

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

ESTUDIO DE LA PREPARACION DE NITRURO DE SILICIO

(  $Si_3 N_4$  )

No. 260

María Patricia ALBANO

1991

DOMICILIO Autos   
A   
Fecha 27-V-91   
Inv. L. 73240 ..... B. 53680



## AGRADECIMIENTOS

Agradezco muy especialmente al Doctor Alberto Néstor Scian por la inmensa colaboración prestada en la realización del presente trabajo,

y al Doctor Enrique Pereira por su contribución en el desarrollo del mismo.

Someto el presente trabajo, realizado en el Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), bajo la dirección del Dr. Enrique Pereira, a consideración de las autoridades correspondientes para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas.

# I N D I C E

## CAPITULO 1

	Pág.
1. <u>GENERALIDADES Y ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.</u>	1
1.1. INTRODUCCION.	1
1.2. OBJETIVOS.	3
1.3. GENERALIDADES.	4
1.3.1. <u>Composición Química. Estructura.</u>	4
1.3.2. <u>Métodos de Preparación de polvos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></u>	6
1.3.3. <u>Características de polvos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> producidos por distintos métodos.</u>	13
1.3.4. <u>Densificación de cerámicos producidos con polvos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.</u>	14
1.3.4.1. Sinterización en fase líquida.	15
1.3.4.2. Influencia de las características del polvo de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> en el comportamiento de sinterización.	18
1.3.5. <u>Procesos de consolidación de polvos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Propiedades correlacionadas.</u>	[21
1.3.6. <u>Dificultades que presenta el Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.</u>	24
1.3.7. <u>Usos y Aplicaciones.</u>	27
1.4. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS. NITRURACION DEL POLVO DE SI.	36
1.4.1. <u>Introducción.</u>	36
1.4.2. <u>Estudios con Si de alta pureza.</u>	41
1.4.3. <u>Estudios con polvo de Si comercial.</u>	43
1.4.4. <u>Consideraciones finales sobre la bibliografía.</u>	46

## CAPITULO 2

2. <u>PARTE EXPERIMENTAL.</u>	49
2.1. SILICIO.	49
2.1.1. <u>Propiedades Fisicoquímicas.</u>	49
2.1.2. <u>Molienda.</u>	49
2.1.3. <u>Caracterización.</u>	51

	Pág.
2.1.3.1. Si Original,	51
2.1.3.2. Si molido en molino oscilante en aire.	56
2.1.3.3. Si molido en molino oscilante en atmósfera de N <sub>2</sub> .	63
2.1.3.4. Si molido en molino "Jet",	63
2.1.3.5. Consideraciones sobre 2.1.3.2., 2.1.3.3. y 2.1.3.4.	67
2.2. ATMOSFERA DE NITRURACION.	68
2.3. TRATAMIENTO TERMICO DE LAS MUESTRAS,	68
2.3.1. <u>Equipo de Alta Temperatura.</u>	68
2.3.2. <u>Corridas Exploratorias.</u>	71
2.3.2.1. Control de la atmósfera de nitruración.	71
2.3.2.2. Selección del polvo de Si.	78
2.3.2.3. Selección de las temperaturas de trabajo.	80
2.3.3. <u>Condiciones Operativas.</u>	82
2.3.4. <u>Método Operativo.</u>	82
2.4. METODO DE ANALISIS.	83
2.4.1. <u>Equipo Utilizado.</u>	83
2.4.2. <u>Análisis de las Muestras.</u>	83
2.4.3. <u>Método del estándar externo: Procedimiento, Esquema de lectura y cálculo.</u>	88
2.5. SEGUIMIENTO DE LAS REACCIONES POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.	90
2.6. ENSAYOS PARALELOS.	90

### CAPITULO 3

3. <u>REACCIONES HETEROGENEAS SOLIDO-FLUIDO. ASPECTOS CINETICOS.</u>	91
3.1. GENERALIDADES.	91
3.2. MODELOS CINETICOS PARA CONTROL POR PROCESOS INTERFACIALES.	92
3.2.1. <u>Control por Reacción Química.</u>	92
3.2.2. <u>Control por nucleación y crecimiento cristalino.</u>	93
3.2.2.1. Nucleación. Descripción termodinámica del proceso.	93



3.2.2.2. Crecimiento cristalino. Conceptos Termodinámicos y Cinéticos.	96
3.2.2.3. Modelos cinéticos para los procesos de Nucleación y crecimiento cristalino.	98
3.3. MODELOS CINÉTICOS DE CONTROL POR PROCESOS DIFUSIONALES.	100
3.3.1. <u>Control por difusión a través de la capa límite gaseosa.</u>	100
3.3.2. <u>Control por difusión a través de la Capa de Producto.</u>	100
<u>CAPITULO 4</u>	
4. <u>RESULTADOS</u>	104
<u>CAPITULO 5</u>	
5. <u>ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.</u>	114
5.1. INTERPRETACION DE LAS CURVAS % vs t.	114
5.2. MECANISMOS DE REACCION Y PARAMETROS CINÉTICOS.	118
5.2.1. <u>Mecanismo de Formación de <math>\beta</math>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.</u>	118
5.2.1.1. Obtención de parámetros cinéticos.	118
5.2.1.2. Análisis de los resultados cinéticos.	129
5.2.2. <u>Mecanismo de Formación de <math>\alpha</math>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.</u>	133
5.2.2.1. Análisis de los resultados a 1300 y 1330°C. a partir de 60 minutos de nitruración.	134
5.2.2.2. Análisis de los resultados a 1367°C a partir de 60 minutos de nitruración.	137
5.2.2.3. Análisis de los resultados en la etapa inicial (hasta 60 minutos de nitruración) a las tres temperaturas.	139
5.3. CORROBORACION DE MECANISMOS POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.	141
5.4. FASES SECUNDARIAS (Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O y SiO <sub>2</sub> )	145
5.4.1. <u>Análisis de los Resultados.</u>	145
5.5. CONSIDERACIONES SOBRE LOS RESULTADOS.	146
5.5.1. Producción de polvos de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> con altos contenidos de fase $\alpha$ .	146
5.5.2. Producción de polvos de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> con altos contenidos de fase $\beta$ .	146

	Pág.
5.6. OBSERVACIONES EXPERIMENTALES QUE CONFIRMAN LAS REACCIONES Y MECANISMOS PROPUESTOS,	147
5.6.1. <u>Formación de <math>Si_2N_2O</math> a partir del O quimisorbido en el Si.</u>	147
5.6.2. <u>Formación de <math>\alpha-Si_3N_4</math> y <math>Si_2N_2O</math> vía <math>SiO(g)</math>; Reacciones Competitivas.</u>	147
5.6.3. <u>Influencia de la textura del Si en la relación <math>\alpha/\beta</math> del <math>Si_3N_4</math> producido.</u>	148

## CAPITULO 6

6. <u>CONCLUSIONES.</u>	150
<u>BIBLIOGRAFIA.</u>	152
<u>FIGURAS.</u>	156
<u>APENDICES.</u>	
APENDICE I: Valores de "d", $2\theta$ e intensidad relativa de los picos de DRX, para los patrones de: Si, $\alpha-Si_3N_4$ , $\beta-Si_3N_4$ y $SiO_2$ ( $\alpha$ -cristobalita).	159
APENDICE II: Fundamento de la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X (ESCA). Interpretación de los diagramas.	162
-Fundamento.	162
-Modo Operativo.	165
-Interpretación de los diagramas de intensidad vs energía de enlace.	165
APENDICE III: Programa para los modelos $D_1$ , $D_2$ , $D_3(S-S)$ , $D_4(S-S)$ , $D_3(F-S)$ , $F_1$ , $F_2$ , $A_2$ , $A_3$ , $R_2$ , $R_3$ , $G_1$ , $G_2$ y $G_3$ (Computadora Commodore 128).	168
-Programa para el modelo KZ (Computadora Commodore 128)	171
-Programa para el modelo de Hulbert (Computadora Commodore 128).	173

## CAPITULO 1

### 1. GENERALIDADES Y ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

#### 1.1. INTRODUCCION

El desarrollo de materiales estructurales para altas temperaturas, llamados no óxidos (por no ser los óxidos convencionales), es paralelo al de los motores de combustión, iniciado a principios de siglo.

Desde entonces se planteó como un desafío mejorar la eficiencia de estas máquinas térmicas a través del aumento de sus temperaturas de operación. El desarrollo de las aleaciones metálicas con estos fines parece acercarse a su límite máximo, por lo que en la actualidad se tiende a sustituirlas por cerámicos especiales, cuya ventaja más obvia es que pueden ser usados a temperaturas superiores a las de fusión de las aleaciones a base de Ni.

La mejora en la eficiencia de las máquinas térmicas se traduce en un menor consumo de combustible y en la reducción de la contaminación por los productos de la combustión. Las propiedades mecánicas y físicas de los cerámicos permiten además reducir la fricción, el peso total del motor y la inercia de los componentes móviles.

El  $\text{Si}_3\text{N}_4$  es uno de dichos materiales. Se prevee su utilización para el revestimiento de la cámara de combustión en motores diesel sin refrigeración adiabáticos y también la introducción en turbinas a gas para trabajar a más de  $1300^\circ\text{C}$ .

Con estas incorporaciones el ahorro de combustible estimado será aproximadamente de un 20% para el motor diesel y de un 30% para la turbina a gas. La comercialización de motores cerámicos es inminente puesto que varias compañías ya han presentado motores prototipo.

Si bien el motivo fundamental de la transición en la aplicación de metales a cerámicos en las máquinas térmicas fue la posibilidad de éstos de trabajar a mayores temperaturas que aquéllos, existen otras ventajas que justifican esta sustitución.

En ambientes de aire a alta temperatura, los cerámicos no requieren los costosos recubrimientos que se usan para proteger a las aleaciones. Los costos de materiales son menores y en muchos casos también es menor el costo de procesamiento de los polvos cerámicos.

La menor densidad es fundamental en los motores de aviación y además permite reducir la inercia de los rotores en las turbinas de gas. Sin embargo, la gran ductilidad de los metales y el antecedente de toda una metodología de diseño que los respalda son los aspectos que tienden a equilibrar la competencia y hacen que el reemplazo sea gradual.

El  $\text{Si}_3\text{N}_4$  es un material de amplísimas posibilidades de aplicación, y su tecnología no ha sido desarrollada en nuestro país. A pesar de que su utilización está difundiéndose rápidamente, los mecanismos y cinéticas de las reacciones químicas que lo producen no están inequívocamente aclarados, como tampoco la influencia de algunas variables operativas en la

reacción. Por ello se considera de suma importancia encarar un estudio a este respecto.

## 1.2. OBJETIVOS

El objetivo de este estudio es contribuir a la preparación de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , mediante el estudio cinético del sistema  $\text{Si}-\text{N}_2$ , en escala de laboratorio.

Este estudio permitirá predecir aspectos vinculados al diseño de reactores para la producción de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con fines industriales.

Por ello se intentará llegar al conocimiento de los mecanismos y parámetros cinéticos de las reacciones de formación de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , partiendo de los reactivos  $\text{Si}$  y  $\text{N}_2$  en el rango de temperaturas de  $1300^\circ\text{C}$  a  $1367^\circ\text{C}$ .

Se investigarán los mecanismos cinéticos que controlan dichas reacciones, calculándose para cada uno de ellos los valores de las constantes de velocidad, energías de activación y factores preexponenciales.

El conocimiento de los mecanismos y cinéticas de formación de las fases  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  y  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , permitirá predecir las condiciones operativas que favorecen el desarrollo de cada modificación. A través del control de estas reacciones será posible optimizar la microestructura del producto a fin de obtener buenas propiedades mecánicas en la confección de piezas.

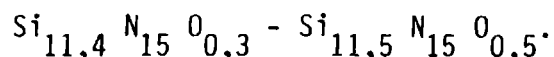
### 1.3. GENERALIDADES

#### 1.3.1. COMPOSICION QUIMICA - ESTRUCTURA.

El  $\text{Si}_3\text{N}_4$  cristalino existe en dos formas hexagonales designadas  $\alpha$  y  $\beta$ , las cuales difieren sólo en el parámetro de red C, siendo  $C(\alpha) = 2C(\beta)$ .

Como se muestra en la figura 1, la unidad de construcción básica es el tetraedro  $\text{SiN}_4$  compartiendo vértices en una red tridimensional unido de tal manera que cada N es compartido por tres tetraedros (1).

En 1968, Grieverson (2) describió al  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  como un oxinitruro con una estructura de defecto con O reemplazando N en algunos sitios y vacancias de N para mantener la neutralidad eléctrica. El "oxinitruro" propuesto tenía el rango composicional:



El presente consenso de opinión es que el  $\alpha$  y el  $\beta$  son polimorfos del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; la fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  tiene una energía libre de Gibb escasamente más baja que la fase  $\alpha$  a la temperatura de formación. Sin embargo no se excluye la posibilidad de que la fase  $\beta$  pueda contener O como una impureza.

El enlace en el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tiene un 70% de carácter covalente. La longitud de enlace Si-N es frecuentemente más corta que lo que cabría esperar a partir de un simple enlace covalente. Esto se puede explicar a partir de la formación de cierto grado de enlace  $d\pi-p\pi$ , el que puede ser energéticamente favorecido en el enlace Si-N.

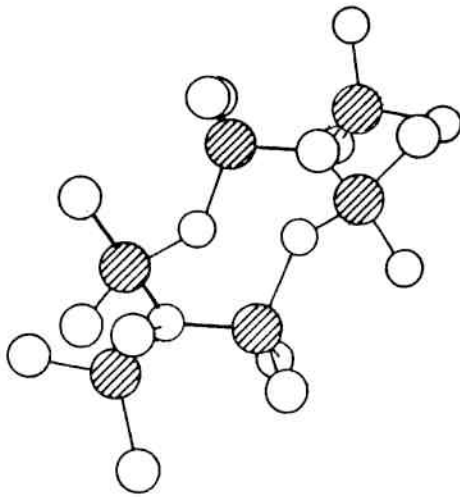


Fig.1; Estructura del cristal de Nitruro de Silicio

### 1.3.2. METODOS DE PREPARACION DE POLVOS DE $\text{Si}_3\text{N}_4$ (3).

A continuación se presentan las principales técnicas de preparación de polvos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ :

1- Reacciones en fase gaseosa de  $\text{SiCl}_4(\text{g})$  o  $\text{SiH}_4(\text{g})$  con  $\text{NH}_3$ .

1.1. CVD (Chemical Vapor Deposition) (fuente de calor: Horno eléctrico o laser de  $\text{CO}_2$ ).

1.2. PVD (Physical Vapor Deposition) (Método plasma).

2. Reacciones en fase líquida, partiendo de  $\text{SiCl}_4(\text{l})$  y  $\text{NH}_3(\text{g})$ .

3. Reacciones en estado sólido:

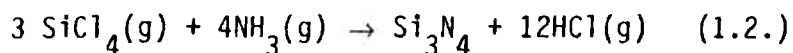
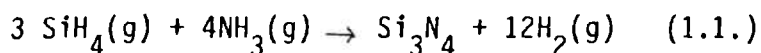
3.1. Reducción carbotérmica de  $\text{SiO}_2$  en atmósfera de  $\text{N}_2$ .

3.1.1. Proceso sol (acuoso)-gel

3.1.2. Proceso sol (orgánico)-gel.

3.2. Nitruración del polvo de Si.

1.1. Deposición química de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  desde fase vapor (CVD).



La principal ventaja de esta técnica es que permite obtener polvos finos y puros. En algunos casos se obtienen partículas cristalinas simples, y no hay aglomeración de partículas.



Es posible controlar el tamaño de partícula desde 0,01  $\mu\text{m}$  hasta unos pocos  $\mu\text{m}$  por manipulación de las condiciones de reacción. La producción de polvos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a 500-900°C, da productos en polvo con un tamaño de partícula inferior a 0,1  $\mu\text{m}$ .

En estos sistemas primero se produce la formación de partículas aducto de reactantes y luego éstas se descomponen térmicamente a nitruro. El  $\text{Si}_3\text{N}_4$  producido no es cristalino, contiene exceso de N .

El grado de exceso decrece cuando se incrementa la temperatura de reacción. Los productos no cristalinos cristalizan al  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  gradualmente por tratamiento de calor a 1400°C. La cristalización lenta del intermediario amorfo en el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puede deberse a la dificultad de la ruptura y recombinación de enlaces Si-N, debido a la naturaleza covalente de los enlaces y a la complicada estructura cristalina del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

## 1.2. Deposición física de $\text{Si}_3\text{N}_4$ desde fase vapor. Método plasma (PVD).

La deposición en fase vapor, activado por plasma, se usa para la deposición de films de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sobre sustratos, particularmente aquéllos de interés en la industria electrónica.

Los métodos para la producción de polvos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  usando esta técnica caen en dos categorías, dependiendo de si se utiliza polvo de Si o un silano como reactante.

Se puede partir del polvo de Si usando una concentración del 14% de  $\text{N}_2$  en Ar. El Si vapor, generado por evaporación del polvo en un plasma

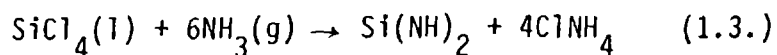
de Ar reacciona con  $N_2$  a  $1727^\circ C$ . El plasma térmico se caracteriza por su alta temperatura.

También se parte de mezclas  $SiH_4/NH_3$  en un plasma de Ar, para producir polvos cristalinos con diámetros de partícula en el rango de  $100\text{Å} - 200\text{Å}$ .

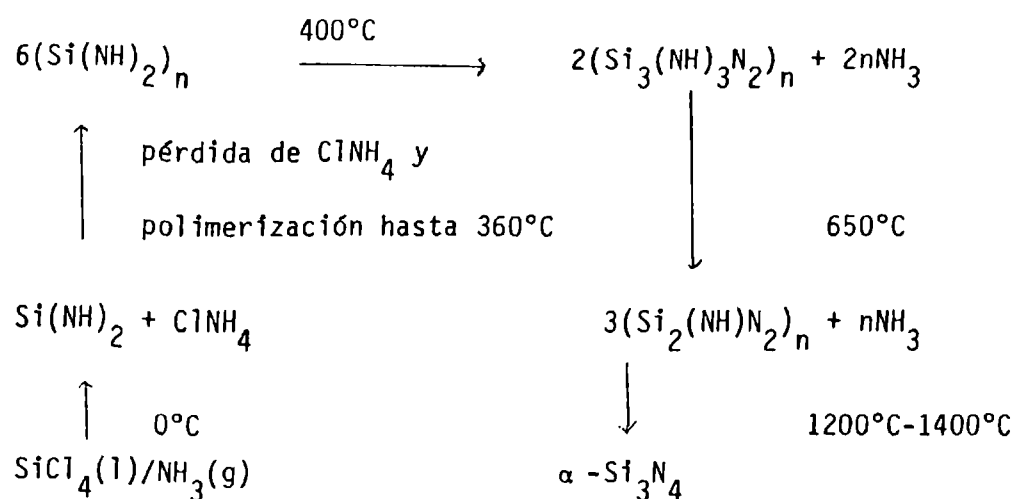
En el caso de films, generalmente se obtienen films amorfos de  $Si_3N_4$  pero variando la temperatura del sustrato entre  $250-350^\circ C$  y el poder de radio frecuencia, es posible modificar la densidad y la composición del film.

## 2. REACCIONES EN FASE LIQUIDA

De la interacción entre  $SiCl_4(l)$  y  $NH_3(g)$  en un solvente inerte (benceno) a  $0^\circ C$  se forma un producto blanco compuesto de diimida de Si y cloruro de amonio:



La pirólisis de dichos productos en un gas inerte o vacío ocurre a través de una serie de polímeros higroscópicos, que son posibles intermediarios en la preparación de  $\alpha - Si_3N_4$ . El proceso de obtención de  $\alpha - Si_3N_4$  se puede esquematizar de la siguiente manera:



El polvo producido es inicialmente amorfo pero se transforma a la fase por calentamiento prolongado entre  $1200^\circ\text{C}$ - $1400^\circ\text{C}$ . Por esta t\u00e9cnica se puede preparar un polvo fino de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (di\u00e1metro de part\u00edcula, 100-300\u00c5).

Debido a que los reactantes son l\u00edquidos o gases, es posible obtener  $\text{Si}_3\text{N}_4$  muy puro con impurezas totales menores que 300 ppm.

### 3. REACCIONES EN ESTADO S\u00c1LIDO

Las reacciones en estado s\u00f3lido han sido el m\u00e9todo m\u00e1s com\u00fan para la preparaci\u00f3n de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , tanto en laboratorio como en la industria.

#### 3.1. Reducci\u00f3n carbot\u00e9rmica de $\text{SiO}_2$ en atm\u00f3sfera de $\text{N}_2$ .

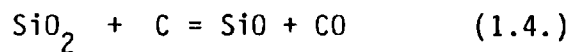
Se parte de mezclas de polvos de  $\text{SiO}_2$  y C y se calienta en atm\u00f3sfera de  $\text{N}_2$  a aproximadamente  $1500^\circ\text{C}$ .

Un factor importante a considerar es la uniformidad del mezclado.

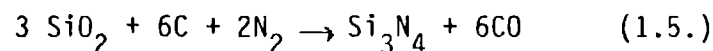
Partiendo de la relación estequiométrica  $C/SiO_2 = 2/1$  si el mezclado es uniforme, se logra un buen contacto entre las partículas de  $SiO_2$  y C y la reacción llega a completarse. De lo contrario, se necesita un exceso de C, para eliminar contactos entre partículas de  $SiO_2$ .

Se obtienen altos rendimientos cuando el tamaño de partícula de  $SiO_2$  decrece y disminuye su grado de cristalinidad.

Primero ocurre la reducción del  $SiO_2$  por el C:



y luego la nitruración del  $SiO(g)$  liberado para formar preferentemente la fase  $\alpha$  - $Si_3N_4$ . La reacción global es:



Una variante de la ruta carbotérmica involucra los procesos solución (sol)-gel, entre los que se encuentran:

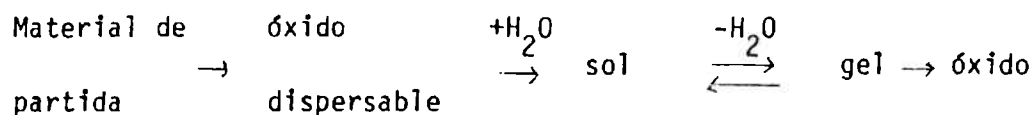
3.1.1. Procesos soluc. acuosas (sol)-gel

3.1.2. Procesos soluc. orgánicas (sol)-gel.

Ambos permiten la preparación de  $SiO_2$  puro y a partir de éste se obtienen polvos de  $Si_3N_4$  puros.

En el proceso soluc. acuosas (sol)-gel, soluciones acuosas de óxidos y óxidos hidratados se mezclan para dar una composición correspondiente al cerámico multicomponente requerido.

Las soluciones luego se convierten por deshidratación a geles, los que pueden estar en la forma de polvos esféricos, fibras o fragmentos. La calcinación de los geles conduce al producto óxido. Con esta técnica se pasa de la solución al gel por evaporación del solvente. Esquemáticamente:

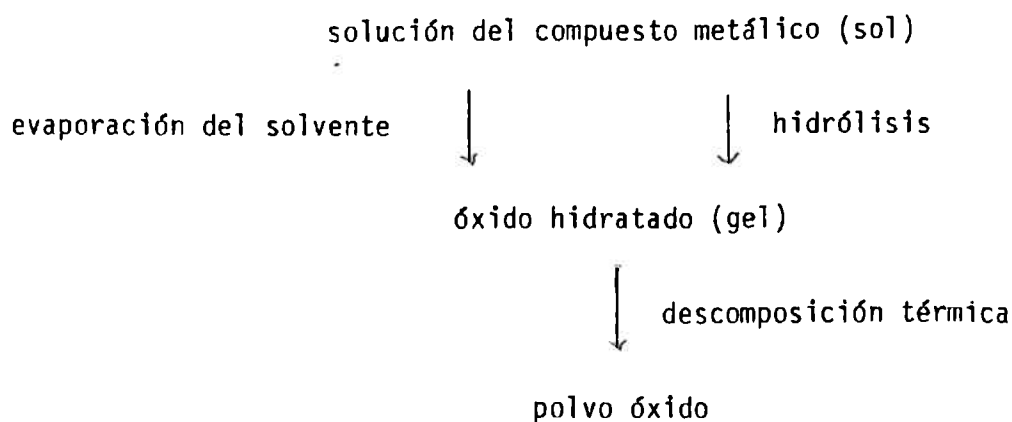


El proceso soluc. orgánica (sol)-gel, se basa en la hidrólisis de alcóxidos metálicos tales como  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  para dar polvos de óxido muy finos y puros.

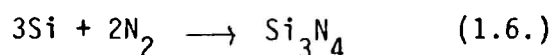
La adición de  $\text{H}_2\text{O}$  resulta en la sustitución de grupos alcoxi por hidroxilo, luego ocurre la condensación de monómeros con crecimiento del polímero y precipitación del óxido hidratado (gel). Por calentamiento del gel se obtiene el óxido. Esquemáticamente:



Es decir, ambos procesos consisten de dos pasos: 1) la formación del óxido hidratado precursor, ya sea por la técnica de evaporación del solvente o por precipitación y 2) su descomposición térmica al polvo óxido. En general:



### 3.2. Nitruración de polvo de Si.



Esta fue la técnica elegida en este trabajo para la preparación de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Posteriormente se describirá ampliamente, resumiendo la bibliografía encontrada.

Cabe destacar, que la elección de dicho método se basó en la disponibilidad de equipamiento del CETMIC y en la facilidad en el seguimiento de la cinética comparada con la otra ruta de obtención en estado sólido.

En la reducción carbotérmica del  $\text{SiO}_2$  en atmósfera de  $\text{N}_2$ , en una primera etapa se forma  $\text{CSi}$  que posteriormente se transforma a  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; por el contrario por nitruración de Si se obtiene directamente  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , evitándose la formación de productos intermedios.

Por otro lado, los reactivos son accesibles comercialmente.

### 1.3.3. Características de polvos de $\text{Si}_3\text{N}_4$ producidos por distintos métodos (4).

La pureza de los polvos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  depende principalmente de la pureza de los materiales de partida.

En este aspecto, procesos como CVD o precipitación de diimida producen polvos más puros que los procesos basados en Si elemental o  $\text{SiO}_2$ . En estos últimos la pureza de las materias primas es limitada por razones económicas, y las impurezas presentes permanecen en el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  producido. Elementos de impurezas típicos del Si como Fe, Al, Ca, etc., se encuentran en los polvos nitrurados en diferentes concentraciones.

Los polvos obtenidos por nitruración de Si son completamente cristalinos y si el proceso ha sido controlado cuidadosamente, pueden consistir principalmente de fase  $\alpha$ . La morfología de las partículas es equiaxiada.

Los polvos producidos por CVD tienen áreas superficiales específicas de alrededor de  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , inferiores a la de los polvos producidos por nitruración de Si; pero son más puros que estos últimos en cuanto a las impurezas mencionadas (Fe, Al, Ca) en aproximadamente un orden de magnitud. Si se obtienen a partir de  $\text{SiCl}_4$  pueden contener  $\text{Cl}^-$  residual.

Dependiendo de la temperatura de reacción, estos polvos son totalmente o parcialmente amorfos. Cuando se calcinan a  $1400^\circ\text{C}$ , las partículas amorfas cristalizan a partículas semejantes a fibras.

La producción de polvos por reducción carbotérmica es de gran interés comercial, debido a que parte de  $\text{SiO}_2$  eliminando el consumo de energía que implica el paso de reducción a Si. Sin embargo el uso de compuestos de  $\text{SiO}_2$  activos y altamente puros, como sílica gel o cuarzo prepurificado, eleva los costos de esta ruta de producción.

Estos polvos tienen un contenido de C residual relativamente alto, el cual es difícil de eliminar por calcinación posterior en aire sin simultáneo incremento del contenido de O. Los polvos son cristalinos y consisten principalmente de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

#### 1.3.4. Densificación de cerámicos producidos con polvos de $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Como explicó Riley (5), el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  desarrolla una apreciable presión de vapor de Si y  $\text{N}_2$  a temperaturas superiores a  $1300^\circ\text{C}$ .

Los coeficientes de difusión en estado sólido para Si y N no se conocen con exactitud, pero son ciertamente bajos.

La sinterización a alta temperatura (mayor que  $1600^\circ\text{C}$ ), lleva a una pérdida masiva de material a menos que se use una sobrepresión de  $\text{N}_2$  alta (1-10 MPa) o lechos de polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en sistemas cerrados.

El transporte de material a través de la fase vapor como un proceso de no densificación, domina otros procesos de transporte y lleva a un engrosamiento de la microestructura.

Es claro que para un sistema de esta volatilización significativa, la densificación del polvo no puede ser obtenida bajo condiciones realmente



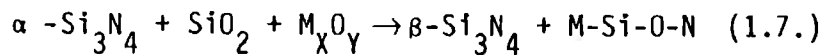
alcanzables, a menos que una ruta de transporte de material competitiva pueda ser introducida. Tal ruta es incluida en el proceso de sinterización en fase líquida.

#### 1.3.4.1. Sinterización en fase líquida.

Los cambios que ocurren en el proceso de sinterización en fase líquida son de suma importancia, debido a que la microestructura desarrollada determinará las propiedades mecánicas del material.

La densificación de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  requiere la presencia de aditivos tales como  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ó  $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ . La reacción de éstos con el  $\text{SiO}_2$  presente sobre las partículas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y con un poco de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en  $\text{Si}$  a altas temperaturas genera una fase oxinitruro líquida.

El rol del aditivo se puede resumir por la siguiente reacción:



óxido

fase oxinitruro

Según Kingery (6) en el mecanismo de sinterización en fase líquida se identifican tres etapas:

- 1) rearrreglo de partículas.
- 2) solución-difusión-precipitación, donde el encogimiento viene dado por:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = t^{1/n} \quad (1.8.)$$

siendo:  $t$  = tiempo;  $V$  = Volumen;  $V_0$  = Volumen inicial y  $n$  toma los valores de 3 ó 5 según sea la precipitación desde el líquido o la difusión a través del líquido la etapa controladora de la velocidad, respectivamente.

3) coalescencia, eliminación final de la porosidad cerrada.

El rearrreglo es inducido por la fase líquida al penetrar ésta en el espacio interparticular, primeramente sin solución sustancial del material.

En la siguiente etapa, el material se disuelve en los puntos de contacto de las partículas donde la presión capilar es mayor, generando un gradiente de concentración y difusión del Si y N disueltos fuera de los puntos de contacto entre las partículas (región de solubilidad alta).

La solubilidad se favorece usando polvos que consistan principalmente de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Dicha fase es termodinámicamente inestable a altas temperaturas con respecto al  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , determinando una mayor tendencia a disolverse en la fase líquida. El  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  disuelto reprecipita como  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Es decir, en el proceso de densificación ocurre la transformación de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ .

Las propiedades mecánicas a temperatura ambiente dependen principalmente de la relación de aspecto (relación de longitud a diámetro) de los granos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . El crecimiento alargado e interconectado del  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  durante la transformación de fase es lo que causa un mejoramiento esencial de las propiedades mecánicas.

Knoch y Gazza (7) observaron que la fracción de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  preexistente en el polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de partida, ejerce influencia sobre la transformación

de fase y el desarrollo microestructural correlacionado.

Si la fracción de  $\beta$  en el polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de partida es alta, existen más granos de un determinado tamaño, por lo que para alcanzar la misma fracción en volumen de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  se necesita menor crecimiento total

Teniendo en cuenta que los granos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  crecen principalmente en la dirección paralela al eje C, éstos podrán crecer distancias más cortas hasta que ellos se interfieran, generando una microestructura menos fibrosa, con desmedro en los valores de resistencia.

Por el contrario, los polvos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con altos contenidos de fase  $\alpha$  (fracción de  $\beta$  baja en el polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de partida), tienden a producir una microestructura uniforme y fibrosa con mejores valores de resistencia mecánica.

Wötting y Ziegler (4) indicaron la influencia de parámetros de procesamiento tales como la temperatura y presión aplicada sobre el mecanismo de densificación.

Un incremento de temperatura usualmente promueve la cinética de densificación, debido a la disminución de la viscosidad de la fase líquida.

Este efecto es válido solamente bajo  $\text{N}_2$  a presión atmosférica hasta aproximadamente  $1820^\circ\text{C}$ ; a temperaturas superiores la descomposición del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se incrementa seriamente.

Por otro lado, la presión mecánica aplicada durante el prensado en caliente ayuda al proceso de densificación.

El líquido necesario para la densificación, al enfriarse, produce una fase vítrea residual localizada en los límites de grano y uniones triples.

El punto de ablandamiento de dicha fase secundaria es responsable de la degradación de las propiedades mecánicas a alta temperatura. Se han hecho esfuerzos para decrecer el volumen de vítreo en el límite de grano por varias técnicas: cristalización, difusión de iones metálicos a un sumidero externo, etc. Sin embargo, por razones termodinámicas la cristalización completa puede no ser fácil de lograr.

De lo expresado, se puede concluir que el comportamiento de densificación, la microestructura resultante y por lo tanto las propiedades del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , dependen de las características del polvo de partida, del tipo y cantidad de aditivos y de los parámetros de procesamiento. Para obtener materiales adecuados, estos factores deben ser balanceados en cada caso particular.

1.3.4.2. Influencia de las características del polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en el comportamiento de sinterización (4).

La fineza del polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  permite obtener altas densidades de sinterización, debido al incremento de la actividad de sinterización con el área superficial específica.

El contenido de O superficial de los polvos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  debe ser bajo, para obtener buenas propiedades mecánicas a alta temperatura (de lo contrario

se forma mucha fase vítrea en los límites de grano), pero suficiente para la formación de la fase líquida.

Las partículas semejantes a varillas como también las partículas amorfas residuales, reducen la compactibilidad en verde y la densidad de sinterización. Este efecto se minimiza cuando la morfología de las partículas es equiaxial.

Un alto contenido de C, como el encontrado en polvos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  preparados por reducción carbotérmica de  $\text{SiO}_2$ , no es conveniente debido a que éste reduce el  $\text{SiO}_2$  presente en el polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a altas temperaturas, disminuyendo la cantidad de fase líquida y por lo tanto la actividad de sinterización.

A su vez, si el volumen de fase líquida es pequeño el proceso de solución-precipitación ocurre solamente en pocos puntos de contacto entre las partículas, dando origen a un esqueleto de granos grueso.

Las impurezas de Ca, Mg, Al, Fe presentes en el polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de partida, incrementan la cantidad de fase líquida y reducen su viscosidad, beneficiando el proceso de sinterización. Sin embargo, investigaciones de sus efectos sobre las propiedades a alta temperatura revelaron una degradación de la resistencia especialmente por el incremento del contenido de Ca; un efecto menor tienen el Al y el Fe.

Como se mencionó el contenido de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  en el polvo de partida es un factor importante para la optimización de las propiedades mecánicas.

Según Lange (8), la relación de aspecto media de los granos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  precipitados ( $\bar{a}$ ), puede ser descripta por la expresión:

$$\bar{a} = 1 + \alpha/\beta \quad (1.9.)$$

Se requieren valores de  $\bar{a}$  altos para obtener buenas propiedades mecánicas.

De lo expresado, se concluye que los polvos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  activos para la sinterización deben tener las siguientes propiedades:

- 1) alta fineza
- 2) morfología de partículas equiaxiada.
- 3) altos contenidos de fase  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .
- 4) bajo pero suficiente contenido de O superficial.
- 5) bajo contenido de C.
- 6) cantidades pequeñas de impurezas.

Sin embargo, para aplicaciones a baja temperatura, niveles de O y de impurezas más altos son aceptables.

La siguiente tabla muestra la influencia de las características de los polvos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en el mecanismo de sinterización y propiedades mecánicas:

Características del polvo	Mecanismo de sinterización		Propiedades mecánicas	
	rearreglo	sol-dif-reprec.	Temp.amb.	alta temp.
alta area superf. específica	+	++		++
morfología de partic. esférica	+	0		+
alto contenido de O	++	++	+	-
alto contenido de C	-	-		--
alto contenido de impurezas	++	++	+	--
alto contenido de $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$	0	++		++

+ :efecto positivo, promoción.

0 :indiferente, efecto no conocido.

- :efecto negativo.

Tabla 1: Influencia de las características de los polvos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en el mecanismo de sinterización y propiedades mecánicas (4).

1.3.5. Procesos de consolidación de polvos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Propiedades correlacionadas (9).

Para analizar las propiedades del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  debe tenerse en cuenta que éste se consolida en más de una forma, siendo las propiedades finales fuertemente dependientes del método utilizado.

Los procesos de consolidación de polvos se pueden dividir en:

- procesos sin reacción química: prensado en caliente, sinterización de formas preformadas.
- procesos con reacción química:  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ligado por reacción.

En el prensado en caliente, el polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con agregado de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  u  $\text{MgO}$  como aditivos se prensa en una matriz de grafito a  $1800^\circ\text{C}$ . Con 5% de  $\text{MgO}$  es posible obtener cuerpos con porosidad residual menor que 0,1%, que finalmente son maquinados con discos diamantados para ajustar las dimensiones. Esta forma de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tiene la más alta resistencia pero tiene la limitación que no pueden producirse formas complejas.

El  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sinterizado es densificado a partir de una forma preformada, por exposición del polvo compactado a temperaturas superiores a  $1700^\circ\text{C}$ , con aditivos similares a los usados para el prensado en caliente.

Para minimizar la disociación del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , que ocurre a aproximadamente  $1600^\circ\text{C}$ , es necesario la aplicación de elevadas presiones de  $\text{N}_2$  durante la sinterización.

Los componentes obtenidos necesitan de un maquinado final cuando se trabaja con tolerancias pequeñas. La resistencia de un material procesado de esta manera se aproxima a la del prensado en caliente.

El  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ligado por reacción es producido por calentamiento de un compacto de polvo de Si (formado por prensado, extrusión o colada en frío) en atmósfera de  $\text{N}_2$  a temperaturas entre  $1300^\circ\text{C}$  y  $1450^\circ\text{C}$ , para convertir el metal a  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Se alcanzan densidades cercanas al 75% de la teórica.

El material hecho de esta manera no muestra encogimiento durante el proceso; por lo tanto no suele necesitar de una etapa de maquinado posterior, pero tiene más de un 15% de porosidad residual. El resultado es un cerámico



con la mitad de la resistencia que el de la forma sinterizada o prensado en caliente.

De estas tres variedades, la forma sinterizada del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  parece presentar el mejor juego entre propiedades mecánicas y la habilidad para ser formado en formas complejas.

En la siguiente tabla se presentan los valores de algunas propiedades para el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ligado por reacción (RBSN), prensado en caliente y sinterizado.

Propiedades	Ligado por reacción (RBSN)	Prensado en caliente	Sinterizado
Densidad( $\text{KG}/\text{m}^3$ )	$2,5 \times 10^3$	$3,2 \times 10^3$	$3,1 \times 10^3$
Porosidad(%)	20	NO	2
Resistencia a la rotura transversal( $\text{MN}/\text{m}^2$ )	200	800	400
Módulo de Weibull	15	20	---
Módulo de Young ( $\text{GN}/\text{m}^2$ )	170	310	---
Temp. Operac. Máx. recomendada( $^{\circ}\text{K}$ , $^{\circ}\text{C}$ )	$1600^{\circ}\text{K}$ $1327^{\circ}\text{C}$	$1350^{\circ}\text{K}$ $1077^{\circ}\text{C}$	$1250^{\circ}\text{K}$ $977^{\circ}\text{C}$
Dureza Rockwell	---	88	83
Expansión térmica ( $1/^{\circ}\text{K}$ )	$2-3 \times 10^{-6}$	$2-3 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-6}$
Conductividad térmica ( $\text{W}/\text{m}^{\circ}\text{K}$ )	10-15	15-20	15
Calor específico ( $\text{J}/\text{Kg}^{\circ}\text{K}$ )	1100	800	900
Resist. al impacto térmico ( $\Delta T$ )	---	---	$600^{\circ}\text{K}$ $327^{\circ}\text{C}$

Tabla 2: Propiedades del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ligado por reacción, prensado en caliente y sinterizado (9).

Se puede apreciar que el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  posee una combinación favorable de propiedades: extrema dureza, rigidez, integridad estructural y óptima resistencia mecánica a temperaturas superiores a los  $1000^\circ\text{C}$ , resistencia excelente al impacto térmico, resistencia al desgaste, baja expansión térmica y baja conductividad térmica. Por su baja densidad es útil en aplicaciones donde la limitación de peso es importante.

Además, es inerte químicamente y resiste a muchos ambientes corrosivos severos.

#### 1.3.6. Dificultades que presenta el $\text{Si}_3\text{N}_4$ (10).

La fragilidad e indeformabilidad son propiedades vinculadas, características del enlace covalente del cerámico. Por lo que este material requiere métodos de diseño distintos a los utilizados para metales.

Debido a la falta de ductilidad, cuando se diseña con un material no dúctil, las tolerancias son en extremo reducidas porque no existe la posibilidad de acomodamiento y relajación de tensiones. Por lo tanto se requiere un diseño muy preciso que implica conceptos y métodos nuevos y únicos.

Sin embargo, la principal dificultad no es la fragilidad sino una característica vinculada a ella: la irreproducibilidad del comportamiento mecánico, lo que le confiere una baja confiabilidad.

La fractura frágil del material se produce cuando se verifica la siguiente condición:

$$K_c = F \times \sigma \times a \quad (1.10.)$$

donde:

$K_c$  = tenacidad a la fractura, es una propiedad del material.

$F$  = factor que depende de la geometría de la grieta.

$\sigma$  = tensión aplicada.

$a$  = longitud de la grieta.

Cuando el producto iguala o supera a la tenacidad a la fractura del material se produce la fractura.

Para un material dado y para una cierta tensión aplicada, la fractura se produce cuando la longitud de la grieta ( $a$ ) supera o iguala al valor dado por la ecuación (1.10.). Es decir, de dicha ecuación se puede obtener la longitud de la grieta crítica para lo cual se produce la fractura.

La dimensión crítica de la grieta ( $a$ ) varía con  $K_c^2$  (ecuación 1.10.), por lo tanto cambia mucho de un material a otro.

La tenacidad a la fractura del cerámico es aproximadamente 25 veces inferior a la de los metales:

$$K_c (\text{metal}) = 25 \times K_c (\text{cerámico}) \quad (1.11.)$$

Es así como a igualdad de otras condiciones, la dimensión crítica de la grieta será para el cerámico más de 600 veces inferior a la de los metales.

Se deduce entonces que para el cerámico es esencial: la perfección estructural (ausencia de poros, imperfecciones en general) y la sensibilidad

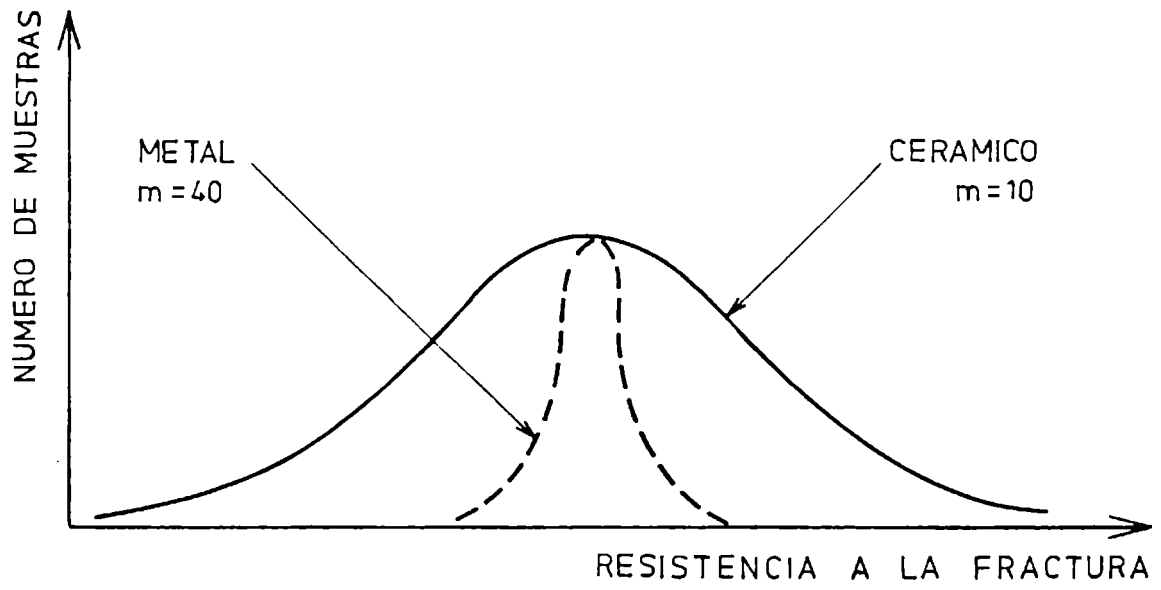


Fig.2.- Dispersión de valores de resistencia a la fractura para el cerámico y para el metal (10).

del método de control. Dichos métodos tienen que ser capaces de detectar grietas muy pequeñas y generalmente los controles corrientes de grietas para metales no son suficientes para asegurar la ausencia de imperfecciones en el cerámico.

Es decir, las dimensiones críticas de las grietas tan pequeñas y la incompatibilidad de controlarlas adecuadamente, hacen que para un material dado sus propiedades mecánicas no sean reproducibles.

Como se observa en la figura 2, en el cerámico la dispersión de los valores de resistencia a la fractura es mucho mayor que en el caso de los metales. Esto conduce a una baja confiabilidad.

Por ello se requieren métodos de producción y control muy cuidadosos. Los factores a tener en cuenta son:

- polvos de granulometría fina y uniforme  $< 1\ \mu\text{m}$ , esto permite obtener densidades de sinterizado cercanas a la teórica .
- la pureza de los polvos.
- el trabajo y la terminación tienen que realizarse con mucho cuidado para no introducir microgrietas.

#### 1.3.7. Usos y aplicaciones (10)

Las propiedades sobresalientes del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , hacen de éste un material estructural excelente para aplicaciones a bajas y altas temperaturas; siendo un sustituto de los metales en condiciones de elevadas exigencias mecánicas y térmicas.

Las principales aplicaciones del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  son:

1) El sector automotor.

Se utiliza en los motores diesel llamados adiabáticos, en los que el cerámico se encuentra como revestimiento del cilindro. En la figura 3 se muestra el esquema de un motor diesel, con indicación de los componentes y en la figura 4 se ha dibujado un cilindro, en donde se aprecia la parte recubierta en cerámico.

Debido a su baja conductividad térmica se reducen las pérdidas de calor, permitiendo alcanzar temperaturas de operación más altas (mayor presión final de combustión) y por lo tanto mayor potencia, mejorando el rendimiento.

Se produce más energía mecánica para igual consumo de combustible, o para la misma energía producida se reduce el consumo de combustible y la contaminación atmosférica.

Además, debido a que se logra disminuir las pérdidas de calor en un 50% no requieren enfriamiento. Estos motores se caracterizan por no tener radiador ni refrigeración por agua en el bloque.

También se logra una reducción de peso y dimensiones totales.

Los rotores turbocargadores de aire pueden ser de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , por su elevada resistencia al desgaste y baja densidad. La figura 5 muestra un rotor turbocargador de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  para motor diesel.

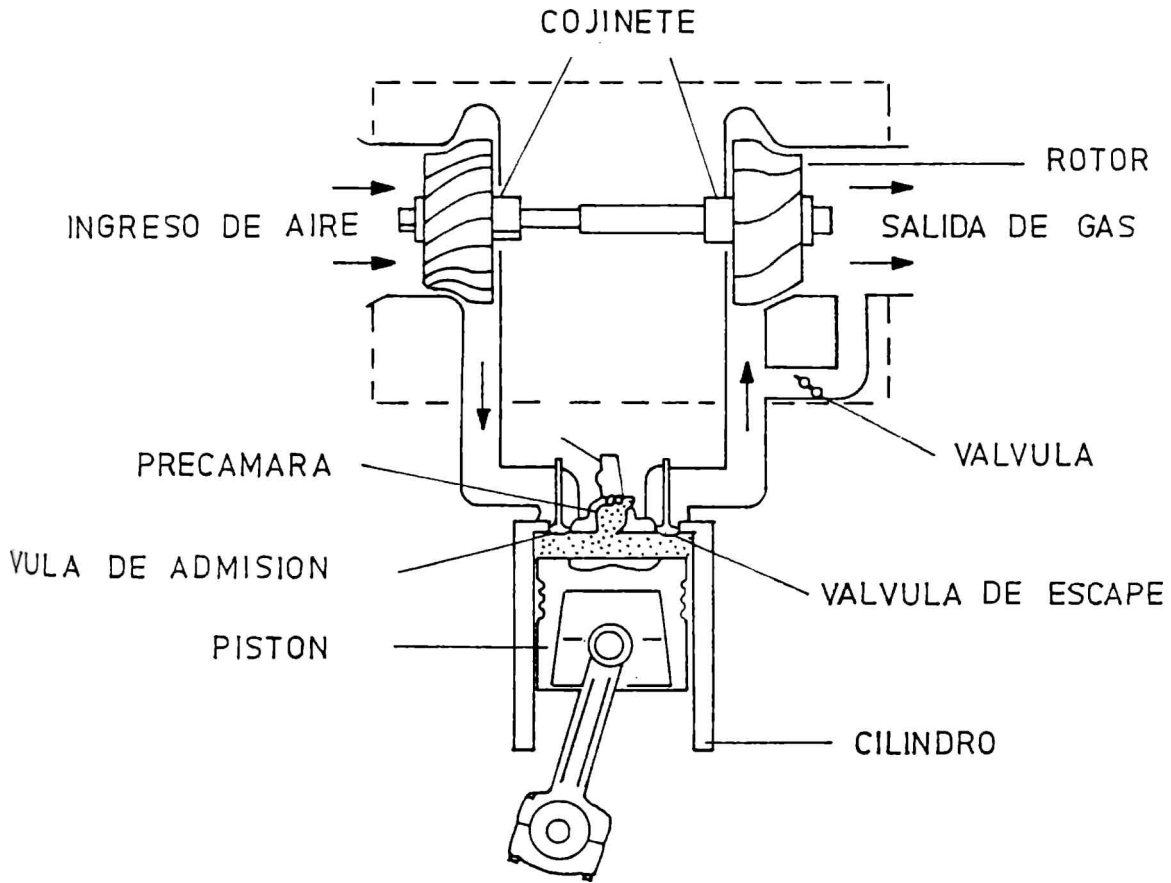


Fig.3.- Esquema de un motor Diesel (10)

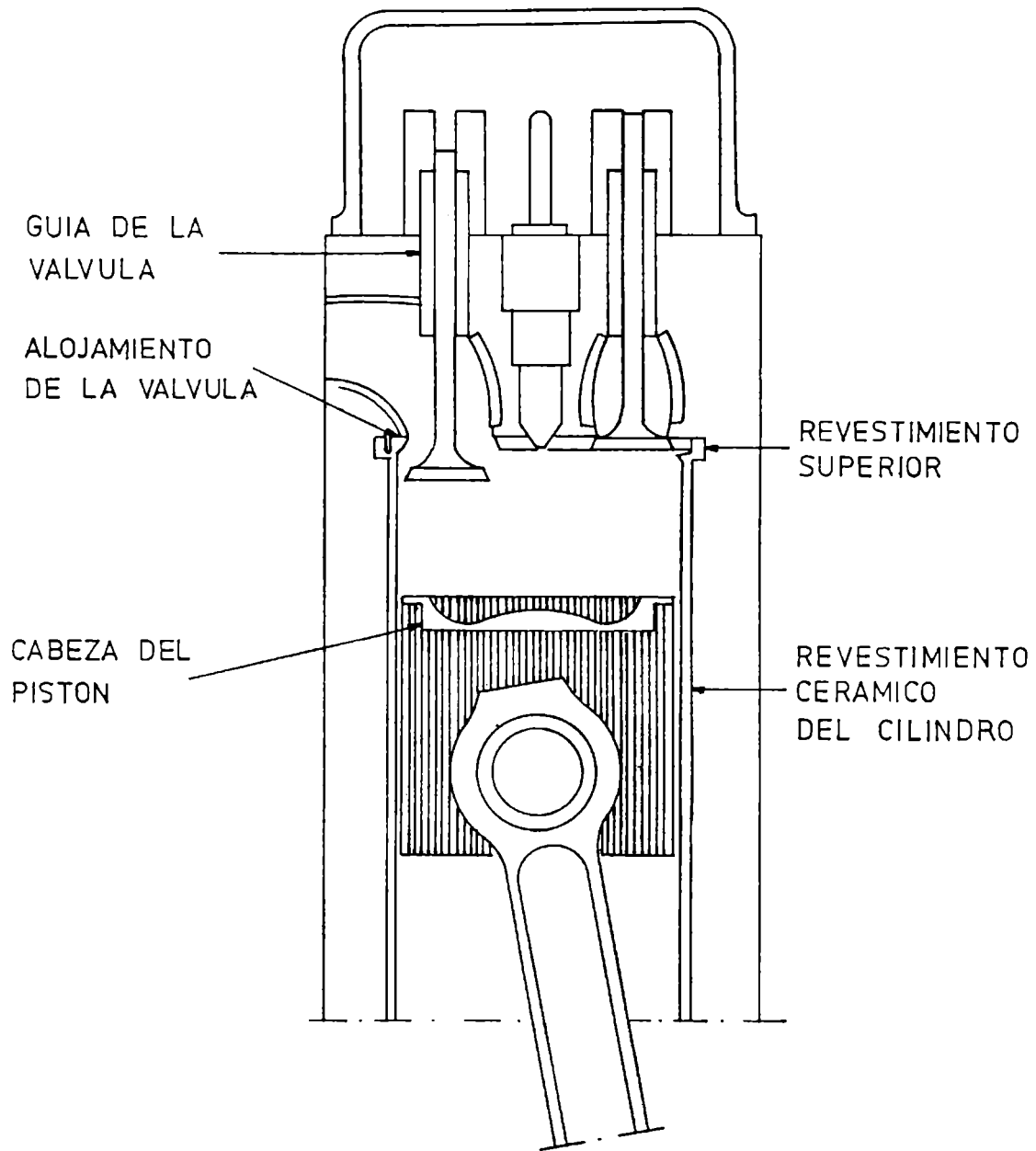


Fig.4.- Representación del cilindro, indicando la parte recubierta en cerámico (10).



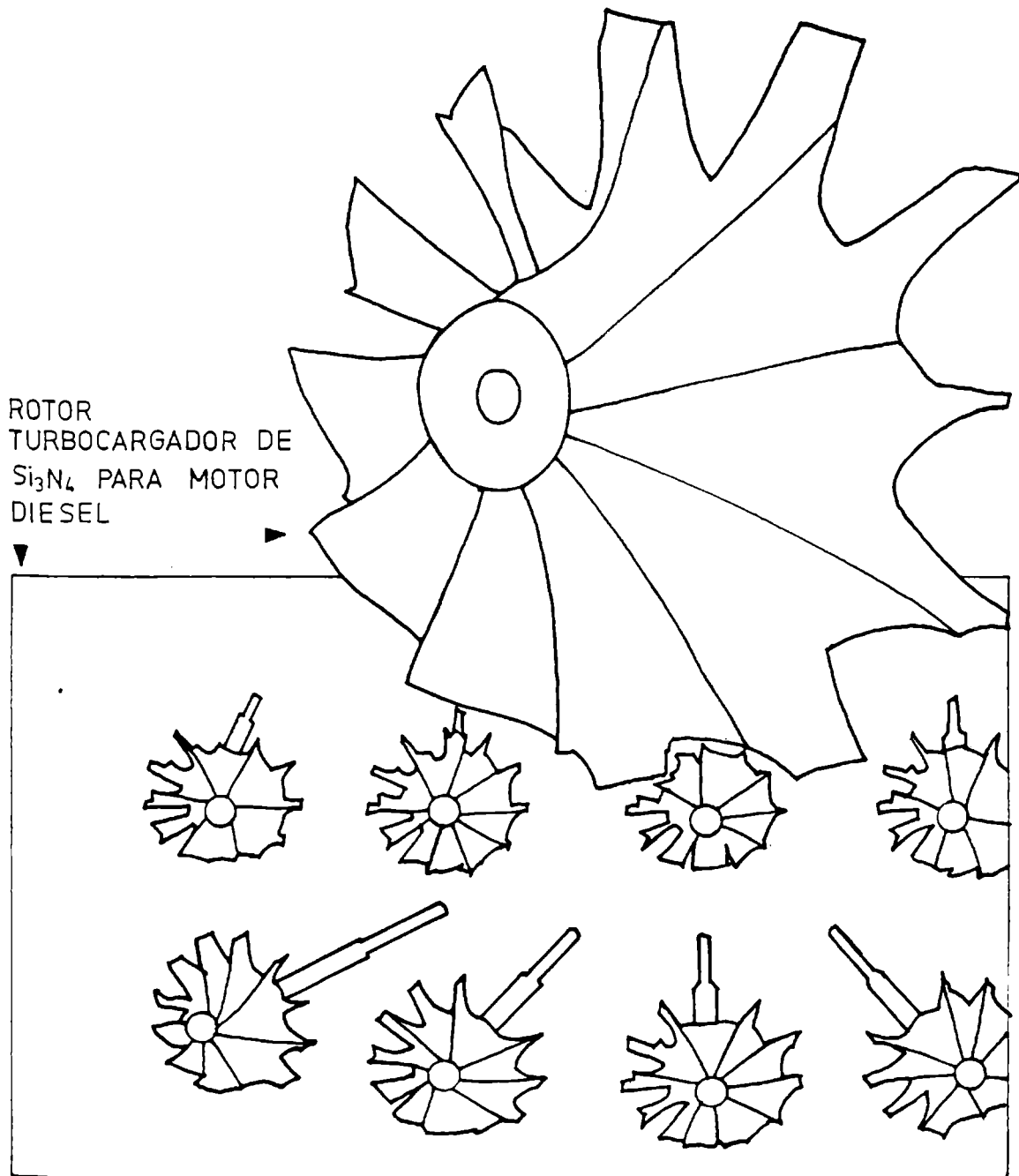


Fig.5.- Rotor turbocargador de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  para motor Diesel(10)

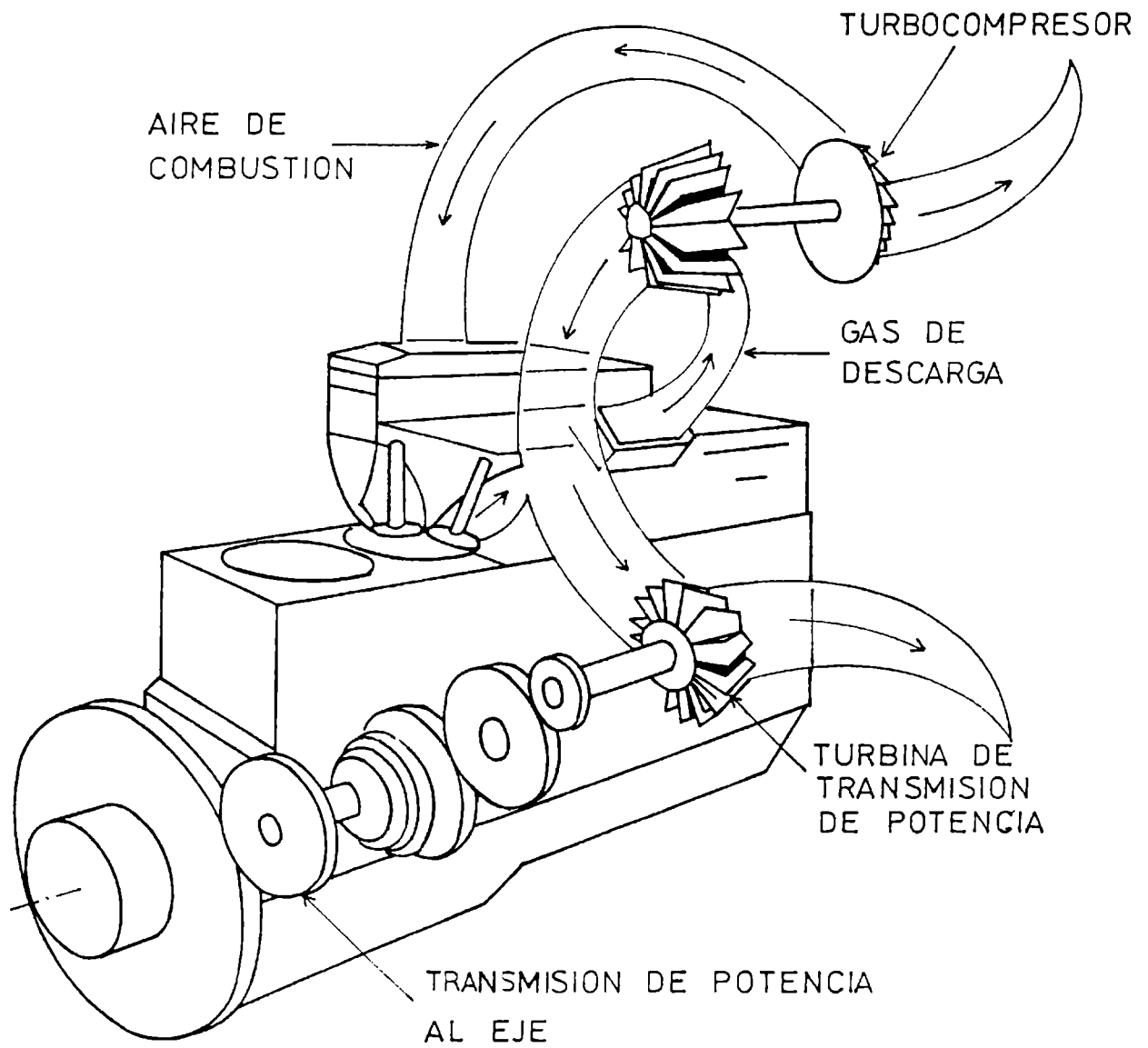


Fig.6.- Esquema de una turbina de gas (10).

Se lo utiliza también en turbo-motores, es decir turbinas de gas para propulsión de automóviles. En la figura 6 se representa una turbina de gas.

Los componentes hechos de cerámico pueden ser el combustor y rotor o hélice. El uso de cerámicos permite incrementar la temperatura de operación hasta 1300°C, con lo que se logra mejorar el rendimiento, determinando un ahorro de combustible.

Por ser un material liviano permite al rotor girar a 100.000 rpm.

Las partes estacionarias: toberas, anillos de refuerzo, boquillas, etc., pueden ser de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  incluyendo la variedad de menor costo obtenida por reacción-enlace (RBSN), (estas piezas tienen menor resistencia pero son adecuadas en las aplicaciones mencionadas, por estar sometidas a menores esfuerzos que las rotantes).

## 2) Herramientas para el trabajado de materiales

El cerámico se utiliza como recubrimiento de herramientas; o como material de inserto para trabajar con alta productividad en materiales especiales metálicos (fundiciones y superaleaciones). Es posible operar a elevadas velocidades de corte por su alta dureza, resistencia al desgaste, al impacto y por conservar la dureza a alta temperatura.

Se utiliza también en herramientas para el trabajo de materiales lapídeos. Este sector se puede dividir en tres segmentos:

- herramientas para trituración de minerales.
- corte y perforación de materiales de lapidación artificiales.
- trabajo en mármol y piedra o cerámico convencional.

Los cerámicos representan del 2 al 5% del mercado de la herramientas de corte.

### 3) Ruleman o cojinete a bolilla de $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

El  $\text{Si}_3\text{N}_4$  le confiere las siguientes propiedades:

- alta resistencia a la fatiga.
- permite operaciones a temperatura elevada.
- resistencia a la corrosión debida a productos de combustión.
- por su baja densidad, a igualdad de fuerza centrífuga permite mayor aceleración, es decir alto número de giros.

### 4) Componentes para proceso.

Se utiliza en:

- intercambiadores de calor. Los materiales frecuentemente empleados son: acero inoxidable (hasta temperaturas de 600-650°C), superaleaciones a base de Ni (hasta 900-950°C); con  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se puede trabajar más allá de 900-1000°C. La situación típica es la recuperación de calor de los humos para calentar el aire de combustión. Permite recuperar el calor a alta temperatura, con lo que se alcanzan temperaturas de operación más altas obteniéndose un ahorro de combustible. Sin embargo, la realización es compleja y necesita

criterios de proyecto distintos a los utilizados para intercambiadores metálicos.

- piezas para la manipulación de metales líquidos y diversos fluidos a alta temperatura (cucharas de colada, vainas para termocupla, crisoles).

- sistemas de filtración. Microfiltros para el filtrado submicrónico de gases y líquidos biológicos, farmacéuticos, industriales (resiste a temperatura y presión en autoclave y a otras formas de esterilización y limpieza).

Se usa también en filtros para motores diesel que trabajan en ambientes pulverulentos, por ejemplo en la industria minera y en grandes obras públicas, donde se requiere una buena filtración del aire.

- componentes para bombas y válvulas, indicado para medios abrasivos y corrosivos a alta temperatura (sustancias químicas, metales líquidos, etc.).

#### 5) Componentes para protección balística.

Se emplea como revestimiento en fibras de Kevlar de alta resistencia. El cerámico actúa absorbiendo energía del proyectil mediante la fractura localizada, frenando o restándole energía al mismo.

#### 6) Componentes para electrónica.

Por su alta rigidez dieléctrica posibilita mayores tensiones de aislamiento, o a igualdad de tensión se requieren menores espacios para el aislamiento. Permite entonces trabajar con mayores tensiones o con menores

volúmenes y peso. Este último caso resulta importante en microcircuitos: capacitores, sensores, etc.

#### 1.4. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS. NITRURACION DEL POLVO DE Si.

##### 1.4.1. INTRODUCCION

El  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se produce por reacción entre Si(S) y  $\text{N}_2$  en el rango de temperaturas entre  $1300^\circ\text{C}$  y  $1450^\circ\text{C}$ . Los productos de nitruración son  $\alpha$  y  $\beta$  - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Además de estas fases, el que escribe ha observado la formación de pequeños porcentajes de impurezas de  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{SiO}_2$  (cristobalita).

En general se ha encontrado que la reacción de nitruración es muy sensible a impurezas presentes tanto en el polvo de Si (O, Fe) como en el  $\text{N}_2$  ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ); por lo que se requiere una adecuada caracterización de los reactivos.

Se han realizado estudios utilizando polvo o cristales simples de Si de alta pureza y polvo de Si comercial.

Las principales impurezas existentes en un polvo de Si comercial son: Fe, Al, Ca, Ti y O. El O se encuentra presente como una capa de óxido delgada cubriendo la superficie de las partículas de Si, de espesor aproximado 3 nm.

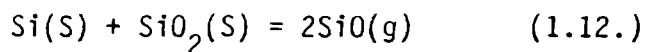
En la reacción de nitruración se emplea siempre  $\text{N}_2$  de alta pureza, conteniendo niveles de impurezas de  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y Ar < 10 ppm.

Messier y Wong (11) observaron que el film de óxido existente sobre la superficie de las partículas de Si puede retardar la reacción de nitrura-

ción.

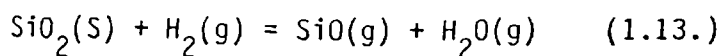
Según Riley (12), la presencia de esta capa de óxido causa un período de inducción en la cinética, período de tiempo durante el cual se remueve el film y no se aprecia producto de nitruración.

La capa de óxido superficial se remueve a alta temperatura en atmósfera de  $N_2$  como  $SiO(g)$ , por reacción en la interfase  $Si-SiO_2$ :

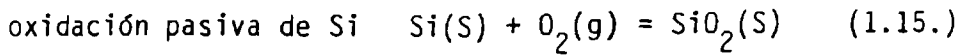
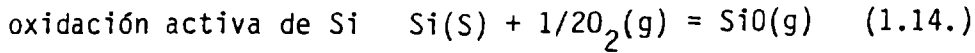


Esta reacción ocurre en la etapa inicial de la nitruración. Boyer y Moulson (13) determinaron que impurezas de Fe en el polvo de Si, introducidas por contaminación en el proceso de molienda o adicionadas al polvo, aceleran la remoción del film, que generalmente es vítreo, por un mecanismo en el cual lo devitrifica. Esto produce rotura del film y permite que el  $SiO(g)$  generado en la interfase  $Si/SiO_2$  escape a través de las fisuras del film roto.

El  $H_2$  también acelera la remoción de la capa de  $SiO_2$  superficial a alta temperatura, pero por un mecanismo distinto. Este reduce al  $SiO_2$ :



Una vez eliminado el  $SiO_2$  superficial de las partículas de Si, al quedar la superficie de Si expuesta al gas  $N_2$ , pueden ocurrir dos reacciones a partir de las impurezas de  $O_2$  del gas  $N_2$  a las temperaturas de nitruración:

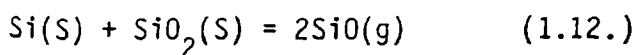


La oxidación pasiva de Si inhibiría la reacción de nitruración. Se deduce entonces, que hay un nivel de impurezas de  $\text{O}_2$  máximo aceptable en el gas  $\text{N}_2$  a fin de obtener nitruración.

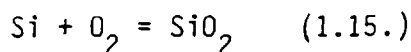
Wagner (14) estableció la condición que se debe verificar para que una vez eliminado el film de  $\text{SiO}_2$  nativo se evite su regeneración.

Para explicar la teoría de Wagner, se representa en la figura 7 el intercambio de  $\text{SiO}(\text{g})$  generado en la interfase  $\text{Si/SiO}_2$  y de  $\text{O}_2$  que ocurre entre un compacto de polvo de Si y la atmósfera de  $\text{N}_2$ , en el que se indican las respectivas capas límites de espesor  $\delta$ . Los subíndices c y a se refieren al compacto de Si y a la atmósfera de  $\text{N}_2$  respectivamente.

En las proximidades del compacto de Si, a  $1350^\circ\text{C}$  la presión de  $\text{SiO}(\text{g})$  ( $(P_{\text{SiO}})_c$ ) generada por la reacción:



es aproximadamente de  $10^{-2}$  atm y la presión de  $\text{O}_2$  ( $(P_{\text{O}_2})_c$ ) en dicha zona está determinada por el valor de equilibrio para la reacción de oxidación



que es del orden de  $10^{-19}$  atm  $\cong 0$ .

Fuera de las respectivas capas límites, la presión de  $\text{O}_2$  en la atmósfe-



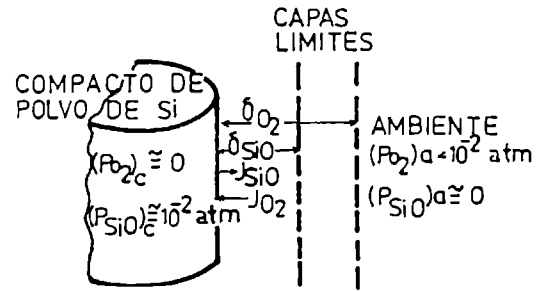


Fig.7.- Intercambio de  $SiO(g)$  generando en la interfase  $Si/SiO_2$  y de  $O_2$  entre un compacto de polvo de Si y la atmósfera de  $N_2$ , según Wagner (4).

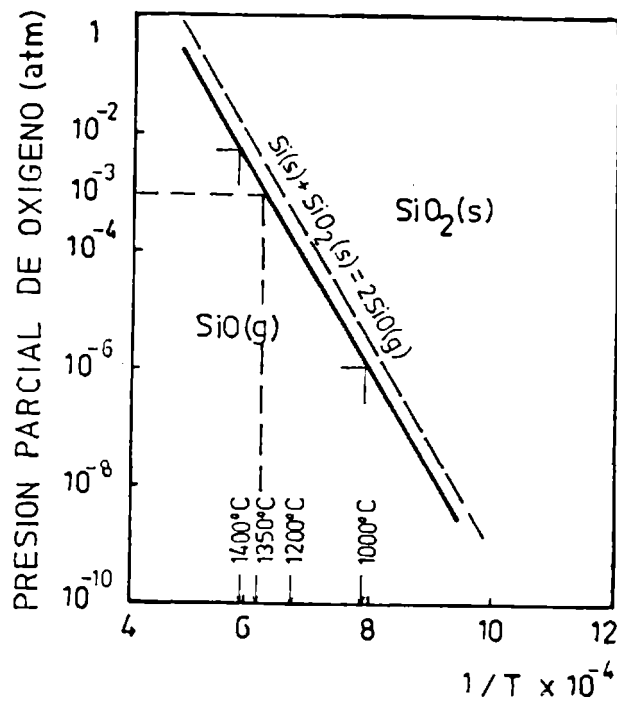


Fig.8.- Diagrama de presión parcial de  $O_2$  vs temperatura. La región de estabilidad del  $SiO(g)$  se encuentra a bajas presiones de  $O_2$  y altas temperaturas(14)

ra de  $N_2$  ( $(P_{O_2})_a$ ) está fijada por la pureza del gas  $N_2$  a un valor menor que  $10^{-2}$  atm y la  $(P_{SiO})_a$  es despreciable.

Por lo tanto, como se muestra en la figura 7, se establecerá un flujo de  $SiO(g)$  ( $J_{SiO}$ ) hacia afuera del compacto y un flujo de  $O_2$  ( $J_{O_2}$ ) hacia el compacto.

Para que se produzca remoción neta del  $SiO_2$  superficial, se tiene que verificar que el  $J_{SiO} \gg J_{O_2}$ , que escrito en términos de las expresiones correspondientes de ambos flujos se obtiene:

$$\frac{D_{SiO}}{RT} (P_{SiO})_c \cdot \frac{1}{\delta_{SiO}} > 2 \frac{D_{O_2}}{RT} (P_{O_2})_a \cdot \frac{1}{\delta_{O_2}} \quad (1.16.)$$

donde:

$D$  = coeficiente de difusión

$P$  = presión

$\delta$  = espesor de la capa límite gaseosa

$R$  = constante universal de los gases

$T$  = temperatura absoluta

de donde:

$$(P_{O_2})_a < \frac{1}{2} \frac{(P_{SiO})_c}{RT} \frac{D_{SiO}}{D_{O_2}} \frac{\delta_{O_2}}{\delta_{SiO}} \quad (1.17)$$

y

$$(P_{O_2})_a < \frac{1}{2} (P_{SiO})_c \quad (1.18.)$$

Es decir, si a una dada temperatura se cumple la condición (1.18.), primero la capa nativa de  $\text{SiO}_2$  y luego el Si serán removidos como  $\text{SiO}(\text{g})$ , impidiendo la regeneración del film de óxido.

En la figura 8 se muestra el diagrama de presión parcial de  $\text{O}_2$  vs temperatura obtenido por Wagner (14).

De él se puede extraer la siguiente información:

Cuando el  $\text{SiO}_2$  se volatiliza como  $\text{SiO}(\text{g})$ , para que la superficie de Si permanezca libre de óxido sólido durante la nitruración a  $1350^\circ\text{C}$ , la  $\text{PO}_2$  en el gas  $\text{N}_2$  debe ser  $\leq 10^{-3}$  atm = 1000 ppm de  $\text{O}_2$ . Si la  $\text{PO}_2$  en el gas  $\text{N}_2$  supera dicho valor se formará la capa de óxido superficial, retardando o inhibiendo la nitruración.

Si bien a  $1350^\circ\text{C}$  el nivel máximo admitido de  $\text{O}_2$  en el gas  $\text{N}_2$  es 1000 ppm, el que escribe observó, como se verá posteriormente, que dicho nivel debe ser reducido a fin de disminuir la formación de impurezas de óxidos ( $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{SiO}_2$ ) en el producto. Se requiere un control riguroso de la atmósfera de nitruración.

#### 1.4.2. Estudios con Si de alta pureza.

Atkinson y Moulson (15) estudiaron la cinética y morfología del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , obtenido por reacción entre polvo de Si de alta pureza y  $\text{N}_2$  en el rango de temperaturas entre  $1250^\circ\text{C}$  y  $1370^\circ\text{C}$  para presiones de  $\text{N}_2$  entre 20 y 760 Torr.

Observaron una cinética lineal de formación de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  total. Debido a la dependencia de la constante de velocidad lineal con la  $\text{PN}_2$ , concluyeron que la etapa determinante de la velocidad es la quimisorción de N sobre la superficie de Si.

Obtuvieron una microestructura de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  más fina a baja temperatura y alta presión de  $\text{N}_2$ . Por otra parte capas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  más gruesas crecieron a alta temperatura y baja presión de  $\text{N}_2$ . El modelo propuesto explicó la dependencia del tamaño y de la velocidad de crecimiento de los núcleos con la temperatura y la presión de  $\text{N}_2$ .

Gregory y Richman (16) investigaron la nitruración de cristales simples de Si a temperaturas entre  $1100^\circ\text{C}$  y  $1360^\circ\text{C}$  para distintos tiempos, en un intento de verificar algunos de los mecanismos propuestos para la nitruración de Si policristalino. Según ellos, la fase  $\alpha$  - $\text{Si}_3\text{N}_4$  pareció estar asociada con la porosidad superficial por lo que consideraron que el Si debe vaporizarse para formar dicha fase.

Explicaron la formación de  $\beta$  - $\text{Si}_3\text{N}_4$  por un mecanismo en estado sólido, ya que no hubo evidencia de fusión local de Si.

Rahaman y Moulson (17) realizaron pretratamientos de compactos de polvo de Si de alta pureza en  $\text{H}_2$  o Ar para remover el  $\text{SiO}_2$  superficial. Luego nitruraron las muestras en  $\text{N}_2$  a presión atmosférica a una temperatura de  $1350^\circ\text{C}$ .

Determinaron los contenidos de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  y  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  por difracción de rayos-X y examinaron las superficies de fractura de las muestras nitruradas por microscopía electrónica de barrido. Encontraron que el polvo de Si de alta pureza se puede nitrurar rápidamente a conversión completa, luego de los pretratamientos diseñados para remover la capa de  $\text{SiO}_2$  nativa sobre las partículas de Si. Los resultados sugirieron que la nitruración ocurrió por la reacción de Si vapor con  $\text{N}_2$  y resultó en la deposición masiva de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

#### 1.4.3. Estudios con polvo de Si comercial

Messier y Wong (11), en un intento de separar los efectos que tienen distintas variables en la reacción de nitruración, fueron los primeros en reconocer que las impurezas de Fe, presentes comúnmente en polvos de Si comerciales, pueden afectar el curso de la reacción a través del desarrollo de fundidos de composición  $\text{Fe Si}_x$ .

Boyer y Moulson (13) realizaron adiciones de Fe en niveles superiores a 5000 ppm (0,5%) a polvos de Si de alta pureza, a fin de investigar su efecto sobre la nitruración.

Mostraron que el Fe es efectivo en remover rápidamente el film de  $\text{SiO}_2$  que cubre normalmente a las partículas de Si. La nitruración del  $\text{SiO}(g)$  formado en la interfase  $\text{Si/SiO}_2$  llevó al desarrollo de "whiskers" de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Establecieron que la composición de fase y la extensión del crecimiento de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puede ser correlacionada con el contenido de Fe.

Para un tiempo de reacción fijo de 10 horas a  $1350^\circ\text{C}$ , ellos observaron que hubo una conversión extra (con respecto al polvo de Si no dopado) de Si a  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  proporcional a la cantidad de Fe adicionado. Por otra parte, la evidencia microestructural mostró que la fase  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  creció dentro del compuesto  $\text{FeSi}_2$ , que es líquido a la temperatura de reacción ( $\text{PF} = 1212^\circ\text{C}$ ).

Jennings (18) mantiene un punto de vista contrario al expresado por Boyer y Moulson para la formación de la fase  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

Boyer y Moulson sostienen que la fase  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  crece dentro de un líquido, y que el líquido es necesario en su proceso de formación. Según Jennings, el líquido es beneficioso para la formación de dicha fase pero no es necesario, ya que el  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  puede crecer por reacción entre Si(sol) y  $\text{N}_2$ .

Jennings y Richman (19) observaron en la nitruración de polvo de Si comercial a temperaturas entre  $1200^\circ\text{C}$  y  $1450^\circ\text{C}$ , una cinética lineal de formación de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ; sugiriendo que la etapa controlante de la velocidad puede ser la adsorción y disociación de la molécula de  $\text{N}_2$  sobre la superficie de las partículas de Si.

Moulson (20) consideró las reacciones de nitruración que pueden ocurrir cuando un compacto de polvo de Si comercial se calienta a  $1350^\circ\text{C}$  en  $\text{N}_2$  de alta pureza. El modelo propuesto por dicho autor sugiere que el proceso dominante es la volatilización de Si y su reacción en fase vapor con  $\text{N}_2$ , que conduce al desarrollo de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . También se produce la disolución de  $\text{N}_2$

en aleaciones de Si líquidas con la formación de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; un proceso secundario que lleva al crecimiento del  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  es la nucleación de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sobre Si sólido y su subsecuente crecimiento.

Experiencias recientes han mostrado que el mecanismo de crecimiento de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  en una fase líquida se produce tanto en la nitruración de Si con altas concentraciones de impurezas (Fe, Ti, Hf) a bajas temperaturas como en la nitruración de Si puro a temperaturas superiores al PF del Si.

Biswas (21) estudió la reacción entre Si (liq.) y  $\text{N}_2$  a distintas temperaturas desde 1440°C a 1480°C, midiendo el crecimiento de los cristales de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  formados en el fundido por una técnica metalográfica. El crecimiento de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  fue parabólico con el tiempo, indicando que la difusión de  $\text{N}_2$  a través del Si fundido al sitio de reacción fue la etapa controlante de la velocidad. Ellos calcularon un valor de energía de activación de 110 Kcal/mol para dicha reacción.

Campos Loriz y Riley (22), quienes investigaron la nitruración de compactos de Si en atmósfera de  $\text{N}_2$  a temperaturas por debajo del PF del Si, propusieron para la formación del  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  un mecanismo distinto al indicado por Jennings o por Boyer y Moulson.

El estudio del efecto de un cierto número de variables sobre la formación de cada fase, tales como: temperatura, tiempo de la reacción, adiciones de  $\text{SiO}_2$  y tratamiento previo de los compactos en atmósfera de  $\text{N}_2 + \text{H}_2$ , les permitió esbozar un modelo de nitruración. Según éste, la fase  $\beta$  se produce

por reacción entre  $\text{Si(g)}$  y  $\text{N}_2$  en la fase vapor; mientras que la formación de la fase  $\alpha$  es promovida por la presencia del oxígeno en el sistema y podría resultar de la nitruración del  $\text{SiO(g)}$ .

Lindley et al. (23) investigaron el efecto de la adición de  $\text{H}_2$  al gas de nitruración sobre el mecanismo de formación, composición, estructura y propiedades mecánicas del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Sugirieron que el  $\text{H}_2$  produce una alta presión parcial de  $\text{SiO(g)}$  en la etapa inicial de la nitruración, promoviendo el rápido establecimiento de un retículo fino predominantemente de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  que ayuda al desarrollo de las propiedades mecánicas. Por ello ha habido un gran interés en los últimos años en hacer adiciones de  $\text{H}_2$  al gas  $\text{N}_2$ .

La velocidad de formación de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  fue mayor cuando se utilizó una baja velocidad de flujo de gas  $\text{N}_2/\text{H}_2$ .

Huettinger (24) e Ihomata (25) obtuvieron para la reacción entre  $\text{Si}$  sólido y  $\text{N}_2$  un valor de energía de activación de 156 Kcal/mol y 158 Kcal/mol respectivamente; mientras que el valor hallado por Atkinson (26) fue de 100 Kcal/mol.

Para la reacción de formación de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  no existen en bibliografía datos cinéticos.

#### 1.4.4. Consideraciones finales sobre la bibliografía

De lo expuesto en 1.4.2. y 1.4.3., se puede concluir que existe concordancia entre los diversos autores en los siguientes puntos:



a) La reacción de nitruración puede ocurrir después que se haya removido la capa de óxido presente sobre la superficie de las partículas de Si.

Impurezas de Fe y  $H_2$  aceleran la remoción de dicho film.

b) En la reacción de nitruración se forman siempre ambas fases:  $\alpha$  y  $\beta$ , pero generalmente se observa que el  $\alpha$ - $Si_3N_4$  se genera preferentemente en la etapa inicial y a bajas temperaturas mientras que la formación de  $\beta$ - $Si_3N_4$  se favorece a temperaturas cercanas al PF del Si.

c) Las reacciones son fácilmente influenciadas por muchas variables. La reacción de nitruración es muy sensible a impurezas presentes en el polvo de Si (O, Fe) o en el gas  $N_2$  ( $O_2, H_2O$ ).

d) El  $H_2$  adicionado al gas de nitruración favorece la formación de  $\alpha$ - $Si_3N_4$ , mientras que impurezas tales como Fe en el polvo de Si, que disminuye su punto de fusión, favorecen la formación de  $\beta$ - $Si_3N_4$ .

e) En general se acepta que el  $\alpha$ - $Si_3N_4$  se forma por reacciones en fase vapor, pero hay discrepancias acerca del mecanismo de formación de  $\beta$ - $Si_3N_4$ .

Si bien algunos aspectos de las reacciones generalmente se aceptan, la alta complejidad del sistema debido a la sensibilidad de la reacción a impurezas asociadas al Si y al  $N_2$  ha llevado a otros autores a observar diferentes leyes de velocidad. Billy (27) y Huettinger (24, 28) observaron cinéticas lineales, Messier (11) y Thompson (29) parabólicas, Evans (30)

logarítmicas y Atkinson (15, 31) cinéticas continuamente decrecientes.

Como se aprecia los estudios de las cinéticas de nitruración son contradictorios y no existe hasta el presente un entendimiento completo de los mecanismos.

Como se mencionó en la sección 1.2., el presente estudio tiene por finalidad clarificar el fenómeno global, establecer los mecanismos y cinéticas de las reacciones de formación de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  - $\text{Si}_3\text{N}_4$  y describir las condiciones operativas que deben tenerse en cuenta para la obtención tecnológica de polvos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

## CAPITULO 2

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizaron como reactivos para el estudio cinético de la formación de  $Si_3N_4$ , Si sólido y  $N_2$  gaseoso.

2.1. SILICIO2.1.1. Propiedades Fisicoquímicas

El Si fue suministrado por Electrometalurgica Andina de San Juan, en la forma de pequeñas rocas de color grisáceo y lustre metálico. Este presenta las siguientes propiedades fisicoquímicas:

Densidad : 2,33 g/cm<sup>3</sup>

Título : 99,3%

Impurezas : 0,28% Fe; 0,13%Ca; 0,11% Al y 0,18%  
no determinado

Sistema cristalino : estructura del diamante

Dureza (Escala Mohs): 7

2.1.2. Molienda

Para obtener el reactivo en polvo, se realizó una premolienda del Si en un molino de bolas de porcelana.

Se utilizó una relación de masa de bolas a masa de Si de 2/1 y un tiempo de molienda de 41 horas. El polvo obtenido se denominará en lo que sigue, "Si original".

De dicho polvo se tomaron tres fracciones, que se sometieron a una molienda fina en dos tipos de molinos: molino a chorro de aire (o "jet") y molino oscilante; en este último caso la molienda se realizó en dos atmósferas: aire y nitrógeno.

El molino oscilante Herzog, modelo HSM 100, consiste de un cilindro de acero al Cr, en cuyo interior se ubican un anillo y un cilindro macizo del mismo material. La muestra a moler se distribuye en los espacios libre entre dichas piezas.

El conjunto se somete a un movimiento oscilatorio que provoca la molienda de la muestra por atrición entre las piezas del molino, y a la vez por los impactos

producidos por el movimiento relativo de éstas.

Cuando la molienda se efectuó en atmósfera de aire, se cargaron 30g del Si original y los tiempos de tratamiento fueron 3, 7, 15 y 20 minutos, los que fueron completados a intervalos de 30 segundos, dejando enfriar entre un intervalo y otro aproximadamente 10 min para evitar la producción de un aumento de temperatura en la masa del sistema.

Para realizar la molienda en atmósfera de  $N_2$ , se introdujo una modificación en el molino: se reemplazó la tapa del mismo por una de acero al Cr con dos boquillas para entrada y salida de gases. Esta fue diseñada y construída en el CETMIC para la realización de este trabajo.

El sistema de molienda se esquematiza en la figura 9;

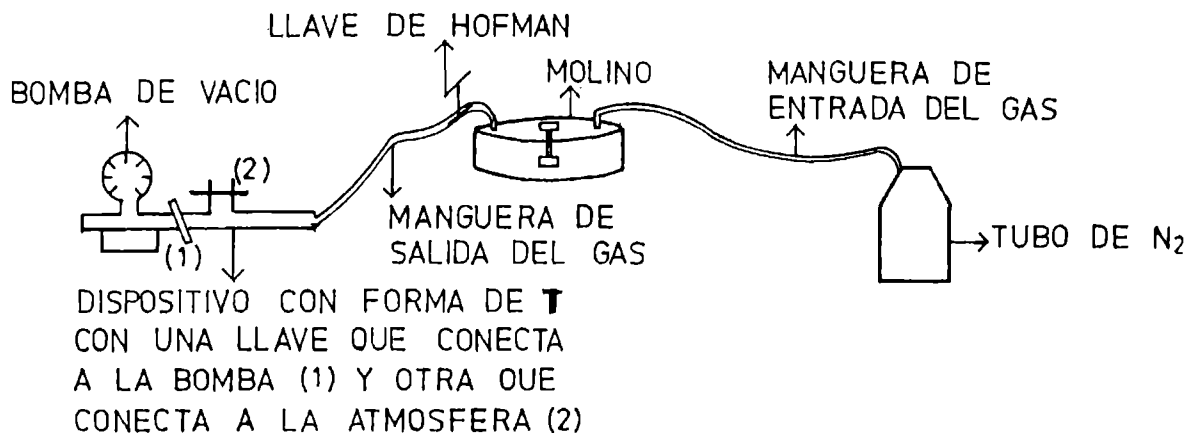


Fig.9: Esquema de la molienda en molino oscilante en atmósfera de  $N_2$ .

y el modo operativo se indica a continuación:

- 1.- con la llave (2) cerrada se evacua el sistema utilizando una bomba de aceite, lográndose un vacío de aproximadamente  $10^{-2}$  atm.
- 2.- una vez apagada la bomba y manteniendo cerradas las llaves (1) y (2), se purga con  $N_2$  a una presión de  $1\text{Kg}/\text{cm}^2$  durante aprox. 15min.
- 3.- antes de empezar a moler, se cierra la llave de Hoffman para evitar la fuga del polvo fuera de la cámara de molienda a causa del movimiento vibratorio

que se produce en la misma.

4.- se comienza la molienda manteniendo una presión de  $N_2$  de  $1\text{kg/cm}^2$ .

Se cargaron 30g del Si original y el tiempo de tratamiento fue de 7 min, el cual fue completado a intervalos de 30 seg.

En el molino "jet", la reducción de tamaño se produce por la atrición mutua de las partículas sólidas y por el efecto de las ondas de choque del jet o chorro supersónico de aire.

Este molino consiste en una cámara de molienda cilíndrica y opera con siete entradas tangenciales milimétricas de aire a una presión de  $8\text{kg/cm}^2$  y una entrada para la alimentación mas aire. El caudal de alimentación de Si original fue de  $32,5\text{g/min}$ .

Los ensayos exploratorios se hicieron con el Si original y con el Si molido por las técnicas de molienda descritas. Como se verá posteriormente en este capítulo, las conclusiones extraídas de dichos ensayos permitieron seleccionar uno de estos polvos para realizar el estudio cinético.

### 2.1.3. Caracterización

#### 2.1.3.1. Si original

El análisis granulométrico se realizó con un equipo SEDIGRAPH 5000D. En la Fig.10 se muestra la distribución de tamaños de partícula, de donde se obtuvo un valor de diámetro de partícula medio ( $\overline{dp}$ ) de  $15\ \mu\text{m}$ .

La superficie específica (Sg) medida por el método BET fue de  $2,7\text{m}^2/\text{g}$ .

Se caracterizó también por difracción de rayos-X (DRX), correspondiendo a la tarjeta N° 5-565 del Inorganic Index to the Powder Diffraction File J.C.P.D.S.(32) (Apéndice I).

El análisis superficial del polvo se realizó cualitativamente con microsonda electrónica (EPMA) y por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (ESCA).

Con EPMA se determinó la distribución de las impurezas de Fe y Al en el polvo de Si. El análisis puntual (EPMA) no detectó Fe en la superficie de las partículas

de Si.

Este resultado se corroboró también por ESCA, ya que no hubo evidencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (forma en la que se encontraría el Fe si estuviera localizado en la superficie) como tampoco de partículas basadas en Fe (Ej.:  $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Según Boulding (33) y Rickett(34), las impurezas de Fe se incorporan en la masa de Si, formando el compuesto tetragonal  $\text{FeSi}_2$  altamente distorsionado.

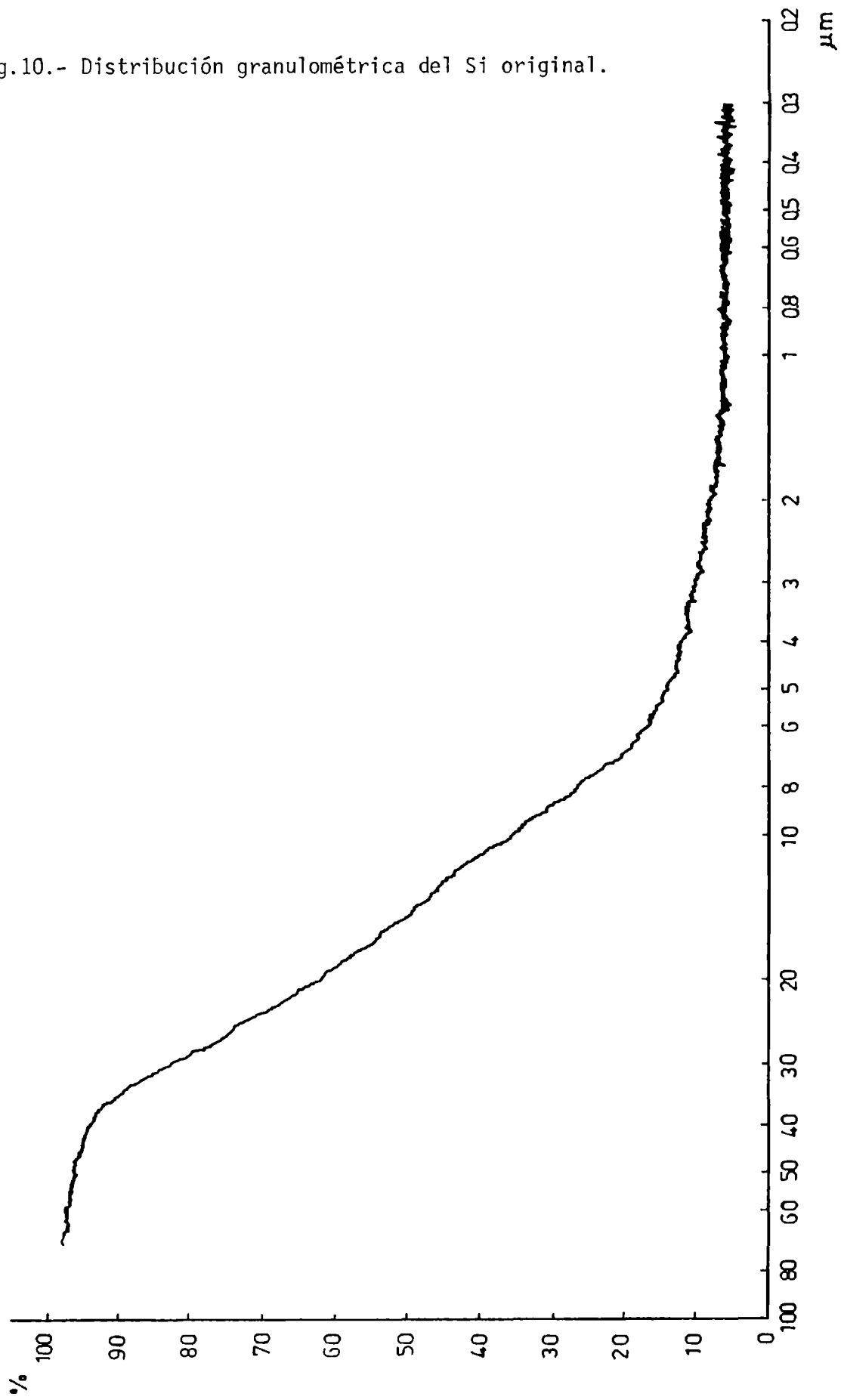
Con EPMA se determinó también que el Al se encuentra en forma de partículas separadas de las partículas de Si, es decir no forma solución sólida con él. Se considera muy probable que Al se encuentre como óxido debido a su gran tendencia a oxidarse (35).

Para determinar cualitativamente el O quimisorbido en el polvo de Si, presente como capa de óxido superficial, se empleó un equipo SHIMADZU ESCA 750 con anticátodo de Mg. Los fundamentos de esta técnica y la explicación de los diagramas de intensidad vs energía de enlace, se detallan en el Apéndice II.

El diagrama obtenido (Figura 11) indica la presencia de los picos correspondientes  $0_{1s}$ ,  $Si_{2s}$  y  $Si_{2p}$  del  $\text{SiO}_2$  en los valores de energía de enlace de 532,5 eV, 156 eV y 104 eV respectivamente.

La morfología de las partículas de Si se observó por microscopía electrónica de barrido (SEM). En la micrografía obtenida (figura 12) se aprecian partículas de Si con caras cristalinas.

Fig.10.- Distribución granulométrica del Si original.



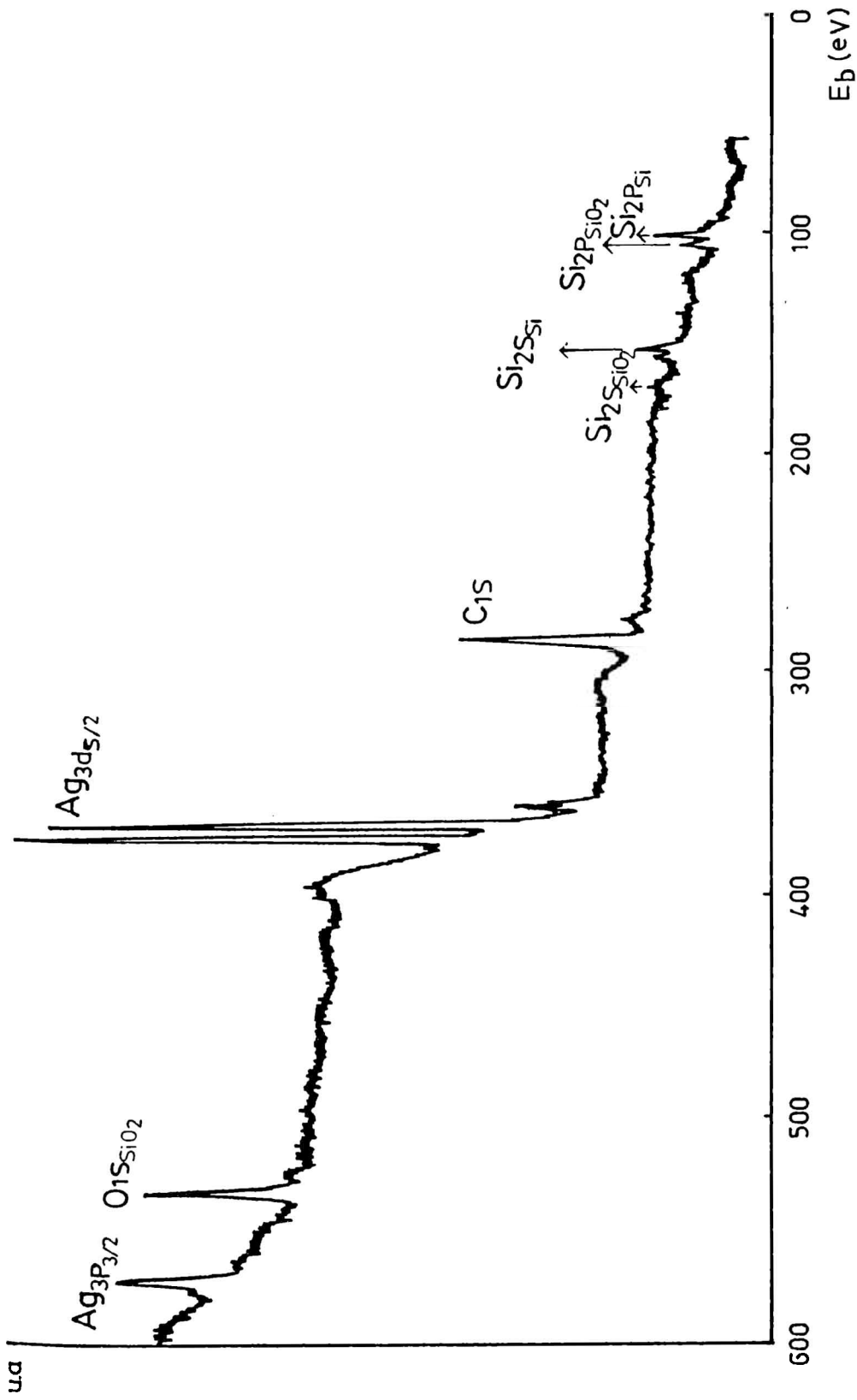


Fig. 11.- Gráfico Intensidad vs energía de enlace (e.v) del Si original





Fig.12.- Micrografía (SEM) correspondiente al Si original.

### 2.1.3.2. Si molido en molino oscilante en aire.

Los polvos de Si sometidos a los tiempos de tratamiento: 3, 7, 15 y 20 min, se caracterizaron por análisis granulométrico y superficie específica BET.

En la Figura 13 se ha representado la variación del tamaño de partícula y de la superficie específica en función del tiempo de molienda.

Se estudió la cristalinidad de las muestras tratadas a distintos tiempos mediante la técnica de DRX, por medidas del área del pico correspondiente al plano (220) relativas al Si original. También se determinó por DRX, el tamaño de cristalito promedio para el Si original y con tiempos de tratamiento de 7 y 20 min utilizando la ecuación de Sherrer (36), a partir de medidas del ancho del pico de Si correspondiente al plano (111). Ambos resultados se representan en la figura 14.

Se aprecia (Fig.13) que el tamaño de partícula medio disminuye cuando se incrementa el tiempo de tratamiento hasta alcanzar un mínimo a un tiempo de 7min ( $\overline{dp}=5,2\mu\text{m}$ ) para luego mantenerse prácticamente constante; observándose un escaso incremento en el tamaño en 20 min debido a la aglomeración de partículas finas. Sin embargo, para tiempos en que ya no hay reducción de tamaño, la Sg sigue aumentando por creación de un sistema muy poroso con una alta Sg. También se observa (Fig.14) una disminución de la cristalinidad y del tamaño de cristalito con el tiempo de molienda.

El examen de estos resultados indica que la reducción del tamaño de partícula por el uso de molinos de estas características, conduce a cambios texturales en las partículas y a una amorfización de la capa subsuperficial.

La alteración de la estructura cristalina en regiones superficiales del sólido genera defectos o centros activos de elevada reactividad. La interacción entre los defectos y la atmósfera en la que se realiza la molienda, es llamada quimisorción activada mecánicamente. Butyagin y Pavlichev (37), determinaron los rendimientos de energía de la quimisorción activada mecánicamente de  $\text{H}_2$ , CO y  $\text{O}_2$  sobre la superficie de Si, alcanzando para el  $\text{O}_2$  valores de hasta 0,5 mol/MJ.

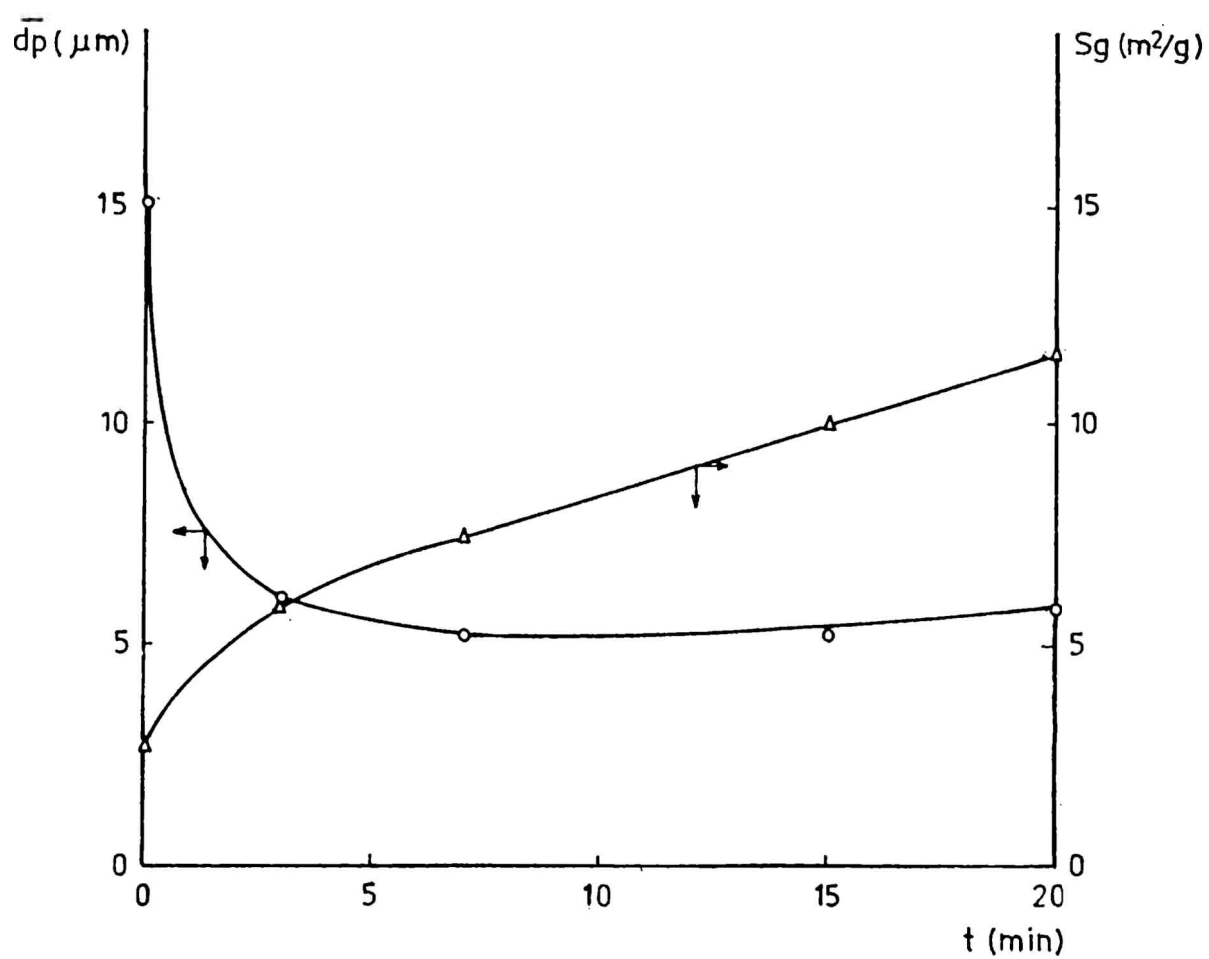


Fig.13.- Gráfico  $\bar{d}_p$  y  $S_g$  vs tiempo de molienda para los polvos tratados en molino oscilante en aire.

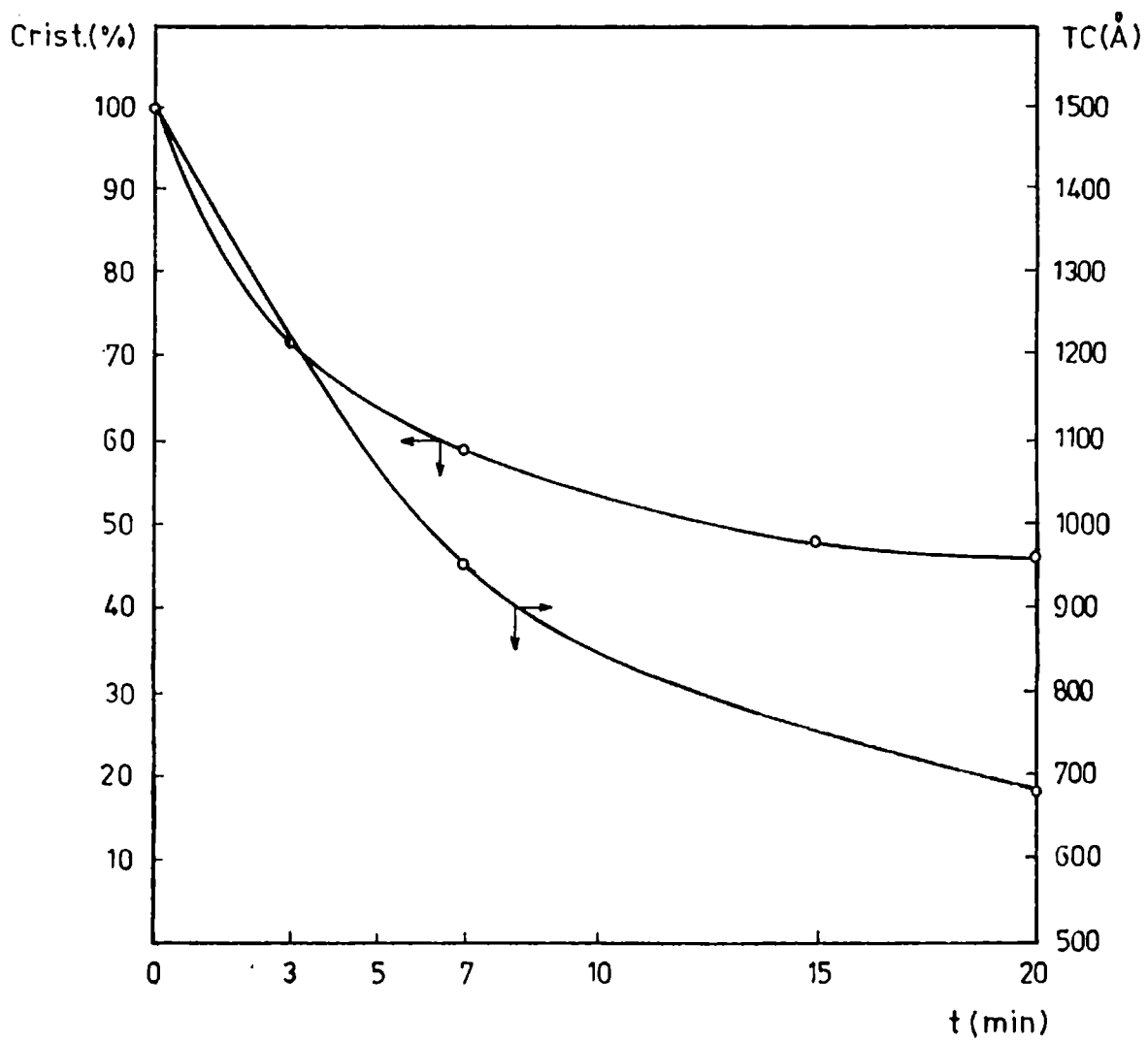


Fig.14.- Gráfico cristalinidad y tamaño de cristalito vs tiempo de molienda para los polvos tratados en molino oscilante en aire.

Debido a la alta  $S_g$  y a la quimisorción de  $O_2$  activada por el tratamiento mecánico en aire, se esperaba que los polvos generados por esta molienda presentaran tenores altos de  $O$  superficial.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, para realizar los ensayos exploratorios se seleccionó el polvo que corresponde a un tiempo de tratamiento de 7 min, por poseer éste el mínimo  $\overline{d_p}$  sin un incremento sustancial de la superficie amorfizada. En lo que sigue se denotará con "Si 7" la muestra de Si tratada 7min.

La figura 15 corresponde a una micrografía SEM del Si 7. Se aprecia una marcada diferencia con respecto a la textura de las partículas de Si originales (Fig. 12). Después del tratamiento mecanoquímico éstas aparecen redondeadas con superficies rugosas y sin un gran desarrollo de caras cristalinas.

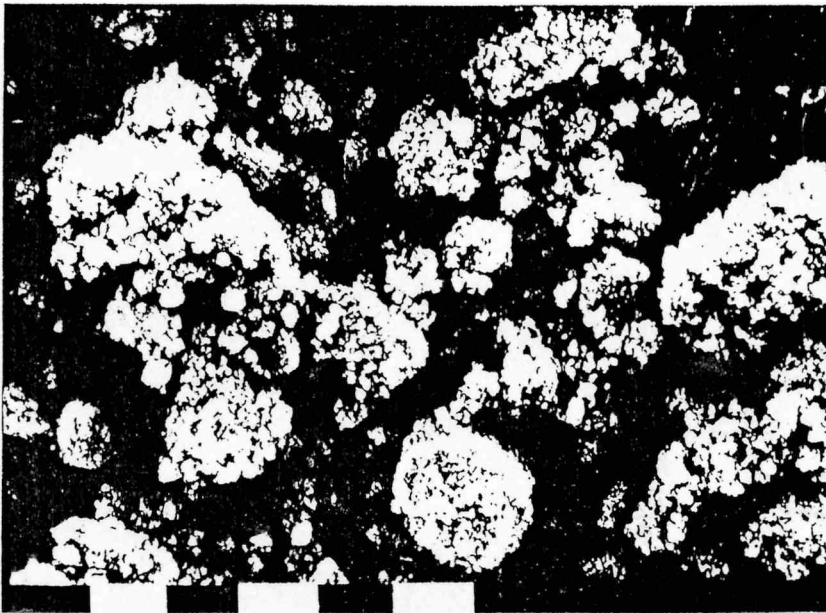


Fig.15.- Micrografía (SEM) correspondiente al Si tratado 7 min en molino oscilante en aire.

El contenido de  $O$  superficial del Si 7 se determinó semicuantitativamente por ESCA (Apéndice II), midiendo el área del pico del  $Si_{2p}$  relativa al  $O_{1s}$  (Fig. 16), de donde se obtuvo una relación atómica superficial Si/ $O$  de 0,55, cercana a la relación teórica de 0,5 para el  $SiO_2$ .

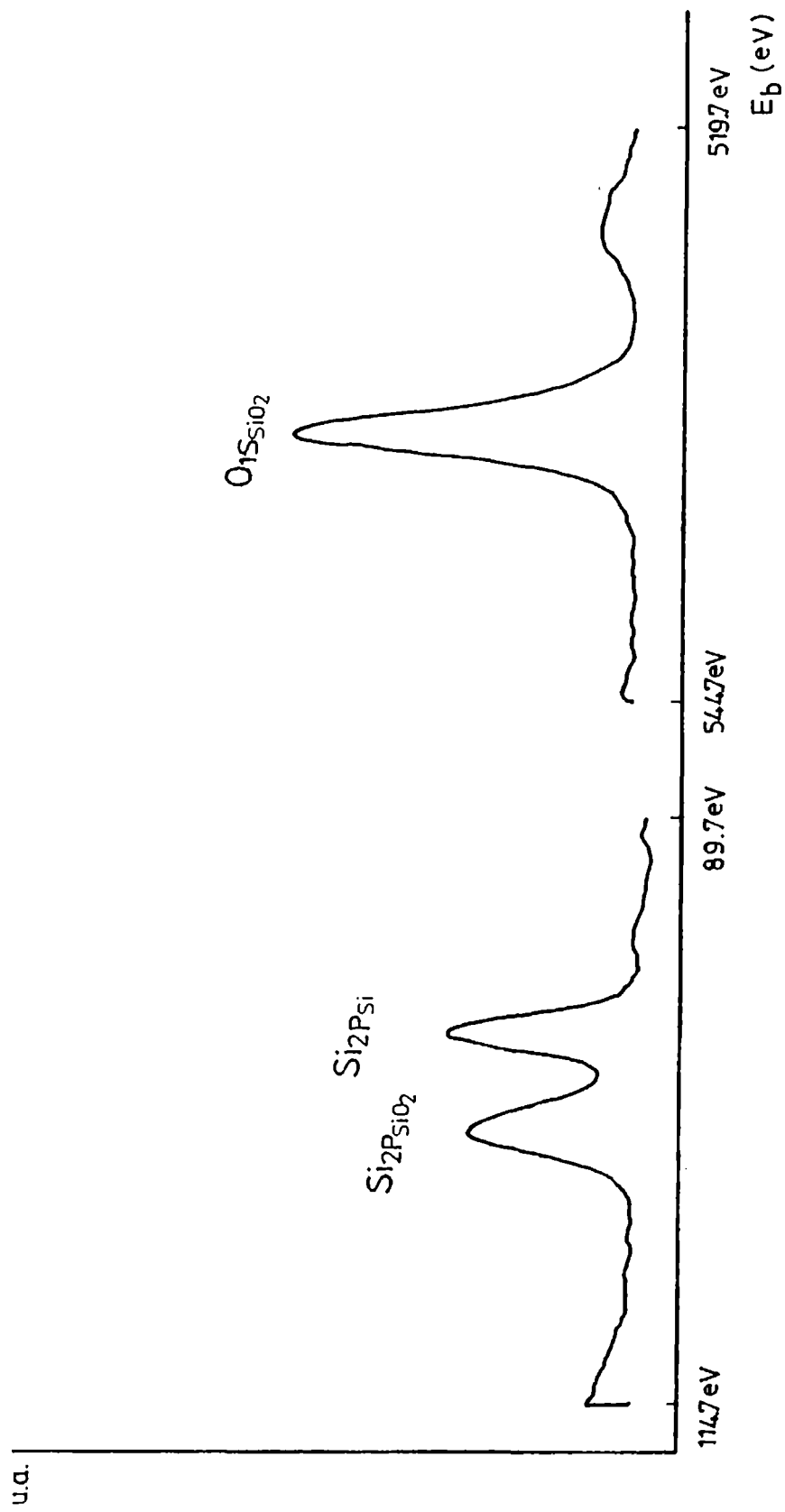


Fig.16.- Gráfico intensidad vs energía de enlace para el Si tratado 7 min en molino oscilante en aire.

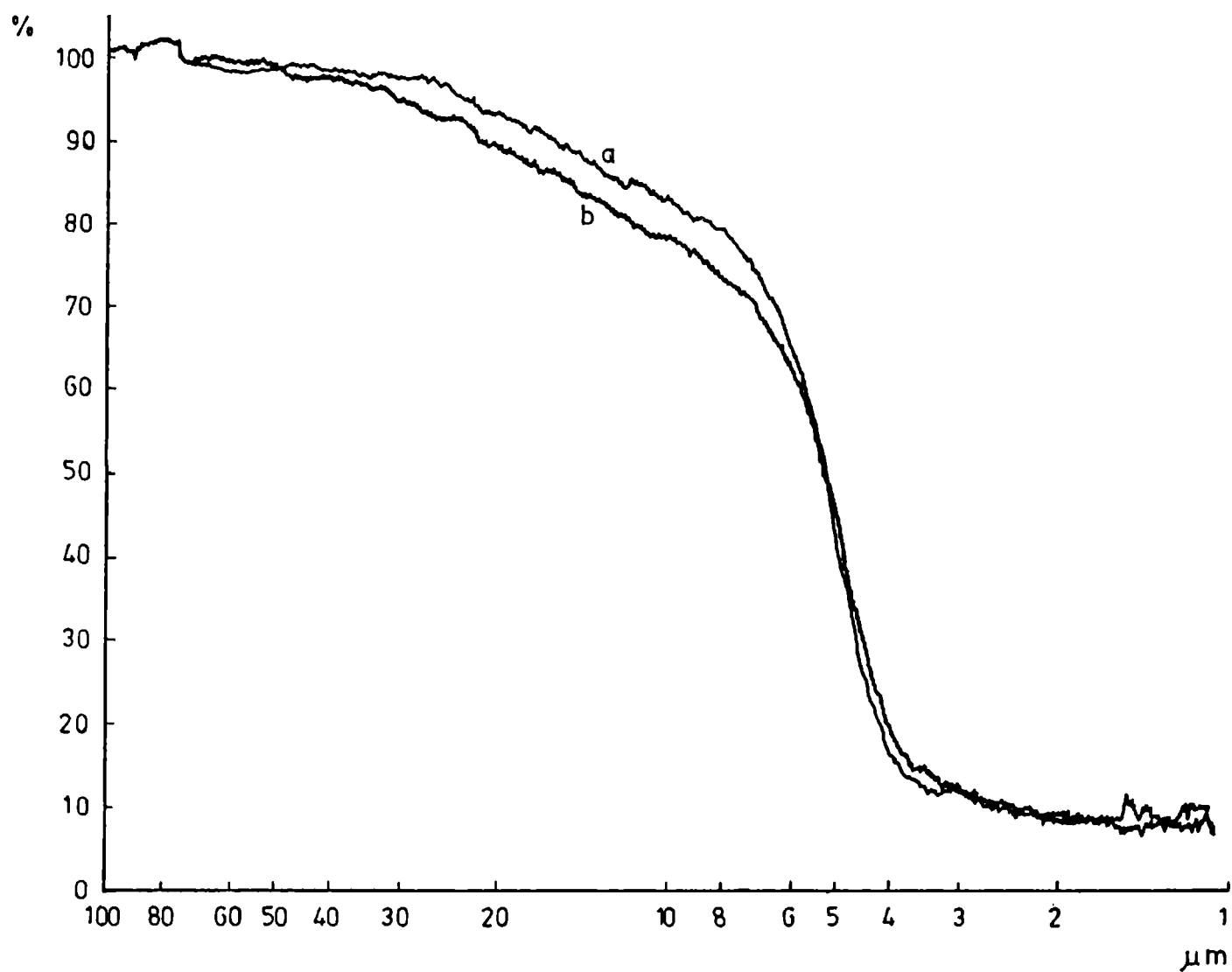


Fig.17.- Distribución granulométrica del Si molido en molino oscilante en distintas atmósferas: a) aire; b) N<sub>2</sub>.

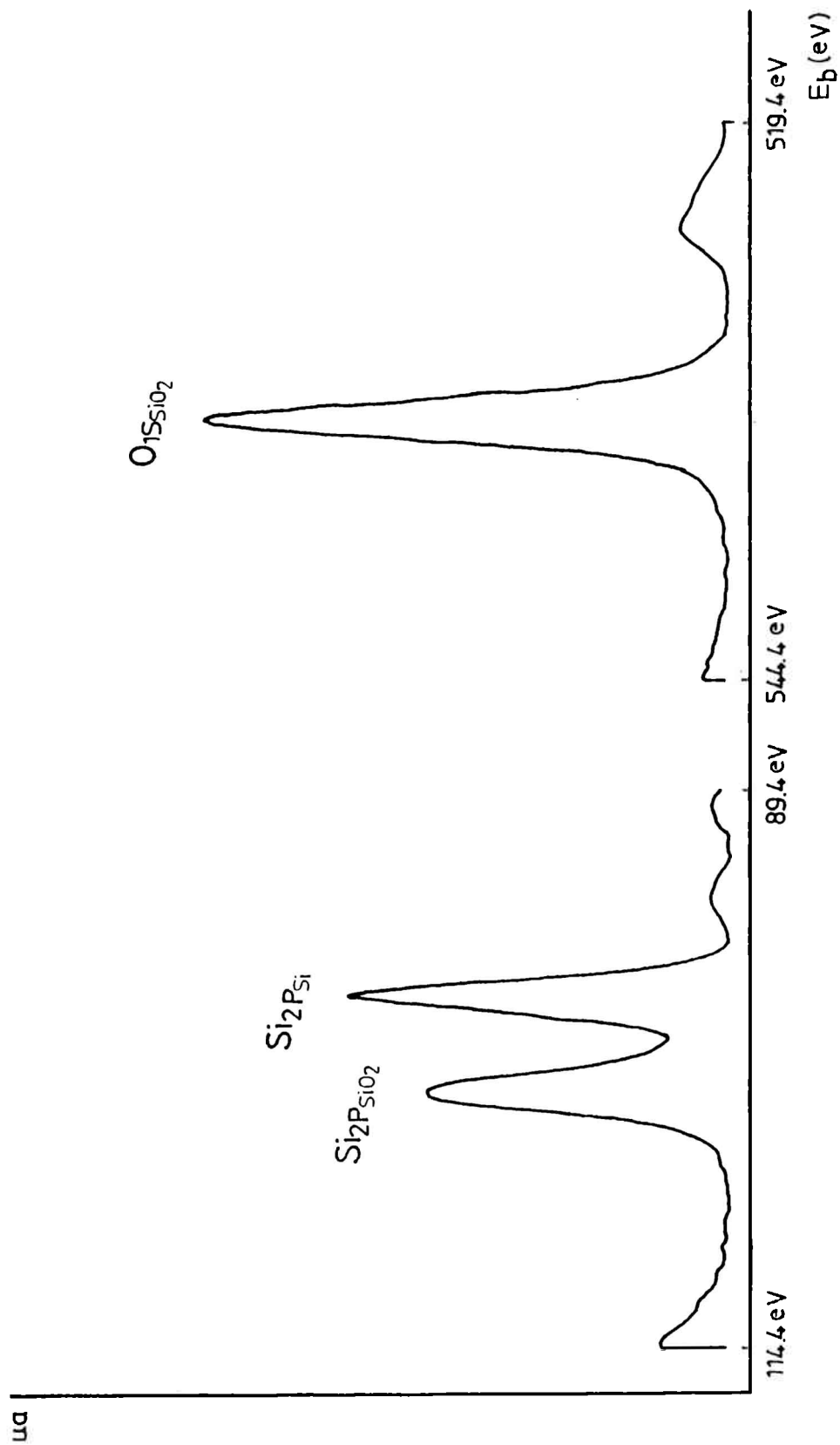


Fig.18.- Gráfico intensidad vs energía de enlace para el Si tratado 7 min en molino oscilante en atmósfera de  $N_2$ .



### 2.1.3.3. Si molido en molino oscilante en atmósfera de $N_2$ .

El objetivo de la molienda en atmósfera de  $N_2$  fue disminuir la adsorción superficial de  $O_2$  que ocurre durante la molienda en aire, de modo de obtener polvos de Si de mayor pureza.

Por las razones expuestas en 2.1.3.2. se ensayó con un tiempo de tratamiento de 7 min. La caracterización del Si 7 en atmósfera de  $N_2$  no mostró diferencias en cuanto a textura de las partículas, cristalinidad, valores de  $\overline{dp}$  (Figura 17) y  $S_g$  respecto al Si 7 en aire, siendo la única diferencia observada el tenor de  $O$  superficial del polvo.

Se determinó por ESCA, midiendo el área del pico del  $Si_{2p}$  relativa al  $O_{1s}$  (Figura 18), un valor para la relación atómica superficial Si/O de 0,70 mayor que el obtenido para el Si 7 en aire de 0,55, confirmando que la molienda en atmósfera de  $N_2$  es efectiva para minimizar la quimisorción de  $O_2$ .

### 2.1.3.4. Si molido en molino "Jet"

Este se caracterizó por análisis granulométrico, superficie específica BET, SEM, DRX y ESCA.

En la Figura 19 se muestra la distribución de tamaño de partícula, la curva arrojó un valor de  $\overline{dp}$  de 5,1  $\mu m$ . La  $S_g$  BET fue de 3,2  $m^2/g$ .

Por DRX no se observó pérdida de cristalinidad con respecto al Si original correspondiendo la muestra analizada con la tarjeta N° 5-565 de la bibliografía (32).

La observación SEM (Figura 20) muestra a semejanza con el Si original (Figura 12) partículas con caras cristalinas.

El contenido de  $O$  superficial determinado semicuantitativamente por ESCA (Apéndice II), dió un valor de 0,63 para la relación atómica superficial Si/O (Figura 21).

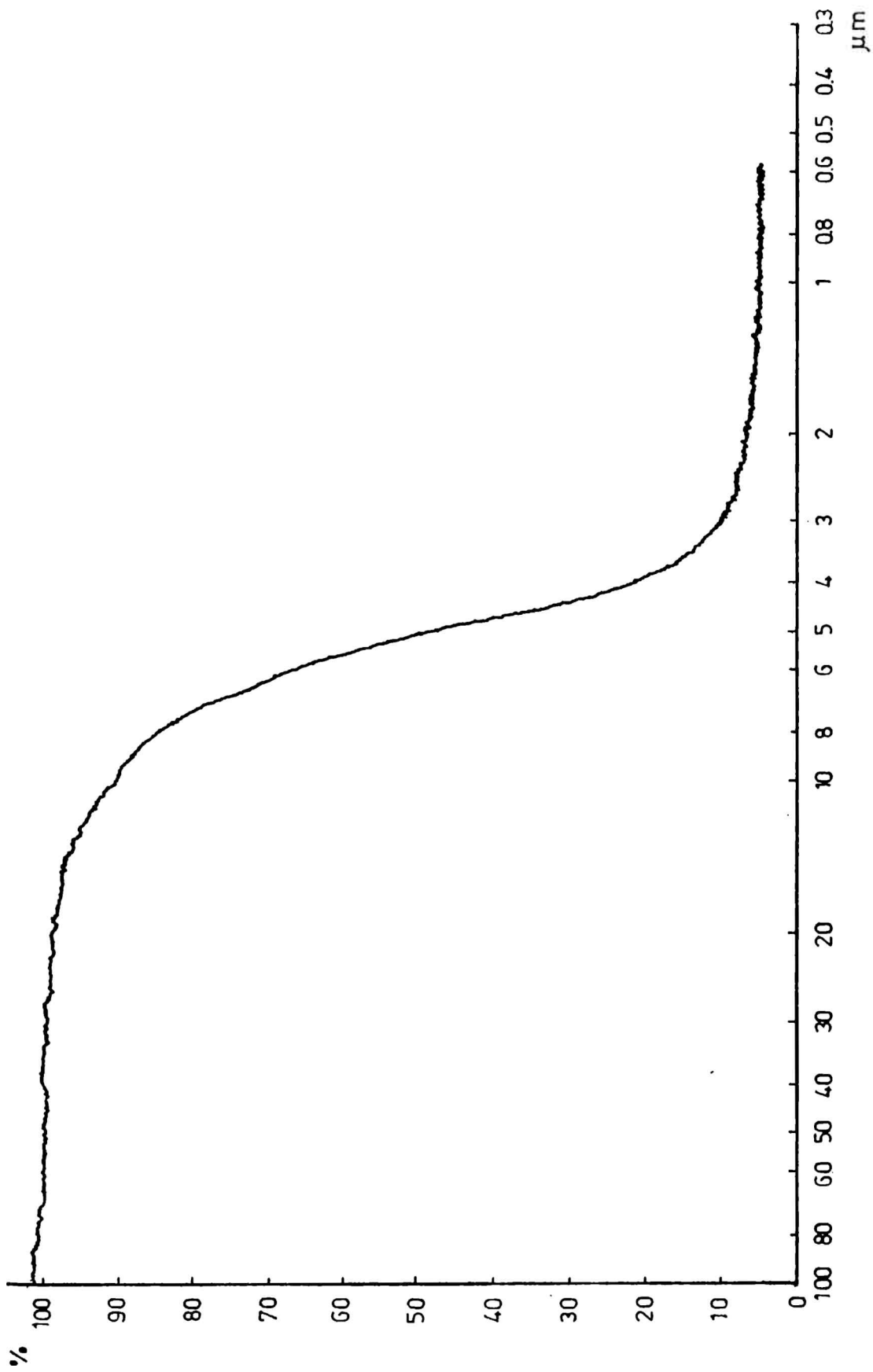


Fig. 19.- Distribución granulométrica del Si molido en molino a chorro de aire.



Fig.20.- Micrografía (SEM) correspondiente al Si molido en molino a chorro de aire.

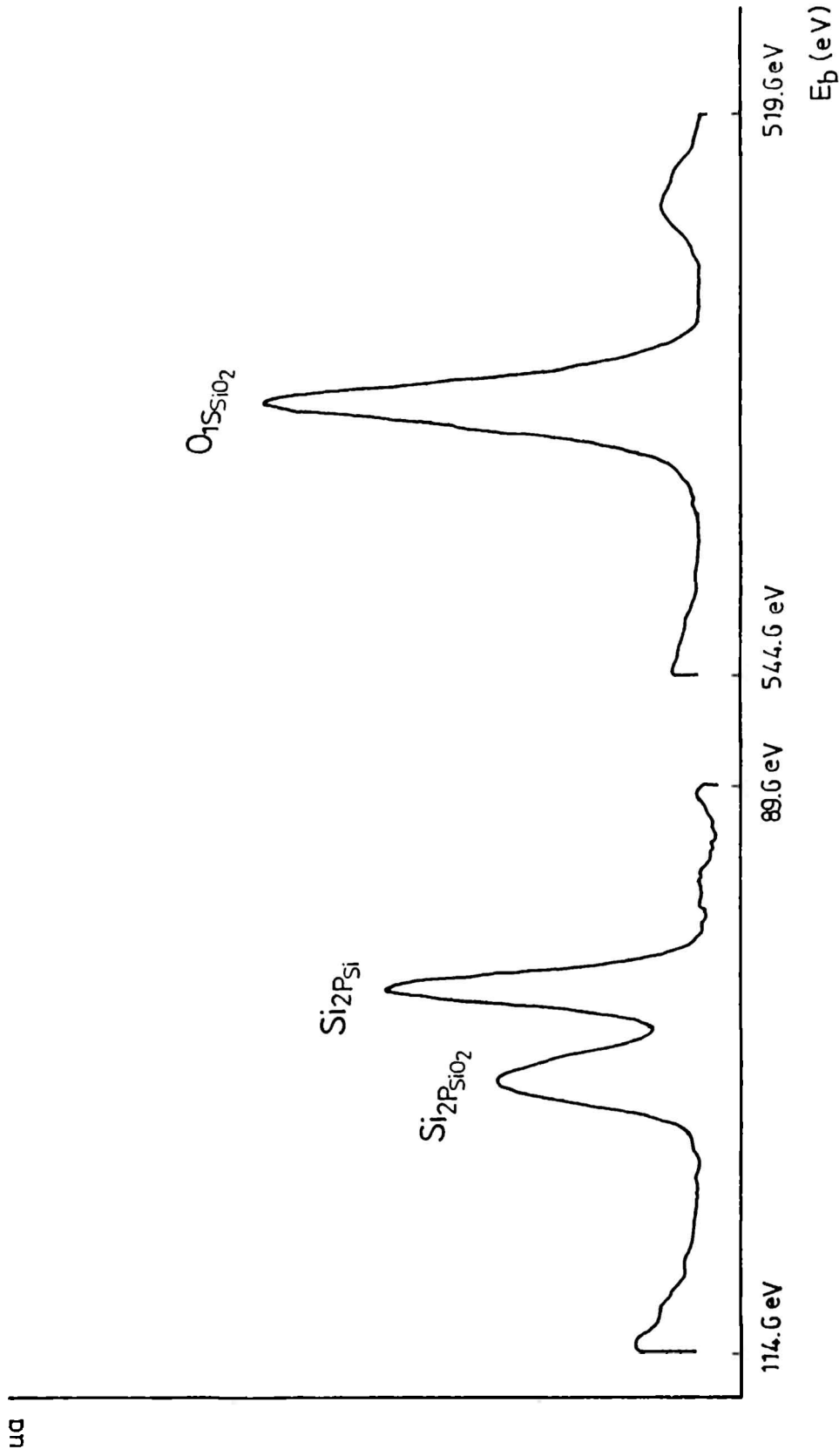


Fig.21.- Gráfico intensidad vs energía de enlace para el Si molido en molino a chorro de aire.

## 2.1.3.5. Consideraciones sobre 2.1.3.2., 2.1.3.3. y 2.1.3.4.

La caracterización textural de los polvos de Si molidos se resume en la siguiente tabla:

TECNICA DE MOLIENDA	$\overline{dp}$ ( $\mu\text{m}$ )	$S_g$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	RELACION ATOMICA SUPERFICIAL Si/O(XPS)
Molino "Jet"	5,1	3,2	0,63
Molino oscilante (t=7min) en atm. aire	5,2	7,4	0,55
Molino oscilante (t=7min.) en atm. de $\text{N}_2$	5,2	7,4	0,70

Tabla 3: Valores de  $\overline{dp}$ ,  $S_g$  y Relación Atómica superficial Si/O para los polvos de Si obtenidos por distintas técnicas de molienda.

Se observa que por las dos técnicas de molienda mencionadas se generan polvos de Si de aproximadamente el mismo  $\overline{dp}$  pero diferentes valores de  $S_g$  y relación atómica superficial Si/O.

La menor superficie producida por la molienda en molino "Jet" se puede apreciar en la diferente textura que presentan las partículas (Figura 20) con respecto al polvo molido en molino oscilante (Figura 15).

Además, la molienda "Jet" al no producir alteraciones en la estructura cristalina genera polvos de Si de menor reactividad frente al  $\text{O}_2$  del aire respecto a la molienda en molino oscilante. Resulta entonces conveniente, en esta última, moler en atmósfera de  $\text{N}_2$ .

## 2.2. ATMOSFERA DE NITRURACION.

Se utilizó  $N_2$  de alta pureza (99,9998%), que por certificado de análisis tiene <2ppm de  $O_2$  y <1,5ppm de  $H_2O$ .

Debido a la sensibilidad de la reacción a las impurezas de  $O_2$  del gas se emplearon capturadores de  $O_2$ . Estos fueron de dos tipos: i) una pastilla de Si, ligada con  $H_3PO_4-Al_2O_3$ ; ii) Zr esponja (99%).

La pastilla de Si estaba compuesta de dos mezclas: una constituida por 50% de  $\alpha-Al_2O_3$  y 50% de Si original y la otra por 12,5% de  $Mg_3(PO_4)_2$  y 87,5% de  $\alpha-Al_2O_3$ . Esta se colocó en la zona de reacción, es decir adyacente a la muestra.

El Zr se colocó de dos maneras distintas: en la zona de reacción y en horno auxiliar en la línea de  $N_2$ .

Para ubicarlo en la zona de reacción, se hizo primero un compacto de 1,5g de Zr por prensado uniaxial a  $50Kg/cm^2$ . Luego se probó colocar polvo de Zr en un crisol de  $Al_2O_3$  poroso sobre el crisol que contiene a la muestra.

En horno auxiliar, el polvo de Zr captura el  $O_2$  del  $N_2$  antes de que éste ingrese al horno de reacción, a una temperatura de  $900^\circ C$ .

En los ensayos exploratorios (Sec.2.3.2.1) se explicará el modo mas efectivo de ubicar al Zr, a fin de incrementar el poder de captura de  $O_2$  del mismo.

## 2.3. TRATAMIENTO TERMICO DE LAS MUESTRAS

### 2.3.1. Equipo de Alta Temperatura

La reacción de nitruración se llevó a cabo en un horno de calefacción eléctrico indirecta, en el rango de temperaturas entre  $1300^\circ C$  y  $1400^\circ C$ .

Se trata de un horno vertical, cilíndrico de dimensiones externas 30cm de altura y 28cm de diámetro con tubo calefactor de CSi de 4cm de diámetro interno y 40 cm de longitud.

La zona calefactora esta localizada en la parte central del tubo de CSi, es decir a unos 20cm de ambos extremos.

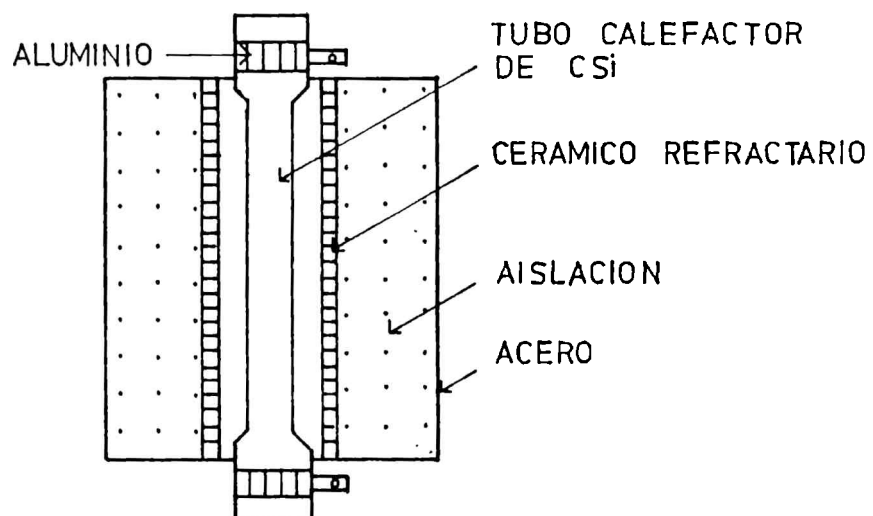


Fig.22.- Corte del Horno

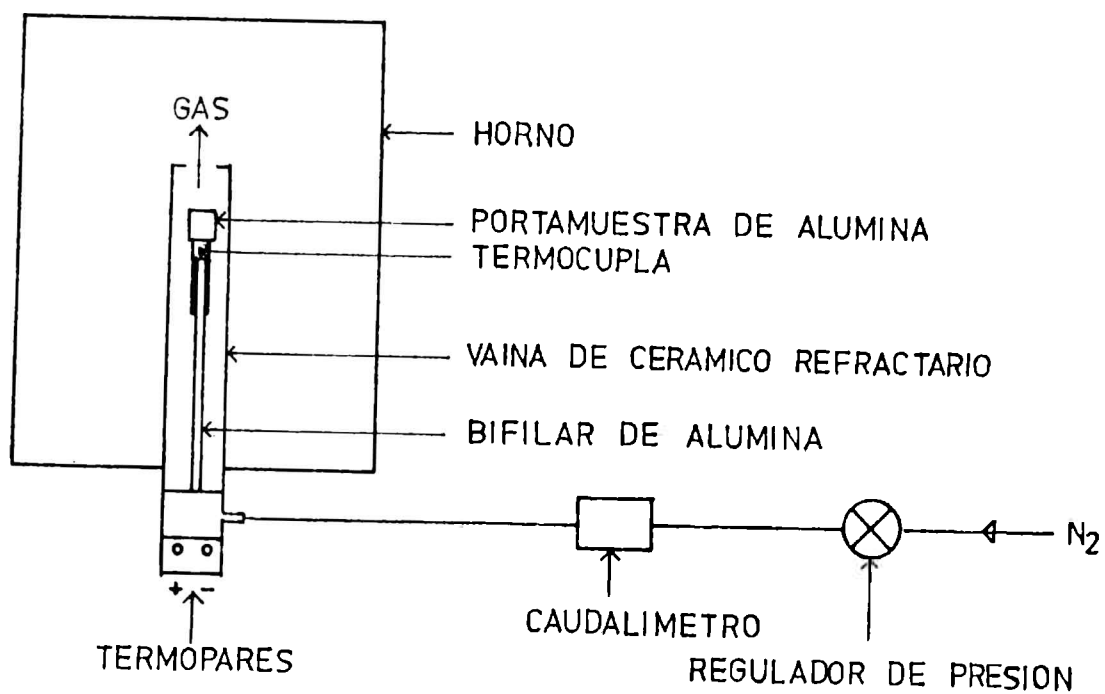


Fig.23.- Sistema de reacción y circuito de flujo de gas.

El horno está abierto a la atmósfera lo que permite el escape de gases por la parte superior del mismo.

En la Figura 22 se representa un corte del horno y en la Figura 23 se esquematiza el sistema de reacción y el circuito de flujo de gas.

Dentro del tubo de CSi se coloca una vaina de cerámico refractario de aprox. 35 cm de longitud, en cuyo interior se encuentra el portamuestra construido de alúmina (Figura 23).

Para la medición de la temperatura de la muestra se utilizó una termocupla de Pt 10% Rh-Pt.

El portamuestras se apoya sobre el bifilar de alúmina de la termocupla, de modo que ella queda adyacente a la muestra (Figura 23) pero aislada del posible contacto con SiO(g), el cual la atacaría produciendo su destrucción. La longitud del bifilar es tal que la muestra se halla a la altura de la zona central de alta temperatura del horno.

La presión de N<sub>2</sub> se controla con un regulador de presión que permite la medida de bajas presiones sobre la atmosférica, y el caudal que ingresa se mide con un flotámetro (Figura 23).

Cabe señalar que tanto el sistema de reacción como el circuito de suministro de gas fueron diseñados y contruídos especialmente para la realización de este trabajo. Asimismo, los primeros ensayos exploratorios se realizaron con un crisol de alúmina, pero debido a la ruptura de éste y a la no disponibilidad de otros crisoles, fue necesario construir el portamuestra. Se utilizó un tubo de alúmina de 1cm de diámetro interno, que se ligó a otro tubo de menor diámetro del mismo material con cemento refractario, colocando en la interfase entre ambos tubos una plaquita de alúmina que haría las veces de base del crisol. Para controlar la temperatura del horno se empleó una termocupla de Pt10% Rh-Pt. El equipo de control del horno marca NETZSCH, permite llevar a cabo el calentamiento a una velocidad programada y mantener el sistema a temperatura constante durante el tiempo deseado.



### 2.3.2. Corridas exploratorias.

Los resultados de las corridas exploratorias se obtuvieron siguiendo la reacción por DRX. También se utilizaron las técnicas de análisis térmico diferencial (ATD) y SEM para arribar a conclusiones.

#### 2.3.2.1. Control de la atmósfera de nitruración.

La primer corrida se realizó con el Si original y  $N_2$  (99,9998%) a  $1350^\circ\text{C}$ , siendo las demás condiciones operativas: velocidad de calentamiento =  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , presión de  $N_2 = 0,20\text{kg}/\text{cm}^2$  sobre la presión atmosférica, caudal de  $N_2 = 50\text{cm}^3/\text{min}$ , tiempo de reacción = 2,5hs.

Las fases presentes fueron Si y  $\text{SiO}_2$  ( $\alpha$ -cristobalita) no obteniéndose  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Es decir, la formación de  $\text{SiO}_2$  inhibió la reacción de nitruración.

A continuación se describen y analizan una serie de ensayos que tuvieron por objeto reducir la presión de  $\text{O}_2$  en el sistema a fin de obtener nitruración. Estos se realizaron en las condiciones citadas anteriormente, con excepción de las modificaciones que se indicarán en cada caso:

- 1) Se aumento el cuadal de  $N_2$  a un valor de  $600\text{cm}^3/\text{min}$ . Se observó que disminuyó considerablemente la formación de  $\text{SiO}_2$ , apareciendo como producto principal  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  y en menor cantidad  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

En el diagrama de equilibrio Si-N (atm)- $\text{O}$  (38) (Figura 24) se aprecia que los compuestos estables en este sistema, cambian en el orden  $\text{SiO}_2$ -  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  - $\text{Si}_3\text{N}_4$  de acuerdo a la reducción de la presión parcial de  $\text{O}_2$ . Si bien hubo una tendencia que indicó una menor  $P_{\text{O}_2}$  en el sistema respecto al primer ensayo, fue necesario llevar a menores niveles la presión de  $\text{O}_2$  a fin de obtener  $\text{Si}_3\text{N}_4$  como producto principal.

- 2) Se implementó el uso de un capturador de las impurezas de  $\text{O}_2$  del gas. Se empleó la pastilla de Si ubicada en la zona de reacción. La pastilla se hizo con Si y  $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-MgO})$  como ligantes.

El producto consistió de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  y  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , con una relación de fases  $\alpha/\beta$  alta. Se formó una pequeña cantidad de  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  y prácticamente no apareció

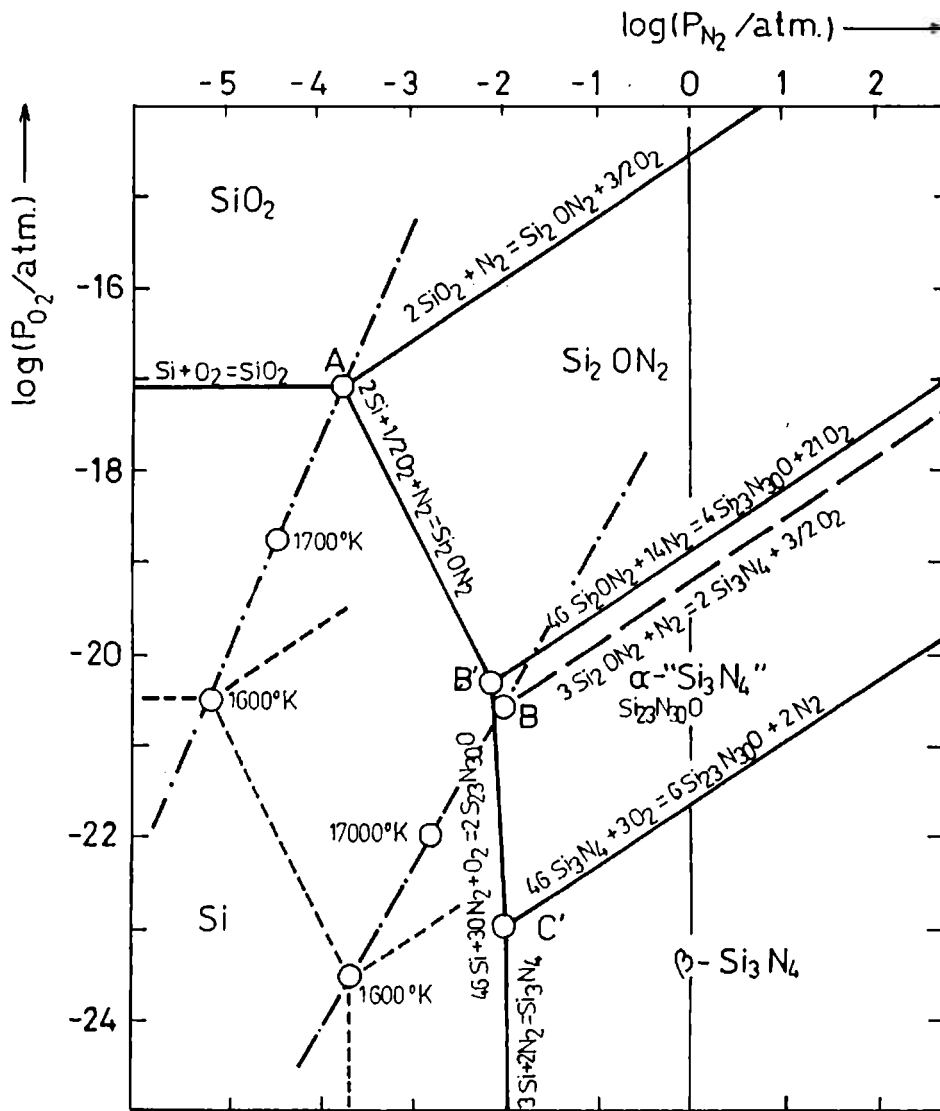


Fig.24.- Diagrama de equilibrio para el sistema Si-N-O a 1800°K, con  $\log P_{N_2}$  y  $\log P_{O_2}$  como variables. Las líneas cortadas dan la dependencia del equilibrio con la temperatura (38).

la cristobalita.

Se invirtió la relación  $\alpha/\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  con respecto a la corrida anterior, siendo ahora el  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  el producto mayoritario.

La observación de esta muestra por SEM (Figura 25), mostró que el  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  creció con una morfología de agujas.

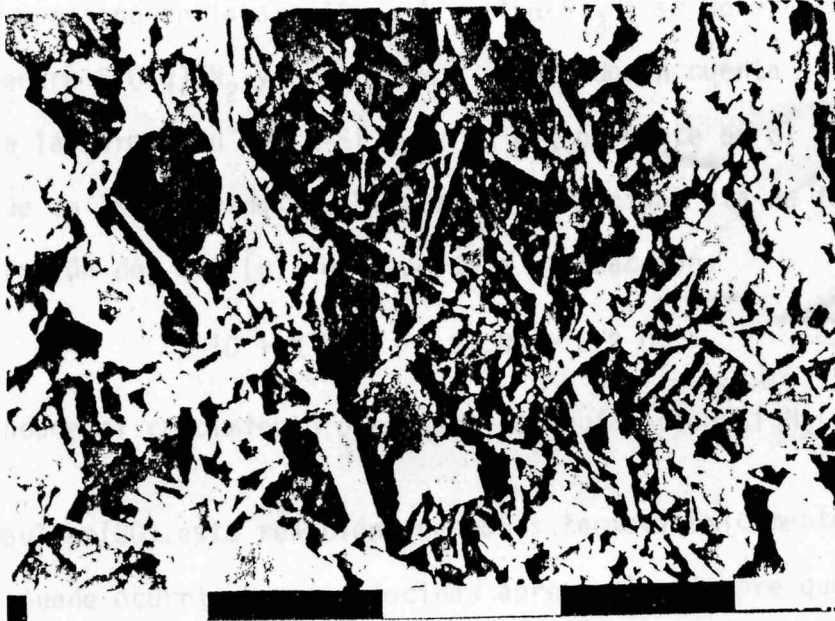


Fig.25.- Micrografía (SEM) de la muestra nitrurada a 1350°C durante 2,5hs con captador de  $\text{O}_2$  del gas de Si.

Se detectó la formación de un vidreo sobre la superficie de la pastilla de Si utilizada para capturar las impurezas de  $\text{O}_2$  del gas.

La observación de dicha superficie por DRX, reveló la presencia de  $\beta$ -cordierita, silicoaluminato de Mg (de fórmula:  $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ) y  $\alpha$ -cristobalita. Teniendo en cuenta la composición de la pastilla de Si, se considera que el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  forma vidreo a la temperatura de trabajo, habiéndose generado además vidreo de  $\text{SiO}_2$ .

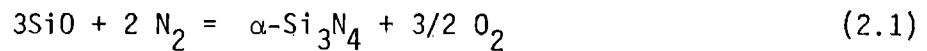
3) Se introdujo un tren de extracción de  $\text{H}_2\text{O}(\text{P}_2\text{O}_5)$  en la línea de  $\text{N}_2$ , Se quiso comprobar si a través de la reducción del contenido de  $\text{H}_2\text{O}$  del gas se podía minimizar la  $\text{PO}_2$  en el sistema.

El resultado no fue favorable, ya que disminuyó considerablemente la formación de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  y se obtuvo predominantemente  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  (relac.  $\alpha/\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  baja).

De 1)-3) se pueden extraer las siguientes conclusiones:

Las fases  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  y  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  se generan simultáneamente; y la relación  $\alpha/\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  obtenida esta determinada por la  $\text{PO}_2$  en el sistema.

Como se mencionó en la sección 1.4., el  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  se genera en fase vapor por la reacción entre  $\text{SiO}(\text{g})/\text{N}_2$  y/o  $\text{Si}(\text{g})/\text{N}_2$ . Teniendo en cuenta la dependencia observada entre la formación de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  y la  $\text{PO}_2$  presente en el sistema, se puede considerar que en las corridas realizadas, la principal vía de formación de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  fue la nitruración del  $\text{SiO}(\text{g})$ , de acuerdo a la reacción:



Esta conduce al crecimiento observado de agujas de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (Figura 25).

Según Moulson(20), esta reacción que no es termodinámicamente favorable ( $\Delta G = 502 \text{ KJ/mol}$ ), puede ocurrir a una velocidad apreciable siempre que el  $\text{O}_2$  liberado (ec.2.1.) sea removido de la zona de reacción.

El uso de un alto caudal de gas contribuye a reducir la  $\text{PO}_2$  por desplazamiento en la reacción antes mencionada. La pastilla de Si captura al  $\text{O}_2$  del gas de acuerdo a las reacciones:



y



La contribución del  $H_2O$  a la remoción de  $O_2$  se verifica a través del  $H_2$  liberado por la reacción:



el que se recombina con el  $O_2$  producido por la ecuación 2.1., para formar  $H_2O$ :



Se establecerá entonces un flujo de  $H_2O$  hacia la muestra, el cual eliminará al  $O_2$  liberado por la reacción 2.1. a una velocidad suficiente como para que se verifique la misma.

La formación de  $Si_2N_2O$  se justifica a partir del diagrama de equilibrio Si-N-O (39) (Figura 26), en el que se observa que a una presión de  $N_2$  cercana a 1 atm y para una  $PSiO$  alta en el sistema, la fase estable termodinámicamente es el  $Si_2N_2O$

Todo ocurre como si las reacciones de formación de  $\alpha-Si_3N_4$  y  $Si_2N_2O$ , a partir de los reactivos  $SiO(g)$  y  $N_2$ , fueran competitivas, siendo el  $\alpha-Si_3N_4$  el producto favorable cinéticamente y el  $Si_2N_2O$  el estable termodinámicamente.

Por lo tanto, si la formación de  $\alpha-Si_3N_4$  no está favorecida cinéticamente (alta  $PO_2$  en la zona de reacción) se formará el producto estable termodinámicamente ( $Si_2N_2O$ ); existiendo una  $PO_2$  crítica por encima de la cual no se obtiene  $\alpha-Si_3N_4$  como producto principal (relación  $\alpha/Si_2N_2O$  baja)

Se concluye entonces que a fin de reducir la  $PO_2$  en la zona de reacción, es necesario el uso simultáneo de un caudal alto de  $N_2$  y de un capturador de impurezas de  $O_2$  del gas ubicado en dicha zona, sin la eliminación del contenido de  $H_2O$  del gas.

Sin embargo, el hecho de que la principal reacción de formación de  $\alpha-Si_3N_4$

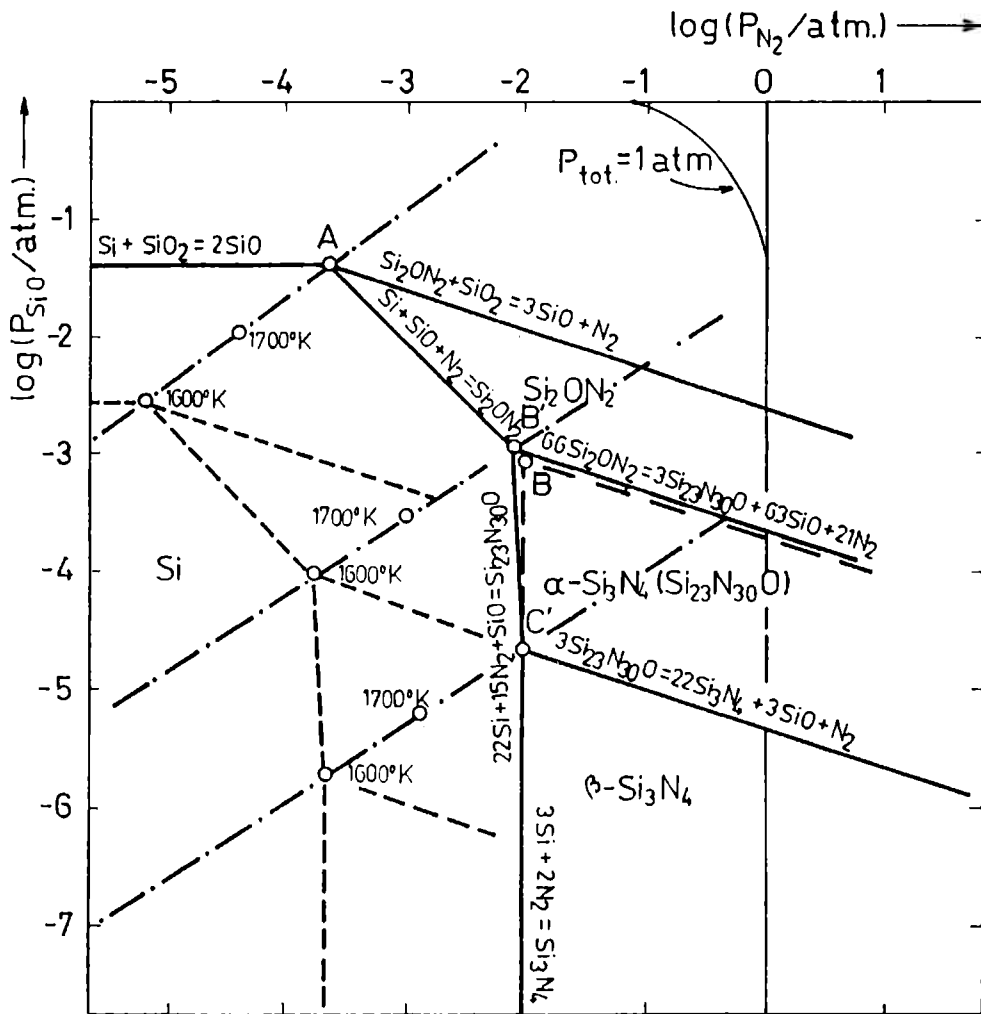


Fig.26- Diagrama de equilibrio para el sistema Si-N-O a 1800°K con  $\log P_{N_2}$  y  $\log P_{SiO}$  como variables. Las líneas cortadas dan la dependencia del equilibrio con la temperatura.

fuera la nitruración de  $\text{SiO}(\text{g})$ , indicó que la  $\text{PO}_2$  en el sistema todavía era alta.

El capturador de  $\text{O}_2$  de Si trabaja en la superficie generando una fase vítrea, ésta restringe la permeabilidad del gas y le quita al capturador efectividad como tal. Por esta razón, se decidió utilizar en las corridas subsecuentes Zr esponja como capturador de  $\text{O}_2$  del gas.

- 4) Se empleó la pastilla de Zr colocada en la zona de reacción. Se observó que disminuyó notablemente la formación de óxidos ( $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} + \text{SiO}_2$ ) y se obtuvo menos nitruración por reducción del contenido de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , pero éste siguió siendo el producto predominante.

La observación SEM mostró que la morfología del producto fue predominantemente granular con menor formación de agujas.

En este ensayo el compacto Zr-ZrO<sub>2</sub> se desgranó sobre la muestra, a causa de la expansión que se produce en la oxidación a ZrO<sub>2</sub>.

La menor conversión del Si a óxidos ( $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} + \text{SiO}_2$ ) y a  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , indicó una disminución de la  $\text{PSiO}$  en el sistema y por ende de la  $\text{PO}_2$ .

Realizando un ATD del Zr y del Si original en atmósfera oxidante, se comprobó que el Zr comienza a oxidarse a 250°C mientras que el Si lo hace a 670°C. Es decir, el Zr protege a la muestra de la oxidación durante el calentamiento desde muy bajas temperaturas.

De los resultados obtenidos se concluye que el poder de captura de  $\text{O}_2$  del Zr es superior al del Si, por lo que se decidió utilizar definitivamente Zr esponja.

Para evitar el desmoronamiento del compacto sobre la muestra se probó colocar al Zr en horno auxiliar en la línea de  $\text{N}_2$ .

- 5) Se intercaló en la línea de  $\text{N}_2$  un horno eléctrico en el que se calentó Zr en polvo a una temperatura de 900°C.

El resultado fue intermedio en cuanto a la formación de  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} + \text{SiO}_2$  entre los ensayos realizados con los capturadores de Si y de Zr colocados en la zona de reacción. Es decir, la formación de óxidos fue menor que cuando se usó capturador de Si pero mayor que cuando se empleó la pastilla de Zr.

Se considera entonces, que el Zr actúa mas eficientemente en la toma de  $O_2$  del gas si se lo ubica en la zona de reacción. En dicha zona se alcanzan temperaturas superiores a  $900^\circ C$  y el Zr se oxida a mayor velocidad.

6) Se colocó el polvo de Zr en un crisol de alúmina poroso sobre el crisol que contiene a la muestra. Este sistema fue el mas adecuado y es el que se utilizará en los ensayos definitivos.

De lo expuesto en esta sección, se deduce que debido a la sensibilidad de la reacción a las impurezas de  $O_2$  del gas, se requiere un control minucioso de la atmósfera de nitruración; utilizando para ello un capturador del  $O_2$  del gas de Zr en la zona de reacción y un caudal alto de  $N_2$  ( $600\text{cm}^3/\text{min}$ ) sin extracción del  $H_2O$  del gas.

#### 2.3.2.2. Selección del polvo de Si.

Además de las corridas realizadas con el Si se hicieron corridas exploratorias con los polvos molidos en molino oscilante en atmósferas de aire y  $N_2$  durante 7 min, y en molino "Jet" en las siguientes condiciones: temperatura=  $1350^\circ C$ , velocidad de calentamiento=  $10^\circ C/\text{min}$ , presión de  $N_2 = 0,20\text{ Kg}/\text{cm}^2$  sobre la presión atmosférica, caudal de  $N_2 = 600\text{cm}^3/\text{min}$ , tiempo de reacción= 2,5 hs, capturador de Zr en la zona de reacción.

En la figura 27 se muestran los difractogramas correspondientes a la nitruración de dichos polvos a  $1350^\circ C$ .

Con los polvos molidos se observó (Figura 27) una aceleración de la nitruración con respecto al Si original; con este último los tiempos de nitruración para obtener una conversión a  $Si_3N_4$  apreciable serían muy largos (superiores a 15hs), por lo que se decidió no utilizarlo en el estudio cinético.

La nitruración a  $1350^\circ C$  de los polvos molidos (Figura 27) dió conversiones del Si a  $Si_3N_4$  similares, siendo distinta la relación de fases  $\alpha/\beta$  en el producto.

Es decir, cualquiera de las moliendas del Si (molino "Jet" y molino oscilante) acelera la nitruración, pero por ellas se obtienen polvos de distintas caracterís-



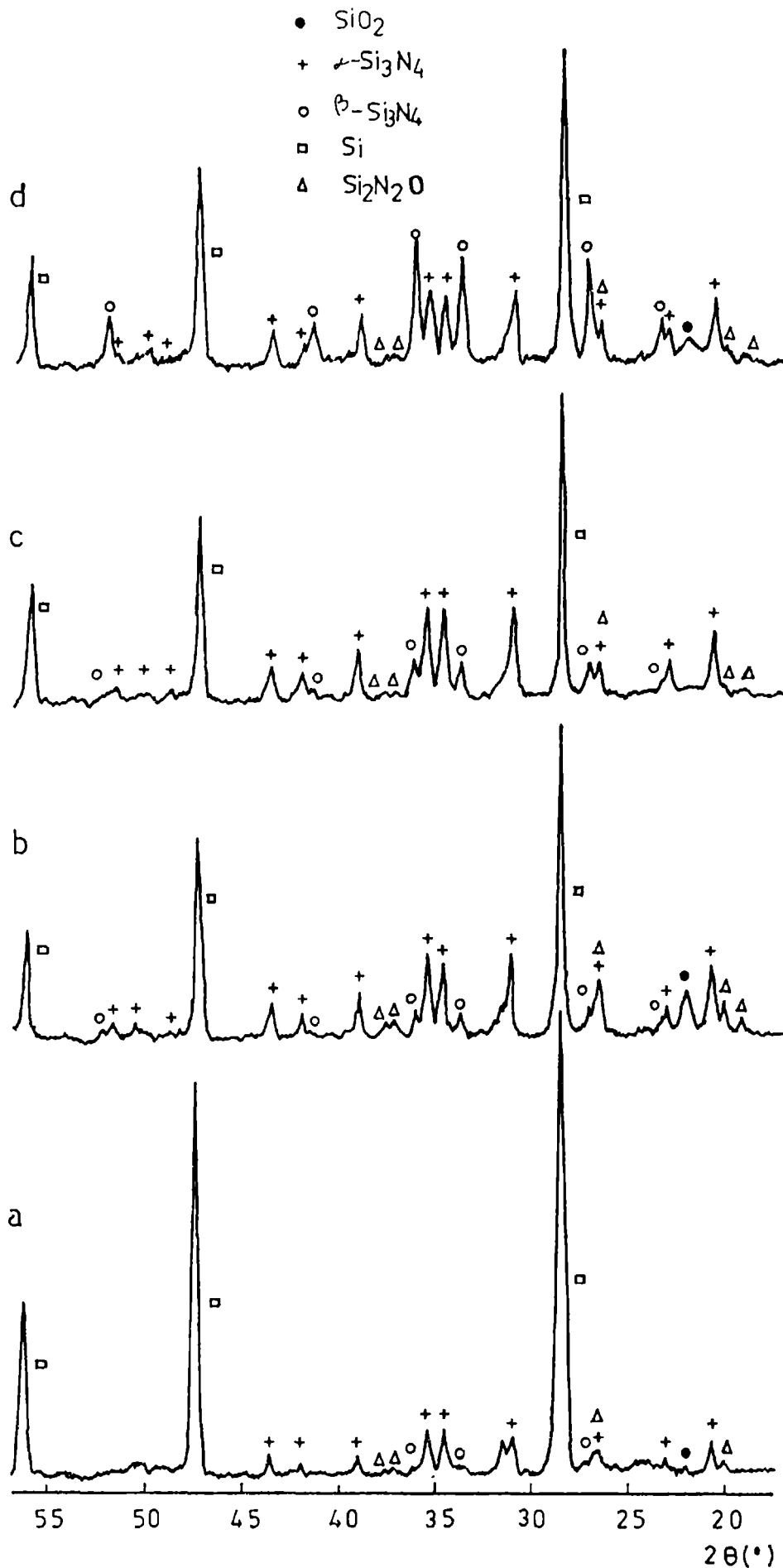


Fig.27.- Difractogramas correspondientes a la nitruración de distintos polvos de Si durante un  $t = 2,5$ hs a  $1350^\circ\text{C}$ : a) Si original; b) Si molido en molino oscilante en aire ( $t$  tratam.=7min); c) Si molido en molino osc. en atm. $\text{N}_2$  ( $t$  trat.=7min); d) Si molido en molino "Jet".

ticas texturales (Tabla 3), que se comportan de un modo diferente en cuanto a la formación de dichas fases.

Como se aprecia (Figura 27), los polvos de Si generados por molienda en molino oscilante en atmósferas de aire y  $N_2$  produjeron polvos de  $Si_3N_4$  con predominio de fase  $\alpha$  (relación  $\alpha/\beta$  alta). La molienda en atmósfera de  $N_2$  permitió obtener polvos de  $Si_3N_4$  mas puros, por reducción del contenido de impurezas totales ( $Si_2N_2O + SiO_2$ ). Con estos polvos sería posible estudiar sólo la cinética de formación de  $\alpha-Si_3N_4$ .

Sin embargo, el polvo de Si molido en molino "Jet" produjo en la nitruración además de  $\alpha-Si_3N_4$  cantidades significativas de  $\beta-Si_3N_4$  (relación  $\alpha/\beta$  menor). Por esta razón, se eligió para realizar el estudio cinético el polvo de Si molido en molino "Jet", ya que permite estudiar la cinética de formación de las dos fases simultáneamente y analizar la interacción entre ellas.

Ensayos paralelos con  $Si_7$  en atmósferas de aire y  $N_2$  posibilitarán abrir juicios acerca de la obtención de  $Si_3N_4$  con fines tecnológicos.

#### 2.3.2.3. Selección de las temperaturas de trabajo.

Se realizó un ensayo a  $1390^\circ C$ , con el polvo de Si elegido (Si molido en molino "Jet") y en las condiciones establecidas anteriormente durante un tiempo de 2 horas, en el que se encontró que el producto consistió prácticamente de  $\beta-Si_3N_4$  puro.

La observación de esta muestra en el SEM (Figura 28), muestra en su parte central un cristal de  $\beta-Si_3N_4$  muy grande con una alta relación de longitud a diámetro, característicos de cristales que han crecido en una fase líquida.

Como se sabe, el punto de fusión del Si (PF= $1410^\circ C$ ) puede ser disminuído por la presencia de impurezas de Fe. Es decir, puede haber fusión local en regiones de alta concentración de Fe; y la presencia de líquido determina, como se verá posteriormente, un cambio en el mecanismo de formación del  $\beta-Si_3N_4$ .

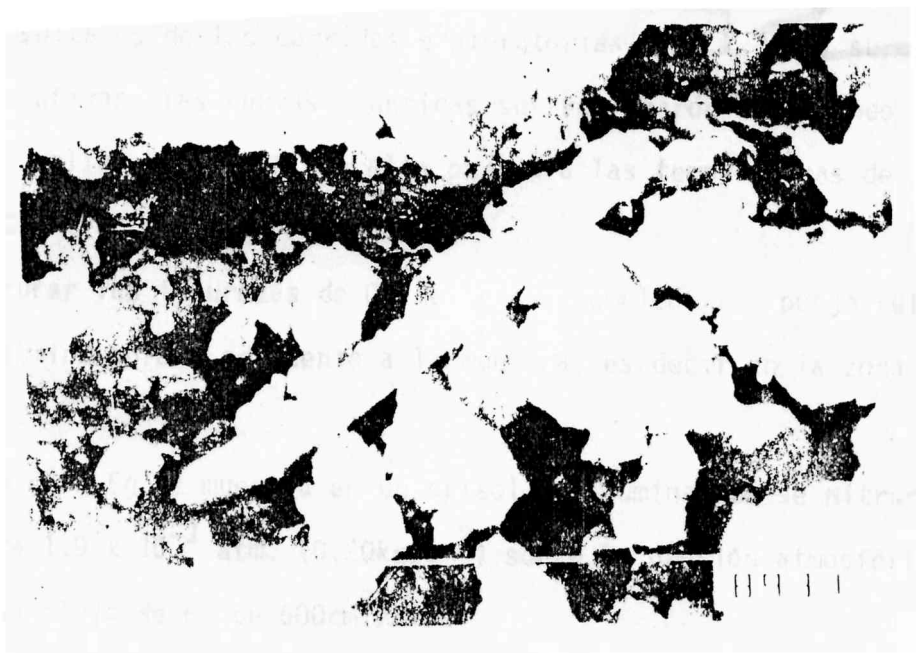


Fig.28.- Micrografía (SEM) correspondiente a la muestra nitridada 2 horas a 1390°C, escala = 10 micrones.

Por lo que se considera al intervalo 1380°C-1390°C como un límite superior de temperaturas.

Por otro lado, a temperaturas inferiores a 1300°C se observó muy poca nitruración principalmente por un crecimiento lento de la fase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Se deduce entonces, que el rango de temperaturas es sumamente estrecho, no pudiendo superar una temperatura de 1380°C como tampoco trabajar a temperaturas inferiores a 1300°C. Las temperaturas de trabajo seleccionadas fueron 1300°C, 1330°C y 1367°C.

### 2.3.3. Condiciones operativas

De los resultados de las corridas exploratorias (Sec.2,3.2.) surgieron las condiciones operativas; las curvas cinéticas se realizaron partiendo del polvo de Si molido en molino "Jet" y N<sub>2</sub> de alta pureza a las temperaturas de 1300°C, 1330°C y 1367°C.

Para capturar las impurezas de O<sub>2</sub> del gas se empleó Zr esponja colocado en un crisol de alúmina poroso adyacente a la muestra, es decir en la zona de reacción.

Se partió de 0,5g de muestra en un crisol de alúmina que se nitruró a una presión de N<sub>2</sub> de  $1,9 \times 10^{-1}$  atm. (0,20kg/cm<sup>2</sup>) sobre la presión atmosférica y a una velocidad de flujo de N<sub>2</sub> de 600cm<sup>3</sup>/min.

Los tiempos de tratamiento de las muestras se encontraron comprendidos entre 60min y 630 min a 1300°C, 60min y 480min a 1330°C y 30min y 270min a 1367°C. En cada caso, el tiempo final correspondió a un porcentaje de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> total formado superior al 84%.

### 2.3.4. Método Operativo

Se purgaba el sistema con N<sub>2</sub> por un período de tiempo de aprox.30min. Luego se encendía el horno y se llevaba hasta la temperatura de trabajo a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Cuando se alcanzaba la temperatura deseada, se estabilizaba térmicamente el horno durante el tiempo correspondiente a cada temperatura. La temperatura de la muestra se leía siempre en el equipo de control del horno y se controlaba cada 3-4min aproximadamente.

Realizando una termogravimetría del Si molido en aire se obtuvo una temperatura inicial de oxidación de 452°C. Por lo tanto una vez finalizado el tiempo de tratamiento, para evitar que el Si no reaccionado se oxide al quedar conectado a la atmósfera, se dejaba enfriar en corriente de N<sub>2</sub> hasta aprox. 350° C antes de cortar el suministro de gas.

## 2.4. METODO DE ANALISIS

### 2.4.1. Equipo utilizado

Para el análisis cuantitativo de las muestras y control de pureza de los patrones se utilizó un equipo de Difracción de Rayos X PHILIPS PW 1140/00, provisto de un detector proporcional con discriminador de alturas de impulsos y portamuestras rotatorio.

Se usó la longitud de onda correspondiente a la radiación CuK<sub>α</sub> (  $\lambda=1,542\text{\AA}$  ) siendo el filtro de níquel.

Las condiciones de trabajo fueron:

Voltaje = 40Kv

Amperaje = 20mA

Ranura de divergencia y dispersión = 1°

ranura receptora = 0,1mm

veloc.de goniómetro = 0,5°de 2θ/min

### 2.4.2. Análisis de las muestras

El análisis del sistema multicomponente constituido por las fases α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Si, Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O y SiO<sub>2</sub>(cristobalita) se intentó por dos métodos: el del estándar externo y el de Chung (40,41).

El método de Chung involucra el uso de un patrón interno o material de referencia, pero es mucho más simple y rápido que el método de estándar interno, porque no requiere la construcción de curvas de calibración.

En general se elige como material de referencia al corindón ( $\alpha$ -alúmina) por su estabilidad, pureza y disponibilidad. Según este método, primero se determinan simultáneamente las relaciones de intensidades de referencia ( $k_i$ ) de cada uno de los compuestos que se desea analizar en la muestra problema, partiendo de una mezcla de corindón y dichos compuestos en concentraciones conocidas, utilizando la expresión:

$$k_i = \left( \frac{X_c}{X_i} \right) \left( \frac{I_i}{I_c} \right) \quad (2.6.)$$

donde:

$k_i$  = intensidad de referencia del compuesto  $i$ ;

$X_c$  = fracción en peso de corindón en la mezcla;

$X_i$  = fracción en peso del compuesto  $i$  en la mezcla;

$I_i$  = intensidad del pico de difracción más intenso del compuesto  $i$  en la mezcla;

$I_c$  = intensidad del pico de difracción más intenso del corindón en la mezcla.

Luego, para analizar la muestra problema, se hace una mezcla de corindón y la muestra en porcentajes determinados, con el valor de  $k_i$  de cada compuesto previamente determinado y midiendo la relación de intensidades entre los picos más intensos del compuesto correspondiente y del corindón en dicha mezcla, se calcula la composición de cada compuesto en la muestra, con la ecuación:

$$X_i = \left( \frac{X_c}{k_i} \right) \left( \frac{I_i}{I_c} \right) \quad (2.7.)$$

en la que los símbolos tienen el mismo significado que en (2.6).

El método del estándar externo, consiste en efectuar lecturas de las áreas correspondientes a los picos elegidos de cada uno de los compuestos a analizar, en muestras y en patrones, en forma independiente y consecutiva. Se asigna luego a las áreas de los patrones puros el valor 100%.

En el método del estándar externo se dispuso de patrones de concentración conocida de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  (cristobalita) y Si, siendo la pureza de los mismos de 93%; 86,9%; 100% y 99,3% respectivamente. Estos tuvieron la siguiente granulometría:  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  ( $\overline{dp}= 0,6\mu\text{m}$ );  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  ( $< 44\mu\text{m}$ ) y  $\text{SiO}_2$ (cristobalita)( $<44\mu\text{m}$ ). En cuanto al Si se probaron patrones de dos granulometrías: Si original ( $\overline{dp}=15\mu\text{m}$ ) y Si molido en molino "Jet" ( $\overline{dp}= 5,1\mu\text{m}$ ). No contando con patrón de  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  se determinó su porcentaje por diferencia.

En el método de Chung se utilizó como material de referencia  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\overline{dp}=5\mu\text{m}$ ) Los valores de  $k_i$  se determinaron a partir de una mezcla de 20% de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  con 20% de cada uno de los siguientes patrones:  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  ( $\overline{dp}= 0,6\mu\text{m}$ ),  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  ( $< 44\mu\text{m}$ ), Si ( $\overline{dp}=5,1\mu\text{m}$ ) y  $\text{SiO}_2$  ( $< 44\mu\text{m}$ ). Para analizar la muestra problema se hizo una mezcla de ésta con  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en una relación de pesos de 4:1.

Las primeras determinaciones se efectuaron con el método del estándar externo sin el uso de portamuestra rotatorio. Se encontró que la medida de la intensidad difractada del Si original ( $\overline{dp}= 15\mu\text{m}$ ) era muy aleatoria. En algunos casos ésta disminuye con el tiempo de exposición a la radiación, habiendo una dispersión considerable en los valores medidos para el pico seleccionado.

Se observaron asimismo, en este patrón de Si, intensidades difractadas muy bajas, originando en el cálculo del porcentaje de Si valores altos que al sumarlos a los porcentajes de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  y  $\text{SiO}_2$ (cristobalita) superaban el 100%.

Por el contrario, en los patrones de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  y cristobalita no se encontraron anomalías en las intensidades difractadas medidas. Se trabajó entonces, en la fase Si en busca de una solución para su correcta cuantificación.

Gazzara y Messier(42) encontraron un efecto de extinción para el Si, al comparar las intensidades difractadas medidas para los picos correspondientes a los planos (111) y (220) con las calculadas. La extinción (o mayor absorción de la radiación) es el grado en el cual la intensidad difractada de un pico dado es menor que el valor calculado. Ellos observaron una reducción en la intensidad de los picos del Si del 26% por este fenómeno.

La extinción es incrementada por un número de factores, incluyendo: a) alta perfección estructural; b) tamaño de partícula grande; c) factor de estructura grande y d)  $\lambda$  pequeña y bajo ángulo de Bragg. Debido al alto grado de perfección cristalina del Si por su proceso de obtención, en un polvo de granulometría gruesa existe una gran probabilidad de encontrar efectos de extinción.

Según Klug y Alexander(43) por extinción se puede afectar la intensidad experimental promedio, dando valores bajos de intensidad si el tamaño de partícula excede los 5 o 10 micrones.

Ellos explican el efecto de extinción de la siguiente manera:

Un cristal perfecto, que no se encuentra en una posición crítica para la reflexión de Bragg, para un haz de rayos X que pasa a través del cristal exhibe una pequeña pero finita absorción  $\mu$ .

Durante una reflexión de Bragg cada plano sucesivo extrae y refleja una cierta cantidad de energía a partir del haz incidente, con el resultado de que el haz se transforma en mas débil cuando pasa a planos sucesivos mas bajos. Además, las ondas reflejadas pueden sobrellevar una reflexión secundaria a partir de la superficie inferior de los planos atómicos, enviando el rayo reflejado en la dirección del haz incidente, resultando en un decrecimiento adicional en la intensidad del haz incidente.

Estos dos efectos actúan durante una reflexión en adición al coeficiente de absorción ordinario  $\mu$ , dando lugar a una absorción mayor que se denomina extinción primaria.

Muchos cristales reales, son mas o menos imperfectos, con una estructura tipo de mosaico (constituída por fragmentos de cristal o bloques con una desviación del alineamiento paralelo, entre un bloque y otro). En estos cristales, cuando están adecuadamente orientados para la reflexión, un haz incidente es reflejado a partir de un gran número de bloques de cristales que están precisamente orientados en el ángulo de reflexión de Bragg. El haz difractado total es la suma de estas contribuciones sucesivas a través del rango angular de la reflexión de Bragg; y debido a la escasa desorientación de los bloques transporta mas energía que si el cristal fuese perfecto.



Los pequeños bloques pueden presentar extinción primaria, pero solamente una pequeña fracción de ellos están orientados para la reflexión a una determinada dirección del haz, y todos aquellos que no se encuentran en posición de reflejar muestran solamente la absorción ordinaria  $\mu$ . Esto conduce a un coeficiente de absorción menor con respecto al valor para el cristal perfecto.

Los polvos finos no presentan efecto de extinción debido a que como los cristales están orientados al azar en todas direcciones, hay relativamente pocas partículas cristalinas en la muestra que están críticamente orientadas para reflejar la radiación incidente. O dicho de otro modo, hay mas cristales que no reflejan los que mostraran una pequeña absorción  $\mu$  y el efecto de extinción será menor; por lo tanto no se observará una apreciable disminución en las intensidades difractadas.

Se aplicó entonces rotación al patrón de Si original ( $\overline{dp}$ = 15 micrones), de modo tal que la radiación encuentre una orientación mas variable de cristales. Se obtuvieron intensidades difractadas mayores, existiendo una diferencia del 11% en la intensidad medida con respecto a la muestra no rotada; pero todavía los porcentajes de Si daban valores altos.

Por lo tanto se decidió utilizar como patrón el polvo de Si de granulometría fina ( $\overline{dp}$ = 5,1 micrones). En este caso, hubo un incremento en la intensidad del pico (111) del 24,4% con respecto al Si ( $\overline{dp}$ = 15 micrones), obteniendo valores razonables del porcentajes de Si en las muestras.

No se encontraron diferencias significativas en el Si fino cuando se eliminó la rotación, habiendo sólo una diferencia del 2% en la intensidad medida con respecto a la muestra rotada.

Es decir, la extinción se minimizó usando portamuestras rotatorio, pero se redujo aún mas por molienda a tamaños del orden de los 5 micrones.

En las fases  $\alpha$  y  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> no se observaron efectos de extinción, ni diferencias en las intensidades difractadas con portamuestras rotatorio. El único efecto de la rotación fue disminuir la dispersión en los valores de intensidad.

Optimizado el método del estandar externo, se compararon sus resultados con los obtenidos aplicando el método de Chung sobre una muestra sin Si (donde

la nitruración había sido completa), para aislar el problema del Si con el tipo de método. Esta muestra contenía también cantidades despreciables de  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ .

Con el método de Chung se obtuvieron concentraciones muy bajas de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  y cristobalita, quedando más de un 30% no atribuible a ninguna fase. Si bien, es posible la formación de  $\text{SiO}_2$  no cristalino (vítreo) en el sistema, ésta es una fase secundaria y no puede encontrarse en tan alto porcentaje.

Sin embargo, con el método del estándar externo se obtuvieron concentraciones que parecen ajustarse más a la realidad. Por lo tanto, el estándar ext. resultó ser el método más confiable para el análisis de este sistema.

Scian(44), encontró resultados similares al comparar el método del estándar externo con el del estándar interno en el análisis de sistemas multicomponentes.

Con el método del estándar externo se construirán las curvas cinéticas, tomando las precauciones mencionadas para la cuantificación del Si. Como se mencionó, los porcentajes de  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  se determinarán por diferencia.

#### 2.4.3. Método del estándar externo. Procedimiento, esquema de lectura y cálculo.

La muestra a analizar se extraía del portamuestra y se molía en un mortero de ágata hasta homogeneidad de tamaño de partícula. Posteriormente se ubicaban en el portamuestra del equipo de DRX 200mg de muestra, y se procedía a la medición de las intensidades de los picos previamente seleccionados del Si,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  y  $\text{SiO}_2$ , comenzando siempre por el Si debido al efecto de extinción mencionado.

Luego se realizaban lecturas sobre los patrones, cargando de éstos en masa igual a la de la muestra.

En el Apéndice I se encuentran tabulados las posiciones de cada uno de los picos de los compuestos que se analizan y sus intensidades relativas (valores

extraídos del Inorganic Index to the Powder Diffraction File J.C.P.D.S.(32)).

Con estos datos, y los difractogramas obtenidos por mezclas de patrones puros en distintas proporciones, se construyó la Tabla 4, donde figuran los picos seleccionados para la medición cuantitativa de cada compuesto. En ella se indican: los índices de Miller (hkl) y el espaciado (d) de los planos correspondientes a los picos elegidos, sus posiciones angulares ( $2\theta$ ) e intensidades relativas (I/I<sub>1</sub>) correspondientes, los intervalos del ángulo  $2\theta$  ( $\Delta 2\theta$ ) que se utilizaron en la medición de cada pico, y los tiempos de barrido (t) para una velocidad de goniómetro  $2\theta/t = 0,5^\circ/\text{min}$ .

COMPUESTO	PLANO (hkl)	d(Å)	$2\theta$ ( $^\circ$ )	I/I <sub>1</sub>	$2\theta$ ( $^\circ$ )	t(seg) $2\theta/t=0,5^\circ/\text{min}$
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	201	2,893	30,9	85	30,5-31,6	132
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	101	2,668	33,6	100	33,1-34,1	120
Si	111	3,138	28,4	100	27,75-29	150
$\text{SiO}_2(\alpha\text{-crist})$	101	4,05	21,9	100	21,25-22,25	120

Tabla 4: Picos utilizados para el análisis cuantitativo del sistema.

Los picos seleccionados satisfacen las siguientes exigencias: 1) Intensidad medible; 2) posición angular a medir lo mas próxima posible y 3) inexistencia de superposiciones con picos de otros componentes.

Para calcular los porcentajes de cada compuesto se procedió de la siguiente forma:

Se eligieron los ángulos extremos de los picos a analizar y se midieron las cuentas de cada pico durante un tiempo t; obteniéndose el valor A. Posteriormente se colocó el goniómetro en cada uno de los extremos de cada pico y se determinó durante la mitad del tiempo t el número de cuentas correspondientes a ambos. Estos valores se sumaron para obtener un valor B para cada pico.

La resta (A-B) es el número de cuentas correspondiente al área integrada neta de cada pico.

Este procedimiento, se repitió cuatro veces para cada pico de la muestra, promediándose los resultados para lograr un mejor valor del área.

Luego, para determinar la concentración de la sustancia, se refirió el área del pico correspondiente al área de la sustancia patrón, tomada ésta última como 100% de concentración.

El error de la técnica es del orden del  $\pm 5\%$ .

## 2.5. SEGUIMIENTO DE LAS REACCIONES POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

Las medidas cinéticas se combinaron con la observación microscópica de los productos de reacción para establecer feacientemente los mecanismos de las reacciones de formación de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

El equipo utilizado fue un JEOL JSM T 100.

Se observó por SEM la microestructura de las muestras nitruradas a distintos tiempos a las temperaturas de  $1300^\circ\text{C}$  y  $1367^\circ\text{C}$ . Se obtuvieron también fotografías de los patrones de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  y Si con fines comparativos.

Las muestras y patrones se observaron con un aumento de  $7.500 \times$ .

## 2.6. ENSAYOS PARALELOS.

Se realizó un ensayo con  $\text{Si}_7$  en atmósferas de aire y  $\text{N}_2$  a  $1330^\circ\text{C}$  durante 210 minutos, a efectos de comparar la relación  $\alpha/\beta$  del producto con la obtenida con Si molido en molino "Jet" en idénticas condiciones.

## CAPITULO 3

## 3. REACCIONES HETEROGENEAS SOLIDO-FLUIDO. ASPECTOS CINETICOS.

3.1. GENERALIDADES.

Dadas las características del sistema en estudio, se considera que el sólido es compacto (superficie interna despreciable frente a la externa), de modo que la reacción sólo puede ocurrir sobre la superficie externa del sólido.

Dicha superficie tiene que ser abastecida de reactivo proveniente de la fase fluída. Para poder alcanzar la superficie del sólido el reactivo tiene que atravesar la capa límite que se genera en las vecindades de la interfase sólido-fluido, venciendo una resistencia difusional.

Si el sólido deja una capa porosa como producto de reacción, el reactivo tendrá que vencer esta otra resistencia difusional antes de llegar a la interfase de reacción. Dicha interfase móvil (interfase entre el núcleo reactivo y la capa porosa de producto) encierra un núcleo en cuyo interior no hay reacción.

Este caso se conoce con la denominación de modelo del frente móvil y representa la situación mas simple que se puede presentar para la reacción entre un sólido y un fluído.

La reacción está precedida de etapas difusionales o dicho de otro modo, las resistencias difusionales y química estan conectadas en serie.

En este tipo de reacciones, se pueden distinguir las siguientes etapas consecutivas:

- a) difusión del reactivo proveniente de la fase fluída a través de la capa límite gaseosa;
- b) reacción en la interfase;
- c) nucleación de las moléculas de producto hasta constituir núcleos de tamaño crítico;
- d) crecimiento de dichos núcleos generando una capa interfacial continúa de producto;
- e) difusión del reactivo gaseoso a través de la capa de producto.

Como se ve, existen dos tipos de procesos:

- Procesos interfaciales: reacción química, nucleación, crecimiento.
- Procesos difusionales: difusión del reactivo a través de la capa límite gaseosa, difusión del reactivo a través de la capa de producto formada.

Cuando la velocidad de los procesos interfaciales es menor que la velocidad de los procesos difusionales, la velocidad del fenómeno dependerá de la velocidad a que ocurra el proceso de interfase, mientras que si la velocidad de difusión del reactivo a través de la capa límite gaseosa o a través de la capa de producto formada es menor que la velocidad del proceso de interfase, el control cinético de la reacción global será difusional.

A continuación se resumen los modelos posibles, indicando a la izquierda de las ecuaciones que representan los modelos, el código representativo de los mismos.

### 3.2. MODELOS CINETICOS PARA CONTROL POR PROCESOS INTERFACIALES

#### 3.2.1. Control por reacción química.

Se han desarrollado ecuaciones que contemplan sistemas geométricos simples. Estas son válidas para sistemas que cumplen los siguientes requisitos:

- a) la velocidad total del proceso está controlada por las reacciones que ocurren en la interfase.
- b) la velocidad de reacción es proporcional al área de la interfase entre los reactivos que no han reaccionado.
- c) la nucleación de productos es instantánea, de forma que cada partícula es cubierta por una película de productos.

Para un disco circular (o cilindro), que reacciona desde la periferia hacia adentro (45), se cumple:

$$R_2 \quad 1 - (1 - X)^{1/2} = U/r.t = k.t \quad (3.1.)$$

donde:

X= conversión

t= tiempo

U= constante de velocidad

r= radio inicial del cilindro

pudiéndose agrupar  $U/r$  como una sola cte.  $k$  si las partículas son de tamaño homogéneo, o considerar a  $k$  como la constante global de velocidad de reacción. Para una esfera que reacciona desde su superficie hacia el centro de la misma, la ecuación que describe el proceso (45) es:

$$R_3 \quad 1 - (1 - X)^{1/3} = U/r \cdot t = k \cdot t \quad (3.2.)$$

donde los símbolos utilizados tienen el mismo significado que para la ecuación (3.1.)

Otros autores han empleado las ecuaciones:

$$F_1 \quad \ln(1/1-X) = k \cdot t \quad (3.3.)$$

$$F_2 \quad \ln(X/1-X) = k \cdot t \quad (3.4.)$$

considerando como etapa controlante la reacción química de primero o de segundo orden respectivamente.

### 3.2.2. Control por nucleación y crecimiento cristalino.

Durante una transformación que involucra nucleación y crecimiento, tanto la nucleación como el crecimiento pueden ser las etapas controlantes del proceso (menor velocidad) y por ende el equilibrio no es obtenido inmediatamente.

#### 3.2.2.1. Nucleación. Descripción termodinámica del proceso (46).

Cuando una fase se forma por nucleación y crecimiento en un sistema homogéneo, aquella comienza constituyendo una región pequeña, con una alta relación superficie/volumen, y por lo tanto alta energía superficial.

La formación de núcleos (regiones discretas de la nueva fase), requiere una transformación de fase y la formación de una interfase. Si consideramos la formación de una fase  $\beta$  a partir de una fase  $\alpha$  ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) a la temperatura  $T_0$ , y si las partículas son esféricas y de radio " $r$ ", entonces el cambio de energía libre vinculado a la formación de la nueva fase puede ser descrito por:

$$\Delta G_r = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + \Omega \quad (3.5.)$$

1                      2

donde:

$\Delta G_r$  = es el cambio de energía libre para la reacción global.

1 = aumento de energía superficial por formación de la interfase.

2 = energía libre vinculada al cambio de estado por unidad de volumen de la nueva fase.

$\Omega$  = energía debida a tensiones elásticas provocadas por el cambio de volumen (para cambios de fase en estado sólido).

Para reacciones en estado sólido el término  $\Omega$  no es despreciable. En el caso particular del sistema en estudio este término carece de importancia por tratarse, como se verá posteriormente, de reacciones superficiales y en fase vapor.

En primera instancia predomina el primer término del 2º miembro de la ecuación (3.5.). Luego, cuando las partículas alcanzan un dado tamaño, el 2do. término se hace mas importante que el primero; es decir el incremento de energía superficial es despreciable frente al descenso de energía volumétrica y entonces el cambio de energía libre que acompaña al proceso se hace menor que 0 (ya que  $\Delta G_v < 0$  si existe transformación y  $\gamma$  siempre  $> 0$ ).

En ese momento los núcleos alcanzan un tamaño crítico, figura 29; allí el sistema se estabiliza y  $d\Delta G_r/dr$  comienza a hacerse  $< 0$  con el aumento del radio, lo que hace que la transformación sea espontánea. El radio crítico ( $r^*$ ), radio que corresponde a  $\Delta G^*$  (Fig 29), se calcula derivando la ecuación (3.5) respecto a  $r$  e igualando a cero; con lo que se llega a:

$$r^* = \frac{-2 \gamma}{\Delta G_v} \quad (3.6)$$

y reemplazando la (3.6) en la (3.5) se obtiene:

$$\Delta G^* = 4/3 \pi r^{*2} \gamma = \frac{16 \pi \gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (3.7.)$$

Es posible que los embriones desaparezcan o alcancen el tamaño crítico y crezcan indefinidamente (núcleos supercríticos). Cualquiera de los dos procesos hace decrecer la energía libre de los nucleos críticos.



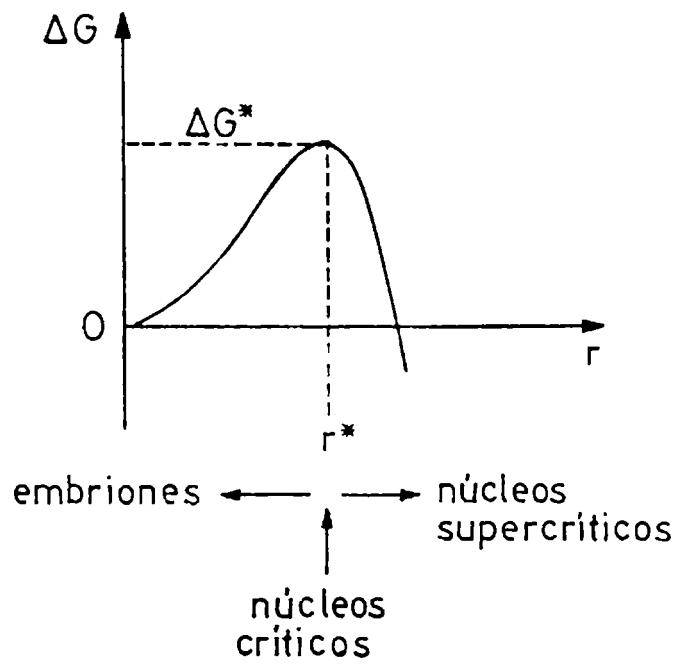


Fig. 29.- Energía libre del núcleo ( $\Delta G$ ) en función del radio ( $r$ ).

De la teoría de la cinética de nucleación homogénea se deduce la expresión para la velocidad de nucleación:

$$I_v = n_0 V_0 \text{Exp} \left( -\frac{\Delta G_m}{KT} \right) \left( \text{Exp} \left( -\frac{\Delta G^*}{KT} \right) \right) \quad (3.8.)$$

donde:

$n_0$  = número de moléculas

$V_0$  = frecuencia de vibración molecular

$\Delta G_m$  = energía de activación para el transporte a través de la interfase núcleo-matriz.

$\Delta G^*$  = barrera de energía libre para que el sistema comience a ser favorable termodinámicamente.

Para nucleación heterogénea se obtienen expresiones similares, pero donde  $\Delta G^*$  es función del ángulo de contacto existente entre las dos fases.

### 3.2.2.2. Crecimiento cristalino. Conceptos termodinámicos y cinéticos (46).

Una vez formado el núcleo, su velocidad de crecimiento estará dada por:

a) la velocidad a la cual el material llega a la superficie y b) la velocidad a la que dicho material puede ubicarse en la estructura del cristal.

Resulta conveniente analizar el crecimiento cristalino según se trate de soluciones diluidas o a partir de una fase vapor, de un estudio por separado cuando se trata desde un fundido.

Desde soluciones diluidas o fase vapor, la interfase entre el cristal y la fase de la cual está creciendo posee una decisiva influencia sobre la cinética y la morfología de la cristalización.

Todos los modelos desarrollados para describir el procedimiento de crecimiento cristalino están basados en consideraciones sobre la interfase y la naturaleza de los sitios donde se adicionan los átomos o moléculas.

La naturaleza de la interfase ha sido correlacionada con el cambio de entropía de fusión de la fase sólida ( $\Delta S$ ).

Para una cristalización con  $\Delta S < 2R$ , las diferencias en el crecimiento de los distintos planos son pequeñas y por lo tanto el crecimiento es casi isotrópico y

caracterizado por interfases no facetadas. Es el caso del crecimiento de cristales metálicos a partir de fundidos.

Para una cristalización con  $\Delta S > 4R$  el crecimiento anisotrópico es grande, esperándose este tipo de proceso en crecimientos cristalinos a partir de una fase vapor o de soluciones diluídas, caracterizándose por la presencia de interfases facetadas.

Para cristales suficientemente perfectos, la barrera de nucleación para la formación de nuevas capas puede ser notable.

Entre los modelos propuestos para el crecimiento cristalino a partir de soluciones diluídas o fase vapor, se pueden citar:

a) proceso normal (superficie rugosa)

La interfase debe ser rugosa a escala atómica, y caracterizada por un gran número de sitios donde los átomos preferiblemente se adicionan o remueven.

La velocidad de crecimiento puede ser expresada por:

$$u = v a_0 \left[ 1 - \exp\left(\frac{-\Delta G}{KT}\right) \right] \quad (3.9.)$$

donde:

$u$  = velocidad de crecimiento por unidad de área de interface.

$v$  = factor de frecuencia para el transporte de materia en la interfase cristal-líquido.

$a_0$  = distancia que avanza la superficie por unidad del proceso cinético.

$\Delta G$  = cambio de energía libre que acompaña a la cristalización, la cual es proporcional al gradiente de fuerza impulsora (sobresaturación, sobre-enfriamiento).

El factor de frecuencia esta dado por:

$$v = \frac{KT}{3\pi a_0^3 \eta} \quad (3.10.)$$

donde:

$\eta$  = coeficiente de viscosidad.

b) Crecimiento sobre dislocaciones de tipo tornillo.

Tiene la misma expresión cinética que el proceso antes mencionado, pero con el agregado de un factor preexponencial "f" que representa la fracción de sitios pre

feridos en la interfase (sitios donde existen dislocaciones).

$$u = f \cdot v \cdot a_0 \left[ 1 - \exp\left(\frac{-\Delta G}{KT}\right) \right] \quad (3.11)$$

siendo:  $f = \frac{\Delta T}{2\pi T}$  ;  $\Delta T = \text{sobreenfriamiento}$   
 $T = \text{temperatura de equilibrio}$

c) Crecimiento por nucleación superficial.

Para este modelo la superficie del cristal debe ser lisa y perfecta a escala atómica.

El crecimiento tiene lugar en sitios provistos por núcleos bidimensionales formados sobre la interfase.

$$u = A \cdot v \cdot \exp\left(\frac{-B}{T\Delta T}\right) \quad (3.12)$$

B: depende del modelo utilizado, pero en todos los casos es proporcional al cuadrado de la energía superficial del núcleo bidimensional.

En este caso se observa que pequeños cambios en la fuerza impulsora ( $\Delta T$ ) provocan crecimientos casi inobservables.

El crecimiento de grano a partir de una fase vapor o soluciones diluidas requiere este mecanismo, y una vez completada una etapa (capa de cristales), es necesario nuclear nuevamente para formar la otra capa.

Aquí la cinética es controlada por la velocidad de formación de capas sobre la superficie, y por la velocidad de migración de dichas capas.

### 3.2.2.3. Modelos cinéticos para los procesos de nucleación y crecimiento cristalino.

Avrami (47) y Erofe'ev(48), estudiaron los mecanismos de nucleación, suponiendo que la nueva fase se forma a partir de gérmenes "potenciales" que ya existen en la fase inicial, cuyo número puede ser alterado por tratamiento previo.

La concentración de estos núcleos potenciales, disminuye por la activación de algunos de ellos, que se convierten en núcleos de crecimiento de la nueva fase,

la incorporación de otros a estos últimos. Los centros de la nueva fase se consideran distribuidos al azar y cuando dos núcleos entran en contacto desarrollan interfase común a lo largo de la cual el crecimiento cesa.

Los mencionados autores concluyeron que las ecuaciones que describen tal comportamiento son de la forma:

$$A_2 \quad -\ln(1 - X)^{1/2} = k.t \quad (3.13)$$

$$A_3 \quad -\ln(1 - X)^{1/3} = k.t \quad (3.14)$$

de:  $X$  = conversión

$t$  = tiempo

$k$  = constante cinética global

Hulbert (49) basándose en los trabajos de Avrami y Erofe'ev (47,48) y haciendo una extensión de las ideas de Christian (50,51), concernientes a modelos de crecimiento de núcleos para transformaciones de fase, deduce una ecuación con parámetros que caracterizan a los núcleos en cuanto a forma y velocidad de crecimiento, siendo la misma de la forma:

$$\text{Hulbert} \quad \ln(1/1 - X) = (k.t)^m \quad (3.15)$$

de:  $m$  = parámetro que es función del mecanismo de reacción, del número de núcleos presentes, de la composición de las fases reactivo y producto, y de la geometría de los núcleos.

$k$  = cte. de velocidad de reacción.

Christian (50) hizo una recopilación de los valores de  $m$  que se obtuvieron con distintas condiciones de contorno, proponiendo diversos mecanismos de acuerdo a distintos valores de  $m$ .

La ecuación propuesta por Hulbert incluye como casos particulares a las ecuaciones de Avrami y Erofe'ev.

Cuando una reacción responde en su cinética a control por nucleación y crecimiento y puede ser representada por la ecuación (3.15), la graficación de

$|\ln(1/1-X)|$  vs  $\ln t$  debería dar una línea recta con pendiente  $m$  y ordenada al origen  $m \ln k$ .

### 3.3. MODELOS CINÉTICOS DE CONTROL POR PROCESOS DIFUSIONALES

#### 3.3.1. Control por difusión a través de la capa límite gaseosa.

Para partículas esféricas de tamaño constante se deduce (52) la siguiente expresión:

$$G_1 \quad X = k.t \quad (3.16)$$

donde:  $X$  = conversión al tiempo  $t$

$k$  = cte de velocidad

cuando la etapa controlante es la difusión a través de la película gaseosa.

#### 3.3.2. Control por difusión a través de la capa de producto.

Los modelos en cuestión, se aplican cuando la velocidad global del proceso está controlada por la difusión de los reactivos a través de la capa de producto. Para una reacción sólido-gas se dedujo (52) para partículas esféricas de tamaño constante la expresión:

$$D_3(S-F) \quad 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = k.t \quad (3.17)$$

También se han utilizado las expresiones correspondientes a reacciones heterogéneas sólido-sólido, que se detallan a continuación.

Considerando un proceso unidimensional, la velocidad de crecimiento de la capa de producto es:

$$\frac{de}{dt} = \frac{Dk}{e} \quad (3.18)$$

donde:

$e$  = espesor de la capa de producto

$D$  = coeficientes de difusión de las especies que migran

$k$  = constante de proporcionalidad.

Si  $D$  no es función del tiempo y las áreas de contacto permanecen constantes, la ecuación (3.18) se puede integrar resultando:

$$e^2 = 2 kDt + c \quad (3.19)$$

Si se fijan las condiciones de contorno siguientes:

$e = 0$  cuando  $t = 0$ , se llega a la expresión

$$e^2 = 2 kDt \quad (3.20)$$

la que es conocida como ley parabólica.

La ley parabólica aplicada a un sistema en reacción con control difusional unidimensional llega a la siguiente ecuación cinética:

$$D_1 \quad x^2 = (k / r^2) t \quad (3.21)$$

donde:

$X$  = conversión al tiempo  $t$

$r$  = radio inicial de las partículas.

En el caso de una reacción controlada por difusión en dos dimensiones, para un cilindro de radio  $r$ , se obtiene:

$$D_2 \quad (1 - X) \ln(1 - X) + X = k/r^2 \cdot t \quad (3.22)$$

Jander (53) aplicó la ley parabólica desarrollada para una interfase planar al caso de reacciones entre polvos compactados.

El modelo de Jander se basa en los siguientes postulados:

- 1.- La reacción es de tipo aditivo, o sea  $A + B \rightarrow C$ .
- 2.- La nucleación que precede al proceso difusional, ocurre a una temperatura inferior a la necesaria para que comience el segundo proceso. De modo que existe una capa definida de producto, cuando la difusión comienza.
- 3.- La reacción química en la interfase es considerablemente más rápida que el proceso de transporte siendo por lo tanto la difusión el proceso mas lento.
- 4.- La difusión ocurre en una sola dirección.
- 5.- El producto no es miscible con ninguno de los reactivos.
- 6.- Las partículas reaccionantes son esferas de radio uniforme.
- 7.- La relación del volumen de la capa de producto formado, con respecto al volumen de los reactivos consumidos es igual a la unidad.
- 8.- El incremento en espesor, de la capa de producto, sigue la ley parabólica (ecuación 3.20).

- 9.- El valor del coeficiente de difusión de las especies transportadas es independiente del tiempo.
- 10.- La actividad de los reactivos, se mantiene cte, a ambos lados de la interfase de reacción.

Si  $V$  denota el volumen de material no reaccionado en cada partícula al tiempo  $t$ , entonces:

$$V = 4/3 \pi (r - e)^3 \quad (3.23)$$

donde  $r$  y  $e$  tienen igual significado que para las ecuaciones (3.20) y (3.21).

Si  $X$  es la fracción que ha reaccionado al tiempo  $t$ , entonces el volumen de material no reaccionado será:

$$V = 4/3 \pi r^3 (1 - X) \quad (3.24)$$

Iguando (3.23) y (3.24)

$$e = r |1 - (1 - X)^{1/3}| \quad (3.25)$$

Combinando la ecuación (3.25) con la (3.20) se obtiene:

$$D_3(S-S) \quad k_j t = 2kDt/r^2 = |1 - (1 - X)^{1/3}|^2 \quad (3.26)$$

La ecuación (3.26) es conocida como la ecuación de Jander, relacionando ésta la conversión con el tiempo requerido para alcanzarla, siendo  $k$ , la constante de reacción.

La ecuación empírica desarrollada por Jander para reacciones en estado sólido, sostiene que la constante de velocidad de reacción es proporcional al coeficiente de difusión de las especies transportadas e inversamente proporcional al cuadrado del radio de las partículas.

Jander demostró también que la constante de velocidad de reacción  $k_j$  cumple con la ecuación de Arrhenius:

$$k_j = A \exp (-E/RT) \quad (3.27)$$

donde  $A$  es una constante del sistema,  $T$  es la temperatura absoluta,  $R$  la cte universal de los gases y  $E$  la energía de activación para el proceso.

Kroger y Ziegler (54,55) indicaron que el postulado de Jander sobre el coeficiente de difusión constante, no era aplicable a todas las reacciones sólido-sólido,



particularmente durante la primera etapa de las mismas.

Los autores mencionados usaron la geometría propuesta por Jander (postulados 1-7), pero considerando que el coeficiente de difusión de las especies transportadas era inversamente proporcional al tiempo, siendo en este aspecto coincidente con Tammann (56).

Tomando como ecuación inicial:

$$\frac{de}{dt} = \frac{k}{et} \quad (3.28)$$

llegaron a:

$$kZ \quad K_{KZ} \ln t = (2k/r^2) \ln t = |1 - (1 - X)^{1/3}|^2 \quad (3.29)$$

Zhurovlev, Lesokhim y Tempel'man(57), modificaron la relación de Jander por considerar que la actividad de las sustancias reaccionantes es proporcional a la fracción de material no reaccionado  $(1-X)$ , concluyendo en la siguiente expresión:

$$G_2 \quad K_{ZLT} t = |(1/1 - X)^{1/3} - 1|^2 \quad (3.30)$$

Gristling y Brounshtein(58) desarrollaron un modelo usando los postulados de Jander, con excepción de la ley de velocidad parabólica que considera constancia en el área superficial de reacción, ya que la superficie de reacción no se mantiene constante en partículas esféricas de reactivo que se van consumiendo.

Los autores descartaron la teoría de la ley parabólica en favor de una teoría que tuviera en cuenta el crecimiento de la capa de producto, siendo esta suposición similar a la sugerida por Barrer(59) para transferencia de calor a través de una corona esférica en estado estacionario. La ecuación a la que arribaron fué:

$$D_4 \quad K_{GB} t = 2kDt/r^2 = 1 - (2/3X) - (1 - X)^{2/3} \quad (3.31)$$

Dunwald y Wagner(60), desarrollaron una ecuación para analizar reacciones en estado sólido, basándose en la solución de la segunda ley de Fick para la difusión de un gas en un sólido semi-infinito, pero fueron Serin y Ellickson(61) quienes expresaron la ecuación de Dunwald y Wagner en términos de conversión:

$$G_3 \quad K_{DW} t = \pi^2 Dt/r^2 = \ln |6/\pi^2 (1 - X)| \quad (3.32)$$

## CAPITULO 4

## 4. RESULTADOS

Los resultados de los análisis realizados según la técnica descripta en las reacciones 2.4.2. y 2.4.3. a las temperaturas de 1300°C, 1330°C y 1367°C, se encuentran tabulados en las Tablas 5, 6 y 7 y se grafican como % vs tiempo, en las Figuras 30, 31 y 32 respectivamente para su explicitación. A cada temperatura, se representa la formación de fases  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> junto con la generación de SiO<sub>2</sub> (cristobalita) y el consumo del Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O formado inicialmente; y, separadamente el porcentaje total de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y la desaparición de Si.

t(min)	$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> %	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> %	( $\alpha+\beta$ ) % total	Si%	SiO <sub>2</sub> %	Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O %
60	18,01	6,84	24,85	52,51	0,88	21,76
180	25,99	9,95	35,94	49,27	2,93	11,86
360	39,49	14,9	54,39	36,80	6,9	1,91
540	52,69	21,87	74,56	11	13,5	0,94
630	59,86	24,32	84,18	1,41	14,3	0,11

Tabla 5= Análisis de las muestras tratadas a 1300°C

t(min)	$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> %	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> %	( $\alpha+\beta$ ) %total	Si%	SiO <sub>2</sub> %	Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O %
60	17,6	13,9	31,5	52,8	0,6	15,1
120	20,9	16,05	36,95	47,1	1,8	14,15
210	29,95	28,1	58,05	27,3	2,81	11,84
300	36,2	32,5	68,7	21,1	7,8	2,4
480	50,1	35,8	85,9	11	2,86	0,24

Tabla 6= Análisis de las muestras tratadas a 1330°C

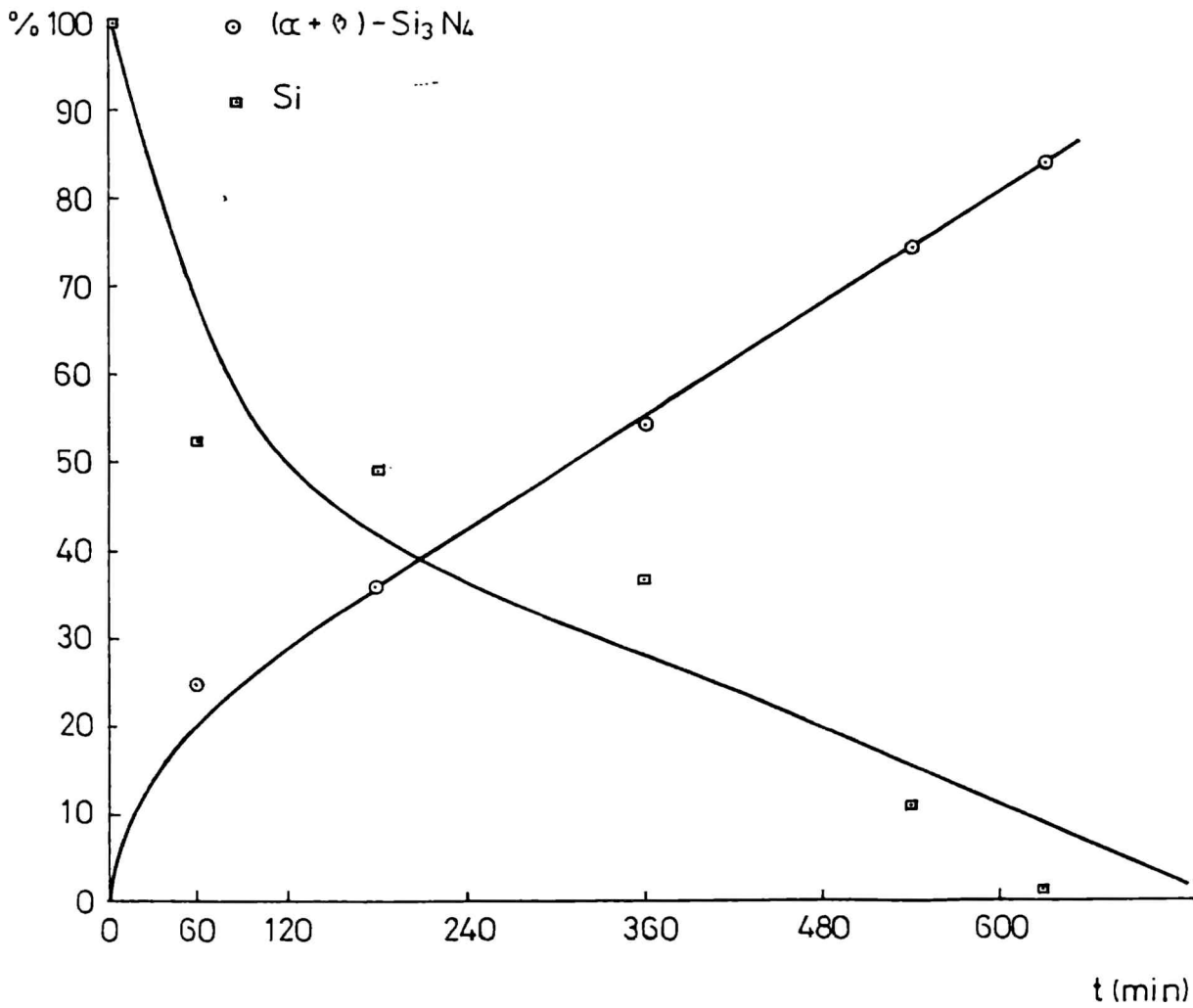
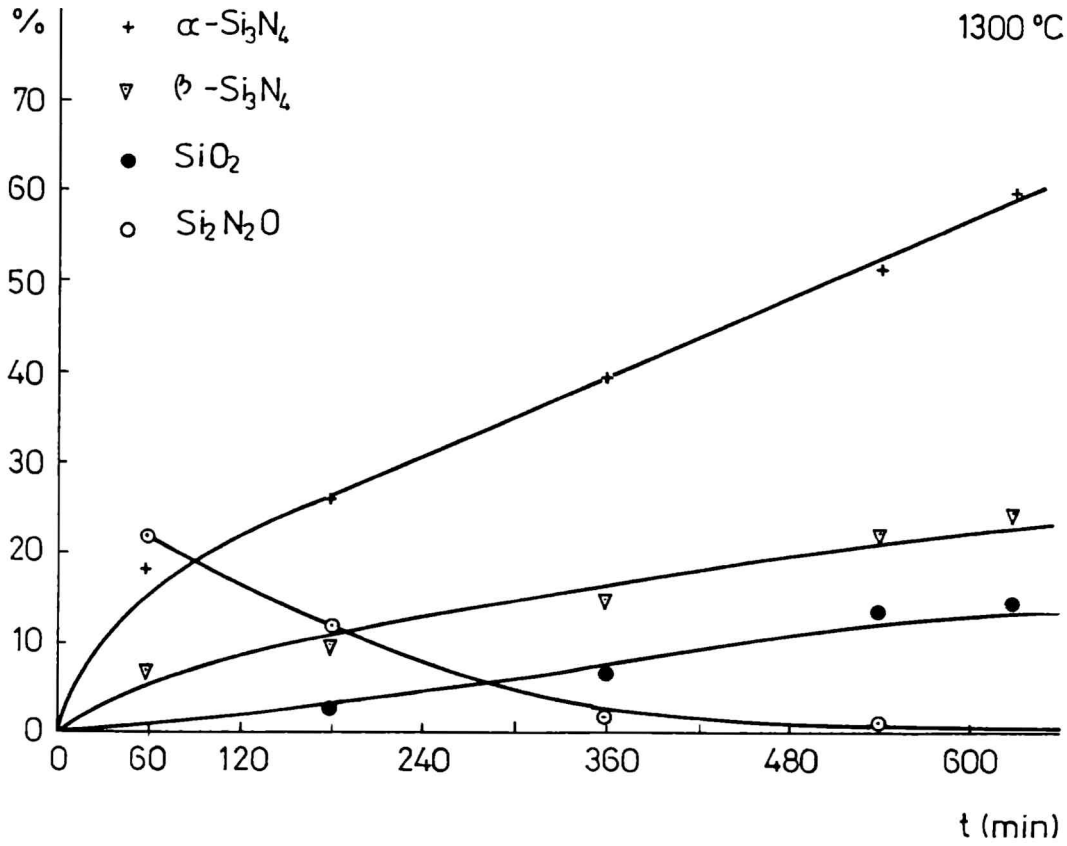


Fig.30.- Gráfico % vs tiempo para la nitruración de Si a 1300°C.

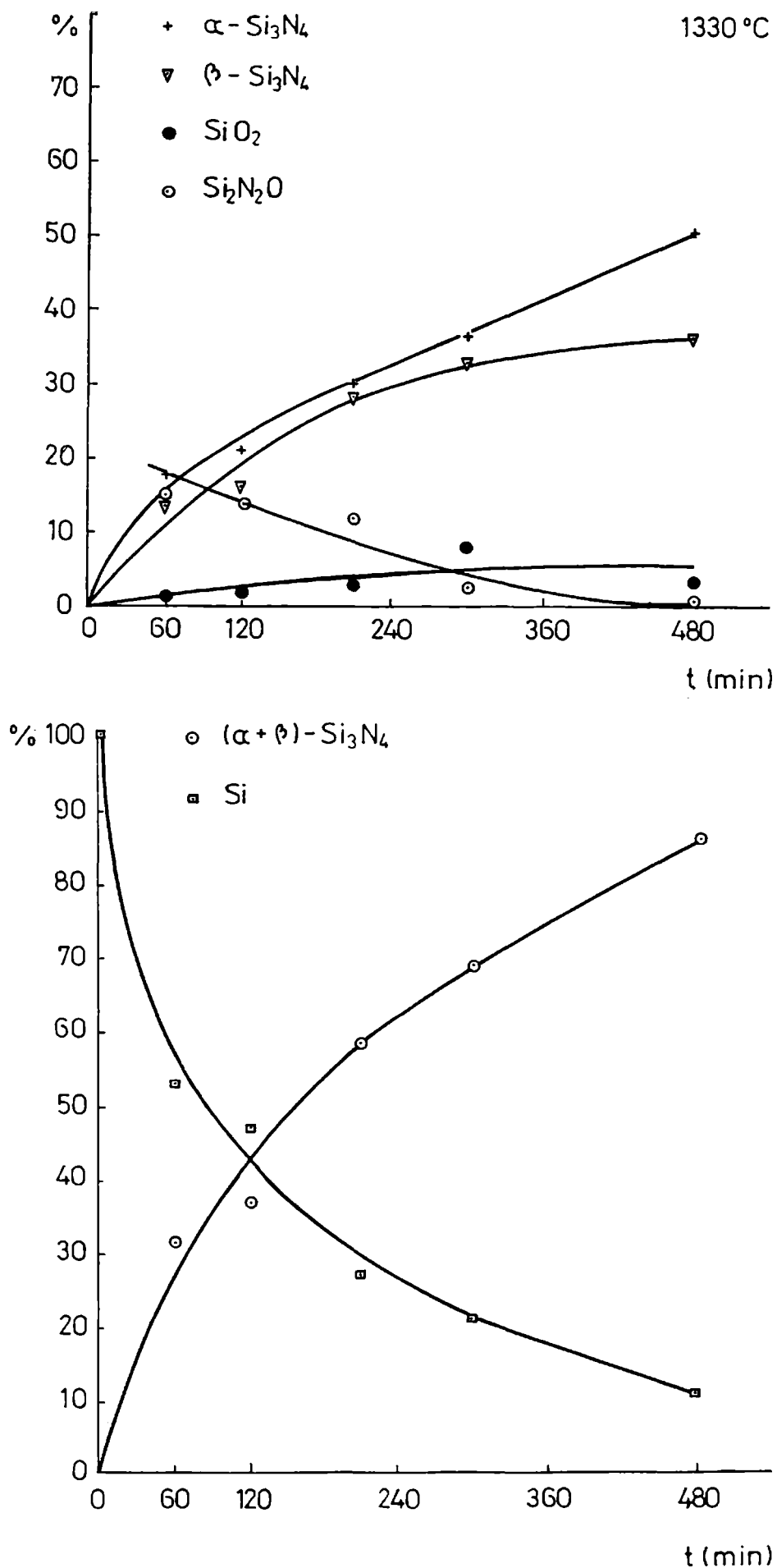


Fig. 31.- Gráfico % vs tiempo para la nitruración de Si a 1330°C.

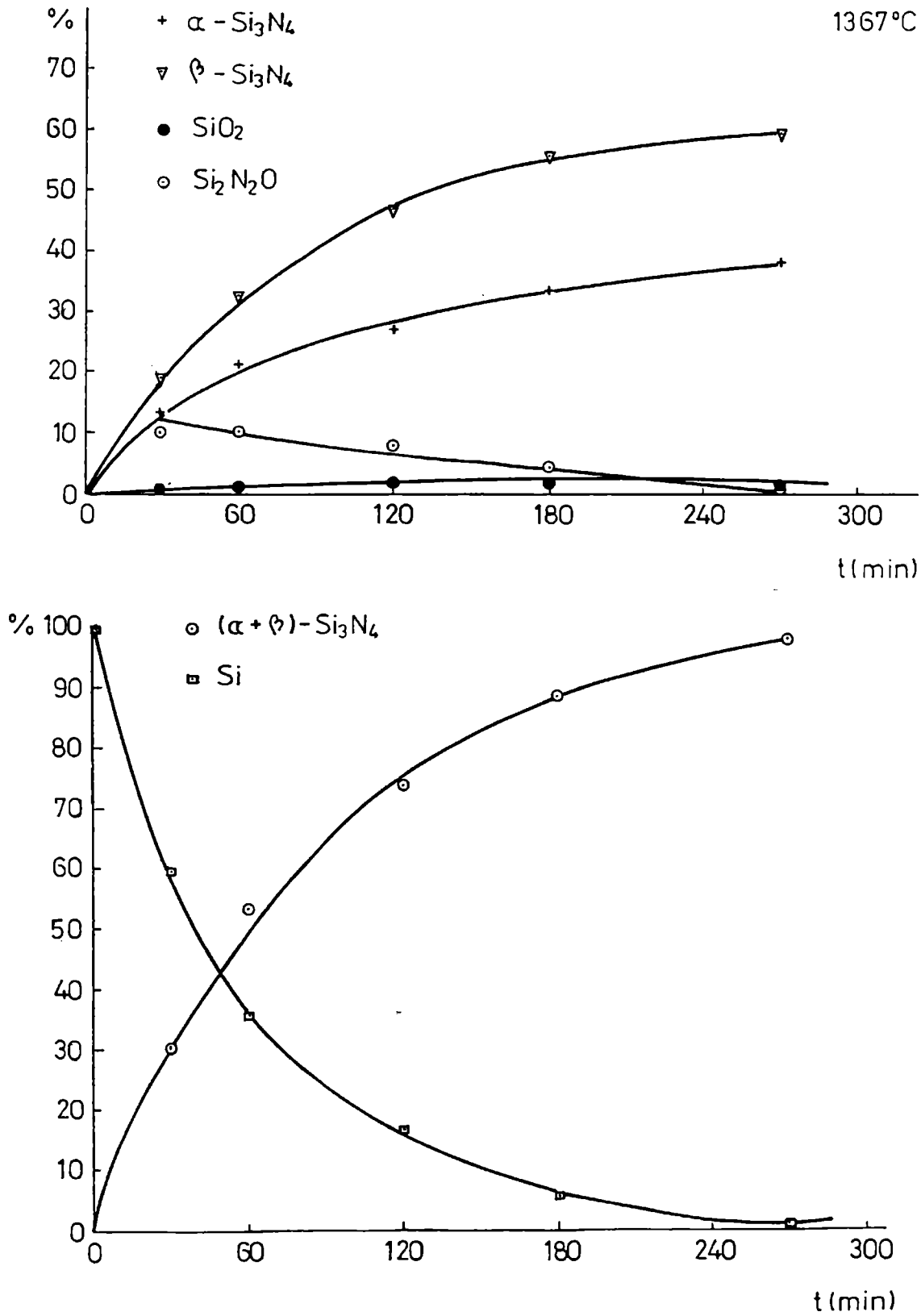


Fig.32.- Gráfico % vs tiempo para la nitruración de Si a 1367°C.

t(min)	$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	( $\alpha + \beta$ ) %total	Si %	SiO <sub>2</sub> %	Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O %
30	13,4	16,9	30,3	59,7	0,45	9,55
60	21	32,3	53,3	35,6	1,1	10
120	27	46,7	73,7	16,6	1,95	7,75
180	33,2	55,2	88,4	5,5	1,7	4,4
270	38,03	59,4	97,4	0,75	1,8	0,05

Tabla 7= Análisis de las muestras tratadas a 1367°C

A continuación se muestran las fotografías obtenidas con el SEM.

Las Figuras 33, 34 y 35 corresponden a las fotografías de los patrones de  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y Si respectivamente.

En las figuras 36 y 37 se observa la microestructura de las muestras nitruradas a distintos tiempos a las temperaturas de 1300°C y 1367°C respectivamente.

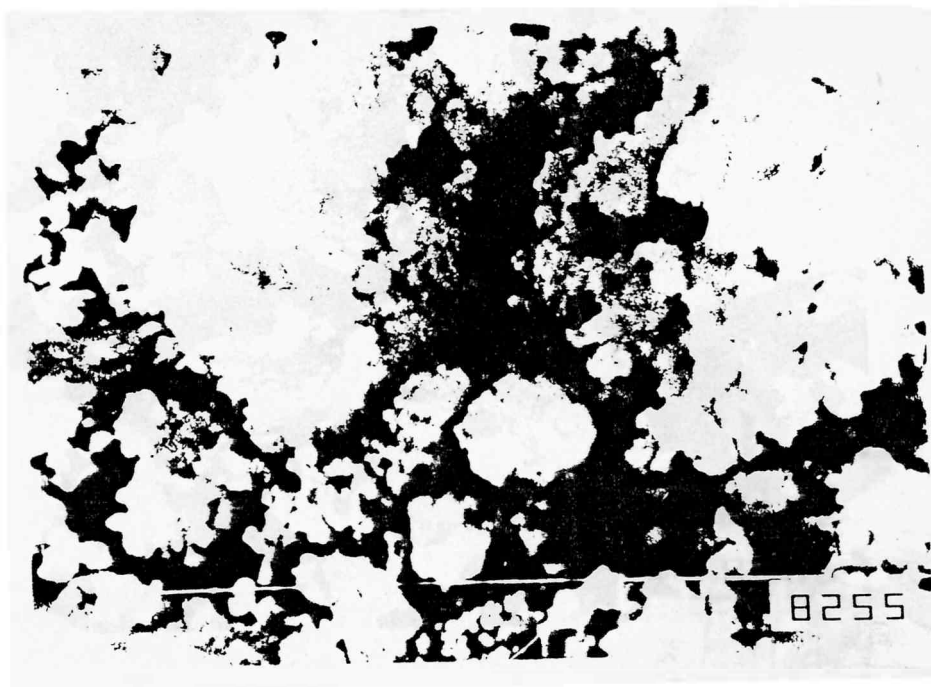


Fig. 33.- Micrografía (SEM) correspondiente al patrón de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , escala 10 micrones.

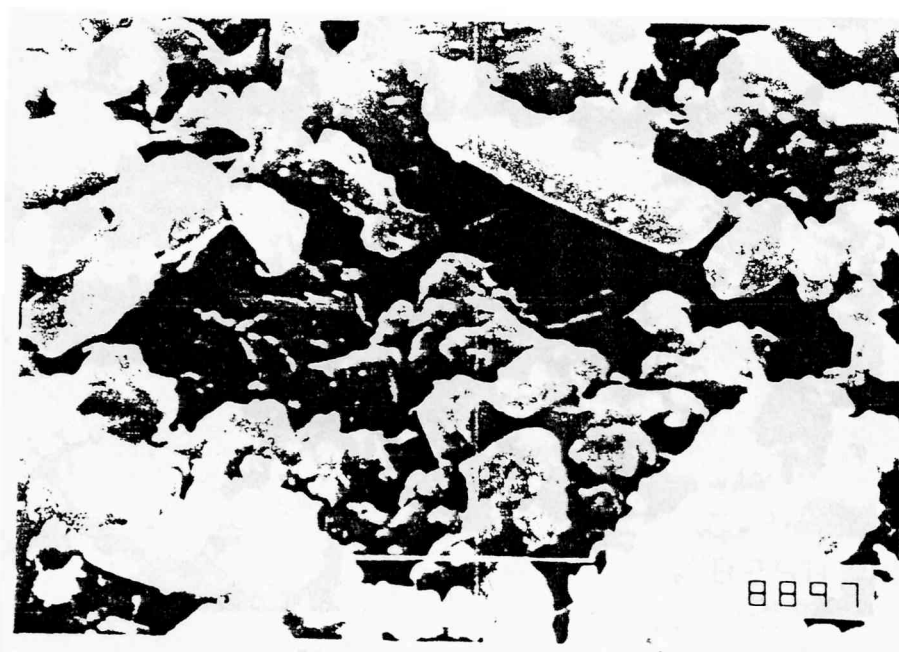


Fig. 34.- Micrografía (SEM) correspondiente al patrón  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , escala 10 micrones.

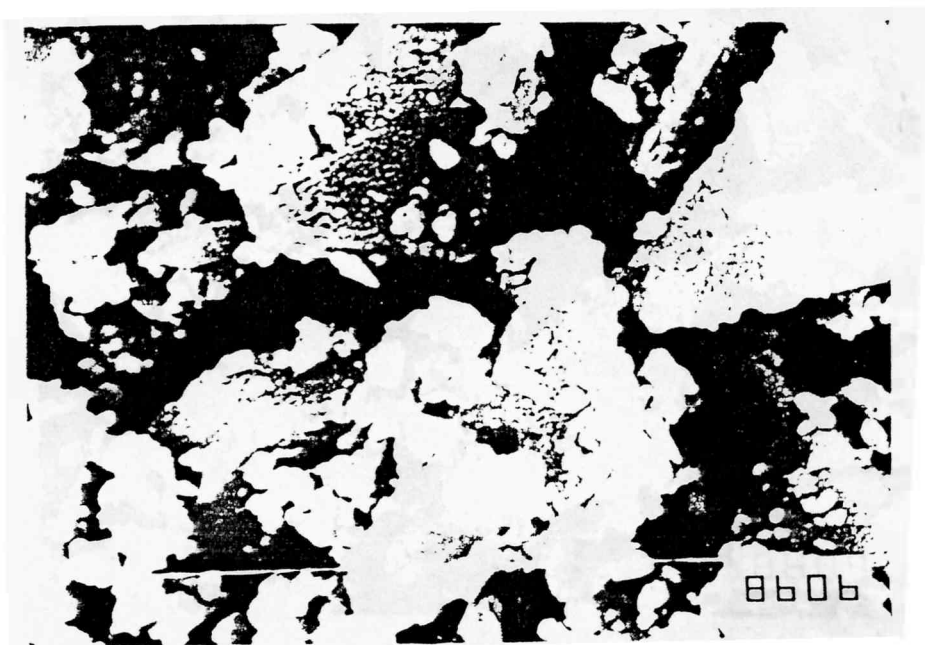


Fig.35.- Micrografía (SEM) correspondiente al patrón de Si ( $\overline{dp} = 5,1$  micrones), escala 10 micrones.

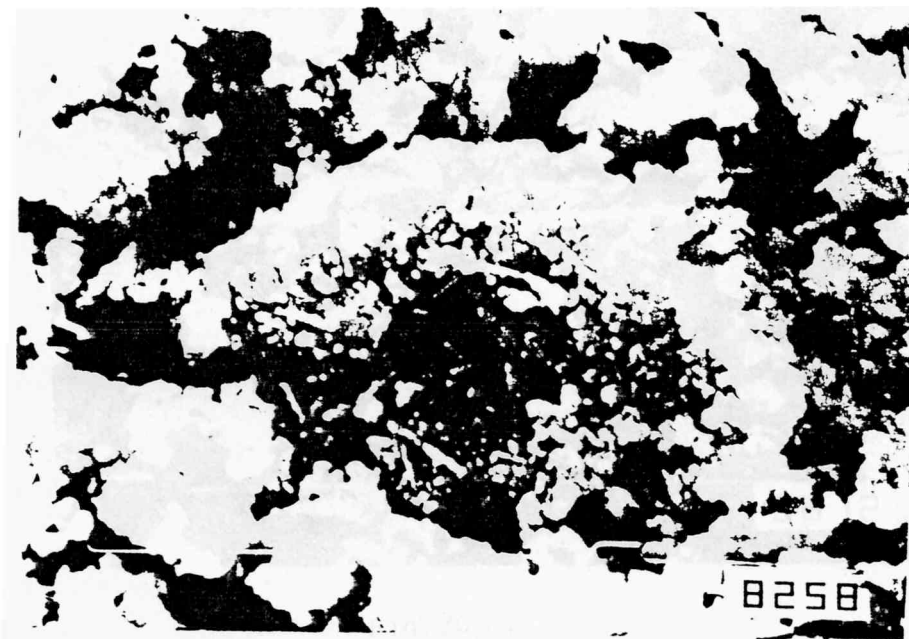


Fig.36(a)



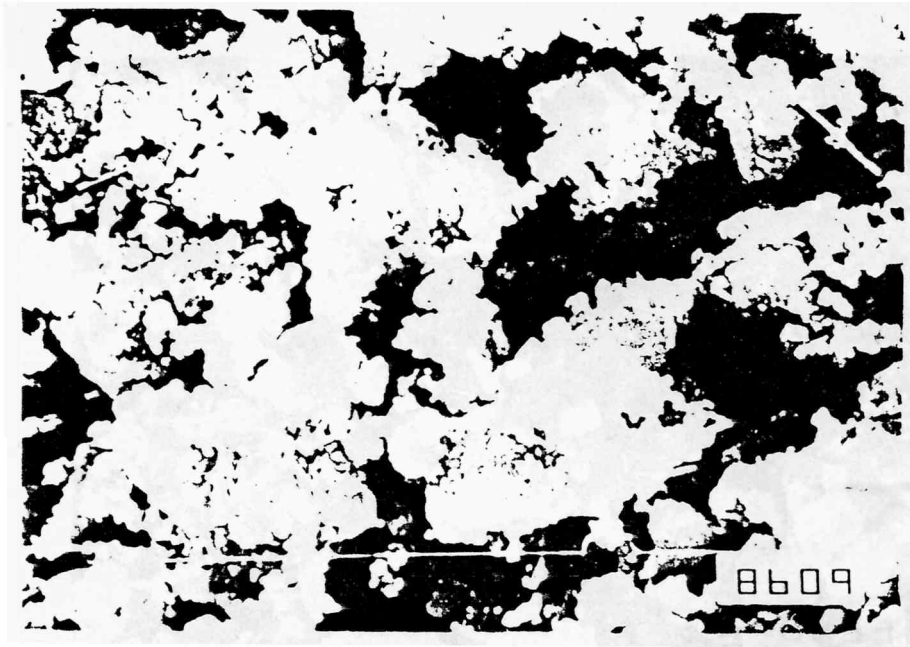


Fig. 36(b)

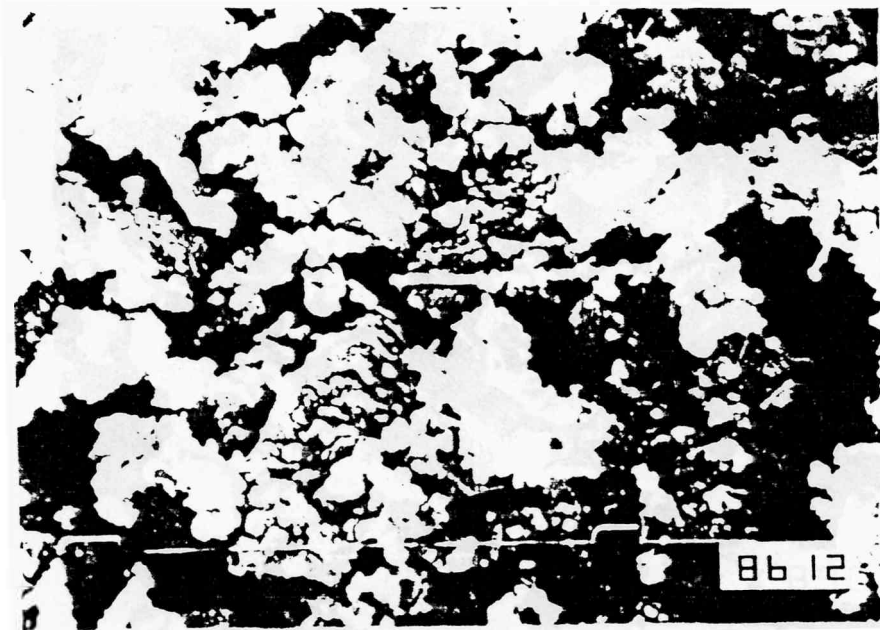


Fig. 36(c)

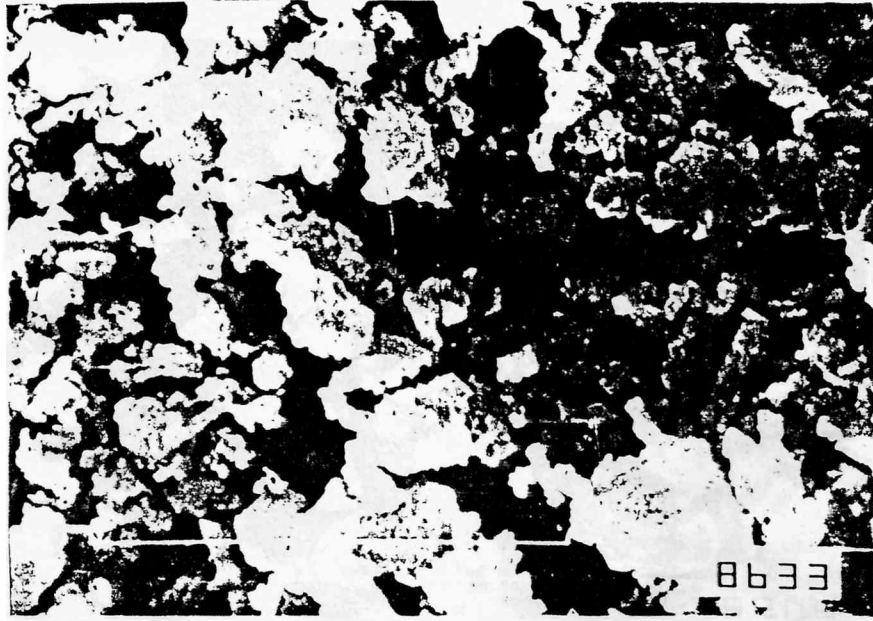


Fig.36(d)

Fig. 36. .- Micrografías (SEM) de las muestras nitruradas a 1300°C en distintos tiempos de reacción (a) 60min; (b) 180 min, (c) 360min, (d) 630min (escala=10 micrones)



Fig.37 (a)



Fig.37 (b)

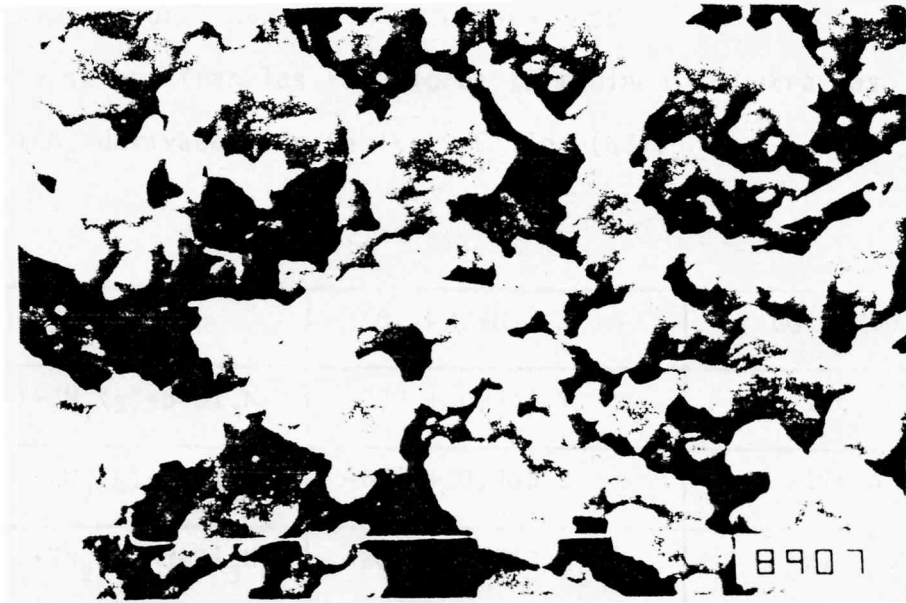


Fig.37(c)

Fig.37 .- Micrografías (SEM) de las muestras nitruradas a 1367°C en distintos tiempos de reacción, (a)120min (b) 180min; (c) 270min (escala=10 micrones)

## CAPITULO 5

## 5. ANALISIS DE LOS RESULTADOS.

5.1. INTERPRETACION DE LAS CURVAS % VS t.

Se puede apreciar, en las figuras 30, 31 y 32, que las fases  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  y  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  se forman simultáneamente.

Según Colquhoun et al(62), la fase  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  estructuralmente menos tensionada que la fase  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , tiene una energía libre de Gibbs escasamente más baja a las temperaturas de trabajo, es decir su formación estaría favorecida termodinámicamente. Sin embargo, de la observación de las curvas experimentales se deduce que el desarrollo de cada una de las modificaciones esta gobernado por los mecanismos de crecimiento particulares y su velocidad relativas de formación mas que por consideraciones termodinámicas.

Las condiciones de reacción determinan los mecanismos de formación de cada fase, y las cantidades de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  y  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  que se forman en el producto dependen de las cinéticas relativas. Es decir, la relación  $\alpha/\beta$  resulta de una competencia cinética entre las reacciones que conducen a cada fase.

En la Tabla 8 se muestran las relaciones termodinámicas para las reacciones de formación de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  derivadas por Pehlke y Elliot (63).

Nº de Reacción	REACCION	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta G$ (1400°C)
1	$3\text{Si}(s) + 2\text{N}_2(g) = \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$-723 + 0,315.T$	-196,005
2	$3\text{Si}(l) + 2\text{N}_2(g) = \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$-874 + 0,405.T$	-196,435
3	$3\text{Si}(g) + 2\text{N}_2(g) = \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$-2080 + 0,757.T$	-813,539

Tabla 8: Relaciones termodinámicas para las reacciones de formación de  $\text{Si}_3\text{N}_4$

Ellos estudiaron el equilibrio para la reacción 2 entre 1400°C y 1700°C (PF del Si= 1410°C). La reacción 1 la obtuvieron a partir de la reacción 2 usando el calor de fusión y la reacción 3 a partir de la 2 usando el calor de vaporización. Las reacciones 1 y 3 se aplican solamente a temperaturas cercanas al PF del Si.

Con estas ecuaciones se calcularon los valores de  $\Delta G$  para las reacciones de formación de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  y  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  a 1400°C (Tabla 8). Se puede apreciar que en las condiciones establecidas, el  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  es la fase estable termodinámicamente. Sin embargo, experimentalmente se encuentra que cuando la reacción se lleva a cabo a temperaturas altas, cercanas al PF del Si, el producto consiste casi exclusivamente de fase  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

Es decir, a temperaturas cercanas al PF del Si la observación experimental tampoco se puede sustentar por argumentos termodinámicos.

A las tres temperaturas operadas (Figuras 30, 31 y 32) se generan inicialmente (dentro de los primeros 60min de nitruración) porcentajes de  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  que oscilan entre el 12 y el 22%. Durante la nitruración el  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  formado se consume y simultáneamente se genera cristobalita. El  $\text{SiO}_2$  parece crecer a expensas del  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ .

A bajas temperaturas, inferiores a 1330°C (Fig.30), el producto predominante es el  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , situación que se invierte a temperaturas superiores.

A 1367°C (Fig.32), se observa un cambio en las velocidades relativas de formación de las fases siendo el  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  el producto mayoritario.

En general, distintos investigadores coinciden en señalar que el  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  se favorece a temperaturas de reacción bajas y el  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  a temperaturas cercanas al PF del Si.

En la fig.38 se representan las curvas de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  y  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (% vs t) a las tres temperaturas simultáneamente, con el objeto de ver la influencia de la temperatura en desarrollo de cada fase. Se observa que incrementos de temperatura de aprox.30° C afectan marcadamente a la velocidad de formación de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Sin embargo, en el rango de temperaturas estudiado la reacción de formación de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  parece ser insensible a la temperatura, no existiendo prácticamente diferencias en sus velocidades

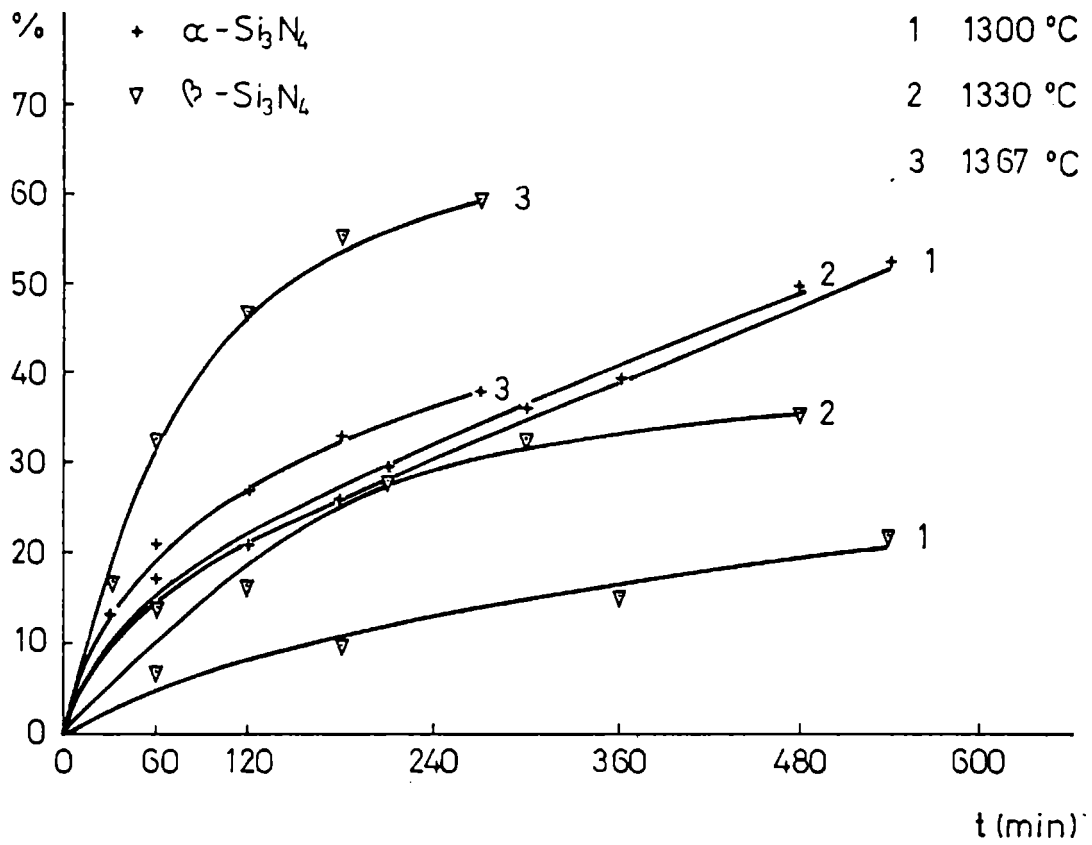


Fig.38.- %  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  y  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  vs t para las distintas temperaturas

de formación.

A cualquiera de las temperaturas (Fig.38), la velocidad de crecimiento de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  es mayor en la etapa inicial (hasta aprox.60 min). Pasado este tiempo, a  $1300^\circ\text{C}$  y  $1330^\circ\text{C}$  la velocidad de reacción decrece y se mantiene constante con el tiempo (cinética lineal). El comportamiento no es el mismo a  $1367^\circ\text{C}$  donde la velocidad disminuye continuamente con el tiempo.

La velocidad de desaparición de Si es mayor en la etapa inicial (hasta aprox. 60 min) correspondiendo a una mayor velocidad de producción de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  total.

La cinética total de formación de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se puede considerar la suma de las cinéticas separadas para cada fase. La reacción total de formación de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  es lenta, excepto a alta temperatura ( $1367^\circ\text{C}$ ) por un rápido crecimiento de la fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( la reacción se completa en 270 min).

## 5.2. MECANISMOS DE REACCION Y PARAMETROS CINETICOS.

Como las fases  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  y  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  se forman por mecanismos independientes cada uno tendrá su etapa lenta y su ley cinética. Por lo tanto el análisis de los mecanismos de formación de cada fase se hará por separado.

### 5.2.1. Mecanismo de formación de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

#### 5.2.1.1. Obtención de parámetros cinéticos.

Hay evidencia (20) que el  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  puede formarse como una capa densa, que es el producto de la nitruración de Si sólido.

Por tratarse de una reacción sólido-gas se considera que los modelos cinéticos descritos en 3 representan adecuadamente dicha reacción. Se calcularon las conversiones (X) dividiendo por 100 los % de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  obtenidos a diferentes tiempos a cada temperatura (Tabla 9).

Con el objeto de comprobar el ajuste de los datos experimentales a los modelos, se calcularon los valores de la función de la conversión (F(X)) para todos los modelos descritos.

Dado que un modelo cinético se puede representar matemáticamente como:

$$F(X) = k.t \text{ ó } F(X) = k.\ln t \quad (5.1.)$$

donde:

X= conversión

F(X)=función de la conversión

t= tiempo

k= cte de velocidad de reacción.

Existen dos métodos para el cálculo de la constante de velocidad:

- 1) Si los datos experimentales se ajustan a algún modelo, la representación de F(X) vs t ó  $\ln t$  debería dar una línea recta de pendiente k; en caso contrario la forma de la representación es una curva.
- 2) Otra manera de evaluar la constante cinética consiste en representar F(X)/t vs t ó F(X) / $\ln t$  vs  $\ln t$ , lo que debería dar una recta paralela al eje de las absi-



sas si los datos experimentales se ajustan al modelo, siendo el valor de la ordenada la constante de velocidad ( $k$ ).

T=1300°C		T=1330°C	
t(min)	X $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	t(min)	X $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
60	0,0684	60	0,139
180	0,0995	120	0,1605
360	0,149	210	0,281
540	0,2187	300	0,325
630	0,2432	480	0,358

T= 1367	
t(min)	X $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
30	0,169
60	0,323
120	0,467
180	0,552
270	0,594

Tabla 9: Conversión a  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para distintos tiempos y temperaturas.

Adoptando la primera de las opciones (representación de  $F(X)$  vs  $t$  o  $\ln t$ ), mediante un programa computacional (Apéndice III), se obtuvo para todos los modelos los valores de la cte de velocidad ( $k$ ), ordenada al origen ( $a$ ) y coeficiente de correlación ( $R$ ) que indica el grado de ajuste experimental a los modelos analizados.

De los modelos probados, se ajustan solamente a los datos experimentales los representados en la Tabla 10. En ella se indica para cada temperatura: el código representativo del modelo, el intervalo de ajuste, la constante de velocidad de reacción, la ordenada al origen y el coeficiente de correlación.

Los valores de  $F(X)$  a los distintos tiempos o  $\ln$  del tiempo y temperaturas para

los modelos considerados, R3 y KZ, se encuentran tabulados en las Tablas 11 y 12 respectivamente.

T°C	MODELO	Código representativo del modelo	Intervalo de ajuste (min)	k (min <sup>-1</sup> )	a	R
1300	Control por reac. química interfacial (esfera) ec( 3.2)	R3	60 - 630	1,17x10 <sup>-4</sup>	0,014	0,9923
1330	Kroger y Ziegler(difusional) ec.( 3.29)	KZ	120 - 480	1.139x 10 <sup>-2</sup>	-0,051	0,9850
1367	Kroger y Ziegler(difus.) ec.( 3.29)	KZ	60 - 270*	3.567 x 10 <sup>-2</sup>	-0,1322	0,9917

(\*) final del tiempo de corrida.

Tabla 10: valores de k, a y R obtenidos a partir de la representación de F(X) vs t ó lnt.

En la figura 39 se representa F(X) vs t para el modelo R3, y en la figura 40 F(X) vs lnt para el modelo KZ a cada una de las temperaturas de trabajo. De la pendiente de las rectas se obtiene el valor de k.

En la figura 40 a las temperaturas de 1330°C y 1367°C se observa una primera etapa donde no se cumple el modelo de Kroger y Ziegler y una segunda etapa (a partir de 120min a 1330°C y 60min a 1367°C) donde se cumple el mismo, obteniéndose en estos casos los valores de k(Tabla 10).

Teniendo en cuenta que el modelo de Kroger y Ziegler se puede representar matemáticamente por la expresión:

$$F(X) = k.lnt \quad (5.2.)$$

Siguiendo el método 2) de cálculo de k se graficó F(X)/lnt vs lnt a 1330°C y 1367°C (figura 41). Las curvas parecen no cumplir el modelo y de ellas no se puede obtener el valor de k. Aparentemente este método dejaría de ser válido cuando el modelo se cumple luego de una etapa o período de tiempo.

Sin embargo, Scian (64) propuso para este tipo de casos, un sistema matemático como el que se detalla:

$$F(X) = p + k \cdot \ln t \quad (5.3.)$$

donde:

$F(X)$ ,  $t$  y  $k$  tienen el mismo significado que en la ecuación (5.2.) y  $p$  es la ordenada al origen que se obtiene por extrapolación de las rectas de la figura 40.  $p$  toma los valores  $-0,051$  a  $1330^\circ\text{C}$  y  $-0,1322$  a  $1367^\circ\text{C}$  (Tabla 10).

De este modo, el valor de  $k$  será:

$$F(X) - p / \ln t = k \quad (5.4.)$$

Los valores de  $F(X) - p / \ln t$  en función de  $\ln t$  a cada temperatura se muestran en la Tabla 13 y se grafican en la figura 42. De la misma se obtiene la información:

$T^\circ\text{C}$	$t$ a partir del cual se cumple el modelo (min)	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ ) (valor de la ordenada)
1330	> 120	$1.14 \times 10^{-2}$
1367	> 60	$3.6 \times 10^{-2}$

Se observa claramente (figura 42) el tiempo a partir del cual comienza a cumplirse el modelo a cada temperatura. En el período de tiempo en que se cumple el modelo los valores de las constantes ( $k$ ) coinciden con los calculados a partir de las pendientes de las rectas de la figura 40 (Tabla 10).

Además se aprecia que los valores de  $p$  se hacen cada vez más pequeños con el aumento de temperatura, con lo que podría utilizarse el valor de  $p$  como índice de magnitud de rango en que se ajusta el modelo.

Con los valores de  $k$  de reacción a las temperaturas en las que se verifica el modelo difusional (KZ) ( $1330^\circ\text{C}$  y  $1367^\circ\text{C}$ ), se calcula la energía de activación de la reacción, utilizando la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (\text{Ec. de Arrhenius}) \quad (5.5.)$$

donde:

$k$  = cte de velocidad de reacción

$A$  = factor preexponencial (factor de frecuencia)

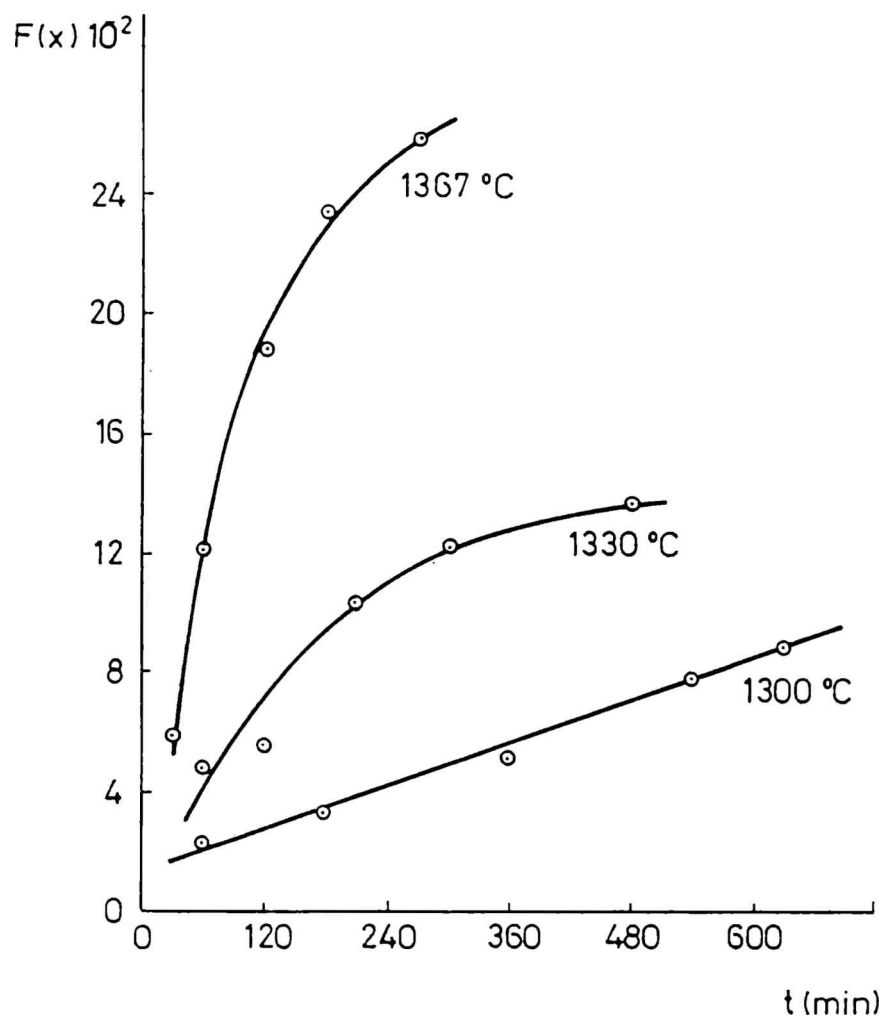


Fig.39.-  $F(X)$  vs  $t$  para el modelo de control por reacción química interfacial ( $R_3$ )

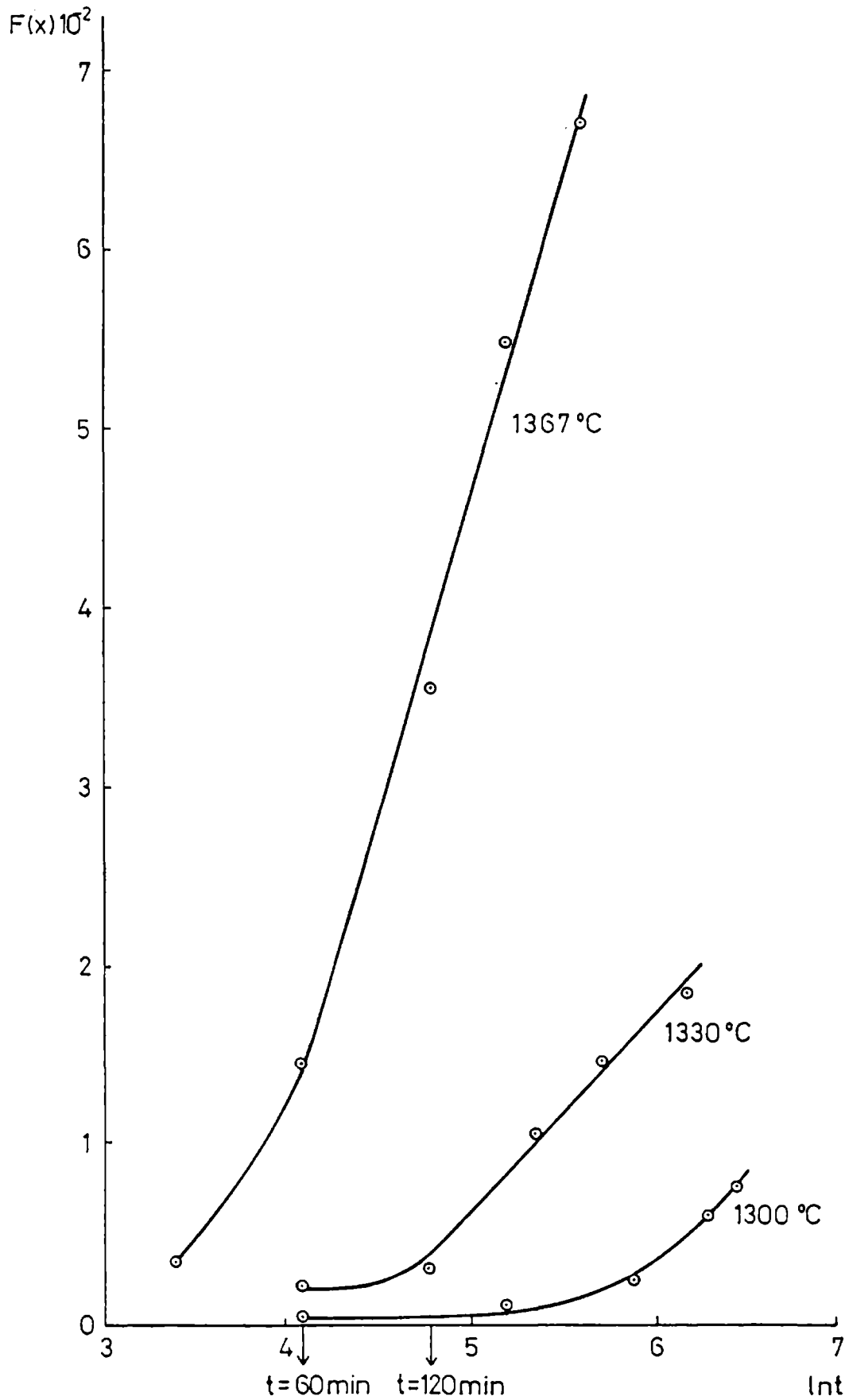


Fig.40.-  $F(X)$  vs  $\ln t$  para el modelo de Kroger y Ziegler (KZ)

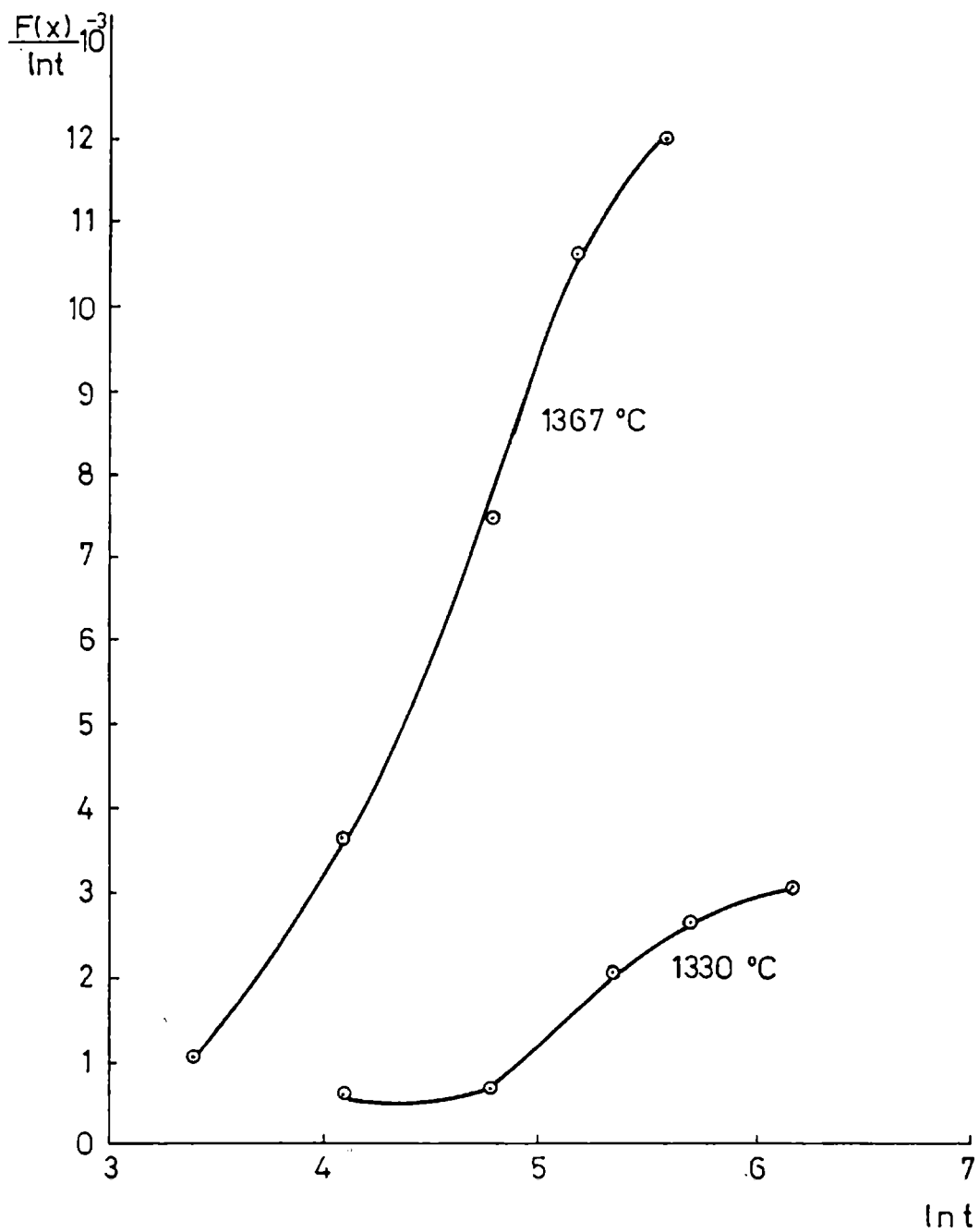


Fig.41.- Representación de  $F(X)/Int$  vs  $Int$  para el modelo de Kroger y Ziegler .

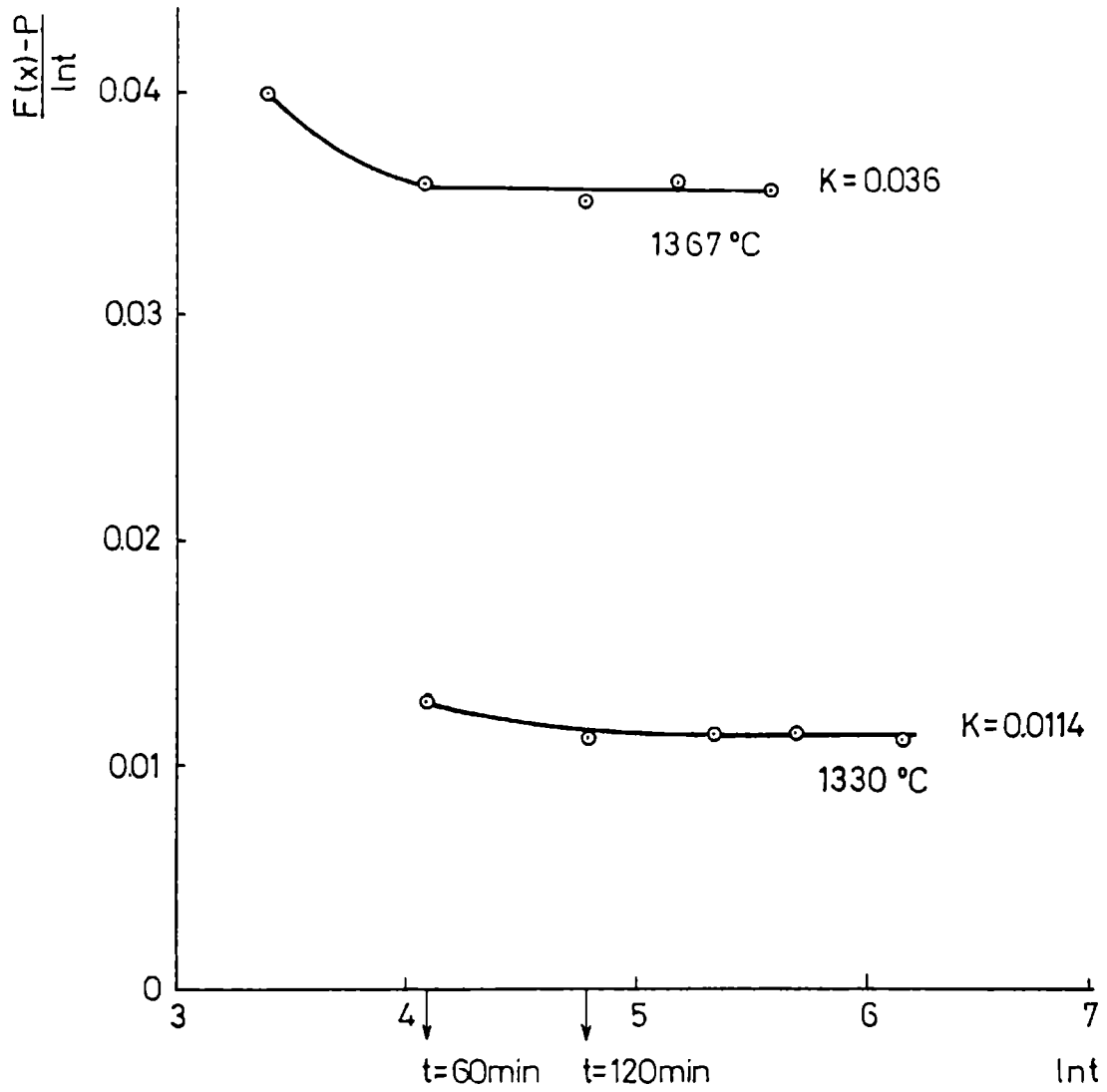


Fig.42.- Representación de  $F(X) - p/Int$  para el modelo de Kroger y Ziegler y valores de  $K$  de reacción para los intervalos donde se cumple el modelo.

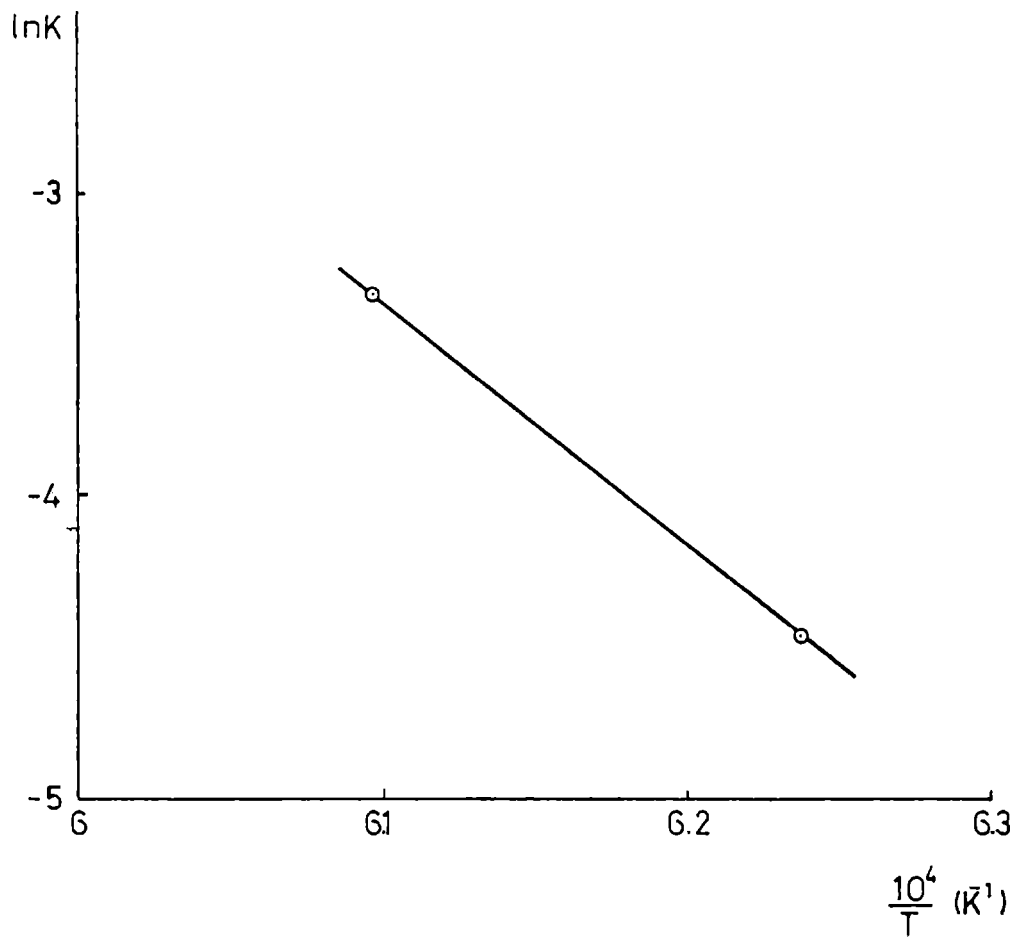


Fig.43.-  $\ln K$  vs  $1/T \text{ [K}^{-1}\text{]}$  para el modelo de Kroger y Ziegler



$E$  = energía de activación

$R$  = cte universal de los gases

$T$  = temperatura absoluta

de donde:

$$\ln k = \ln A - E/RT \quad (5.6.)$$

Graficando  $\ln k$  vs  $1/T$ , se obtiene una recta de cuya pendiente ( $-E/R$ ) se calcula el valor de la energía de activación, y de la ordenada de origen ( $\ln A$ ) el factor preexponencial de Arrhenius.

En la Tabla 14 se encuentran los valores de  $1/T$  y  $\ln k$  a cada temperatura y en la figura 43 se representan gráficamente con los reparos que pueden darse para este caso de representación con solo dos puntos.

De la pendiente de la recta se obtuvo un valor de la energía de activación de 160 Kcal/mol. El valor de  $A$  fue de  $1,086 \times 10^{10}$ .

T°C	t(min)	F(X) x 10 <sup>-2</sup>
1300	60	2,334
	180	3,433
	360	5,236
	540	7,897
	630	8,870
1330	60	4,866
	120	5,665
	210	10,413
	300	12,279
	480	13,733
1367	30	5,984
	60	12,193
	120	18,920
	180	23,483
	270	25,953

Tabla 11: Valores de  $F(X)$  en función del tiempo para el modelo cinético R3 a las distintas temperaturas.

T°C	ln t	F(X) x 10 <sup>-3</sup>
1300	4,09434	0,545
	5,19296	1,179
	5,88610	2,742
	6,29156	6,237
	6,44572	7,868
1330	4,09434	2,368
	4,78749	3,2090
	5,34711	10,844
	5,70378	15,078
	6,17379	18,859
1367	3,40119	3,581
	4,09434	14,867
	4,78749	35,799
	5,19296	55,144
	5,59842	67,355

Tabla 12: Valores de F(X) en función de ln t para el modelo cinético KZ a las distintas temperaturas.

ln t	1330°C	1367°C
	(F(X)-p/ln t) 10	(F(X)-p/ln t) 10 <sup>-2</sup>
3,40119	-	3,991
4,09434	1,295	3,591
4,78749	1,125	3,508
5,19296	--	3,607
5,34710	1,150	--
5,59842	--	3,564
5,70378	1,153	--
6,17379	1,126	--

Tabla 13: Valores de F(X)-p/ln t en función de ln t para el modelo de Kroger y Ziegler a distintas temperaturas.

T°C	$10^{-4}/T(K^{-1})$	lnK
1330	6,238	-4,475
1367	6,098	-3,333

Tabla 14: Valores de  $\ln K$  y  $10^{-4}/T(K^{-1})$  para el modelo de Kroger y Ziegler a cada temperatura.

#### 5.2.1.2. Análisis de los resultados cinéticos.

El modelo de Kroger y Ziegler para reacciones en estado sólido que ajusta los datos experimentales a las temperaturas superiores, se basa en los postulados de Jander, sólo que considera que el coeficiente de difusión de las especies transportadas es inversamente proporcional al tiempo.

El cumplimiento de dicho modelo se justifica en este sistema, debido a que el mismo supone que la superficie de uno de los reactivos es cubierta completa y continuamente por el otro reactivo, situación que se da en una reacción sólido-fluido.

El hecho de que el modelo difusional (a 1330°C y 1367°C) comience a cumplirse después de un período de tiempo o etapa de la reacción, se puede justificar teniendo en cuenta que para que exista difusión a través de una capa de producto es necesario primero que ésta se forme.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede considerar que a temperaturas bajas (1300°C), la reacción entre Si(sol) y N\* forma una capa muy fina de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  sobre la superficie de Si, siendo la etapa controlante la reacción química superficial.

Cuando dicha capa se extiende sobre la superficie de Si separando los reactantes, para que el  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  continúe creciendo el N debe difundir a través de ella hacia la interfase  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}$ , pasando a controlar la reacción el mecanismo difusional.

---

\* La molécula de  $\text{N}_2$  se disocia sobre la superficie del sólido y luego se combina con el Si.

Según Jennings y Richman (19), en la dirección Z de la estructura del  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  existen túneles hexagonales de dos diámetros: a) 1,5 Å y b) 2,5 Å. Esto permite que el N que tiene un radio de Van der Waals de 1,5 Å difunda a través de la estructura del  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  hacia la interfase de reacción.

Se propone entonces, la siguiente secuencia de pasos para la formación de cristales de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ :

- a) Quimisorción de gas  $\text{N}_2$  sobre la superficie de Si.
- b) Reacción con el Si (etapa controlante primaria).
- c) Formación de núcleos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  y estabilización de éstos a un tamaño crítico.
- d) Crecimiento de dichos núcleos hasta constituir una capa continua.
- e) Difusión de N a través de los túneles hexagonales del  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  hacia la interfase de reacción (etapa controlante secundaria).

La reducción del tiempo en que comienza a cumplirse el modelo de control difusional con el incremento de temperatura, se debe a que al aumentar ésta se forma más rápido la capa de producto y el proceso difusional comienza a controlar desde tiempos más cortos.

Datos bibliográficos citan 2 valores de energía de activación según el proceso de crecimiento del  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Estos se muestran en la siguiente tabla;

Procesos	Energía de activación (Kcal/mol)	Referencia
Reacción Si sólido- $\text{N}_2$	156	24
	158	25-
Reacción Si líquido- $\text{N}_2$ (difusión de N en el líquido)	109	21-

Tabla 15: Valores de energía de activación para el crecimiento de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

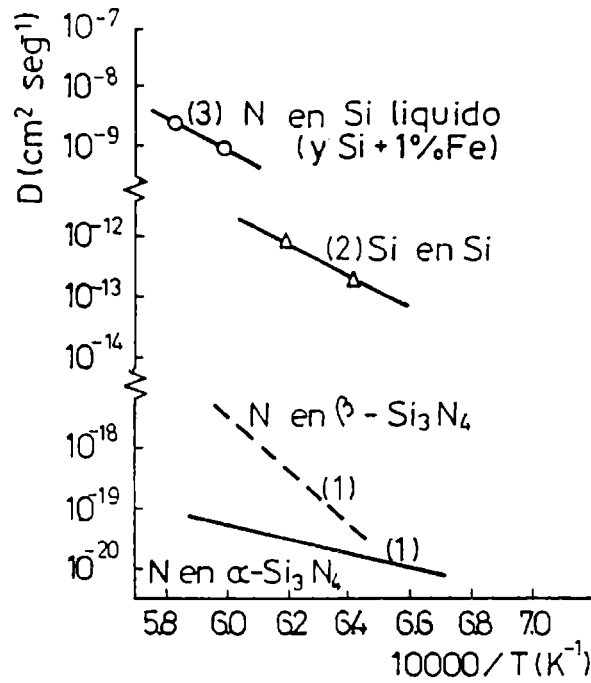


Fig.44.- Coeficientes de difusión correspondientes al transporte de Si o N, curva(1) según (58), curva(2) según (65) y curva(3) según (17).

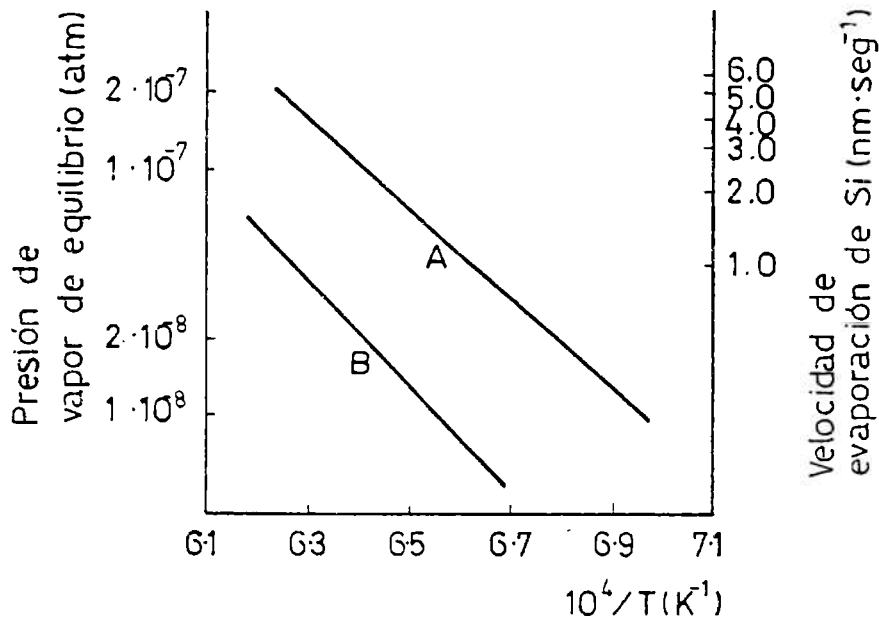
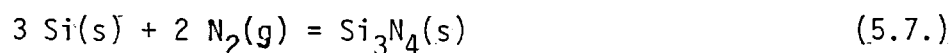


Fig.45.- Presión parcial de equilibrio y velocidad de evaporación de Si sobre sustrato de Si vs T (curva A según (69), curva B según (70)).

El valor de energía de activación obtenido en este trabajo, de 160 Kcal/mol, se puede comparar con el obtenido por Huettinger (24) de 156 Kcal/mol o por Ihomata y Vemura (25) de 158 Kcal/mol (Tabla 15), para la reacción:



En la figura 44 se ilustran algunos datos de difusión correspondientes al transporte de Si o N.

Los coeficientes de auto-difusión de N en  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  y  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  han sido medidos por Kijima y Shirasaki (66) usando espectroscopía de masa (curva(1) - fig.44); las expresiones a que arribaron fueron:

$$(\text{DN})_{\alpha} = 1,2 \times 10^{-16} \exp\left(\frac{-233}{RT}\right) \text{ m}^2/\text{seg} \quad (5.8.)$$

$$(\text{DN})_{\beta} = 5,8 \times 10^{+2} \exp\left(\frac{-777}{RT}\right) \text{ m}^2/\text{seg} \quad (5.9.)$$

en las que la energía de activación esta dada en KJ/mol.

Se calcularon los valores de los coeficientes de difusión de N en el  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  a las temperaturas de trabajo utilizando la ecuación (5.9), a fin de apreciar el orden de magnitud de los mismos. Los valores obtenidos fueron  $2,32 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{seg}$  a  $1330^{\circ}\text{C}$  y  $8,67 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{seg}$  a  $1367^{\circ}\text{C}$ , dando una idea de la lentitud del proceso difusional.

Como se mencionó en la sec.(2.3.2.4), a  $1390^{\circ}\text{C}$  se observó el crecimiento de cristales de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  en fase líquida (fig.28). Cristales de este tipo se han observado(5) en el proceso de sinterización en fase líquida de polvos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , en el

que se lleva a cabo la transformación  $\alpha \rightarrow \beta$ . Según Jennings (68), cristales de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  grandes predominan cuando un líquido está presente.

La formación de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  por reacción entre Si líquido y  $\text{N}_2$  fue estudiada por Biswas y Mukerji(21), quienes hallaron un valor de energía de activación para la difusión de N en el líquido de 109Kcal/mol (Tabla 15), menor que aquel para la reacción  $\text{Si}(\text{sol}) - \text{N}_2$ . Como se aprecia en la fig.44 el coeficiente de difusión de N en Si líquido es aprox. 10 órdenes de magnitud mayor que el coeficiente de difusión de N en  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (alta movilidad atómica en el líquido).

Es decir, la presencia de líquido resulta en una velocidad de crecimiento de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  mucho más rápida que la observada para el proceso  $\text{Si}(\text{sol}) - \text{N}_2$ .

En este trabajo, se corrobora lo expresado por Jennings (18) el que sostiene, que el líquido es beneficioso para la formación de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , pero no es necesario.

Se pueden formar cantidades significativas de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  por reacción en estado sólido, a temperaturas altas pero inferiores al PF del Si, es decir cuando un líquido no está presente.

#### 5.2.2. Mecanismo de formación de $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

La fase  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  se genera cuando el Si se volatiliza y reacciona con  $\text{N}_2^*$  molecular alrededor de las partículas (68).

A 1300°C y 1330°C, luego de 60 min de nitruración, se observa (fig.38) un comportamiento poco común: una velocidad de formación de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  lineal, con una diferencia muy estrecha entre las pendientes de las rectas a las dos temperaturas.

Los datos experimentales a estas temperaturas no se ajustaron a ninguno de los modelos cinéticos descritos en 3. Estos no representan adecuadamente a la reacción, por tratarse de una reacción en fase gaseosa.

La curva de formación de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  a 1367°C, luego de 60 min de nitruración, muestra diferencias con respecto a las anteriores (fig.38); la cinética no es lineal, sino que disminuye continuamente con el tiempo.

\* El Si (g) se combina en fase gaseosa con  $\text{N}_2$  molecular.

Los datos experimentales a 1367°C se ajustaron a un modelo de control por difusión a través de la capa de producto. Es decir, sólo a esta temperatura se cumplirán las ecuaciones correspondientes a los modelos cinéticos.

Por ello se hará el análisis de los datos a bajas temperaturas (1300°C y 1330°C), por separado de la temperatura superior (1367°C).

Se han de considerar primero los resultados a partir de 60 min de nitruración y luego en la etapa inicial (hasta 60 min), por existir en este tiempo una inflexión en todas las curvas cinéticas (figuras 30., 31 y 32).

#### 5.2.2.1. Análisis de los resultados a 1300 y 1330°C a partir de 60 minutos de nitruración.

Debido a que la reacción tiene lugar en fase gaseosa donde predomina el  $N_2$ , fuera de los límites de las partículas originales, el  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  se forma como producto exterior.

La cinética lineal (figuras 30 y 31) indica que en el proceso no hay resistencias difusionales. Como el  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  es producto exterior, éste no constituye una barrera para el transporte de Si a la fase vapor.

El  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  al crecer como capa superficial podría formar una barrera, pero como se verá posteriormente, a 1300 y 1330°C por encontrarse en bajos porcentajes no bloquea el acceso de Si a la fase gaseosa.

Según Moulson(20), a 1350°C la presión de vapor de equilibrio de Si es  $10^{-7}$  atm.

La dependencia de la presión de vapor de equilibrio del Si con la temperatura, viene dada por la expresión:

$$P = A \exp\left(\frac{-L}{RT}\right) \quad (5.10)$$

donde: p = presión de vapor

L = calor de sublimación (para el Si es 442 KJ/mol a 1410°C)

K = cte. de los gases.

T = temperatura absoluta.

A = constante de integración.



P no depende de la presión de otros gases, sólo de la temperatura (ec.5.10).

Los datos de presión de vapor de equilibrio del Si a 1300°C y 1330°C se obtuvieron de la figura 45, en la que se ha representado la presión parcial de equilibrio de Si y la velocidad de evaporación de Si sobre sustrato de Si vs la temperatura. Las curvas A y B fueron obtenidas por Honig(69) y Dushman (70) respectivamente. A continuación se citan los valores de presión de vapor extraídos de las curvas A y B (figura 45):

T °C	P Si (atm)	
	Curva A	Curva B
1.300	$1,7 \times 10^{-7}$	$2,7 \times 10^{-8}$
1.330	$2 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-8}$

Tabla 16: Valores de presión de vapor de equilibrio de Si

Las presiones de vapor de equilibrio de Si a las temperaturas mencionadas son entre 6 y 7 órdenes de magnitud menores que la presión de N<sub>2</sub> utilizada ( $1,9 \times 10^{-1}$  atm.), encontrándose este último reactivo en exceso.

Como se puede apreciar (Tabla 16), los valores de presión de vapor de Si, en ese orden de magnitud, prácticamente no se modifican por un incremento de temperatura de 30°C. Se requeriría por lo menos un aumento de temperatura de 130°C para observar una diferencia en las presiones de vapor de 1 orden de magnitud.

Teniendo en cuenta que a partir de 60 min de nitruración la cinética de formación de  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es lineal, se puede escribir:

$$C_{\alpha} = a + kt \quad (5.11.)$$

donde:  $C_{\alpha}$  = concentración de  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> al tiempo t.

a = ordenada al origen.

k = constante de velocidad de reacción.

de donde:

$$r_{\alpha} = \frac{dC_{\alpha}}{dt} = k \quad (5.12.)$$

siendo  $r_{\alpha}$  = la velocidad de formación de  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

En el período de tiempo en que se cumple la linealidad, se calcularon las constantes de velocidad de reacción a partir de las pendientes de las rectas de las figuras 30 y 31. Los valores obtenidos fueron:

T°C	k (min <sup>-1</sup> )
1.300	7,358x10 <sup>-4</sup>
1.330	7,864x10 <sup>-4</sup>

Tabla 17: Valores de k a 1300 y 1330°C

La relación de las constantes de velocidad de reacción a 1300 y 1330°C es 1,1 (Tabla 17); dicho valor coincide con la relación de presiones de vapor de Si a las mismas temperaturas (Tabla 16). Por lo que se considera que el fenómeno está controlado por la presión de vapor de Si; y la velocidad de volatilización del mismo determina la velocidad a la que ocurre el proceso. Es decir, la etapa lenta de la cinética de formación de  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es la vaporización de Si.

La escasa diferencia entre las velocidades de volatilización del Si a 1300 y 1330°C, explica la similitud en las velocidades de formación de  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> observadas a estas dos temperaturas (figura 38).

La velocidad de formación de  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> depende de la velocidad de generación de vapor de Si y esto está relacionado con la facilidad de ruptura de enlaces Si-Si.

La energía de activación para la reacción no se pudo calcular, dado que se podría inducir a un gran error con valores de k tan cercanos. Pero se estima que será del orden de la energía necesaria para romper el enlace Si-Si que es alrededor de 86 Kcal/mol.

5.2.2.2. Análisis de los resultados a 1367°C a partir de 60 minutos de nitruración.

A bajas temperaturas (1300 y 1330°C), el cubrimiento superficial de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  es pequeño y hay suficiente superficie libre para generar Si vapor (no hay problemas en el suministro de Si a la fase gaseosa). Las cinéticas son totalmente independientes en el sentido de que la cinética de formación de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  no está afectada por el crecimiento de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

A la temperatura superior (1367°C), se observa que la velocidad de formación de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  no es constante como a las temperaturas inferiores sino que decrece con el tiempo, y en tiempos de reacción posteriores llegaría a detenerse (figura 32).

El gran desarrollo de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  como capa coherente reduce marcadamente la superficie expuesta al  $\text{N}_2$ , bloqueando los canales a través de los cuales se puede volatilizar el Si y reduciendo la disponibilidad de vapor del mismo.

Con los datos de conversión ( $X = \% \alpha / 100$ ) a 1367°C se probaron los distintos modelos cinéticos descritos en 3. Los datos experimentales se ajustaron a los modelos de control por difusión a través de la capa de producto. El mejor ajuste se obtuvo con el modelo de Jander (ec.3.26). A continuación se tabula para dicho modelo: el código representativo del mismo, el intervalo de ajuste, la constante de velocidad de reacción ( $k$ ), la ordenada de origen ( $a$ ) y el coeficiente de correlación ( $R$ ).

Modelo	Código representativo del modelo.	Intervalo de ajuste (min)	$k(\text{min}^{-1})$	$a$	$R$
Jander difusional (ec.3,26)	$D_3(S-S)$	60 - 270	$7.78 \times 10^{-5}$	$1.05 \times 10^{-3}$	0,9937

Tabla 18: Valores de  $k$ ,  $a$  y  $R$  obtenidos a partir de la representación de  $F(X)$  vs  $t$ .

Los valores de  $F(X)$  a los distintos tiempos para el modelo  $D_3(S-S)$  se encuentran en la Tabla 19 y se grafican en la figura 46.

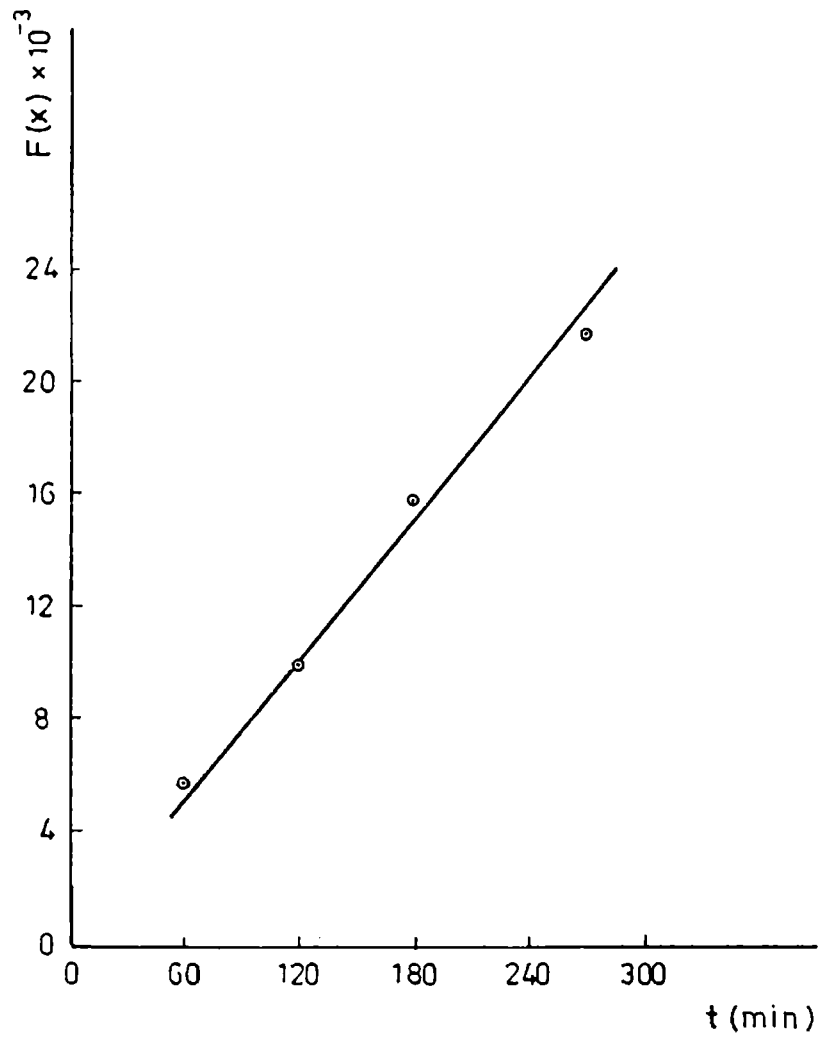


Fig.46.-  $F(X)$  vs  $t$  para el modelo de Jander  
( $D_3S-S$ ) a  $1367^\circ\text{C}$ .

El cumplimiento de dicho modelo, indica que el crecimiento de la capa superficial total ( $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  +  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) impide el acceso de Si a la fase gaseosa.

Si esta presente una capa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  apreciable, el Si debe difundir hacia afuera a través de dicha capa a una superficie libre donde este expuesto a exceso de  $\text{N}_2$ . Como los átomos de Si son mucho mas grandes que los de N, este proceso será lento, pudiéndose detener prácticamente la reacción exterior.

A  $1367^\circ\text{C}$  las cinéticas de formación de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  y  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  no son independientes, sino que el gran desarrollo de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  como capa superficial afecta a la generación de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  en fase gaseosa. Es decir, la cantidad de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  producido esta limitada por el  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  formado.

t (min)	F(X) x 10 <sup>-3</sup>
60	5,710
120	9,918
180	15,835
270	21,737

Tabla 19: Valores de F(X) en función del tiempo para el modelo de Jander a  $1367^\circ\text{C}$ .

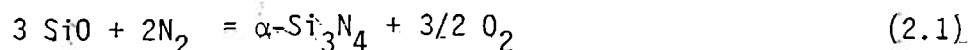
#### 5.2.2.3. Análisis de los resultados en la etapa inicial (hasta 60 min de nitruración) a las tres temperaturas.

Se observa a todas las temperaturas (figuras 30, 31 y 32) una mayor velocidad de formación de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  en la etapa inicial (hasta 60 minutos) con respecto a la velocidad en tiempos posteriores. Esto se relaciona con la presencia de O quimisorbido en el Si.

Esta capa de óxido superficial se remueve a alta temperatura y en atmósfera de  $\text{N}_2$ , como  $\text{SiO}(\text{g})$  por reacción en la interfase Si-SiO<sub>2</sub>:



El SiO(g) liberado se nitrura generando  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, de acuerdo a la reacción:



Como se vió en la sección (2.3.2.1.) esta reacción no es termodinámicamente favorable ( $\Delta G = 502 \text{ KJ/mol}$ ). Sin embargo, en las condiciones de nitruración puede ocurrir, desde el punto de vista cinético, a una velocidad apreciable debido a la remoción del O<sub>2</sub> liberado (ec.2.1.) de la zona de reacción.

Junto con el  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, en la etapa inicial se genera Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (figuras 30, 31 y 32). La presión parcial de SiO(g) originada por volatilización del SiO<sub>2</sub> superficial (ec.1.12), es alrededor de 10<sup>-2</sup> atm. a 1350°C(20). Del diagrama de equilibrio Si-N-O (figura 26), a esta P<sub>SiO</sub> y con P<sub>N<sub>2</sub></sub> cercana a 1 atm. a las temperaturas de trabajo, la fase termodinámicamente estable es el Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O.

Las reacciones de formación de  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O son competitivas, es decir que los mismos reactivos pueden llevar a dos productos en condiciones similares, uno es favorecido cinéticamente ( $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) y el otro es estable termodinámicamente (Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O).

Cuando la superficie de Si queda libre de óxido sólido (aprox.a partir de 60 minutos), el SiO(g) producido por oxidación activa del Si(ec.1.14) a partir de la impureza de O<sub>2</sub> del gas N<sub>2</sub> no se nitrura y conduce sólo a una pérdida de Si por volatilización.



La presión parcial de SiO(g) determinada por la disponibilidad de O<sub>2</sub> del gas N<sub>2</sub> es demasiado baja, de modo que la reacción (2.1) no solo puede ser excluida por argumentos termodinámicos sino también por argumentos cinéticos. Es decir, una vez removido el SiO<sub>2</sub> superficial, la reacción entre Si(g) y N<sub>2</sub> es el único camino para que continúe creciendo el  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (5.2.2.1 - 5.2.2.2).

La mayor velocidad inicial de formación de  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> indica que el O superficial del polvo de Si no inhibe o retarda la reacción, contrariamente a lo expresado por Riley (12), sino que la favorece.

Esto se debe a que la  $P_{SiO(g)}$  generada por la reacción (1.12) del orden de  $10^{-2}$  atm, a las temperaturas de trabajo, es 5 ordenes de magnitud superior a la  $P_{Si(g)}$  a las mismas temperaturas ( $10^{-7}$  atm). Por lo tanto, la reacción  $SiO(g)/N_2$  procederá a una velocidad más rápida comparada con la reacción  $Si(g) / N_2$ .

En general se ha establecido (20) que por nitruración del  $SiO(g)$  se forman agujas de  $\alpha-Si_3N_4$ . El que escribe, observó (sec.2.3.2.1.) el crecimiento de agujas de  $\alpha-Si_3N_4$  en ensayos exploratorios en los que se utilizó un capturador de  $O_2$  de  $Si$  (alta  $P_{SiO}$  en el sistema), corroborando lo expresado por Moulson(20).

### 5.3. CORROBORACION DE MECANISMOS POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.

De la observación de las muestras a  $1300^\circ C$  (fig.36) y de los patrones (figs. 33 - 35), se puede extraer las siguientes consideraciones:

- El producto principal es  $\alpha-Si_3N_4$  como se refleja en las curvas cinéticas (fig.30)
- Además del  $\alpha-Si_3N_4$ , el otro componente que se observa es el  $Si$ . Este se encuentra en las muestras en altos% que oscilan entre el 53% y el 37% (figs.36 a - 36c). Solo la muestra que corresponde a un tiempo de 10,5 horas (fig.36 d) consiste prácticamente de  $\alpha-Si_3N_4$  (1,4% de  $Si$ ).
- En las partículas de  $Si$  de las muestras, no se observan los bordes angulosos y concoidales de las partículas originales (fig.35), sino que aparecen redondeadas. El  $Si$  se evapora preferentemente de los bordes de las partículas que son sitios de mayor energía, teniendo éstas a redondearse. Esto confirma el proceso de vaporización de  $Si$  como mecanismo para el desarrollo de  $\alpha-Si_3N_4$ .
- El  $\alpha-Si_3N_4$  crece en dos morfologías: agujas y grano fino. El tamaño pequeño de los granos de  $\alpha-Si_3N_4$  sugiere nucleación desde la fase vapor. Según Jennings(19) la mata de grano fino de  $\alpha-Si_3N_4$  se forma en la superficie de las partículas de  $Si$  a partir de la fase vapor.

Además, para cristales que crecen desde la fase vapor es comun observar la morfología de agujas; el crecimiento se hace sobre dislocaciones de tipo tornillo exis

tentes en el cristal que esta creciendo. Los cristales crecen en una rampa simple en espiral y se forman whiskers o agujas (cristales perfectos que tienen una sola dislocación),

- Agujas finas y cortas nacen de granos de Si y al mismo tiempo pequeñas áreas del Si se cubren con  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  granular (fig.36a).

A medida que transcurre el tiempo se observa mas  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  granular sobre la superficie de las partículas de Si y se incrementa la longitud de las agujas (figs.36b y c).

Siendo la reacción principal de formación de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  aquella entre Si(g) y  $\text{N}_2$ , la morfología de grano se origina al reaccionar el vapor de Si con  $\text{N}_2$  sobre la superficie de las partículas de Si; mientras que las agujas crecen cuando el vapor de Si arrastrado por el  $\text{N}_2$  reacciona en fase gaseosa y condensa  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en el extremo de la aguja, creciendo éstas en longitud.

- En general para el crecimiento de agujas se distinguen dos mecanismos: nucleación heterogénea desde fase vapor sobre un sustrato y el mecanismo sólido-líquido-vapor (SLV).

El mecanismo SLV se caracteriza por la presencia de un líquido, que es un sitio preferido para la deposición de material desde la fase vapor; esto causa la sobresaturación del líquido y el crecimiento del cristal ocurre por precipitación a partir del líquido sobresaturado en la interfase sólido-líquido, manteniendo la bolita de líquido en el extremo de la aguja. En polvos de Si el catalizador líquido puede ser aleaciones Fe-Si.

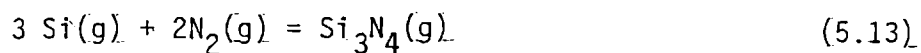
En este trabajo, hay dos hechos que indican que en las condiciones de nitruración el mecanismo SLV no esta operando: 1) no se detectó Fe en la superficie de las partículas de Si por ESCA, 2) no se observan agujas con bolitas en los extremos.

Todo conduce a considerar que las agujas crecen por deposición desde fase vapor sobre un sustrato.



- La morfología de crecimiento de las agujas es función de la sobresaturación (SS) de la fase gaseosa.

De acuerdo a Kato(71), si se consideran las reacciones:



la SS está dada por la relación entre la presión de vapor de  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{g})$  (reacción 5.13) y el valor de equilibrio a una dada temperatura (5.14):

$$SS = \frac{P_{\text{Si}_3\text{N}_4(\text{g})}}{P_{\text{Si}_3\text{N}_4}} \quad (5.15)$$

llamando  $K_1$  y  $K_2$  a las constantes de equilibrio para las reacciones (5.13) y (5.14) respectivamente, se puede escribir:

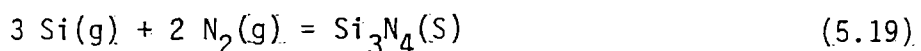
$$P_{\text{Si}_3\text{N}_4(\text{g})} = K_1 P_{\text{Si}}^3 P_{\text{N}_2}^2 \quad (5.16)$$

$$P_{\text{Si}_3\text{N}_4} = K_2 \quad (5.17)$$

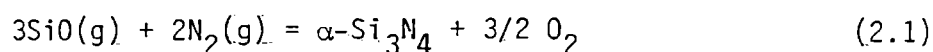
de donde:

$$SS = \frac{K_1}{K_2} P_{\text{Si}}^3 P_{\text{N}_2}^2 = K_3 P_{\text{Si}}^3 P_{\text{N}_2}^2 \quad (5.18)$$

Siendo  $K_3 = K_1/K_2$  la constante de equilibrio para la reacción



Análogamente para la reacción



$$\text{la SS esta dada por: } SS = K_4 P_{\text{SiO}}^3 P_{\text{N}_2}^2 \quad (5.20)$$

$K_4$  = constante de equilibrio para la reacción (2.1)

Como se aprecia la SS de la fase gaseosa es función de la presión de vapor; para una  $P_{\text{N}_2}$  dada, dependerá de la presión de vapor de  $\text{Si(g)}$  o  $\text{SiO(g)}$ .

Se ha observado (72), que para una SS de la fase gaseosa baja ocurre el crecimiento de agujas aisladas, mientras que en un nivel mayor de SS el tipo de crecimiento es en ramas.

En las condiciones en que se nitruraron las muestras, la reacción principal fue aquella entre  $\text{Si(g)}$  y  $\text{N}_2$ . En ellas se observa que las agujas crecen aisladas, es decir la  $\text{PSi}$  ((O SS) baja determina esta morfología de crecimiento.

En experiencias anteriores (sec.2.3.2.1) realizadas en las mismas condiciones pero utilizando un capturador de  $\text{O}_2$  de Si, se observó el crecimiento en ramas (fig.25).

Debido al bajo poder de captura de las impurezas de  $\text{O}_2$  del gas del Si, existe una  $\text{PSiO}$  alta en el sistema, generada no sólo por el  $\text{O}_2$  del polvo sino también por el  $\text{O}_2$  del gas (reacción predominante  $\text{SiO(g)}/\text{N}_2$ ). La gran SS de la fase gaseosa (alta  $\text{PSiO}$ ) puede activar sitios de crecimiento secundarios sobre los lados de la aguja creciendo, nucleando en los defectos de crecimiento de la aguja grande y generando el crecimiento en ramas, con ramas de diámetros muy pequeños.

De la observación de las muestras a  $1367^\circ\text{C}$  (fig.37),  $1390^\circ\text{C}$  (fig.28) y de los patrones (figs.33-35), se pueden mencionar las siguientes apreciaciones:

- A  $1390^\circ\text{C}$ , en fase líquida (fig. 28) crecen macrocristales de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Estos presentan una alta relación de aspecto (relación de longitud a diámetro), longitud aproximada 10 micrones.
- A  $1367^\circ\text{C}$  el producto mayoritario es el  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  como se indica en las curvas de nitruración (fig.32).

Los granos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  son mas pequeños que los observados a  $1390^\circ\text{C}$  (fig.28) que crecen en fase líquida, pero mas grandes que los de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  crecidos desde fase vapor, confirmando que el  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  crece por reacción en estado sólido.

- La morfología del  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  <sup>muestra</sup> que son prismas hexagonales (hábito de crecimiento hexagonal), con caras facetadas. Cristales de este tipo fueron observados por Gregory y Richman(16) en la nitruración de cristales simples de Si de alta pureza a temperaturas inferiores al PF del Si. Según ellos, el  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  se formó por un mecanismo en estado sólido, ya que no hubo evidencia de fusión local de Si.
- A baja temperatura ( $1300^\circ\text{C}$ ) se desarrolla una textura mas fina, ya que la fase predominante es el  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (fig.36).

#### 5.4. FASES SECUNDARIAS ( $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ y $\text{SiO}_2$ )

##### 5.4.1. Análisis de los Resultados.

Como se describió en 5.2.2.3., el  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  se genera en la etapa inicial a partir del  $\text{SiO}(\text{g})$  liberado por reacción en la interfase Si-SiO<sub>2</sub> (ecuación 1.12).

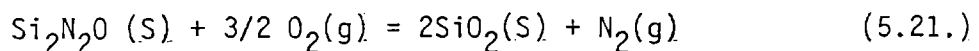
Según Pompe (73), además de la fase  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  que predomina en la etapa inicial, se han detectado cantidades variables de  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ . Polvos de Si con altos contenidos de O superficial dan porcentajes relativamente altos de  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ .

Durante la nitruración<sup>a</sup> todas las temperaturas (figs.30, 31 y 32), se observa que la concentración de  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  cae y simultáneamente se genera cristobalita, creciendo ésta última a expensas del  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ .

Del diagrama de equilibrio Si-O-N (fig.24), el  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  es inestable a la  $\text{PN}_2$  y temperaturas de trabajo en atmósfera con presiones de  $\text{O}_2$  superiores a  $10^{-17}$  atm., siendo la cristobalita la fase termodinámicamente estable. Los compuestos estables en el sistema Si-N<sub>2</sub> (1 atm.) -  $\text{O}_2$  cambian de acuerdo al incremento de la presión parcial de  $\text{O}_2$  según  $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2$ .

Los porcentajes de cristobalita presentes en el sistema (figs.30, 31 y 32) varían considerablemente con la temperatura, sugiriendo que además de cristobalita pueden formarse  $\text{SiO}_2$  no cristalino (vítreo).

Para interpretar la transformación mencionada se postula la reacción:



en la que parte del  $\text{SiO}_2$  producido probablemente sea no cristalino (vítreo).

Los porcentajes de  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , que como se describió anteriormente se obtuvieron por diferencia, adolecen de error, debido al error de la técnica de Rayos-X en la medida de las fases, al que se suma la imposibilidad de detectar  $\text{SiO}_2$  no cristalino en el sistema por la técnica utilizada. Esto determina que no se pueda lograr un ajuste entre los porcentajes de  $\text{SiO}_2$  calculados con la ecuación (5.21) y los obtenidos experimentalmente. Se puede decir entonces, que la reacción postulada responde cualitativamente a lo observado.

## 5.5. CONSIDERACIONES SOBRE LOS RESULTADOS

El estudio de los mecanismos de formación de cada fase y las cinéticas asociadas, permite predecir las condiciones operativas que favorecen el desarrollo de cada modificación.

### 5.5.1. Producción de polvos de $\text{Si}_3\text{N}_4$ con altos contenidos de fase $\alpha$ .

Para obtener un polvo de estas características se debe trabajar a baja temperatura (aprox.  $1300^\circ\text{C}$ ) y partir de un polvo de Si muy poroso con una alta superficie específica. Debido a la baja temperatura con la que se inhibe el desarrollo superficial de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , y a la alta superficie del polvo, se asegura un gran suministro de vapores de Si y una velocidad de formación de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  constante con el tiempo (suministro continuo de  $\text{Si(g)}$ ); en estas condiciones en tiempos largos de nitruración se obtiene una alta relación  $\alpha/\beta$ .

### 5.5.2. Producción de polvos de $\text{Si}_3\text{N}_4$ con altos contenidos de fase $\beta$ .

Inversamente si se desea obtener un polvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con alto contenido de fase  $\beta$  (relación  $\alpha/\beta$  baja), es conveniente trabajar con un polvo de Si de baja superficie específica y a alta temperatura (aprox.  $1370^\circ\text{C}$ ). De esta manera, el gran desarrollo de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  como capa coherente cubre rápidamente la superficie de Si disponible bloqueando el acceso del mismo a la fase gaseosa.

En la Tabla 20 se muestra la disminución de la relación  $\alpha/\beta$  final del producto con el incremento de la temperatura (datos extraídos de las figs. 30, 31 y 32).

T $^\circ\text{C}$	relación $\alpha/\beta$
1300	2,46
1330	1,40
1367	0,64

Tabla 20: Relación  $\alpha/\beta$  final del producto en función de la temperatura.

Para obtener  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  prácticamente puro, es necesario trabajar a temperaturas cercanas al PF del Si (1410°C). El crecimiento de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  en el líquido, determina que su cinética de formación sea sumamente rápida relativa a la  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

## 5.6. OBSERVACIONES EXPERIMENTALES QUE CONFIRMAN LAS REACCIONES Y MECANISMOS PROPUESTOS.

### 5.6.1. Formación de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ a partir del O quimisorbido en el Si.

En la Tabla 3 (secc.2.1.3.4.), se puede apreciar que los polvos de Si obtenidos por molienda en molino oscilante en atmósferas de aire y  $\text{N}_2$  y en el molino "Jet" presentan diferente relación atómica superficial Si/O.

La observación experimental (fig.27) mostró que el polvo de Si molido en molino oscilante en atmósfera de aire, con un mayor contenido de O superficial con respecto al molido en molino "Jet", produjo en la nitruración cantidades superiores de  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{SiO}_2$  (producto obtenido a partir del  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  durante la nitruración).

La molienda en molino oscilante en atmósfera de  $\text{N}_2$ , permitió minimizar la adsorción de  $\text{O}_2$  durante la molienda y de esta manera reducir el contenido de impurezas de óxidos en el producto (fig.27).

Estos hechos indican que la formación de  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  esta involucrada en la reacción inicial de remoción del  $\text{SiO}_2$  superficial.

### 5.6.2. Formación de $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ y $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ vía $\text{SiO}(\text{g})$ :reacciones competitivas.

De acuerdo a lo visto en la sección 2.3.2.1. en la nitruración de Si utilizando un capturador de  $\text{O}_2$  del gas de Si, debido a la poca efectividad de éste en la toma de  $\text{O}_2$  del gas, se generaba una alta presión parcial de  $\text{SiO}(\text{g})$  durante la nitruración.

En estas condiciones, se observó la formación simultánea de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  y  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ . Se consideró que las reacciones de formación de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  y  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  a partir de los

reactivos  $\text{SiO}(\text{g})$  y  $\text{N}_2$  son competitivas, siendo el  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  el producto favorecido cinéticamente y el  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  el estable termodinámicamente.

En el sistema de nitruración utilizado en este trabajo, con captador de  $\text{O}_2$  de Zr, como éste es muy eficiente en la toma de  $\text{O}_2$  del gas (baja presión parcial de  $\text{SiO}$  durante la nitruración), la formación simultánea de estos productos se observó sólo en la etapa inicial a partir del  $\text{SiO}(\text{g})$  generado por volatilización de la capa de  $\text{SiO}_2$  superficial (secc.5.2.2.3).

### 5.6.3. Influencia de la textura del Si en la relación $\alpha/\beta$ del $\text{Si}_3\text{N}_4$ producido.

En la siguiente tabla se dan los valores de la relación  $\alpha/\beta$  de los productos obtenidos por nitruración de los polvos de Si molidos en molino "Jet" y en molino oscilante a  $1330^\circ\text{C}$  durante 210 minutos.

POLVO	RELACION $\alpha / \beta$
Si "Jet"	1,07
Si7 en aire	7,2
Si7 en $\text{N}_2$	6,9

Tabla 21: Relación  $\alpha/\beta$  de los productos de nitruración de distintos polvos de Si a  $1330^\circ\text{C}$  durante 210min.

Los polvos de Si molidos en molino oscilante en atmósfera de aire y  $\text{N}_2$ , produjeron polvos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con altos contenidos de fase  $\alpha$  (relación  $\alpha/\beta$  alta). El menor tenor de  $\text{O}$  superficial del polvo de Si molido en atmósfera de  $\text{N}_2$  permitió obtener polvos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mas puros.

Por el contrario, el polvo de Si molido en molino "Jet" (utilizado en el estudio cinético) produjo en la nitruración cantidades significativas de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (relación  $\alpha/\beta$  menor).

El distinto comportamiento de los polvos de Si a la misma temperatura, se puede explicar teniendo en cuenta sus características texturales (Tabla 3, figs.15 y 20).

Debido a la gran superficie específica del Si molido en molino oscilante (2,3 veces superior a la del molido en molino "Jet", tabla 3) se produce una vaporización masiva de Si(g) favoreciendo la reacción en fase gaseosa frente al desarrollo superficial de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

A una dada temperatura, las características del polvo de Si (Sg, contenido de O superficial) determinan en la nitruración, la relación de fases y el contenido de impurezas del producto.

De acuerdo a lo expresado en 1.3.4., una relación  $\alpha/\beta$  alta en el polvo de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es importante para la optimización de las propiedades mecánicas en la confección de piezas.

Se deduce entonces que para controlar la relación de fases  $\alpha/\beta$  y consecuentemente la microestructura del producto con miras a una producción tecnológica de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, además de la temperatura un factor importante a considerar es la técnica de molienda del polvo de Si.

## CAPITULO 6

## 6. CONCLUSIONES.

La realización de este estudio permitió arribar a conclusiones con respecto a los mecanismos y parámetros cinéticos asociados a la obtención de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , utilizando como reactivos Si y  $\text{N}_2$  en el rango de temperaturas de 1300 a 1367°C. Se encontró que:

- Las fases  $\alpha$  y  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  se forman por mecanismos independientes. La relación  $\alpha/\beta$  resulta de una competencia cinética entre dichas reacciones.

La velocidad total de formación de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se puede considerar la suma de las cinéticas separadas para cada fase.

- A 1300°C la cinética de formación de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  se ajusta al modelo de control por reacción química interfacial ( $R_3$ ), y a 1330°C y 1367°C al modelo de control por difusión a través de una capa de producto (Kroger-Ziegler).

La energía de activación calculada para el proceso difusional es de 160 Kcal/mol.

- A temperaturas superiores a 1367°C existe un cambio en el mecanismo de formación del  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , creciendo éste en fase líquida con una alta relación de longitud a diámetro en los cristales.
- El  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  se genera en la etapa inicial por reacción entre  $\text{SiO}(\text{g})$  y  $\text{N}_2$ , luego de ésta se forma a partir de los reactivos  $\text{Si}(\text{g})$  y  $\text{N}_2$ .
- A 1300°C y 1330°C, luego de la etapa inicial, la cinética de formación de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  es lineal; estando la reacción controlada por la presión de vapor de Si.
- A 1367°C, luego de la etapa inicial, la cinética de formación de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  se ajusta al modelo de Jander de control por difusión a través de la capa de producto, siendo que aquí, las cinéticas de formación de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  y  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  no son independientes.



- En la etapa inicial, a las tres temperaturas, la velocidad de formación de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  es mayor, ya que la reacción  $\text{SiO}(\text{g}) / \text{N}_2$  procede a mayor velocidad con respecto a la reacción  $\text{Si}(\text{g}) / \text{N}_2$ .
- El  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  crece en dos morfologías: agujas y grano fino, mientras que la morfología del  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  muestra que son prismas hexagonales con caras facetadas.
- El  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  se forma en la etapa inicial a partir del oxígeno superficial del polvo de Si. Se transforma en  $\text{SiO}_2$  cristalino y vítreo con el progreso del tiempo de nitruración.
- La textura diferente de los polvos de Si obtenidos por distintas técnicas de molienda y la temperatura de trabajo, determinan las relaciones  $\alpha/\beta$  observadas en los productos de nitruración.
- De acuerdo a las conclusiones obtenidas, se deduce que para la obtención tecnológica de polvos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a partir de Si y  $\text{N}_2$ , se deben tener en cuenta los siguientes aspectos:
  - a) control de la atmósfera de nitruración
  - b) técnica de molienda del polvo de Si
  - c) temperatura de trabajo.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) S.N.Ruddlesden y P.Popper, *Acta Crystallogr.*, 11, 465 (1958).
- (2) P.Grievesson, K.H. Jack y S.Wild, "Special Ceramics 4", Edited by Popper (British Ceramic Research Association, Stoke-on-trent, 1968) p.237.
- (3) D.L.Segal, *Br. Ceram.Trans. J.*, 85(6), 184-87 (1986).
- (4) G.Wötting, G.Ziegler, *Adv.Ceram.*, 18(1), 25-32 (1986).
- (5) F.L.Riley, *Science Ceramic*, 12, Proceedings of the twelfth International Conference on Science of Ceramics. Sponsored by the Association Européenne de Céramique, June 27-30 (1983).
- (6) W.A.Kingery, *J.Appl.Phys*, 30, 301 (1959).
- (7) H.Knoch, G.E.Gazza, *Ceram.Inter.*, 6(Nº2), 51-6 (1980).
- (8) F.F.Lange, *J.Amer.Ceram.Soc.*, 56, 518 (1973).
- (9) F.Actis, Programa de Investigación y desarrollo de materiales cerámicos estructurales avanzados, Centro de Investigación de Materiales y Metrología (Sección Sinterización), Córdoba, Julio (1986).
- (10) "I Ceramici Strutturali", Roma, Julio (1987).
- (11) D.R. Messier y P.Wong, *J.Amer.Ceram.Soc.*, 56,480 (1973).
- (12) F.L.Riley y H.Devisbegovic, *J.Mater.Sci*, 16, 1945 (1981).
- (13) S.M.Boyer, A.J.Moulson, *J.Mater.Sci*, 13, 1637-46 (1978).
- (14) C.Wagner, *J.Appl. Phys*, 29(9), 1295-97 (1958).
- (15) A.Atkinson, A.J.Moulson y E.W.Roberts, *J.Amer.Ceram.Soc*, 59(7-8), 285-99 (1976)
- (16) O.J.Gregory y M.H.Richman, *Metallography*, 15, 157-62 (1982).
- (17) M.N.Rahaman, A.J.Moulson, *J.Mater.Sci*, 19, 189-94 (1984).
- (18) H.M.Jennings, *J.Mater.Sci.Lett.*, 14, 1013-15 (1979).
- (19) H.M.Jennings y M.H.Richman, *J.Mater.Sci*, 11, 2087-98 (1976).
- (20) A.J.Moulson, *J.Mater.Sci.*, 14, 1017-51 (1979).
- (21) S.K.Biswas y J.Mukerji, *High Temp.. High Press*, 12, 81-4 (1980).
- (22) D.Campos Loriz y F.L.Riley, *Bol.Soc.Esp.Ceram. Vidr.*, 17(6), 353-64 (1978).
- (23) M.W.Lindley, D.P.Elias, B.F.Jones, K.C.Pitman, *J.Mater.Sci*, 14, 70-85 (1979).

- (24) K.J.Huettinger, High.Temp.High.Press, 1, 221 (1969),
- (25) Y. Ihomata y Y. Vemura, Yogyo Kyokai Shi, 83, 244 (1975).
- (26) A. Atkinson, R.J. Leatt y A.J. Moulson, Proc. Brit. Ceram. Soc., 22, 253 (1973).
- (27) M. Billy, Ann. Chim (Paris), 4, 795 (1959).
- (28) K.J.Huettinger, High.Temp.High.Press, 2, 89 (1970).
- (29) D.S.Thompson y P.L.Pratt, "Science of Ceramics", Vol.3, Edited by G.H.Stewart (Academic Press, New York, 1967), pp.33-51.
- (30) J.W.Evans y S.K.Chatterji, J.Phys.Chem. 62, 1064 (1958).
- (31) A. Atkinson, A.J. Moulson y E.W. Roberts. J. Mater. Sci, 10, 1242 (1975).
- (32) "Inorganic Index to the Powder Diffraction File", J.C.P.D.S.(1972).
- (33) C.E. Boulding, E.A. Stern, M.S. Donley, T.G. Stoebe, J. Mater. Sci, 20, 1807-14(1985).
- (34) R.L. Rickett, "Metals Handbook", pag.1217, editado por Taylor Lyman, EEUU(1948).
- (35) W.D. Kingery, H.K. Bowen y D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", Second Ed. John Wiley & Sons, New York, p.394 (1976).
- (36) H.P. Klug, L.E. Alexander, X-Ray Diffractions Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, Wiley, New York, 2nd.Ed., Ch.9 (1974).
- (37) P.Yu. Butyagin, I.K. Pavlichev, Reactivity of Solids, 1, 361-72 (1986).
- (38) K. Beglen, Universitetet i Trondheim. Norway, pag.33 (1976).
- (39) K. Beglen, Universitetet i Trondheim. Norway, pag.36 (1976).
- (40) F.H. Chung, J. Appl. Cryst., 7, 519 (1974).
- (41) F.H. Chung, J. Appl. Cryst., 8, 17 (1975).
- (42) Ch.P. Gazzara, D.R. Messier, Am. Ceram. Soc. Bull, 56(9), 777-80 (1977).
- (43) H.P. Klug, L.E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, Wiley, New York, 1st.Ed., 139 (1974).
- (44) A.N. Scian, J.M. Porto López, Actas del IV Seminario de Análisis por Técnicas de Rayos X. SARX IV, Olavarría, Nov.1983, pp.20-31 (Publicado en 1984).
- (45) J.H. Sharp, G.W. Brindley, B.N. Narahari Achar, J. Amer. Ceram. Soc., 49(7), 379-82 (1966).
- (46) W.D. Kingery, H.K. Bowen y D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics". John Wiley & Sons, N.Y., pp.320-343 (1976).

- (47) M.Ayrami, J.Chem.Phys. 7 (12), 1103 (1939).  
J.Chem.Phys. 8 (2) , 212 (1940).  
J.Chem.Phys. 9 (2) , 177 (1941).
- (48) B.Erofe'ev, Compt. Rend.Acad.Sci. USSR, 52, 511 (1946).
- (49) S.Hulbert, J.Brit.Ceram.Soc., 6(1), 11 (1969).
- (50) J.Christian, "The theory of transformations in Metals and Alloys", Pergamon Press. N.Y,pp.471-95 (1965),
- (51) J.Christian,"Phase transformations in Physical Metallurgy". R.Cahn, Ed.North-Holland Pyblishing.Co.Amsterdam.(1965).
- (52) O.Levenspiel, Ingeniería de las reacciones químicas. Ed.Reverté.España(1974).
- (53) N.Jander, Z.Anorg.Allgem.Chem, 163 (1,2), 1-30 (1927).
- (54) C.Kroger y G.Ziegler, Glastech.Ber, 26(11), 346-53 (1953).
- (55) C.Korger y G.Ziegler, Glastech.Ber, 27(6), 199-212 (1954).
- (56) G.Tammann, Z.Anorg.Allgem.Chem., 149, 21-98 (1925).
- (57) V.F.Thuravlev, I.G.Lesokhim y R.G.Tempel'man, J.Appl.Chem. USSR, 21(9), 887-902 (1948).
- (58) A.M. Ginstling y B.I.Broushtein, J.Appl.Chem. USSR, 23, 1327-38 (1950).
- (59) R.M.Barrer, Philp.Mag, 35(12), 802-11 (1944).
- (60) H.Dunwald y C.Wagner, Z.Phys.Chem.(Leipzig), B24(1),53-8 (1934).
- (61) B.Serin y R.T.Ellickson, J.Chem.Phys, 9, 742-47 (1941).
- (62) J.Colquhoun, S.Wild, P.Crieveson y K.Jack. Proc.Brit.Ceram.Soc.,22,207(1973).
- (63) R.D.Pehlke y J.F.Elliott, Trans.Met.Soc.AIME 215, 781 (1959).
- (64) A.N.Scian, Tesis Doctoral, UNLP (1984).
- (65) H.D.Batha y E.D.Whitney, J.Am.Ceram.Soc.,56, 365 (1973).
- (66) K.Kijima y S.Shirasaki, J.Chem.Phys, 65, 2668 (1976).
- (67) B.J.Masters y J.M.Fairfield, Appl.Phys.Lett.,8, 280 (1966).
- (68) H.M.Jennings, J.Mater.Sci., 18, 951-67 (1983).
- (69) R.E.Honig, R.Ch.Rev., 13, 201 (1957).
- (70) S.Dushman, "Scientific Foundations of Vaccum Techniques" (John Wiley & Sons.Inc. 1958), Chap.1, Sec.6.

- (71) A.Kato, J.Hojo y Y.Okabe, *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University* 41 (4), 319-34 (1981).
- (72) J.V.Milevosky, F.D.Gac, J.J.Petrovic, S.R.Skaggs, *J.Mater.Sci.*,20, 1160-66 (1985).
- (73) R.Pompe y L.Hermansson, *Mater.Sci. and Eng.*, 71, 355-62 (1985).
- (74) R.M.Torres Sanchez, *Tesis Doctoral, Universite Catholique de Louvain,Bélgica* (1983).

FIGURAS

- 1.- Estructura del cristal de nitruro de silicio (1).
- 2.- Dispersión de valores de resistencia a la fractura para el cerámico y para el metal (10).
- 3.- Esquema de un motor Diesel (10).
- 4.- Representación del cilindro, indicando la parte recubierta en cerámico(10).
- 5.- Rotor turbocargador de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  para motor Diesel (10).
- 6.- Esquema de una turbina de gas (10).
- 7.- Intercambio de  $\text{SiO}(\text{g})$  generado en la interfase  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  y de  $\text{O}_2$  entre un compacto de polvo de Si y la atmósfera de  $\text{N}_2$ , según Wagner (14).
- 8.- Diagrama de presión parcial de  $\text{O}_2$  vs. temperatura. La región de estabilidad del  $\text{SiO}(\text{g})$  se encuentra a bajas presiones de  $\text{O}_2$  y altas temperaturas (14).
- 9.- Esquema de la molienda en molino oscilante en atmósfera de  $\text{N}_2$ .
- 10.- Distribución granulométrica del Si original.
- 11.- Gráfico Intensidad vs energía de enlace (e.v) del Si original.
- 12.- Micrografía (SEM) correspondiente al Si original.
- 13.- Gráfico  $\overline{dp}$  y  $S_g$  vs tiempo de molienda para los polvos tratados en molino oscilante en aire.
- 14.- Gráfico cristalinidad y tamaño de cristalito vs tiempo de molienda para los polvos tratados en molino oscilante en aire.
- 15.- Micrografía (SEM) correspondiente al Si tratado 7 min en molino oscilante en aire.
- 16.- Gráfico intensidad vs energía de enlace para el Si tratado 7 min en molino oscilante en aire.
- 17.- Distribución granulométrica del Si molido en molino oscilante en distintas atmósferas: a) aire, b)  $\text{N}_2$ .
- 18.- Gráfico intensidad vs energía de enlace para el Si tratado 7 min en molino oscilante en atmósfera de  $\text{N}_2$ .
- 19.- Distribución granulométrica del Si molido en molino a chorro de aire.

- 20.- Micrografía (SEM) correspondiente al Si molido en molino a chorro de aire.
- 21.- Gráfico Intensidad vs energía de enlace para el Si molido en molino a chorro de aire.
- 22.- Corte del horno.
- 23.- Sistema de reacción y circuito de flujo de gas.
- 24.- Diagrama de equilibrio para el sistema Si-N-O a 1800°K, con  $\log P_{N_2}$  y  $\log P_{O_2}$  como variables. Las líneas cortadas dan la dependencia del equilibrio con la temperatura (38).
- 25.- Micrografía (SEM) de la muestra nitrurada a 1350°C durante 2,5hs con capturador de  $O_2$  del gas de Si.
- 26.- Diagrama de equilibrio para el sistema Si-N-O a 1800°k, con  $\log P_{N_2}$  y  $\log P_{SiO}$  como variables. Las líneas cortadas dan la dependencia del equilibrio con la temperatura.
- 27.- Difractogramas correspondientes a la nitruración de distintos polvos de Si durante un tiempo de 2,5hs a 1350°C: a) Si original; b) Si molido en molino oscilante en aire (tiempo de tratamiento = 7min); c) Si molido en molino oscilante en atmósfera de  $N_2$  (tiempo de tratamiento= 7min); d) Si molido en molino "Jet".
- 28.- Micrografía (SEM) correspondiente a la muestra nitrurada 2 hs a 1390°C, escala = 10 micrones.
- 29.- Energía libre del núcleo ( $\Delta G$ ) en función del radio (r).
- 30.- Gráfico % vs tiempo para la nitruración de Si a 1300°C.
- 31.- Gráfico % vs tiempo para la nitruración de Si a 1330°C.
- 32.- Gráfico % vs tiempo para la nitruración de Si a 1367°C.
- 33.- Micrografía (SEM) correspondiente al patrón de  $\alpha-Si_3N_4$ , escala 10 micrones.
- 34.- Micrografía (SEM) correspondiente al patrón de  $\beta-Si_3N_4$ , escala 10 micrones.
- 35.- Micrografía (SEM) correspondiente al patrón de Si ( $\bar{d}_p = 5,1$  micrones), escala 10 micrones.
- 36.- Micrografías (SEM) de las muestras nitruradas a 1300°C en distintos tiempos de reacción (a) 60 min, (b) 180 min, (c) 360min, (d) 630min (escala= 10 micrones).
- 37.- Micrografías (SEM) de las muestras nitruradas a 1367°C en distintos tiempos de reacción, (a) 120min, (b) 180min, (c) 270 min (escala 10 micrones).

- 38.- %  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  y  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  vs t para las distintas temperaturas.
- 39.-  $F(X)$  vs t para el modelo de Kroger y Ziegler (KZ).
- 40.-  $F(X)$  vs  $\ln t$  para el modelo de Kroger y Ziegler (KZ).
- 41.- Representación de  $F(X)/\ln t$  vs  $\ln t$  para el modelo de Kroger y Ziegler.
- 42.- Representación de  $F(X) - p/\ln t$  para el modelo de Kroger y Ziegler y valores de K de reacción para los intervalos donde se cumple el modelo.
- 43.-  $\ln K$  vs  $1/T [\text{K}^{-1}]$  para el modelo de Kroger y Ziegler.
- 44.- Coeficientes de difusión correspondientes al transporte de Si o N, curva (1) según (58), curva (2) según (59) y curva (3) según (17).
- 45.- Presión parcial de equilibrio y velocidad de evaporación de Si sobre sustrato de Si vs T (curva A según (61), curva B según (62)).
- 46.-  $F(X)$  vs t para el modelo de Jander ( $D_3S-S$ ) a  $1367^\circ\text{C}$ .



APENDICE I

Valores de "d",  $2\theta$  e intensidad relativa de los picos de DRX, para los patrones de : Si,  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y SiO<sub>2</sub> ( $\alpha$ -cristobalita).

Se tabulan también las reflexiones principales de Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O .

Los datos de "d" e  $I/I_1$  de cada compuesto se obtuvieron del "Inorganic Index to the Powder Diffraction File" J.C.P.D.S. (1972) (32). Los valores de  $2\theta$  se calcularon utilizando la ecuación de Bragg.

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta$$

siendo:  $n = 1$

$$\lambda = 1,54178 \text{ \AA} \text{ correspondiente a CuK}_{\alpha}$$

Cada compuesto se corresponde con el número de tarjeta siguiente:

COMPUESTO	TARJETA Nº
Si	5-565
$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	9-250
$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	9-259
$\alpha$ -SiO <sub>2</sub>	11-695
Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	17-545

Tabla I-1: Silicio(Si)

d(Å)	I/I <sub>1</sub>	2 $\theta$ (°)
3,138	100	28,4
1,920	60	47,3
1,638	35	56,1
1,357	8	69,2
1,246	13	76,4
1,1083	17	88
1,0450	9	95
0,9599	5	106,7
0,9178	11	114,1

Tabla I-4:  $\alpha$ -Cristobalita ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>)

d(Å)	I/I <sub>1</sub>	2 $\theta$ (°)
4,05	100	21,9
3,53	3	25,2
3,135	11	28,4
2,841	13	31,5
2,485	20	36,1
2,465	5	36,4
2,340	1	38,4
2,118	5	42,6
2,019	3	44,9
1,929	5	47,1
1,870	7	48,7
1,757	< 1	52,0
1,730	1	52,9
1,690	3	54,2
1,634	1	56,2
1,612	5	57,1
1,600	3	57,5
1,571	< 1	58,7
1,567	< 1	58,9
1,533	3	60,3
1,494	5	62,1
1,431	3	65,1
1,419	3	65,7
1,398	3	66,8
1,379	< 1	67,9
1,365	3	68,7
1,352	3	69,4
1,346	< 1	69,8
1,333	3	70,6
1,299	3	72,8
1,281	3	73,9
1,242	< 1	76,7
1,233	1	77,3
1,223	3	77,6
1,210	3	79,1
1,206	3	79,4
1,188	1	80,8
1,183	1	81,3

Tabla I-5: Oxinitruro de Silicio(Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O)

d(Å)	I/I <sub>1</sub>	2 $\theta$ (°)
4,66	80	19,0
4,43	100	20,0
4,13	30	21,5
3,72	10	23,9
3,36	100	26,5
2,74	20	32,6
2,61	50	34,3
2,42	50	37,1
2,39	40	37,6
2,30	30	39,1
2,22	10	40,6
2,16	10	41,8
2,10	10	43,0
1,82	10	50,1
1,79	10	51,0
1,77	10	51,6
1,69	20	54,2
1,62	10	56,8
1,60	20	57,6
1,56	20	59,2
1,53	10	60,5
1,48	10	62,7
1,44	10	64,7
1,39	20	67,3
1,37	20	68,4
1,33	10	70,8
1,31	20	72,0
1,28	10	74,0
1,26	20	75,4

Tabla I-2:  $\alpha$ -Nitruro de Silicio ( $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

d(Å)	I/I <sub>1</sub>	2 $\theta$ (°)
6,69	8	13,2
4,32	50	20,5
3,88	30	22,9
3,37	30	26,4
2,893	85	30,9
2,823	5	31,6
2,599	75	34,4
2,547	100	35,2
2,320	60	38,8
2,283	8	39,4
2,244	5	40,2
2,158	30	41,3
2,083	55	43,4
1,937	2	46,8
1,884	8	48,3
1,864	8	48,8
1,806	12	50,5
1,771	25	51,5
1,751	2	52,2
1,637	8	56,1
1,596	35	57,7
1,552	2	59,5
1,542	5	59,9
1,507	8	60

Tabla I-3:  $\beta$ -Nitruro de Si ( $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

d(Å)	I/I <sub>1</sub>	2( $\theta$ )(°)
6,63	17	13,3
3,82	20	23,3
3,31	85	26,9
2,668	100	33,6
2,492	100	36
2,312	9	38,9
2,180	35	41,4
1,904	5	47,7
1,892	5	48
1,827	20	49,9
1,753	70	52,1
1,593	20	57,8
1,548	9	59,7
1,512	35	61,2
1,455	35	63,9
1,437	20	64,8
1,358	3	69,1
1,341	140	70,1
1,330	17	70,8
1,317	17	71,6
1,288	85	73,5
1,268	20	74,8
1,255	85	75,7
1,244	3	76,5
1,200	9	79,8
1,183	15	81,3
1,155	17	83,7

## APENDICE II

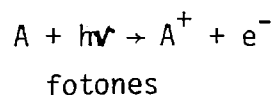
### Fundamento de la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X(ESCA).

#### Interpretación de los diagramas.

##### Fundamento (74)

La técnica se basa en el bombardeo de muestras sólidas por Rayos X monocromáticos; pudiéndose utilizar un anticátodo de Mg o Al para la emisión de rayos X. La radiación incidente produce la ionización de los elementos presentes en la superficie de la muestra por extracción de electrones del cuerpo.

Para un elemento A dado, se produce:



La energía cinética de los  $e^-$  emitidos es analizada por el equipo, generando un espectro que da la cantidad de  $e^-$  o intensidad en función de su energía cinética.

Lo expresado se esquematiza en la figura II:

- ANALIZADOR DE ENERGIA (ANALIZA  $E_k$ )

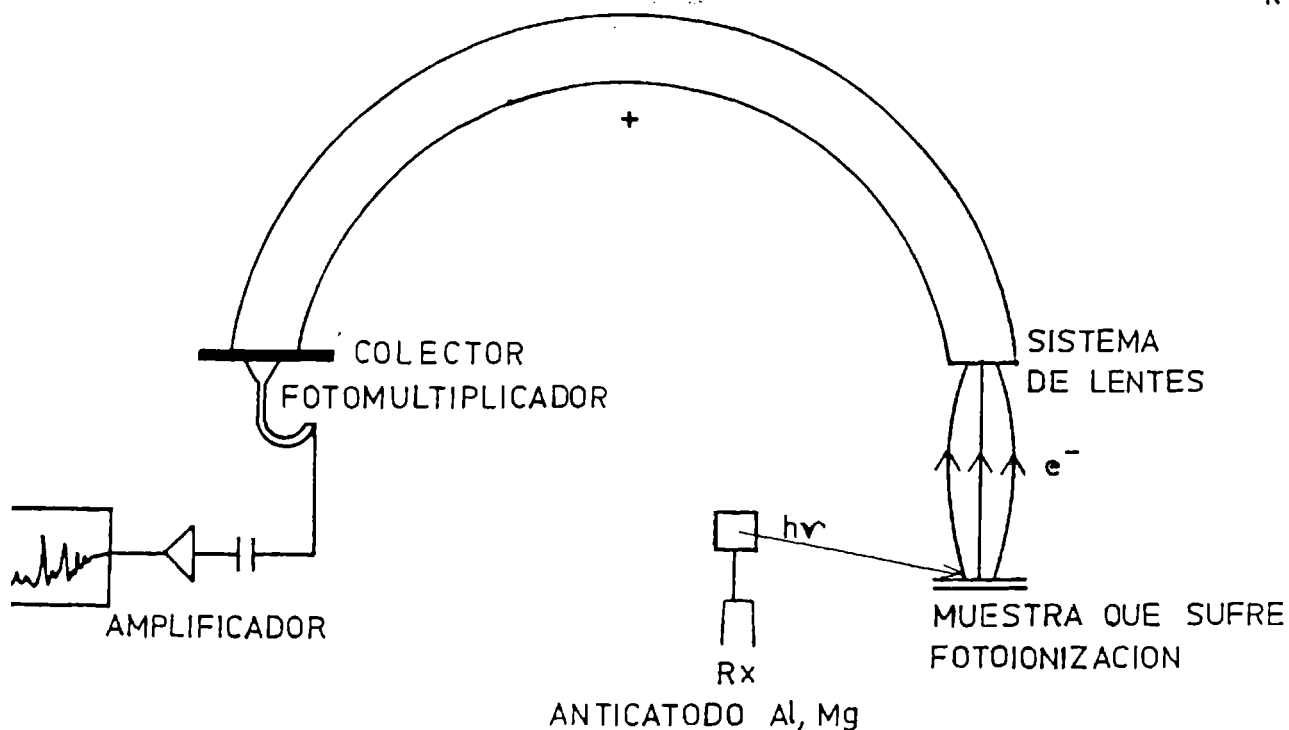


Fig.II.- Esquema del sistema de espectroscopía de fotoelectrones.

La energía cinética medida de los  $e^-$  eyectados de un átomo de un elemento dado, esta relacionada con la energía de enlace por la expresión:

$$E_k = h\nu - E_b \quad (\text{II-1})$$

donde:  $E_k$  = energía cinética de los  $e^-$  emitidos.

$h\nu$  = energía del haz de rayos-X.

$E_b$  = energía de enlace; energía necesaria para extraer  $e^-$  de las capas internas del átomo.

De esta manera se puede obtener un espectro de Intensidad vs energía de enlace, en el que cada pico es característico de un nivel electrónico particular de un elemento dado.

Sólo contribuyen a los picos los fotoelectrones que no sufrieron colisiones inelásticas, los otros contribuyen a la línea de base.

Debido a que el recorrido libre medio de los  $e^-$  en un sólido es pequeño, la información dada por los picos concierne a una pequeña profundidad de la superficie del sólido, de aproximadamente  $100 \text{ \AA}$ . A mayores profundidades la probabilidad de que los  $e^-$  alcancen la superficie sin colisionar es muy baja; éstos se frenan en su trayecto y al no llegar a la superficie no son detectados. Se ve entonces, que ESCA es una técnica de superficie, proporcionando información de ella hasta profundidades de aproximadamente  $100 \text{ \AA}$ .

La intensidad integrada de cada pico está dada por el número de  $e^-$  que llegan al detector, que permite en principio obtener información cuantitativa.

La ecuación que da la intensidad del pico y del elemento X, de la capa  $dX$  localizada a una distancia X de la superficie es:

$$I_{xy} = F \frac{d\sigma_{xy}}{d\Omega} \frac{\Omega dA}{\text{sen}\theta} L_{xy} \int_0^{\infty} C_x \exp\left(-\frac{X}{\lambda_{xy} \text{sen}\theta}\right) \exp\left(-\frac{t}{\lambda_{xy} \text{sen}\theta}\right) dX \quad (\text{II-2})$$

donde:  $F$  = flujo de fotones que llegan sobre la muestra

$\sigma_{xy}$  = sección eficaz para la transición considerada

$\Omega$  = ángulo sólido del detector bajo el cual se ve la muestra

$\frac{d\sigma}{d\Omega}$  = puede ser reescrita como un producto  $\frac{\sigma_{xy}}{4\pi} \phi_{xy}(\alpha)$ ,

donde interviene una constante  $\sigma_{xy}$  y una función angular  $\emptyset(\alpha)$ , siendo  $\alpha$  el ángulo entre el haz de rayos X y la dirección de la colección de electrones.

$L_{xy}$  = luminosidad del analizador.

$C_x$  = concentración volumétrica del elemento X.

$\exp\left(\frac{-X}{\lambda_{xy} \text{ sen}\theta}\right)$  = atenuación de la señal proveniente del hecho que los  $e^-$  deben atravesar el espesor X.

$\exp\left(\frac{-t}{\lambda_{xy}' \text{ sen}\theta}\right)$  = atenuación producida por la contaminación del espesor t que se encuentra en la superficie.

$\lambda_{xy}$  = recorrido libre medio de fotoelectrones xy en la muestra.

$\lambda_{xy}'$  = recorrido libre medio de fotoelectrones xy de la capa de contaminación que puede recubrir la superficie de la muestra.

dA = incremento del área de la muestra analizada sobre la cual la respuesta del equipo debe ser integrada.

$\theta$  = ángulo entre la superficie de la muestra y la dirección de la colección de fotoelectrones, denominado ángulo de emisión.

Como algunos parámetros instrumentales (F) son difíciles de determinar, es necesario liberarse de ellos haciendo las relaciones entre las intensidades de dos picos. Esto permite despreciar el efecto de la contaminación si los picos considerados tienen energías cinéticas cercanas.

Cuando se trata de un sólido homogéneo, la ecuación (II-2) se transforma en:

$$\frac{I_{xy}}{I_{RZ}} = \frac{L_{xy}}{L_{RZ}} \frac{\emptyset_{xy}}{\emptyset_{RZ}} \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{RZ}} \frac{\lambda_{xy}}{\lambda_{RZ}} \frac{C_x}{C_R} \quad (\text{II-3})$$

o bien:

$$\frac{I_{xy}}{I_{RZ}} = \frac{i_{xy}}{i_{RZ}} \frac{C_x}{C_R} \quad (\text{II-4})$$

donde i = factor de sensibilidad, dado por:

$$\frac{i_{xy}}{i_{RZ}} = \frac{L_{xy}}{L_{RZ}} \frac{\emptyset_{xy}}{\emptyset_{RZ}} \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{RZ}} \frac{\lambda_{xy}}{\lambda_{RZ}} \quad (\text{II-5})$$

Generalmente se miden los picos de dos elementos de una misma muestra. Para obtener la relación entre las intensidades y las concentraciones, es necesario determinar previamente los factores de sensibilidad. Estos pueden determinarse:

- a) Por cálculo, a partir de los parámetros que intervienen en la ecuación (II-5)
- b) Reemplazando por valores experimentales reportados en la literatura, sobre la base del análisis de sustancias patrones,
- c) A partir de valores experimentales determinados en situ.

### Modo Operativo

Se utilizó un equipo Shimadzu -ESCA 750 con ánodo de Mg ( $K_{\alpha} = 1253$  ev, condiciones de trabajo 8kv, 30mA ). El rango de energías de enlace barrido estuvo comprendido entre 0 y 600 ev.

La presión en el interior de la cámara de análisis fue de  $10^{-5}$  Pascal. Las muestras molidas y prensadas (presión= 4 tons.), se pegaron con thinner y una gota de pintura de Ag al portamuestra de acero inoxidable.

Todos los valores de energía de enlace y los espectros se corrigieron con respecto al pico  $C_{1s}$  tomado como referencia, considerando  $E_b = 285$  eV.

Las intensidades de los picos están dadas por sus áreas, las cuales se midieron automáticamente después de la fijación de los límites, mediante un programa computacional del equipo. Los factores de sensibilidad se obtuvieron de la literatura.

### Interpretación de los diagramas de intensidad vs energía de enlace.

Esta técnica se utilizó para determinar cualitativamente y semicuantitativamente el oxígeno presente en los polvos de Si como capa de óxido ( $SiO_2$ ) sobre la superficie de las partículas de Si.

Las energías de enlace de los  $e^-$  interiores son sensibles a cambios en el ambiente químico local (entorno de coordinación) y se pueden usar para estudiar estructuras químicas.

Si se compara el enlace Si-O en el  $SiO_2$  con el enlace Si-Si en el Si metálico, el mayor carácter covalente de este último determina que la carga externa promedio sobre el átomo de Si sea menor (con respecto al enlace Si-O), mayor la fuerza de repulsión ejercida sobre los  $e^-$  internos y por lo tanto menor la fuerza de atrac

ción nuclear; originando una disminución en los valores de las energías de enlace de los  $e^{-2s}$  y  $2p$  del Si en el Si metálico respecto al  $SiO_2$ . Los valores de energías de enlace son del siguiente orden:

Compuesto	$E_b(Si2s)$ (ev)	$E_b(Si2p)$ (ev)
Si	150	98,6 - 100
$SiO_2$	-	102,6 - 103,4

Tabla II: Valores de energía de enlace del  $Si2s$  y  $Si2p$  para el Si metálico y  $SiO_2$ .

La diferencia en los valores de energía de enlace del  $Si2p$  en el Si metálico y  $SiO_2$ , y la presencia del pico del  $O_{1s}$  del  $SiO_2$ , permiten detectar la capa de óxido superficial.

Lo expresado se ejemplifica en el diagrama obtenido para el Si original, figura 11. En él se observan los siguientes picos:

- Los picos correspondientes al  $Si_{2s}$  y  $Si2p$  del Si metálico y del  $SiO_2$  en los valores de energía de enlace citados (Tabla II);
- El pico del  $C_{1s}$  a una energía de enlace de 285 ev, éste se debe a la contaminación de la muestra con C proveniente de la bomba difusora utilizada para lograr un alto vacío en el interior de la cámara de análisis;
- El pico del  $O_{1s}$  del  $SiO_2$  a una energía de enlace de 532,5 ev;
- Los picos de la Ag  $3P_{3/2}$ , Ag  $3d_{3/2}$  y Ag  $3d_{5/2}$  a energías de enlace de 573 ev, 374 ev y 368 ev respectivamente. Estos provienen de la pintura de Ag utilizada para fijar la muestra.
- Los picos principales están acompañados de picos satélites a valores de energías de enlace menores. Se deben a la excitación de los mismos elementos por otra línea del Mg de mayor energía pero de menor intensidad, de ahí la aparición de éstos a valores más bajos de energía de enlace y con una intensidad pequeña.



Para la determinación semicuantitativa del contenido de oxígeno de los polvos de Si molidos, se midieron las áreas de los picos del Si2p del Si metálico y del O<sub>1s</sub> del SiO<sub>2</sub> (figs. 16, 18 y 21). Con la relación de las áreas y los factores de sensibilidad (ecuación II-4), se determinaron las relaciones atómicas superficiales Si/O de las muestras de Si.

APENDICE III

PROGRAMA PARA LOS MODELOS  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  (S-S),  $D_4$ (S-S),  $D_3$  (F-S),  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $G_1$ ,  $G_2$  y  $G_3$ . (Computadora COMMODORE 128).

```

5 DIM*(20,20),T(20,20),F(20,20)
10 INPUT"CUANTAS CURVAS";C
20 PRINT"ENTRAR LOS VALORES DE T(K)"
30 FOR I=1 TO C
40 INPUT T(I)
50 NEXT I
60 FOR I=1 TO C
70 PRINT"CUANTOS PARES DE VALORES X-T PARA";K(I);"K"
80 INPUT K(I)
90 PRINT"ENTRAR LOS VALORES X,T"
100 FOR J=1 TO K(I)
110 READ X(I,J),T(I,J)
120 NEXT J
130 NEXT I
131 PRINT"MODELOS CINETICOS"
132 PRINT"MARQUE EL NUMERO DE MODELO"
133 PRINT"01-1"
135 PRINT"03-3 S-S"
136 PRINT"04-4 S-S"
137 PRINT"05-5"
138 PRINT"02-6"
139 PRINT"03-7"
140 PRINT"02-8"
141 PRINT"03-9"
142 PRINT"02-10"
143 PRINT"03-11 F-S"
144 PRINT"01-12"
145 PRINT"02-13"
146 PRINT"03-14"
150 INPUT M
160 DIM M GOSUB 2000,2030,2060,2090,2120,2150,2180,2210,2240,2270,2300,2330,2360,2390
170 KEY CALCULO DE F(X)
180 FOR I=1 TO C
185 S1=0: S2=0: S3=0: S4=0: S5=0
190 FOR J=1 TO K(I)
200 F(I,J)=FNA(X)
202 PRINT"T=";T(I,J),"X=";X(I,J),"F(X)=";F(I,J)
203 PRINT"4,"T=";T(I,J),"X=";X(I,J),"F(X)=";F(I,J)
205 GOSUB REGRESION LINEAL
210 S3=S3+F(I,J)*T(I,J)
220 S1=S1+T(I,J)

```

```

230 S2=S2+F(I,J)
240 S4=S4+T(I,J)^2
250 S5=S5+F(I,J)^2
260 NEXTJ
270 B=(S3-S1*S2/P(I))/(S4-S1^2/P(I))
280 A=S2/P(I)-B*S1/P(I)
290 R2=(S3-S1*S2/P(I))^2/((S4-S1^2/P(I))*(S5-S2^2/P(I)))
295 PRINT:PRINTM$,"TEMPERATURA";K(I)
296 PRINT#4:PRINT#4,M$,"TEMPERATURA";K(I)
300 PRINT:PRINT"K=";S
301 PRINT#4,"K"
302 S(I)=B
310 PRINT:PRINT"ORDENADA AL ORIGEN=";A
311 PRINT#4,"ORDENADA AL ORIGEN=";A
320 PRINT:PRINT"COEF. DE CORRELACION="R2
321 PRINT#4,"COEF. DE CORRELACION=";R2
325 PRINT#4,"
330 PRINT:PRINT"PARA CONTINUAR TECLEAR RETURN"
340 INPUTA$
345 S1=0:S2=0:S3=0:S4=0:S5=0
350 NEXTI
360 PRINT"QUIERE PROBAR OTRO MODELO S/N"
365 INPUTA$
370 PRINT"
375 PRINT#4,"
380 IFA$="S"THEN131

390 END
1000 DATA
2000 IFM=1THEN DEF FNA(X)=X(I,J)^2
2010 IFM=1THEN M$="D1"
2020 IFM=1THEN 170
2030 IFM=2THEN DEF FNA(X)=(1-X(I,J))*LOG(1-X(I,J))+X(I,J)
2040 IFM=2THEN M$="D2"
2050 IFM=2THEN 170
2060 IFM=3THEN DEF FNA(X)=(1-(1-X(I,J))^0.333)^2
2070 IFM=3THEN M$="D3 S-S"
2080 IFM=3THEN 170
2090 IFM=4THEN DEF FNA(X)=(1-2*X(I,J)/3)-(1-X(I,J))^0.667
2100 IFM=4THEN M$="D4 S-S"
2110 IFM=4THEN 170
2120 IFM=5THEN DEF FNA(X)=LOG(1/(1-X(I,J)))
2130 IFM=5THEN M$="F1"
2140 IFM=5THEN 170

```

```

2150 IFM=6THEN DEF FNA(X)=(LOG(1/(1-X(I,J))))↑0.5
2160 IFM=6THEN M#="A2"
2170 IFM=6THEN 170
2180 IFM=7THEN DEF FNA(X)=(LOG(1/(1-X(I,J))))↑0.333
2190 IFM=7THEN M#="A3"
2200 IFM=7THEN 170
2210 IFM=8THEN DEF FNA(X)=1-(1-X(I,J))↑0.5
2220 IFM=8THEN M#="R2"
2230 IFM=8THEN 170
2240 IFM=9THEN DEF
2250 IFM=9THEN M#="R3"
2260 IFM=9THEN 170
2270 IFM=10THEN DEF FNA(X)=X(I,J)/(1-X(I,J))
2280 IFM=10THEN M#="F2"
2290 IFM=10THEN 170
2300 IFM=11THEN DEF FNA(X)=1-3*(1-X(I,J))↑0.667+2*(1-X(I,J))
2310 IFM=11THEN M#="D3 F-S"
2320 IFM=11THEN 170
2330 IFM=12THEN DEF FNA(X)=X(I,J)
2340 IFM=12THEN M#="B1"
2350 IFM=12THEN 170
2360 IFM=13THEN DEF FNA(X)=((1/1-X(I,J)))↑0.333-1)↑2
2370 IFM=13THEN M#="B2"
2380 IFM=13THEN 170
2390 IFM=14THEN DEF FNA(X)=LOG(6/π↑2*(1-X(I,J)))
2400 IFM=14THEN M#="B3"
2410 IFM=14THEN 170

```

## PROGRAMA PARA EL MODELO KZ (Computadora COMMODORE 128).

```

5 DIM*(20,20),T(20,20),F(20,20)
10 INPUT"CUANTAS CURVAS";C
20 PRINT"ENTRAR LOS VALORES DE T(K)"
30 FORI=1TOC
40 INPUTK(I)
50 NEXTI
60 FORI=1TOC
70 PRINT"CONTAR PARES PARA";K(I)
80 INPUT
90 PRINT
100 FORJ=1TOP(I)
110 READX(I,J),T(I,J)
120 NEXTJ
130 NEXTI
140 DEF FNA(X)=(1-(1-X(I,J))^0.333)^2
170 REM CALCULO DE F(X)
180 FORI=1TOC
185 S1=0:S2=0:S3=0:S4=0:S5=0
190 FORJ=1TOP(I)
200 F(I,J)=FNA(X)
201 T(I,J)=LOG(T(I,J))
202 PRINT"T=";T(I,J),"X=";X(I,J),"F(X)=";F(I,J)
203 PRINT#4,"T=";T(I,J),"X=";X(I,J);"F(X)=";F(I,J)
205 REM REGRESION LINEAL
210 S3=S3+F(I,J)*T(I,J)
220 S1=S1+T(I,J)
230 S2=S2+F(I,J)
240 S4=S4+T(I,J)^2
250 S5=S5+F(I,J)^2
260 NEXTJ
270 B=(S3-S1*S2/P(I))/(S4-S1^2/P(I))
280 A=S2/P(I)-B*S1/P(I)
290 R2=(S3-S1*S2/P(I))^2/((S4-S1^2/P(I))*(S5-S2^2/P(I)))
295 PRINT:PRINT#4,"TEMPERATURA";K(I)
296 PRINT#4:PRINT#4,M#,"TEMPERATURA";K(I)
300 PRINT:PRINT#4,"A=";A
301 PRINT#4,"B=";B
305 PRINT#4,"R=";R2
310 PRINT:PRINT#4,"ORDENADA AL ORIGEN="
311 PRINT#4,"ORDENADA AL ORIGEN=";A
320 PRINT:PRINT#4,"COEF. DE CORRELACION=";R2
321 PRINT#4,"COEF. DE CORRELACION=";R2
325 PRINT#4," "
330 PRINT:PRINT#4"PARA CONTINUAR PULSEAR RETURN"
340 INPUT#4

```

```
345 S1=0:S2=0:S3=0:S4=0:S5=0
350 NEXT I
360 PRINT"
365 PRINT#4,
370 END
```

## PROGRAMA PARA EL MODELO DE HULBERT (Computadora COMMODORE 128)

```

5 DIM*(20,20),T(20,20),F(20,20)
10 INPUT"CUANTAS CURVAS";C
20 PRINT"ENTRAR LOS VALORES DE T(K)"
30 FOR I=1TOC
40 INPUTK(I)
50 NEXTI
60 FORI=1TOC
70 PRINT"CUANTOS PARES DE VALORES X-T PARA";K(I);"K"
80 INPUT I
90 PRINT"VALORES T"
100 FORJ=1TOP(I)
110 READ X(I,J),T(I,J)
120 NEXTJ
130 NEXTI
140 DEF FNA(X)=LOG(LOG(1/1-X(I,J)))
170 REM CALCULO DE F(X)
180 FORI=1TOC
185 S1=0:S2=0:S3=0:S4=0:S5=0
190 FORJ=1TOP(I)
200 F(I,J)=FNA(X)
201 T(I,J)=LOG(T(I,J))
202 PRINT"T=";T(I,J),"X=";X(I,J),"F(X)=";F(I,J)
203 PRINT#4,"T=";T(I,J),"X=";X(I,J),"F(X)=";F(I,J)
205 REM REGRESION LINEAL
210 S3=S3+F(I,J)*T(I,J)
220 S1=S1+T(I,J)
230 S2=S2+F(I,J)
240 S4=S4+T(I,J)^2
250 S5=S5+F(I,J)^2
260 NEXTJ
270 B=(S3-S1*S2/P(I))/(S4-S1^2/P(I))
280 A=S2/P(I)-B*S1/P(I)
290 R2=(S3-S1*S2/P(I))^2/((S4-S1^2/P(I))*(S5-S2^2/P(I)))
295 PRINT:PRINTM$, "TEMPERATURA";K(I)
296 PRINT#4:PRINT#4,M$, "TEMPERATURA";K(I)
300 PRINT:PRINT"M=";B
301 PRINT#4,"M=";B
305 I=A/B
306 D=INT
307 B(I)=0
310 PRINT:PRINT"K=";D
311 PRINT#4,"K=";D
320 PRINT:PRINT"COEF. DE CORRELACION=";R2
321 PRINT#4,"COEF. DE CORRELACION=";R2
322 PRINT#4,"
330 PRINT:PRINT"PARA CONTINUAR TECLER RETURN"

```

```
340 INPUT#  
345 S1=0:S2=0:S3=0:S4=0:S5=0  
350 NEXT I  
360 PRINT"  
365 PRINT#4,"  
370 END
```