., *Formation of Silicon Carbide from Rice Hulls*, University of Utah, Salt Lake City, Ceramic Bulletin, (1975).
9. Kumari Mishra, P., Bihari Nayak, B. & Mohanty, B., *Synthesis of Silicon Carbide from Rice Husk in a Packed Bed Arc Reactor*, Journal American Ceramic Society, Vol. 78, (1995).
10. Narciso-Romero, F.J. & Rodríguez-Reinoso, F., *Síntesis of SiC from rice husk catalysed by iron, cobalt or nickel*, Journal of Materials Science, Vol. 31, (1996).
11. Weimer, A.W., Cassidy, J.R., Susnitzky, D.W., Black, C.K. & Beaman, D.R., *Carbothermal nitridation synthesis of α -Si₃N₄ powder from pyrolysed rice hulls*, Journal of Materials Science, Vol. 31, (1996).
12. Hein, M., *Química*, Grupo Editorial Iberoamericana, SA de CV,

- México (1992).
13. Kingery, W.D., Bowen, H. K. & Uhlmann, D. R., *Introduction to ceramics*, Wiley-Interscience Publication, Jhon Wiley Sons, Segunda Edición, (1960).
 14. Villars P. & Calvert L.D., *Pearsons Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, American Society for Metals, (1985).
 15. Rubio E., *Síntesis y caracterización de Nitruro de Silicio a partir de cascarilla de arroz*, Tesis de Maestría en Ciencias, Facultad de Química, UNAM, (1999).
 16. Randall M. G., *Sintering Theory and Practice*, Jhon Wiley & Sons, Inc., (1996).
 17. She J. H. & Ueno K., *Efect of additive content on liquid-phase sintering on silicon carbide ceramics*, Materials Research Bulletin, Vol. 34, Nos. 10/11, pp. 1629-1636, (1999).
 18. Kwon O. H., *Liquid Phase Sintering*, Norton Company, (1994).
 19. Dynys F. W. & Halloran J. W., *Compaction of Aggregated Alumina Powder*, Journal American Ceramic Society, Vol. 66, pp. 655 - 659, (1983).
 20. Kramer T. & Lange F. F., *Rheology and Particle Packing of Chem - and Phys - Adsorbed, Alkylated Silicon Nitride Powders*, Journal American Ceramic Society, Vol. 77, pp. 922 - 928, (1994).
 21. Riveros H. R. & Garza C., *Rice husks as a source of high purity silica*, Journal of Crystal Growth, Vol. 75, pp. 126 - 131, (1986).
 22. Levin E. M., Robbins C. R. & Mc Murdie H. F., *Phase Diagrams for Ceramists*, Compiled at the National Bureau of Standards, Vol. 1, pp.

- 311, (1964).
23. Morrison R. T. & Boyd R. N., *Química Orgánica*, Addison - Wesley Iberoamericana, (1990).
 24. Trout T. K. & Bellama J. M., *Journal Materials Research*. Vol 4, No. 2 Mar/Apr, (1989).
 25. Van der Marel H. W. & Beutelspacher H., *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals Their Admixtures*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam - Oxford - New York, (1976).
 26. R. Chang, *Química*, Mc Graw Hill, 6ta. Edición, (México 1999).
 27. Fernández-Navarro, J. M., *El Vidrio*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas Fundación Centro Nacional del Vidrio, Segunda Edición, Madrid, (1991).
 28. Rodríguez-Lugo V., *Síntesis y Caracterización de Carburo de Silicio a partir de cascarilla de arroz*, UNAM, México, (1997).
 29. Shi-Chang, Z. & Cannon, W.R., *Journal American Ceramics Society*, pp. 67, 691, 1984).
 30. Vlasova, M., *Journal of Materials Science*, Vol. 30, pp. 5263 - 5271, (1995).
 31. Kraus, W. & Nolze, C., *PowderCell2,3 para Windows*, Federal Institute of Materials Research and Testing, Berlin, Germany, (1999).
 32. Ya-Li, L., Liang, Y. & Qi-Hu, Z., *Morphology and growth characteristics of Si_3N_4 whiskers made by pyrolysis of amorphous Si-N-C powders*, *Journal of Materials Science*, Vol. 31, pp. 2677-2682, (1996).
 33. Ishizaki, K., *Comunicación Oral*, Guanajuato México, Junio (2001).

