



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERIA

CENTRO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
Y METALURGIA.

**“MECANOSÍNTESIS DEL COMPUESTO CARBURO
DE SILICIO (SiC) Y SU CARACTERIZACIÓN”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

P R E S E N T A:

CHRISTIÁN IRVING RAMÍREZ ALVARADO

DIRECTOR DE TESIS: DR. OSCAR COREÑO ALONSO

PACHUCA, HGO., MAYO 2006

AGRADECIMIENTOS

A mis padres

El Sr. Rodolfo Ramírez Fonseca y la Sra. Juana Alvarado Gómez por todos sus sabios consejos y experiencias transmitidas, por su gran apoyo incondicional y porque siempre me han sabido comprender en todo.

A mi hermana

Lizbeth Zulkerine Ramírez Alvarado por ser eso, simplemente mi hermana y estar conmigo.

A mi novia

Marezenia Rodríguez Vera por ser cómplice de mis metas, apoyarme y por darme fuerzas para seguir adelante.

Al Dr. Oscar Coreño Alonso

Por su amistad, conocimientos y tiempo dedicados para la realización de mi tesis.

A mis amigos y compañeros que compartieron parte de sus experiencias y momentos en los que estoy seguro ellos aprendieron tanto como yo: **Vidal, Jaime, Hugo, Edgar, Roberto, Víctor, Israel, Raúl, Emmanuel, Andy, Omar, Raúl “N”, Jorge, Carlos Alberto, Daniel, Gabriel, Efrén, Moisés, Carlos, Patricio, Josué, Antonio, Primitivo, Jesús, Juan “M”, Juan.**

A mis profesores

Por estar ahí en el momento justo en que los necesitábamos y por compartir sus conocimientos, experiencias y sus puntos de vista y así enseñarnos a no cometer los mismos errores.

A la **Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo**, por la educación y conocimientos adquiridos durante mi estancia.

Al **Dr. Jesús Cruz Rivera** del Instituto de Metalurgia de la **U.A.S.L.P.** por su ayuda para la obtención de patrones de difracción de Rayos X.

Al **Comité asignado** para la revisión de esta tesis.

ÍNDICE

Contenido	Página
LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABLAS	IV
RESUMEN	V
JUSTIFICACIÓN	VI
OBJETIVOS Y METAS	VII
CAPÍTULO I	
ANTECEDENTES GENERALES	1
1.1. HISTORIA DEL ALEADO MECANICO	1
1.1.1. VENTAJAS DEL ALEADO MECÁNICO (AM)	5
1.2. SPEX	7
1.2.1. MOLINO VIBRATORIO SPEX	7
1.3. FACTORES QUE AFECTAN EL ALEADO MECÁNICO (AM)	9
1.3.1. EL PROCESO	9
1.3.1.1. MONITOREO DEL PROCESO	15
1.3.2. FACTORES QUE AFECTAN	17
1.3.2.1. PARAMETROS DEL MOLINO	17
1.3.2.1.1. ENERGÍA DE IMPACTO	17
1.3.2.1.2. TAMAÑO DE LAS BOLAS DE MOLIENDA	18
1.3.2.1.3. RELACIÓN BOLA/POLVO (RBP)	18
1.3.2.1.4. VELOCIDAD	18
1.3.2.2. TEMPERATURA	20
1.3.2.3. ATMOSFERA	22
1.3.2.4. CONTAMINACIÓN	22
1.4. MECANISMOS DEL ALEADO MECÁNICO (AM)	23
1.4.1. ALEACION	23
1.4.1.1. SISTEMA DÚCTIL-DÚCTIL	24
1.4.1.2. SISTEMA DÚCTIL-FRÁGIL	26
1.4.1.3. SISTEMA FRÁGIL-FRÁGIL	27
1.4.1.4. IDEALIDAD DE LA ALEACIÓN POR ALEADO MECÁNICO (AM)	31
1.4.2. FORMACIÓN DE LA FASE METAESTABLE	34
1.4.2.1. AMORFIZACION	34
1.4.3. ACTIVACIÓN DE LA REACCIÓN QUÍMICA DEL ESTADO SÓLIDO	47
1.5. ANTECEDENTES DEL CARBONO (C)	50
1.6. ANTECEDENTES DEL SILICIO (Si)	51
1.7. ANTECEDENTES DEL CARBURO DE SILICIO (SiC)	54
1.7.1. PROPIEDADES	55

1.7.2. ESTRUCTURA CRISTALINA	58
1.7.3. PROPIEDADES ELÉCTRICAS	59
1.7.3.1. RESISTIVIDAD	59
1.7.3.2. PROPIEDADES SEMICONDUCTORAS	60
1.7.4. USOS	67
1.7.4.1. ABRASIVOS	67
1.7.4.2. SUPERFICIES DE DESGASTE	68
1.7.4.3. REFRACTARIOS	68
1.7.4.4. ELECTRICOS	69
1.7.4.5. METALÚRGICOS	71
1.7.5. OTRAS APLICACIONES	71
1.7.6. NUEVAS FORMAS DEL SiC	72
1.8. LA ENTALPÍA DE UN SISTEMA	73
1.9. ENERGÍA LIBRE DE GIBBS	74

CAPITULO II

EXPERIMENTACIÓN	77
2.1. EQUIPO Y MATERIAL UTILIZADO	77
2.1.1. MATERIA PRIMA	77
2.1.2. EQUIPO	77
2.1.2.1. EQUIPO PARA ALEADO MECÁNICO (AM)	77
2.1.2.2. EQUIPO DE CARACTERIZACIÓN	78
2.1.2.3. EQUIPO DE SEGURIDAD E HIGIENE	82
2.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	83
2.3. CARACTERIZACIÓN	85

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIONES	87
3.1. MOLIENDA EN SECO DE SILICIO (Si) Y CARBONO (C)	92
3.2. MOLIENDA EN SECO DE SiO ₂ (EN VIDRIO) Y CARBONO (C)	96
3.3. MOLIENDA EN HÚMEDO DE SiO ₂ (EN VIDRIO) Y CARBONO (C)	102
CONCLUSIONES	108
TRABAJO PENDIENTE	109
BIBLIOGRAFÍA	110
ABREVIATURAS	113

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1. Áreas de aplicación del AM.	7
Figura. 1.2. Molienda de vibración.	8
Figura. 1.3. Balance entre el soldado y fractura.	11
Figura. 1.4. Puente de partículas grandes para proteger las partículas más pequeñas en la microcámara.	12
Figura. 1.5. Reducción en el espesor de las capas dentro de una partícula compuesta de hierro-cromo compuesta durante AM.	13
Figura. 1.6. Estructuras de capas típicas de polvo de molienda (una mezcla elemental de Cr-48% Nb) observadas en el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) indicando el grado de aleación en función del tiempo de molienda, a) 5hrs.; b) 15 hrs.; c) 20 hrs.; d) 25 hrs.	16
Figura 1.7. Microdureza en función del tiempo de procesamiento para el Al puro + 1.5% NOPCOWAX-22.	17
Figura. 1.8. Efectividad de la aleación como en función de las RPM del atricionador para un número constante de revoluciones.	19
Figura. 1.9. Espectro de difracción de rayos-X para una mezcla de polvos de $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{70}$ sometida a 100 hrs. de AM.	21
Figura 1.10. Entalpía total ΔH_t vs tiempo de molienda para los compuestos Fe_2B y NiZr_2 .	22
Figura 1.11. Etapas de AM.	24
Figura.1.12. Distribución dispersoide durante el AM.	26
Figura. 1.13. (Izquierda) Parámetro de red vs tiempo de molienda para polvos de silicio y germanio para la composición de Ge-72 en % Si. (Derecha) Micrografía del cuello de interpartícula en Ge-72 en %Si después de la molienda por 8 hrs. observada en el SEM.	28
Figura. 1.14. Coercitividad magnética como en función del tiempo de molienda en bajas y altas velocidades del atricionador.	33
Figura. 1.15. La homogeneidad de la línea de barrido revelada por el SEM de: a) Polvos elementales de Ni-Cr aleados mecánicamente, b)	33

Polvos prealeados de Ni-Cr atomizados.

Figura. 1.16. Homogeneidad de composición de partículas aleadas mecánicamente reveladas por el análisis de perfil de concentración contra profundidad de AES por ataque por desbaste. 34

Figura. 1.17. Diagrama de fase esquemático (a) para un sistema binario AB, con una entalpía de mezcla negativa en el estado líquido y el correspondiente diagrama de energía libre (b), a la temperatura T_r . 40

Figura. 1.18. Combinación de dos parámetros (ΔH_{mix} vs TRA) para analizar la tendencia de amorfización de sistemas metálicos binarios por AM. 42

Figura. 1.19. El POLA, y la microdureza como función del tiempo de molienda (Ni_3Al). 45

Figura. 1.20. Micrografía observada en el microscopio electrónico de transmisión (TEM) de un área seleccionada correspondiente a un patrón de difracción que muestra una estructura amorfa en el polvo Ni_3Al , molido por 50 hrs. 47

Figura. 1.21. Variación esquemática mostrada en la máxima temperatura crítica de reacción contra tiempo de molienda. 49

Figura 1.22. Conductividad térmica del carburo de silicio como función de la temperatura. 57

Figura. 1.23. Resistividad típica vs. temperatura de calentamiento de elementos de carburo de silicio. 60

Figura.1.24. Organigrama simplificado del proceso de producción del carburo de silicio. 66

Figura. 2.1. Molino de bolas de alta energía. 78

Figura. 2.2. Esquema del proceso de difracción de rayos X para materiales policristalinos. 79

Figura. 2.3. Esquema de un tubo de rayos X. 80

Figura. 2.4. Demostración de la ley de Bragg. 81

Figura. 2.5. Difractómetro de rayos X 82

Figura. 2.6. Etapas del aleado mecánico en seco de los polvos elementales de Si y C. 83

Figura 2.7. Etapas del aleado mecánico en seco de los polvos de SiO ₂ (en vidrio) y C elemental.	84
Figura. 2.8. Etapas del aleado mecánico en húmedo de los polvos de SiO ₂ (en vidrio) y C elemental.	85
Figura. 3.1. Difractograma de Si puro	87
Figura. 3.2. Difractograma de C puro	87
Figura 3.3. Difractograma correspondiente a la molienda en seco de 4 ½ hrs. de polvos elementales de Si y C.	93
Figura. 3.4. Difractograma correspondiente a la molienda en seco de 9 hrs. de polvos elementales de Si y C.	94
Figura. 3.5. Difractograma correspondiente a la molienda en seco de 13.5 hrs. de polvos elementales de Si y C.	95
Figura. 3.6. Difractogramas correspondientes a los resultados de las moliendas en seco hechas de los polvos de SiO ₂ (en vidrio) y C por un total de 13.5 hrs. El difractograma (a) corresponde a 4.5 hrs. de molienda, (b) a 9 hrs. de molienda y el (c) a 13.5 hrs. de molienda.	99
Figura. 3.7. Difractograma correspondiente a los resultados de la molienda en seco hecha de los polvos de SiO ₂ (en vidrio) y C por un total de 18 hrs.	101
Figura. 3.8. Difractograma correspondiente a los resultados de la molienda en húmedo hecha de los polvos de SiO ₂ (en vidrio) y C por un total de 18 hrs.	104
Fig. 3.9. Diagrama esquemático del cambio en energía libre de formación a partir de polvos con tamaño convencional para el SiC.	106
Fig. 3.10. Diagrama esquemático del cambio en energía libre de formación a partir de polvos con tamaño nanométrico y con defectos para el SiC.	106

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla I.1. Lista de aleaciones amorfas típicas formadas por AM.	36
Tabla I.2. Valores medios para la dureza bajo carga de 100 g.	55
Tabla I.3. Propiedades físicas.	56
Tabla III.1. Ficha no. 27-1402 posiciones, índices de los planos e intensidades relativas de Si Cúbico.	88
Tabla III.2. Ficha no. 23-064 posiciones, índices de los planos e intensidades relativas de C Hexagonal.	88
Tabla III.3. Ficha no. 29-1129 posiciones, índices de los planos e intensidades relativas de SiC Cúbico.	89
Tabla III.4. Ficha no. 42-1360 posiciones, índices de los planos e intensidades relativas de SiC Hexagonal.	89
Tabla III.5. Ficha no. 340178 posiciones, índices de los planos e intensidades relativas de Silicato de Hierro (fatalita) (Fe_2SiO_4) Ortorrómico.	91
Tabla. III.6. Relación estequiométrica para la molienda de Si y C.	92
Tabla III.7. Relación estequiométrica para la molienda de SiO_2 (en vidrio) y C.	96
Tabla III.8. Densidades de los compuestos utilizados para la molienda de SiO_2 (en vidrio) y C.	97
Tabla III.9. ΔG_T y ΔH de los compuestos utilizados durante la molienda de SiO_2 (en vidrio) y carbono (C).	105

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se obtuvo el compuesto SiC por Aleado Mecánico (AM) en un molino de bolas de alta energía. El polvo obtenido por AM se sintetizó a partir de dos vías de molienda; la primera a partir de polvos convencionales de Si y C durante un tiempo de molienda de 13.5 hrs. En esta molienda, se detectaron por difracción de rayos-X, las fases SiC cúbica y SiC hexagonal. La segunda molienda se efectuó a partir de polvo convencional de C y polvo de vidrio de laboratorio reciclado (SiO_2) mediante dos rutas, una moliendo en seco y la otra en húmedo, utilizando como medio húmedo agua destilada. Ambas se realizaron durante un tiempo de molienda de 18 hrs. Se observó mediante difracción de rayos X la formación de las fases SiC cúbica y SiC hexagonal.

JUSTIFICACIÓN

Actualmente existe un fuerte interés en el compuesto SiC debido a sus elevadas propiedades mecánicas que son aprovechadas en herramientas de corte las cuales son producidas a partir de métodos de metalurgia de polvos.

Tiene importantes propiedades como semiconductor de alta temperatura por arriba de 600°C y variadas aplicaciones como en sensores de presión en motores de combustión interna y en turbinas de jet. Se ha demostrado que es muy inerte en atmósferas químicas dañinas y es resistente a la radiación, por lo cual puede ser usado para sensores de operación en ambientes adversos. Tales aplicaciones están en la instrumentación y control de sistemas de generación de energía en plantas nucleares, las cuales requieren transductores de alta temperatura capaces de operar en ambientes de radiación.

Convencionalmente para producir SiC se requieren hornos de alta temperatura que utilizan temperaturas por arriba de los 2,200°C lo que implica costos elevados. En este trabajo se pretende producir este compuesto a partir de polvos elementales por una parte y de vidrio con grafito por la otra, utilizando mecano-síntesis, para evitar el uso de hornos de alta temperatura y para investigar una posible aplicación del vidrio de desecho.

OBJETIVOS Y METAS

Toda investigación se hace con un fin determinado sobre el cual se enfocan todos los esfuerzos y recursos, ese fin nos marca la dirección y la línea en la cual debemos trabajar.

OBJETIVO GENERAL

Producir por aleado mecánico el compuesto SiC a partir de polvos elementales de C y Si, e investigar si es posible producir SiC a partir de vidrio y grafito.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1.- Determinar las condiciones de molienda necesarias para sintetizar por aleado mecánico el compuesto SiC a partir de polvos elementales de C y Si.
- 2.- Efectuar experimentos de molienda para determinar si es posible producir SiC a partir de SiO₂ (como vidrio) y grafito.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES GENERALES

1.1. HISTORIA DEL ALEADO MECANICO

El uso de adiciones inertes para mejorar las propiedades mecánicas de los metales a elevadas temperaturas fueron explotadas en 1910 por W.D. Coolidge. El desarrollo de las aleaciones reforzadas con óxidos dispersos y la invención del Al reforzado con partículas dispersas ocurrió en 1949. Sin embargo, el punto de fusión relativamente bajo del Al era una limitación severa para el uso de polvos de Al sinterizados a elevadas temperaturas. Ésto condujo a los intentos de aplicación de reforzamiento con dispersiones en metales con altos puntos de fusión, tales como el Cu y Ni.

En estos metales, los óxidos de ellos mismos no pueden ser utilizados, pues no son suficientemente estables contra el fenómeno de Ostwald ripening a elevadas temperaturas. El ThO_2 dispersado en Ni, tiene una dispersión finamente distribuida, fue introducido con éxito por fusión para mejorar las propiedades mecánicas (1960). El material ha desarrollado propiedades sobresalientes a elevadas temperaturas. Sin embargo, su uso seguirá siendo limitado debido a la baja resistencia a temperaturas intermedias y a la baja resistencia a la corrosión.

Estos defectos podrían solucionarse combinando la resistencia a la corrosión y la resistencia a temperatura intermedia de superaleaciones base Ni reforzadas por precipitación y con resistencia a altas temperaturas y estabilidad a la coalescencia

de la dispersión de óxidos. Uno de los primeros obstáculos es la producción de una dispersión uniforme de las partículas finas del óxido, de menos de 0.5 μm en tamaño, en partículas del polvo de la aleación, de tal manera que conduzca al espaciamiento de interpartícula de menos de 0.5 μm , en un producto consolidado. Las superaleaciones base Ni contienen Cr, Al y Ti para un eficaz reforzamiento por precipitación, con estos elementos que son fácilmente oxidizables. Los óxidos de Al y Ti son tan estables que no pueden ser reducidos a un estado metálico, requerido en una aleación, sin reducir deliberadamente el óxido disperso también. Además, la oxidación de estos elementos los elimina como reforzadores por precipitación en la aleación.

Las técnicas de mezclado simple, ignición de la capa superficial, oxidación interna, y reducción selectiva son capaces de cambiar la dispersión de óxidos resistentes y soluciones sólidas resistentes, en un sistema de aleación que contenga elementos relativamente no reactivos. Sin embargo, estas técnicas son inadecuadas para la producción de dispersión de óxidos resistentes y reforzamiento por precipitación para superaleaciones base Ni, debido principalmente a la reactividad del Cr, Al, y Ti presente en la aleación.

La técnica de mezclado requiere espaciamiento entre partículas aún con una fuerte reducción mecánica durante la consolidación y las operaciones subsecuentes de trabajo mecánico. Los polvos contienen formadores óxidos y tales como aluminio y titanio, que son muy reactivos, dejando a un lado los peligros para la salud, debido a su alta área superficial específica y a la completa o

casi completa oxidación de los polvos que puede producirse por esta elevada área superficial. El problema se puede superar hasta cierto grado empleando polvos levemente más gruesos y moliendo la mezcla en un molino de bolas. Para superar la tendencia de partículas finas a soldarse durante la molienda se agrega generalmente Keroseno o ácidos grasos, tomando en cuenta que pueden contaminar seriamente los polvos y degradar la aleación hecha de ellos.

La técnica de ignición de la capa superficial implica la mezcla de polvos de aleación de la matriz con una solución líquida de una sal del metal reactivo. Se seca y se pulveriza esta mezcla y los polvos se calientan en una atmósfera inerte o reductora que convierte la sal a un óxido refractario. Esta técnica tiene las mismas desventajas que la técnica de mezclado simple, presentado un mayor problema de contaminación debido al potencial de oxidación de los productos de la reacción.

La técnica de oxidación interna implica la oxidación del polvo de la aleación o de una cinta delgada que contiene una solución sólida diluida del elemento reactivo, en una atmósfera que oxida a temperaturas elevadas. Experimentalmente se encuentra que el tamaño de partícula del dispersoide aumenta con el aumento de la profundidad de la penetración de la oxidación interna. Por lo tanto, se requieren polvos muy finos o tiras ultrafinas costosas para obtener partículas suficientemente finas del dispersoide. En el caso de las superaleaciones base Ni que contienen elementos reactivos de formación de óxidos y surge un problema adicional. El potencial del oxígeno no se podría elevar sobre los valores

extremadamente bajos requeridos para oxidar los elementos formadores de óxidos γ , lo que podría prohibir la tasa de oxidación de los elementos formadores de dispersión deseados.

La técnica de reducción selectiva se ha usado para fabricar materiales reforzados por dispersión, involucra la producción de una mezcla íntima de óxidos de metal y la reducción selectiva de los óxidos de la aleación de matriz, mientras que se deja a los dispersoides sin reducir. El aluminio y titanio presentes en las superaleaciones base Ni hacen que sea imposible el proceso de la reducción con gases, debido a la estabilidad del Al_2O_3 y TiO_2 . Estos óxidos se pueden reducir por el uso de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos fundidos, sin embargo esto genera dos problemas muy importantes, el crecimiento excesivo de las partículas del dispersoide y la necesidad de eliminar el producto de la reacción entre los óxidos y el agente del portador, usualmente sal.

Para hacer frente a estos problemas se recurrió a la producción de óxidos reforzados con dispersiones y superaleaciones base Ni. J.S Benjamín (padre del Aleado Mecánico (AM)) procesó un polvo de Ni de elevada pureza, un polvo bastante grueso de Cr, un polvo de la aleación compuesta principalmente de Ni, Al y Ti, y un polvo muy fino de Y_2O_3 , en un molino de atrición de alta energía, en los últimos años de los 60'. Como nota histórica debe mencionarse en esta etapa, que para el proceso de mezcla-molienda el término "aleado mecánico" acuñado por Ewan C. MacQueen (abogado de patentes de la compañía para la que trabajó Benjamín). Cuando tal mezcla se alea mecánicamente, el grado al cual sus

componentes mantienen su forma, depende de su dureza relativa y su capacidad de soportar la deformación. El Ni, que es el componente más suave de la mezcla, es el aglutinante que une a los otros componentes. El Cr es algo más duro y menos dúctil que el Ni, así que tiende a formar fragmentos como discos que están embebidos en el Ni. Las partículas de Y_2O_3 se dispersaron en las partículas compuestas soldadas. Al final del proceso, la partícula compuesta tenía una distribución aleatoria del óxido en una matriz compuesta de varios metales. El polvo fue entonces consolidado por extrusión en caliente. El tamaño de grano en la barra sacada era muy fino. Sin embargo, para tener una máxima resistencia a alta temperatura los granos deberían ser más gruesos. Para esto, la barra fue rolada y después recocida por 30 min. a $1263^{\circ}C$, para recristalizar absolutamente a los granos gruesos.

Podría agregarse elementos tales como Ta, Mo y W a la superaleación base Ni, dándole una fuerza adicional a temperaturas más bajas.

1.1.2. VENTAJAS DEL ALEADO MECÁNICO (AM)

El proceso de AM tiene varias ventajas asociadas:

- 1.- La homogeneidad en el polvo fino es independiente del tamaño inicial del polvo, evitando los peligros del polvo fino.

2.- Se pueden obtener dispersiones homogéneas finas en un tamaño de partícula de 1 μm o menos, con una alta concentración de los elementos de la aleación sin aire ocluido.

3.- Las técnicas de metal fundido son los más convenientes y más baratas para desarrollar una aleación, pero para el caso donde no es posible conseguir una aleación homogénea se adopta la metalurgia de polvos. El valor del AM llega a ser evidente cuando fracasan las tentativas de hacer una aleación por rutas elementales. Si los dos metales forman una solución sólida, el AM puede ser usado para lograr lo mismo a menores temperaturas. Si los dos metales son insolubles en estado sólido, es decir sólidos inmiscibles (ejemplo Cu-Fe) o en estado líquido, es decir líquidos inmiscibles (ejemplo Cu-Pb), se puede alcanzar una dispersión extremadamente fina de uno de los metales en el otro.

4.- El AM representa un proceso de aleación en frío, así que es conveniente para las operaciones peligrosas. Con precauciones apropiadas incluso los materiales inflamables volátiles pueden ser manejados con seguridad.

Hoy el AM se ha utilizado para desarrollar aleaciones a partir de líquidos o sólidos inmiscibles, fusión incongruente, intermetálicos y fases metaestables. El AM ha emergido y se ha convertido en una tecnología capaz de proveer de materiales únicos de metalurgia de polvos (PM) con propiedades consistentes para realizar una amplia gama de aplicaciones con alto desempeño. Las diversas áreas de aplicación donde se ha utilizado la tecnología de AM se ilustran en la figura 1.1 [1].



Fig. 1.1. Áreas de aplicación del AM

1.2. SPEX

1.2.1. MOLINO VIBRATORIO SPEX

El uso de los molinos vibratorios de bola para el AM ha sido predominantemente promovido por Kuhn. El molino vibratorio de bola es un tubo largo cerrado que contiene bolas que muelen el polvo. El molino agita la carga en tres direcciones mutuamente perpendiculares. Un diagrama esquemático del molino vibratorio se muestra en la figura 1.2. Las fuerzas de impacto que actúan en el polvo en un molino vibratorio están en función de los índices de molienda, amplitud de

vibración y la masa de molienda. Elevadas fuerzas de molienda se pueden obtener usando vibraciones de alta frecuencia y de alta amplitud. Estos molinos funcionan normalmente al orden de frecuencia de 10 Hz y una amplitud cercana de 12 mm. Se estima que la aceleración máxima de las bolas de molienda es de 24 g, (aceleración gravitacional).

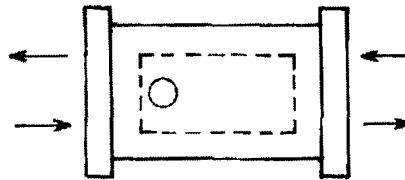


Fig. 1.2. Molienda de vibración.

La máxima acción de molienda ocurre adyacente a la pared y al mínimo en el centro del compartimiento, pues el movimiento del medio disminuye de las paredes del comportamiento al centro del tubo del molino. La carga completa gira lentamente en sentido contrario a la vibración oscilatoria y las altas fuerzas g experimentadas por las bolas agitadas conducen al intenso AM. Los molinos vibratorios utilizan bolas de molienda de tamaño pequeño debido a las altas fuerzas de impacto, a la frecuencia y la aceleración. De hecho, este es el dispositivo de molienda más energético con respecto a otros molinos. Estos molinos son excelentes para el AM de cantidades de hasta 4.5 kg o más, dependiendo de la densidad aparente del polvo. Sin embargo el molino vibratorio no ha encontrado aceptación para la producción a granel.

Los molinos mezcladores o agitadores de alta velocidad Spex son idealmente buenos para experimentos de laboratorio. De hecho, algunos de los experimentos de Benjamin también fueron realizados en un molino mezclador de alta velocidad [2].

1.3. FACTORES QUE AFECTAN EL ALEADO MECÁNICO (AM)

1.3.1. EL PROCESO

El AM se define como un proceso de molienda de bolas en seco, de alta energía, en el que dos polvos elementales están mezclados, trabajados en frío, soldados y fragmentados en varias ocasiones, dando por resultado polvos con una distribución de átomos uniformes, en fase estable o metaestable, en una fina microestructura. Mientras que se aplique la técnica para la distribución de los dispersoides, esto no es realmente una “aleación verdadera” debido a la insolubilidad del dispersoide en la matriz.

Cuando un polvo de la aleación en vez de polvos elementales se muele, el proceso se llama molienda mecánica (MM). En este caso la función de MM es introducir defectos puntuales en la red tales como vacancias, intersticios, dislocaciones, fronteras de dominios de antifase etc., para destruir totalmente la estructura cristalina y para generar un material amorfo. Así el proceso de AM promueve realmente la soldadura de partícula en contraste a las prácticas elementales de molienda, en las cuales la soldadura es inhibida por el uso de líquidos y surfactantes.

Cada vez que chocan dos bolas que muelen, estas atrapan partículas entre ellas. La fuerza del impacto deforma las partículas y crea nuevas superficies atómicas limpias. Cuando las superficies limpias están en contacto, se sueldan juntas. Puesto que tales superficies se oxidan fácilmente, la molienda es efectuada en una atmósfera inerte o al vacío. Para facilitar la soldadura de partículas debe haber energía compresiva adecuada impartida por el medio de molienda durante la molienda (por lo tanto de aquí la alta energía del molino) y generalmente la presencia de un componente maleable, que podría actuar como aglutinante para el otro componente y también enlazarse fácilmente con las bolas. Los otros componentes pueden incluir metales dúctiles, metales frágiles, intermetálicos, o no metales como C, óxidos y nitruros. Esto hace necesario que al moler se haga en una atmósfera especialmente seca para los metales de alto punto de fusión para promover la soldadura en frío.

Al inicio del proceso, los polvos del metal siguen siendo algo suaves y predomina la tendencia de las partículas para soldarse entre ellas, predominantemente en partículas más grandes. Un amplio rango de tamaño de partículas se desarrolla, con algunas partículas siendo dos a tres veces más grandes en diámetro que las originales. A medida que el proceso continúa, las partículas se vuelven más duras y su habilidad para resistir deformación sin fracturarse disminuye. Las partículas más pequeñas tienden a soldarse en pedazos más grandes. Las partículas grandes, por otra parte, tienen más probabilidad de incorporar defectos y romperse cuando son golpeadas por las bolas. Con el tiempo, las tendencias de

soldadura y fractura se equilibran y el tamaño de partícula llega a ser constante dentro de una gama estrecha, figura 1.3.

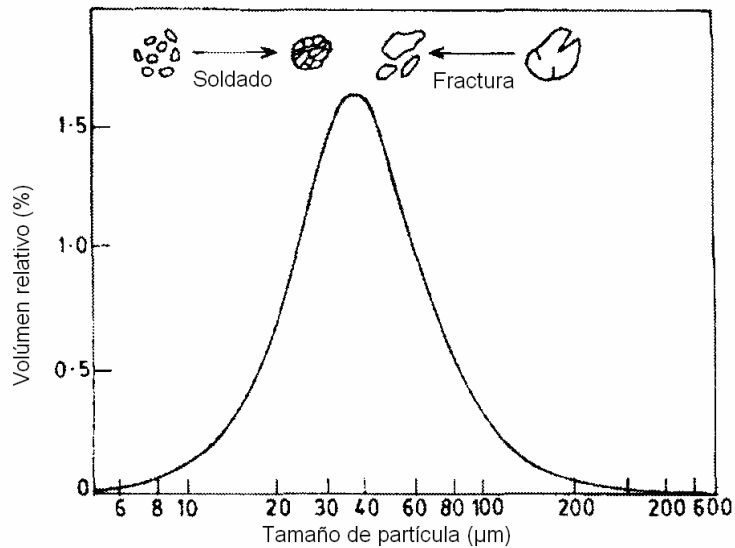


Fig. 1.3. Balance entre el soldado y fractura.

Los factores principales que contribuyen a este límite de molienda son:

- Aumento de la resistencia a la fractura.
- Aumento de la cohesión entre partículas al disminuir el tamaño de partículas causando aglomeración.
- Volumen excesivo entre las superficies de impacto, el cuál es minimizado conforme el diámetro de bola disminuye.
- Capas de partículas finas sobre un medio de molienda el cuál protege a las partículas del impacto.
- Aspereza superficial del medio de molienda (durante la molienda son más efectivos los medios duros altamente pulidos que retienen un valor mínimo de raíz

cuadrática media de rugosidad superficial).

- Formación de un puente de partículas grandes para proteger las partículas más pequeñas en la microcámara como se muestra en la figura 1.4.

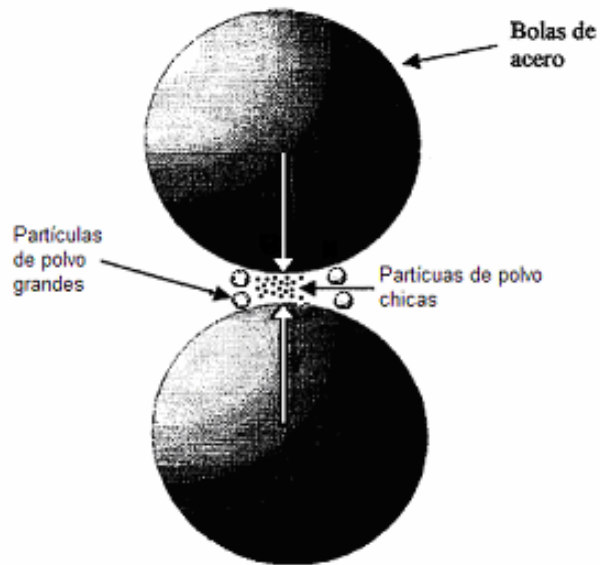


Fig. 1.4. Puente de partículas grandes para proteger las partículas más pequeñas en la microcámara.

Generalmente, conforme tiene lugar el aleado en un período prolongado de tiempo, el esfuerzo medio aplicado necesario para la falla de partícula se incrementa mientras que la magnitud de tensiones locales disponibles para iniciar la fractura disminuye.

Aunque hay un pequeño cambio de tamaño de las partículas después de que se alcance el equilibrio, la estructura de las partículas se refina constantemente. La aleación alcanza un punto significativo cuando las capas soldadas de las

partículas ya no pueden ser resueltas óptimamente. En esta etapa, dos metales consiguen mezclarse casi a nivel atómico. Han formado una solución sólida verdadera o mejor dicho una mezcla de fragmentos finos. La soldadura observada en varios sistemas estudiados ha demostrado un valor máximo de $0.7 \mu\text{m}$, pero en general este se ha observado que es mucho menor. En este punto, el polvo se considera procesado adecuadamente.

Se encuentra que el índice de refinamiento de la estructura interna de las partículas es el logaritmo de la rugosidad (espacio entre capas) contra el tiempo de transformación (fig. 1.5).

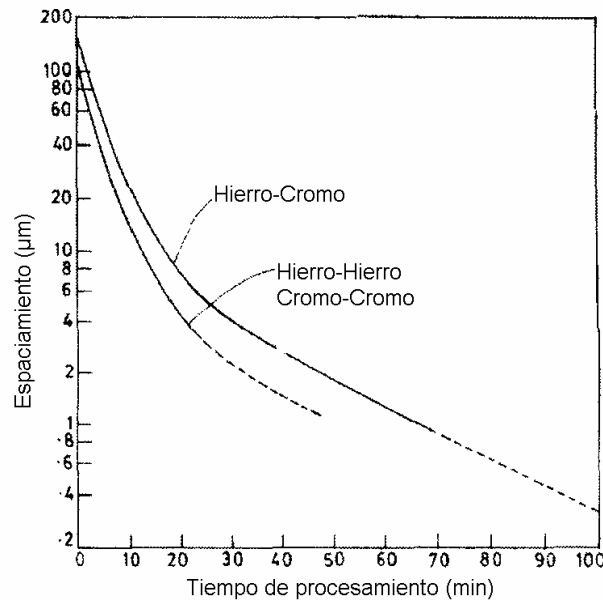


Fig. 1.5. Reducción en el espesor de las capas dentro de una partícula compuesta de hierro-cromo compuesta durante AM.

Consecuentemente, el requisito del polvo fino constitutivo al inicio de la molienda no es crítico. J.S. Benjamin hizo una observación interesante, que cada vez que una partícula del polvo es atrapada entre las bolas que chocan, esto es una deformación plástica suficiente para reducir su espesor por un factor de dos a tres veces. Un cálculo simple conduce entonces a la conclusión que para las superaleaciones reforzadas con dispersiones, que comienza con un tamaño de partícula cercano a $100\ \mu\text{m}$, sólo de seis a ocho veces de AM son necesarias para obtener un grueso deseado de laminillas dentro de los polvos del compuesto, cerca de $0.2\ \mu\text{m}$. Para reducir el espacio interlaminar a $5\ \text{Å}$, un diámetro atómico, se requiere entre once y trece veces. Sin embargo el tiempo necesario para que se obtenga el número requerido de colisiones es generalmente de decenas de horas.

Hay asombrosamente poca contaminación (en un nivel de partes por millón, ppm.) debido al polvo de hierro del recipiente de acero y de las bolas de acero que muelen debido al hecho que conforme avanza el proceso de molienda, las bolas y las paredes internas del recipiente se recubren con una capa de los metales en la mezcla. La capa es constantemente descascarada por las bolas, fragmentada y resoldada.

Cuando un metal es deformado plásticamente por trabajo en frío, la mayor parte de la energía mecánica de la deformación conseguida es convertida en calor (cerca de 5% se almacena en el metal elevando su energía interna). El calor también es generado por la deformación elástica de las bolas de metal de

molienda y las paredes del comportamiento del molino. La energía gastada para superar la fricción entre las partículas también se traduce en calor. Así, si la temperatura del polvo se eleva sobre cierto punto, las partículas del metal trabajado en frío pueden experimentar relevado de esfuerzos. Por lo tanto, los molinos atricionadores usualmente requieren de una chaqueta de agua debido a la alta energía vibratoria y a las altas temperaturas, de 200°C.

1.3.1.1. MONITOREO DEL PROCESO

La medida del tamaño medio de la hojuela no proporciona un criterio significativo para comparar el efecto de cambios en parámetros de proceso, procesos de aleación que compiten entre si, y el equipo. Sin embargo, los cambios microestructurales pueden reflejar el efecto de los cambios (fig. 1.6.). La medida de la microdureza es la medida más significativa del tiempo de aleación que produce los niveles máximos de trabajo en frío (fig. 1.7.).

El ensanchamiento de la línea de rayos-X es sensible a la cantidad de trabajo en frío y el refinamiento en la estructura cristalina que ocurre con el trabajado continuo del metal, bastante después de la saturación de trabajo en frío. Por consiguiente, el progreso de la aleación puede ser supervisado siguiendo cambios microestructurales, cambios en la dureza y difracción de rayos-X.

Como la ausencia de los picos agudos de rayos-X quizá no puede ser siempre evidencia clara de que ha ocurrido amorfización, entonces pueden usarse otras técnicas de monitoreo, microscopio electrónico de alta resolución, microscopio

electrónico de barrido, espectroscopia de Mössbauer, temperatura de transición de superconducción. Si hay picos que indican orientación preferencial y/o el traslape máximo previenen la exploración eficaz usando rayos-X, los espectros de la resonancia magnética nuclear pueden ser utilizados.

De hecho, cualquier característica medible del material que es afectado por el proceso de AM se puede elegir para supervisar el proceso.

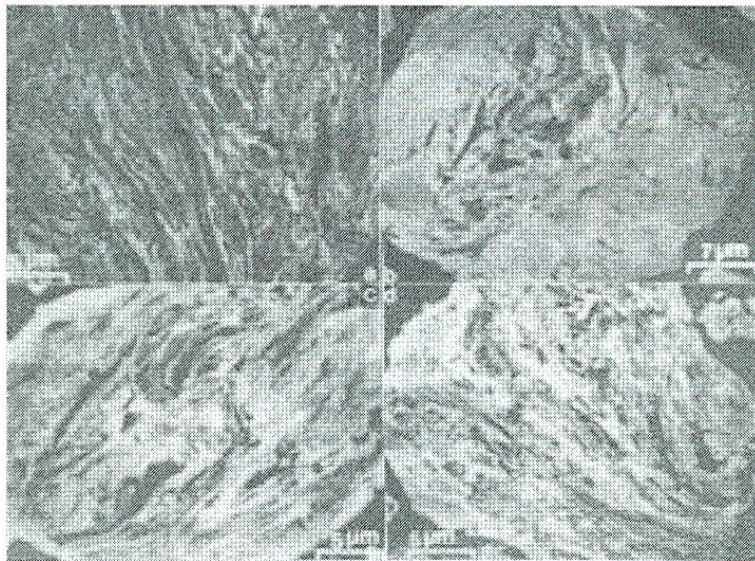


Fig. 1.6. Estructuras de capas típicas de polvo de molienda (una mezcla elemental de Cr-48% Nb) observadas en el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) indicando el grado de aleación en función del tiempo de molienda, a) 5hrs.; b) 15 hrs.; c) 20 hrs.; d) 25 hrs.

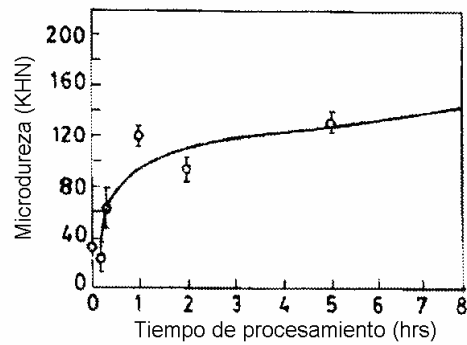


Fig. 1.7. Microdureza en función del tiempo de procesamiento para el Al puro + 1.5% NOPCOWAX-22.

1.3.2. FACTORES QUE AFECTAN

El progreso y el producto final del aleado mecánico son afectados fuertemente por un número de parámetros de proceso, tales como parámetros del molino (energía de impacto, relación bola-polvo (RBP), velocidad del molino, tamaño del molino y distribución de tamaño de bolas, incluso la forma de los impulsores de la caja del molino atricionador), temperatura de atmósfera y contaminación.

1.3.2.1. PARAMETROS DEL MOLINO

1.3.2.1.1. ENERGÍA DE IMPACTO

Esto depende del molino en específico, y de la densidad y tamaño de bolas. Se observa que la dureza desarrollada en la microestructura en el AM es dependiente de la energía de impacto. También se ha observado que a altas energías de molienda el grado de cristalización se incrementa y con bajas energías ocurre la amorfización.

1.3.2.1.2. TAMAÑO DE LAS BOLAS DE MOLIENDA

El tamaño de la bola afecta el tamaño, morfología, temperatura y entalpía de recristalización del polvo producido. Los eventos soldadura/fractura se pueden realizar mejor por medio de una gama de tamaños de bola.

1.3.2.1.3. RELACIÓN BOLA/POLVO (RBP)

El incremento en la RBP reduce la trayectoria libre media del movimiento, mientras que una baja RBP minimiza la frecuencia de colisión. De esta manera la frecuencia de impacto y la energía total consumida por segundo se incrementa al aumentar la RBP, mientras que la energía de impacto promedio por colisión disminuye al aumentar la RBP y aumenta la frecuencia de colisión. En general, se ha encontrado que la RBP eficaz esta entre 5 y 30. Para los casos de la amorfización, se ha encontrado que conforme la RBP se incrementa, la tasa de amorfización incrementa agudamente, pero la contaminación, por el acero de las herramientas de molienda también incrementa. En general, para la amorfización se utiliza una RBP cercana a 100.

1.3.2.1.4. VELOCIDAD

La velocidad de molienda es una de las variables que se consideran más importantes. Velocidades rotatorias muy bajas conducen a períodos más largos de molienda (>100 hrs.) y una homogeneidad grande en la aleación debido a una inadecuada alimentación de energía cinética, dando como resultado una alimentación de energía no localizada lo suficientemente para producir aleación. Por lo tanto, probablemente se requerirá un tiempo extremadamente largo de

molienda para una aleación homogénea (fig. 1.8). Para velocidades mayores que la óptima, el tiempo de molienda consigue reducirse para el mismo número de revoluciones y la eficacia de la aleación disminuye otra vez, debido a la disminución en el tiempo libre para difusión del soluto. Sin embargo, las velocidades muy altas podrían conducir a un calentamiento excesivo y alto desgaste de las bolas causando contaminación por el medio de molienda y bajo rendimiento.

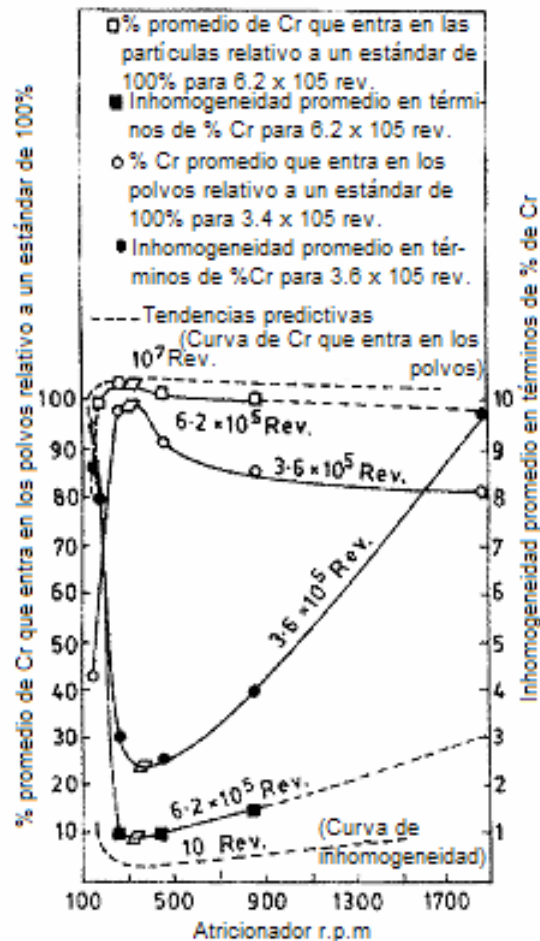


Fig. 1.8. Efectividad de la aleación en función de las RPM del atricionador para un número constante de revoluciones.

Se conjetura que quizá pueda haber un factor adicional que contribuye al decremento efectivo de aleación a una velocidad muy elevada. El componente horizontal (en el plano de la base del molino) centrífugo del vector de la velocidad se espera que sea dominante, disminuyendo así el componente vertical del vector de las velocidades de agitación que es probablemente un ingrediente esencial para homogeneizar el proceso de aleación, al igual que en el caso en una situación comparable de mezcla por agitación.

Sin embargo, estos parámetros de molienda son independientes. Por lo tanto, estos deben ser adecuados para optimizar alguno de los parámetros importantes para una serie dada de condiciones experimentales.

1.3.2.2. TEMPERATURA

La temperatura ambiente del AM y de la molienda mecánica (MM) es un parámetro importante que puede influenciar la estructura final. La amorfización de un sistema para el cuál el calor de mezcla es negativo ($\Delta H_{\text{mix}} < 0$), por ejemplo Ni-Zr, aumenta al incrementarse la temperatura ambiente debido al alto coeficiente de difusión de los elementos constitutivos. Para un sistema en que el calor de mezcla es positivo ($\Delta H_{\text{mix}} > 0$), por ejemplo Cu-Ta, el efecto de la temperatura ambiente comienza después de un período específico de AM, el efecto de la temperatura ambiente comienza después de 30 hrs. de AM. Durante este período, el aleado en su mayor parte causa la reducción de tamaño de grano ($\approx 100 \text{ \AA}$) y la acumulación de tensiones. Así, la interdifusión comienza a actuar eficazmente cuando el tamaño de grano medio se reduce a un cierto valor mínimo. Por lo tanto,

el efecto de la temperatura retardada será una característica única observada en un sistema caracterizado por un ΔH_{mix} positivo o > 0 (fig. 1.9.)

El proceso de molienda mecánica de compuestos intermetálicos empieza con una energía libre de formación positiva de valor reducido. Por lo tanto, esto involucra energéticamente el proceso ascendente debido a la acumulación de tensiones y defectos y una reducción de tamaño de grano.

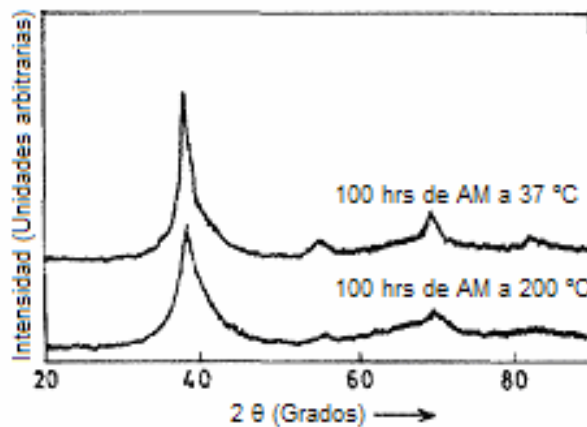


Fig. 1.9. Espectro de difracción de rayos-X para una mezcla de polvos de $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{70}$ sometida a 100 hrs. de AM.

El total de energía almacenada ΔH_t para dos sistemas: El compuesto NiZr_2 cuya amorfización ha sido confirmada, y el compuesto Fe_2B cuya amorfización no ha sido confirmada se muestran en la figura 1.10. Puede observarse claramente que en el caso de Fe_2B hay un pequeño efecto insignificante de la temperatura, que se puede atribuir a la carencia de la formación de la fase amorfa (ΔH_t se estabiliza 7.5 kJ/mol, que es más pequeño que el valor calculado de 19 kJ/mol).

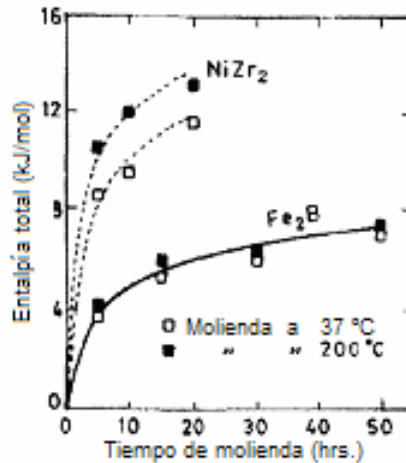


Fig. 1.10. Entalpía total ΔH_t vs tiempo de molienda para los compuestos Fe_2B y NiZr_2 .

1.3.2.3. ATMÓSFERA

Generalmente, los procesos de AM y MM se realizan en una atmósfera inerte, puesto que una cantidad pequeña de O_2 o de H_2O puede tener una influencia grande en el producto final. Koch ha preparado $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ amorfo por AM de los polvos elementales en aire y helio. La cristalización fue diferente en las dos atmósferas debido a las distintas cantidades de oxígeno contenido en la aleación. El AM de $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ da lugar a diversas trayectorias de la transformación cuando el proceso se realiza en atmósferas de Ar y N de gran pureza. También se precisa que en este caso el N tiene una influencia pequeña, mientras que el oxígeno tiene un mayor efecto en el AM.

1.3.2.4. CONTAMINACIÓN

El tipo y nivel de contaminación del desgaste del compartimiento del molino y las bolas que muelen, se dice que es pequeño (en un nivel de ppm) aunque puede

influenciar la trayectoria de transformación de la amorfización. Por ejemplo, cuando la MM de Ni-Zr se realiza en un molino de atrición o molino vibratorio, el compuesto transforma directamente al estado amorfo. Pero cuando el proceso se realiza en un molino planetario, el compuesto intermetálico cristalino aparece como producto intermedio que transforma posteriormente al estado amorfo. La diferencia se atribuye a diversos niveles de contaminación del hierro de los diversos molinos. Hay casos en los que el producto final cambia cuando se cambian las bolas del medio de molienda (por decir acero por WC). El tipo de agente de control de proceso (ACP) usado durante el AM influye en el producto final, lo que puede ser debido probablemente al nivel de carbón agregado en el polvo del AM por el ACP [3].

1.4. MECANISMOS DEL ALEADO MECÁNICO (AM)

La técnica del AM se ha utilizado principalmente para tres tipos de proceso: aleación, formación de fases metaestables y activación de las reacciones químicas.

1.4.1. ALEACIÓN

Para discutir el mecanismo de AM, es conveniente dividir la carga del polvo en tres sistemas:

Dúctil-dúctil

Dúctil-frágil

Frágil-frágil

1.4.1.1. SISTEMA DÚCTIL-DÚCTIL

Cuando ambos componentes son dúctiles, según Benjamin y Volin, el balance de deformación plástica, la soldadura en frío y la fractura conducen a la microestructura final. La aleación ocurre en cinco etapas según lo mostrado en la figura 1.11.

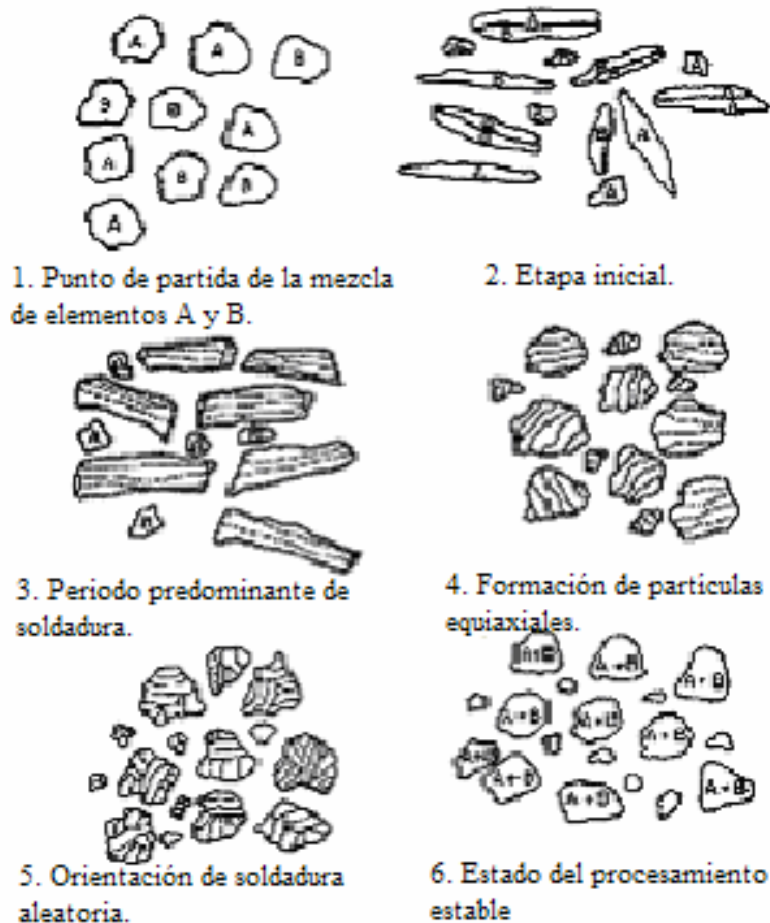


Fig. 1.11. Etapas de AM.

En la primera etapa, cuando las partículas comienzan a ser pulverizadas, los componentes maleables son deformados en laminillas largas por el impacto de las bolas, mientras que los componentes más frágiles son pulverizados. Esto es

seguido por el crecimiento en el número de laminillas debido a la soldadura en frío, estas laminillas compuestas en las partículas gruesas tienen una multicapa orientada como estructura de platos. La siguiente etapa se asocia con la reducción en la relación de aspecto (largo/ancho) de las laminillas y la conversión de las partículas equiaxiales gruesas en forma de placa. En la cuarta etapa, la orientación de la soldadura en las partículas compuestas llega a ser aleatoria. La etapa final está caracterizada por una estrecha distribución uniforme de tamaño de partícula y una composición que llega a ser uniforme. En esta etapa las laminillas individuales no se pueden observar en un microscopio óptico. Se obtiene un nivel de saturación de la dureza de la partícula y las partículas están en un estado de elevado trabajo en frío. Con respecto a los mecanismos atomísticos que podrían ser responsables del AM, la presencia de las bandas de deformación, las cuales no demuestran la recristalización in situ en el AM de materiales dúctiles, sugiere una elevada temperatura inducida por las colisiones (cuando mucho algunos cientos de grados) que no sea suficientemente alta para explicar las tasas de difusión estimadas para el soluto. Debe por lo tanto existir un cierto mecanismo, donde las difusividades sean importantes. Una posibilidad es el papel que desempeña las densidades de dislocación crecientes debido al severo trabajo en frío resultado del AM, que permite la difusión proporcionando muchos sitios (túneles), para difusión de baja energía de activación a través de los conductos de difusión, así como también de las altas concentraciones de vacancias. Mientras que procede el AM, la deformación plástica adelgaza las laminillas de las partículas del polvo que son procesadas. Esto disminuye la distancia de difusión,

lo que mejora aún más la disolución del soluto y la homogeneización. Así, la disolución del soluto durante el AM es facilitada por tres factores, a saber:

- Calentamiento local
- Defectos de red
- Distancia de difusión acortada

1.4.1.2. SISTEMA DÚCTIL-FRÁGIL

En sistemas dúctil-frágil, como en el caso de Ti— Si y Y_2O_3 en superaleaciones, el AM da lugar generalmente a una fina dispersión homogénea de fase frágil en la matriz dúctil. El proceso para este sistema también sigue las cinco etapas de los sistemas dúctil-dúctil, siendo la única diferencia que el dispersoide presente en el constituyente, se cree que está atrapado a lo largo de la interfase de la soldadura en frío, y su concentración decrece en número gradualmente, a lo largo de la unión de la soldadura y se vuelve aleatoria (fig. 1.12).

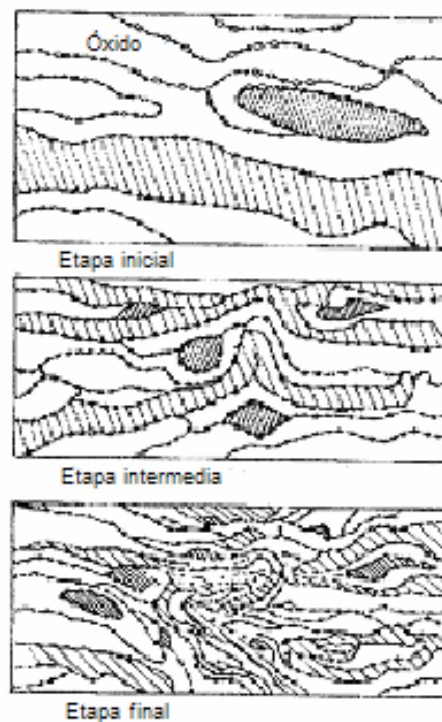


Fig.1.12. Distribución dispersoide durante el AM.

Cuando el constituyente frágil es aproximadamente la mitad de fracción en volumen, no se presenta la característica estructura de capas, en cambio, ambos de los constituyentes son reducidos a cristalitas de tamaño nanométrico y son distribuidos uniformemente a través del polvo.

1.4.1.3. SISTEMA FRÁGIL-FRÁGIL

En el caso de los sistemas frágil-frágil parecidos a los sistemas Ge-Si, compuestos intermetálicos en el sistema Mn-Bi y fases amorfas de $\text{NiZr}_2\text{-Ni}_{11}\text{Zr}_9$ intermetálico, el mecanismo de AM no está bien entendido todavía. Se observa una morfología granular en el proceso de AM. Hay un período inicial del proceso que da lugar a un cambio muy pequeño en los parámetros de red de los dos componentes. Después de este período inicial, los parámetros de red se desplazan y eventualmente convergen, indicando completa formación de aleación (fig. 1.13.). La desaparición de la morfología de tipo granular y del aspecto aproximadamente equiaxial de las partículas, incrustadas en el componente principal, tiene lugar después del mismo tiempo de molienda necesario para que se complete la aleación, según los resultados de parámetro de red.

El fenómeno de cuello en la interpartícula (fig. 1.13.) se ha observado en tales sistemas de AM, sugiriendo una difusión baja y un aumento de temperatura, inducido por colisión lo suficientemente alto, en contraste para el sistema dúctil-dúctil.

Tal aumento en la temperatura quizá sea posible en vista de los descubrimientos de Millar y su colaboradores, que han demostrado que se puede lograr una temperatura local que oscila entre 402-502 °C, en materiales cristalinos no metálicos tales como Cloruro de Sodio (NaCl) y el Perclorato de Amonio (NH₄ClO₄) (el calentamiento durante el impacto debido a la deformación de corte localizada, como en metales, puede no ser posible en sistemas frágiles).

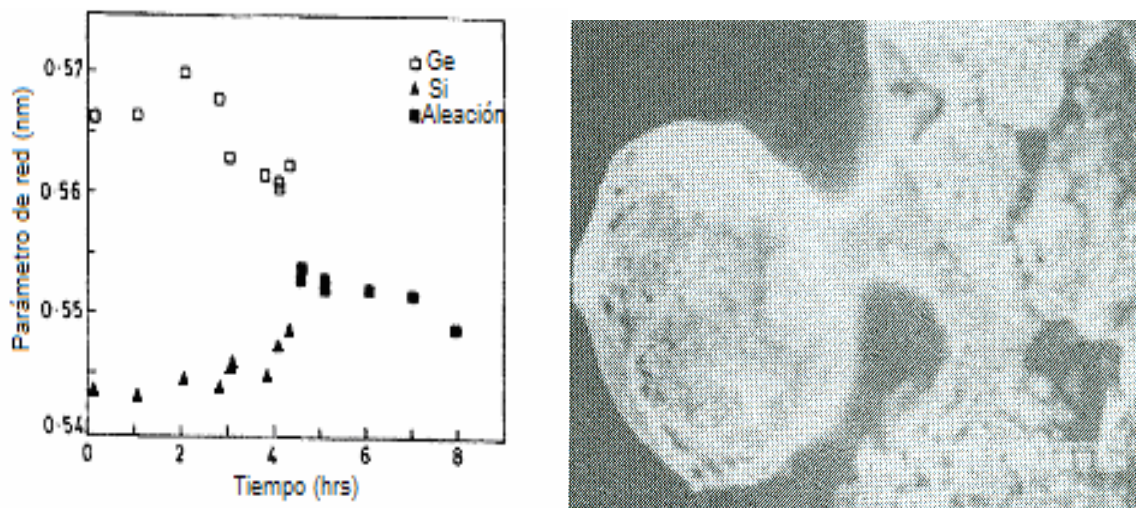


Fig. 1.13. (Izquierda) Parámetro de red vs tiempo de molienda para polvos de silicio y germanio para la composición de Ge-72 en % Si. (Derecha) Micrografía del cuello de interpartícula en Ge-72 en %Si después de la molienda por 8 hrs. observada en el SEM.

De esta manera, la reacción de los componentes frágiles durante AM se puede asumir como un proceso activado térmicamente. La suposición también ha sido confirmada por el efecto de la supresión del proceso de aleación cuando la molienda se realiza a temperaturas criogénicas, usando el N₂ líquido.

La presencia de laminillas planas en el polvo aleado mecánicamente de tales materiales, en ausencia evidente del deslizamiento notable en estos elementos o cerca de temperatura ambiente, indica la deformación mejorada por la temperatura, con tal que la temperatura sea cercana a $0.5 T_m$. Sin embargo, no ocurre una elevada deformación según lo evidenciado por la ausencia de una microestructura laminar.

En un acercamiento alternativo a la deformación, se asume que por debajo de $0.5 T_m$ (la temperatura de fusión, en la escala Kelvin) la deformación plástica es muy pequeña y ocurren fallas debido a defectos tales como microgrietas. Esta suposición está basada en los hallazgos que muestran los materiales frágiles; un comportamiento frágil macroscópico pero una deformación plástica a nivel microscópico. Bajo estas condiciones, junto con las temperaturas elevadas, el punto de cedencia ocurre después de la fractura.

Las numerosas asperezas superficiales están seguramente presentes en materiales frágiles. Durante el impacto estas asperezas de las partículas del polvo penetrarían la superficie de una partícula adyacente. De esta manera, pudiera ocurrir la deformación plástica y enlazamiento. La deformación superficial podría ser beneficiada por la presencia de fuentes de dislocación superficiales activas preferencialmente. Con la disminución del esfuerzo cortante crítico por las dislocaciones generadas en la superficie y la movilidad mejorada por las

temperaturas un tanto elevadas, quizá sea posible el flujo plástico, lo cual puede conducir al AM observado.

El flujo plástico durante el AM en los materiales frágiles quizá pueda ser entendido en vista de los descubrimientos observados de Bridgman, quien demostró que la aplicación de esfuerzos tensiles o cortantes sobrepuestos en presencia de tensión hidrostática puede conducir al flujo plástico en materiales frágiles. Durante el proceso del AM, las partículas del polvo se sujetan a las fuerzas del impacto (compresivas) cuando están atrapadas entre las bolas. Considerando que muchas partículas ordenadas aleatoriamente en contacto cercano están involucradas en una misma colisión probablemente se desarrollen estados de esfuerzo triaxial en ciertas regiones de los compactos, los cuales pueden tener componentes hidrostáticos significativos. Esto podría conducir a AM vía deformación aumentada inducida por los componentes de esfuerzo hidrostático.

Otro posible mecanismo implica el alear por transferencia de material durante el desgaste friccional. Esto es cuantitativamente constante con los tiempos de transformación relativamente largos observados en el sistema frágil-frágil, comparados con los polvos dúctil-dúctil.

Así, los mecanismos responsables de la transferencia de material de los componentes frágiles durante el AM quizá incluyan deformación plástica inducida por:

- Temperatura local elevada
- Microdeformación en volúmenes libres de defectos
- Deformación superficial
- Esfuerzos hidrostáticos, o por un mecanismo friccional del desgaste.

Estas microdifusiones o deformaciones inducidas por la temperatura quizá ligen los mecanismos responsables pensados para sistemas dúctiles o sistemas frágiles.

1.4.1.4. IDEALIDAD DE LA ALEACIÓN POR AM

Para identificar si las aleaciones de AM son aleaciones verdaderas en una escala atómica o simplemente una mezcla homogénea en microescala, J.S. Benjamín y otros examinaron estas aleaciones con la ayuda de las medidas magnéticas y la técnica de rayos-X y han demostrado que son aleaciones verdaderas. En contraste con estos hechos, Whit, Nix y otros investigadores encontraron en los sistemas Nb-Sn que el AM era simplemente una mezcla de constituyentes y no una aleación verdadera. Así, con respecto a la “aleación verdadera” no hay acuerdo completo. Wassel y Miel estudiaron este problema en los sistemas Cr-Mo por difracción de rayos-X. Sin embargo observaron inhomogeneidad química en esta composición. Esto se podría atribuir a sus parámetros no optimizados de molienda que usaban.

Una investigación detallada del problema fue realizada por E.S.B. Rao y sus colegas, quienes usaban Ni-Cr como composición modelo. Se ha utilizado

coercitividad magnética, análisis de anchura de línea en rayos-X, microanálisis de sonda de microscopio electrónico (EPMA) y espectroscopio de electrones Auger (AES), para seguir el estado de molienda de atrición de Ni_{20%}Cr—2%ThO₂. Estos estudios han revelado que bajo condiciones de molienda efectiva, el valor de la coercitividad magnética inicial se eleva al valor máximo y desciende a un valor bajo, mientras que no se observe algún pico si las condiciones de molienda no son conducentes para la aleación eficaz (fig. 1.14). (Este experimento es una prueba sensible pues el Ni es una aleación ferromagnética, pero la aleación Ni con un contenido de Cr mayor o cercano al 80% es paramagnética).

El desplazamiento de los picos de rayos-X después de la substracción del ensanchamiento por deformación, también sugiere que podría ocurrir la aleación verdadera. El EPMA de las partículas mecánicamente aleadas revela claramente el estado de homogeneidad de la aleación en una microescala (fig. 1.15.).

Otro sistema interesante de experimentos que usó AES, demostró que con el continuo ataque de la capa atómica superficial de las partículas mecánicamente aleadas, la composición seguía siendo homogénea, confirmando los niveles atómicos de las partículas mecánicamente aleadas (fig. 1.16.).

Así, el AM produce aleaciones verdaderas con una composición homogénea, con tal de que las condiciones de molienda se optimicen correctamente.

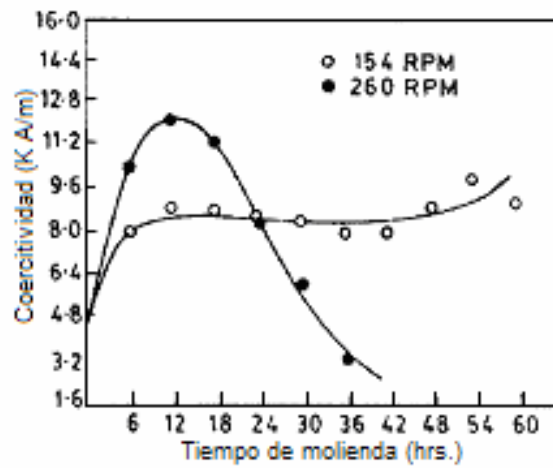


Fig. 1.14. Coercitividad magnética como en función del tiempo de molienda en bajas y altas velocidades del atricionador.

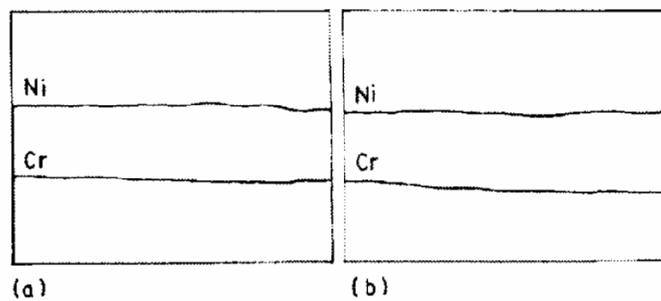


Fig. 1.15. La homogeneidad de la línea de barrido revelada por el SEM de: a) Polvos elementales de Ni-Cr aleados mecánicamente, b) Polvos prealeados de Ni-Cr atomizados.

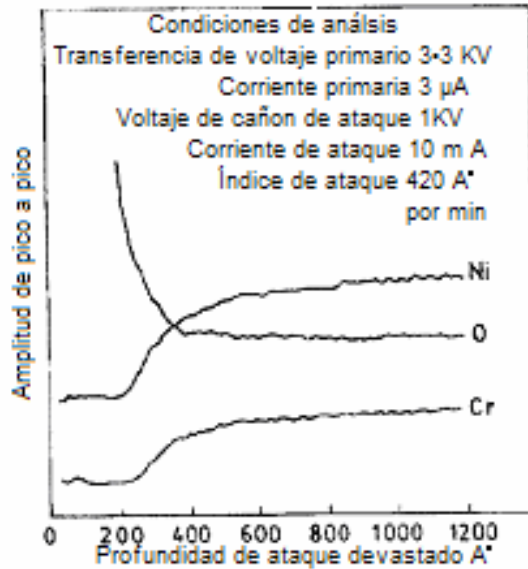


Fig. 1.16. Homogeneidad de composición de partículas aleadas mecánicamente reveladas por el análisis de perfil de concentración contra profundidad de AES por ataque por desbaste.

1.4.2. FORMACIÓN DE LA FASE METAESTABLE

1.4.2.1. AMORFIZACION

Desde los descubrimientos de C.C. Koch y colaboradores (1983) de amorfización de la aleación elemental $Nb_{40}Ni_{60}$ por AM y más tarde amorfización de intermetálicos por MM (1986), se ha producido un extenso estudio de la formación de fases por AM en el pasado reciente, (otros métodos para la amorfización de estado sólido son disolución de H_2 en una fase cristalina, interdifusión de dos metales cristalinos acompañada por una alta entalpía de mezcla negativa, e irradiación). En el caso de AM, el desarrollo microestructural ocurre debido a la transferencia de materia pero en el caso de MM de elementos o intermetálicos, no

hay transferencia de materia que acompañen las transformaciones estructurales durante la molienda.

Amorfización por AM

Se han sugerido varias teorías para el mecanismo de formación de la fase amorfa por AM. Estos incluyen:

1.- Modelo de líquido templado (LT)

Este modelo asume el acontecimiento de fusión incipiente bajo el impacto de las bolas en colisión, y el templado ultrarrápido de las partículas en las partes fundidas del polvo. Es natural pensar que la deformación plástica severa, de las partículas del polvo atrapadas entre las bolas en colisión, pueda aumentar localmente la temperatura de las partículas lo suficiente para fundirlo, lo que subsecuentemente produce solidificación rápida por la conducción de calor hacia las regiones menos deformadas y entonces hacia regiones más frías de las partículas. Si este mecanismo está presente, la fase amorfa podría formarse por el proceso de solidificación rápida (SR). Sin embargo, dos observaciones se oponen a este mecanismo simple. Primero, el rango de composición de la aleación no concuerda con el rango obtenido por SR a una tasa de enfriamiento tan alta como 10^6 K/seg. En segundo lugar, aunque no hay medida directa de cambio de temperatura en las partículas durante las colisiones de las bolas, algunos cálculos sugieren que el incremento es cuando mucho algunos cientos de unidades Kelvin, que no es suficiente para derretir parcialmente las partículas del polvo.

2.- Modelo de reacción de amorfización de estado sólido (RAES)

Este modelo asume amorfización en estado sólido durante el AM como la que ocurre en pares durante la difusión con una alta entalpía de mezcla negativa y un alto coeficiente de difusión anómala. Las aleaciones amorfas metal-metal que han sido formadas por AM se dan en la Tabla I.1.

Tabla I.1. Lista de aleaciones amorfas típicas formadas por AM.

Aleación $A_{1-x} B_x$	ΔH_{mix} (kJ/mol)	Proporción de tamaño atómico
Hf-Al	-40	1.17
Hf-Cu	-23	1.30
Hf-Ni	-44	1.35
Nb-Cu-Ge	-2	1.14
Nb-Cu-Si	-2	1.14
Nb-Ni	-32	1.18
Pd-Si	-37	-
Sn-Ni	-4	1.31
Sn-Nb	-5	1.11
Ti-Cu	-18	1.15
Ti-Ni	-39	1.19
Zr-Co	-42	1.28
Zr-Fe	-26	1.27
Zr-Ni	-51	1.29
Zr-V	-4	1.19
Cu-W	+33	0.908
Cu-Ta	+3	0.870
Cu-V	+7	0.950
Ni-W	-5	0.855
Cu-Al	-2	0.892
Ta-Al	-46	1.02
Nb-Al	-44	1.03
Ti-Ni-Cu	-	-
Al-Ni-Fe-Gd	-	-

Estas aleaciones pueden ser puestas en dos categorías:

-Tipo metal-metal, aleación que consiste de los primeros metales de transición (Ti, Hf, Zr, Nb) y los últimos metales de transición (Fe, Co, Ni, Cu);

-Tipo metal-metaloide (dúctil-dúctil), aleaciones como Cu-Nb-(Si, Ge o Sn), Cu-V-(Si o Ge), Nb-(Si o Sn), sistemas Pd-Si, sistemas Pd-N-P y Pt-Ni-P.

En la mayoría de los sistemas binarios, los dos elementos tienen las dos características importantes siguientes:

-Los dos elementos tienen una entalpía de mezcla alta negativa, en estado amorfo (líquido).

-Los dos elementos tienen tamaños atómicos sumamente diferentes.

Se piensa que la diferencia en tamaños atómicos es responsable de la observación que la difusividad química de los dos elementos, o de uno de otro y en general en las aleaciones amorfas difieren en varias órdenes de magnitud. Schwarz y Johnson propusieron que estas características son necesarias para la formación de aleaciones amorfas por interdifusión, en la frontera (interfase) entre dos metales cristalinos A y B como en sistemas de pares de películas delgadas, es decir, una gran fuerza impulsora de reacción negativa y supresión cinética de la formación del compuesto intermetálico.

Hasta entonces la formación de una fase metaestable vítrea toma lugar si ocurre la cinética de transformación de la fase amorfa mucho más rápidamente que la de la fase cristalina de equilibrio. La transformación senoidal del esfuerzo cortante hace inestable el sólido cristalino y conduce a la formación de la fase amorfa a una temperatura de molienda debajo de la de transición del cristal.

La deformación plástica, la soldadura en frío y la fractura de las partículas durante el AM genera una alta concentración de interfases limpias metal-metal, el calor de mezcla negativo proporciona una fuerza termodinámica impulsora para mejorar la reacción por exceso de defectos puntuales y de red generados por la deformación plástica y por el incremento momentáneo de temperatura de las partículas del polvo atrapadas entre las bolas en colisión. Una gran diferencia en la difusividad química de los elementos en cada uno de los otros y en la fase amorfa favorece cinemáticamente la formación de la aleación amorfa preferencialmente sobre la formación de compuestos intermetálicos cristalinos más estables.

La operación de una RAES durante el AM también es apoyado por la formación de los productos de la reacción de AM, lo que está de acuerdo con los cálculos basados en el método de cálculo de diagrama de fase (CALPHAD). La figura 1.17a muestra un diagrama de fase esquemático para un sistema binario AB con una entalpía de mezcla negativa en el estado líquido. Las fases α y β son soluciones primarias cristalinas y la fase γ es un solución cristalina intermetálica. La figura 1.17b muestra la energía libre de α , β y γ , y de la fase amorfa (λ) evaluada en la temperatura de reacción (T_r). La energía libre de la mezcla inicial

de A y B está situada a lo largo de la línea recta que une las energías libres cristalinas puras de α y β . Si la reacción de interdifusión de las interfaces A/B llega a un estado termodinámico de equilibrio, los productos de la reacción estarían determinados por las tangentes comunes entre α , β y γ en la fig. 1.17b. Sin embargo, al escoger una temperatura relativamente baja de reacción, la nucleación y el crecimiento de la fase cristalina γ se previene, mientras que todavía se alean los átomos A y B para entremezclarse. Esto es posible porque, debido a su diferencia del tamaño atómico, las difusividades químicas de A y B en cada uno de los otros en la aleación amorfa son sumamente diferentes. En ausencia de la fase γ , los productos de la reacción están determinados por las tangentes comunes entre las fases α , β y λ (fig. 1.17b.). Estas tangentes predicen cinco productos posibles de la reacción:

- Una solución sólida cristalina, α para $0 < x < x_1$;
- Un producto bifásico de α (x_1) y λ (x_2);
- Una aleación amorfa monofásica, λ para $x_2 < x < x_3$;
- Dos productos de fase a λ (x_3) y β (x_4);
- Una solución sólida cristalina, β para $x_4 < x < 1$.

El diagrama de energía libre predice que el rango de composición de la monofase amorfa de la aleación preparada por una reacción de estado sólido es alto y continuo y está situado cerca del centro del rango de la composición, que de hecho se ha encontrado correcto en estudios experimentales.

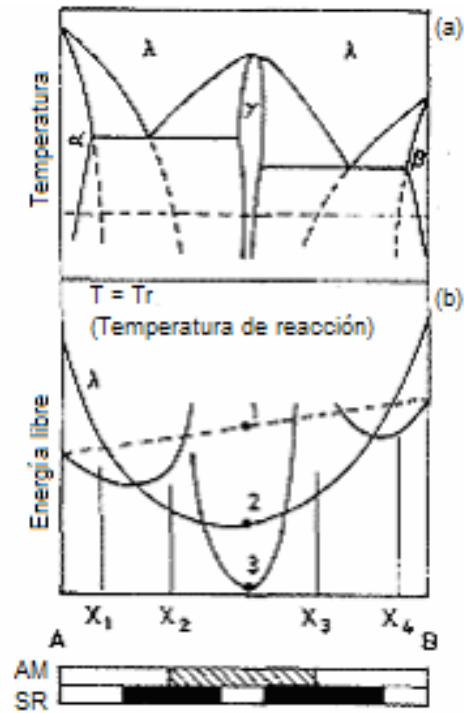


Fig. 1.17. Diagrama de fase esquemático (a) para un sistema binario AB, con una entalpía de mezcla negativa en el estado líquido y el correspondiente diagrama de energía libre (b), a la temperatura T_r .

En el AM, las energías de las deformaciones son generalmente pequeñas comparadas con la entalpía de mezcla y por lo tanto la energía almacenada por trabajo en frío se cree que solamente desempeña un papel de menor importancia. Es bien sabido, sin embargo, que la RAES no ocurre en las bicapas hechas de monocristales libres de defectos y que la nucleación de la fase amorfa comienza generalmente en una interfase cercana a un defecto de punto triple. La presencia de los defectos estructurales que son térmicamente estables a la temperatura donde la RAES toma lugar, es por lo tanto una condición necesaria para que la amorfización ocurra en la aleación mecánica.

Sin embargo, este modelo de RAES basado en la amorfización en películas finas no explica la amorfización en sistemas con $\Delta H_{\text{mix}} \geq 0$. En el caso de las multicapas de la película fina AB se ha encontrado experimentalmente que la nucleación del compuesto y su crecimiento toma lugar cuando el espesor de la capa amorfa crece más allá de un espesor crítico de (x_c). El crecimiento del x_c se ha correlacionado con el cociente de las difusividades de las dos especies ($x_c \propto \frac{D_B}{D_A}$).

A.R. Yavari y colaboradores examinaron esto para el caso de AM; en vista de los hechos de que la fuerza termodinámica impulsora para la cristalización desaparece con los gradientes de concentración grandes y se muestra que depende de la entalpía de mezcla ΔH_{mix} . Ni el $\Delta H_{\text{mix}} \leq 0$ y tampoco $D_B \gg D_A$ son requeridos para la amorfización por AM. El x_c se muestra que es $\approx 2\text{nm}$ para aleaciones con $\Delta H_{\text{mix}} = 0$, tal que la amorfización por reacción de estado sólido permanece insignificante (en el caso de películas delgadas) se muestra que, sin embargo, en AM el crecimiento de la capa amorfa está acompañada por una contracción simultánea de espesor debido a la deformación mecánica. Esto permite que el espesor de la capa amorfa intermediaria permanezca debajo del x_c , mientras que su fracción del volumen aumenta.

En otro acercamiento para explicar la RAES de AM, Y. Chakk y colaboradores desarrollaron un modelo atómico basado en la suposición que la amorfización es obtenida cuando el átomo del soluto penetra en los sitios intersticiales y distorsiona la red. Cuando tales distorsiones, incluso cuando la difusión química es de menor importancia (esto es $\Delta H_{\text{mix}} > 0$ para sistemas como Cu-Ta), alcanzan un

cierto valor crítico se destruye el orden de largo alcance de la red y se obtiene la fase amorfa. Se puede establecer límites inferiores y superiores de tamaño de radio atómico (TRA) y concentraciones mínimas de soluto para que tal mecanismo sea operativo.

Esta idea se demuestra en la fig. 1.18 que está dividida en cuatro regiones.

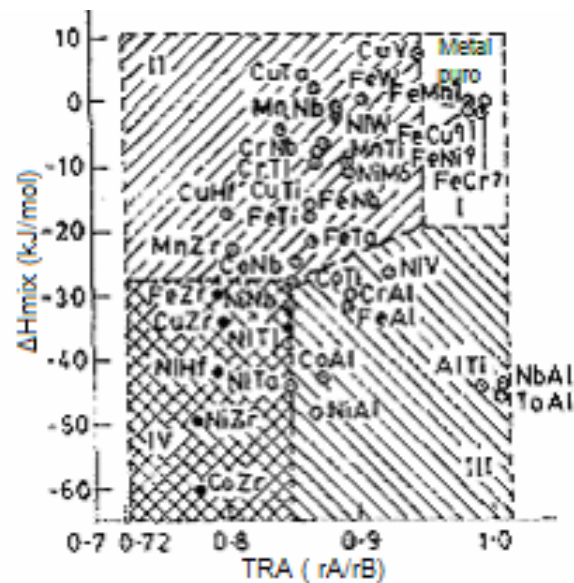


Fig. 1.18. Combinación de dos parámetros (ΔH_{mix} vs TRA) para analizar la tendencia de amorfización de sistemas metálicos bi-elementales por AM.

La primera región (I) incluye los sistemas que se caracterizan por una baja entalpía negativa de mezcla y una diferencia pequeña en radios atómicos, así como elementos metálicos puros con un $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ y $r_A/r_B = 1$. En esta región los sistemas no son capaces de ser amorfizados por AM. La segunda región (II) corresponde a una entalpía negativa baja de mezcla pero desde una unidad larga

de desviación del TRA. En esta región todos los sistemas son amorfizados con éxito por el AM y estos sistemas que tenían baja entalpía de mezcla positiva o negativa no podían ser amorfizados en pares de difusión. La tercera región (III) contiene los sistemas que están caracterizados por una alta energía libre de mezcla negativa y el TRA es terminado por la unidad. En esta región los sistemas han sido amorfizados tanto por el AM y la RAES de pares de difusión.

El criterio de TRA se debe mirar como paso preliminar para predecir la capacidad por amorfización en un sistema bi-elemental de AM. El paso siguiente es determinar el rango de concentración atómica donde la amorfización puede ser observada.

La máxima energía de deformación se encuentra apenas sobre el 2% de la energía total almacenada y revela que la mayor parte de la energía del trabajo en frío se almacena en los límites de grano (de la especie menos móvil) y no en la deformación de la red. Sin embargo, se ha encontrado que la energía de deformación representa la mitad de la entalpía de la cristalización del polvo amorfo de la aleación. Por lo tanto, puede contribuir significativamente a la reacción de amorfización (sin embargo, representa solamente 8% de el de la fusión y el 4% de la entalpía de mezcla). Se ha encontrado que el índice de la amorfización es máximo cuando la deformación es máxima, se cree que la deformación de la red desempeña un papel importante en la reacción de la amorfización.

Amorfización por MM

Polvos amorfos de aleación han sido preparados por MM de polvo intermetálico monofásico de mezclas de polvos intermetálicos ($\text{Ni}_{32}\text{Ti-Ni}_{45}\text{Nb}_{55}$, $\text{NiTi}_2\text{-NiNb}$) y de mezclas de polvos intermetálicos y elementales. (Es sorprendente, que el mismo polvo amorfo se puede sintetizar por la molienda de bolas de una mezcla de polvos elementales o por molienda de bolas de polvos de compuestos intermetálicos). La MM aumenta la energía libre del intermetálico a un valor igual o más grande que la de la fase amorfa (la reacción del punto 3 al punto 2 de la figura 1.17b.). Se piensa que este aumento es por desorden químico de la red cristalina y por la acumulación de defectos puntuales y de red.

Las molienda de bolas causa que la red del intermetálico se dilate, lo que ocurre conforme se introducen defectos puntuales y la red se desordena químicamente (el desorden químico sustituye enlaces atómicos fuertes de A-B por enlaces más débiles de A-A y B-B). Si la dilatación controla la tasa de recuperación dinámica (cambios en las propiedades de un material deformado que ocurren antes de la recristalización), entonces la amorfización será difícil de alcanzar en compuestos cristalinos donde la recuperación dinámica limita la densidad de defectos y la dilatación a un valor más bajo que el necesario para la transformación del cristal a amorfo. (Por ejemplo, en el AM de polvos de níquel y titanio para formar $\text{Ni}_{1-x}\text{Ti}_x$ amorfo con $(0.3 < x < 0.7)$, Schwarz y colaboradores no encontraron ninguna evidencia de la formación de compuestos intermetálicos).

También se ha encontrado que la relación de amorfización está asociada a un proceso de relajación de deformación en pares de especies menos móviles. En la fig. 1.19. El parámetro (S) de orden de largo alcance (POLA) se traza contra el logaritmo del tiempo de molienda para la MM de Ni₃Al. La dureza presenta un valor máximo después de 1 hr. de molienda y después debido al proceso de relajación cae y sigue siendo constante.

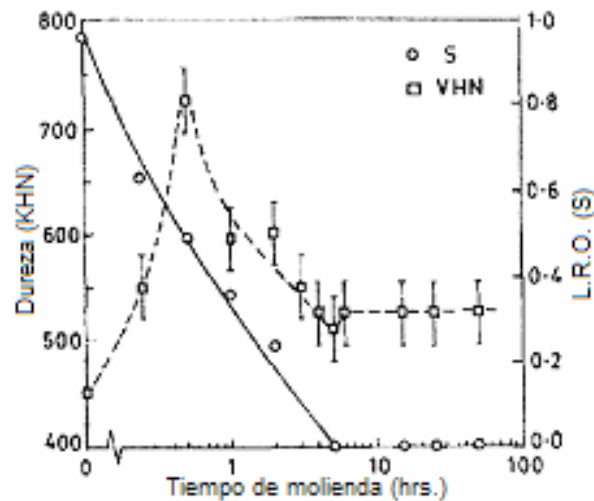


Fig. 1.19. El POLA, y la microdureza como función del tiempo de molienda (Ni₃Al).

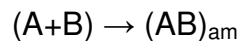
El POLA se calcula así:

$$S = \left[\frac{(I_s / I_t)_{t_p}}{(I_s / I_t)_{t_p=0}} \right]^{0.5}$$

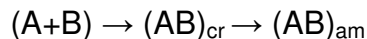
Donde (I_s/I_t) es la razón de intensidades de las líneas de una reflexión de la superred (I_s) entre la intensidad de una línea fundamental (I_t) en el tiempo de molienda (t_p).

Transformación de fase

Kim y Koch demostraron que durante el AM de polvos de niobio y estaño en un cociente molar 3:1, el intermetálico Nb_3Sn (estructura A15) se forma primero, el cual con molienda de bolas adicional se transforma en la aleación amorfa $Nb_{75}Sn_{25}$. Una reacción directa de amorfización también fue observada por Tiainen y Schwarz durante la molienda de bola de los polvos puros de níquel y estaño. De la misma forma, se han producido aleaciones amorfas por AM de varias mezclas de polvos elementales. Esto es lógico pensar que durante el AM de una mezcla de polvos puros A y B, las aleaciones amorfas $(AB)_{am}$ se forman por la reacción directa:



O a través de la reacción indirecta



En el caso del AM, la trayectoria de la amorfización está gobernada por las condiciones de molienda, tales como la energía de impacto, atmósfera, temperatura, tipo y nivel de la contaminación y el ACP.

Se ha establecido que en el caso de las fases intermetálicas (en las que existe un rango significativo de composiciones, por ejemplo, Nb_3Sn , Nb_3Ge y Ni_3Al) la MM produce primero la formación del compuesto de equilibrio, o de un compuesto cristalino metaestable altamente defectuoso, que es entonces desestabilizado por molienda adicional dando como resultado una fase amorfa, por ejemplo en el compuesto Ni_3Al , la estructura L^1_2 transforma a la solución sólida fcc Ni_3Al , que

entonces llega a ser parcialmente amorfa. En el caso de compuestos de línea (rango insignificante de composición más allá de las composiciones estequiométricas por ejemplo NiZr_2 y $\text{Ni}_{11}\text{Zr}_9$), los tiempos de molienda relativamente cortos dan lugar a partículas intermetálicas cristalinas incrustadas en una matriz amorfa. Parece que el crecimiento de la fase amorfa en este caso ocurre en la interfase amorfa/cristalina, con un 'halo' característico alrededor de las partículas cristalinas (fig. 1.20.).

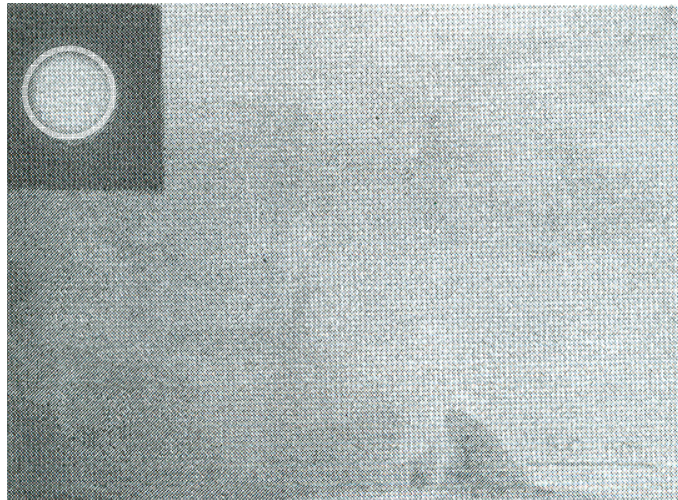


Fig. 1.20. Micrografía observada en el microscopio electrónico de transmisión (TEM) de un área seleccionada correspondiente a un patrón de difracción que muestra una estructura amorfa en el polvo Ni_3Al , molido por 50 hrs.

1.4.3. ACTIVACIÓN DE LA REACCIÓN QUÍMICA DEL ESTADO SÓLIDO

La mayoría de las reacciones de estado sólido (ejemplo $4\text{CuO} + 3\text{Fe} \rightarrow 4\text{Cu} + \text{Fe}_3\text{O}_4$) implica la formación de una o más fases del producto entre los reactivos y el volumen de la reacción disminuye continuamente conforme los

reactivos se separan espacialmente. Las tasas de reacción por lo tanto son influenciadas por el área de contacto inicial, tamaño de partícula, y por la difusión de las especies reactivas a través de las fases del producto. Los factores que influyen los rangos de difusión, incluyendo los defectos de estructura, densidades, temperaturas locales y la morfología del producto tienen un efecto importante en la cinética de reacción.

El AM incrementa notablemente las tasas de reacción en estado sólido manteniendo dinámicamente áreas de interfase reaccionantes y simultáneamente proporcionando las condiciones para la difusión rápida.

Durante el AM, la deformación plástica, fusión y fractura de las partículas del polvo ocurren continuamente. La deformación plástica y la fractura de las partículas de polvo crean superficies atómicas limpias. La soldadura de partículas puede ocurrir cuando tales superficies son impactadas durante la colisión subsecuente y las reacciones pueden proceder a través de estas nuevas interfaces. Por lo tanto la composición química de las partículas del polvo cambia durante la molienda.

En la reducción de óxidos metálicos por agentes reductores las cuales son reacciones altamente exotérmicas, el AM causa una reacción inestable la cual procede por la propagación de una onda de combustión a través de los polvos que han reaccionado parcialmente. En este punto dos temperaturas críticas necesitan ser definidas:

-Temperatura crítica de la reacción T_{crit} -Temperatura de ignición T_{ig}

T_{crit} es la temperatura a la cual la diferencia de temperaturas entre el espécimen y la temperatura de referencia empieza a aumentar debido al calor generado por la reacción es decir cuando $dT/dt > 0$. T_{ig} es la temperatura que se requiere para el inicio de la combustión, ambas T_{crit} y T_{ig} se encontró que decrecen con el tiempo de molienda, lo que se puede atribuir a un aumento en las áreas superficiales de sistemas de polvo debido a una disminución de tamaño cristalino .

En la adición de energía disipada por la colisión, la entalpía de reacción también contribuye a elevar la temperatura durante la molienda y causa una última inestabilidad y combustión cuando la temperatura del polvo alcanza el valor crítico. La figura 1.21 muestra un diagrama esquemático de la variación de la temperatura crítica de reacción y de la temperatura máxima local del polvo con el tiempo de molienda. La curva (a) muestra el cambio en con el aumento del tiempo de molienda, mientras que la curva (c) da la variación de la temperatura local del polvo.

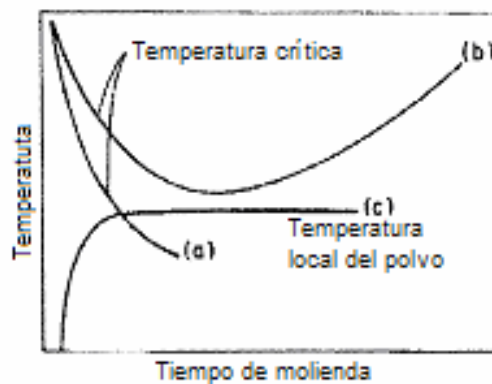


Fig. 1.21. Variación esquemática mostrada en la máxima temperatura crítica de reacción contra tiempo de molienda.

La condición de combustión está localizada después de un tiempo de incubación de molienda, t_{ig} , requerido para que se tenga la temperatura de ignición de la mezcla del polvo, T_{ig} , reducida a un nivel igual al alcanzado localmente durante los eventos de la colisión. Combinando los parámetros de molienda (velocidad de molienda, tamaño de bola de molienda) el período del t_{ig} puede ser cambiado pero la T_{crit} y T_{ig} son constantes para un sistema [4].

1.5. ANTECEDENTES DEL CARBONO (C)

Elemento no metálico, cuyo símbolo es C, que existe en estado natural en varias formas alotrópicas y en combinación, como uno de los más ampliamente distribuidos de todos los elementos. Es tetravalente y tiene la propiedad de formar compuestos en cadena y en anillo, hay compuestos del carbono más útiles y variados que de todos los demás elementos. El carbono se encuentra en toda la materia orgánica de vegetales y animales, y la gran rama de la química orgánica, es la química de los compuestos del carbono. El carbono negro amorfo tiene un peso específico de 1.88; el carbono negro cristalino conocido como grafito tiene un peso específico de 2.25; el carbono transparente y cristalino, como en el diamante, tiene un peso específico de 3.51.

El carbono amorfo no es soluble en ningún solvente conocido. Es infusible, pero se sublima a 3 500 °C, es estable y químicamente inactivo a temperaturas ordinarias. A altas temperaturas arde y absorbe oxígeno, formando los óxidos simples CO y CO₂, siendo este último el óxido estable existente en la atmósfera y

alimento natural de las plantas. El carbono se disuelve fácilmente en algunos metales fundidos, especialmente el hierro y ejerce gran influencia sobre los mismos. Ejemplo de esto es el acero, formado por carbono químicamente combinado y hierro fundido, con ambas formas de carbono, la combinada y la grafitica.

El carbono se encuentra en el petróleo como hidrocarburo y como carbohidratos en las plantas; de estos grupos naturales básicos pueden hacerse sintéticamente un número infinito de compuestos del carbono. El carbono, para uso químico, metalúrgico o industrial, se vende en forma de compuestos, o en aleaciones maestras que contienen altos porcentajes de carbono, o como carbones activados, carbón vegetal, grafito, negro de humo, carbono de alquitrán, coque del petróleo y ladrillos prensados y moldeados, o piezas formadas con aglutinantes o sin ellos o con inclusiones metálicas. Los depósitos naturales de grafito, alquitrán y coque del petróleo, son importantes fuentes de carbono elemental. El carbón vegetal y los carbones activados se obtienen carbonizando materia animal o vegetal [5].

1.6. ANTECEDENTES DEL SILICIO (Si)

Elemento metálico usado principalmente en sus formas combinadas; el silicio metálico puro se usa en transistores, rectificadores y dispositivos electrónicos. Es un semiconductor y es superior al germanio para transistores, pues soporta temperaturas de 148.89 °C y transmite energía. Los rectificadores hechos con silicio en vez de selenio pueden ser más pequeños y soportan temperaturas más altas. Su punto de fusión cuando es puro es de 1434.8 °C pero se disuelve

rápidamente en metales fundidos. Nunca se encuentra libre en la naturaleza, sino que combinado con oxígeno, forma sílice, SiO_2 , una de las sustancias más comunes en la tierra. El silicio puede obtenerse en tres modificaciones: silicio amorfo, que es un polvo de color café con un peso específico de 2.35. Es fusible y se disuelve en metales fundidos. Cuando se calienta en el aire arde para formar sílice.

El silicio grafitoidal consiste en coruscantes lentejuelas negras, no se oxida fácilmente y no es atacado por los ácidos comunes, pero es soluble en álcalis.

El silicio cristalino se obtiene en glóbulos oscuros, color gris acero, o en cristales de pirámides de seis lados, de peso específico 2.4. Es menos reactivo que la forma amorfa, pero es atacado por el agua hirviendo. Todas estas formas se obtienen por reducción química. El silicio es un importante componente de los metales comerciales. Las arenas para moldes de fundición son en gran parte sílice y los carburos de silicio se usan como abrasivos. El silicio comercial se vende en forma de escamas grafitoidal, o como ferrosilicio y aleación de silicio-cobre. Estas últimas formas se utilizan para añadir silicio a las aleaciones de hierro y acero. El silicio comercial refinado contiene 97% de silicio puro y menos de 1% de hierro. Se usa para añadir silicio a las aleaciones de aluminio y como fundente en las aleaciones de cobre. El silicio metálico de alta pureza, 99.95% puro, fabricado en un horno de arco, es demasiado costoso para usos comunes, pero se emplea para dispositivos electrónicos y para hacer siliconas. Para uso electrónico, el silicio debe tener una pureza extremadamente elevada y el metal puro es un no

conductor, con una resistividad de 300 000 ohm-cm. Para uso como conductor se impurifica con otros átomos que suministran la actividad electrónica para la conducción de corriente.

El silicio epitaxial es silicio altamente purificado, impurificado con cantidades exactas de impurezas añadidas al cristal, para obtener las propiedades electrónicas deseadas. Así, el silicio impurificado con boro tiene resistividades que se clasifican de 1 000 a 10 000 ohm-cm.

La cinta de silicio de la Westinghouse Electric Corp., para semiconductores, consiste en cristales dendríticos de silicio alimentados en láminas delgadas y continuas de 1/2" de ancho, con lo que se elimina la necesidad de aserrar horizontalmente los lingotes.

El silicio no posee una estructura reticular de tipo metálico; como el antimonio es un semimetal y carece de plasticidad, pero es más afín al diamante en cuanto a estructura. A causa de su naturaleza débilmente electronegativa, tiene una mayor tendencia a formar compuestos con los no metales que con los metales. El silicio forma hidruros de silicio cuya fórmula general es $\text{Si}_x\text{H}_{2x+2}$, similares a los hidrocarburos parafínicos, pero son muy inestables y deflagran en el aire. Para llenar globos, se usa una mezcla de ferrosilicio e hidróxido de sodio, llamada hidrogenita, que da hidrógeno cuando se añade agua. El nitruro de silicio, usado para piezas cerámicas termorresistentes se hace en horno, nitrurando formas prefabricadas de silicio metálico en polvo. El metal de la pieza es completamente

nitruado, hasta tomar la composición Si_3N_4 , con una densidad de 3.44, una dureza Rockwell de A99, y una resistencia a la compresión de 6 300 kg/cm². Se sublima a 1900°C, pero las piezas resisten la oxidación a 1 648.9°C y tienen una alta resistencia a choque térmico a 1 204.4°C. Su coeficiente de expansión térmica es bajo [6].

1.7. ANTECEDENTES DEL CARBURO DE SILICIO (SiC)

El SiC, es un material cristalino, con un color que varía del claro al amarillo pálido directo o del verde al negro, dependiendo de la cantidad de impurezas. Ocurre naturalmente sólo como mineral Moissanita en el hierro meteórico del Cañon del Diablo en Arizona. El producto comercial, que se hace en un horno eléctrico, se obtiene generalmente como un agregado de cristal iridiscente. La iridiscencia es causada por una capa delgada de silica producida por una oxidación superficial de carburo. El grano negro suelto o verde comercial es preparado del producto manufacturado machacado y clasificado por tamaño.

Las industrias metalúrgicas, abrasivas, y refractarias son los usuarios más grandes del carburo del silicio. También se utiliza para los elementos de calefacción en dispositivos electrónicos, y en usos en donde es ventajosa su resistencia al daño nuclear de la radiación.

En 1891, Acheson produjo una cantidad pequeña de carburo del silicio pasando una intensa corriente eléctrica en un electrodo de carbón a través de una mezcla de arcilla y coque contenida en un tazón de hierro, la cual separa a un segundo

electrodo. El reconoció la fórmula y el valor abrasivo de los cristales obtenidos y fundidos en la Carborundum Company en 1891. Aún antes, Colson y Schutzenberg reportaron radicales tetratómicos del silicio ($\text{Si}_2\text{C}_2\text{O}_2$, $\text{Si}_2\text{C}_2\text{N}$), y fueron también acertados en la obtención de SiC.

1.7.1. PROPIEDADES

Las propiedades del SiC dependen de la pureza del politipo y del método de formación. Las medidas hechas comerciales, en productos policristalinos del carburo del silicio no deberían ser interpretadas como representativas de un monocristal de SiC. Los nuevos carburos de silicio sinterizados, son esencialmente monofásico, de grano fino, y policristalinos, tienen propiedades diferentes tanto de monocristales como de refractarios de carburo de silicio de enlace dirigido.

El carburo del silicio es bien sabido que es un material duro que ocupa la posición relativa en la escala de Mohs entre la alúmina en 9 y diamante en 10. Los valores medios para la dureza bajo carga de 100 g se enumeran en la tabla I.2.

Tabla I.2. Valores medios para la dureza bajo carga de 100 g.

Material	Dureza Knoop
Zafiro	2013
SiC, denso, enlace dirigido	2740
SiC, alfa sinterizada	2800
SiC, monocristal negro	2839
SiC, monocristal verde	2875
Carburo de Boro	3491

La tabla I.3. Enumera características del carburo de silicio completamente condensado de gran pureza.

Tabla I.3. Propiedades físicas.

Propiedad	Valor	
Peso molar	40.10	
Temperatura ^a de descomposición		
Forma- α	2825 \pm 40	
Forma- β	2985	
Gravedad específica, g/cm ³ a 20°C		
Forma- β	3.210	
Politipo ^b 6H	3.211 (3.208)	
Comercial	3.1	
Índice refractario		
Forma- β	2.48	
Forma- α	E	ω
4H ^f	2.712	2.659
6H	2.69	2.647
15R	2.687	2.650
Energía libre de formación, ΔG° , kJ/mol ^c		
Forma- α	504.1	
Forma- β	506.2	
Calor de formación, ΔH_2° , kJ/mol ^c		
Forma- α	-25.73 \pm 0.63	
Forma- β	-28.03 \pm 2	
Conductividad térmica ^d , W/(m·K)		
Comercial, alta densidad	4.60	
Refractario, densidad 80%	24.3	
Emisividad		
Espectral (3-5 μ m)	0.8	
Total (0-1600 °C)	0.8	
Coeficiente de expansión térmica ^e , por °C		
25-100 °C	2.97 x 10 ⁻⁶	
25-600 °C	4.27 x 10 ⁻⁶	
700-1500 °C	6.08 x 10 ⁻⁶	
Elasticidad		
Módulo de Young, GPa ^f		
Forma- α , prensado en caliente	480	
Forma- α , sinterizado	410	
Forma- β , sinterizado	410	
Módulo cortante, GPa ^f		
Sinterizado por reacción	167.3	

Tabla I.3. (Cont.) Propiedades físicas.

Forma- α , sinterizado	177
Forma- β , sinterizado	140-190
Sublimado	19

^a Los productos de descomposición son Si, Si₂C, Si₂, SiC, y Si₃.

^b H = hexagonal, R = romboédrico.

^c Para convertir J a cal, dividir entre 4.184.

^d Para convertir W/(m·K) a cal/(s·m·°C) dividir entre 4.184.

^e Sinterizado forma- α

^f Para convertir GPa a psi, multiplicar por 145,000.

La figura 1.22 muestra la relación de conductividad termal vs temperatura.

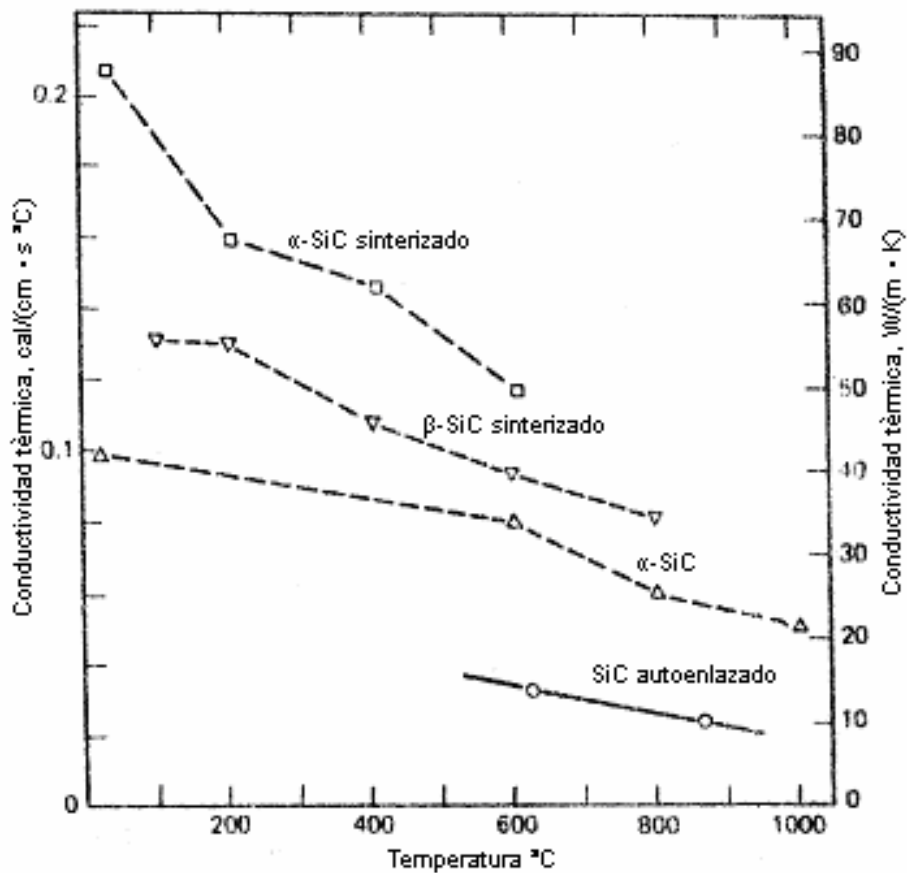


Fig. 1.22. Conductividad térmica del carburo de silicio como función de la temperatura.

Debido a su alta conductividad térmica y la baja expansión térmica, el carburo de silicio es muy resistente al choque térmico con respecto a otros materiales refractarios.

1.7.2. ESTRUCTURA CRISTALINA

El carburo de silicio puede cristalizarse en la estructura cúbica, hexagonal o romboédrica. Hay un extenso rango de temperaturas donde estas estructuras pueden formarse. La estructura hexagonal y romboédrica señalada como la forma alfa (nanocúbica) pueden cristalizarse en una gran cantidad de politipos.

Ramsdell sugirió la designación usada más generalmente hasta ahora por ser la más descriptiva de la relación entre los tipos. Puesto que hay tres arreglos posibles de átomos en una capa del cristal de SiC, cada tipo tiene las mismas capas pero una diversa secuencia de apilamiento. La designación se da por el número de capas en la secuencia seguida por H, R, o C para indicar si el tipo pertenece a la clase hexagonal, romboédrica, o cúbica.

Un número de teorías han sido puestas sucesivamente para explicar el mecanismo de la formación del politipo, por ejemplo la generación de pasos por dislocaciones de tornillo en las superficies del monocristal que podrían explicar el gran número de politipos formados.

Actualmente, el crecimiento de cristales vía fase vapor se cree que ocurre por nucleación superficial y movimiento de bordes por reacciones específicas en la

superficie. La transformación de estado sólido a partir de un politipo a otro se cree que ocurre por un mecanismo de dislocación de capa causado por la nucleación y extensión de fallas de apilamiento en capas de planos compactos (de Si y C).

Una técnica de ataque progresivo, combinada con análisis de difracción de rayos-X, reveló la presencia de un número de politipos alfa dentro de un monocristal del carburo del silicio. Un trabajo más reciente usando técnicas de proyección de imagen de red vía microscopio electrónico de transmisión, ha demostrado que el carburo de silicio α se forma por transformación a partir de la fase beta (cúbica) y puede consistir de un número de los politipos alfa en un arreglo sintáctico.

1.7.3. PROPIEDADES ELÉCTRICAS

Las características eléctricas del carburo del silicio son altamente sensibles a la pureza, a la densidad y aun a la historia eléctrica y térmica de la muestra.

1.7.3.1. RESISTIVIDAD

El coeficiente de resistividad eléctrica del carburo de silicio comercial a temperatura ambiente es negativo. Ningún dato se puede dar para el ladrillo refractario puesto que la resistividad es influenciada grandemente por el método de fabricación, la cantidad y el tipo de enlace. Para la información específica, el fabricante debe ser consultado.

La resistividad de los elementos de calefacción de carburo de silicio varía con la pureza, porosidad, tamaño de grano de la materia prima, etc.

La curva en la figura 1.23. demuestra la relación de la resistencia contra temperatura.

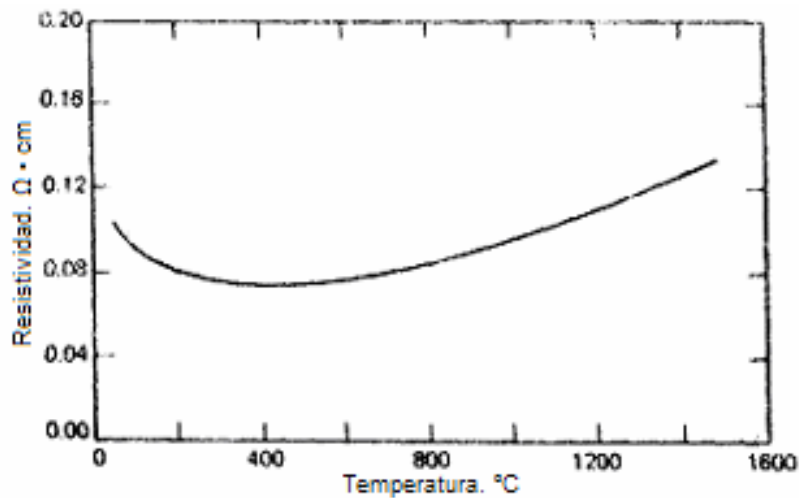


Fig. 1.23. Resistividad típica vs. temperatura de calentamiento de elementos de carburo de silicio.

Medidas de la resistividad, entre -195 y 725°C , de monocristales de carburo de silicio alfa dopado demostraron un coeficiente negativo de resistividad debajo de la temperatura ambiente, el cuál cambió gradualmente a positivo sobre la temperatura ambiente. La temperatura a la cual ocurrió el cambio aumentó al aumentar la ionización de la impureza del donante. Esto se cree que fue causado por un cambio en el mecanismo de conducción [7].

1.7.3.2. PROPIEDADES SEMICONDUCTORAS

Los semiconductores son materiales que tienen la propiedad de ser parcialmente conductores y parcialmente aislantes de la electricidad; se usan en rectificadores para cambiar la corriente alterna a corriente pulsante directa y en transistores para

amplificar corrientes. Pueden también usarse para la conversión, de energía térmica en energía eléctrica, como en la batería solar. En un conductor eléctrico los anillos exteriores de electrones de los átomos están libres para moverse y suministrar un medio de conducción. En un semiconductor los electrones exteriores, o electrones de valencia, son normalmente estables, pero cuando se incorpora un impurificador de semiconductores, que puede aceptar o rechazar electrones, la aplicación de una débil corriente eléctrica ocasionará el desplazamiento de los electrones de valencia del material.

El silicio y el germanio, cada uno con una sola valencia estable de cuatro electrones exteriores, son los semiconductores más comúnmente usados. Los elementos como el boro, con menos electrones disponibles de los aceptables para enlace orbital y, así, aceptando electrones dentro del anillo de valencia, son llamados elementos hipoelectrónicos. Los elementos como el arsénico, que tienen más electrones de valencia de los necesarios para enlazar y pueden ceder un electrón, son llamados elementos hiperelectrónicos.

Otras clases de elementos, como el cobalto, pueden recibir o ceder un electrón y éstos son llamados átomos amortiguadores. Todos estos tipos de elementos constituyen los elementos impurificadores de los semiconductores.

El proceso de movimiento de los electrones puede ser expuesto en términos generales; aunque varía para diferentes usos y en diferentes materiales intrínsecos. En el semiconductor de silicio, los átomos de silicio, con cuatro

electrones externos de valencia se enlazan en pares rodeados por ocho electrones. Cuando un elemento impurificador con tres electrones externos, como el boro o el indio se agrega al cristal, tiende éste a tomar un electrón de uno de los pares, dejando un vacío y estableciendo un desequilibrio. Esto forma el semiconductor tipo-p.

Cuando un elemento con cinco electrones exteriores, como el antimonio o el bismuto, se agrega al cristal, éste tiende a ceder un electrón, estableciendo un desequilibrio conocido como semiconductor tipo-n.

La fusión de ambos tipos da origen a una unión o enlace p-n y si se aplica un voltaje negativo al lado p, atrae los átomos de tres valencias, alejándolos del enlace, de manera que el cristal se opone al flujo electrónico. Sí se aplica el voltaje al lado n, hace pasar los electrones a través del enlace y éstos fluyen. Es esto un diodo o rectificador, para convertir corriente alterna en corriente directa pulsante.

Cuando las pastillas del semiconductor se juntan en tres capas, p-n-p o n-p-n, un voltaje débil aplicado a la pastilla de en medio aumenta el flujo de electrones a través de toda la unidad. Este dispositivo es un transistor. El germanio y el silicio son bipolares, pero el carburo de silicio es un unipolar y no necesita un tercer voltaje para acelerar los electrones.

Los semiconductores pueden usarse para rectificar o amplificar, o para modular o limitar la corriente. Mediante aplicación de calor para ionizar los átomos y ponerlos

en movimiento, pueden también usarse para generar corriente eléctrica, o, inversamente, mediante aplicación de una corriente pueden usarse para generar o retirar calor, en aplicaciones de calefacción o refrigeración, o acondicionamiento de aire. Pero para aplicaciones distintas a la de rectificar o modificar la corriente eléctrica, estos materiales se designan generalmente con otros nombres y no se les da el de semiconductores [8].

El carburo del silicio es un semiconductor, con una conductividad entre la de los metales y los aisladores o dieléctricos, debido a la estabilidad térmica de su estructura electrónica el carburo del silicio se ha estudiado para aplicaciones a temperatura alta ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$).

La movilidad de Hall en el carburo del silicio es una función de politipo, de la temperatura, de la impureza y de su concentración. En cristales del tipo-n, la energía de activación para la ionización de la impureza del nitrógeno varía con el politipo.

La resistividad es fuertemente dependiente de la estructura cristalina y las impurezas. Se acepta generalmente que el boro y el nitrógeno puedan sustituir el carbono en la red del SiC y el aluminio se piensa que sustituya el silicio.

Las medidas ópticas de la absorción dan los datos de la brecha energética para el carburo de silicio cúbico de 2.2 eV y para la forma alfa de 2.86 eV a 300 K. En la región de los coeficientes bajos de absorción, las transiciones ópticas son

indirectas mientras que las transiciones directas predominan para cuantos de energías cerca de 6 eV. La afinidad electrónica es cercana a 4 eV. El enlace electrónico del carburo del silicio se considera que es predominante covalente en naturaleza, pero con un cierto carácter iónico [9].

Los cristales semiconductores de carburo de silicio de la Westinghouse Electric Corp., tiene menos de una parte de impurezas en 10 millones y la unión se hace difundiendo átomos de aluminio en el cristal a una temperatura de 2 148.9 °C y haciendo una unión tipo p [10].

FABRICACIÓN

El carburo de silicio es producido comercialmente por la reacción electroquímica de la arena silica (cuarzo) de alto grado y carbón en un horno eléctrico de resistencia. El carbón está en la forma de coque del petróleo (brea de coque) o carbón de antracita. La reacción total es $\text{SiO}_2 + 3 \text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$. Se puede agregar aserrín para aumentar la porosidad de la mezcla del horno (carga), aumentando así la circulación de los gases que reaccionan y facilitando la remoción de CO. Carecer de suficiente porosidad puede originar que se apague el horno.

Los métodos modernos para preparar la carga de horno incluyen un sistema de compartimientos, de pesado automático, de mezcla y de bandas transportadoras de la entrega de la carga o de tolvas grandes. El horno es un canal de 12-24 m de largo, 3 m o más de ancho y 2-3 m de alto con una capacidad que sostiene hasta

125 toneladas métricas. Los lados se hacen de ladrillos refractarios sostenidos en una posición inclinada por un marco de acero. En cada extremo del horno se encuentra un electrodo a través del cual se aplica energía eléctrica a un núcleo de grafito en el centro de la carga del horno, a una tasa de hasta 5000 kW, dependiendo del tamaño del horno. Conforme las formas del carburo del silicio cambian, la conductividad de la carga aumenta y la energía suministrada al horno se ajusta bajando el voltaje. La base se calienta hasta 2600°C y entonces la temperatura cae a 2040°C y se mantiene. Los bordes externos de la mezcla del horno están alrededor de 1370°C debido a la quema de gases en la superficie. Cuando se termina el ciclo de la calefacción, el horno se enfría por varios días. Las paredes laterales son removidas, se quita la mezcla floja que no reaccionó, y el cilindro restante se rastrilla para quitar la corteza de carburo de silicio, cerca de 4 centímetros de grueso. Esta corteza contiene de 30 a 50% de carburo de silicio así como algo de óxidos metálicos. El cilindro entonces se transporta en secciones, a un cuarto de limpieza, en donde otra capa parcialmente reaccionada (cerca de 70% de carburo de silicio) se descascara. El cilindro oval restante constituye el carburo de alto grado del silicio a excepción de la base central del grafito que se recupera para la reutilización.

Una producción de 11.3 t del carburo negro del silicio, se puede esperar de una carga de horno de 75 t. Las pérdidas de peso excesivo debido al manejo y escape de CO son 16t. De la mezcla restante que contiene cerca de 10% de carburo de silicio se puede reutilizar en las mezclas que se meten de nuevo al horno. Para preparar carburo de silicio verde puro, solamente se utilizan materias primas

frescas de bajo contenido de aluminio. Los procesos, de empaque y el embarque de los productos del carburo del silicio se representan en el organigrama simplificado en la figura 1.24.

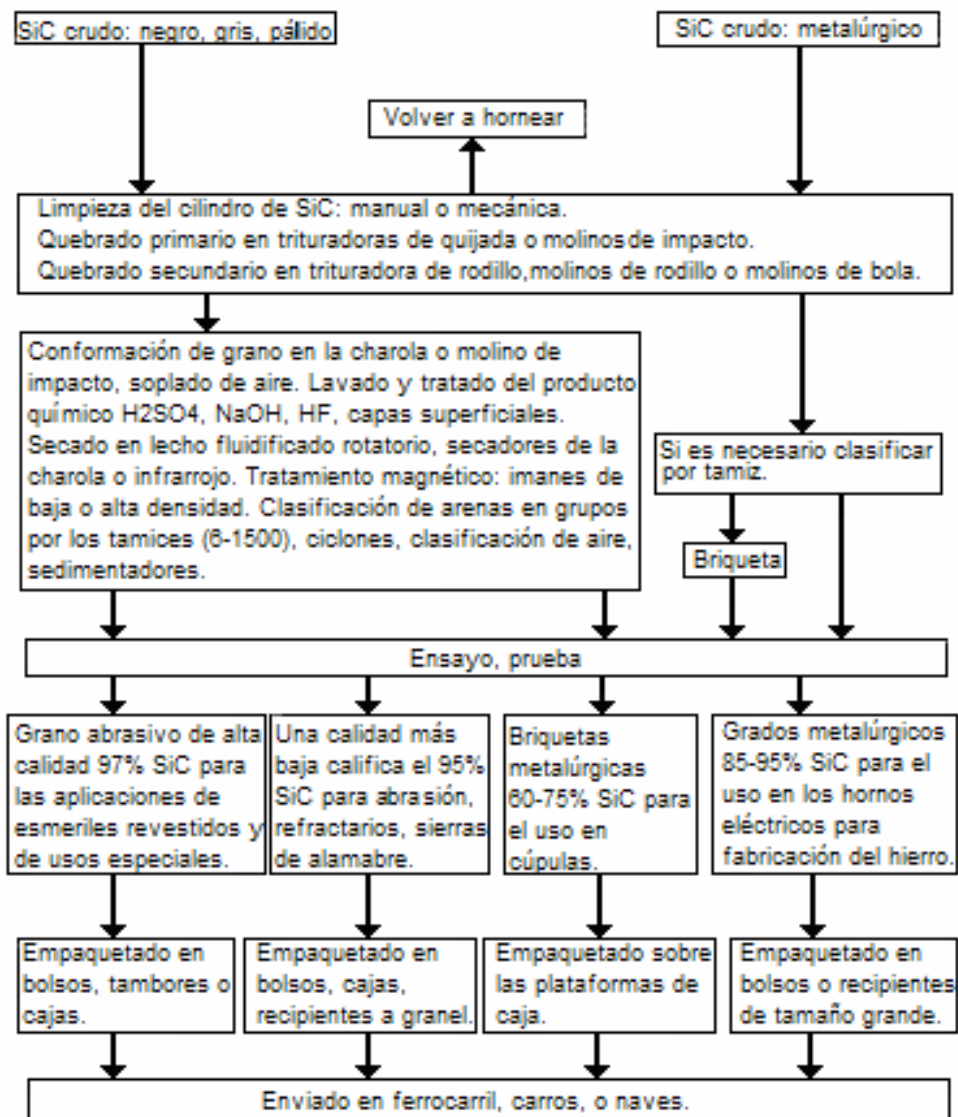


Fig.1.24. Organigrama simplificado del proceso de producción del carburo de silicio.

El organigrama puede variar, dependiendo del fabricante, del uso, o aún de las exigencias de los consumidores particulares.

Otros desarrollos incluyen la sustitución del carbón de antracita parcialmente o totalmente con coque; introducción del gas cloro en la zona de reacción para quitar impurezas del producto; y adición de cantidades pequeñas de boro, titanio, o de zirconio a la carga de horno para reducir la sensibilidad del producto a la oxidación a 900-1100°C. El carburo del silicio ultrafino se produce continuamente en el arco eléctrico de los ánodos consumibles de óxido de silicio y de grafito [11].

1.7.4. USOS

1.7.4.1. ABRASIVOS

El carburo del silicio se utiliza en la forma suelta para pulido; mezclado con un aglutinante para formar las gomas o pastas abrasivas; mezclado con aglutinantes orgánicos o inorgánicos; formado y curado para formar las ruedas abrasivas, ruedas abrasivas ligadas con caucho, o para operaciones de limpieza, desarenado, eliminación de rebabas, pulido; unido a papel o forros de desgaste, para formar lijas abrasivas, discos abrasivos, o correas abrasivas; o incorporado con material de fibras de refuerzo antes de formar hojas. El carburo de silicio es uno de los abrasivos más duros y frágiles similar al óxido de aluminio. Puesto que los granos se fracturan fácilmente y mantienen una acción aguda de corte, los abrasivos del carburo de silicio se utilizan generalmente para moler materiales duros, de baja resistencia tensil tales como el hierro templado, mármol, granito y

los materiales que necesitan la acción aguda del corte tales como fibra, caucho, cuero, o cobre.

1.7.4.2. SUPERFICIES DE DESGASTE

La dureza extrema del carburo de silicio conduce a su uso donde la resistencia de desgaste es importante como en las guarniciones del freno o los contactos eléctricos, y para antideslizantes tales como tiras antiderrapantes de piso o de la escalera, recubrimiento de azulejo, formulaciones de pintura de piso, y en superficies de la carretera.

1.7.4.3. REFRACTARIOS

Su bajo coeficiente de expansión, la alta conductividad térmica, y estabilidad general del producto químico y físico hacen del carburo de silicio un material valioso para uso refractario. Las aplicaciones para las formas refractarias del carburo de silicio incluyen paredes del horno de caldera, ladrillos de retención, elementos del horno, carriles deslizamiento del horno y bandejas para las plantas de la purificación del Zinc [12].

Un ladrillo tipo de carburo de silicio tiene como 90% de SiC, con hasta 8% de sílice, su densidad es como de 3.2, tiene una resistencia muy alta al agrietamiento, su conductividad térmica de 109 Btu es más o menos igual a la de la mullita y su coeficiente de expansión es como de $4.7 \text{ a } 10^{-6} / \text{C}$.

Carbex es un ladrillo refractario de carburo de silicio de la General Refractories Co. El carburo de silicio refrax, de la Carborundum Co., esta aglutinado con nitruro de silicio. Se usa para toberas de rociado en caliente, piezas termorresistentes y para forrar células electrolíticas para la fundición de aluminio. El carburo de silicio KT, de esta compañía, se moldea sin aglutinante. Tiene 96.5% de SiC como con 2.5% de sílice. Su densidad es como de 3.1 y es impermeable a los gases. Las piezas hechas a presión o a troquel y sinterizando a continuación tienen una resistencia a la flexión de 1 680 kg/cm². Su dureza Knoop es de 2 740. Se hace en varillas, tubos, formas moldeadas y la superficie rugosa y cristalina puede ser pulida con diamante hasta dejarla lisa con un estrecho margen de tolerancia. La temperatura de operación en atmósferas inertes es de 2 204.22 °C y en atmósferas oxidantes, a 1 648.9 °C. Para piezas de reactores tiene una baja sección transversal de captura de neutrones y una alta estabilidad de radiación. Su conductividad térmica es 2.5 veces la del acero inoxidable [13].

1.7.4.4. ELECTRICOS

Los elementos de calefacción hechos del carburo de silicio recristalizado, usado en hornos eléctricos, funcionan hasta 1600 °C y representan un uso eléctrico importante del carburo de silicio. Los elementos de calefacción también se utilizan como fuente de radiación infrarroja para las operaciones de secado, fuente de luz para determinaciones minerales y fuente de ignición para los quemadores de gas o de aceite. Un uso más reciente está en los dispositivos de ignición para los secadores de ropa de gas y las estufas de cocina.

Las propiedades semiconductoras del carburo de silicio han conducido a su uso en los termistores (dispositivos de temperatura sensible) y en los varistores (dispositivos de voltaje sensibles). Los termistores se utilizan para medir y controlar temperatura, como dispositivos que compensan para las bobinas la inducción de un circuito electrónico, y para los usos de retraso de tiempo. Los varistores protegen las bobinas o los contactos en relays y solenoides contra picos de alto voltaje, limitan el retroceso inductivo en circuitos de ignición del quemador de aceite, y estabilizan los circuitos provistos por rectificadores.

Los termopares de alta temperatura usan carburo de silicio; también se utilizan en pararrayos de relámpago para proteger las líneas de energía de alta tensión, y en los atenuadores de alto factor de pérdida de microonda.

El interés considerable en la física del carburo de silicio, es decir, la relación del estado sólido entre sus características del semiconductor y el crecimiento cristalino divulgado arriba, ha resultado en la expectativa que será útil como semiconductor resistente a alta temperatura en dispositivos, por ejemplo punto de contacto de diodos, rectificadores y transistores para el uso a temperaturas sobre las cuales los elementos de silicio o de germanio, fallan.

Otros usos de estado sólido del carburo de silicio incluyen su empleo como diodo electroluminiscente para el uso en el equipo de grabación de sonidos y fotomultiplicadores y reguladores. Se ha estudiado como superficie reflexiva para los lasers.

1.7.4.5. METALÚRGICO

El carburo del silicio se utiliza extensivamente en metalurgia ferrosa. Cuando se agrega al hierro fundido, ocurre una reacción exotérmica vigorosa descomponiendo el carburo de silicio y dando por resultado un producto fundido más caliente. El efecto es desoxidar y limpiar el metal y promover fluidez. Así, se alcanza una distribución aleatoria más deseable de las escamas del grafito y se obtiene un producto más maquinable. La práctica actual es agregar el carburo de silicio como briquetas a la cúpula o en forma granular floja al horno de inducción cuando producimos hierro fundido. Cuando se agrega como gránulos al acero fundido en el cucharón, reduce el número de inclusiones indeseables y conduce a mejorar las características físicas en el producto. Cuando se agrega como gránulos al acero en un horno básico de oxígeno, amplía la capacidad del horno de derretir más desecho como resultado de la reacción exotérmica.

1.7.5. OTRAS APLICACIONES

Las características especiales del carburo de silicio dan lugar a una amplia variedad de usos, incluyendo, portadores de catalizadores y reactores de lecho fluidificado. Se utiliza como materia prima para la producción del tetracloruro de silicio; en composiciones de barra de soldadura; como relleno en elastómeros; como aditivo en otros materiales de cerámica para aumentar su resistencia a alta temperatura; y un ingrediente del esmalte rojo en la cerámica. El carburo del silicio se ha probado como agente que diluye en el proceso de la gasificación del carbón.

El carburo de silicio ultrafino producido en un arco eléctrico se utiliza como aislamiento en usos criogénicos. Aumenta mucho la resistencia al desgaste de las películas de pintura cuando se agrega a las formulaciones de la pintura. Capas de carburo de silicio denso se han aplicado a materiales tales como grafito o silicio por evaporación al vacío con un cañón de electrones. Los recubrimientos aumentan la resistencia a la oxidación y a la erosión del soporte. Soportes de cátodo de grafito pueden también estar cubiertos así. Una capa de carburo de silicio protegerá la barra de metal silicio que será purificado por fusión de zona.

La sección transversal relativamente baja en neutrones de los carburos de silicio y la buena resistencia al daño por radiación lo hacen útil en algunas de sus nuevas formas en reactores nucleares. Se espera que los dispositivos de detección de temperatura de carburo de silicio y las formas estructurales fabricadas de los nuevos tipos densos de carburo de silicio aumenten estabilidad. Se pueden aplicar capas del carburo de silicio a los elementos combustibles nucleares, especialmente a los reactores de lecho fluidificado, o el carburo de silicio se puede incorporar como matriz en estos elementos [14].

1.7.6. NUEVAS FORMAS DEL SiC

El crystolon R, de la Norton Co., es un carburo de silicio estabilizado, aglutinado por recristalización. Tiene una densidad de 2.5, una resistencia a la tensión de 380 kg/cm², a la compresión de 1 750 kg/cm² y una dureza Knoop de 2 500. Su porosidad es de 21%. Es para piezas sujetas a temperaturas de 2 315.6°C y soporta un elevado choque térmico.

El crystolon C es un carburo de silicio autoaglutinante (self-bonded) para revestir piezas moldeadas de granito, al fin de darles alta resistencia al desgaste por el trabajo y la intemperie. Los revestimientos de 0.0076 a 0.05 cm (0.003 a 0.020”) de espesor, producidos por reacción química a alta temperatura forman una parte integral de la superficie de granito.

La espuma de carburo de silicio es un material ligero, hecho de carburo de silicio al cual se ha dado consistencia espumosa y en el mismo proceso se le ha hecho tomar formas de diversos perfiles. Esta espuma de baja densidad tiene un peso específico de 0.27, una porosidad de 90% y una resistencia a la tensión y a la compresión de 2 kg/cm². La espuma de alta densidad de 0.53, tiene una resistencia a la tensión de 6 kg/cm² y una resistencia a la compresión de 52 kg/cm². Su porosidad es de 80%. Es inerte a los compuestos químicos calientes y puede ser maquinado [15].

1.8. LA ENTALPÍA DE UN SISTEMA

Los cambios térmicos a presión constante se expresan mediante una función H, llamada entalpía o contenido calorífico de un sistema. Esta función se define por la relación:

$$H = E + PV \quad (1)$$

donde P y V son la presión y el volumen del sistema. Como E y PV se encuentran totalmente caracterizadas por el estado del sistema, H es también una función de estado y es completamente independiente de la manera en que se logra aquél. En consecuencia el cambio de entalpía, ΔH puede escribirse así:

$$\Delta H = H_2 - H_1 \quad (2)$$

donde H_2 es la entalpía del sistema en su estado final y H_1 en el estado inicial. Al sustituir H_2 y H_1 por sus equivalentes de la ecuación (1), obtenemos para ΔH :

$$\begin{aligned} \Delta H &= H_2 - H_1 \\ &= (E_2 + P_2V_2) - (E_1 + P_1V_1) \\ &= (E_2 - E_1) + (P_2V_2 - P_1V_1) \\ &= \Delta E + (P_2V_2 - P_1V_1) \end{aligned} \quad (3)$$

La ecuación (3) es la definición más general de ΔH . Cuando la presión permanece constante durante el proceso, entonces:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta E + P (V_2 - V_1) \\ &= \Delta E + P\Delta V \end{aligned} \quad (4)$$

es decir, el cambio de entalpía a presión constante es igual al incremento en energía interna más cualquier trabajo de presión-volumen realizado. De aquí que a presión constante ΔH represente el calor absorbido en pasar del estado inicial al final, con tal que sólo se efectúe trabajo debido a P-V. Cuando las presiones inicial y final no son iguales, se calcula ΔH no por medio de la ecuación (4) sino por la (3) [16].

1.9. ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

Considerar un sistema a presión y temperatura constante. Como se ha mencionado, la condición de espontaneidad de un proceso requiere que ΔS_{univ} sea positiva:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}} > 0$$

Como T y P son constantes, entonces se cumple

$$\Delta S_{\text{amb}} = - \frac{\partial q_{\text{rev, sist}}}{T} = - \frac{\Delta H_{\text{sis}}}{T}$$

Con lo cual se obtiene

$$(- T \Delta S_{\text{univ}}) = \Delta H - T \Delta S_{\text{sis}}$$

Utilizando la función $(- T \Delta S_{\text{univ}})$ las condiciones de espontaneidad serán ahora

Si $(- T \Delta S_{\text{univ}}) < 0$: Proceso espontáneo
Si $(- T \Delta S_{\text{univ}}) > 0$: Proceso espontáneo en sentido opuesto
Si $(- T \Delta S_{\text{univ}}) = 0$: Sistema en equilibrio

Esta nueva función $(- T \Delta S_{\text{univ}})$, o también $(\Delta H - T \Delta S_{\text{sis}})$, se conoce como ENERGIA LIBRE DE GIBBS. Para entender este nuevo concepto considérese un proceso en el que la energía calorífica se transforma en energía mecánica. En forma real nunca es posible transformar totalmente el calor en trabajo y obtener una eficiencia del 100 %. La entalpía o contenido térmico del sistema sólo puede convertirse parcialmente en trabajo útil, esta parte de la entalpía total se le llama energía libre de Gibbs.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

La diferencia entre ΔH y ΔG es una energía que no es disponible y que sólo se usa para incrementar el desorden:

$$\Delta H - \Delta G = T \Delta S$$

ΔH : Cambio de entalpía.

ΔG : Energía disponible para hacer trabajo.

$T \Delta S$: Energía no disponible, usada sólo para aumentar el desorden.

Al usar la energía libre de Gibbs como criterio de espontaneidad se consigue considerar únicamente las propiedades del sistema haciendo innecesario conocer los cambios que suceden en el medio ambiente [17].

Resumiendo se tiene

Si $\Delta G < 0$ el proceso o reacción SI es factible
Si $\Delta G > 0$ el proceso o reacción NO es factible
Si $\Delta G = 0$ el sistema está en equilibrio

CAPITULO II

EXPERIMENTACIÓN

2.1. EQUIPO Y MATERIAL UTILIZADO

2.1.1. MATERIA PRIMA

Como materia prima se emplearon polvos de los siguientes elementos y compuestos:

- a) Polvo de grafito marca ALDRICH con un tamaño de -325 mallas con una pureza del 99.999%.
- b) Polvo de Si marca ALDRICH con un tamaño de -325 mallas con una pureza del 99.0%.
- c) Polvo de vidrio de laboratorio obtenido de pipetas de laboratorio rotas, el polvo de vidrio reciclado que vamos a ocupar contiene (% en peso) 85.5 de SiO_2 , 9.40 de NaO_2 , 2.37 Al_2O_3 , 1.33 de CaO .y 1.40 de MgO .

Nota: Los polvos que utilizamos son de tamaño muy pequeño; es importante tomar algunas precauciones antes de abrirlos y durante su uso de tal modo que tendremos que usar indumentaria protectora adecuada.

2.1.2. EQUIPO

2.1.2.1. EQUIPO PARA ALEADO MECÁNICO (AM)

- a) Molino de bolas

Características: Modulo de molino de bolas de alta energía marca Spex, modelo 8000D, contiene dos contenedores de acero al carbón con tratamiento superficial

de cementado; cada contenedor tiene capacidad de 10 gr. de material a ser molido, un contador de tiempo electrónico, así como un ventilador como sistema de enfriamiento. El molino tiene 5 grados de libertad, el tiempo de mezclado es muy corto y el de molienda es típicamente dos órdenes de magnitud menor que el empleado en molinos horizontales. El medio de molienda son bolas de acero al carbón estas adquieren típicamente aceleraciones del orden de 24 g provocando presiones del orden de 3 a 5 Gpa. (ver figura 2.1).



Fig. 2.1. Molino de bolas de alta energía.

2.1.2.2. EQUIPO DE CARACTERIZACIÓN

a) Difractómetro de rayos X (DRX):

Difractometría de polvos

En la figura 2.2, dentro del recuadro punteado, se muestra en forma esquemática un difractómetro de polvos y los elementos que lo forman. Las principales aplicaciones de este método son: identificación de fases, cuantificación de fases, determinación de tamaño de cristal y microdeformaciones.

El método consiste en hacer incidir sobre una muestra policristalina, radiación monocromática de rayos X, generalmente pero no siempre, perteneciente a la radiación Cu K_α. Como resultado de la interacción del haz incidente con los átomos de la muestra, se produce un haz difractado cuya intensidad es medida con un detector como el mostrado esquemáticamente en la parte superior derecha del recuadro punteado. Esta señal se almacena en una computadora junto con el valor θ mostrado en la figura 2.2.

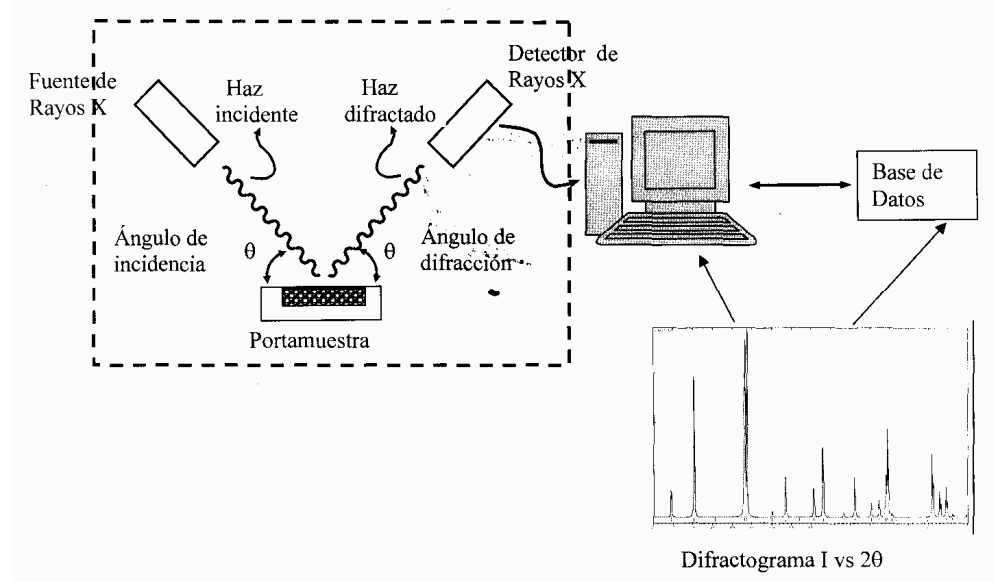


Fig. 2.2. Esquema del proceso de difracción de rayos X para materiales policristalinos.

Se produce entonces un conjunto de pares de valores intensidades vs 2θ , cuya representación gráfica se llama patrón de difracción de rayos X o difractograma, de la sustancia analizada. Los valores de este experimento se comparan con los reportados y almacenados en una base de datos, con la finalidad de identificar la o las sustancias presentes en la muestra. Generalmente es posible analizar

muestras con hasta 3 o 4 sustancias distintas, pero el problema es más complicado en muestras con mayor número de componentes, como las arcillas.

Pasemos ahora a describir como se generan los rayos dentro de la fuente de rayos X. Para esto es necesario primero describir cómo es el tubo de rayos X. Este funciona de la siguiente manera: en la parte superior se encuentra un filamento de tungsteno por el que pasa una pequeña corriente (del orden de algunas decenas de miliamperes), debido a la alta temperatura generada por el paso de la corriente, y la alta diferencia de potencial que hay entre el filamento y la base metálica en el fondo de la figura 2.3 (llamada anodo), se genera una corriente de electrones acelerados por la diferencia de potencial que incide finalmente sobre la placa. Aquí tiene lugar entre otros, la siguiente serie de eventos: generación del espectro continuo, generación del espectro característico, generación de los electrones Auger [18].

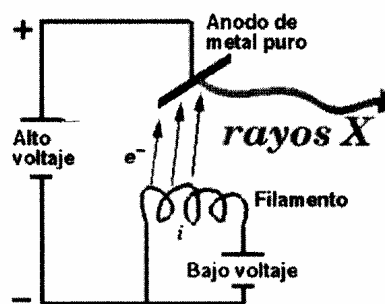
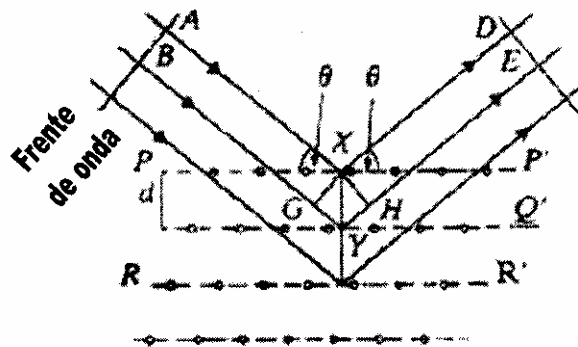


Fig. 2.3. Esquema de un tubo de rayos X.

La ley de Bragg

Considere la figura 2.4. La radiación incidente golpea el plano (hkl) a un ángulo Θ . El espaciamiento entre estos planos es d . Consideremos que los rayos X se

reflejan exactamente en la misma forma que la luz será reflejada desde un espejo de tal forma que los haces reflejados dejan el plano a un ángulo Θ . El requisito para que haya interferencia constructiva es muy simple. De nuevo es que la diferencia de trayectorias entre los haces que llegan y salen debe ser un número entero de longitudes de onda. Es muy fácil demostrar que la diferencia de trayectorias es $2(d \text{ sen}\Theta)$ y el resultado final es $n\lambda = 2(d \text{ sen}\Theta)$. Esto se conoce como la ley de Bragg y es de considerable importancia en la cristalografía de rayos X. El máximo valor que puede tener $\text{sen}\Theta$ es 1. Para $\text{sen}\Theta = 1$, $\Theta = 90^\circ$ y los rayos X inciden en forma perpendicular a la cara del cristal y son reflejados hacia atrás a lo largo de la trayectoria incidente. En este caso, $2d = n\lambda$; el espaciamiento mínimo d que puede observarse con los rayos X en cualquier cristal será igual a un medio de la longitud de onda de los rayos X incidentes.



La condición de "reflexión" por una red cristalina. Diferencia de trayectorias = $GY + YH = 2 d \text{ Sen}\theta$, el cual deber ser = $n\lambda$.

Fig. 2.4. Demostración de la ley de Bragg.

Cuando un material cristalino cumple las condiciones de la ley de Bragg, en la gráfica de intensidad contra ángulo de difracción aparecen picos como los

mostrados en el patrón de difracción de rayos X mostrado en la parte inferior derecha de la figura 2.2. En el caso de materiales amorfos, en lugar de picos angostos, aparecen picos muy anchos, lo que indica orden de corto alcance en el arreglo atómico [19]. El difractómetro utilizado para la caracterización es el módulo de difracción de rayos X marca Phillips modelo X'Pert. El equipo cuenta con una radiación Cu K α y tiene un monocromador secundario de grafito (ver figura 2.5.).



Fig. 2.5. Difractómetro de rayos X

2.1.2.3. EQUIPO DE SEGURIDAD E HIGIENE

Para disminuir cualquier riesgo por el manejo de partículas con tamaño nanométricas, se empleo el siguiente equipo:

- *Mascara antipolvo
- *Bata de trabajo
- *Lentes de protección industrial
- *Guantes de látex y
- *Cinta microporo

2.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los desarrollos generales se muestran en los siguientes diagramas de flujo específicos para el AM de las materias primas utilizadas. En la figura 2.6 se muestran el AM en medio seco de Si-C, en la figura 2.7 el AM en medio seco de SiO₂ (en vidrio)-C y en la figura 2.8 el AM en medio húmedo de SiO₂ (en vidrio)-C.

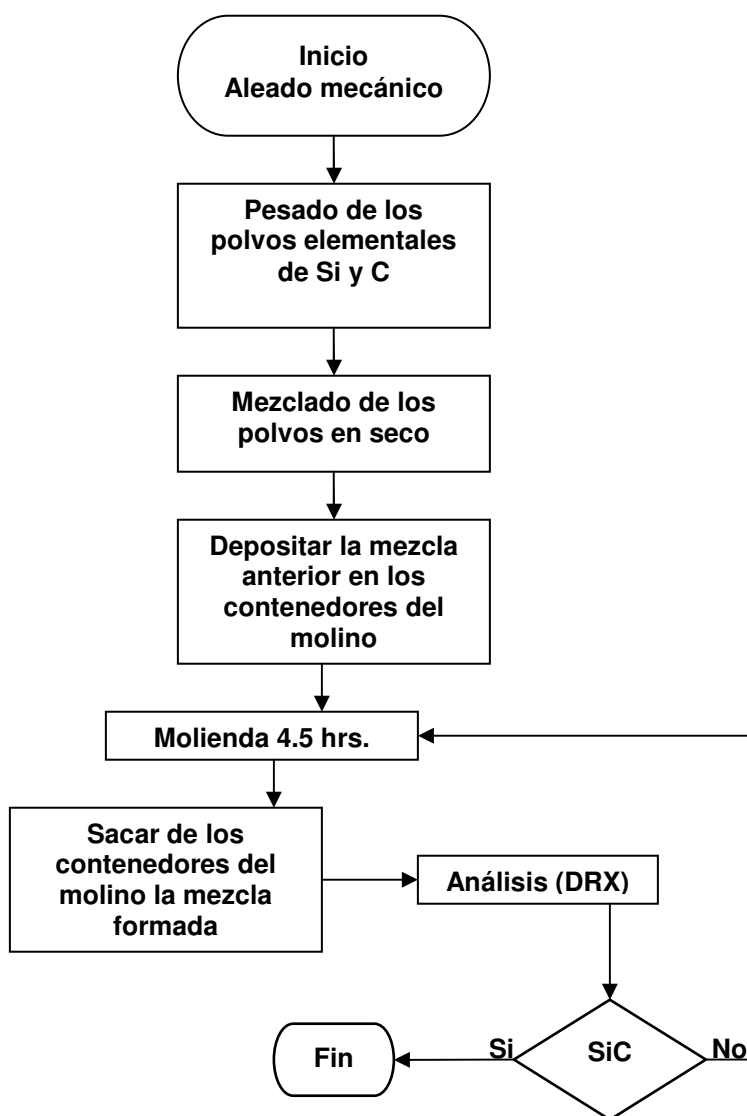


Fig. 2.6. Etapas del aleado mecánico en seco de los polvos elementales de Si y C.

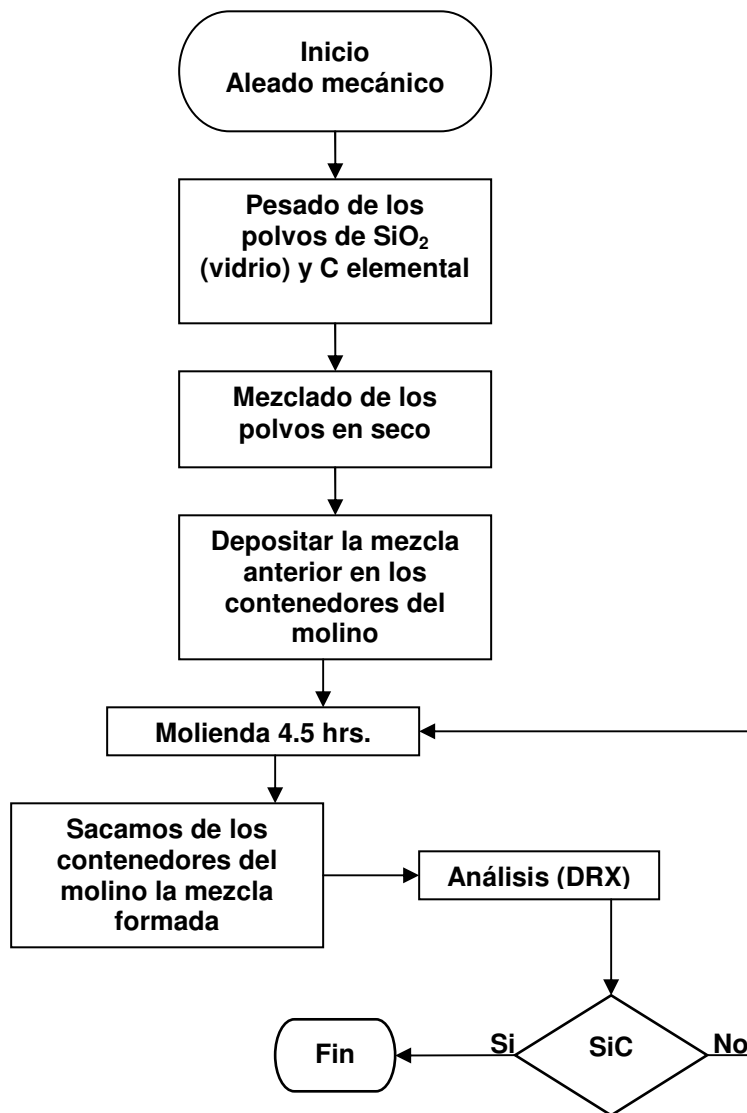


Fig. 2.7. Etapas del aleado mecánico en seco de los polvos de SiO₂ (en vidrio) y C elemental.

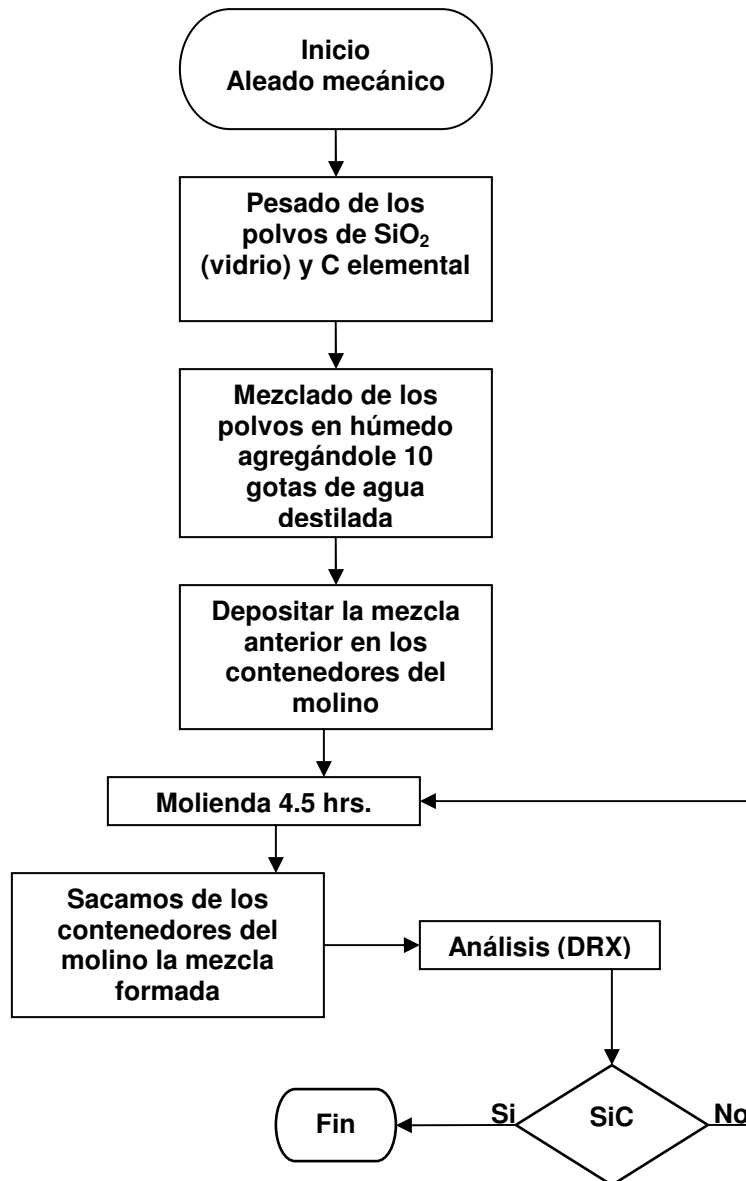


Fig. 2.8. Etapas del aleado mecánico en húmedo de los polvos de SiO₂ (en vidrio) y C elemental.

2.3. CARACTERIZACIÓN

- Identificación cualitativa de fases por difracción de rayos X (DRX): Se utilizó el difractómetro de rayos-X para conocer las transformaciones de fase presentes

en los polvos de Si-C y SiO₂ (en vidrio)-C aleados mecánicamente en las tres series de moliendas. El equipo se operó a 0.02°/1 seg. En un ángulo de barrido de 10-100°. Se identificaron los picos de las fases presentes con base en los PDF (Powder Diffraction Files), se utilizó el programa Winfit para determinar la posición (ángulo) de los picos de las diferentes fases presentes.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Primero se tomaron los difractogramas de polvos elementales de Si puro (figura 3.1) y del C puro (figura 3.2), esto se hace para saber si las fases presentes iniciales de cada molienda están desapareciendo o simplemente continúan sin reaccionar y de cierta forma saber si nuestros resultados van por buen camino.

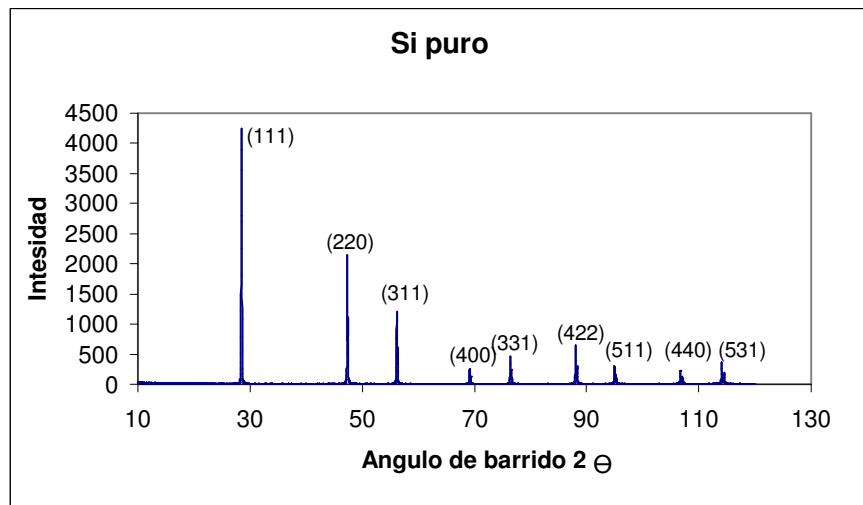


Fig. 3.1. Difractograma de Si puro

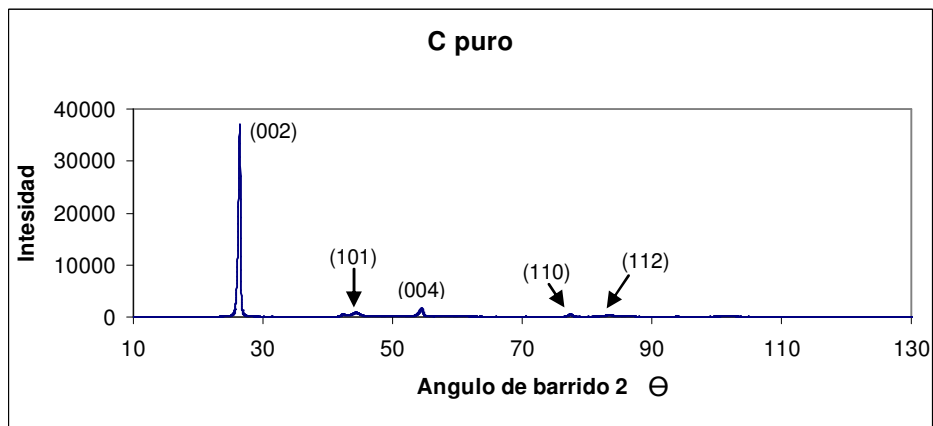


Fig. 3.2. Difractograma de C puro

En las siguientes tablas se muestran las fichas de las posiciones, índices de los planos e intensidades relativas del Si (tabla III.1), C (tabla III.2) y SiC cúbico (tabla III.3), SiC hexagonal (Moissanite-5\ITH\RG) (tabla III.4) y Silicato de Hierro Fe_2SiO_4 (tabla III.5) obtenidas de la base de datos JCPDF (Joint Committee of Powder Diffraction File).

Tabla III.1. Ficha no. 27-1402 posiciones, índices de los planos e intensidades relativas de Si Cúbico.

2 Θ	Int/rel	hkl
28.966	100	111
47.343	55	220
56.170	30	311
69.194	6	400
76.450	11	331
88.115	12	422
95.048	6	511
106.839	3	440
114.230	7	531
127.728	8	620
137.124	3	533

Tabla III.2. Ficha no. 23-064 posiciones, índices de los planos e intensidades relativas de C Hexagonal.

2 Θ	Int/rel	hkl
26.528	100	002
42.437	10	100
44.637	50	101
50.717	5	102
54.699	80	004
59.906	10	103
77.472	30	110
83.475	50	112
85.289	5	105

Tabla III.2. (Cont.) Ficha no. 23-064 posiciones, índices de los planos e intensidades relativas de C Hexagonal.

86.992	20	006
94.008	5	201
101.710	40	114
132.881	10	008
136.843	40	116
148.486	5	211

Tabla III.3. Ficha no. 29-1129 posiciones, índices de los planos e intensidades relativas de SiC Cúbico.

2θ	Int/rel	hkl
35.626	100	111
41.418	20	200
60.030	35	220
71.844	25	311
75.563	5	222
90.097	5	400
100.883	10	331
104.526	5	420
120.114	5	422
133.607	5	511

Tabla III.4. Ficha no. 42-1360 posiciones, índices de los planos e intensidades relativas de SiC Hexagonal.

2θ	Int/rel	hkl
20.802	30	033
26.689	80	
34.089	50	100
35.626	100	005
38.300	70	
41.418	40	
43.290	10	006
44.178	10	

Tabla III.4. (Cont.) Ficha no. 42-1360 posiciones, índices de los planos e intensidades relativas de SiC hexagonal.

45.584	30	
50.417	20	007
54.628	30	
57.608	10	
60.077	90	110
65.501	40	
66.714	10	009
68.146	10	114
71.718	80	201
73.396	40	202
75.584	40	00 10
78.379	20	204
79.547	10	
81.583	10	
83.830	10	
85.657	20	10 10
87.777	20	
90.023	40	
92.860	10	207
94.953	50	00 12
99.640	10	
100.870	50	210
102.569	40	212
104.648	50	213
107.488	20	214
109.498	30	
111.253	10	
114.618	20	11 11
117.864	10	0014
120.035	80	
126.052	60	11 12
133.512	80	00 15
135.138	10	305
143.385	10	
147.004	50	

Tabla III.5. Ficha no. 340178 posiciones, índices de los planos e intensidades relativas de Silicato de Hierro (fatalita) (Fe_2SiO_4) Ortorrómbico.

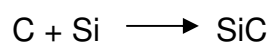
2θ	Int/rel	Hkl
16.93	6	020
20.274	9	011
22.371	11	120
23.516	7	101
25.041	55	111
29.144	6	121
29.320	7	200
31.626	86	031
34.049	32	220
34.237	23	040
34.981	45	131
35.921	100	211
37.359	25	140
38.283	10	012
38.972	23	221
39.113	21	041
41.167	9	112
41.958	7	141
43.678	8	231
45.693	5	240, 03
47.293	5	051
49.487	12	311
49.750	10	151
51.386	79	222
51.530	65	042
51.878	6	321
53.824	13	142
54.667	15	160
55.722	17	331
56.629	17	251
57.435	9	340
58.064	6	013
60.220	11	113, 023
60.376	10	242
60.840	26	341, 400
61.169	31	260
62.332	3	123, 322
63.733	9	033

Tabla III.5. (Cont.) Ficha no. 340178 posiciones, índices de los planos e intensidades relativas de Fe₂SiO₄.

64.821	2	411
65.244	15	071
65.756	8	133
66.372	10	213
67.028	3	351
68.045	6	162
68.378	9	223
85.517	5	343
85.930	1	182
87.109	4	531
87.549	3	214
89.067	2	413
89.407	13	224
90.971	2	423, 512
91.448	2	282, 541

3.1. MOLIENDA EN SECO DE SILICIO (Si) Y CARBONO (C)

Se espera que el carburo de silicio se forme conforme a la siguiente reacción:



Se emplearon polvos elementales de Si y C, en esta etapa primero se hizo una relación estequiométrica Si/C para obtener un total de 5 gr de SiC (ver tabla III.6), para tener una relación peso bolas peso polvo 10:1.

Tabla. III.6. Relación estequiométrica para la molienda de Si y C.

Relación estequiométrica		
Nombre	Peso molecular (gr/mol)	Peso (gr)
Silicio	28.086	3.499
Grafito	12.001	1.497

Una vez obtenido el peso de los polvos de los elementos se introducen en el contenedor junto con el medio de molienda, el molino trabajó por un tiempo de hasta 13.5 hrs. La molienda se detuvo cada 4 1/2 hrs., moliendo en intervalos de hora y media con media de enfriamiento debido a que es una reacción exotérmica y por cuestiones mecánicas del equipo, la atmósfera ocupada no fue de gran importancia debido a que no se generarán reacciones no deseadas. En la molienda se trabajó a temperatura ambiente, los parámetros anteriores se mantuvieron constantes durante la experimentación.

Para saber si en la primera molienda de 4 1/2 hrs. obtuvimos SiC sacamos dos muestras para llevarlas al difractómetro de rayos X, como no se detectó la presencia de SiC en el difractograma, se optó por seguir moliendo los polvos.

El difractograma correspondiente se muestra en la siguiente figura:

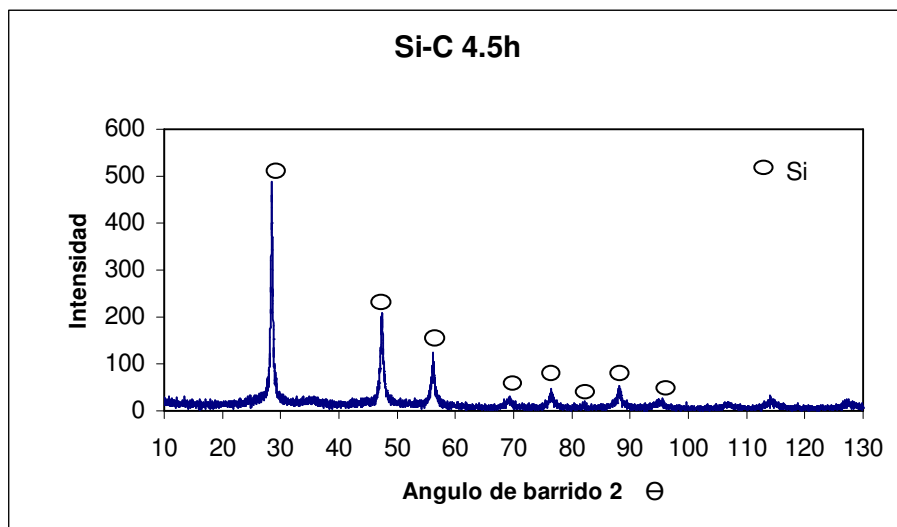


Fig. 3.3. Difractograma correspondiente a la molienda en seco de 4 1/2 hrs. de polvos elementales de Si y C.

En el difractograma obtenido, se encontró sólo picos característicos del Si, siendo similares a los registrados en la tabla III.1, por lo tanto comprobamos que en la reacción tenemos Si como fase principal detectable por DRX. Los picos son más anchos que los mostrados en el difractograma del Si inicial, y desaparecen los picos de grafito debido a la disminución del tamaño de cristal durante la molienda estos picos son poco intensos, por lo tanto necesitamos más tiempo de molienda para poder saber si se va a formar SiC, de manera que llevamos el material nuevamente a otra molienda de 4.5 hrs. Los resultados son los siguientes (ver figura 3.4):

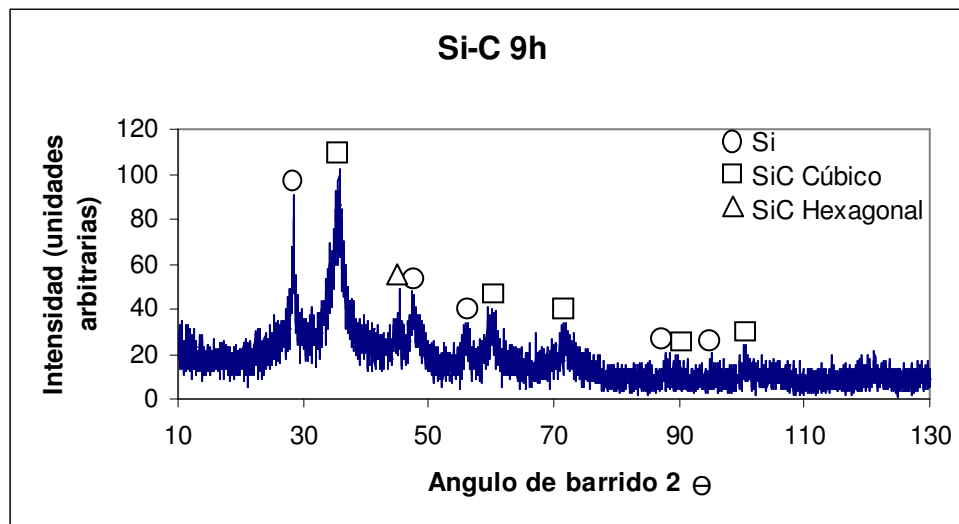


Fig. 3.4. Difractograma correspondiente a la molienda en seco de 9 hrs. de polvos elementales de Si y C.

En este difractograma observamos que todavía tenemos la fase de Si pero también se observa que ya aparecen picos característicos de SiC en dos formas

alotrópicas, el pico más intenso de SiC cúbico está cercano a 36° y aparece además un pico en alrededor de 45.5° que pertenece a la fase SiC hexagonal, el pico de SiC cúbico es más intenso que el de Si, por lo que es probable que existan más SiC cúbico que Si en la mezcla.

En el difractograma anterior, encontramos picos característicos del Si y de SiC, por lo tanto comprobamos que en nuestra reacción se esta formando SiC en dos formas alotrópicas, como fase principal se tiene al SiC cúbico. Decidimos seguir moliendo por un lapso de 4.5 hrs. con los mismos parámetros anteriores, completando así un tiempo de molienda total de 13.5 hrs., para ver si desaparecen los picos de Si y para saber cual de las dos fases de SiC formadas se presentará como la fase más estable. Los resultados son los siguientes (ver figura3.5).

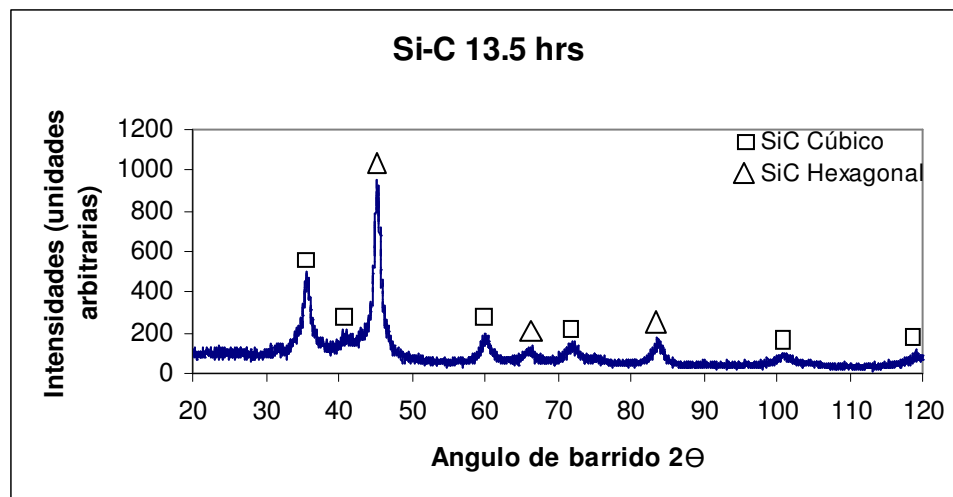


Fig. 3.5. Difractograma correspondiente a la molienda en seco de 13.5 hrs. de polvos elementales de Si y C.

Observamos en el difractograma que tenemos como fase principal el SiC hexagonal y que desaparecieron completamente los picos característicos del Si, pero existen todavía cantidades apreciables de SiC cúbico. Aunque sería interesante saber si con mayor tiempo de molienda la fase hexagonal quedaría como fase única, sin embargo, debido a los problemas con el DRX para caracterizar las muestras, se decidió no seguir con mayores tiempos de molienda.

3.2. MOLIENDA EN SECO DE SiO₂ (EN VIDRIO) Y CARBONO (C)

Se emplearon polvos de SiO₂ (en vidrio) para investigar una posible aplicación del vidrio de desecho y C, en esta etapa primero se hizo una relación estequiométrica SiO₂/C para obtener un total de 4 gr de SiC, (ver tabla III.7), para tener una relación peso bolas peso polvo 10:1. Se espera que el carburo de silicio se forme de acuerdo a la reacción:

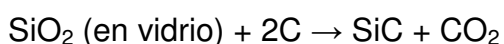


Tabla III.7. Relación estequiométrica para la molienda de SiO₂ (en vidrio) y C.

Relación estequiométrica		
Nombre	Peso molecular (gr/mol)	Peso (gr)
SiO ₂	60.084	5.993
Grafito	12.01	2.396

El polvo de vidrio reciclado que vamos a ocupar contiene solo el 85.5% de SiO₂, el 14.5% sólo son otros óxidos, de manera que hay que realizar una regla de tres para saber la cantidad de polvo de vidrio reciclado que necesitamos para tener los

5.993 g de SiO₂, de los cálculos se obtiene que se necesitan 7.0093 g de polvo de vidrio. Una vez obtenido el peso de los polvos, éstos se pesan y se introducen en el contenedor junto con el medio de molienda, el molino trabajó por un tiempo de 13.5 hrs., la atmósfera ocupada no fue de gran importancia debido a que no generaría reacciones no deseadas, por lo que se introdujeron los polvos en atmósfera de aire, en la molienda se trabajó a temperatura ambiente, los parámetros anteriores se mantuvieron constantes durante la experimentación. Se optó por hacer 3 moliendas de 4 1/2 hrs. en lapsos de hora y media con media de enfriamiento por cuestiones mecánicas del equipo.

Al final de la primeras 4 1/2 hrs. de molienda nos dimos cuenta que el material que tenemos es demasiado, ocupa mucho volumen y puede disminuir la eficiencia de la molienda, y por eso se redujo el volumen de polvos a moler a aquel que ocupan 5gr de Fe en polvo, como referencia para continuar la molienda, debido a experiencias anteriores utilizando el mismo equipo y la misma cantidad de bolas.

Primero hay que buscar la densidad de Fe, grafito (C) y vidrio plano (ver tabla III.8).

Tabla III.8. Densidades de los compuestos utilizados para la molienda de SiO₂ (en vidrio) y C.

Compuesto	Densidad g/cm ³
Fe	7.86
C	2.5
SiO ₂ La densidad a utilizar es la de vidrio plano.	2.25

Después se calcula cuanto volumen ocupan 5 g de Fe.

$$V = \frac{m}{d}$$

$$V = \frac{5 \text{ gr}}{7.86 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}} = 0.636 \text{ cm}^3$$

Por ultimo se calcula cuanta masa de C y SiO₂ (en vidrio) ocupan el mismo volumen que 5 gr de Fe.

$$\text{Volumen total} = 0.636 \text{ cm}^3 = \text{Volumen del grafito} + \text{Volumen del vidrio.}$$

$$\text{Masa total} = \text{Masa del C} + \text{Masa del vidrio.}$$

De acuerdo con la reacción inicial SiO_2 (en vidrio) + 2C → SiC + CO₂ y la relación estequiométrica realizada anteriormente:

$$\text{Masa del vidrio} = 2.925 \text{ Masa del C}$$

$$\text{Volumen del vidrio} = \frac{\text{Masa del vidrio}}{\text{Densidad del vidrio}}$$

$$\text{Volumen del C} = \frac{\text{Masa del C}}{\text{Densidad del C}}$$

$$\text{Volumen total} = \left(\frac{\text{Masa del vidrio}}{\text{Densidad del vidrio}} \right) + \left(\frac{\text{Masa del C}}{\text{Densidad del C}} \right)$$

Sustituyendo valores:

$$0.636 \text{ cm}^3 = \left(\frac{2.925 \text{ Masa del C g}}{2.5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} \right) + \left(\frac{\text{Masa del C g}}{2.25 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} \right)$$

$$\text{Masa del C} = 0.394 \text{ g.}$$

Por lo tanto:

Masa del vidrio = 1.152 g.

La masa total sería de 1.546 g y la relación peso bolas/ peso polvo es $(50/1.546) = 32.34$.

Después de la primera molienda de 4 ½ hrs. se abrieron los contenedores, sabemos de ante mano que si sucede la reacción existirá un desprendimiento de gas (CO_2). Para saber si en la molienda obtuvimos SiC sacamos dos muestras para llevarlas al difractómetro de Rayos X (ver figura 3.6 (a)). Se mencionó que el material que se tenía después de la primera molienda era demasiado por lo que de acuerdo con los cálculos anteriores, en la segunda molienda se metió una masa total fue de 1.546g, que procedieron de la primera molienda de 4.5 hr. Los

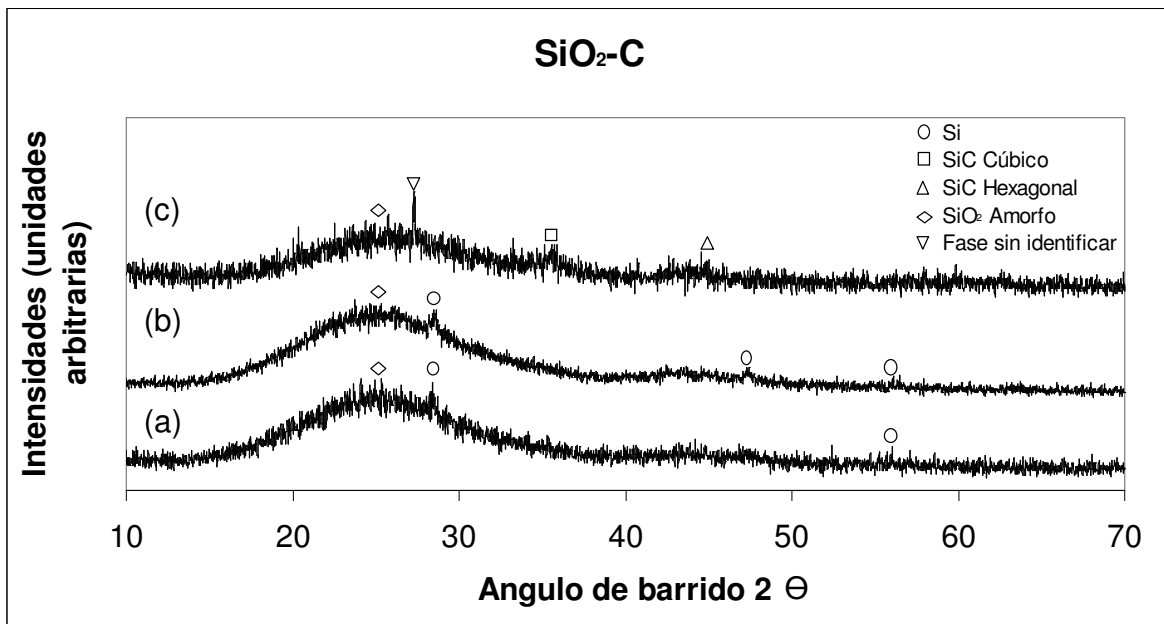
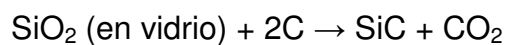


Fig. 3.6. Difractogramas correspondientes a los resultados de las moliendas en seco hechas de los polvos de SiO_2 (en vidrio) y C por un total de 13.5 hrs. El difractograma (a) corresponde a 4.5 hrs. de molienda, (b) a 9 hrs. de molienda y el (c) a 13.5 hrs. de molienda.

polvos obtenidos se caracterizaron por DRX (ver figura 3.6. (b)). Finalmente, se hizo otra molienda hasta cumplir un total de 13.5 hrs. totales de molienda, los polvos obtenidos se llevaron al difractometro para evaluar el avance de la reacción (ver figura 3.6. (c)).

Lo que sucedió en las moliendas de 4.5 hr y 9 hr no era lo que se esperaba, esto es, la reacción inicial:



no se estaba llevando a cabo, ya que en el difractograma observamos que se obtuvo Si a partir de polvos de SiO_2 y C, pero todavía no se puede estar seguro de que lo que está sucediendo, sin embargo, al observar el difractograma de 13.5 hrs. de molienda, al parecer se puede representar la reacción por:



Se observa que el pico amorfo entre aproximadamente 12 y 38° disminuye conforme avanza el tiempo de molienda y se forma Si y posteriormente SiC cúbico y SiC hexagonal, debido a la baja intensidad de los picos de las fases SiC, es difícil en esta etapa decir cual fase es mayoritaria a 13.5 hr de molienda, también encontramos un pico alrededor de 27.0° , este pico quizá sea la fase silicato de hierro (fayalita) con no. de ficha 34-0178 reportado en la pag. 100. No se descarta que pueda ser una fase que contenga los otros óxidos que están incluidos en el vidrio mencionados en la sección 2.1 del capítulo II.

Como los picos característicos de SiC no son muy intensos decidimos llevar la molienda hasta un tiempo total de 18 hrs. Los resultados son los siguientes (ver figura 3.7):

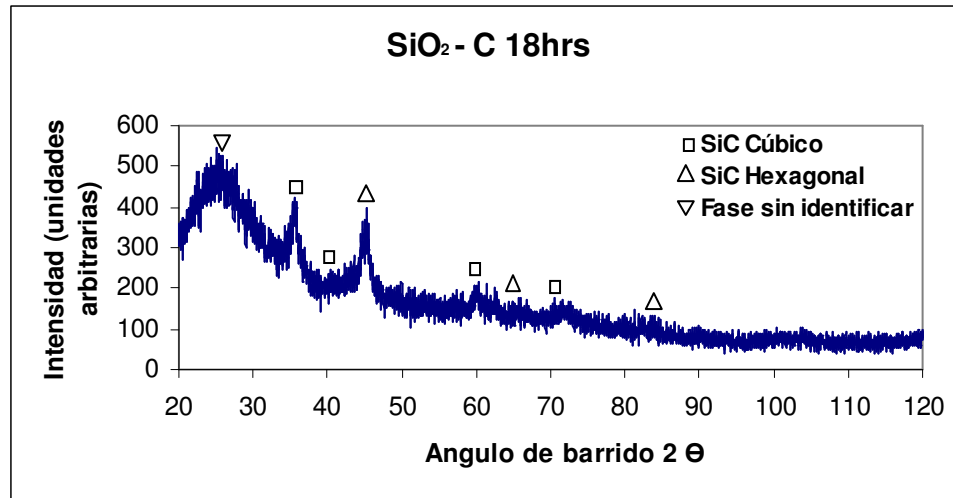


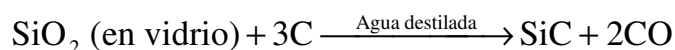
Fig. 3.7. Diffractograma correspondiente a los resultados de la molienda en seco hecha de los polvos de SiO₂ (en vidrio) y C por un total de 18 hrs.

Efectivamente, los picos de SiC se hicieron más intensos, y al igual que en las moliendas efectuadas usando Si y C, se identificó la presencia de dos fases de carburo de silicio, SiC cúbico y SiC hexagonal, y al parecer la fase SiC hexagonal es la fase principal, y permanece el pico cercano a 27° que quizá sea de la fase de un silicato de hierro (fayalita), o de una fase que contenga los otros óxidos contenidos en el vidrio mencionados anteriormente o de una nueva fase de SiC

que no está reportada dentro de la base JCPDF del año 1995, que utilizamos en este trabajo.

3.3. MOLIENDA EN HÚMEDO DE SiO₂ (EN VIDRIO) Y CARBONO (C)

Se emplearon los mismos polvos de la molienda en seco SiO₂ (en vidrio) y C, pero como la molienda es en medio húmedo se necesitó agregar agua destilada. En esta etapa se hizo la misma relación estequiométrica SiO₂/C para obtener un total de 4 gr de SiC, (ver tabla III.7), para tener una relación peso bolas peso polvo 5.96:1. Se espera que el carburo de silicio se forme de acuerdo a la reacción:



Como utilizamos el mismo polvo de vidrio reciclado necesitaremos 7.0093 g debido a lo mencionado anteriormente y el mismo peso de C.

Como el material ocupaba demasiado volumen, para mejorar la eficiencia de la molienda se redujo también el volumen calculado tomando como referencia para realizar la molienda el volumen que ocupan 5 gr de Fe, como se hizo en la molienda anterior. Analizando también los cálculos hechos se obtiene de igual manera una masa total de 1.546 g con una relación peso bolas/ peso polvo de 50:1.546.

Una vez obtenido el peso de los polvos de los elementos, se pesan y se introducen en el contenedor junto con el medio de molienda agregándole a cada contenedor 10 gotas de agua destilada (aproximadamente 1 ml.), lo que da una

relación volumen sólido líquido de 0.636. El molino trabajó por un tiempo de 18 hrs., la atmósfera ocupada fue la misma utilizada anteriormente debido a que no generaría reacciones no deseadas. En la molienda se trabajó a temperatura ambiente, los parámetros anteriores se mantuvieron constantes durante la experimentación, el único cambio que se hizo fue que después de las 6 hrs. de molienda la mezcla formada en mis contenedores quedaba bastante seca; entonces se empezó a agregar 20 gotas de agua destilada (aproximadamente 2 ml.) cada hora y media de molienda.

Se optó por hacer moliendas de 4.5 hrs. en lapsos de hora y media con media de enfriamiento por cuestiones mecánicas del equipo.

Se observó que en la última molienda de 1.5 hrs. para completar las 18 hrs. de molienda se formó una pasta demasiado espesa y dura que se pegó a los contenedores, por lo que dedujimos que el material ya no se estaba moliendo y así mismo se observó un fuerte desgaste en el contenedor en forma de picaduras y que bolas de acero sufrieron también desgaste en forma de picaduras y hubo deformación de las mismas. En este punto es importante señalar que el hierro desprendido tanto de los contenedores como de las bolas debió elevar notablemente la contaminación de los polvos molidos.

Para este experimento se tiene sólo un difractograma (figura 3.8) debido a que se analizó en el Instituto de Metalurgia de la UASLP y no fue posible enviar series de muestras para su análisis.

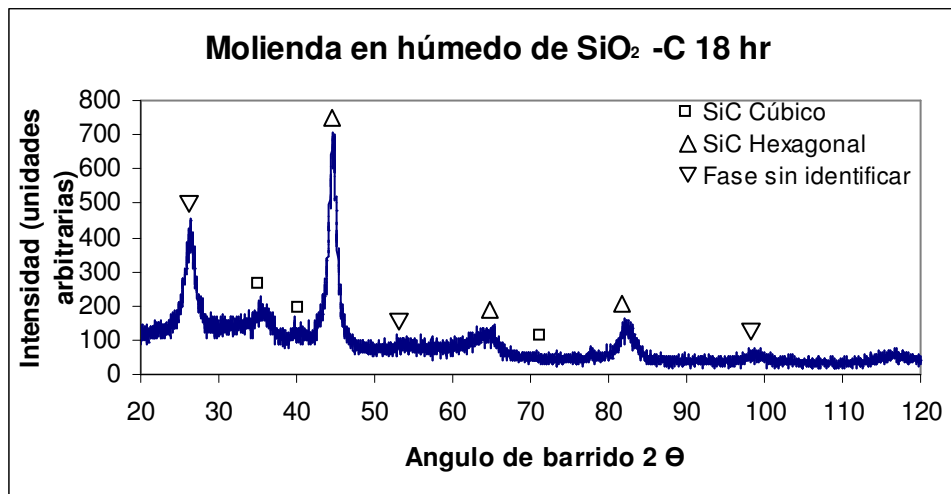


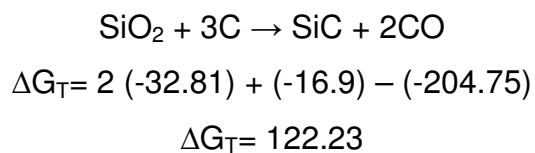
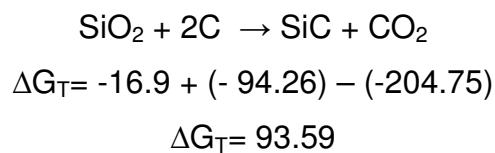
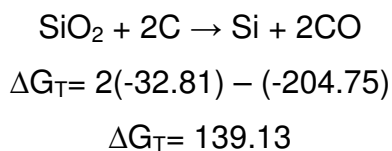
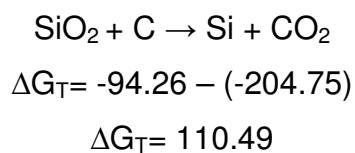
Fig. 3.8. Difractograma correspondiente a los resultados de la molienda en húmedo hecha de los polvos de SiO₂ (en vidrio) y C por un total de 18 hrs.

Observamos en el difractograma que tenemos como fase principal el SiC hexagonal pero existen todavía cantidades apreciables de SiC cúbico, también encontramos picos alrededor de 27.0°, 54.0° y 99.0°, estos picos como se mencionó anteriormente quizá sean de la fase de un silicato de hierro (fayalita) con no. de ficha 34-0178, pero la forma de los picos no es la que se esperaría para esta fase y es probable que sea otra fase de un nuevo SiC que no esta presente en la base de datos utilizada, JCPDF de 1995.

Las posibles reacciones que se están llevando a cabo en esta molienda se muestran a continuación tomando en cuenta los respectivos ΔG_T de cada compuesto. En la tabla III.9 se muestran los respectivos ΔG_T y ΔH de los compuestos utilizados.

Tabla III.9. ΔG_T y ΔH de los compuestos utilizados durante la molienda de SiO_2 (en vidrio) y carbono (C).

Compuesto	ΔG_T	ΔH
CO	-32.81	-26.42
CO_2	-94.26	-94.05
SiO_2	-204.75	-217.37
SiC (cúbico)	-16.9	-17.5



Sabemos que para que un proceso sea espontáneo los ΔG_T deben ser menores a 0, pero los ΔG_T de las reacciones anteriores muestran resultados mayores que 0, por lo que las reacciones no se deberían estar llevando a cabo, el ΔG_T para esta reacción se muestra esquemáticamente en la siguiente figura 3.9.

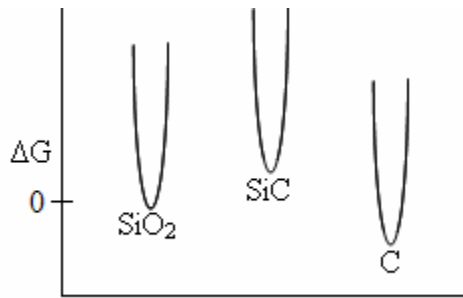


Fig. 3.9. Diagrama esquemático del cambio en energía libre de formación a partir de polvos con tamaño convencional para el SiC.

Pero nos damos cuenta que nuestros ΔG_T son mayores que 0, esto no quiere decir que el proceso no sea factible, como estamos obteniendo el compuesto SiC mediante AM, los tamaños de polvo obtenidos son del orden nanométrico y debido a que se está introduciendo una gran cantidad de defectos en los polvos de los compuestos, tales como límites de grano, uniones triples, vacancias y dislocaciones, los ΔG_T para la reacción llevada a cabo por mecano-síntesis deben ser menores que 0 como se muestra en la figura 3.10.

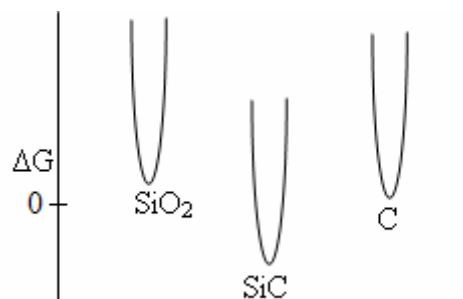


Fig. 3.10. Diagrama esquemático del cambio en energía libre de formación a partir de polvos con tamaño nanométrico y con defectos para el SiC.

Como referencia del volumen que ocupan los defectos en la escala nanométrica, se ha reportado que las uniones triples ocupan alrededor de 0.03 del volumen del material y los límites de grano alrededor de 0.25 en un material con tamaño de grano de 10 nm [20]. Esta gran cantidad de defectos cambian entonces las posiciones relativas de productos y reactivos en el diagrama de energía libre contra composición, haciendo factible que la reacción ocurra por mecanisíntesis.

CONCLUSIONES

- Se obtuvo el compuesto SiC a partir de polvos elementales (Si, C) mediante aleado mecánico utilizando un molino de bolas de alta energía, como una mezcla de fases cúbica y hexagonal, después de 13.5 hrs. de molienda.
- Cuando se intentó producir SiC por mecano-síntesis en seco, a partir de polvos de vidrio y grafito, después de 18 hrs. de molienda se observó de nuevo la formación de las fases SiC cúbica y hexagonal, y adicionalmente se observa un pico de una fase que permanece sin identificar.
- Cuando la molienda de polvos de vidrio y grafito se realizó en húmedo, se formaron las mismas fases que cuando se realizó en seco, sin embargo, la proporción de la fase asociada al pico presente a 27^º es mayor que cuando la molienda se realizó en seco, aunque esta fase permanece sin identificar, lo único que se puede mencionar es que la adición de agua promueve fuertemente la formación de esta fase.

TRABAJO PENDIENTE

- Realizar las mediciones de pérdida en peso contra tiempo de molienda, de las moliendas realizadas a los polvos de grafito y vidrio.
- Llevar tiempos de molienda mayores a 18 hrs en la molienda en húmedo de SiO_2 (en vidrio) y carbono (C) para saber si con mayor tiempo de molienda la fase SiC hexagonal quedará como fase única.
- Tratar de identificar la fase desconocida tomando en cuenta los óxidos contenidos en el polvo de vidrio utilizado.
- Realizar mediciones de los niveles de contaminación de hierro.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] P.R. Soni, "Mechanical Alloying, Fundamentals and Applications", Cambridge International Science Publishing, pp. 1-4, (1998).
- [2] P.R. Soni, "Mechanical Alloying, Fundamentals and Applications", Cambridge International Science Publishing, pp. 8-9, (1998).
- [3] P.R. Soni, "Mechanical Alloying, Fundamentals and Applications", Cambridge International Science Publishing, pp. 15-24, (1998).
- [4] P.R. Soni, "Mechanical Alloying, Fundamentals and Applications", Cambridge International Science Publishing, pp. 35-52, (1998).
- [5] George S. Brady, "Manual de Materiales", Ed. C.E.C.S.A., Traducción de la Novena Edición en Inglés, pp. 339-340, (1965).
- [6] George S. Brady, "Manual de Materiales", Ed. C.E.C.S.A., Traducción de la Novena Edición en Inglés, pp. 972-974, (1965).
- [7] Kirk Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", Wiley Interscience Publication. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, pp. 520-523, (1978).
- [8] George S. Brady, "Manual de Materiales", Ed. C.E.C.S.A., Traducción de la Novena Edición en Inglés, pp. 962-964, (1965).

[9] Kirk Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology, Blood, Coagulants and Anticoagulants to Cardiovascular Agents", Wiley Interscience Publication John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, pp. 523-524, (1978).

[10] George S. Brady, "Manual de Materiales", Ed. C.E.C.S.A., Traducción de la Novena Edición en Inglés, pp. 345, (1965).

[11] Kirk Othmer, "Enciclopedia of Chemical Technology, Blood, Coagulants and Anticoagulants to Cardiovascular Agents", Wiley Interscience Publication John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, pp. 525-527, (1978).

[12] Kirk Othmer, "Enciclopedia of Chemical Technology, Blood, Coagulants and Anticoagulants to Cardiovascular Agents", Wiley Interscience Publication John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, pp. 530, (1978).

[13] George S. Brady, "Manual de Materiales", Ed. C.E.C.S.A., Traducción de la Novena Edición en Inglés, pp. 394, (1965).

[14] Kirk Othmer, "Enciclopedia of Chemical Technology, Blood, Coagulants and Anticoagulants to Cardiovascular Agents", Wiley Interscience Publication John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, pp. 530-531, (1978).

[15] George S. Brady, "Manual de Materiales", Ed. C.E.C.S.A., Traducción de la Novena Edición en Inglés, pp. 344-345, (1965).

[16] Maron & Prutton, "Fundamentos de Físicoquímica", Ed. Limusa (Noriega Editores S.A. de C.V.), pp. 120-121, (2001).

[17] Dr. José Antonio Romero Serrano, "Termodinámica Metalúrgica", E.S.I.Q.I.E.-I.P.N., pp. 52-53, (1996).

[18] Dr. Oscar Coreño Alonso, "Apuntes del Curso de Caracterización de Materiales", pp. 2-4, (2002).

[19] Dr. Oscar Coreño Alonso, "Apuntes del Curso de Caracterización de Materiales", pp. 11, (2002).

[20] G. Palumbo, S.J. Torpe y K.T. Aust. Scr. Metall. Mater., Vol. 24, p. 1347, (1990)

ABREVIATURAS

$(AB)_{am}$: Compuesto Amorfo AB

$(AB)_{cr}$: Compuesto Cristalino AB

ΔH_{mix} : Entalpía de Mezclado

ΔH_t : Entalpía Total

ACP: Agente de Control de Proceso

AES: Espectroscopia de Electrones Auger

AM: Aleado Mecánico

D_A : Coeficiente de Difusión de la Especie A

D_B : Coeficiente de Difusión de la Especie B

DRX: Difractometro de Rayos X

EPMA: Microanálisis de Sonda de Microscopio Electrónico

fcc: Cúbica centrada en las caras

g: Aceleración gravitacional

I_s : Intensidades de una Línea de Reflexión de la Superficie

I_t : Intensidad de una Línea Fundamental

LT: Modelo de Líquido Templado

MM: Molienda Mecánica

POLA: Parámetro de Orden de Largo Alcance

ppm: Partes por millón

r_A : Radio Atómico de la Especie A

RAES: Modelo de Reacción de Amorfización de Estado Sólido

r_B : Radio atómico de la Especie B

RBP: Relación Bola Polvo

redox: Reacción Óxido-Reducción

RPM: Revoluciones por Minuto

S: Parámetro

SEM: Microscopio Electrónico de Barrido

SR: Solidificación Rápida

T_{crit} : Temperatura crítica de la reacción

TEM: Microscopio Electrónico de Transmisión

T_{ig} : Temperatura de ignición

t_{ig} : Tiempo de incubación de molienda

T_m : Temperatura de Fusión

t_p : Tiempo de molienda

T_r : Temperatura de reacción

TRA: Tamaño de Radio Atómico

x_c : Espesor crítico