



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

ESTUDIO DE FACTIBILIDAD DE SINTETIZAR CARBURO DE SILICIO  
BIOMÓRFICO MEDIANTE EFECTO JOULE

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO

GLORIA DEL PILAR LARA MARRO

**PROFESOR GUIA:**

MARCO ANTONIO BÉJAR VEGA

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:**

JUAN RAÚL QUIJADA ABARCA

RODRIGO HERBERTO PALMA HILLERNS

SANTIAGO DE CHILE

OCTUBRE 2009

## INDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 Antecedentes generales.....	1
1.2 Motivación.....	3
1.3 Objetivos.....	3
2. ANTECEDENTES .....	4
2.1 Madera.....	4
2.2 Pirólisis.....	5
2.3 Método Sol-Gel.....	6
2.3.1 El Estado Gel .....	6
2.3.2. Hidrólisis.....	7
2.3.3. Condensación.....	7
2.3.4. Catalizadores y solventes.....	8
2.3.5. Secado.....	8
2.4 Síntesis del Carburo de Silicio .....	9
2.4.1 Efecto Joule .....	10
2.4.2 Efecto Peltier .....	10
2.4.3 Efecto Thomson.....	11
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	13
3.1 Fabricación de probetas.....	13
3.2 Pirólisis.....	13
3.3 Impregnación.....	15
3.3.1 Impregnación simple sin vacío .....	15
3.3.2 Impregnación con vacío simple .....	16
3.3.3 Impregnación con vacío bajo presión.....	16
3.3.4. Impregnación con silicato de sodio .....	18
3.4 Reducción Carbotermal mediante efecto joule (DIRECTO) .....	18
3.4.1. Calentamiento en tubo de grafito (Efecto Joule Indirecto).....	20
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	21
4.1 Pirólisis.....	21
4.2 Impregnación simple.....	22
4.3 Impregnación con vacío .....	22
4.4 Impregnación con vacío y presión .....	23
4.5 Impregnación con silicato de sodio.....	27
4.6 Aplicación de Efecto Joule directo sobre probetas impregnadas con sol-gel .....	28
4.7 Aplicación de Efecto Joule indirecto sobre probeta impregnada con silicato de sodio.....	34
5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	35

6. CONCLUSIONES .....	38
7. RECOMENDACIONES .....	39
BIBLIOGRAFÍA.....	40

# 1. Introducción

## 1.1 ANTECEDENTES GENERALES

Los avances tecnológicos tanto en la electrónica como en la biología, han sido fundamentales para mejorar el estilo de vida de millones de personas y los materiales compuestos, nanomateriales y cerámicos de ingeniería han sido los protagonistas. Estos últimos han pasado más desapercibidos entre el común de las personas, dado que las industrias son las que más los aprovechan. Tradicionalmente los cerámicos se han caracterizado por poseer excelentes propiedades de resistencia a la temperatura y a la abrasión, razón por la cual se prefieren en industrias como las refractarias, centrales térmicas y similares. Pero tiene un gran problema: son en extremo frágiles. Carecen de elasticidad, resistencia al impacto y a los cambios de temperatura, lo que además dificulta su maquinación para fabricar piezas de geometría compleja [1].

Pero las cerámicas de ingeniería están cambiando estos paradigmas. Desarrolladas especialmente para combatir estas desventajas; materiales optimizados para ciertas aplicaciones que requieren propiedades que sólo un cerámico les puede dar. El carburo de silicio (SiC) entra en esta categoría. Destacan sus propiedades como baja expansión térmica, alta conductividad térmica y dureza, resistencia a la abrasión y corrosión, y especialmente la capacidad de resistir temperaturas de hasta 1650°C sin desmedro de sus propiedades mecánicas, ya que posee un punto de fusión superior a los 2700°C [1].

La única forma en que el carbono y el silicio son químicamente estables, es en carburo de silicio [2]. Éste posee una estructura de tipo diamante, ajustada, con capas dobles de carbonos y silicios. Cada átomo de silicio o carbono está rodeado de cuatro átomos de carbono o silicio, con un enlace predominantemente covalente, lo que explica las propiedades de alta resistencia que posee. En la Figura 1 se puede apreciar un ejemplo donde el carbono está rodeado de silicios. La distancia  $a$  es aproximadamente 1,89 Å, mientras la C-Si es 3,08 Å.

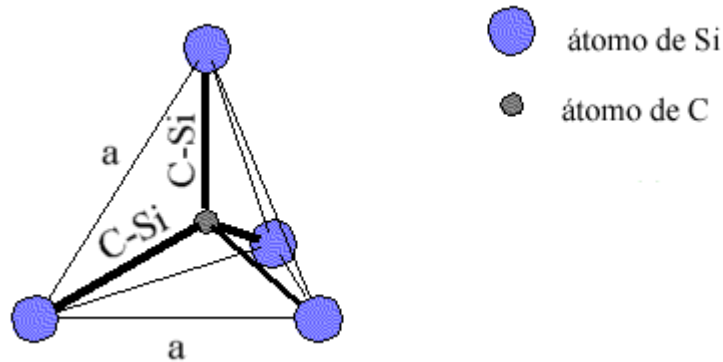


FIGURA 1. ESTRUCTURA DEL CARBURO DE SILICIO

En la industria, el carburo de silicio se utiliza, por ejemplo, como abrasivo y como material semiconductor en el diseño de sistemas electrónicos. Actualmente se encuentra en turbinas, espejos en telescopios, discos de freno en autos de lujo (mejor rendimiento abrasivo), chalecos antibalas, entre miles de otras aplicaciones donde sus propiedades sean requeridas [3].

Por la complejidad que implica trabajar con este material, éste se emplea sólo en industrias altamente especializadas, donde sea indispensable utilizarlo. Encontrar un método alternativo para lograr un material de propiedades similares, es uno de los desafíos de la ingeniería. Hasta el momento se encuentra en desarrollo un método de fabricación en base a madera pirolizada, donde se obtiene un producto denominado carburo de silicio biomórfico.

La fabricación de carburo de silicio biomórfico ó bioSiC, consiste básicamente en pirolizar la madera, impregnar el carbón con silicio y mediante alta temperatura, sintetizar el carburo de silicio. Este procedimiento mantiene la estructura original de la madera, los poros, anisotropía y dimensiones (post pirólisis), por lo que el SiC obtenido es de tipo poroso, con excelentes propiedades elásticas, resistencia al choque térmico, resistencia a la abrasión y bajo peso [4]. Esto implica que se puede tallar en la madera una determinada pieza compleja, aplicar todo el proceso y obtener la misma pieza en el nuevo material. Esta es una de las principales ventajas que ofrece este proceso.

Para infiltrar el silicio en la preforma de carbono se han utilizado diversos métodos, desde el vapor de silicio hasta silicio líquido, y soluciones a base de éste. Para lograr la temperatura adecuada de transformación, se utilizan hornos que soportan altas temperaturas. Este trabajo se

enfocará en producir un carburo de silicio biomórfico utilizando una impregnación con una técnica llamada sol-gel, y para alcanzar la temperatura de transformación se utilizará el efecto Joule, para lo cual se le aplicará electricidad a la muestra impregnada. El proceso de fabricación de este material será completo, lo que implica partir con una preforma de madera hasta llegar al SiC biomórfico.

### 1.2 MOTIVACIÓN

La principal motivación de este Trabajo de Título es poder aplicar un proceso innovador a la fabricación de un material recientemente desarrollado, como lo es el carburo de silicio biomórfico. Además, poder interactuar con otras ingenierías, como la química, así como ellos pueden participar del área mecánica interactuando con el memorista. Se trata de tomar todos los conocimientos adquiridos en la carrera y mezclarlos con conocimientos nuevos de química, electricidad, más un poco de ingenio y trabajo, para lograr desarrollar algo nuevo a través de un método del cual no se tiene referencia alguna. Es innovación.

### 1.3 OBJETIVOS

El objetivo general es:

- Estudiar la factibilidad de obtener carburo de silicio biomórfico con electricidad a partir de las muestras de madera pirolizadas y sin pirolizar impregnadas con sílice, utilizando calentamiento de las muestras por efecto Joule.

El objetivo específico es:

- Estudiar la factibilidad de impregnar muestras de madera pirolizada y sin pirolizar, con sílice.
- Estudiar la factibilidad de obtener carburo de silicio biomórfico a partir de probetas de madera impregnadas con silicato de sodio.

## 2. Antecedentes

### 2.1 MADERA

La madera es un material orgánico bastante complejo [4], compuesto de estructuras poliméricas naturales como la celulosa, hemicelulosa y la lignina, posee muy buenas propiedades, aptas para la construcción. Estas propiedades provienen de su función original: soportar y alimentar las hojas de los árboles. Por este mismo motivo es que sus propiedades son anisotrópicas, lo que implica que es más resistente en una dirección que en otra.

Las maderas se pueden clasificar en dos tipos: maderas blandas o suaves y maderas duras. Los árboles de madera blanda son aquellos de hoja perenne, “siempre verdes”, que mantienen sus hojas prácticamente todo el año, como lo es el pino o el ciprés. Las maderas duras son, generalmente, de árboles de hojas caducas, como el roble, la haya o el olmo. La composición de estas maderas puede variar un poco, como se observa en la Tabla 1.

TABLA 1. COMPOSICIÓN DE LAS MADERAS [4]

<b>Polímeros</b>	<b>Maderas blandas (%)</b>	<b>Maderas duras (%)</b>
<b>Celulosa</b>	42±2	44±2
<b>Hemicelulosa</b>	27±2	28±5
<b>Lignina</b>	28±3	24±4
<b>Extraíbles</b>	3±2	4±3

Por la capacidad que posee la madera de transportar fluidos largas distancias, ésta se caracteriza por ser un material altamente poroso. El diseño de estos poros varía de especie en especie, pero se ven similitudes entre maderas blandas y duras. La porosidad de las maderas blandas suele ser de tamaño uniforme en todo el volumen, como se observa en la Figura 2. En cambio, como se ve en la Figura 3, en la estructura de las maderas duras se puede diferenciar con claridad distintos tipos de poro, tanto en forma como en tamaño. Esta diferencia afecta sus propiedades, así como su capacidad de transportar fluidos.

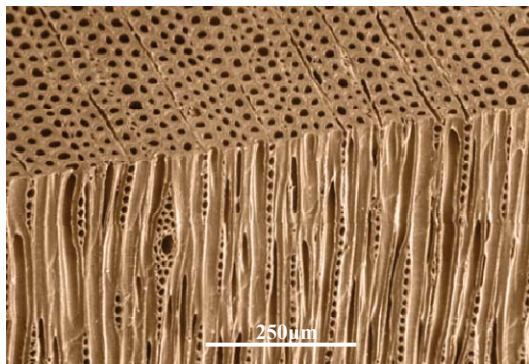


FIGURA 2. ESTRUCTURA MADERA ALERCE EUROPEO  
(TIPO BLANDA, 125X)

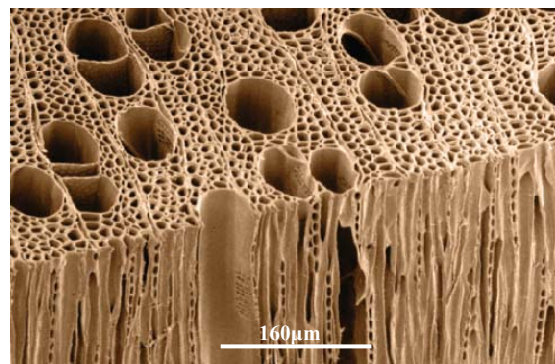


FIGURA 3. ESTRUCTURA MADERA DE ÁLAMO  
(TIPO DURA, 210X)

Dado que la porosidad de la madera es una de las principales características por lo cual es utilizada en este trabajo, se decidió seleccionar maderas de ambos tipos. Se utilizará pino radiata como madera blanda y haya como madera dura. Las maderas blandas tienen una mayor capacidad de infiltración que las maderas duras, ya que al ser más densas, la capilaridad de los poros se vuelve más eficiente.

Para fabricar las probetas de madera, se definió una forma cilíndrica con dimensiones adecuadas para poder ser utilizada en el horno de pirólisis. Esa es una de las ventajas de este proceso, poder obtener una forma cualquiera tan fácil como un trozo de madera tallado.

## 2.2 PIRÓLISIS

Para poder utilizar el carbono que posee la madera, se requiere realizar un proceso denominado pirólisis. La pirólisis se define como un proceso de degradación química producido por energía térmica. Por este motivo se utilizan atmósferas inertes libres de oxígeno, como lo es el argón, nitrógeno o simplemente vacío. La degradación química implica la generación de moléculas mucho más pequeñas que las que originaron la reacción. Las temperaturas a las que se produce la pirólisis suelen ser sobre los 300°C, pero generalmente se sitúan entre los 500 y 800°C.

Para este trabajo, la pirólisis se utiliza para despolimerizar la madera y utilizar el carbono, dejándolo lo más puro posible. Los componentes de la madera, celulosa y lignina, son polímeros naturales compuestos por cadenas de carbono e hidrógeno. La pirólisis afecta a cada uno de ellos



de forma diferente. El proceso se inicia entre los 120 y 150°C donde el agua en la madera se evapora. Al llegar a los 220°C comienza a degradarse la celulosa [5], específicamente la glucosa que la conforma comienza a perder agua. Sobre los 300°C, la celulosa pierde su estructura principal y se produce la pérdida de peso más significativa, se generan alquitrán, hollín y gases como residuos del proceso. A partir de los 500°C se forman distintos y numerosos tipos de compuestos metaestables, hasta alcanzar los 800°C donde se forman los compuestos aromáticos más estables. Mientras la celulosa avanza en su proceso de degradación, la lignina recién inicia la suya [5]. Es más resistente a la temperatura, y comienza a degradarse alrededor de los 500°C. También produce alquitrán y hollín como residuos. El proceso finaliza alrededor de los 800°C. El producto de este proceso es una matriz porosa de carbono amorfo.

## 2.3 MÉTODO SOL-GEL

Para impregnar las muestras se utiliza, preferentemente, el método sol-gel a base de silicio. Este método es conocido ya hace bastantes años, pero últimamente se ha vuelto ampliamente utilizado en la ingeniería de materiales para generar películas y recubrimientos, como también en el desarrollo de nanomateriales [6].

Se le llama *sol* a una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Esta suspensión se caracteriza por poseer una fase dispersa tan pequeña, que las fuerzas que dominan la interacción son de tipo Van der Waals y de cargas superficiales, siendo las fuerzas gravitacionales despreciables. Incluso, la inercia de esta fase dispersa es tan pequeña que presenta *Movimiento Browniano*, un movimiento aleatorio producido gracias al momentum de las colisiones de las moléculas del medio en que se encuentra suspendida la fase.

### 2.3.1 El Estado Gel

Para el procesamiento del *sol-gel*, los precursores del coloide consisten en un metal o metaloide (Ejemplos: B, Si, Ge, As, Sb, Te, Po) rodeado de varios *ligandos* (que no incluyen átomos metálicos o metaloides), los cuales consisten en iones o moléculas que ayudan a formar un complejo metálico. Los precursores más utilizados en el proceso de sol-gel son los alcóxidos. Como ejemplo de éstos se encuentran los etóxidos ( $C_2H_5O\cdot$ ), metóxidos ( $CH_3O\cdot$ ), n-propóxidos

((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>O·), entre otros. El ejemplo más comúnmente utilizado de precursor para el *sol-gel* es el alcóxido metálico tetraethoxisilano (ó tetraetóxido ó tetraetilo ortosilicato ó TEOS) de fórmula Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>.

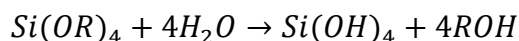
### 2.3.2. Hidrólisis

El uso de los alcóxidos metálicos es común por la facilidad que tienen de reaccionar con el agua, especialmente para generar la hidrólisis. Esta consiste en la sustitución de un grupo alcoxi por un ion hidroxilo en un átomo metálico de acuerdo a la Ecuación 1:



ECUACIÓN 1. REACCIÓN DE HIDRÓLISIS DE UN ALCÓXIDO DE SILICIO

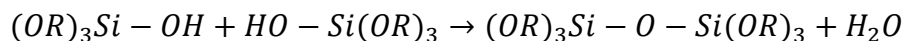
Donde, en el caso del TEOS, R= C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presente, la reacción de hidrólisis puede generarse por completo, de manera que todos los grupos OR son reemplazados por OH, de acuerdo a la Ecuación 2:



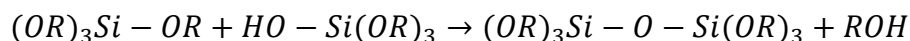
ECUACIÓN 2. HIDRÓLISIS COMPLETA DE UN ALCÓXIDO DE SILICIO

### 2.3.3. Condensación

Si la hidrólisis no necesariamente se realiza por completo, puede detenerse mientras el metal está parcialmente hidrolizado. En este caso, dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse para generar dos posibles reacciones de condensación, de acuerdo a las ecuaciones Ecuación 3 y Ecuación 4:



ECUACIÓN 3. REACCIÓN DE CONDENSACIÓN DE DOS MOLÉCULAS PARCIALMENTE HIDRÓLIZADAS DE UN ALCÓXIDO DE SILICIO CUYO PRODUCTO ES AGUA



ECUACIÓN 4. REACCIÓN DE CONDENSACIÓN DE DOS MOLÉCULAS PARCIALMENTE HIDRÓLIZADAS DE UN ALCÓXIDO DE SILICIO CUYO PRODUCTO ES UN ALCOHOL

La condensación puede continuar formando moléculas contenedoras de silicio cada vez más grandes mediante un proceso de polimerización. Un polímero es una molécula gigantesca formada por miles de unidades llamadas monómeros, los cuales pueden formar por lo menos dos enlaces. El número de enlaces que un monómero puede formar se denomina funcionalidad  $f$ . Si ésta es 2, entonces el monómero sólo puede polimerizar en cadenas o anillos. Si  $f$  es mayor que 2, entonces pueden formarse enlaces cruzados o cross-links, que unen a las cadenas entre sí formando estructuras tridimensionales. En el caso de un alcóxido de silicio como el TEOS, su tetrafuncionalidad ( $f=4$ ), le permite ramificarse en redes tridimensionales de alta complejidad. Este sistema polimerizado de unidades  $\text{SiO}_2$  forman el gel

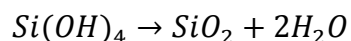
#### 2.3.4. Catalizadores y solventes

Los gels de silicato generalmente se sintetizan utilizando un ácido mineral (HCl) o una base ( $\text{NH}_3$ ) como catalizador, para el caso de los precursores alcóxidos tetrafuncionales, de manera de generar la hidrólisis monomérica. Estos catalizadores variarán el pH de la solución, modificando la estabilidad del sol y la forma en que se desarrolla la reacción.

A causa de la inmiscibilidad del agua y los alcóxidos de silicio, se suele utilizar un solvente común para ambas sustancias, como un alcohol (puede ser metanol, etanol, etcétera), que también sirve de agente homogeneizante.

#### 2.3.5. Secado

El secado de un gel de sílice es un proceso complejo, donde se involucran tensiones capilares, además de contracciones durante la evaporación. El detalle del proceso no compete al presente Trabajo de Título, mas sí saber que para obtener la sílice del gel, se requiere de un proceso de secado, en el cual se evaporan los solventes que quedan de la polimerización del *sol-gel*. La Ecuación 5 indica la conversión de un alcóxido de silicio completamente hidrolizado a sílice:



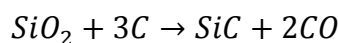
ECUACIÓN 5. CONVERSIÓN DE UN ALCÓXIDO DE SILICIO COMPLETAMENTE HIDROLIZADO A SÍLICE Y AGUA

## 2.4 SÍNTESIS DEL CARBURO DE SILICIO

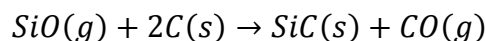
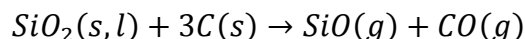
Para lograr la transformación final a carburo de silicio, se utiliza alta temperatura. Esta energía es necesaria para formar los enlaces y la estructura propia del material. La temperatura que se utiliza en esta etapa bordea los 1600°C. Además, se debe aplicar en una atmósfera inerte, para evitar que se produzcan otras reacciones con el oxígeno del aire, por ejemplo que la muestra pirolizada se vuelva ceniza.

Según trabajos anteriores, [7] [8], se considera que este proceso demora entre 1 y 8 horas, dependiendo de la geometría de las probetas y el tipo de infiltración utilizada. De acuerdo a esto, la reacción más lenta ocurrirá al utilizar infiltración con silicio gaseoso, dado que ésta puede penetrar más la muestra, por lo tanto existe mayor cantidad de silicio disponible para generar SiC. También se utiliza silicio líquido, ya que al calentarlo, la impregnación del silicio en la muestra y la transformación pueden suceder en el mismo espacio y lugar, haciendo que la síntesis sea más rápida.

En el caso de este Trabajo de Título, la infiltración con sol-gel deja una película de sílice (SiO<sub>2</sub>) en las paredes de los poros de la muestra. Esta película origina compuestos de tipo C/SiO<sub>2</sub> de enlaces débiles. Al aplicar temperatura, la reacción es la siguiente:



Para llegar a esta reacción, se consideran dos reacciones previas consecutivas:



El carburo de silicio se formará mientras exista carbono disponible para producirlo. Una vez agotado el carbono, se formará SiO(g) a través de la interacción entre el SiO<sub>2</sub> y el SiC. Otro mecanismo que puede suceder es la formación de SiC mediante difusión de átomos de carbono en estado sólido hacia la interface de la reacción.

### 2.4.1 Efecto Joule

Cuando se aplica corriente eléctrica a un material, éste se calienta al oponer resistencia al movimiento de los electrones. Este efecto es el llamado efecto Joule.

$$Q = I^2 R t$$

ECUACIÓN 6. EFECTO JOULE

El calor producido (Q) depende directamente de la cantidad de corriente eléctrica aplicada (I), la resistencia de la pieza (R) y el tiempo que se aplique la electricidad. Según la ley de Ohm, donde la corriente (I) es inversamente proporcional a la resistencia de la pieza (R) y directamente proporcional al voltaje (V), mientras menor sea la resistencia, mayor es la corriente.

$$I = \frac{V}{R}$$

ECUACIÓN 7. LEY DE OHM

La resistencia de una pieza cualquiera está dada por la siguiente relación:

$$R = \rho \frac{L}{S}$$

ECUACIÓN 8. RESISTENCIA ELÉCTRICA DE UN MATERIAL

Dado que la resistencia de una pieza depende de la resistividad del material ( $\rho$ ), el largo (L) y el área de su sección transversal (S), para aumentar la resistencia de la pieza, se puede disminuir su sección transversal, de manera que la corriente que atraviesa la pieza aumenta y así su temperatura.

En base a lo descrito anteriormente, la muestra de carbón impregnado se calentará a través de efecto Joule, con el objetivo de alcanzar 1600°C, temperatura de síntesis del carburo de silicio [9].

### 2.4.2 Efecto Peltier

Cuando se transmite corriente eléctrica a través de un material, se desarrollan los llamados efectos termoeléctricos, entre los que se encuentran el Efecto Peltier y el Efecto

Thomson. Cuando una corriente eléctrica pasa a través de la unión de dos conductores, dicha unión puede calentarse o enfriarse, dependiendo del sentido de la corriente eléctrica que esté circulando. Este es el llamado Efecto Peltier, descubierto el año 1834, el cual suele pasar inadvertido a causa del calentamiento por efecto Joule y los flujos de calor entre los conductores [10]. Otra forma de verlo es a través de la densidad de los materiales de la unión: cuando la corriente eléctrica circula de un material de mayor densidad a uno de menor densidad, entonces esta unión se enfriará y al contrario, si la corriente pasa de un material de baja densidad a uno de alta densidad, entonces la unión se calentará.

El flujo de calor que se produce en el efecto Peltier, puede describirse a través de la Ecuación 9, donde  $\pi_{ab}$  es el coeficiente Peltier de la unión (este coeficiente depende de los materiales utilizados en la unión), los que indican la capacidad de transportar calor por unidad de carga eléctrica,  $I$  es la corriente eléctrica que atraviesa la unión y  $\dot{Q}$  el flujo de calor.

$$\dot{Q} = (\pi_{ab})I$$

ECUACIÓN 9. FLUJO DE CALOR DEL EFECTO PELTIER [11]

### 2.4.3 Efecto Thomson

El efecto Thomson describe el cambio reversible del contenido calórico dentro de un material homogéneo en un gradiente de temperatura cuando una corriente eléctrica pasa a través de él [11]. Esto implica un calentamiento o enfriamiento del material cuando es atravesado por una corriente eléctrica. Este comportamiento dependerá de la dirección en que circule dicha corriente: si ésta circula a favor del gradiente térmico, entonces el material se enfría y si circula en contra del gradiente, entonces el material se calienta. Se diferencia del efecto Peltier porque no necesita una unión de dos materiales y se manifiesta a lo largo de todo el material mientras éste se encuentre sometido al gradiente térmico [10].

Este efecto fue descubierto el año 1851 y su producción de calor por unidad de volumen puede ser descrita a través de la Ecuación 10:

$$q = \rho J^2 - \mu J \frac{dT}{dx}$$

**ECUACIÓN 10. CALOR PRODUCIDO POR UNIDAD DE VOLUMEN MEDIANTE EFECTO THOMSON**

Donde  $q$  es el calor producido por unidad de volumen,  $\rho$  es la resistividad del material,  $J$  la densidad de corriente que pasa a través del material,  $\frac{dT}{dx}$  el gradiente de temperatura y  $\mu$  el coeficiente Thomson, el cual es propio de cada material.

## 3. Metodología Experimental

### 3.1 FABRICACIÓN DE PROBETAS

Inicialmente se fabricaron, mediante torneado, probetas cilíndricas de pino y de haya de 20 mm. de diámetro y 70 mm. de alto aproximadamente. Las dimensiones se seleccionaron de acuerdo al tamaño del horno donde se realizaría la pirólisis. Una vez listas las probetas, se registraron los datos de las masas y dimensiones de ellas en fichas especialmente diseñadas para ello. Un ejemplo se muestra la Figura 4.



FIGURA 4. PROBETA CON FICHA DE DATOS

Después de una serie de ensayos fallidos, se decidió fabricar nuevas probetas de menor sección transversal para poder obtener una mayor resistencia y más cortas para facilitar su impregnación. Éstas también eran cilíndricas, con un diámetro de 15 mm y un alto de 20 mm aproximadamente.

### 3.2 PIRÓLISIS

El Departamento de Ingeniería Civil en Minas, facilitó las instalaciones del laboratorio de Pirometalurgia, donde se encuentra un horno eléctrico de tubo fabricado a base de alúmina recristalizada, material refractario capaz de resistir altas temperaturas. Además, el horno contaba con un controlador electrónico en el cual se podía programar la tasa de calentamiento. La



atmósfera utilizada fue nitrógeno, cuyo flujo, 200 cc por minuto, se podía controlar mediante un flujómetro digital. Una termocupla adicional de platino insertada dentro del horno (con una protección de alúmina), podía monitorear de más cerca la temperatura de la muestra, ya que se ubicaba dentro del horno. El horno es capaz de alcanzar hasta 1200°C. La configuración del sistema se puede apreciar en la Figura 5, donde a la izquierda se ve el horno, bajo éste el controlador, a la derecha el controlador de la termocupla y el nitrógeno conectado al flujómetro.

Para introducir las muestras dentro del horno, se utilizó una navicilla de alúmina recristalizada, dentro de la cual se colocaban las probetas, que por el tamaño de la navicilla y de las muestras, no podían ser más de dos. La navicilla se puede observar en la Figura 6.

El montaje se estructuraba de la siguiente manera: En un extremo del tubo se conectaba la tubería de entrada de nitrógeno, controlada por el flujómetro y la termocupla adicional. En el otro extremo se conecta una manguera para la salida de los gases de escape.



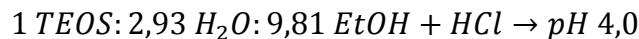
**FIGURA 5. SISTEMA UTILIZADO PARA LA PIRÓLISIS**



FIGURA 6. NAVECILLA DE ALUMINA

### 3.3 IMPREGNACIÓN

El método de impregnación preferentemente seleccionado es el Sol-Gel de silicio, para lo cual se preparó una solución a base de Tetraetilortosilicato (TEOS), reactivo rico en silicio. Éste se diluye con etanol, ácido clorhídrico y agua hasta alcanzar un pH de 4, con la composición molar de la Ecuación 11 para obtener una concentración aproximada de 30%.



#### ECUACIÓN 11. COMPOSICIÓN MOLAR DEL SOL-GEL

A través de un proceso de hidrólisis, la solución comienza a solidificarse en forma de gel coloidal, formando un gel de sílice. Por lo tanto, antes de que este proceso se inicie, se sumerge la muestra en la solución bajo agitación. Se prueban distintas condiciones de la impregnación: sin vacío, vacío simple y vacío bajo presión. Para maximizar la impregnación de la solución en la probeta pirolizada, se deja sumergida 24 horas en los primeros dos casos. El detalle del tercer caso se encuentra en el punto 3.3.3 Impregnación con vacío bajo presión.

#### 3.3.1 Impregnación simple sin vacío

Por el tamaño de las probetas pirolizadas, se utilizaron aproximadamente 400 ml de solución en un vaso de precipitado de 600 ml para lograr la sumersión completa de la muestra. Se aplicó agitación constante para asegurar la homogeneidad de la impregnación. Se tapó el vaso con parafilm para contener la evaporación de la solución. Una vez transcurridas las 24 horas de impregnación la muestra se retiró y se secó en un horno a 120°C por 6 horas.

### 3.3.2 Impregnación con vacío simple

En un Schlenk como el de la Figura 7, se colocó la muestra, se selló con una tapa de goma y se realizó el vacío. Para optimizar este proceso se aplicó calor, para lo cual se introduce el schlenk en un calefactor a 140°C.

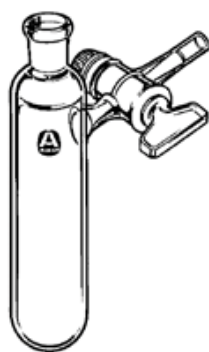


FIGURA 7. SCHLENK

El objetivo de aplicar vacío con calor es desgasificar la muestra, liberando cualquier gas que pudiera haberse alojado en los poros de la probeta. Una vez realizado el vacío, la llave se cerró y el schlenk se retiró del calefactor. Para introducir la solución se usó una jeringa que inyecta a través de la tapa de goma la solución y mojó la muestra hasta sumergirla. Se retiró la aguja y se mantuvo con agitación por 24 horas. Luego, la muestra se colocó en un horno a 120°C para secarse por 6 horas.

### 3.3.3 Impregnación con vacío bajo presión

La muestra debe quedar con la mayor cantidad de silicio que pueda absorber con el fin de asegurar la transformación final. Por este motivo, además de aplicar vacío a la muestra, se aplicó presión. El procedimiento requiere primero aplicar el vacío, impregnar la muestra y después aplicar la presión. Debido a que el vidrio no soporta presión, se procedió a diseñar y construir un sistema de recipientes y tuberías de acero inoxidable para poder realizar la experiencia de manera adecuada. El diseño se aprecia en la Figura 8.

Para el vacío se utilizó una bomba rotatoria SPEEDIVAC ES50 de una fase capaz de alcanzar un vacío de 1,3 mbar (1 mm de Hg). Para aplicar la presión, se utilizó un compresor de

aire que puede entregar hasta 10 bar de presión, el cual se conectó al recipiente donde se encontraba la solución. Este recipiente se conectó a una T que va al recipiente donde va la muestra, pero se separó con una válvula. La otra punta de la T se conectó a la bomba de vacío. La presión a aplicar son 9 bar, respetando el límite que soportarían las piezas del sistema en cuestión.

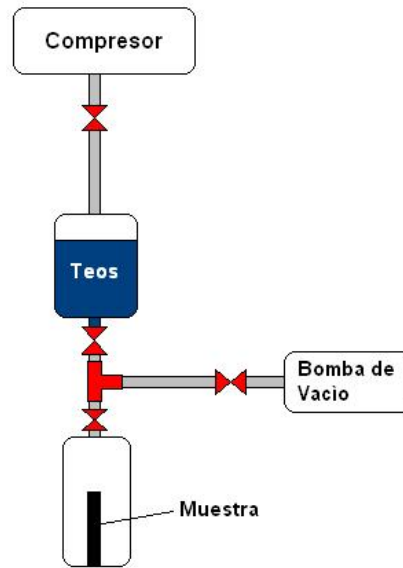


FIGURA 8. SISTEMA IMPREGNACIÓN CON PRESIÓN

El procedimiento consistió en colocar la muestra en el recipiente y abrir la válvula para el vacío, manteniendo cerrada la del compresor. Se encendió la bomba de vacío y se dejó 4 horas. Antes de retirar la bomba de vacío, se llenó el recipiente para la solución con 120 ml de sol-gel (con la válvula del compresor cerrada) y se conectó el compresor al sistema, el cual ya tenía aire suficiente para aplicar la presión de trabajo. Luego se cerró la válvula para el vacío y se abrió la del recipiente con la solución, permitiendo que ésta pase al recipiente donde se encontraba la muestra con vacío. Finalmente, se abrió la válvula del compresor permitiendo que ingrese la presión bajo la cual se realizó la impregnación. La presión se dejó por 12 horas. Una vez transcurrido el tiempo de impregnación, se liberó la presión por la misma válvula donde se conectó la bomba de vacío (desconectándola previamente) y se abrió el recipiente donde se encontraba la muestra, la cual pasó a secarse a un horno a 120°C por 10 horas. El procedimiento completo se repitió 5 veces para aumentar la cantidad de sol-gel absorbida.

### 3.3.4. Impregnación con silicato de sodio

Se realizó otro tipo de impregnación para las probetas de madera de haya (sin pirolizar), a base de silicato de sodio. Esta sustancia tiene la propiedad de diluirse en agua, por lo cual es mucho más fácil y además económico trabajar con ella (1,6 US\$ el litro, comparado con los 74,5 US\$ que cuesta el litro de TEOS). Se utilizaron 30 g de silicato de sodio que se diluyeron con agua hasta completar 120 ml. Con esto se logró una concentración aproximada de la solución de un 25%. Se utilizó la misma instalación de la impregnación con vacío y presión, además de los mismo tiempos.

## 3.4 REDUCCIÓN CARBOTERMAL MEDIANTE EFECTO JOULE (DIRECTO)

Para poder aplicar la electricidad a las muestras se fabricó un par de electrodos en grafito, como el que se muestra en la Figura 9. Cada electrodo consistía en un cilindro de 30 mm de diámetro y 180 mm de largo, con una reducción de área en la punta y un vaciado de 10 mm de diámetro por 3 mm de profundidad. En la fabricación se utilizó un trozo de grafito, el cual se torneó y lijó hasta obtener la geometría de la Figura 9.

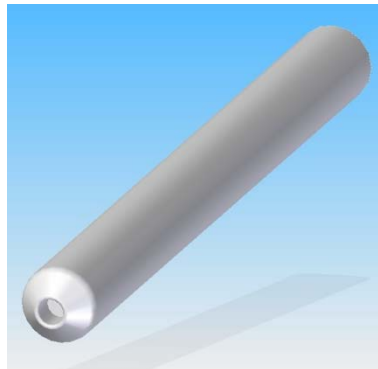


FIGURA 9. ELECTRODO UTILIZADO PARA REDUCCIÓN CARBOTERMAL

Para proveer la electricidad, se utilizó una máquina de soldar de corriente continua trifásica, a través de la cual se pudo manejar la corriente que salía de la máquina y se entregaba al experimento. Esta máquina es capaz de entregar hasta 200 amperes de corriente.

Dado que se necesita calentar la muestra en una atmósfera inerte, los electrodos deben confinarse en un espacio cerrado que soporte alta temperatura. Para esto se utilizó un tubo de alúmina envuelto en lana de vidrio, dentro del cual se colocó la muestra sujeta entre las puntas de los electrodos de grafito, los cuales deben apretar firmemente la muestra evitando que queden espacios entre ésta y la punta del electrodo, los que pudieran generar arcos eléctricos. Por esto es que los electrodos se sitúan en una prensa que genera presión y mantiene apretado el sistema electrodo-muestra.

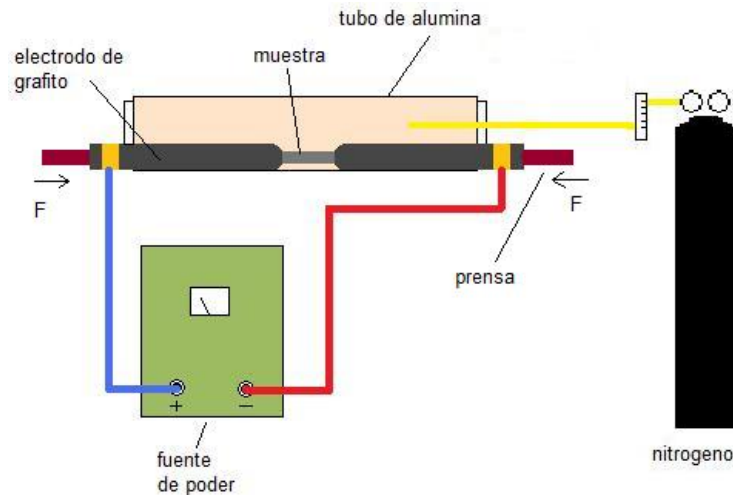


FIGURA 10. DIAGRAMA DE INSTALACIÓN DEL SISTEMA DE CALENTAMIENTO

El otro extremo de los electrodos sale del tubo y es al cual se le conectan los cables de la máquina de soldar, como se aprecia en la Figura 10. Se utiliza nitrógeno como gas inerte, el cual ingresa al sistema mediante una manguera conectada a un flujómetro para controlar el volumen de gas que ingresa en el tiempo. Los extremos del tubo de alúmina se cierran con lana de vidrio y se coloca una termocupla a base de platino en el interior del tubo a través de un corte que se le realizó al mismo.

Para dar inicio al experimento se abrió la llave del nitrógeno fijándola en 300 cc/min, para llenar el tubo y eliminar el oxígeno que queda en el interior. Tres minutos más tarde, se encendió la máquina de soldar, con la corriente al mínimo, ya conectada a los electrodos, cuidando de que los electrodos y las conexiones de la máquina no estén haciendo tierra. La corriente se subió

lentamente 10 amperes cada cinco minutos, hasta llegar a los 120 amperes, donde se dejó hasta alcanzar los 1350°C, máxima temperatura que se alcanzó en los experimentos realizados.

### 3.4.1. Calentamiento en tubo de grafito (Efecto Joule Indirecto)

Dado que la forma común de realizar la reducción carbotermal para obtener el carburo de silicio biomórfico es hacerlo utilizando un horno de alta temperatura, para homologar esta experiencia sin utilizar un horno, se tomó un cilindro de grafito y se ahuecó para convertirlo en un tubo. Dentro de este tubo de grafito se colocó una muestra de haya pirolizada ya impregnada con silicato de sodio utilizando vacío y presión, y dicho tubo se ubicó dentro de otro tubo de mayor diámetro de material refractario. A las puntas del tubo de grafito se le instaló un par de conectores de cobre a las cuales se le conectó la misma máquina de soldar utilizada en la experiencia antes mencionada de efecto Joule. El objetivo era que a través de este mismo fenómeno se calentara el tubo de grafito, en una atmósfera inerte, y que este calor se traspasara a la muestra en su interior, calentándola por radiación, contacto y convección (por el nitrógeno que circulaba). La instalación utilizada era básicamente la misma, pero sin los electrodos y utilizando un tubo un poco más grande de material refractario, en vez del tubo de alúmina.

Se utilizaron los mismos parámetros del calentamiento por efecto Joule, 300 cc/min de nitrógeno, 10 amperes por minuto hasta alcanzar los 1350°C.

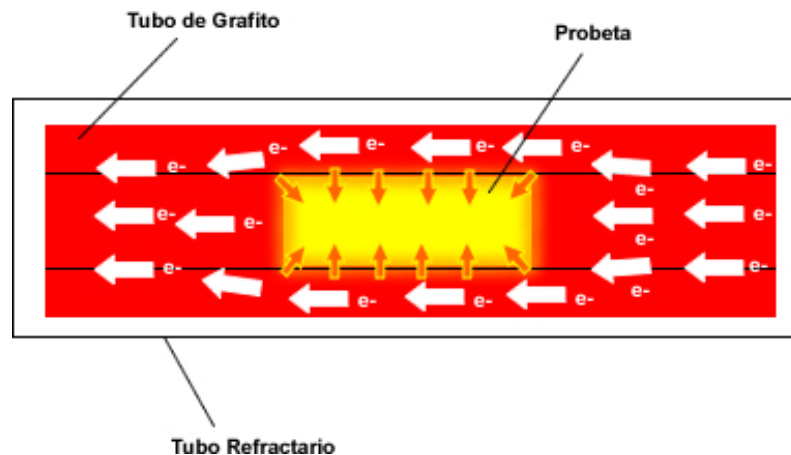


FIGURA 11. DIAGRAMA DEL SISTEMA DE CALENTAMIENTO DE LA PROBETA DENTRO DEL TUBO DE GRAFITO. SE OBSERVA QUE LA CORRIENTE ELÉCTRICA CIRCULA POR LA SUPERFICIE Y LA MUESTRA SE CALIENTA POR RADIACIÓN, CONTACTO Y CONVECCIÓN

## 4. Resultados Experimentales

### 4.1 PIRÓLISIS

Las muestras pirolizadas mostraron una contracción dimensional y una disminución de su masa, como se muestra en las Tabla 2 y Tabla 3.

TABLA 2. RESULTADOS PIRÓLISIS HAYA

Masa Inicial Promedio [g]	Masa Final Promedio [g]	Disminución [%]
18,6	4,3	76,9
Largo Inicial Promedio [mm]	Largo Final Promedio [mm]	
72,7	57,3	21,6
Diámetro Inicial Promedio [mm]	Diámetro Final Promedio [mm]	
20,5	13,6	33,9
Densidad Inicial Promedio [g/mm <sup>3</sup> ]	Densidad Final Promedio [g/mm <sup>3</sup> ]	
$7,7 \times 10^{-4}$	$5,2 \times 10^{-4}$	31,7

TABLA 3. RESULTADOS PIRÓLISIS PINO

Masa Inicial Promedio [g]	Masa Final Promedio [g]	Disminución [%]
12,1	2,7	77,6
Largo Inicial Promedio [mm]	Largo Final Promedio [mm]	
71,6	54,5	24,0
Diámetro Inicial Promedio [mm]	Diámetro Final Promedio [mm]	
19,7	12,2	38,2
Densidad Inicial Promedio [g/mm <sup>3</sup> ]	Densidad Final Promedio [g/mm <sup>3</sup> ]	
$5,5 \times 10^{-4}$	$4,2 \times 10^{-4}$	22,6

Se observó que las probetas de haya presentaron una disminución levemente menor en masa y dimensiones con respecto a las probetas de pino. Pero a pesar de esto, la disminución de la densidad fue mayor que la presentada por las probetas de pino, ya que por naturaleza la madera de haya es más densa que la madera de pino.

También se observó que la disminución del largo de la probeta no es proporcional a la disminución del diámetro de éstas.



## 4.2 IMPREGNACIÓN SIMPLE

Para este procedimiento se utilizaron dos probetas de pino, una pirolizada y una sin pirolizar. Una vez realizada la impregnación y secadas dichas muestras, se procedió a pesarlas nuevamente. En promedio, el aumento de masa en las muestras pirolizadas fue de 0,1 g.

En un análisis EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer) se revisó una de las muestras pirolizadas e impregnadas sin vacío. De acuerdo al resultado que se obtuvo al buscar trazas de silicio, los resultados promedio fueron los siguientes (Tabla 4):

TABLA 4. RESULTADOS DE IMPREGNACIÓN SIN VACÍO DE MUESTRA PIROLIZADA DE PINO

Muestra	Carbono [%pp]	Oxígeno [%pp]	Silicio [%pp]
Sin vacío	89,8	19,4	1,1

La muestra sin pirolizar no fue analizada.

## 4.3 IMPREGNACIÓN CON VACÍO

Al igual que el procedimiento del punto 4.2. se utilizaron dos probetas de pino, una pirolizada y otra sin pirolizar. Después de impregnar las muestras pirolizadas con vacío, se pesaron y se obtuvo un aumento de masa aproximado de 3 g.

En el mismo análisis EDS se analizó una muestra pirolizada e impregnada con vacío. Los resultados promedio se muestran en la Tabla 5:

TABLA 5. RESULTADOS IMPREGNACIÓN CON VACÍO SIMPLE DE MUESTRA PIROLIZADA DE PINO

Muestra	Carbono [%pp]	Oxígeno [%pp]	Silicio [%pp]
Con vacío	78,4	16,4	5,2

Además, se tomó una fotografía con 300x de aumento, mostrada en la Figura 12, donde se puede apreciar algunos de los poros tapados son sílice producto de la impregnación. La probeta sin pirolizar no fue analizada.

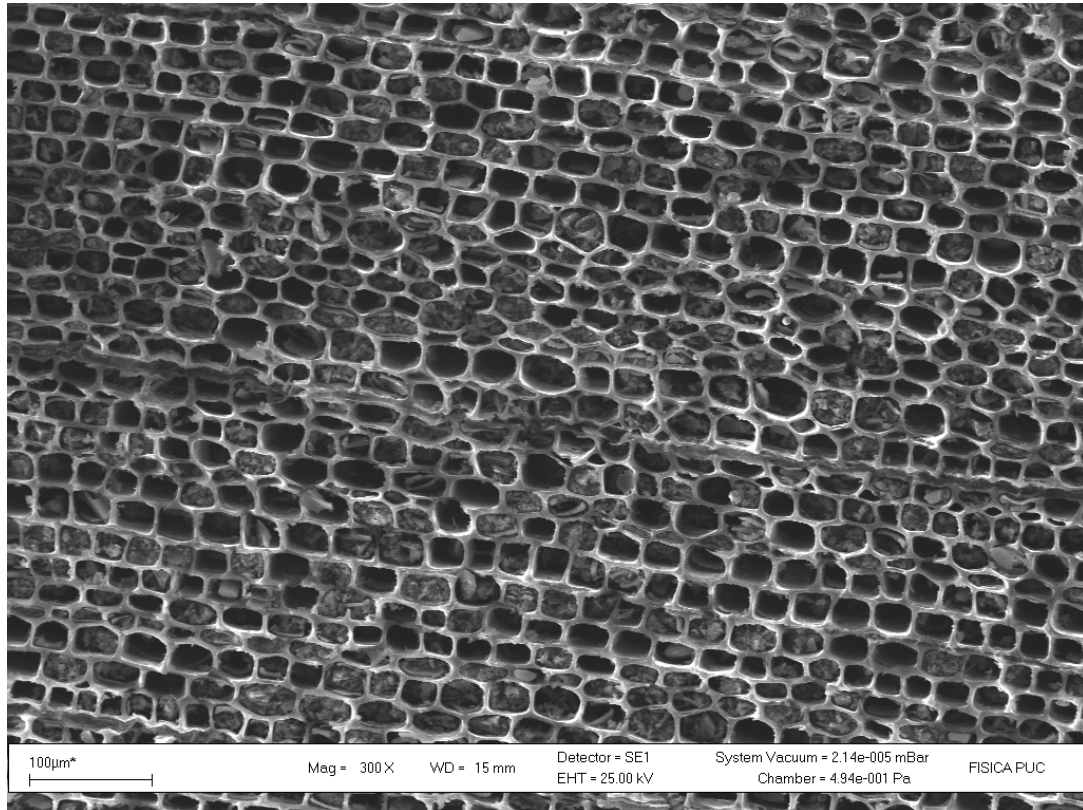


FIGURA 12. MUESTRA DE PINO PIROLIZADA IMPREGNADA CON VACÍO SIMPLE

#### 4.4 IMPREGNACIÓN CON VACÍO Y PRESIÓN

Se impregnaron con sol-gel probetas pirolizadas de pino y de haya, además de probetas sin pirolizar de los mismos tipos de madera. Los resultados se observan en los Gráficos 1 y 2, donde se puede apreciar la diferencia de absorción entre el pino (madera blanda) y la haya (madera dura).

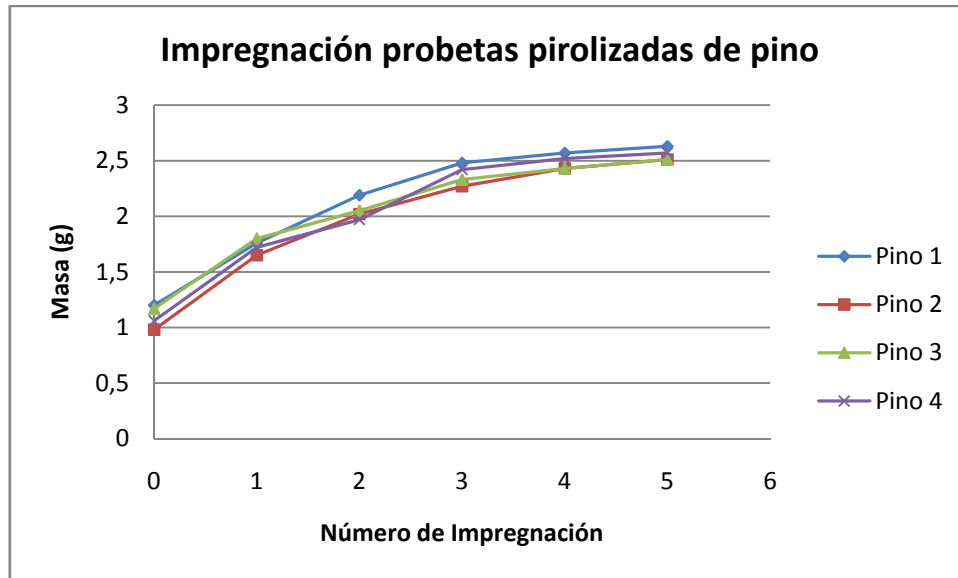


GRÁFICO 1. AUMENTO DE LA MASA DE PROBETAS PIROLIZADAS DE PINO SEGÚN LA CANTIDAD DE VECES QUE SE ÉSTAS SE FUERON IMPREGNADAS

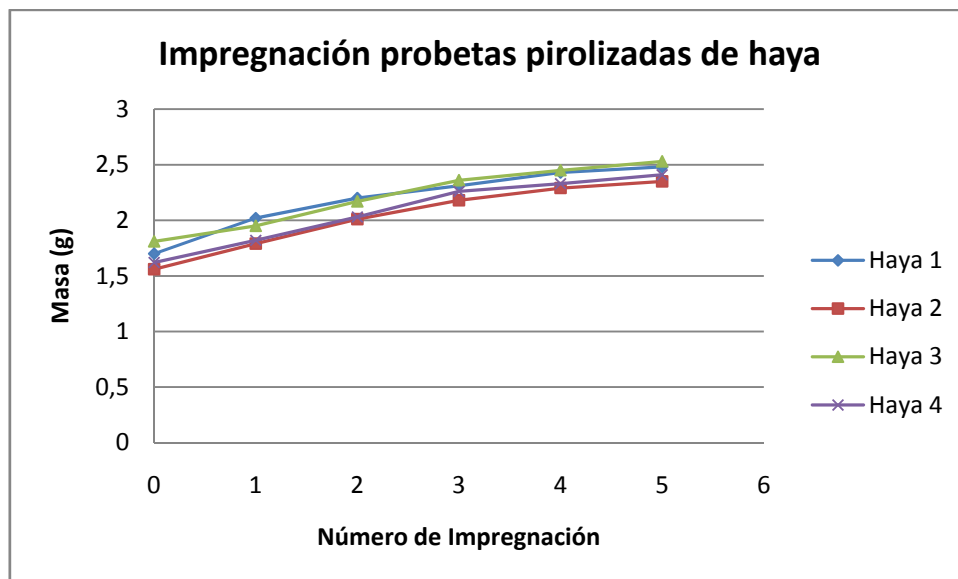


GRÁFICO 2. AUMENTO DE LA MASA DE PROBETAS PIROLIZADAS DE HAYA SEGÚN LA CANTIDAD DE VECES QUE SE ÉSTAS SE FUERON IMPREGNADAS

En los Gráficos 3 y 4, se aprecia la evolución de la impregnación en las probetas no pirolizadas. Para el caso de la haya, se puede apreciar una menor capacidad de absorción de éstas con respecto a las probetas pirolizadas, ya que la pirólisis elimina los materiales que componen la madera y que obstruyen, de cierta manera, los poros donde se puede alojar el sol-gel.

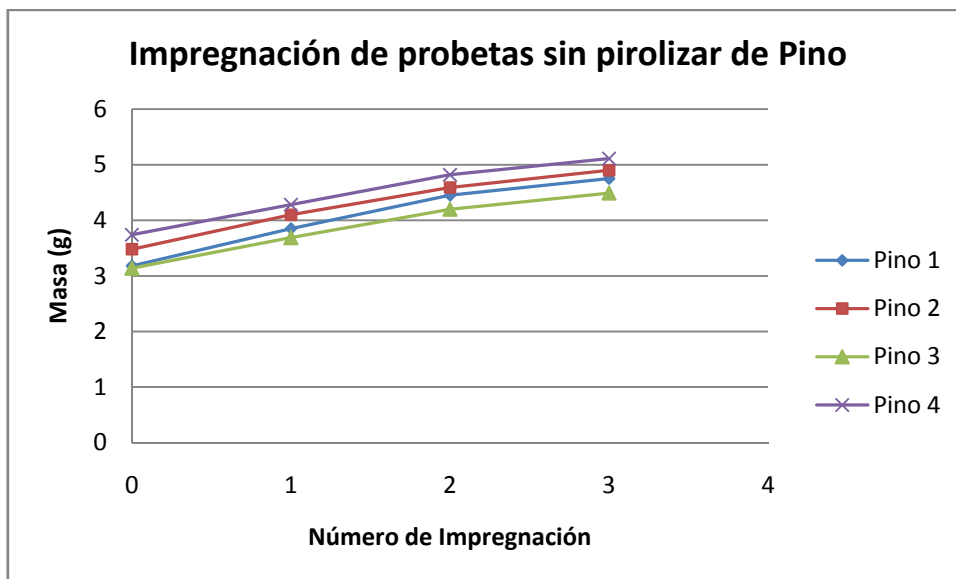


GRÁFICO 3. AUMENTO DE LA MASA DE PROBETAS NO PIROLIZADAS DE PINO SEGÚN LA CANTIDAD DE VECES QUE SE ÉSTAS SE FUERON IMPREGNADAS

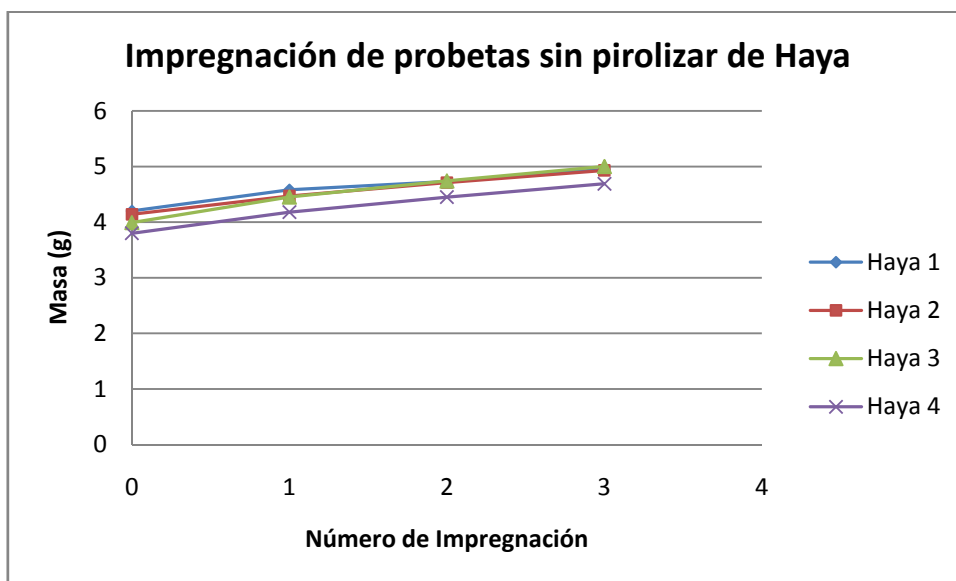


GRÁFICO 4. AUMENTO DE LA MASA DE PROBETAS NO PIROLIZADAS DE HAYA SEGÚN LA CANTIDAD DE VECES QUE SE ÉSTAS SE FUERON IMPREGNADAS

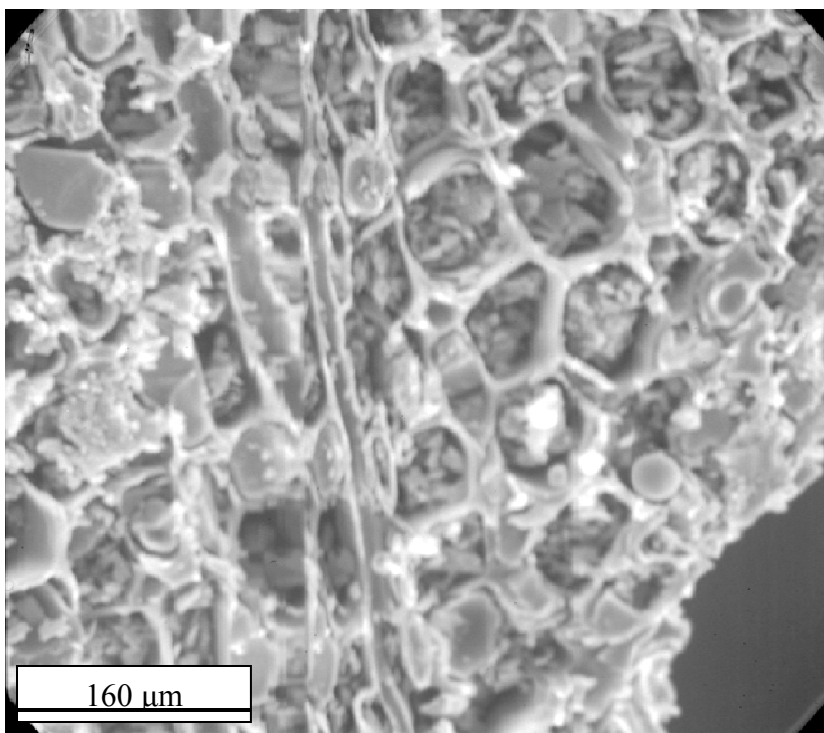
Para el caso de las probetas de los Gráficos 3 y 4, la pirólisis se realizó después de la impregnación. Dichas muestras, después de la pirólisis, quedaron con un aspecto plateado, como muestra la Figura 13, y con la superficie aparentemente más dura, lo que indicaba probable

presencia de carburo de silicio. Cabe destacar que este recubrimiento se alcanzó después de sólo una hora a 1050°C. Pese a esto, se realizó un corte transversal y se observó que el recubrimiento plateado era meramente superficial y de comportamiento frágil.



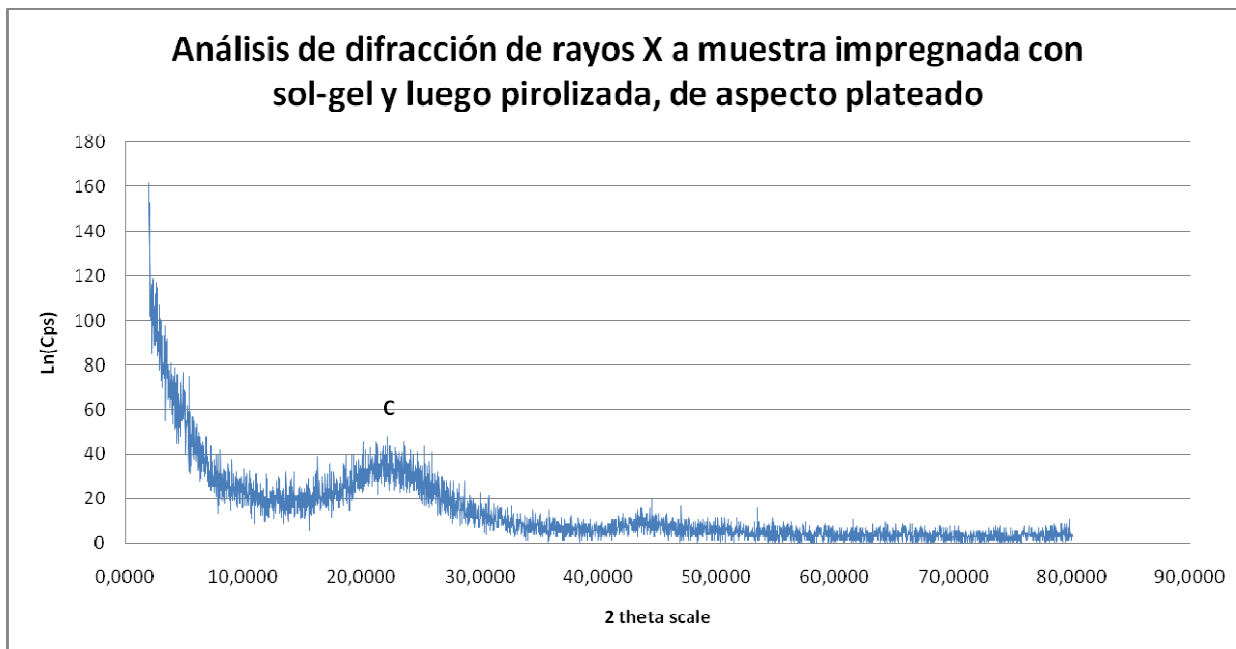
**FIGURA 13. MUESTRA DE PINO IMPREGNADA CON SOL-GEL UTILIZANDO VACIO Y PRESIÓN, Y LUEGO PIROLIZADA. POSEE ASPECTO PLATEADO.**

A la muestra de la Figura 13 se le realizó un análisis por microscopía de barrido con 200x de aumento, cuya imagen se tiene en la Figura 14. Se puede apreciar que todos los poros se encuentran tapados, pero no se alcanza a notar el recubrimiento en el borde.



**FIGURA 14. FOTO DE MICROSCOPÍA DE BARRIDO DE MUESTRA DE PINO IMPREGNADA CON VACÍO Y PRESIÓN (3 IMPREGNACIONES), Y LUEGO PIROLIZADA 200X DE AUMENTO**

Para poder dilucidar si el recubrimiento plateado que presentaba la muestra de la Figura 13 era efectivamente carburo de silicio, se procedió a realizar un análisis de difracción de rayos X, cuyo resultado se aprecia en el Gráfico 5.



**GRÁFICO 5. RESULTADO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MUESTRA DE PINO IMPREGNADA CON SOL-GEL Y PIROLIZADA, LA CUAL POSEÍA ASPECTO PLATEADO**

El Gráfico 5 no presenta peaks de carburo de silicio, solamente indica la presencia de carbono amorfo.

#### 4.5 IMPREGNACIÓN CON SILICATO DE SODIO

La impregnación con silicato de sodio de las muestras de haya sin pirolizar, se realizó con vacío y presión, repitiendo el método tres veces, tomando en cuenta los resultados que se habían obtenido de las impregnaciones de sol-gel. Los resultados se aprecian en el Gráfico 6.

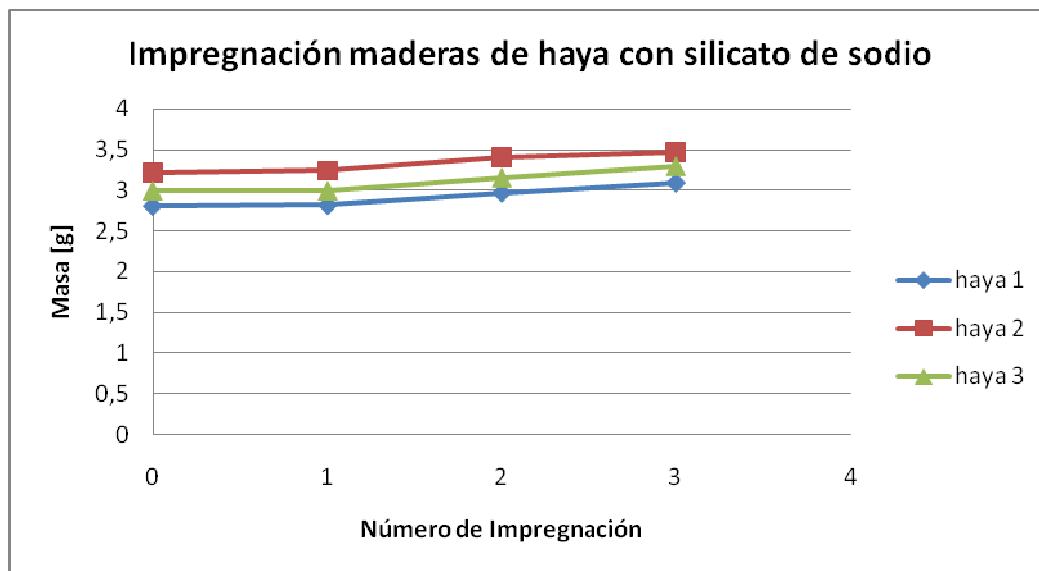


GRÁFICO 6. AUMENTO DE MASA DE PROBETAS DE HAYA SIN PIROLIZAR SEGÚN LA CANTIDAD DE VECES QUE FUERON IMPREGNADAS CON SILICATO DE SODIO AL 25%

Una vez impregnada la muestra, se realizó el proceso de pirólisis con los mismos parámetros utilizados en las otras experiencias. La muestra quedó con la superficie, aparentemente, más dura, pero más opaco que las maderas impregnadas con sol-gel. Se puede observar en la Figura 15.



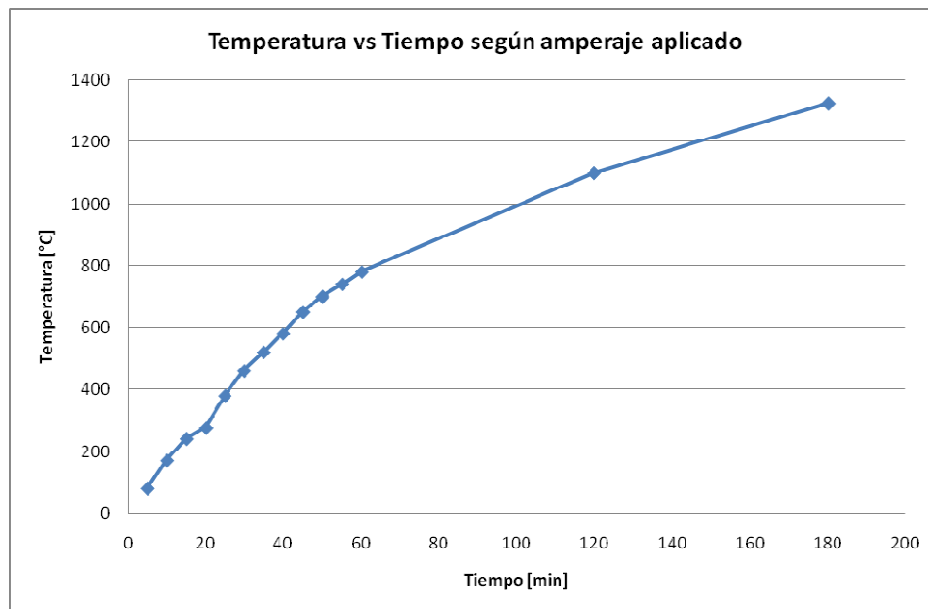
FIGURA 15. MUESTRA DE HAYA IMPREGNADA CON SILICATO DE SODIO Y POSTERIORMENTE PIROLIZADA

#### 4.6 APLICACIÓN DE EFECTO JOULE DIRECTO SOBRE PROBETAS IMPREGNADAS CON SOL-GEL

Se desarrollaron numerosas pruebas para probar el sistema inicial, considerando que no existen referencias de esta experiencia. Primero se intentó con electrodos de diámetro similar al

de la muestra y puntas cónicas, para asentar de mejor manera la muestra, la cual también debería tener puntas cónicas. Esta prueba se realizó con una máquina de soldar de corriente alterna monofásica. Con este montaje, usando corrientes entre 40 y 50 amperes, se lograron temperaturas de alrededor de 500°C, pero se tenía el siguiente problema: La transmisión de corriente eléctrica cesaba una vez que iban transcurridos entre 40 minutos y 1 hora de experimento, dependiendo de la cantidad de corriente que estuviera circulando en dicho momento. Esto se debía al mecanismo de seguridad de la máquina, que después de alcanzar cierta temperatura encendía un sensor que apagaba la máquina, previniendo que ésta se quemara. Este problema se solucionó utilizando otra máquina de soldar de corriente continua, la cual se menciona en el punto 3.4 de la metodología. Además se modificó la geometría de los electrodos para prevenir que éstos se calentaran demasiado, utilizando los de la Figura 9. El diseño final es el mencionado en la Figura 10 de la metodología.

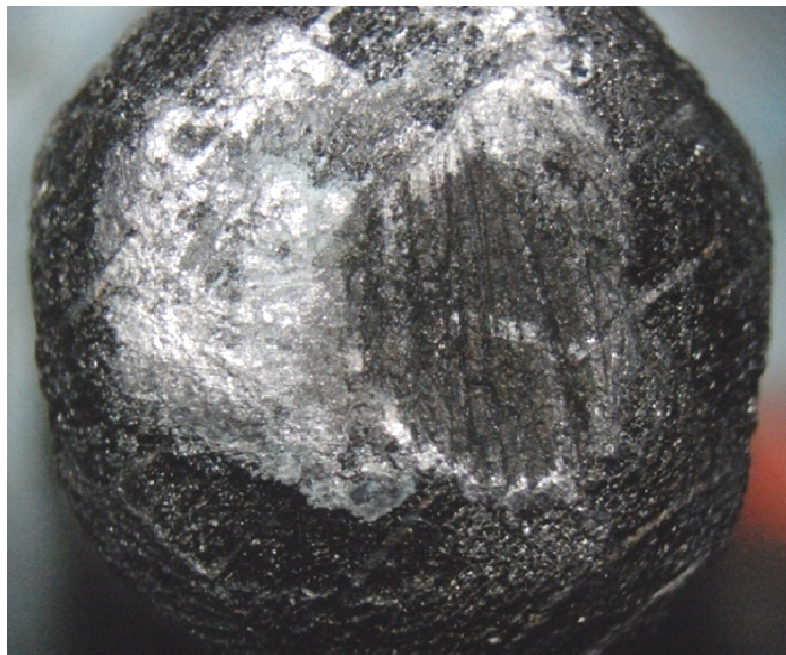
Dado que se realizaron múltiples pruebas, se obtuvieron distintas curvas de calentamiento y distintas temperaturas finales, pero el comportamiento de la curva era similar en todos los casos, el cual se puede observar en el Gráfico 7, que corresponde al calentamiento de una de las probetas pirolizadas de pino impregnadas con sol-gel.



**GRÁFICO 7. AUMENTO DE LA TEMPERATURA CON RESPECTO AL TIEMPO, DE UNA PROBETA DE PINO PIROLIZADA E IMPREGNADA CON SOL GEL EN SU CALENTAMIENTO POR EFECTO JOULE**



Siguiendo el procedimiento mencionado en el punto 3.4 de la metodología, después de dos horas de experimento (se cortó la corriente eléctrica después de producirse un arco eléctrico), y de acuerdo al resultado de la difracción de rayos X del Gráfico 8, se puede decir que se obtuvo carburo de silicio en el extremo positivo de una muestra de haya, la cual había sido pirolizada y luego impregnada con sol-gel, la cual será indicada como *Probeta 1*. Una vista ampliada de la muestra se puede observar en la Figura 16, donde la zona más gris es el carburo de silicio.



**FIGURA 16. PROBETA 1, DESPUES DEL EFECTO JOULE, DONDE SE APRECIA UNA ZONA CON CARBURO DE SILICIO**

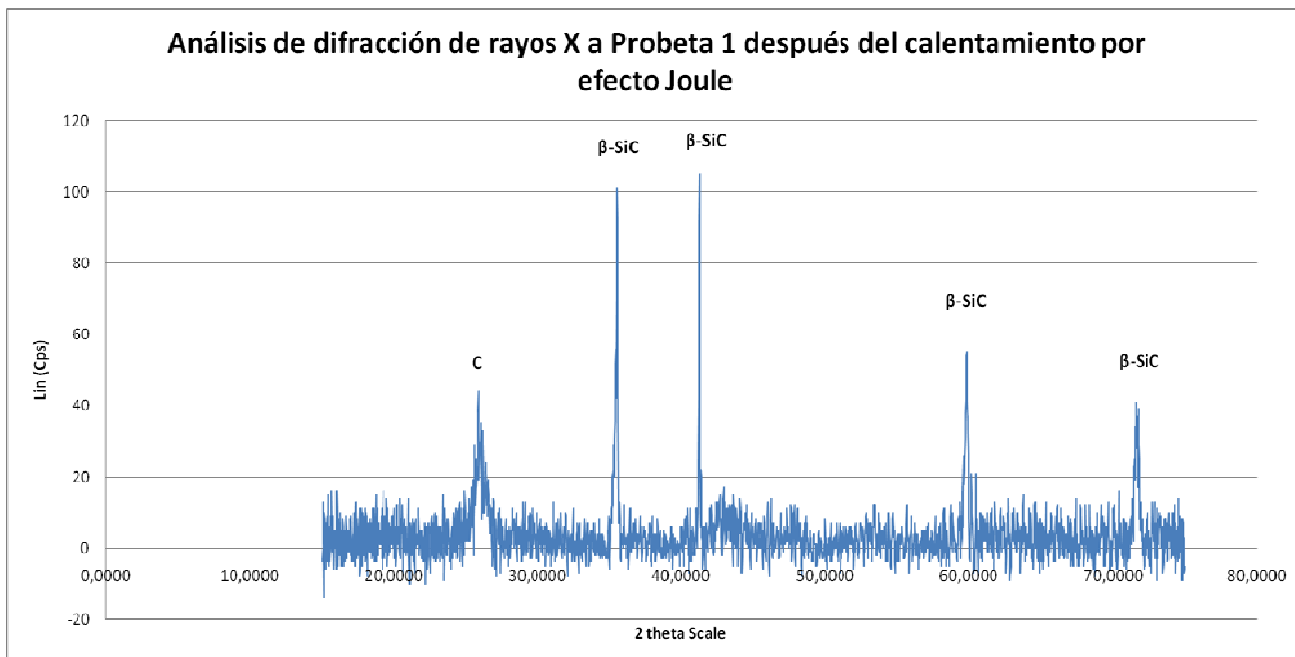
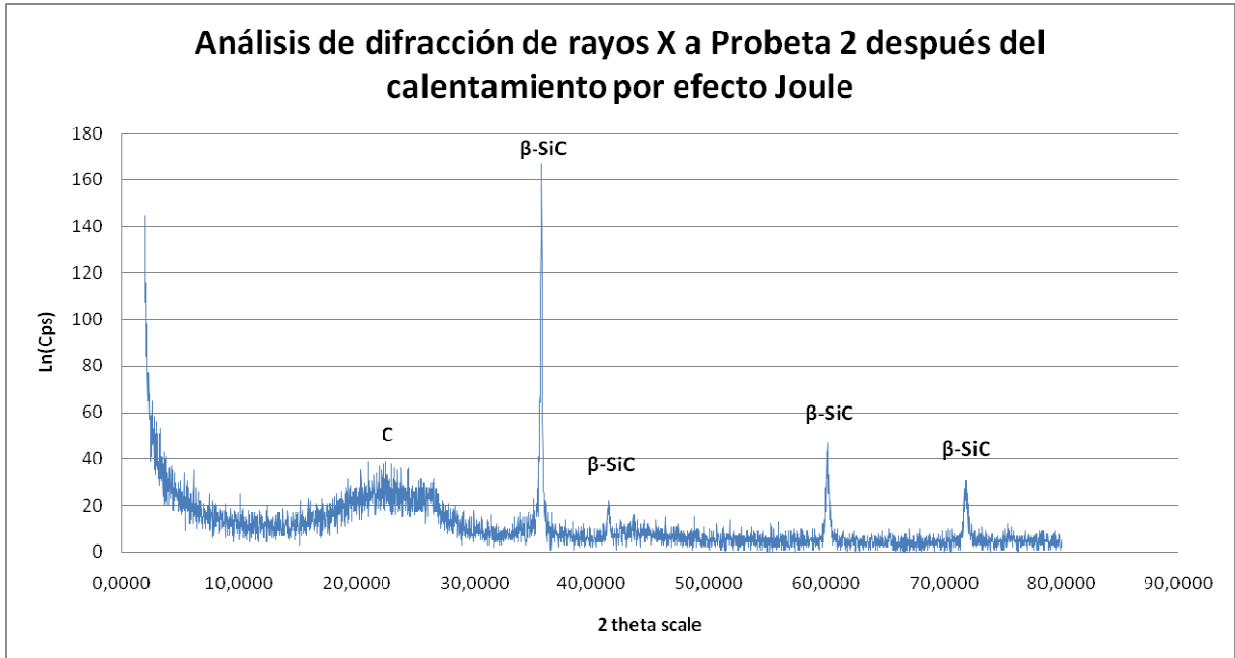
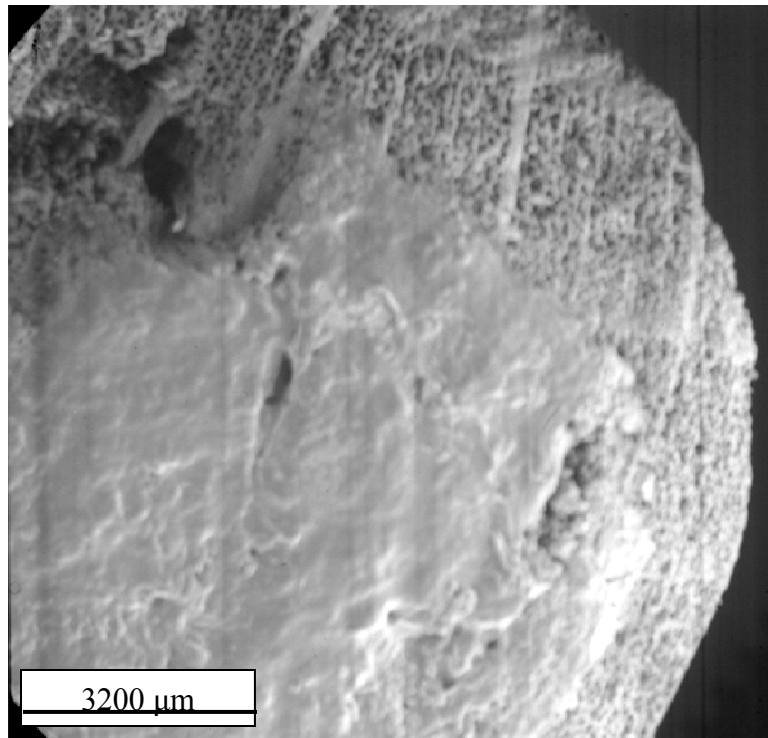


GRÁFICO 8. RESULTADO DE DIFRACCION DE RAYOS X DE LA MUESTRA DE LA FIGURA 16 (PROBETA 1)

Además se desarrollaron otros experimentos donde el resultado logrado fue similar, obteniendo carburo de silicio en los contactos y manchas de éste en los costados de la muestra. Uno de estos resultados se consiguió sobre una madera impregnada y luego pirolizada de pino, la cual será llamada de aquí en adelante *Probeta 2*, que mostró carburo de silicio en ambos contactos, de acuerdo al resultado de la difracción de rayos x mostrado en el Gráfico 9. Esta última completó tres horas en la instalación a 1350°C. En la Figura 17 se tiene una vista ampliada 10 veces por microscopía electrónica de barrido de la probeta recién mencionada. Además, se realizó un acercamiento de 100x a la zona con carburo de silicio y se obtuvo la fotografía de la Figura 18, donde se aprecia con más detalle la superficie levemente rugosa que parece recubrir la madera.



**GRÁFICO 9. RESULTADO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE PROBETA 2 DESPUÉS DEL CALENTAMIENTO POR EFECTO JOULE**



**FIGURA 17. IMAGEN DE MICROSCOPIA DE BARRIDO DE LA PROBETA 2, AUMENTADA 10X DONDE SE APRECIA CARBURO DE SILICIO**

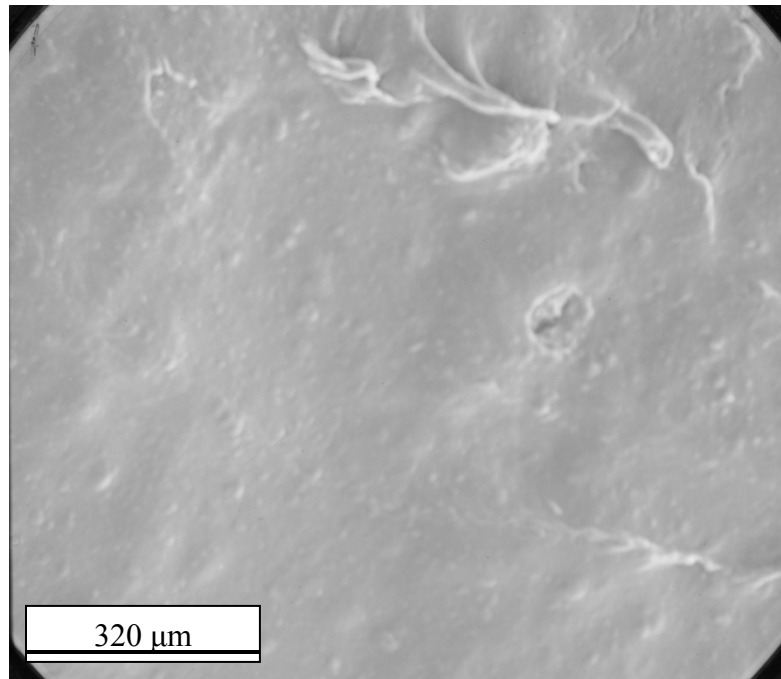


FIGURA 18. AUMENTO DE 100X DE LA FIGURA 17

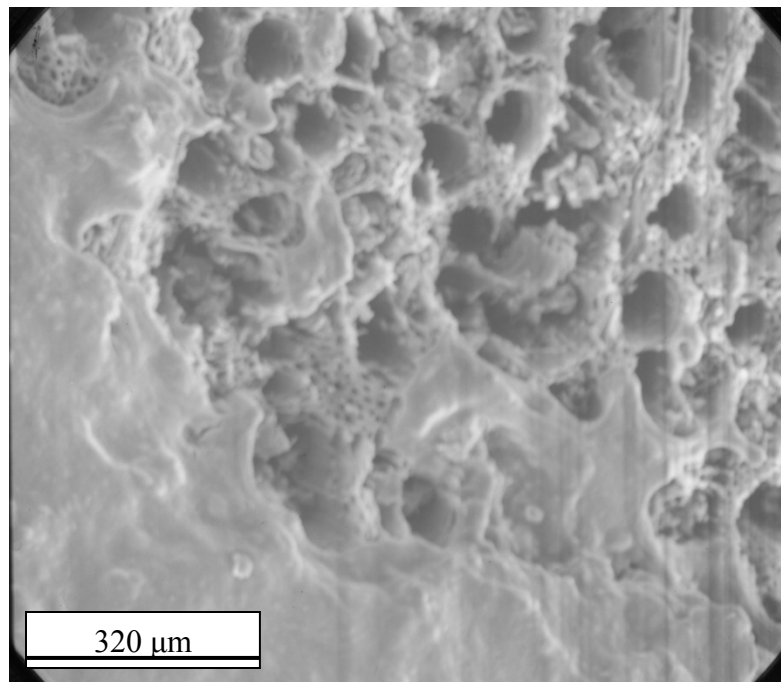
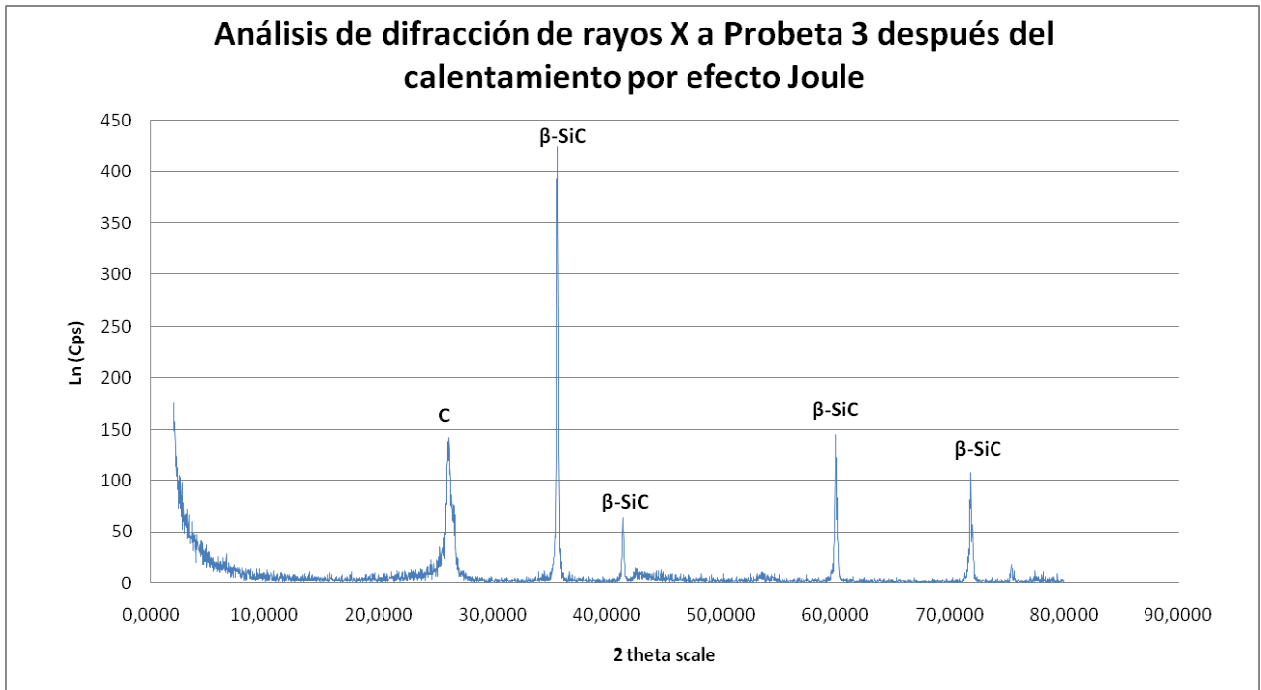


FIGURA 19. INTERFAZ DEL CARBURO DE SILICIO CON POROS DE LA PROBETA 2. AUMENTO DE 100X

En la Figura 19 se tiene otra fotografía de microscopia electrónica de barrido aumentada 100 veces, donde se puede apreciar la zona que el recubrimiento no alcanzó a cubrir por completo, donde se observan los poros y como el recubrimiento se instala sobre la muestra.

#### 4.7 APLICACIÓN DE EFECTO JOULE INDIRECTO SOBRE PROBETA IMPREGNADA CON SILICATO DE SODIO

Para la muestra de haya de la Figura 15, de aquí en adelante llamada Probeta 3, la aplicación del efecto Joule se realizó de forma indirecta, lo que quiere decir que la corriente eléctrica no pasó a través de la muestra. El procedimiento es el mencionado en el punto 3.4.1. de la metodología. La Probeta 3, al igual que las probetas 1 y 2, presentó una transformación a carburo de silicio, como se puede apreciar en el resultado de la difracción de rayos X del Gráfico 10. Pese a que simple vista la probeta no parecía haberse transformado como las Probetas 1 y 2, la difracción indicó lo contrario.



**GRÁFICO 10. RESULTADO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE PROBETA 3 DESPUÉS DEL CALENTAMIENTO POR EFECTO JOULE**

## 5. Análisis y Discusión de Resultados

La presencia de carburo de silicio visible en el extremo positivo de la muestra calentada por efecto Joule (Figura 16), se debe a una serie de factores:

- **Efecto Peltier:** Dado que las probetas estuvieron sometidas a una corriente continua, la cual fue suministrada a través de electrodos de grafito, se produjo una unión de dos materiales en la interfaz entre la probeta y el electrodo. De acuerdo a la dirección de la corriente (entra por el lado negativo y sale por el lado positivo) y la ubicación de la probeta entre los electrodos, entonces corresponde que el lado positivo de la muestra haya sufrido mayor calentamiento que el lado negativo. Cabe destacar que concuerda la diferencia de densidades y la dirección de la corriente, ya que el electrodo de grafito es de mayor densidad que la probeta de madera pirolizada.
- **Efecto Thomson:** La probeta se encontraba entre dos electrodos de grafito que, al igual que la muestra, fueron calentados por efecto Joule. Esto significa que la muestra se encontraba sometida a un gradiente térmico a causa del efecto Peltier que se estaba produciendo en los extremos. Considerando la dirección de la corriente que circulaba por la muestra, se puede afirmar la presencia de calentamiento por efecto Thomson en ella. De acuerdo a la Figura 20, la corriente entra en contra del gradiente térmico, calentando la muestra.

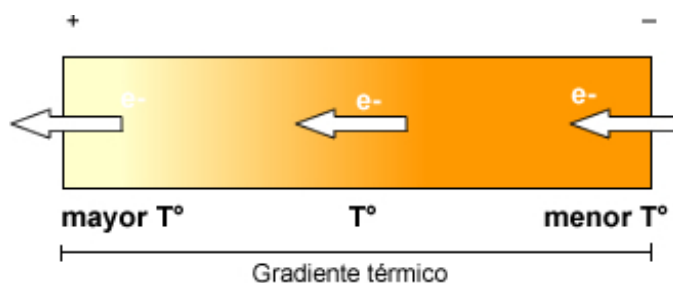


FIGURA 20. DIAGRAMA REPRESENTATIVO DE LA CIRCULACIÓN DE LA CORRIENTE ELÉCTRICA Y LOS GRADIENTES DE TEMPERATURA PRESENTES EN LAS MUESTRAS CALENTADAS POR EFECTO JOULE

- **Naturaleza semiconductor del carburo de silicio:** Una vez que la transformación a carburo de silicio inicia, la naturaleza semiconductor y por ende de menor resistencia eléctrica del material, produce una baja en la temperatura de esa zona. Al reducir su

resistencia, permite que la corriente atraviese la zona transformada hasta llegar a la zona aún sin transformar. Así, la transformación se produce en forma de barrido.

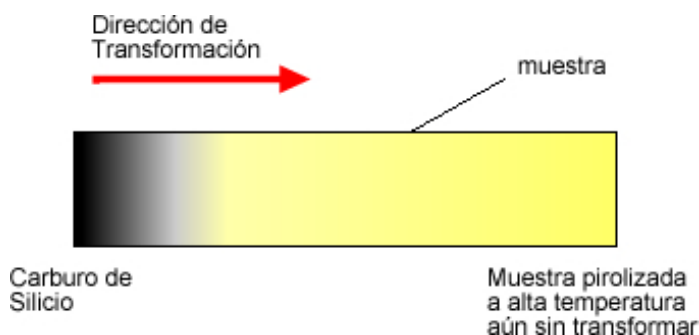


FIGURA 21. DIAGRAMA DE AVANCE DE TRANSFORMACIÓN DE MUESTRA PIROLIZADA A CARBURO DE SILICIO

Los tres factores mencionados anteriormente concuerdan con los resultados obtenidos en las muestras impregnadas con sol-gel, en los cuales se obtuvo carburo de silicio sólo en el extremo positivo de la muestra. Esto indica que pese a que se registró una temperatura promedio de término de la experiencia de  $1350^{\circ}\text{C}$ , en el extremo positivo la temperatura fue lo suficientemente más alta como para lograr la transformación. Estos factores se presentaron a causa del uso de corriente continua para realizar los experimentos, ya que en caso de haber utilizado corriente alterna, probablemente ninguno de estos efectos se habría presentado, por la alternancia en la dirección de la corriente.

Los análisis de difracción de rayos X mostraron presencia de carburo de silicio en todas las probetas ensayadas con efecto Joule, pero también indicaron presencia de carbono amorfo, lo que implica que ninguna de las probetas se transformó por completo. El caso de la Probeta 3, impregnada con silicato de sodio y calentada en el tubo de grafito, presentó un diagrama de difracción de rayos X con peaks más altos y con menos ruido, atribuible a que esta probeta era de mayor tamaño y que, por la naturaleza del calentamiento, la transformación fue homogénea (no de tipo barrido), por lo cual se obtuvo mayor cantidad de carburo de silicio.

Los arcos eléctricos eran un problema muy importante a evitar, ya que pese a que alcanzan con facilidad altas temperaturas, éstos destruyen las muestras, cortando la continuidad eléctrica y evitando que se logre la transformación. Este fue el principal impedimento para no

lograr una transformación completa a carburo de silicio, ya que fueron numerosas las muestras que se destruyeron a causa de este fenómeno.

Con respecto al gráfico de calentamiento (Gráfico 7), se aprecia que la velocidad de calentamiento en un principio es rápida, pero a tres cuartos de hora de experimento, la velocidad comienza a estancarse, lo que se corresponde con el comportamiento del calor específico del material. Como ejemplo se tiene en la Figura 22 el calor específico de distintos tipos de carbonos versus la temperatura, indicando que a mayor temperatura es más difícil subir un grado más la temperatura del material. Este comportamiento, junto a los tres factores que se mencionaron al inicio de este capítulo, concuerda con los resultados obtenidos de temperatura en el proceso de calentamiento, donde a medida que se aumentaba la corriente para elevar la temperatura, ésta última cada vez aumentaba menos y era más difícil lograr temperaturas mayores a las ya alcanzadas.

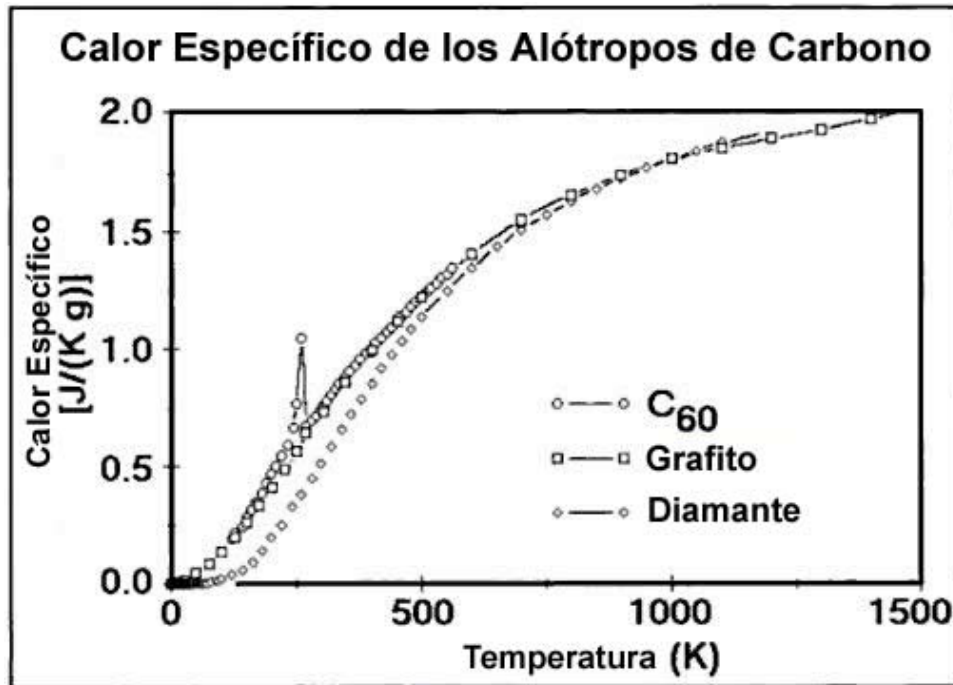


FIGURA 22. CURVA DEL CALOR ESPECÍFICO DE DISTINTAS FORMAS DE CARBONO [12]



## 6. Conclusiones

Los resultados obtenidos indican que es factible sintetizar carburo de silicio biomórfico utilizando probetas de madera pirolizada y sin pirolizar, impregnadas con sol-gel y con silicato de sodio, a través de un calentamiento por efecto Joule.

Se puede concluir que la infiltración con silicio de la madera pirolizada y la madera sin pirolizar a temperatura ambiente, es factible. Para obtener mayores cantidades de silicio en las muestras, el procedimiento de impregnación se debe repetir las veces que sea necesario, antes de alcanzar la saturación. Además se concluye que el mejor método de impregnación es con vacío y bajo presión, dado que la cantidad absorbida de silicio por las muestras es mucho mayor que cuando sólo se aplicó vacío. Esto ocurrió en todos los casos, tanto muestras sin pirolizar como muestras pirolizadas.

También se concluye que es factible la impregnación de muestras de maderas con silicato de sodio, al igual que la obtención de carburo de silicio biomórfico a partir de dichas muestras utilizando calentamiento por efecto Joule.

## 7. Recomendaciones

Para futuras experiencias se recomienda diseñar y fabricar un horno de tubo con apertura longitudinal para facilitar el posicionamiento de las probetas, además de incluir un sistema de apriete de los electrodos para prevenir cualquier problema con los arcos eléctricos. La idea de este horno es que pueda soportar vacío y que posea entradas para la conexión eléctrica, incluyendo los electrodos, que soporten altas temperaturas. Además se recomienda que posea una entrada para una termocupla y una ventana para poder instalar las muestras de forma adecuada. En este caso, se deben utilizar lentes con filtros ópticos para evitar encandilarse con la experiencia mientras se trabaja. Nunca se debe olvidar utilizar los implementos de seguridad ya que las temperaturas que se alcanzan son muy altas.

Considerando los efectos termoeléctricos y las propiedades de calor específico de los carbones, el método de calentamiento por efecto Joule, requiere de energías muy altas para lograr la conversión para fabricar el carburo de silicio. Utilizar un horno de calentamiento por radiación es una forma mucho más limpia de transformar una muestra de este tipo, ya que el calor se aplica de forma externa y, considerando la ley cero de la termodinámica, la muestra podría alcanzar la temperatura necesaria en menor tiempo con respecto al efecto Joule.

Dados los resultados obtenidos de la Probeta 3 impregnada con silicato de sodio, se recomienda indagar en este tipo de impregnación en el área de la fabricación de carburo de silicio biomórfico, especialmente por el bajo costo que tiene el silicato de sodio comparado con el TEOS, siendo alrededor de 40 veces más barato.

# Bibliografía

1. *Síntesis de materiales cerámicos biomórficos*. **Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga**. 2006, An. Quím., 102 (2), págs. 25-30.
2. **Harris, Gary L.** *Properties of Silicon*. Washington DC, USA : Inspec, 1995.
3. *Biomorphic SiC: A New Engineering Ceramic Material*. **A.R. de Arellano-López, J. Martínez-Fernández**. s.l. : International Journal of Applied Ceramic Technology, Vol. 1, 2004 (56-67).
4. **Walker, John C. F.** *Primary Wood Processing, Principles and Practice*. Christchurch, New Zealand : Springer, 2006.
5. **Moldoveanu, S. C.** *Analytical Pyrolysis of Natural Organic Polymers*. Macon, USA : Elsevier, 1998.
6. **C.Jeffrey Brinker, George W.Scherer**. *Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. s.l. : Academic Press, 1990.
7. *Preparation and properties of porous picocellular SiC Ceramics by reactive infiltration of Si vapor into carbonized basswood*. **al., Jun-Min Qian et.** Xian : Materials Chemistry and Physics, Vol 81, 2003 (648-653).
8. *Preparation of biomorphic SiC ceramics by carbothermal reduction of oak wood charcoal*. **al., Jun-Min Qian et.** Xian : Materials Science and Engineering A, Vol 371, 2004 (229-235).
9. **Bustos, R.A. Mena**. *Factibilidad de sintetizar SiC a partir de madera de haya como precursor*. Memoria. Ingeniero Civil Mecánico. Santiago : Universidad de Chile, 2008.
10. **Tritt, Terry M.** *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I, Vol 69*. Clemson, South Carolina : Academic Press, 2001.
11. **D.M.Rowe**. *CRC Handbook of Thermoelectrics*. Florida : CRC Press LLC, 1995.

12. **Wunderlich, Bernhard.** *Thermal analysis of polymeric materials.* s.l. : Springer, 2005.
13. **Marina Presas Mata, Universidad Politécnica de Madrid.** *Microestructura y propiedades mecánicas del SiC biomórfico.* 2003-2004. Trabajo de Investigación Tutelado.
14. *Optimized vacuum/pressure sol impregnation processing of wood for the synthesis of porous.,.* **Locs, J., et al.** Riga, Latvia : Journal of Eur. Ceram. Soc., Vol 29, 2008 (1513-1519).
15. *Preparation of porous SiC ceramic with a woodlike microstructure by sol-gel and carbothermal reduction processing.* **al., Jun-Min Qian at.** Xi' an, China : Eur. Ceram. Journal, Vol 24, 2004 (3251-3259).
16. *Reactive Melt Infiltration Processing of Biomorphic Si-Mo-C Ceramics from wood.* **Omprakash Chakrabarti, Lars Weisensel and Heino Sieber.** Kolkata, India & Erlangen, Germany : J. Am. Ceram. Soc., Vol 88, 2005 (1792-1798).
17. **Durán, J.E. Toro.** *Factibilidad de obtener SiC biomórfico a partir de madera de pino.* Memoria. Ingeniero Civil Mecánico. Santiago : Universidad de Chile, 2008.